

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO.

**EVALUACIÓN DEL PODER INHIBIDOR DE PECTINAS, EXTRAÍDAS DE  
FRUTAS, EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE THF.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Marysabel Mora G.

Para optar al Título de  
Ingeniero de Petróleo

Caracas, 2013.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO.

**EVALUACIÓN DEL PODER INHIBIDOR DE PECTINAS, EXTRAÍDAS DE  
FRUTAS, EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE THF.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carlos Gil.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Marysabel Mora G.  
Para optar al Título de  
Ingeniero de Petróleo

Caracas, 2013.

..

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería de Petróleo, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Br. Marysabel Mora G., titulado:

**“EVALUACIÓN DEL PODER INHIBIDOR DE PECTINAS, EXTRAÍDAS DE FRUTAS, EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE THF.”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero de Petróleo, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Enrique Rondón  
Jurado

Prof. Francisco Yáñez  
Jurado

Prof. Carlos Gil  
Tutor Académico



## DEDICATORIA

*A mis padres, José y Maribel, mi hermano, José Antonio, y a mi esposo, Sabath,*

*por apoyarme incondicionalmente y demostrarme que cuento con ustedes*

*en las buenas y las malas.*

*Gracias a ustedes soy lo que soy.*

*Los amo.*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por iluminar cada uno de mis días y mostrarme su presencia en cada momento que pone en mi camino. Por darme salud y permitirme cumplir esta meta de mi vida.

A mis padres, José y Maribel y mi hermano, José Antonio, por ser una familia única y especial, que no cambiaría por nada, por ser el gran pilar de mi vida, mi fuerza y mis impulsores.

A mi esposo, Sabath, por ser novio, amigo, compañero y esposo en este gran camino que juntos transitamos; por apoyarme, presionarme y ayudarme en todo momento.

A mis tías madrinas, Migdalia y Nélide, por estar en todo momento a mi lado, por preocuparse y apoyarme.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por ser la casa de estudio que vence las sombras, a pesar de los pesares, por formarnos no sólo como profesionales sino como ciudadanos que lleven en nombre de Venezuela por todo lo alto. Casas de estudios como ésta son las que necesita nuestro país para salir adelante.

A los profesores Carlos Gil y Francisco Yáñez, de la Escuela de Ingeniería química, por guiarme en esta última etapa de estudio para ser profesional, por darme los lineamientos, ayuda y apoyo en este trabajo de investigación.

A Diego Manfre, por ser el compañero de estudio que toda persona desea tener, por acompañarme y ayudarme siempre, por la paciencia y dedicación que siempre tuvo para explicarme. Por ser siempre un amigo incondicional.

A todos los compañeros que tuve en este camino universitario y que fueron un gran apoyo para sobre llevar las situaciones buenas y malas que hay que enfrentar, en especial a Eglym León, María Eugenia Graterol, Carlos Zapata y Lissett Leal.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería de Petróleo, por enseñarme los conocimientos y transmitirme su experiencia, en especial al profesor Gustavo Moya, por marcar mi carrera universitaria con la dedicación y empeño, por exigirme más de lo que yo pensaba que podía dar.

*Marysabel Mora.*

Mora G., Marysabel.

## EVALUACIÓN DEL PODER INHIBIDOR DE PECTINAS, EXTRAÍDAS DE FRUTAS, EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS DE THF.

Tutor académico: Prof. Carlos Gil. Tutor académico: Prof. Francisco Yáñez.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Petróleo. Año 2013, 115p.

Palabras Claves: HIDRATOS DE GAS, TETRAHIDROFURANO, PECTINAS, INHIBIDORES, MANGO, PARCHITA.

**Resumen.** Los hidratos son estructuras formadas por agua y gas, en los cuales el gas se encapsula en una red de moléculas de agua, a altas presiones y bajas temperaturas, donde las moléculas de agua forman una jaula que encierran la molécula de gas sin formar enlaces entre las mismas. Para muchos, en la industria de la energía, los hidratos de gas son conocidos por los problemas que ocasionan al bloquear los ductos y las tuberías de producción. Pero para otros los hidratos son un recurso potencial de hidrocarburos; ya que, superan en gran medida el potencial de los recursos de gas natural convencional. En el presente trabajo se evaluó el poder inhibidor de las pectinas extraídas del mango y de la parchita en el proceso de formación de hidratos de tetrahidrofurano (THF). Para la formación de hidratos se utilizó una mezcla de THF (30% v/v) y agua; la cual, se sometió a un enfriamiento de  $-10^{\circ}\text{C}$ , en el proceso en el que desciende la temperatura se tomaron las medidas de conductividad y temperatura cada 0,5 minutos a partir del momento en el que la temperatura alcanzó  $0^{\circ}\text{C}$ , posteriormente se realizaron las gráficas de temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo. Luego se realizaron experimentos añadiendo inhibidores convencionales a una concentración de 25% v/v, etanol, etilenglicol y metanol; siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los experimentos de THF y agua. Igualmente se realizaron los experimentos y gráficas para las diferentes concentraciones de pectina, extraída del mango y de la parchita, las concentraciones evaluadas fueron 5%, 10% y 15% para cada una. Dado que las pectinas se encuentran disueltas en etanol, se procedió a realizar la destilación de la solución, resultó de dicha destilación que el porcentaje de pectina disuelta en el etanol es de 0,432% p/p. Para establecer que el poder inhibidor de las pectinas en efecto era proporcionado por la pectina y no por el etanol, se realizaron los experimentos con el etanol con concentraciones de 5%, 10% y 15%. Finalmente, se concluyó que la pectina extraída del mango al agregarla a la solución de THF y agua a una concentración de 15% inhibe el proceso de formación de hidratos y que la pectina y no el etanol es la que produce la inhibición. La pectina extraída del mango a 5% y 10%, tiene un poder inhibidor menor, sin embargo los hidratos se forman a temperaturas y tiempo mayor. El poder inhibidor de la pectina extraída de la parchita es menor, a una concentración de 15% el poder inhibidor es mayor sin embargo es menor que la del mango.

# ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABLAS .....	xiv
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
1.1 EL PROBLEMA.....	4
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 JUSTIFICACIÓN .....	5
1.4 ALCANCE.....	6
1.5 LIMITACIONES.....	7
CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL .....	8
ANTECEDENTES .....	15
CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO.....	23
3.1 PECTINA.....	23
3.1.1 Definición .....	23
3.1.2 Aspectos generales.....	23
3.1.3 Métodos de extracción .....	25
3.2 HIDRATOS DE GAS .....	29
3.2.1 Definición .....	29
3.2.2 Estructura de hidratos.....	30
3.2.3 Formación de hidratos.....	32
3.2.4 Estabilidad de los hidratos .....	33
3.2.5 Presencia de hidratos.....	35
3.2.6 Producción de gas a partir de los hidratos.....	35
3.3 INHIBIDORES DE HIDRATOS.....	38
3.3.1 Tipos de inhibidores.....	39
3.4 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA .....	40

3.5	TETRAHIDROFURANO.....	41
3.5.1	Estructura del Tetrahidrofurano .....	41
3.5.2	Estudio de hidratos.....	42
CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA .....		43
4.1.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y RECOPIACIÓN DE LA INFORMACIÓN ..	44
4.2.	DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO. ....	44
4.3.	EVALUAR LOS INHIBIDORES CONVENCIONALES. ....	52
4.4.	DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA, TIEMPO Y LA CONCENTRACIÓN A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO EN PRESENCIA PECTINAS. ....	57
4.5.	EVALUAR EL PODER INHIBIDOR DE CADA UNA DE LAS PECTINAS.....	63
1.6	EVALUAR EL PODER INHIBIDOR DEL ETANOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES.....	64
CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS .....		68
5.1	DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO. ....	68
5.2	EVALUAR LOS INHIBIDORES CONVENCIONALES. ....	78
5.3	DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA, TIEMPO Y LA CONCENTRACIÓN A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO EN PRESENCIA PECTINAS. ....	81
5.3.1	Mango 5% .....	81
5.3.2	Mango 10% .....	84
5.3.3	Mango 15% .....	86
5.3.4	Parchita 5% .....	87
5.3.5	Parchita 10% .....	90
5.3.6	Parchita 15% .....	91
5.4	EVALUAR EL PODER INHIBIDOR DEL ETANOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES.....	93
CONCLUSIONES .....		97
RECOMENDACIONES .....		99
REFERENCIAS.....		100

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

Figura 1. 1: Taponamiento de ducto por hidratos. .... 6

### CAPÍTULO II

Figura 2. 1: Lugares alrededor del mundo con presencia de hidratos naturales según Kvenvolden y Lorenzen ..... 10

### CAPÍTULO III

Figura 3. 1: Estructura de los hidratos ..... 31

Figura 3. 2: Diagrama de fases de la estabilidad de los hidratos de metano en función de la presión y la temperatura. .... 34

Figura 3. 3: Procesos de recuperación de gas a partir de los hidratos. .... 36

Figura 3. 4: Estructura del Tetrahidrofurano. .... 41

### CAPÍTULO IV

Figura 4. 1: Diagrama de trabajo..... 43

Figura 4. 2: equipo utilizado para disminuir la temperatura. .... 45

Figura 4. 3: Diagrama del equipo utilizado..... 45

Figura 4. 4: Vaso precipitado con camisa con el conductímetro. .... 46

Figura 4. 5: Conductímetro. Medidor de conductividad eléctrica y temperatura. .... 46

Figura 4. 6: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF + H<sub>2</sub>O ..... 49

Figura 4. 7: Vaso precipitado con chaqueta en el momento que comienza la nucleación. .... 50

Figura 4. 8: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 1 de THF+H<sub>2</sub>O ..... 50

Figura 4. 9: Vaso precipitado con chaqueta en el momento de la cristalización. .... 51

Figura 4. 10: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento 8 de THF y H <sub>2</sub> O. ....	51
Figura 4. 11: Temperatura en función del tiempo de los nueve (9) experimento de THF+H <sub>2</sub> O. ....	52
Figura 4. 12: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF, H <sub>2</sub> O e inhibidor convencional.....	54
Figura 4. 13: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el etanol. ..	55
Figura 4. 14: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el metanol.	55
Figura 4. 15: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el etilenglicol.....	56
Figura 4. 16: Temperatura en función del tiempo para el etanol, metanol y etilenglicol.....	56
Figura 4. 17: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF, H <sub>2</sub> O y pectina. ....	58
Figura 4. 18: Temperatura y conductividad en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de mango 5%.....	60
Figura 4. 19: Temperatura y conductividad en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de mango 10% .....	61
Figura 4. 20: Temperatura y conductividad en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de mango 15%.....	61
Figura 4. 21: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de parchita 5% .....	62
Figura 4. 22: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 1 de extracto de parchita 10% .....	62
Figura 4. 23: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de parchita 15% .....	63
Figura 4. 24: Temperatura en función del tiempo para los 3 experimento de pectina de mango, concentración 5% .....	64
Figura 4. 25: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF, H <sub>2</sub> O y C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O. ....	66
Figura 4. 26: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el etanol 5%. ....	67

## CAPÍTULO V

Figura 5. 1: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el primer experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	69
Figura 5. 2: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el segundo experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	70
Figura 5. 3: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el tercer experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	70
Figura 5. 4: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el cuarto experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	71
Figura 5. 5: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el quinto experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	72
Figura 5. 6: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el sexto experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	73
Figura 5. 7: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el séptimo experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	74
Figura 5. 8: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el octavo experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	74
Figura 5. 9: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el noveno experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O.....	75
Figura 5. 10: Temperatura en función del tiempo de los experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O. ....	76
Figura 5. 11: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O en presencia de etanol 25%.....	78
Figura 5. 12: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O en presencia de etilenglicol 25%.....	79
Figura 5. 13: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O en presencia de metanol 25%.....	80
Figura 5. 14: Temperatura en función del tiempo de los experimento realizado con THF y H <sub>2</sub> O en presencia de los tres (3) inhibidores convencionales. ....	80
Figura 5. 15: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 5% .....	82
Figura 5. 16: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el tercer experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 5%.. .....	83

Figura 5. 17: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 10%. .....	84
Figura 5. 18: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 10%. .....	85
Figura 5. 19: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 15% .....	86
Figura 5. 20: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 15% .....	87
Figura 5. 21: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de parchita al 5% .....	88
Figura 5. 22: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de extracto de pectina de la parchita al 5% .....	89
Figura 5. 23: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de la parchita al 10%.....	90
Figura 5. 24: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de parchita al 10%. .....	91
Figura 5. 25: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de parchita al 15%. .....	92
Figura 5. 26: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de parchita al 15% .....	92
Figura 5. 27: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de Etanol 5%. .....	94
Figura 5. 28: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de Etanol al 10%. .....	94
Figura 5. 29: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de Etanol al 15%. .....	95
Figura 5. 30: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H <sub>2</sub> O en presencia de Etanol al 20%. .....	96
Figura 5. 31: Temperatura en función del tiempo par ala pectina extraída del mango a una concentración de 15%, y etanola15%. .....	96

## LISTA DE TABLAS

Tabla 3. 1: Especificaciones y propiedades del THF.	42
Tabla 4. 1: Experimentos con pectinas, concentración y repeticiones realizada.	59
Tabla 5. 1: Tiempo de inducción y temperatura de formación de hidrato para los nueve experimentos realizados.	77
Tabla 5. 2: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H <sub>2</sub> O.	78
Tabla 5. 3: Experimentos con pectinas, concentraciones y repeticiones realizadas con cada una.	81
Tabla 5. 4: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 5%.	83
Tabla 5. 5: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de mango al 10%.	85
Tabla 5. 6: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H <sub>2</sub> O en presencia de pectina extraída de parchita a una concentración de 5%	89
Tabla 5. 7: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H <sub>2</sub> O en presencia de pectina de parchita al 10%	91
Tabla 5. 8: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H <sub>2</sub> O en presencia de extracto de pectina de parchita al 15%.	93

## INTRODUCCIÓN

El mundo moderno requiere energía para su correcto funcionamiento. La principal fuente de esta energía proviene del petróleo y sus derivados. Actualmente se contemplan diferentes fuentes de energía alternativas, pero para su correcta utilización es necesario contar con inmensas cantidades de éstas.<sup>1</sup>

Los precios del petróleo y sus derivados están aumentando a medida que éstos se agotan y su consumo se incrementa. Los países se disputan las reservas de petróleo y el impacto de este gran consumo se refleja en el cambio climático global, lo que hace necesario la búsqueda de sustitutos que logren satisfacer la gran demanda de hidrocarburos a un precio mucho más bajo y con un efecto más amigable para el medio ambiente.<sup>1</sup>

El gas presenta oportunidades de negocio en todos y cada uno de los eslabones de su cadena de valor, mostrada en la Figura 1, requiriendo cantidades de recurso humano, insumos y servicios para la definición y ejecución de sus proyectos, desde su diseño, construcción hasta su puesta en marcha haciendo demandas en áreas de investigación, tecnología, financiamiento, gerencia, mercadeo, comercialización, infraestructura terrestre y transporte marítimo para las diversas actividades propias de la distribución del gas, la electricidad y el desarrollo sustentable.<sup>2</sup>

El vapor de agua contenida en el gas natural forma hidratos que causan dificultades como taponamiento de tuberías y equipos e impiden que el gas pueda circular; por tal motivo el vapor de agua debe eliminarse. Razón por la cual el gas debe someterse a un proceso de deshidratación previo a la transferencia hacia su posterior proceso criogénico, para evitar corrosión, daños y fallas en gasoductos y equipos.<sup>3</sup>

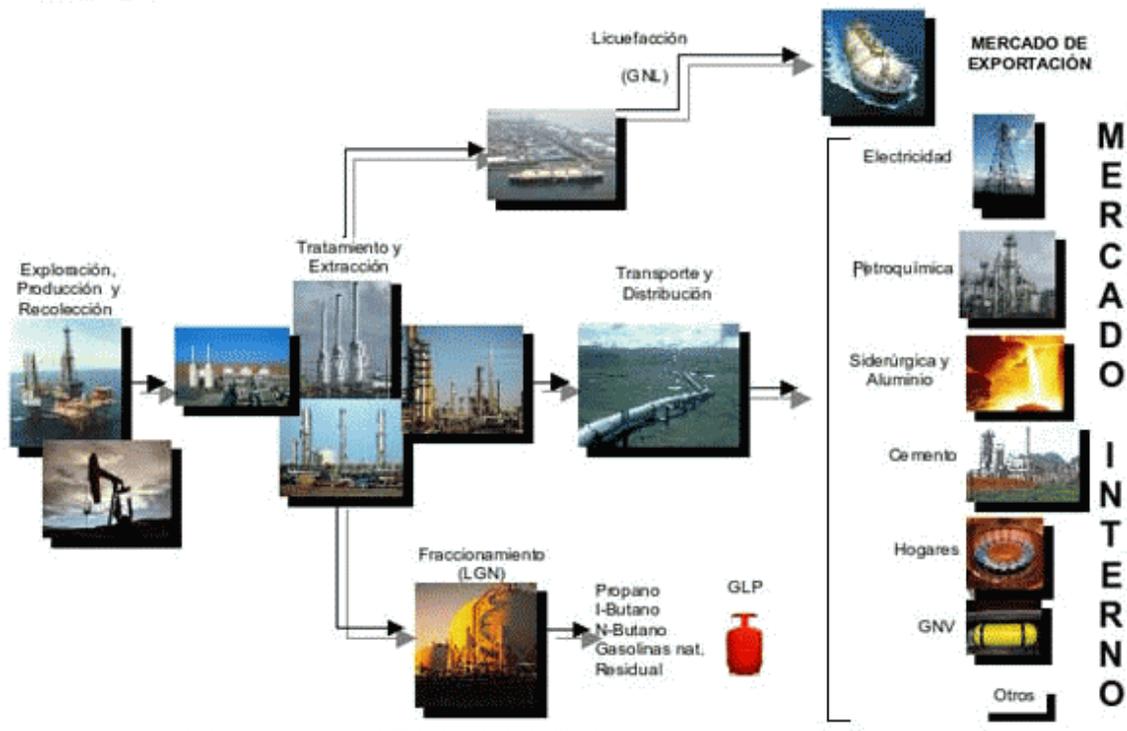


Figura 1: Cadena de valor del Gas Natural<sup>4</sup>

En la industria de la energía, los hidratos formados a partir de gases son conocidos por los problemas que ocasionan al bloquear los ductos y las tuberías de producción. Adicionalmente, los hidratos son un recurso potencial de hidrocarburos, ya que superan en gran medida el potencial de los recursos de gas natural convencional.<sup>5</sup>

Los hidratos de gas son una combinación especial de dos sustancias comunes, gas y agua.<sup>5</sup> Los hidratos de gas son sólidos cristalinos que se asemejan al hielo. Estructuralmente, se trata de clatratos o compuestos en los que la estructura básica está formada por un cristal enrejado de moléculas de agua que contienen una o más moléculas de gas. Los hidratos de metano son los de mayor interés en la industria energética, que por otra parte son los que más abundan en la naturaleza<sup>6</sup> y más específicamente en el fondo marino; se estima que la cantidad de gas natural atrapado en hidrato de todo el mundo es de aproximadamente dos órdenes de magnitud más grande que el gas recuperable en yacimientos convencionales<sup>7</sup>, por consiguiente resulta de sumo interés evaluar todo lo concerniente a: la recuperación de los gases

hidrocarburos contenidos en estas estructuras, transporte y su posterior utilización como recurso energético.

Debido a los problemas y riesgos que se producen por la formación de hidratos en la industria petrolera y del gas, es de suma importancia lograr inhibir la formación de los mismos.

Los inhibidores de hidratos termodinámicos tradicionales, como el metanol y el etilenglicol, se utilizaron para impedir la formación de hidratos, pero las condiciones de producción más desafiantes, como las tuberías en aguas profundas y los empalmes submarinos, exigieron el desarrollo de una nueva tecnología de inhibidores de hidratos.<sup>8</sup>

Los inhibidores de hidratos de baja dosis ofrecen grandes ventajas con respecto a sus pares tradicionales, el metanol y el etilenglicol, en cuanto a costos de operación, seguridad y vida útil del pozo.<sup>8</sup>

En este estudio se evaluarán el poder inhibidor de dos (2) pectinas: extracto de mango, y extracto de parchita; tomando como variables la temperatura y la conductividad eléctrica.

# CAPÍTULO I

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1 EL PROBLEMA

Los hidratos de gas son estructuras formadas por agua y gas, donde la molécula de gas está encapsulada por una red de moléculas de agua, a presiones altas y temperaturas bajas.

Los hidratos de gas son de suma importancia en la industria del gas debido a que puede ser un problema, al formar tapones en los ductos, obstruyendo de esta manera el flujo. Por otro lado, los hidratos de gas son vistos como un potencial recurso de gas natural. En el primer caso, en el que los hidratos son un problema y un riesgo, es importante inhibir el proceso de formación de los hidratos, para lo cual se añade al gas que se va a transportar inhibidores; para el segundo caso, en el que los hidratos son un recurso potencial, una de las grandes técnicas para su disociación, es la inyección de inhibidores, siendo los más utilizados el metanol, etilenglicol y el etanol.

Dado que las pectinas son compuestos de alto peso molecular, se ha demostrado que pueden servir como inhibidores en el proceso de formación de hidratos. Por ello en el presente estudio se realizarán experimentos para evaluar el poder inhibidor en la formación de hidratos de dos (2) pectinas, las cuales son: extraída de mango y extraída de la parchita

Adicionalmente, con el presente trabajo se busca obtener una reseña aproximada de cómo la industria del gas ha manejado el tema de los hidratos de gas alrededor del

mundo, tanto como problemas en taponamiento de ductos como fuente de energía y verificar si en Venezuela se ha presentado aún hidratos de gas.

## **1.2 OBJETIVOS.**

### **1.2.1 Objetivo General.**

Evaluar el poder inhibidor de pectinas, extraídas de frutas, en la formación de hidratos de tetrahidrofurano (THF)

### **1.2.2 Objetivos Específicos.**

- Estado del arte en control, exploración, producción y transporte de hidratos de gas y su importancia en la industria del gas
- Establecer las condiciones de temperatura y tiempo a la que se forman los hidratos de THF sin la presencia de pectina a presión atmosférica.
- Evaluar el poder de los inhibidores convencionales en los hidratos de THF
- Evaluar el poder inhibidor de las dos (2) pectinas, mango y parchita, a través del control y observación de las variables pertinentes (tiempo, temperatura, conductividad eléctrica y concentración) en el sistema THF + H<sub>2</sub>O.
- Identificar la concentración óptima de pectina para inhibir la formación de hidratos de THF.
- Evaluar el poder inhibidor del etanol a diferentes concentraciones en el sistema THF + H<sub>2</sub>O, para descartar el efecto del mismo en la inhibición de la pectina.

## **1.3 JUSTIFICACIÓN**

Además del rol potencial como fuente de energía, los hidratos de gas pueden plantear riesgos para las operaciones de perforación, taponeando los ductos como se observa en la Figura 2; afectar la estabilidad del fondo marino<sup>6</sup>, el ejemplo más nombrado en los últimos años es el derrame de BP donde se estima que cerca de 4.9 millones de barriles de crudo se derramaron en las aguas del Golf de México tras la explosión y el

posterior hundimiento de la plataforma<sup>9</sup>; y almacenar o liberar gases del efecto invernadero<sup>6</sup>, la emisión de una tonelada de metano tendrá 23 veces el impacto de la emisión de una tonelada de dióxido de carbono. Los hidratos pasaron a ser materia de interés para la Industria del Gas en respuesta al descubrimiento de Hammerschmidt (1934) en el cual las líneas de gas natural estaban tapándose a temperaturas sobre el punto de congelación del agua debido a los hidratos.<sup>6</sup> Por estas razones es importante poder inhibir la formación de hidratos y/o revertir la misma. Al utilizar pectinas, extraídas de frutas, se busca un ahorro económico y de manejo de volúmenes, lo cual es de suma importancia en la industria del gas.



Figura 1. 1: Taponamiento de ducto por hidratos. (Freitas, A. 2005)

#### **1.4 ALCANCE**

El alcance del presente estudio es establecer el poder inhibidor de las pectinas a estudiar evaluando las variables de tiempo, temperatura, conductividad eléctrica y concentración.

## **1.5 LIMITACIONES.**

Este estudio se realiza con hidratos de THF y agua en contraposición a los hidratos reales, de metano (gas natural) -agua, debido a que estos últimos se generan a altas presiones (sobre los 1000 psig.) y bajas temperaturas (menores a 5°C), aun cuando el THF como molécula huésped es de mayor tamaño que el gas natural, está demostrado que la estructura que forma (SII) es similar a la que forma el gas natural.

Los hidratos de THF no requieren alta presión, ya que se forman a presión ambiental y, sí, a bajas temperaturas.

En este trabajo se aspira que el comportamiento de los hidratos de THF - agua frente a los inhibidores sea similar a los formados por el gas natural – agua-

## CAPÍTULO II

### MARCO REFERENCIAL

El interés en los hidratos de gas se inició en la primera parte del siglo XIX como una curiosidad en el laboratorio, cuando los químicos hicieron hidratos de diferentes gases.<sup>7</sup> Fue el gran filósofo y naturista inglés Joseph Priestley, en 1778, quien descubrió que el SO<sub>2</sub> (Dióxido de Azufre), cuando está disuelto en agua, provoca el congelamiento de la misma, mientras que con otros gases como el HCL (Ácido clorhídrico) y el SiF<sub>4</sub> (Tetrafluoruro de silicio) no ocurre esto. Sin embargo, el análisis de Priestley nunca fue confirmado por experimentos adicionales así que los resultados nunca fueron verificados. Los experimentos se llevaron a cabo a 17°F, por debajo del punto de congelamiento del agua así que no se tenía la certeza de que el producto observado realmente era un hidrato o sólo era agua congelada. El crédito por su descubrimiento generalmente se le atribuye por consiguiente a Sir Humphrey Davy, casi veinte años después. Davy había observado que el gas se había cristalizado internamente en una especie de jaula formada por agua.<sup>6</sup>

La industria del petróleo se empezó a interesar en los hidratos en la década de 1930, cuando se encontró que la formación de los hidratos de gas era la causa de los bloqueos en algunos ductos en Kazakstán. Desde entonces, la mayor parte de los esfuerzos de la industria relacionados a los hidratos han estado encaminados a evitarlos.<sup>1</sup>

El estado del arte en el área de control de hidratos aún no ha llegado tan lejos como para establecer criterios y una metodología experimental que permitirá determinar de manera concluyente si es posible o no una operación segura dentro de la región de

hidrato. Es bien sabido que ciertos sistemas de producción han operado dentro del dominio hidrato.<sup>10</sup>

Aunque de vez en cuando algún éxito ha sido alcanzado, la industria todavía carece de una cierta metodología que permita el análisis predictivo con respecto a los taponamientos de hidratos. Por lo tanto, es necesario seguir un enfoque más experimental para evaluar el riesgo de taponamiento por hidratos en sistemas actuales de flujo y producción, tomando en cuenta la topografía, geometría y dimensiones. Esta información permite determinar qué tipo de estrategia de control de hidratos será necesaria en cada caso estudiado.<sup>10</sup>

La práctica corriente para la selección de la estrategia de control de hidrato es basada comúnmente en el uso de datos de equilibrios de hidratos sin tener en cuenta otras características del sistema como las propiedades de los fluidos, distribución de fases y el diseño físico del sistema de producción. Esto puede ser en muchos casos un enfoque muy conservador dando un impacto significativamente negativo en la economía del proyecto. Esta precaución se basa en una falta de comprensión de la formación de hidratos y tendencias de taponamiento de los fluidos transportados en cualquier tipo de condiciones de flujo.<sup>10</sup>

La situación más crítica con respecto al taponamiento por hidrato se produce cuando el gas emigra a baja velocidad a través de una acumulación de agua estancada. En este caso, el taponamiento no es inmediato, y el tiempo requerido para el taponamiento se rige por la velocidad de flujo másico de gas. El taponamiento total puede tardar varias horas. La presencia de petróleo se espera que proporcione cierta demora al menos en sistemas de bajo nivel de corte de agua. Cuando los cortes de agua son altos, las secciones hacia arriba serán los lugares más favorables para el taponamiento por hidratos. En el caso de que se forme la dispersión agua-petróleo, el taponamiento puede retrasarse o incluso evitarse.<sup>10</sup>

En 1960 se plantearon otros aspectos, cuando se informó que en el campo Messoyakhan al oeste de Siberia se producía gas natural a partir de depósitos de

hidratos. Se cree que los hidratos contribuyeron a la producción de gas a largo plazo, cuando el gas se produce simplemente desde la zona de gas libre. La producción del gas libre subyacente llevó a despresurización y disociación de los hidratos superiores. Se estima que aproximadamente el 36% del gas del campo vino arrastrado del hidrato de gas. Tanto esta experiencia de campo como recientes estudios de modelos sugieren que la vida de producción de yacimientos de gas, tales como las del delta Mackenzie de Canadá, que incluyen formaciones de hidrato de su parte superior, se puede aumentar significativamente debido a la contribución de los hidratos.<sup>7</sup>

El interés en los hidratos de gas se ha incrementado constantemente, en particular en los últimos años, con muchos estudios que sugieren que la cantidad de carbono presente en la forma de hidratos representa dos veces el total de carbono presente en otros combustibles fósiles en la Tierra.<sup>7</sup>

Kvenvolden y Lorensen proporcionar un inventario de la presencia de hidratos naturales en 77 lugares alrededor del mundo. En la figura 2.1 se muestra muchos de estos sitios en los ambientes marinos y permafrost. En la mayoría de los casos, la presencia del hidrato fue inferida por métodos geofísicos.<sup>7</sup>



Figura 2. 1: Lugares alrededor del mundo con presencia de hidratos naturales según Kvenvolden y Lorensen<sup>7</sup>

Varios grupos han tratado de estimar la cantidad de gas natural contenido en la forma de hidratos. Las estimaciones de la cantidad de metano en los hidratos entre diferentes estudios difieren en un factor de al menos 10, lo que demuestra nuestro conocimiento limitado para caracterizar con precisión formaciones de hidrato. A pesar de las incertidumbres relativas a la superficie y altura de la formación de hidrato y la concentración del hidrato dentro del espacio poroso, un resumen de 10 estudios calcula la masa de carbono en hidratos de aproximadamente 10 teratonnes ( $10^{16}$  Kg.). Esta cantidad es aproximadamente el doble de la cantidad total de carbono de todos los otros combustibles fósiles. Dicho de otra manera, el metano atrapado representa  $20 \times 10^{15}$  m<sup>3</sup>, dos órdenes de magnitud mayores que los estimados de metano recuperable convencional ( $25 \times 10^{13}$  m<sup>3</sup>). La gran cantidad de metano encerrado en forma de hidrato, junto con su disponibilidad en los países que carecen de otras fuentes de combustibles fósiles, han generado un gran interés y los esfuerzos para estudiar los hidratos de gas, con el objetivo final de producir gas a partir de estos depósitos.<sup>7</sup>

Ohara y Dallimore proporcionan un resumen de las actividades que han tenido lugar en el campo Mallik en los Territorios del Noroeste de Canadá. Este sitio fue explorado y perforado originalmente por Imperial Oil Resources. El primer pozo de investigación (Mallik 2L-38) se perfora principalmente para evaluar propiedades in situ de muestras de hidratos y para examinar la capacidad de las herramientas de registro para caracterizar los intervalos de hidratos. Los hidratos se encontraron en 10 capas entre 890 y 1110m de espesor total neto de 110 m. En algunos intervalos, las saturaciones de hidrato fueron tan altas como 90%.<sup>7</sup>

En el invierno de 2001 y la primavera de 2002, el pozo de producción principal (1166 m de profundidad Mallik 5L-38) y dos pozos de observación (cada uno de 1188 m de profundidad y a 40 m de distancia del pozo de producción principal) fueron perforados. El cuidado extremo se ejerció para que los tres pozos estuvieran en un plano para facilitar la interpretación de los datos adquiridos durante las pruebas de sísmica, hechas desde un pozo de observación y se recibe en el otro.<sup>7</sup>

Junto con los esfuerzos de perforación y pruebas en Canadá, se perforaron y evaluaron pozos en Japón y los EE.UU. En 1999, seis pozos pilotos y exploratorios fueron perforados en el Nankai, en alta mar al sureste de Japón, donde se observó una anomalía sísmica significativa en un BSR (Bottom-Simulating Reflection). La extracción de muestras y registro indicó la presencia de sedimentos portadores de hidratos en cuatro unidades con un espesor total de 12 a 14 metros y con saturaciones tan altas como 80%. Estas pruebas fueron seguidas por levantamientos sísmicos 2D y 3D en 2001 y 2002, los resultados fueron utilizados para la perforación, exploración y extracción de núcleos costa fuera de Japón, esto para el 2004.<sup>7</sup>

En Estados Unidos están llevando a cabo esfuerzos para evaluar y probar formaciones de hidratos en la vertiente norte de Alaska, donde se confirmó la presencia de hidratos de 1972. En marzo de 2003, Anadarko Petroleum, Maurer Technology y USDOE empezaron la primera investigación dedicada a hidratos perforando pozos en Alaska. Otros sitios activos en América del Norte incluyen Black Ridge, a lo largo de la margen continental del sudeste de Florida en alta mar, y a lo largo del margen continental Cascadia Oregon costa afuera en British Columbia, Canadá.<sup>7</sup>

Ya para el 2007, publicaciones de importancia mundial han mostrado imágenes satelitales de evidencias de hidratos de gas en Venezuela, uno en el talud continental al Sur de la Isla de Margarita y otro entre La Orchila y tierra firme.<sup>11</sup>

Chile carece de reservas de combustibles fósiles, por ende es fuertemente dependiente de la oferta y precios de estos recursos. Sin embargo, desde hace algunos años se avizora una nueva fuente de hidrocarburos. Esta fuente son los hidratos de gas que son un tipo de formación natural que contienen grandes cantidades de gas natural y agua en forma de hielo. Los hidratos de gas representan un enorme recurso potencial de gas natural a nivel mundial y su distribución geográfica en los márgenes continentales puede proveer gas natural, y Chile no es la excepción. Con esta premisa, un conjunto de instituciones nacionales y extranjeras, encabezadas por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, desarrollaron el proyecto FONDEF

“Hidratos de gas submarinos: una nueva fuente de energía para el siglo XXI”. Los objetivos de este proyecto fueron compilar y analizar la información geológica y geofísica del margen continental chileno, explorar y definir áreas de interés prospectivo a futuro y evaluar, en lo posible, las reservas de metano. Con el buque oceanográfico de la Armada de Chile “Vidal Gormaz” y la participación de investigadores y equipos de Alemania, Dinamarca, Noruega, Canadá, Estados Unidos, Japón y Chile, se realizaron tres cruceros de investigación, utilizando tecnologías no existentes en el país y se exploró el área entre Valparaíso y Valdivia. Las técnicas utilizadas fueron: baltimetría multihaz, reflexión sísmica, geotermia, trasiente electromagnético, gravimetría, magnetometría, geoquímica de fluidos de poros de sedimentos y bentología. Se obtuvo una malla batimétrica con una resolución de 6” de diámetro. Paralelamente, se procesaron perfiles sísmicos que muestran la presencia de hidratos de gas en forma arealmente densa, pero no continua. La mayor concentración de hidratos se ubicó frente a Concepción.<sup>12</sup>

Países como Estados Unidos, Japón, Noruega, Canadá, Rusia, España, Reino Unido y Australia han promovido esfuerzos en el estudio del comportamiento, acumulación y extracción de los hidratos, logrando mediante investigaciones y pruebas del Programa integrado de perforación oceánica (IODP, Integrated Ocean Drilling Program), con el buque científico más avanzado del mundo en tecnología de exploración, el Chikyu, controlar en superficie la capacidad de disociación explosiva o lenta de los hidratos de gas extraídos del fondo marino.<sup>13</sup>

Por otro lado, aparece un nuevo tipo de barco especializado en el almacenamiento y transporte llamado NGH (por sus siglas en inglés, Natural Gas Hydrate), que en un futuro muy cercano será el gasero que permitirá explotar yacimientos menores, manejar de forma idónea los gases sobrantes de la extracción del petróleo, y aprovechar las reservas naturales de hidratos de gas que se encuentran atrapadas en los océanos. La ventaja del NGH es que puede mantener a los hidratos en estado semisólido y con una temperatura de -20°C, la desventaja se encuentra en que el volumen requerido para transportar los hidratos deberá ser como mínimo 4 veces

mayor que el de los barcos usados actualmente para el transporte de una carga similar de Gas Natural Licuado.<sup>13</sup>

Se tiene un mundo de posibilidades de estudios a partir de los hidratos de gas no sólo con carácter científico, sino también tecnológico e industrial. Sin duda alguna que el futuro posible para los hidratos será manejado por una cantidad de variables que incluyen la rentabilidad económica, la factibilidad de explotación con bajo nivel de riesgo y el manejo controlado de emisiones de metano hacia la atmosfera.<sup>13</sup>

Hasta ahora es obvia la participación de países del primer mundo en estos proyectos. Quizás es probable que los países latinoamericanos continúen bajo las sombras de éstos sino adoptan decisiones tales como en el caso de Chile y Uruguay, que poseen limitadas reservas de hidrocarburos convencionales, y que desde el año 2000 han desarrollado proyectos de investigación sobre presencia de hidratos de gas en sus costas. Como resultado han identificado un extenso yacimiento que abarca desde las costas de Valparaíso hasta el sur de Concepción en Chile, y en las Cuencas “de Pelotas” “Punta del Este”, y Oriente del Plata en Uruguay, superando incluso a todos los recursos gasíferos de Bolivia.<sup>13</sup>

En el caso de Venezuela, a pesar de que se han establecido posibles yacimientos de hidratos, el reconocimiento de los mismos en no ha sido explorado en su totalidad. Venezuela debería centrar la atención en continuar con la identificación de este recurso en sus costas, definir la factibilidad técnica de su extracción, y posteriormente elaborar los mapas de riesgos exploratorios.<sup>13</sup>

No es fácil explorar los hidratos de gas, pero es un recurso absolutamente viable y no podemos pretender que el recurso de hidrocarburos que aun nos queda sea eterno. Sería absolutamente irresponsable y absurdo no darnos cuenta de la necesidad de volcar nuestros pensamientos hacia un mundo mas allá de los que vemos y lo que vivimos.<sup>13</sup>

El pasado mes de marzo se conoció la noticia de un nuevo avance tecnológico que ha permitido a la compañía Japan Oil, Gas & Metals National Corporation (Jogmec) completar con éxito una prueba de extracción del metano contenido en muestras de hidratos de gas tomadas a un kilómetro de profundidad bajo las aguas del océano Pacífico, concretamente en la fosa de Nankai.<sup>14</sup>

Científicos japoneses lograron por primera vez extraer de los fondos submarinos gas a partir de hidrato de metano, una fuente de energía que podría salvar a Japón de la penuria energética.<sup>15</sup>

Tras varios años de preparativos, la primera prueba comenzó esta mañana, declaró el martes ante la prensa el ministro de la Industria de Japón, Toshimitsu Motegi.

"Hemos logrado producir un poco de gas esta mañana, unas cuatro horas después del inicio de la prueba", indicó un funcionario del ministerio.<sup>15</sup>

## **ANTECEDENTES**

A continuación se presentan los trabajos previos realizados en relación a los hidratos y pectinas, y que sirvieron como base para el presente trabajo.

**Ponce V., Elio M (2002) “Prevención de la formación de hidratos de gas en gasoductos” 132p.**

El objetivo de este trabajo fue realizar un programa que pronostique las condiciones de formación de los hidratos de gas, el cual fue logrado por medio del modelo termodinámico de las relaciones de equilibrio sólido-vapor. Los resultados obtenidos por medio del programa fueron los esperados. En gases con una mayor gravedad específica las condiciones de formación de los hidratos se alcanzan a menores presiones y mayores temperaturas, en gases con alto contenido de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno la formación de los hidratos de gas se logra a condiciones más favorables que en los gases dulces.

El programa fue de gran ayuda no sólo por la velocidad con que permite obtener los resultados, sino que permite enfocar los mismos desde el punto de vista de las estructuras que se están formando. A su vez dicho programa incluye un método químico que determina la concentración del inhibidor a utilizar y la temperatura necesaria para disminuir las condiciones de formación de los hidratos de gas para una determinada concentración del inhibidor.

**Carrizalez M., Milanyer C. (2005) “Prevención de la formación de hidratos de gas durante las operaciones de perforación de pozos” 180p.**

Trabajo Especial de Grado que tuvo como objetivo desarrollar un modelo computarizado de cálculo que permitiera pronosticar bajo que condiciones se formarían los hidratos de gas durante la perforación de pozos de petróleo y de gas, estableciendo como base fundamental para el algoritmo de cálculo que la ocurrencia de los hidratos de gas en la naturaleza está controlado principalmente por la interrelación de los factores de presión, temperatura y composición, para ello se hace una adaptación del método de Katz, aplicando algunas de las correlaciones mas utilizadas en la industria del petróleo y del gas.

Con este trabajo se llegó a la conclusión de que los factores primarios que determinan la formación de los hidratos de gas son. La composición del gas, la composición de la fase acuosa, la presión y la temperatura. Además, se logró diseñar y validar un programa de computadora (*HID.bas*), que estima las condiciones de formación de hidratos, en función de la profundidad, variaciones de temperatura, composición del gas y densidad del lodo. Dicho programa permite visualizar el comportamiento y efecto de los fluidos de perforación en la formación de hidratos durante la perforación en aguas profundas. El uso del programa *HID.bas* verifica que los hidratos de gas natural pueden ser manejados con seguridad en pozos en aguas profundas, a través del análisis de las condiciones de formación de los hidratos de gas, para establecer una apropiada planificación de los tratamientos de inhibición, y así evitar problemas de taponamiento u obstrucción de pozos.

**Fontén H., Jhonny A. (2009) “Evaluación de las correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos en el gas natural” 97p.**

En este proyecto se presentó una evaluación de las correlaciones empíricas para la predicción de la formación de hidratos en el gas natural. Para ello, se revisó el origen de los valores obtenidos experimentalmente de la temperatura la cual describe la predicción de hidratos que son los valores tomados como punto de referencia, luego presentó la existencia de correlaciones empíricas para la predicción de hidratos, para así aplicar la utilidad de cada una de las correlaciones empíricas y realizar una comparación de los resultados obtenidos de la aplicación de las correlaciones con los resultados experimentales obtenidos por la literatura. Constantemente las correlaciones empíricas son utilizadas para determinar los valores de las condiciones de la formación de hidratos; en este trabajo las correlaciones en estudio fueron las de: Berge, Sloan y Hammerschmidt; para las condiciones de la formación de hidratos del gas natural determinadas por el método de la gravedad del gas que son evaluadas con respecto a datos experimentales. Otra forma de predecir la formación de hidratos es: las correlaciones, gráficos y tablas los cuales son herramientas más simples, y por ello su uso es más fácil y de gran interés para los ingenieros en la industria. En este proyecto los resultados de la correlación de Berge para la gravedad específica de 0,555 arrojan resultados aceptables en un rango de presión de [458 a 2600] psia; por otra parte se puede utilizar en un rango de gravedad específica de [0,7 a 1,0], y a presiones entre [60 a 2600] psia, donde los resultados son satisfactorios para predecir la temperatura de formación de hidratos.

**Provero D., Denise M. (2010) “Estudio de los parámetros críticos que afectan la simulación numérica del proceso de disociación de los hidratos para la producción de gas” 146 p.**

Este trabajo muestra los resultados del análisis y evaluación de un simulador numérico de yacimientos comercial para representar los mecanismos de producción de gas. En una primera etapa, se construyó un modelo 1D tratando de representar las

condiciones experimentales reportadas en la literatura, el mecanismo de producción representado se basa en la despresurización isotérmica. Posteriormente, se construyó un modelo conceptual 3D para evaluar el simulador considerando el proceso de transferencia de masa y calor durante la disociación de los hidratos de gas mediante despresurización y/o estimulación térmica; demostrando su capacidad para modelar estos procesos. Por último, se estudió la efectividad de distintas configuraciones de pozo (pozos horizontales) para ambos métodos de producción de gas en las clases de depósitos de hidratos estudiados.

**Mujica C., Ángela G. (2010) “Evaluación e identificación de la formación de hidratos de gas metano mediante el empleo de un simulador comercial en procesos” 79 p.**

En este trabajo se muestran los resultados del análisis y evaluación de los simuladores comerciales de procesos como Pro II, Hysys y Aspen Plus en la simulación de la formación de hidratos de gas metano en tuberías de transporte. En una primera etapa se evaluó la formación de los hidratos empleando el de equilibrio, de manera de representar las condiciones experimentales reportadas en la literatura, basándose en las condiciones de presión y temperatura de formación de éstos. Posteriormente se realizó la evaluación en un Reactor Flujo Pistón (RFP) empleado para emular la reacción de formación de los hidratos, simular a una tubería de transporte de gas natural. Partiendo de los resultados cinéticos y termodinámicos arrojados por el reactor de equilibrio, a forma de evaluar la capacidad del simulador de modelar el proceso. Por último se realizó un análisis de sensibilidad de las variables involucradas en el RFP, tales como longitud del reactor, cinética de formación, diámetro del reactor, y composición de alimentación de la mezcla, de forma de establecer las de mayor influencia sobre el proceso en estudio. En la evaluación de los simuladores se obtuvo como resultado que Hysys y Aspen Plus bajo la metodología empleada no lograron simular la formación de hidratos de manera correcta. Sin embargo, Pro II si logró definirlos en su totalidad, por lo cual fue el simulador que se empleó para el resto del modelado.

**Landaeta V., Francisco E. y Orta D., Luis D. (2010) “Extracción de la pectina de la semilla del mango (*mangifera indica l.*)” 95p.**

Esta investigación tiene como objetivo principal determinar el método de extracción y las condiciones de operación para la extracción de la pectina contenida en la semilla de mango.

En la Extracción Convencional se utilizaron las técnicas tipo Soxhlet e Hidrodestilación donde se seleccionó el estado de las semillas (secas) y el mejor solvente a utilizar en las otras técnicas de extracción (metanol), reportándose rendimientos de un 25,42% p/p y 19,72% p/p respectivamente. Para la Extracción No Convencional se usaron las técnicas de Extracción Asistida por Microondas donde se realizó un barrido de potencia entre 0% y 100% con un tiempo de operación de 23 segundos y una relación Soluta/Solvente de 1:2 y 1:5, donde se obtuvo un mayor rendimiento del extracto obtenido de 6,29% p/p, usando 100% de potencia y la relación Soluta/Solvente de 1:2, en la Extracción Asistida por Ultrasonidos se trabajó con temperaturas de 30°C y 60°C con tiempos de 10, 20 y 45 minutos y una relación Soluta/Solvente de 1:2, donde se obtuvo un mayor rendimiento de 8,26% p/p para un tiempo de 45 minutos a una temperatura de 60°C y en la Extracción con Fluido Supercrítico se trabajó con altas presiones 1100, 1300 y 1700psig, donde el mayor rendimiento fue de 6,45% p/p a una presión de 1700psig a temperatura ambiente. En la experiencia donde se utilizó el extracto de la semilla de mango y metanol puro como posibles inhibidores de hidratos de carbono, las pruebas se analizaron a través de la conductividad en función del tiempo a temperatura constante, donde se trabajó con agua destilada, Tetrahidrofurano puro e hidratado al 50% v/v. En la Espectroscopia de Infrarrojo, se observaron los grupos funcionales más resaltantes del extracto obtenido y solapamiento de picos, por lo cual se puede decir que sólo hay presencia de pectina, más no la cantidad presente en los extractos obtenidos, ya que es una técnica de caracterización química cualitativa. Finalmente al comparar los resultados de todas las técnicas de extracción a través del rendimiento, se comprobó

que la mejor técnica para la extracción de pectina de la semilla de mango es la tipo Soxhlet ya que alcanzó el mejor rendimiento de 25,42% p/p.

**Dugarte A., Daniel A. (2011) Determinación del método y las condiciones de operación óptimas para la extracción de la pectina contenida en la cáscara de mango así como su aplicación para la inhibición de hidratos de tetrahidrofurano. 84 p.**

Esta investigación se realizó con el objetivo principal de determinar el método de extracción y las condiciones de operación para la extracción de la pectina contenida en la cáscara de Mango. El tipo de Mango (*Mangifera Indica L*), seleccionado para los experimentos es del tipo jardín o de bocado con un contenido de humedad en la cáscara aproximadamente de 73,4%. En la Extracción Convencional tipo Soxhlet durante 24 horas se obtuvo un máximo rendimiento de 62,84% para una matriz vegetal de 0,5cm<sup>2</sup> previamente deshidratada, Para la Extracción Asistida por Microondas se obtuvo un rendimiento máximo de 6,90% para una potencia del 100% y 10 segundos de exposición, con una matriz vegetal de 1cm<sup>2</sup>. La extracción mediante hidrólisis ácida permite una mejor recuperación de las sustancias pécticas por precipitación, obteniendo un porcentaje de rendimiento de 27.07%, mas no así un manejo amigable de la matriz vegetal, se determinó que un alto porcentaje de humedad contenido en la muestra resulta beneficioso para la Extracción Asistida por Microondas (EAM) y perjudicial para extracción tipo Soxhlet, de igual forma el uso de matriz vegetal de menor tamaño aumenta favorablemente la extracción pudiendo sin embargo comprometer la especificidad de la misma. El extracto obtenido mostró tras una Espectroscopia Infrarroja una pectina de bajo metoxilo el cual resultó capaz de disociar e inhibir la formación de un hidrato de Tetrahidrofurano (TFH) líquido de forma efectiva. Tras la adición de extracto de cáscara de Mango se puede llevar el sistema a condiciones por debajo a las necesarias para la formación de hidratos. La disolución del hidrato de Tetrahidrofurano a partir del extracto rico en pectina no valida de forma concreta su aplicación para la inhibición de hidratos de gas a presiones de operación características de estos sistemas. La recuperación del solvente

empleado se logró tras una destilación simple obteniendo un metanol con un índice de refracción 1,328 un 99,9% del reportado en la bibliografía para Metanol puro a las condiciones de operación, difiriendo en un 0,035%.

**Chillón F., Diana E. (2011) “Estudio del método de detección de hidratos de tetrahidrofurano, y comparación de la eficiencia de inhibidor de química verde, respecto al inhibidor convencional metanol” 91 p.**

Esta investigación tiene como objetivos principales evaluar la variación de la conductividad, en muestras con formación de Hidratos de Tetrahidrofurano, para la determinación de la formación y disociación de los mismos y estudiar el comportamiento de un inhibidor no convencional y comparar su comportamiento con el metanol en la formación y disociación de hidratos a partir de Tetrahidrofurano. Se elaboraron curvas de comportamiento de conductividad y temperatura en función del tiempo para la formación y disociación de los hidratos en sistemas de tetrahidrofurano-agua. Para la formación: variando la concentración de iones disueltos en el agua utilizada al 0%p/p, 10%p/p y 50%p/p, con una concentración constante de tetrahidrofurano al 20%p/p obteniéndose sólo para el primer caso un patrón de comportamiento constante constituido por dos etapas bien definidas de variación súbita de conductividad y temperatura representando las etapas de nucleación, iniciándose en un rango de temperaturas de 0°C hasta -8,33°C, y crecimiento de -5°C hasta -7,78°C; usando agua con 0%p/p de iones presentes y variando la concentración de tetrahidrofurano en el sistema al 10%p/p, donde no se obtuvieron estructuras de hidratos, 30%p/p y 50%p/p, donde en ambas sólo se produjo la nucleación sin evolucionar al crecimiento. Se realizaron pruebas de micrografía para cada muestra obtenida en cada sistema y se verificó ó descartó la formación de los hidratos de acuerdo a las características de la estructura para cada caso. Para la disociación: agregando a los sistemas de tetrahidrofurano al 20%p/p en agua con concentración de iones del 0%p/p y 10%p/p, 3 ml del inhibidor metanol previa (preventiva) y posteriormente (correctiva) a la formación del hidrato en el sistema y agregando 1 ml y 3 ml del inhibidor pectina previa (preventiva) y

posteriormente (correctiva) a la formación del hidrato. Para esta experiencia se obtuvo que la pectina resultó mejor inhibidor que el metanol en el sistema preventivo de 3 ml y ninguno de los dos inhibidores resultó ser efectivo en el sistema correctivo.

## **CAPÍTULO III**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **3.1 PECTINA**

##### **3.1.1 Definición**

Es un polisacárido que se forma del gel de las paredes celulares de las plantas y sus frutos, especialmente en las frutas cítricas. Es un tipo de fibra viscosa alimenticia cuya cantidad de monosacáridos varía entre 300 y 1000 por cadena (Natural Standard, 2009). Son sustancias blancas amorfas que forman una solución viscosa en proporciones adecuadas con azúcar y ácidos en contacto con el agua.<sup>16</sup>

La pectina está formada esencialmente por largas cadenas de ácido galacturónico, las cuales pueden encontrarse como carboxilos libres o como carboxilos esterificados por metanol (metoxilado) este metanol se puede perder fácilmente por hidrólisis ácida o enzimática dejando el grupo ácido libre.<sup>16</sup>

##### **3.1.2 Aspectos generales**

En las pectinas existen zonas donde se rompe la continuidad de la cadena por la presencia de ramnosa, con ramificación de galactosa, arabinosa y xilosa, por otro lado se sabe que por cada ramnosa existen cuarenta (40) galacturónicos que se encuentran agrupadas entre sí. Las cadenas de pectina de alto metoxilo se unen a través de interacciones hidrofóbicas de los grupos metoxilos o por puentes de hidrógeno, siempre y cuando exista un material muy hidrófilo. Las pectinas como estabilizantes

se comportan muy bien, ya que las mismas se hinchan rápidamente con el agua, formando agregados difíciles de disolver.<sup>17</sup>

Las principales propiedades que posee la pectina son:<sup>16</sup>

- Solubilidad en disoluciones acuosas, necesarias para la formación de geles.
- A mayor grado de esterificación posee mayor solubilidad.
- Insolubilidad en alcohol.
- Ayuda en la formación de soluciones viscosas.
- Formación de puentes de hidrógeno.
- Favorecen las interacciones hidrofóbicas.
- Ayudante en el proceso digestivo.

El uso de las pectinas a nivel industrial se basa en la fabricación de mermeladas, jaleas, confituras, dulces, golosinas, bebidas, pates, productos lácteos (yogurt, helados y otros), productos fármacos (encapsulamientos), reemplazantes de grasas y recientemente en la industria química.<sup>17</sup>

En el mango el porcentaje de esterificación es alto, debido a esto la pectina se clasifica como de alto metoxilo.<sup>Calvo 2005</sup>

El mango es beneficioso en el proceso de limpieza de tubería de gas natural, las cuales trabajan con altas presiones y bajas temperaturas, esto se debe a que el mango contiene pectina, un polisacárido capaz de arrastrar consigo los hidratos de carbono formado bajo estas condiciones.<sup>16</sup>

Se ha indicado que el mango contiene compuestos fenólicos que evitan que se formen los hidratos de carbono, dichos compuestos se encuentran en mayor proporción en la semilla y en la cáscara.<sup>16</sup>

Las cáscaras de mango son una rica fuente de pectina, con un alto grado de esterificación y compuestos fenólicos, como los flavonoles (Berardini et al., 2005). Como la cascara no es utilizada actualmente para fines comerciales es desechada como residuo, se ha informado que la misma contiene una serie de compuestos valiosos, como son los polifenoles, carotenoides, enzimas y fibras dietéticas.<sup>19</sup>

### **3.1.3 Métodos de extracción**

En la industria química existen diferentes técnicas de extracción, como las convencionales y no convencionales.

Entre las convencionales tenemos las siguientes:<sup>16</sup>

- Hidrodestilación
- Tipo Soxhlet

Las no convencionales son:<sup>16</sup>

- Extracción asistida por microondas, se basa en la transferencia de masa generada por el movimiento de moléculas.
- Extracción asistida por ultrasonido, se basa en la transferencia de masa por el uso de microexplosiones por la acción de expansión con presión
- Extracción con fluido supercrítico, se basa en velocidad de transferencia de masa generada en la interfase.

#### ***a. Hidrodestilación***

Esta técnica de extracción, consiste en separar mediante la adición de calor los diferentes componentes de una mezcla, aprovechando las diferencias de volatibilidades de los compuestos. En este método, la materia vegetal es colocada en contacto directo con el solvente, luego aplicándole calor se comienza a destilar cuando alcance el punto de ebullición del solvente. El vapor del solvente generado por el incremento de la temperatura extrae consigo compuestos contenidos en el interior del material vegetal. La fase orgánica formada se separa del material vegetal

basándose en el punto de quiebre el cual es la temperatura de ebullición de la mezcla a presión atmosférica. La ventaja fundamental de este método de extracción es que los componentes de la materia vegetal no se degradan por efecto de la temperatura, debido a que el mismo se encuentra en constante circulación de pendiente de la temperatura de ebullición de la mezcla; sin embargo, si el caudal o la temperatura del condensador no es adecuado, puede causar pérdida en el rendimiento del extracto.<sup>16</sup>

***b. Extracción por Arrastre con Vapor (Soxhlet)<sup>16</sup>***

La técnica de arrastre con vapor trabaja con un solvente inicialmente en estado líquido y a presión atmosférica, elevando su temperatura superando el punto de ebullición cambia a estado gaseoso para permitir que el vapor penetre en el interior del material vegetal y así extraer los componentes de su interior por diferencia de concentración. Opera con el mismo principio que el método de hidrodestilación, su diferencia radica en que el material vegetal no se encuentra en contacto directo con el solvente, por lo cual su principal ventaja es que el mismo se satura a una razón más lenta, por lo que el rendimiento de este método tiende a ser mayor que en el proceso de hidrodestilación.

Existen múltiples equipos para realizar el proceso de extracción por arrastre con vapor, a nivel industrial y a nivel de laboratorio, el más utilizado por su poca complejidad, alta eficiencia y control es el equipo Soxhlet, el cual fue inventado en el año 1879 por Franz Von Soxhlet.<sup>21</sup>

Las principales ventajas y desventajas del uso de esta técnica de extracción son las siguientes:<sup>16</sup>

Ventajas:

- El solvente y la muestra se encuentran en contacto intrínseco en repetidas ocasiones, lo cual mejora la extracción ya que siempre se emplea un solvente limpio

- La temperatura a la cual es sometido el solvente favorece la solubilidad del analito
- No requiere filtración posterior, quedando solo el analito.
- Gran capacidad de recuperación del solvente.
- Poca complejidad para su uso.

Desventajas:

- El tiempo de operación normalmente es de 24 horas, por lo que es un proceso lento.
- Se necesita gran cantidad de solvente.
- No se aplica a analitos que sus componentes se descompongan por la adición de calor.
- Necesidad de una etapa posterior de separación del solvente y el compuesto deseado.

*c. Extracción Asistida por Microondas (EAM) <sup>16</sup>*

La EAM, es una técnica de extracción donde la muestra se calienta en contacto directo con el solvente por medio de la energía microondas. La temperatura de ebullición y la naturaleza del solvente separan los compuestos de interés de la materia prima.

La Extracción Asistida por Microondas, tiene como principio fundamental poner en contacto directo la materia prima de extracción con el solvente seleccionado, el cual debe poseer habilidad para separar los compuestos de interés. Seguidamente, la materia prima es irradiada por microondas, donde se convierte en energía calórica y por ende existe un aumento de temperatura dentro de la materia prima.

Esta técnica es innovadora, reciente y ha despertado interés en el campo de los alimentos, ya que su extracción es muy rápida y eficiente debido a la solubilidad de los solventes con la materia prima. El proceso de extracción con microondas presenta varias ventajas, entre las cuales se encuentran las siguientes:

- Tiempos cortos de operación.
- Por el movimiento molecular, se presentan la agitación y la extracción simultáneamente.
- Bajo consumo de solvente.
- Se logran alcanzar altas temperaturas.
- Bajo consumo de energía.

Entre las desventajas principales que tiene esta técnica tenemos las siguientes:

- Necesidad de un proceso de filtración posterior a la extracción para separar el extracto de la materia prima.
- Existencia de puntos fríos y puntos de calor.
- Sobre calentamiento de la muestra.

***d. Extracción Asistida por Ultrasonido (EAU)<sup>16</sup>***

Esta técnica de extracción se fundamenta en la transferencia de masa del sólido al solvente que es sometido al ultrasonido, utilizando como fenómeno de transporte la difusión por la pared celular y la convección en los poros del sólido. Por acción del ultrasonido, las partículas sólidas y líquidas se encuentran en constante vibración y aceleración, dando como resultado el paso rápido del soluto de la fase sólida hacia el solvente. La Extracción con Ultrasonido presenta varias ventajas, entre las cuales se tienen las siguientes:

- Técnica económicamente viable.
- Bajo requerimiento de equipos para su funcionamiento.
- Variados usos en el área de alimentos.
- Facilita la rehidratación del tejido de materia seca al abrirle los poros.

Las principales desventajas que presenta este tipo de extracción son las siguientes:

- La extracción se ve afectada por las frecuencias de las ondas.

- No todos los equipos de ultrasonido poseen control de temperatura.
- La extracción depende de la temperatura.

*e. Extracción con Fluido Supercrítico (ESC)<sup>16</sup>*

La extracción con fluido supercrítico se basa en la transferencia de masa del interior del material vegetal hacia el exterior, usando como fuerza impulsora la difusión y aprovechando a su vez la difusividad del líquido en conjunto con la viscosidad del gas a partir de las condiciones de operación preestablecidas

Las ventajas que presenta esta técnica son las siguientes:

- No es tóxica.
- No deja residuo en sus productos.
- Alta calidad del extracto obtenido.
- Debido a las bajas temperaturas de operación no se degradan los componentes contenidos en la materia vegetal.

Las principales desventajas de esta técnica de extracción son las siguientes:

- Costos de operación y mantenimiento muy elevados.
- Requiere un control de presión.
- Equipos de dimensiones grandes.
- Los componentes se oxidan fácilmente.
- Control riguroso de seguridad.

## **3.2 HIDRATOS DE GAS**

### **3.2.1 Definición**

La estructura básica de hidrato es un cristal hueco de moléculas de agua con una sola molécula de gas flotando en el interior<sup>5</sup>. Los hidratos son estructuras cristalinas de moléculas de agua, muy parecidas al hielo, que se pueden formar por la combinación

de gas natural y agua, a presiones mayores a 1000 psig. y temperaturas menores a 5°C, en cuyo interior encierran una única molécula de gas sin enlace químico.<sup>16</sup>

Se sabe que los hidratos son formaciones de redes cristalinas, constituida por átomos de carbono y átomos de hidrógeno, los cuales se forman en condiciones especiales de operación, es decir, presiones mayores a 1000 psig. y temperaturas menores a 5 °C.<sup>16</sup>

Los hidratos de gas natural tienen la apariencia de un puñado de nieve mojada o un trozo de hielo. Están compuestos de una estructura de agua que encierra una cantidad importante de gas en su interior (Un hidrato de gas natural ocupa un volumen de 150 a 170 veces menor que su equivalente de gas natural en forma gaseosa); convirtiéndose en una posible reserva de gas para el futuro<sup>3</sup>

Los hidratos de gas son hielo como materiales cristalinos que contienen agua y gases con moléculas pequeñas y que puede ocurrir a temperaturas por encima del punto de congelación del agua. Las moléculas de gas están atrapadas en la jaula como la estructura de las moléculas de agua circundantes, dando lugar a una estructura apretada. Un volumen de hidrato podría liberar 150 a 180 volúmenes de gas natural en condiciones estándar. La alta concentración de gas natural pone el contenido de energía de formaciones portadoras de hidratos a la par con el betún y los depósitos de petróleo pesado, y mucho más alto que el contenido de energía de otras fuentes no convencionales de gas, como el metano en capas de carbón y gas apretado.<sup>7</sup>

### **3.2.2 Estructura de hidratos**

Existen tres tipos de hidratos dependiendo del arreglo tridimensional que estos presenten, tipo I, tipo II y tipo H. Las estructuras tipo I, son generalmente formadas por metano, las estructuras tipo II son formadas generalmente por propano, butano y Tetrahidrofurano (THF) y las estructuras tipo H son formadas por mezclas de hidrocarburos gaseosos.<sup>16</sup>

Las diferentes cavidades que pueden formar los Hidratos de Gas en cada una de las estructuras que se muestran en la Figura 3.1.

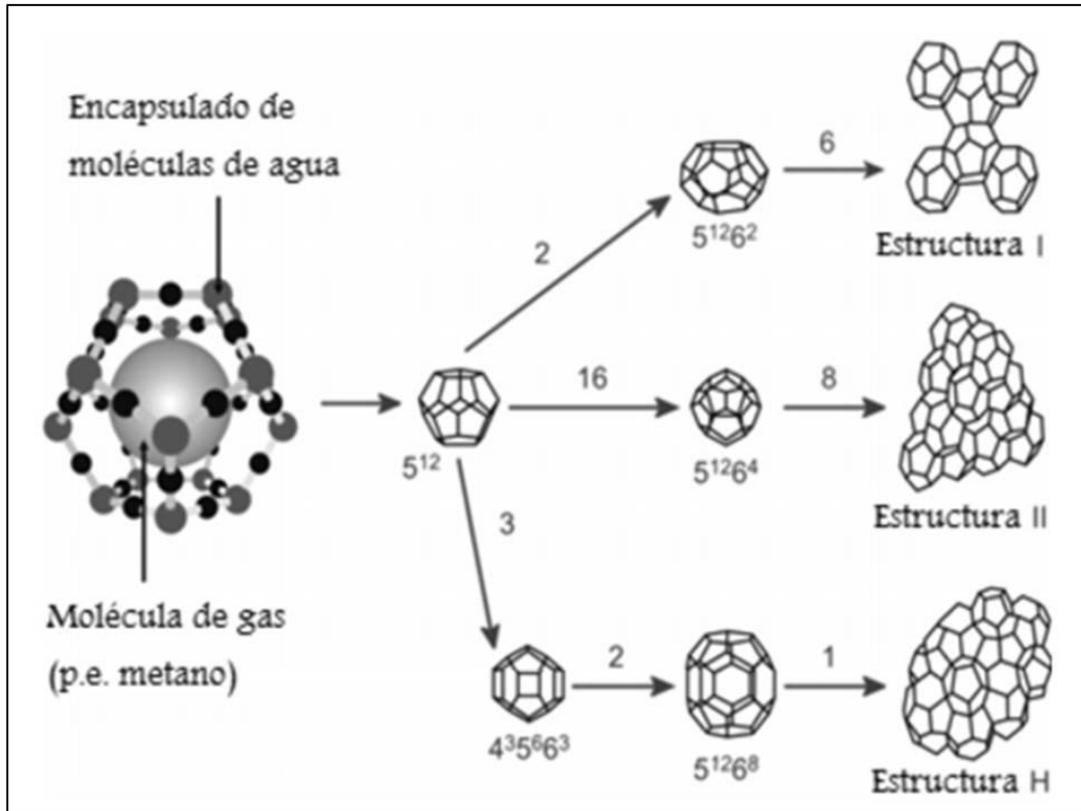


Figura 3. 1: Estructura de los hidratos<sup>22</sup>

Los hidratos normalmente forman una pequeña estructura de cristal, la estructura de hidrato I se forma con gases naturales que contienen moléculas más pequeñas que el propano. Con 46 moléculas de agua por 8 moléculas de gas, la estructura I tiene una composición teórica de  $8X \cdot 46H_2O$  donde X es la molécula del gas, es decir, está formado por dos cavidades pequeñas y seis cavidades grandes.<sup>3</sup>

La estructura de hidrato II se forma cuando gases naturales contienen moléculas más grandes que el etano pero más pequeñas que el pentano, con 136 moléculas de agua por 24 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $24X \cdot 136H_2O$ , de las 24 moléculas de gas 16 entran en las cavidades pequeñas de la estructura y 8 entran en las cavidades más grandes de la estructura II.<sup>3</sup>

Los hidratos del tipo H son únicos ya que ellos se forman típicamente en presencia de un gas liviano como el metano y moléculas más pesadas tales como el metil-ciclo-pentano, metil-ciclo-hexano, ciclo-octano. Constan de 34 moléculas de agua por 6 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $S3S'2L.34H_2O$  dónde S es la cavidad formada por 12 pentágonos y de las cuales se forman 3, S' es la cavidad más pequeña formada por 3 cuadrados con 6 pentágonos y 3 hexágonos para formar un dodecaedro, de éstas se forman 2 cavidades y por último L es la cavidad más grande formada por 12 pentágonos con 8 hexágonos de la cual se forma una cavidad por unidad. En cada una de estas cavidades sólo una molécula de gas adecuada va a entrar y estabilizar a la misma.<sup>3</sup>

Los hidratos más importantes para la industria del hidrocarburo están compuestos por agua y por las siguientes moléculas: Metano (I), Etano (I), Propano (II), Iso-Butano (II), normal-Butano (II), Dióxido de Carbono (I), Nitrógeno (II) y Sulfuro de Hidrógeno (I).<sup>3</sup>

### **3.2.3 Formación de hidratos**

Para la formación de hidratos se necesitan tres factores importantes: condiciones de presión y temperatura adecuadas, presencia de especies formadoras de hidratos, como gases de hidrocarburos y dióxido de carbono, y una cantidad suficiente de agua.<sup>16</sup>

En las regiones de congelamiento permanente, en la que las temperaturas de superficie son muy por debajo de la congelación, los hidratos de gas puede estar presente a profundidades de entre 150 y 2000 m. En alta mar, las condiciones de estabilidad de los hidratos de gas habitualmente se extienden a profundidades 100 a 500 m por debajo del fondo del mar, a pesar de que los hidratos se han recuperado del fondo del mar en algunos casos.<sup>7</sup>

Además de la presión requerida y las condiciones de temperatura, los gases que forman hidrato también deben estar disponibles para formar hidratos de gas. Estos

pueden ser un producto de la descomposición por bacterias de la materia orgánica bajo el fondo del mar, o los gases pueden tener una fuente termogénica de hidrocarburos generados mucho más profundo que han fluido hacia arriba a través de fracturas y fallas.<sup>7</sup>

El fenómeno de formación de los hidratos se lleva a cabo a través de la nucleación y el crecimiento, donde los pequeños cristales se sobresaturan y empiezan a aglomerarse unos con otros creando núcleos, estos núcleos tienen a unirse por acción de los puentes de hidrógeno hasta llegar a un punto crítico en donde el crecimiento cesa (Carroll, 1958).<sup>16</sup>

### **3.2.4 Estabilidad de los hidratos**

Bajas temperaturas y/o altas presiones son necesarias para la estabilidad de la estructura de hidrato. En ambientes naturales, esas condiciones podrían ocurrir en alta mar en aguas poco profundas por debajo del fondo del mar y en tierra bajo el permafrost. El gradiente geotérmico de la Tierra incrementa la presión requerida para la estabilidad del hidrato a una velocidad mucho más que la proporcionada por el aumento del gradiente hidrostático. Por lo tanto, hay un intervalo de profundidad en el que los hidratos pueden ser estables<sup>7</sup>

En la Figura 3.2 se muestra la zona de estabilidad para los hidratos de metano, como se observa en dicha figura zona rayada, se forma el hidrato a temperaturas bajas y temperatura altas.

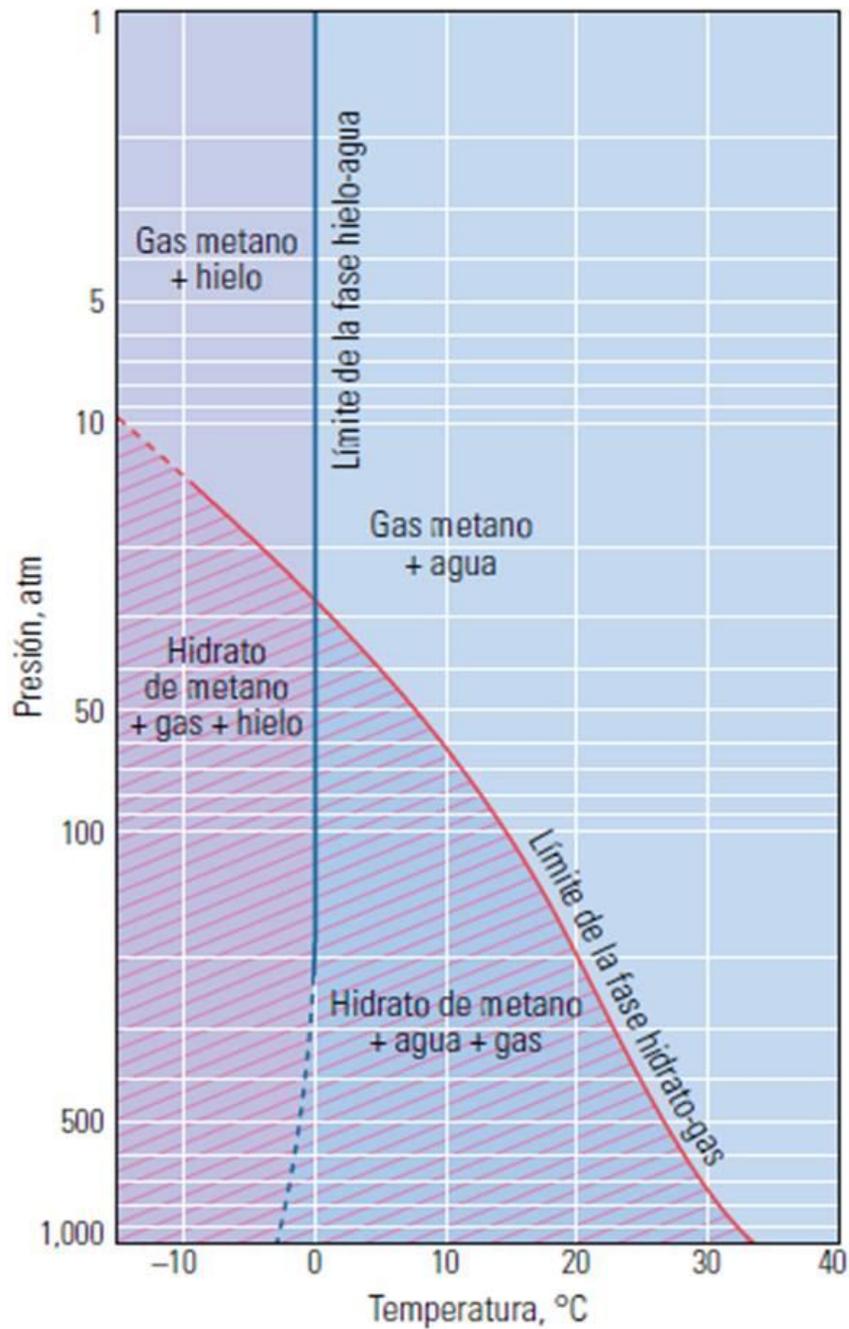


Figura 3. 2: Diagrama de fases de la estabilidad de los hidratos de metano en función de la presión y la temperatura.<sup>9</sup>

El rango de profundidad típico para la estabilidad de los hidratos se encuentra entre 100 y 500 m por debajo del fondo marino.<sup>9</sup>

### 3.2.5 Presencia de hidratos

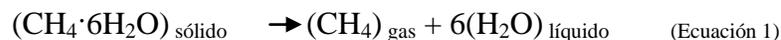
Aproximadamente el 98% de los hidratos de gas se concentran en los sedimentos marinos y el 2% restante en las masas terrestres polares.<sup>9</sup>

Sólo una pequeña proporción de la evidencia de las acumulaciones de hidratos proviene de procesos de muestreo directo.<sup>9</sup> En la mayoría de los casos, la presencia del hidrato fue inferida por métodos geofísicos<sup>7</sup>, reflexiones sísmicas, los registros de pozos y los datos de perforación<sup>9</sup>.

Reflexiones sísmicas conocida como simulación de un reflector de fondo (BSR, por sus siglas en inglés Bottom-simulating reflector) a menudo se utiliza para determinar las ubicaciones potenciales de hidratos en ambientes marinos. Esta técnica se basa principalmente en el contraste entre la velocidad del sonido en las zonas de hidratos y en las formaciones portadoras de gas libre. Los hidratos pueden aparecer como partículas dispersadas dentro del espacio de los poros de la roca matriz rígida, o pueden formar partículas más grandes que forman parte de la matriz sólida y contribuye a su rigidez. En otros casos, grandes trozos de hidrato se han recuperado del fondo del océano.<sup>7</sup>

### 3.2.6 Producción de gas a partir de los hidratos

El hidrato de metano, que constituye la mayor parte de los hidratos de origen natural, se compone de aproximadamente seis moléculas de agua por cada molécula de metano. Por lo tanto, la reacción de descomposición puede ser representada por la Ecuación 1.<sup>7</sup>



Holder et al. mostraron que el valor de la energía del gas producido es aproximadamente 10 veces la energía requerida para disociar hidrato en reservorios típicos. Esta energía adicional es el premio potencial que todas las técnicas de recuperación buscan.<sup>7</sup>

Desde un punto de vista técnico, todos los regímenes potenciales de la producción de gas de yacimientos de hidratos necesitan de lograr al menos tres objetivos <sup>7</sup>

- Llevar la presión y temperatura de las partículas de hidrato fuera de la zona de estabilidad del hidrato.
- Mantener la energía requerida para la reacción endotérmica.
- Proporcionar un medio para transferir los productos de descomposición a la producción de los pozos.

Por supuesto, todos estos objetivos deben alcanzarse económica y segura. Sobre esta base, varios procesos de recuperación se han sugerido que se puede dividir a grandes rasgos en tres categorías; despresurización, la estimulación térmica, y la inyección de inhibidor. <sup>7</sup> En la Figura 3.3 se muestra el procedimiento seguido para los tres (3) procesos.

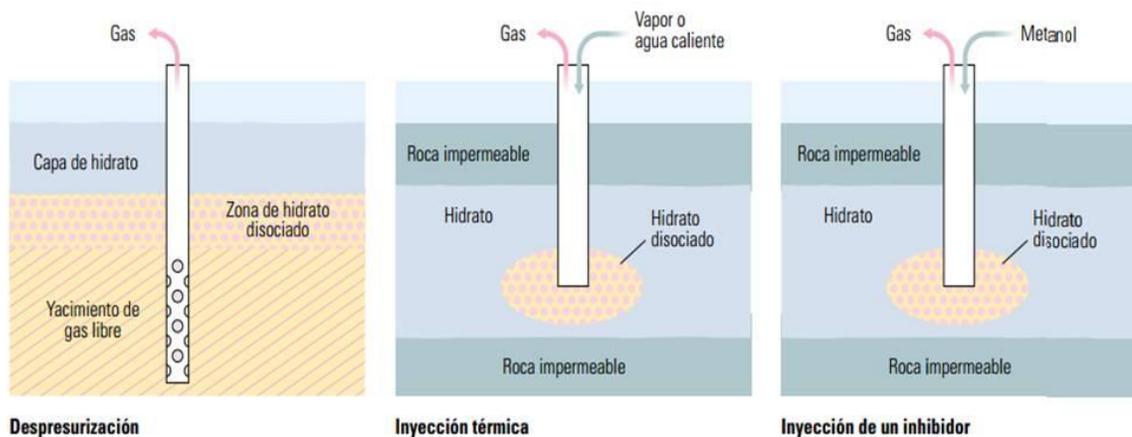


Figura 3. 3: Procesos de recuperación de gas a partir de los hidratos.<sup>5</sup>

#### *a. Despresurización*

En esta técnica, la presión de los fluidos en contacto con hidrato se baja por la producción, empujando hacia fuera el hidrato de su región de estabilidad y conduce a su descomposición. <sup>7</sup>

Debido a que ningún exceso de calor se introduce en el depósito, el calor de descomposición debe ser suministrado a partir de la formación circundante. Muchos

estudios han indicado que este podría ser el control de la velocidad paso en el proceso de descomposición general. Por lo tanto, esta técnica podría ser atractiva principalmente cuando una gran área superficial existe para la transferencia de calor y la descomposición. La presencia de una zona de gas libre debajo del hidrato puede ser esencial para el éxito del método de la despresurización.<sup>7</sup>

La técnica más común de despresurización prevé perforar a través de la capa de hidrato y completar el pozo en la zona de gas libre. La producción de gas a partir de esta capa conduce a la reducción de la presión y de la descomposición del hidrato suprayacente. La producción de gas desde el campo Messoyakha se basó principalmente en esta técnica despresurización. Muchas personas creen que el método de despresurización es el más económico de los tres métodos, y que el primer proyecto comercial para la producción de gas de los yacimientos de hidratos usará esta técnica. Algunos creen que la formación de hielo que podría acompañar el proceso de despresurización puede dificultar aún más la descomposición, mientras que otros son de la opinión de que la formación de hielo es de ninguna preocupación.<sup>7</sup>

#### ***b. Métodos térmicos***

En estos métodos, se introduce calor en el depósito, causando la desestabilización de las partículas de hidrato. Kamath sugiere que la introducción de la energía térmica puede lograrse de la superficie por la inyección de fluidos calientes, incluyendo agua, salmuera o de vapor, o puede implicar un movimiento de precesión de fondo de pozo, tales como la combustión in situ o calefacción eléctrica y electromagnética. Sin embargo, los métodos térmicos se ven afectados negativamente por la pérdida de calor a las formaciones no productivas y el calor que quedan en el depósito, el costo económico asociado con una técnica de recuperación de gas requiere una cuidadosa planificación y la ingeniería.<sup>7</sup>

Las evaluaciones económicas iniciales muestran que, para un volumen igual de gas producido, la estimulación térmica es significativamente más cara que el método de la

despresurización, mientras que la recuperación de gas, basado en la inyección de inhibidor es probablemente el método más costoso.<sup>7</sup>

### *c. Inyección de inhibidores*

La inyección de inhibidores produce la descomposición del hidrato de gas por desplazamiento de su curva de equilibrio termodinámico. Sin embargo, su aplicación se limita probablemente a columnas pequeños por el alto costo asociado con los inhibidores. En el campo Messoyakha, cuando se produjo el taponamiento no deseado, se inyectaron metanol y una solución de cloruro de calcio con éxito para volver a abrir las vías de flujo en las proximidades del pozo.<sup>7</sup>

## **3.3 INHIBIDORES DE HIDRATOS**

Las estrategias para inhibir los hidratos generalmente consisten en modificar una o varias de las condiciones necesarias para su formación a fin de desestabilizar el hidrato, entre ellas se encuentra:

- Control de temperatura. Uno de los métodos mas empleados para prevenir la formación de los hidratos consiste en mantener la temperatura del fluido de producción por encima de la temperatura de formación del hidrato; ello se logra con el calentamiento o recubrimiento de tuberías en los procesos de operación o transporte.<sup>22</sup>
- Control de presión. Para evitar el riesgo de la formación de los hidratos se debe mantener la presión de operación del sistema suficientemente baja; sin embargo, este método no resulta adecuado en condiciones normales de operación ya que las presiones que se requieren para el transporte de los fluidos de producción generalmente son bastante elevadas.<sup>22</sup>
- Adición de inhibidores químicos. Otro método adoptado especialmente por la industria del gas y petróleo para prevenir o controlar la formación de los hidratos consiste en la inyección de inhibidores químicos. El inhibidor, al ser

agregado en grandes cantidades, altera las condiciones de formación de los hidratos hacia mayores presiones y menores temperaturas, por lo que se modifica el diagrama de fase del hidrato o su cinética de formación. Existen tres casos principales de inhibidores químicos: inhibidores termodinámicos, inhibidores cinéticos e inhibidores anti-aglomerantes. Estos dos últimos son también llamados inhibidores de dosis baja, pues la dosis necesaria es pequeña comparada con la de inhibidores termodinámicos.<sup>22</sup>

Actualmente, la industria del gas natural utiliza costosos inhibidores, tales como el metanol para ayudar a controlar el problema de los hidratos. Una de las metas del programa inicial de pruebas de hidratos que actualmente está realizándose es reducir o eliminar la cantidad de inhibidor que se requiere para las operaciones de almacenamiento en campo.<sup>3</sup>

### **3.3.1 Tipos de inhibidores**

#### ***a. Inhibidores termodinámicos***

Esta clase de inhibidores es capaz de alterar el potencial químico de la fase acuosa, de forma tal que la curva de equilibrio de disociación se desplace hacia temperatura aún menores y presiones mayores. Los mismos se añaden en concentraciones relativamente altas, entre 20 y 60% en peso en fase acuosa. Los inhibidores de este tipo comúnmente usados son: Metanol, el cual representa un inhibidor bastante demandado debido a su efectividad y bajos costos; el monoetilenglicol, así como también algunas sales inorgánicas que se forman de manera natural en agua de mar. Los mismos actúan disminuyendo la fugacidad del agua en sus fases coexistentes, lo que hace que el hidrato se forme a temperaturas menores y presiones mayores.<sup>22</sup>

### ***b. Inhibidores cinéticos***

Este tipo de inhibidores no altera la termodinámica de formación del hidrato, por el contrario, modifica la cinética de formación y se basa en inyección de productos químicos a base de polímeros. Su efecto depende del tiempo de residencia, pues los hidratos se formarían y bloquearían las tuberías únicamente si el tiempo de paso por la tubería es suficientemente largo. A diferencia de los inhibidores termodinámicos, éstos se agregan en bajas concentraciones, generalmente menos de 1% en peso en fase acuosa.<sup>22</sup>

### ***c. Anti-aglomerantes***

Esta clase de productos químicos no previene la formación de los hidratos de gas; sin embargo, busca evitar la aglomeración de los cristales que podrían bloquear las tuberías. Estos químicos se adhieren al cristal del hidrato y lo estabilizan. Se aplican en dosis bajas, típicamente menores al 1% en peso en la fase acuosa, así como también se requiere de la existencia de una fase condensada.<sup>22</sup>

## **3.4 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA**

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material para soportar el flujo de una corriente eléctrica. En materiales isotrópicos lineales, la densidad de la corriente eléctrica en cualquier punto del espacio es proporcional al campo eléctrico; la constante de proporcionalidad es la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica es la inversa de la resistividad en los materiales isotrópicos y se mide en siemens por metro.<sup>23</sup>

En el presente trabajo la conductividad representa un parámetro importante debido a que junto con la temperatura de establecerán las diferentes etapas en la formación de hidrato y finalmente se establecerá cuando el hidrato estará totalmente sólido, esto tomando en cuenta que la conductividad eléctrica será  $0,00\mu\text{S}$ .

## 3.5 TETRAHIDROFURANO

El tetrahydrofurano también llamado THF, oxaciclopentano, óxido de dietileno u óxido de tetrametileno

### 3.5.1 Estructura del Tetrahydrofurano

El tetrahydrofurano está compuesto por un ciclo pentano en donde uno de los carbonos es sustituido por un oxígeno, su fórmula empírica es:  $C_4H_8O$ , en la Figura 3.4 se puede observar la estructura en un plano y en 3D donde la molécula en rojo es el oxígeno.

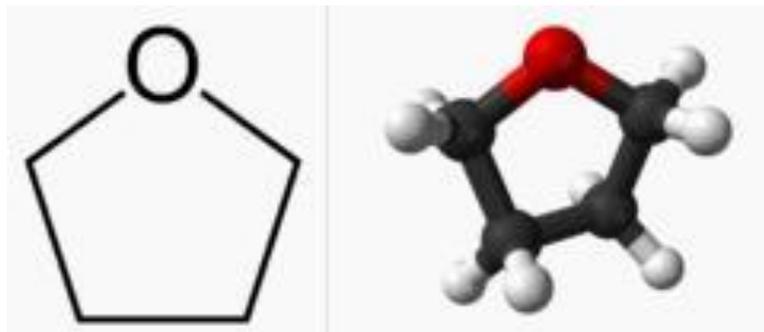


Figura 3. 4: Estructura del Tetrahydrofurano. 24

### 3.5.1 Propiedades del Tetrahydrofurano

En la tabla 3.1 se muestran las especificaciones y propiedades.

Tabla 3. 1: Especificaciones y propiedades del THF.<sup>24</sup>

<b>Especificaciones</b>	
<b>Fórmula empírica</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O</b>
<b>Masa molecular</b>	72,11 g/mol
<b>Estado físico/Color</b>	Líquido/Incoloro
<b>Propiedades</b>	
<b>Densidad</b>	0,89 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
<b>Punto de congelamiento</b>	-108,5 °C
<b>Punto de ebullición</b>	66 °C

### 3.5.2 Estudio de hidratos.

El Tetrahidrofurano representa una alternativa efectiva en el estudio de los hidratos de gas a escala de laboratorio, ya que al ser un líquido no es necesario trabajar con un sistema cerrado y presurizado. Con el Tetrahidrofurano se forman hidratos de tipo II, por lo que se puede inferir que el comportamiento de los inhibidores con THF será el mismo con los hidratos de gas.

Por otro lado, para nuestro caso, donde no se cuenta con equipos para trabajar a altas presiones, el Tetrahidrofurano permite la formación de hidratos a presión atmosférica.

## CAPÍTULO IV

### METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo siguiendo una serie de actividades enfocadas en el cumplimiento de cada uno de los objetivos específicos, en aras de alcanzar el objetivo general. En la Figura 4.1 se muestra el flujo de trabajo seguido.

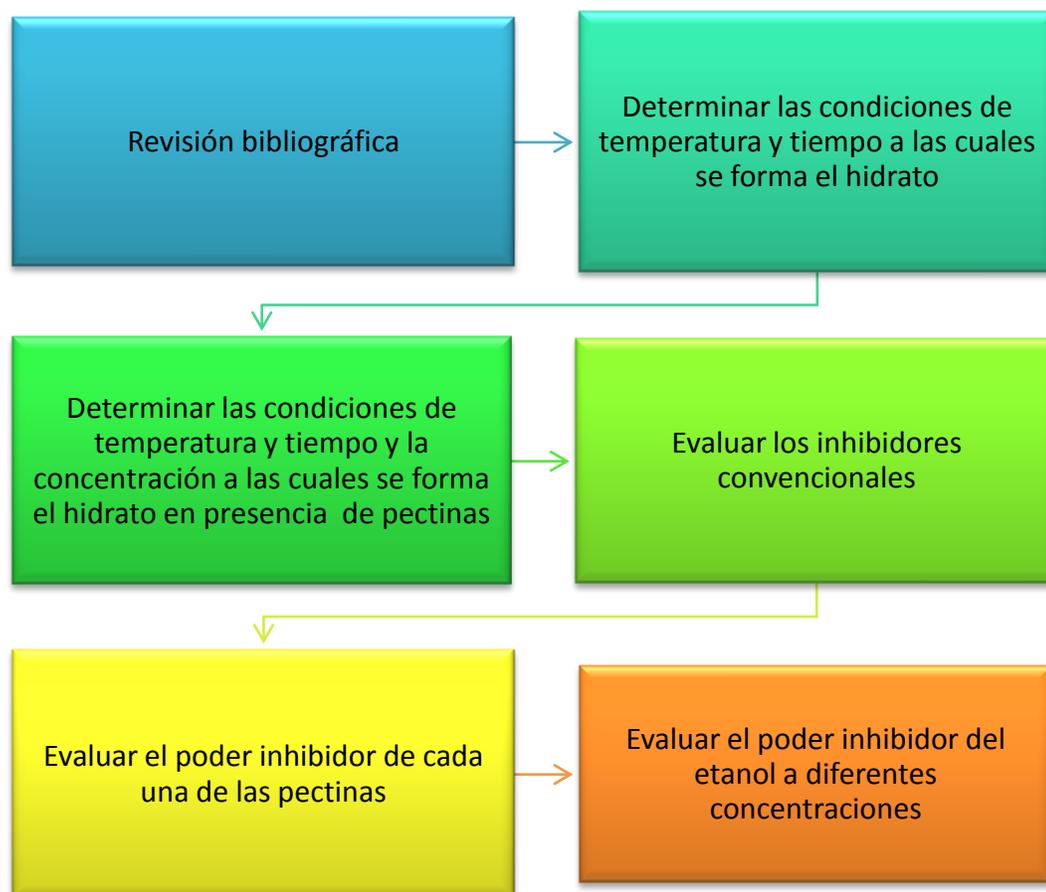


Figura 4. 1: Diagrama de trabaja

#### **4.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y RECOPIACIÓN DE LA INFORMACIÓN**

En la primera etapa y a lo largo de todo el estudio se llevó a cabo una revisión de material bibliográfico relacionado con la formación de hidratos en la industria del petróleo y gas, este material incluye artículos técnicos, libros, revistas e investigaciones anteriores. Esto permitió establecer una referencia para la investigación y adicionalmente establecer la tecnología y criterios que se han desarrollado en la industria del gas y del petróleo con el pasar de los años.

#### **4.2. DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO.**

En la primera etapa del trabajo de laboratorio se realizó el experimento para establecer la condición de temperatura y establecer el tiempo en el cual se forma el hidrato sin haber colocado ninguna pectina.

En la Figura 4.2 se muestra el equipo utilizado para lograr llegar la temperatura de solución de THF y H<sub>2</sub>O hasta -10°C. Dicho equipo consistía en enfriar una mezcla de agua y etilenglicol al 20% la cual circulaba por las paredes del vaso precipitado con el objetivo de enfriar la solución dentro del mismo, como se muestra en la Figura 4.3. El equipo consta de un termómetro que mide la temperatura de la solución de etilenglicol y agua, el equipo enfriaba la solución hasta llegar a una temperatura de -10°C.

Por otro lado se colocó un conductímetro dentro del vaso precipitado, como se muestra en la Figura 4.4, con el fin de medir la temperatura y conductividad eléctrica de la solución de THF y H<sub>2</sub>O, en la Figura 4.5 se muestra el equipo utilizado con tal fin.

En primer lugar fue necesario medir el volumen del vaso precipitado con camisa, tomando en cuenta el volumen que desplaza el conductímetro, en la Figura 4.4 se muestra el montaje de dicho equipo.



Figura 4. 2: equipo utilizado para disminuir la temperatura.

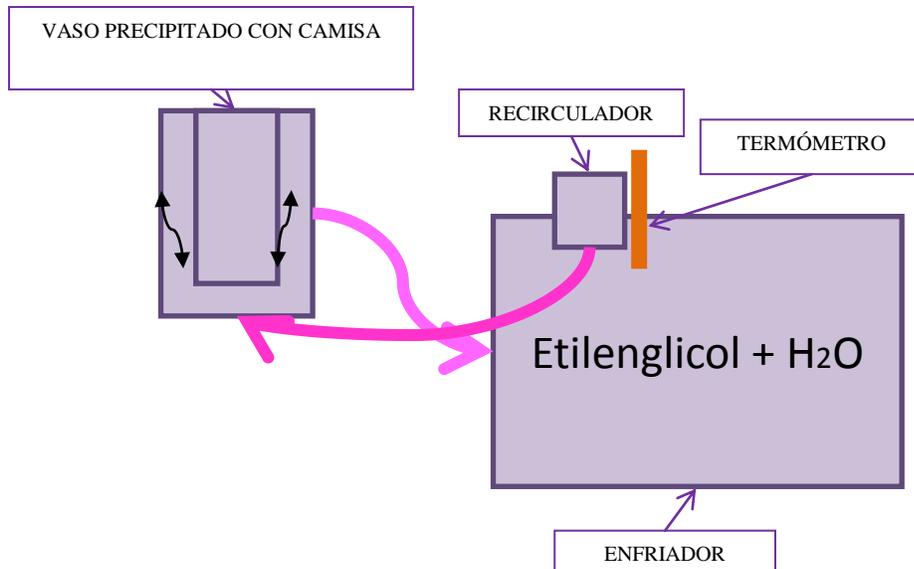


Figura 4. 3: Diagrama del equipo utilizado.



Figura 4. 4: Vaso precipitado con camisa con el conductímetro.



Figura 4. 5: Conductímetro. Medidor de conductividad eléctrica y temperatura.

El procedimiento seguido en cada uno de los casos consistió en los siguientes pasos, los cuales se muestran en la Figura 4.6:

- Encender el enfriador y poner a circular la solución de etilenglicol y agua.
- Calcular el volumen de THF y H<sub>2</sub>O que se debía añadir en el vaso, tomando en cuenta que la relación era 30/70 v/v.
- Esperar que la temperatura del enfriador llegara a -10°C
- Añadir la solución en el vaso precipitado.
- Esperar a que la temperatura de la solución llegara a 0°C para comenzar a tomar nota de los datos de temperatura y conductividad eléctrica.
- Tomar los datos de temperatura y conductividad cada 0,5 minutos, en el conductímetro que se muestra en la Figura 4.5.
- Tomar los datos hasta que la temperatura llegara a -10°C o la conductividad eléctrica fuera 0,00μS

Dicho experimento fue realizado 9 veces para establecer un rango de temperatura y tiempo en el cual se formaron los hidratos de THF y de esta manera tener el blanco sobre el cual se pudieran establecer las comparaciones con el proceso de formación de hidratos al añadir las pectinas.

Para cada experimento se tomaron mediciones de temperatura y conductividad eléctrica, con el fin de observar el punto en el que se forman los núcleos para formar los cristales y finalmente el hidrato, para ello se realizó la gráfica de temperatura y conductividad en función del tiempo. Como se muestra en la Gráfica 4.1 la temperatura de la mezcla comienza a disminuir hasta el punto en el que se comenzaron a formar los núcleos, lo cual se denomina nucleación, en este punto se comienzan a formar los cristales, como se puede observar en la Figura 4.7, la temperatura de la mezcla comienza a aumentar debido a que dicho proceso es exotérmico. Luego de que se formaron los núcleos, la temperatura comienza a descender, hasta el momento en el que los núcleos se empiezan a organizar y se

aglomeran para formar el hidrato, este proceso se denomina cristalización, esto se puede observar de igual manera en el Figura 4.8, en la Figura 4.9 se muestra el vaso de precipitado al momento en el que se forma el hidrato; sin embargo en el Figura 4.10 podemos observar que no hubo un segundo aumento de la temperatura, esto debido a que el proceso de nucleación y cristalización de fueron dando de manera sucesiva.

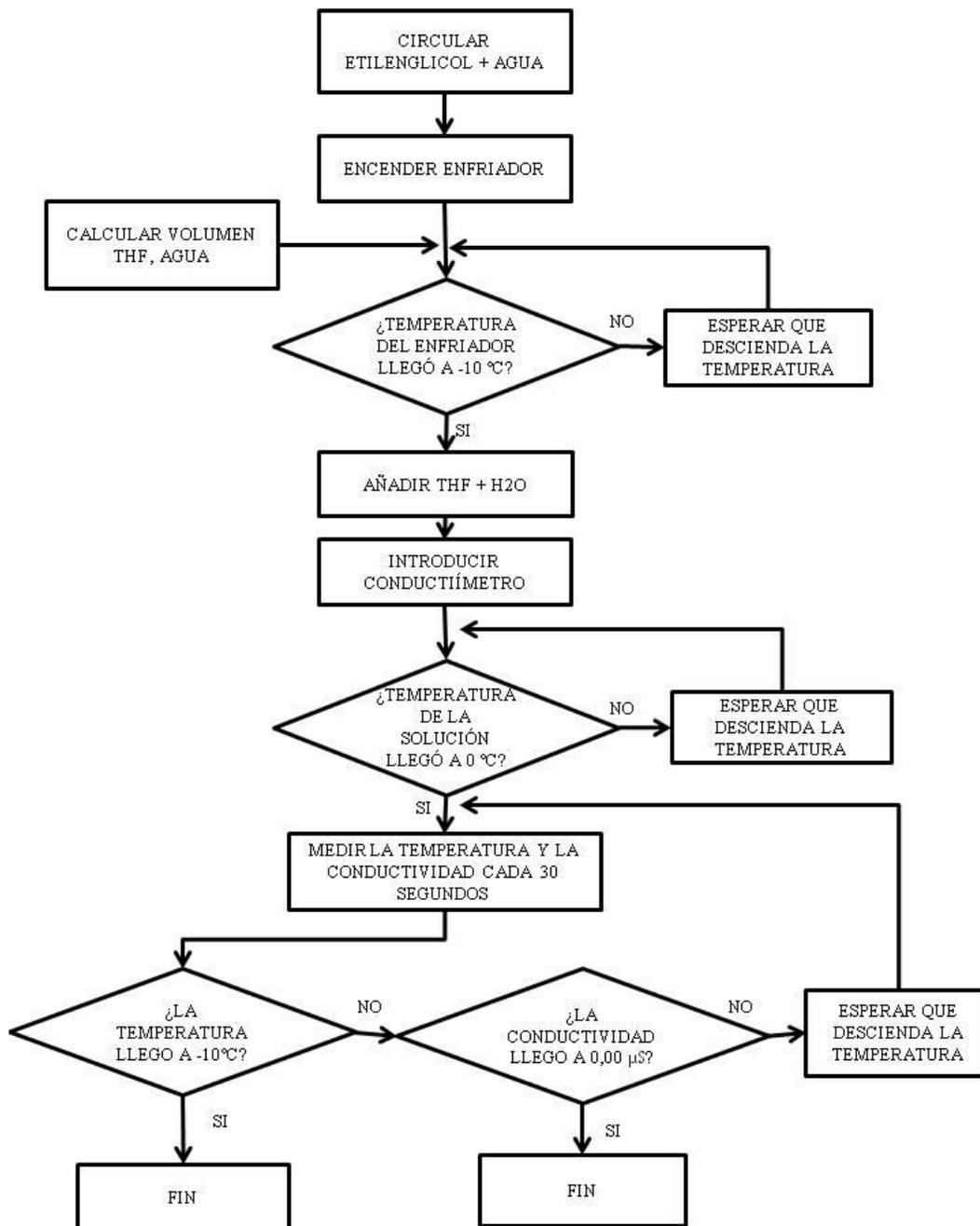


Figura 4. 6: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF + H<sub>2</sub>O.



Figura 4. 7: Vaso precipitado con chaqueta en el momento que comienza la nucleación.

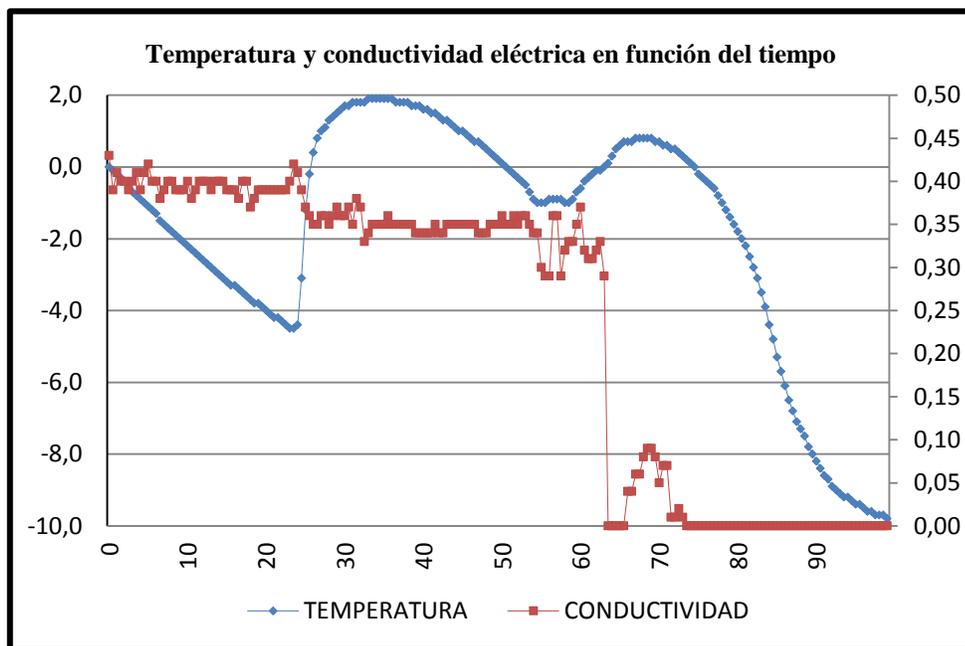


Figura 4. 8: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 1 de THF+H<sub>2</sub>O



Figura 4. 9: Vaso precipitado con chaqueta en el momento de la cristalización.

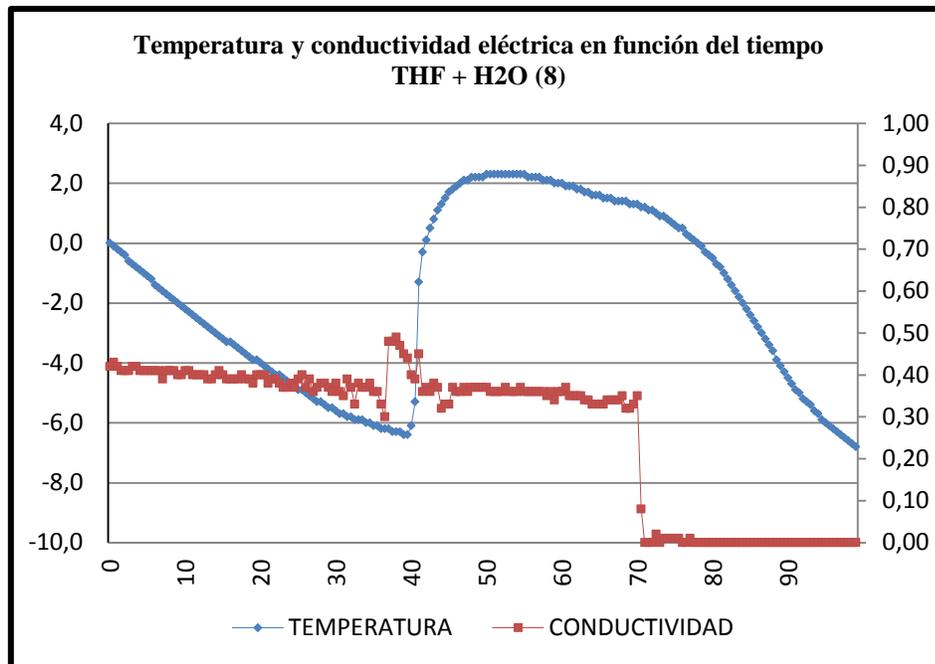


Figura 4. 10: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento 8 de THF y H<sub>2</sub>O.

Para poder establecer un rango de temperatura y tiempo de inducción se compararon las gráficas de temperatura en función del tiempo de los 9 experimentos realizados.

Como se puede observar en la Figura 4.11, el comportamiento de la temperatura en función del tiempo de los nueve (9) experimento realizados es similar, ya que todos evidencian una disminución de la temperatura hasta el momento de la nucleación, donde la temperatura aumenta debido a que el proceso exotérmico, y luego se presenta una disminución de la temperatura nuevamente. Como se mencionó anteriormente en algunos casos existe un segundo aumento de temperatura, en el momento de la cristalización.

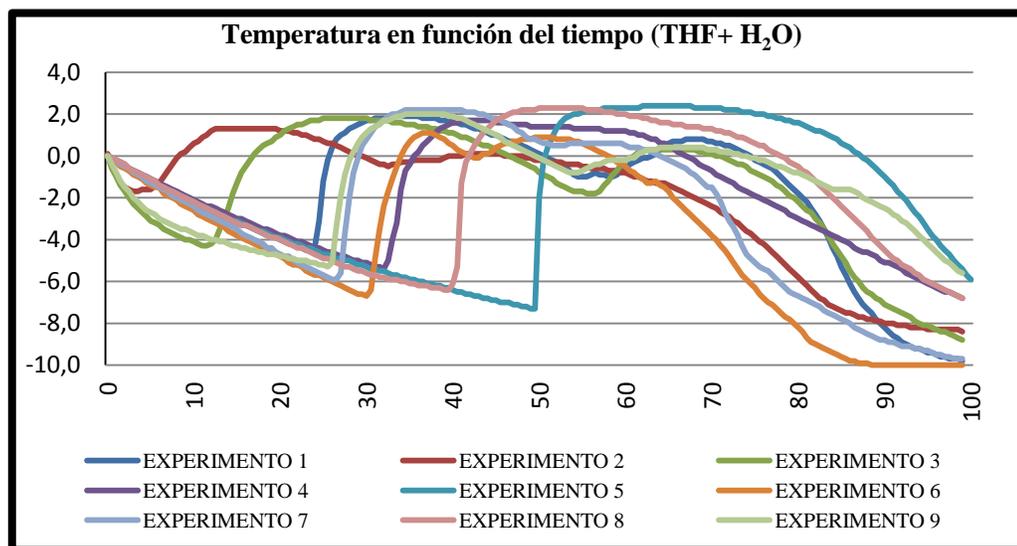


Figura 4. 11: Temperatura en función del tiempo de los nueve (9) experimento de THF+H<sub>2</sub>O.

### 4.3. EVALUAR LOS INHIBIDORES CONVENCIONALES.

Para evaluar los inhibidores convencionales, metanol, etanol y etilenglicol, se realizaron los experimentos de THF+H<sub>2</sub>O 30:70 v/v y se agregó 25% v/v del uno inhibidor convencional, esto debido a que dichas sustancias son los inhibidores comerciales más utilizados en la industria petrolera y de gas. Para estos experimentos se utilizó el mismo equipo descrito en la determinación de las condiciones de temperatura y tiempo a las cuales se forma el hidrato, como se muestra en la Figura 4.12.

El procedimiento seguido en cada uno de los casos consistió en los siguientes pasos, los cuales se muestran en la Figura 4.12:

- Encender el enfriador y poner a circular la solución de etilenglicol y agua.
- Calcular el volumen de THF y H<sub>2</sub>O que se debía añadir en el vaso, tomando en cuenta que la relación era 30/70 v/v y la concentración del 25% del inhibidor a evaluar.
- Esperar que la temperatura del enfriador llegara a -10°C
- Añadir la solución de THF, H<sub>2</sub>O y el inhibidor en el vaso precipitado.
- Esperar a que la temperatura de la solución llegara a 0°C para comenzar a tomar nota de los datos de temperatura y conductividad eléctrica.
- Tomar los datos de temperatura y conductividad cada 0,5 minutos, en el conductímetro.
- Tomar los datos hasta que la temperatura llegara a -10°C o la conductividad eléctrica fuera 0,00μS

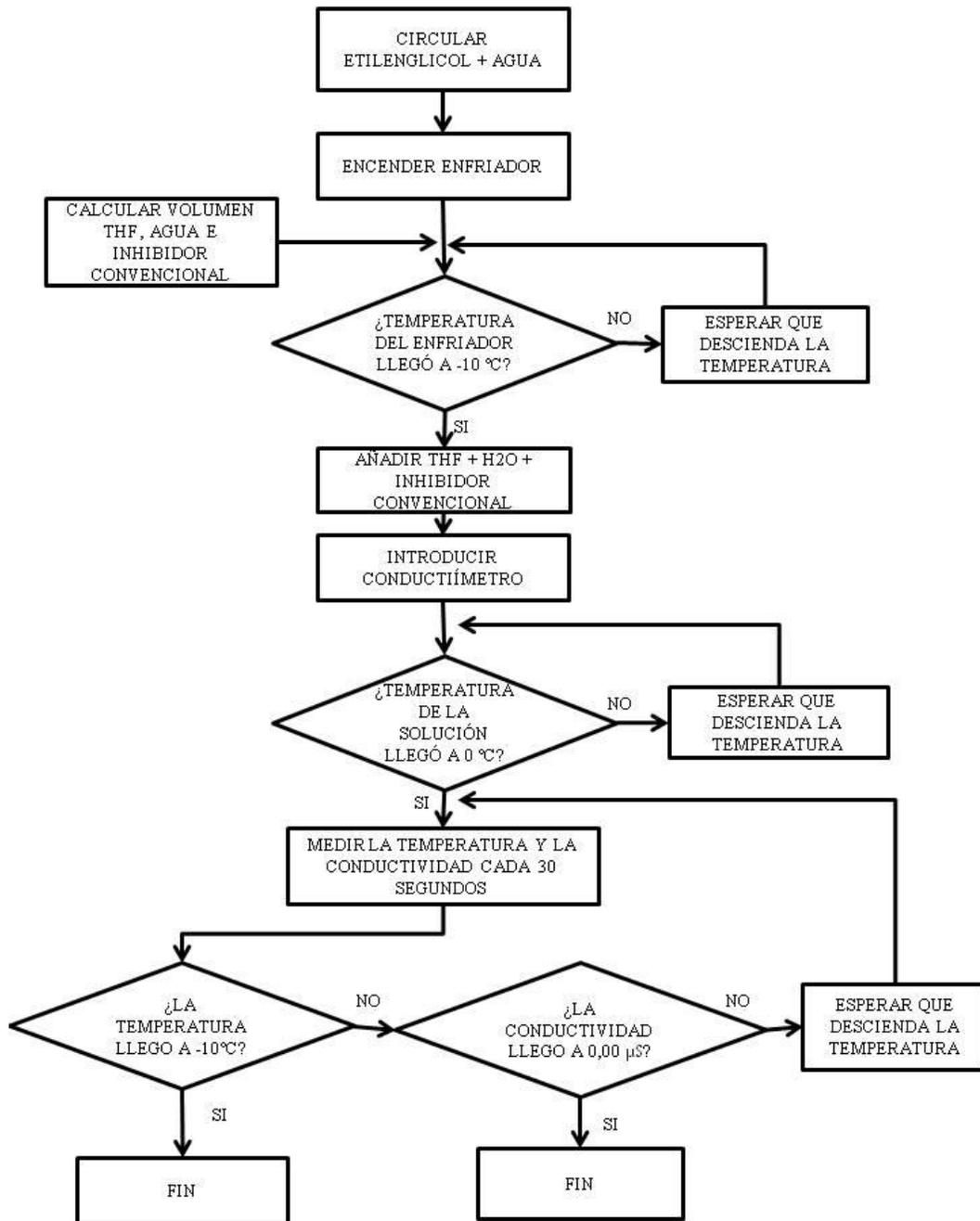


Figura 4. 12: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF, H<sub>2</sub>O e inhibidor convencional.

Para poder evaluar de una manera más fácil el comportamiento de cada uno de los inhibidores, se realizaron las gráficas de la temperatura y la conductividad en función

del tiempo para cada uno de los inhibidores convencionales, en la Figura 4.13 se muestra el comportamiento del etanol, en la Figura 4.14, el del metanol y en la 4.15 la del etilenglicol, para los tres (3) casos el comportamiento se rige por el descenso de la temperatura, y un descenso de la conductividad eléctrica, sin que esta última llegue a  $0,00\mu\text{S}$ .

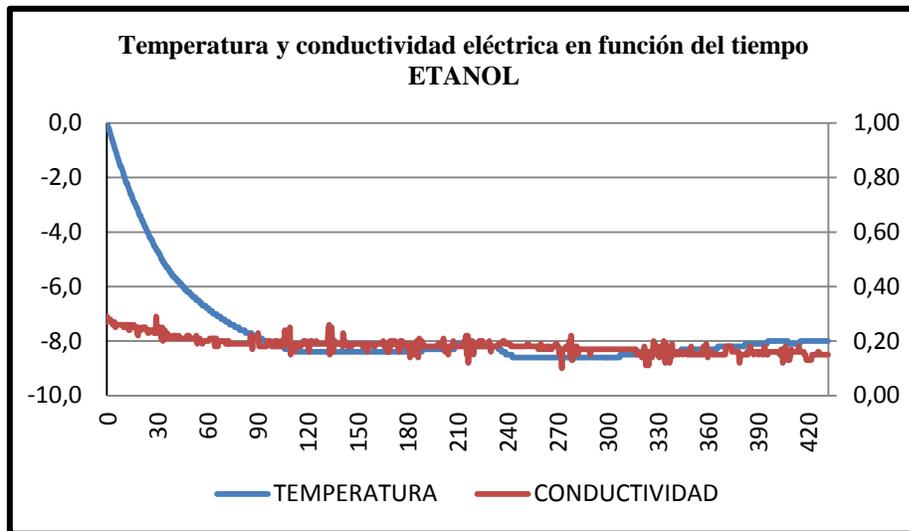


Figura 4. 13: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el etanol.

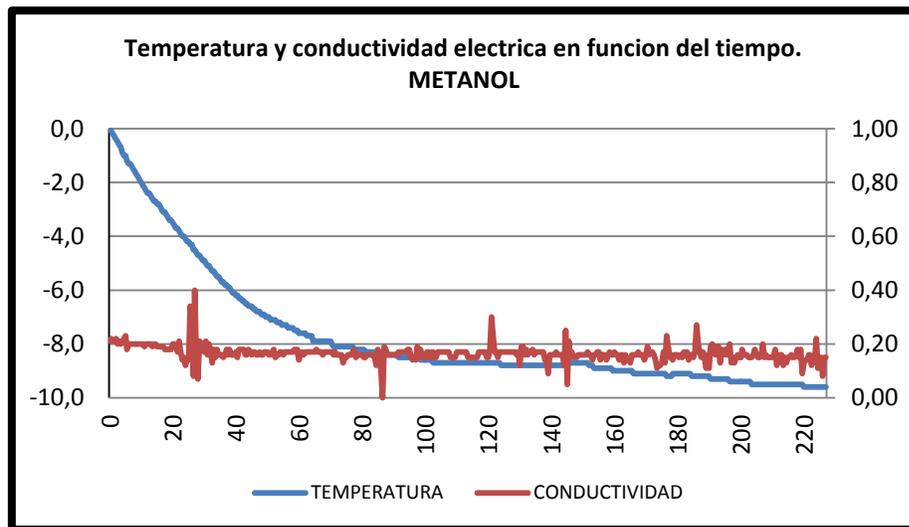


Figura 4. 14: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el metanol.

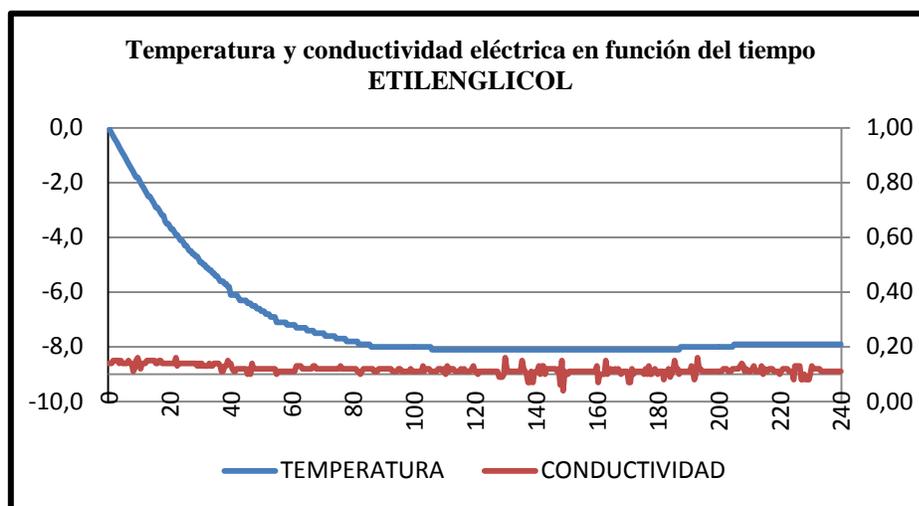


Figura 4. 15: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el etilenglicol.

La manera de evaluar el comportamiento de la solución de THF+H<sub>2</sub>O en presencia de los inhibidores convencionales es realizar y analizar la gráfica de temperatura en función de tiempo para los 3 inhibidores a evaluar, esto se muestra en la Figura 4.16, donde se puede observar que el comportamiento de la temperatura en función del tiempo es similar para los tres (3) inhibidores evaluados.

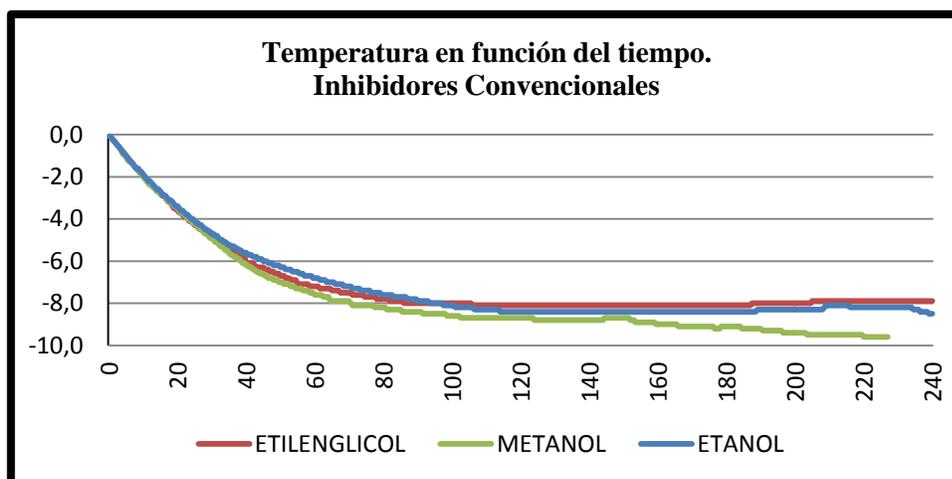


Figura 4. 16: Temperatura en función del tiempo para el etanol, metanol y etilenglicol.

#### **4.4. DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA, TIEMPO Y LA CONCENTRACIÓN A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO EN PRESENCIA PECTINAS.**

En los experimentos subsiguientes se procedió a añadir concentraciones de pectina que varían entre 5% y 15% v/v y se tomarán los datos de temperatura y conductividad eléctrica durante el tiempo hasta que la mezcla de agua y THF llegue a una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  o la conductividad caiga hasta  $0,00\mu\text{S}$ . Este experimento se realizó con cada una de las pectinas a evaluar, extracto de mango y de parchita. El procedimiento seguido en cada uno de los casos consistió en los siguientes pasos, los cuales se muestran en la Figura 4.17:

- Encender el enfriador y poner a circular la solución de etilenglicol y agua.
- Calcular el volumen de THF y  $\text{H}_2\text{O}$  que se debía añadir en el vaso, tomando en cuenta que la relación era 30/70 v/v y la concentración de pectina en cada caso.
- Esperar que la temperatura del enfriador llegara a  $-10^{\circ}\text{C}$
- Añadir la solución de THF,  $\text{H}_2\text{O}$  y pectina en el vaso precipitado.
- Esperar a que la temperatura de la solución llegara a  $0^{\circ}\text{C}$  para comenzar a tomar nota de los datos de temperatura y conductividad eléctrica.
- Tomar los datos de temperatura y conductividad cada 0,5 minutos, en el conductímetro.
- Tomar los datos hasta que la temperatura llegara a  $-10^{\circ}\text{C}$  o la conductividad eléctrica fuera  $0,00\mu\text{S}$

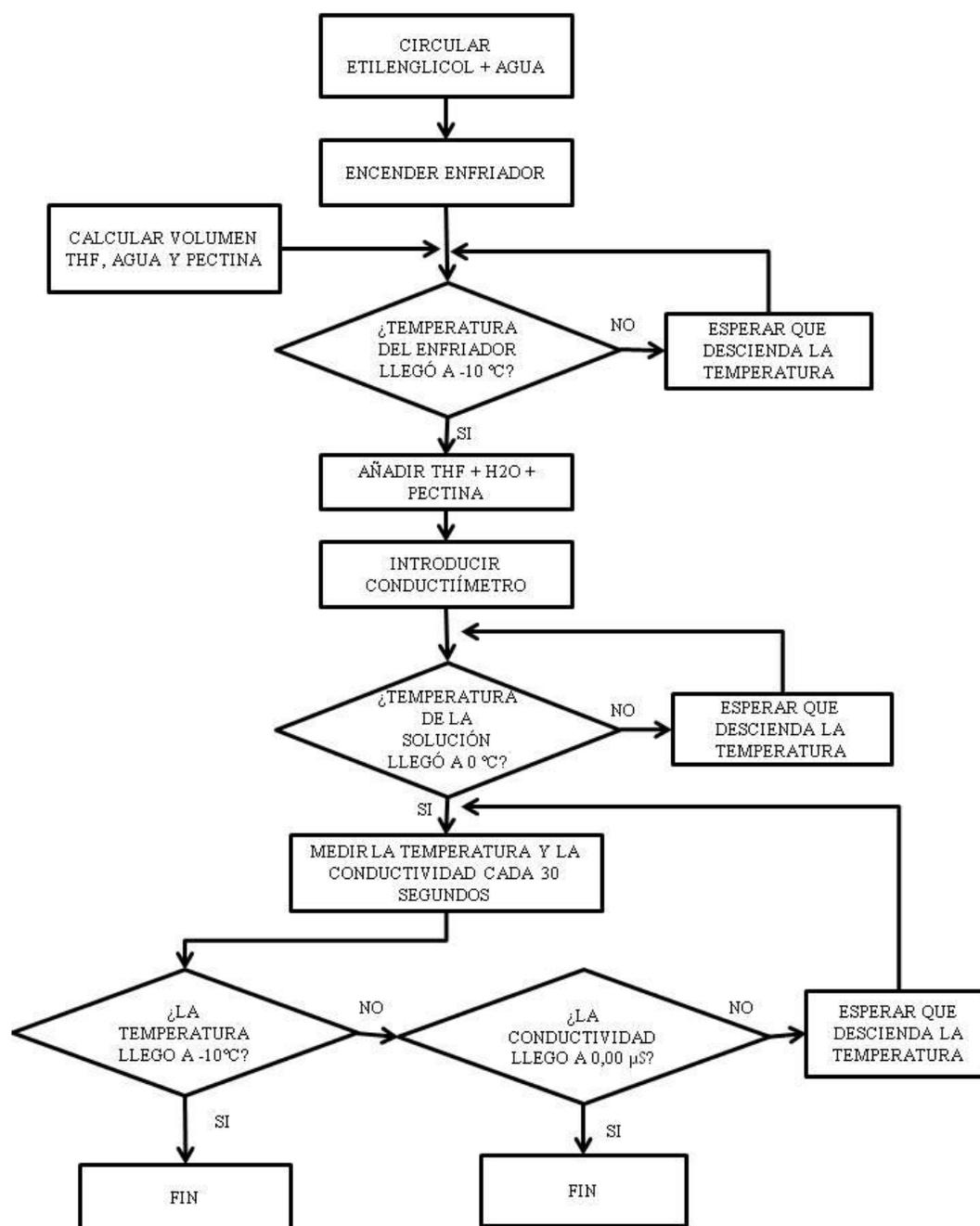


Figura 4. 17: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF, H<sub>2</sub>O y pectina. Para poder determinar las condiciones de temperatura y tiempo, y la concentración de pectina a la cual se forma el hidrato se realizaron repeticiones con cada una de las

concentraciones de las pectinas, en la Tabla 4.1 se muestra la cantidad de veces que se repitieron los experimentos para cada una de las concentraciones de las pectinas..

Tabla 4. 1: Experimentos con pectinas, concentración y repeticiones realizadas.

<b>PECTINA</b>	<b>CONCENTRACIÓN</b>	<b>Nº EXPERIMENTOS</b>
<b>MANGO</b>	5%	3
	10%	3
	15%	2
<b>PARCHITA</b>	5%	4
	10%	3
	15%	2

Para poder determinar el tiempo de inducción y la temperatura de formación del hidrato en cada una de las concentraciones de las pectinas, se realizaron las gráficas de temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo, para en este caso poder establecer de manera más efectiva las diferentes etapas que se presentan en la formación de hidratos, en la Figura 4.18 se puede observar el comportamiento de la temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para uno de los experimentos realizados con el extracto de mango al 5%.

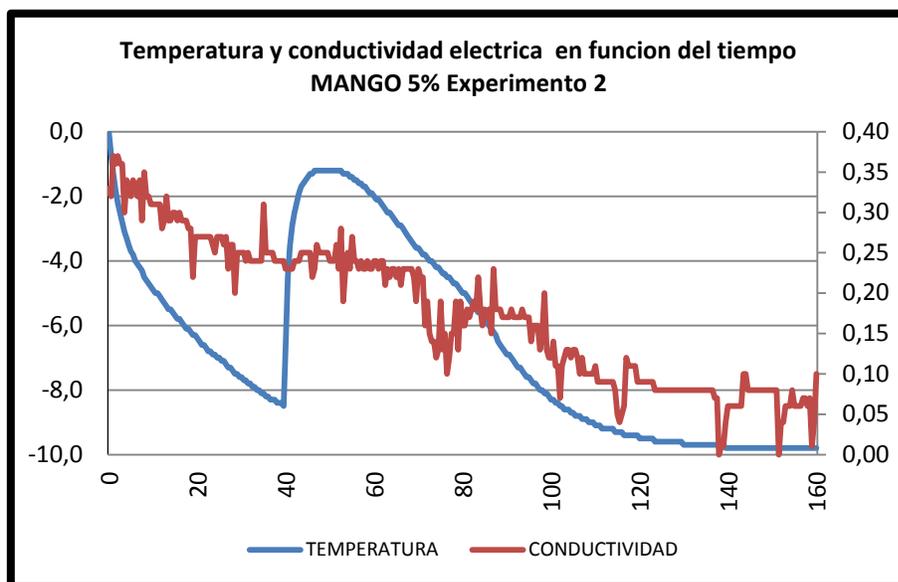


Figura 4. 18: Temperatura y conductividad en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de mango 5%.

Dicho procedimiento fue realizado para cada una de las concentraciones de las dos (2) pectinas estudiadas, extracto de mango y extracto de parchita. En la Figura 4.19 se puede observar el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica en función del tiempo para la pectina extraída del mango con una concentración del 10% en la solución de THF y H<sub>2</sub>O y en la Figura 4.20, con una concentración de 15% de extracto de mango.

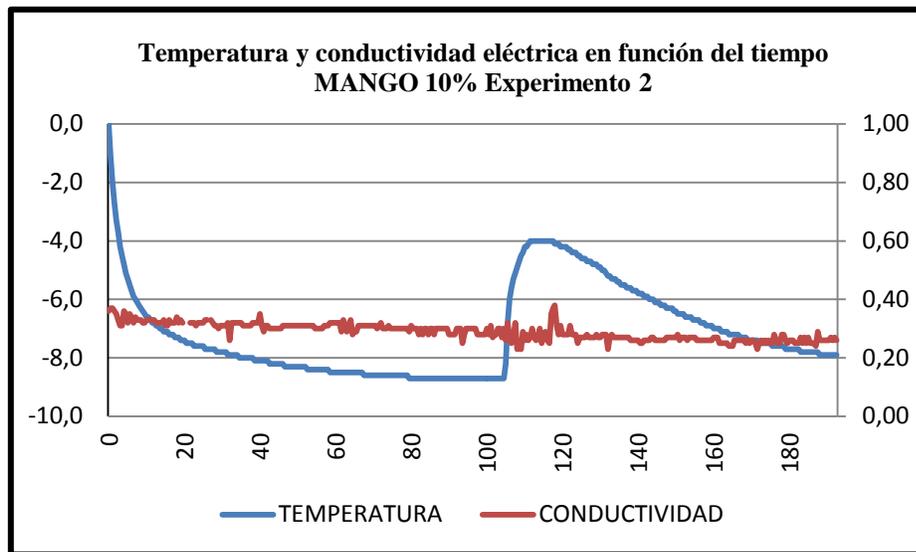


Figura 4. 19: Temperatura y conductividad en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de mango 10%

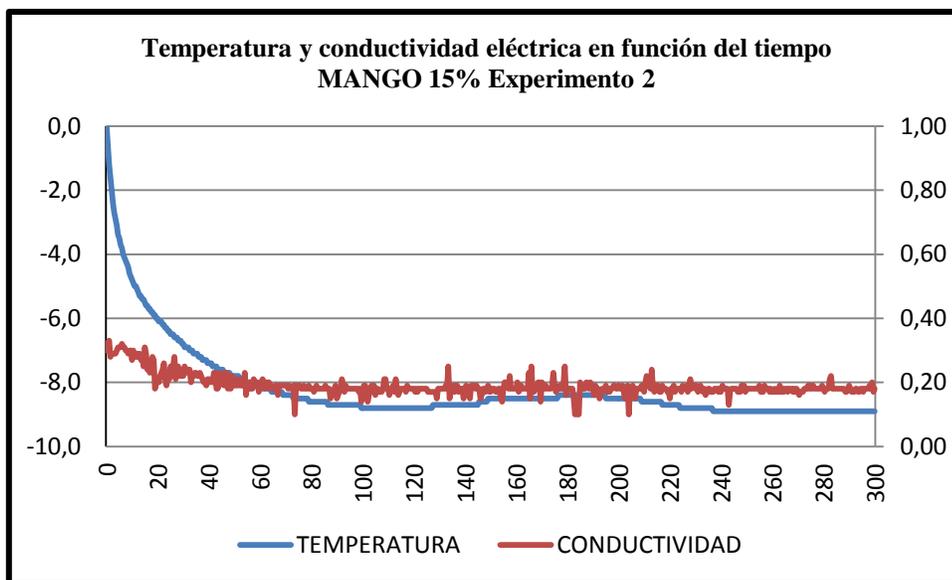


Figura 4. 20: Temperatura y conductividad en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de mango 15%.

En cuanto a la pectina extraída de la parchita, el procedimiento fue el mismo que para el extracto de mango, las concentraciones evaluadas en los experimentos con parchita fueron 5%, 10% y 15% y en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23, se muestra el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica en función del tiempo a las diferentes concentraciones respectivamente.

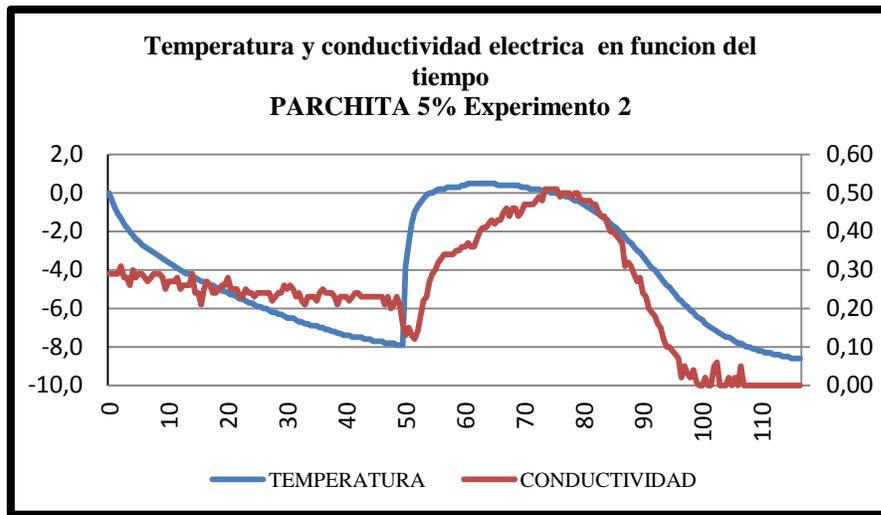


Figura 4. 21: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de parchita 5%

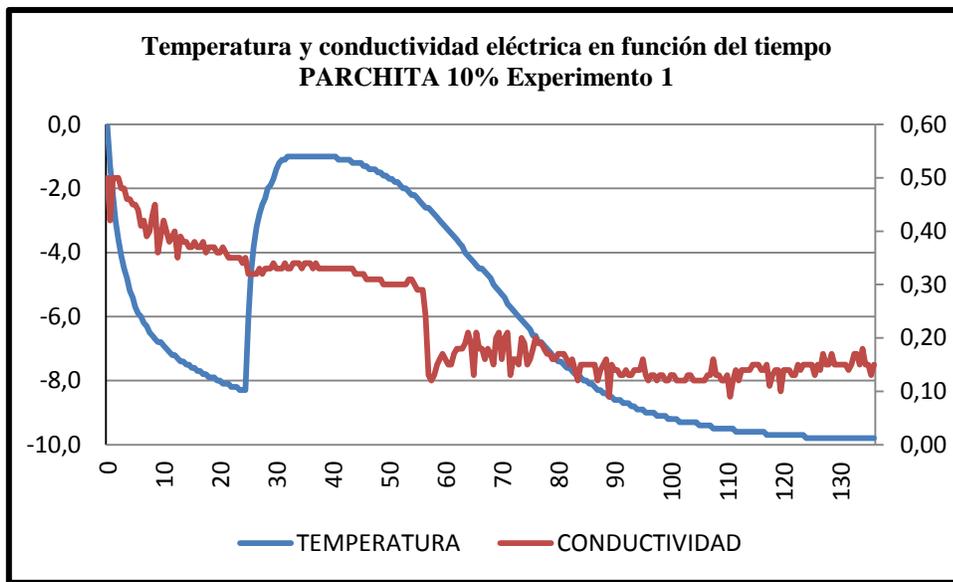


Figura 4. 22: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 1 de extracto de parchita 10%

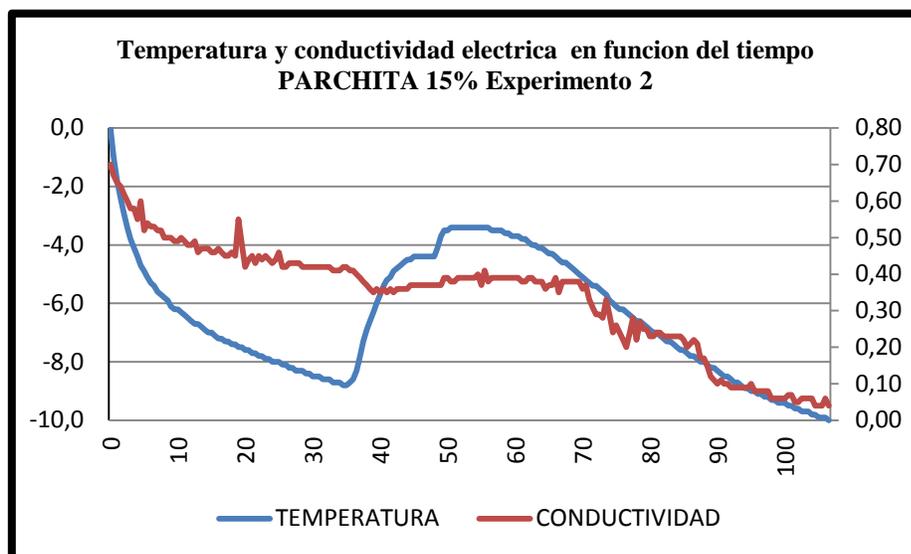


Figura 4. 23: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento 2 de extracto de parchita 15%

#### 4.5. EVALUAR EL PODER INHIBIDOR DE CADA UNA DE LAS PECTINAS.

Se procedió a identificar la pectina que posee el mayor poder inhibidor y la concentración óptima de la misma, tomando en cuenta el tiempo y la temperatura de formación del hidrato. Para ello se evaluó cada una de las gráficas de los diferentes experimentos realizados para cada concentración de pectina agregada a la solución de THF y H<sub>2</sub>O, de tal manera de poder evaluar si se formó o no el hidrato y en caso de que sí se formara establecer un rango de tiempo de inducción y temperatura de formación. Para establecer dicho rango se realizaron las gráficas de temperatura en función del tiempo de los experimentos realizados a las diferentes concentraciones, en la Figura 4.24 se puede observar que el comportamiento de la temperatura en función del tiempo para la pectina extraída del mango, con una concentración de 5% es el mismo para los tres (3) experimentos realizados.

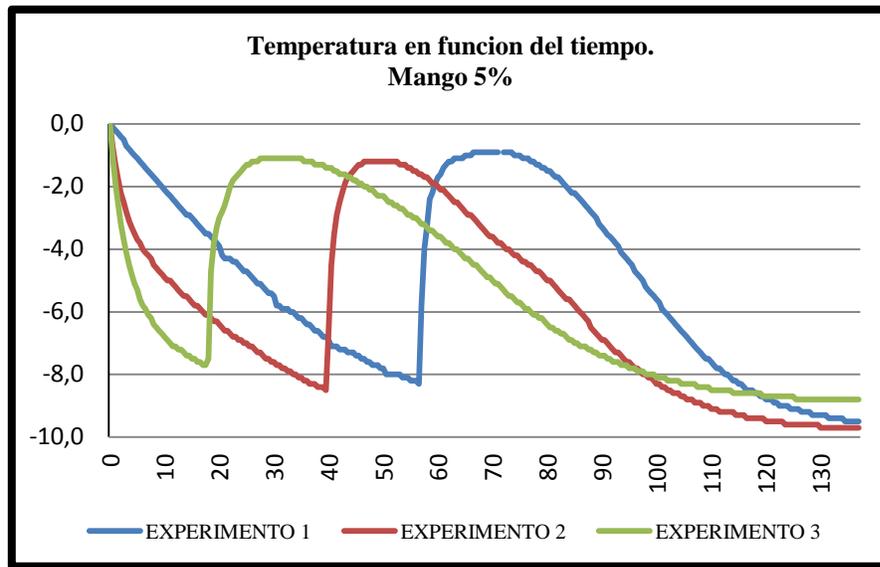


Figura 4. 24: Temperatura en función del tiempo para los 3 experimento de pectina de mango, concentración 5%

Para las concentraciones de 10% y 15% de extracto de mango y para el extracto de parchita (5%, 10% y 15) se procedió de igual manera a realizar las gráficas de la temperatura en función del tiempo de los experimentos realizados para cada concentración.

### 1.6 EVALUAR EL PODER INHIBIDOR DEL ETANOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

Dado que las pectinas extraídas del mango y de la parchita están diluidas en etanol, se realizaron los experimentos al 5%, 10%, 15% y 20% v/v esto para poder evaluar si el efecto inhibidor de las pectinas era en efecto por si misma o por el contrario el efecto inhibidor lo generaba el etanol.

Para este caso los pasos seguidos para lograr evaluar el poder inhibidor del etanol a concentraciones menores del 25% v/v son los siguientes y se muestran en la Figura 4.25:

- Encender el enfriador y poner a circular la solución de etilenglicol y agua.

- Calcular el volumen de THF, H<sub>2</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O que se debía añadir en el vaso, tomando en cuenta que la relación era 30/70 v/v y la concentración de pectina en cada caso.
- Esperar que la temperatura del enfriador llegara a -10°C
- Añadir la solución de THF, H<sub>2</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O en el vaso precipitado.
- Esperar a que la temperatura de la solución llegara a 0°C para comenzar a tomar nota de los datos de temperatura y conductividad eléctrica.
- Tomar los datos de temperatura y conductividad cada 0,5 minutos, en el conductímetro.
- Tomar los datos hasta que la temperatura llegara a -10°C o la conductividad eléctrica fuera 0,00μS

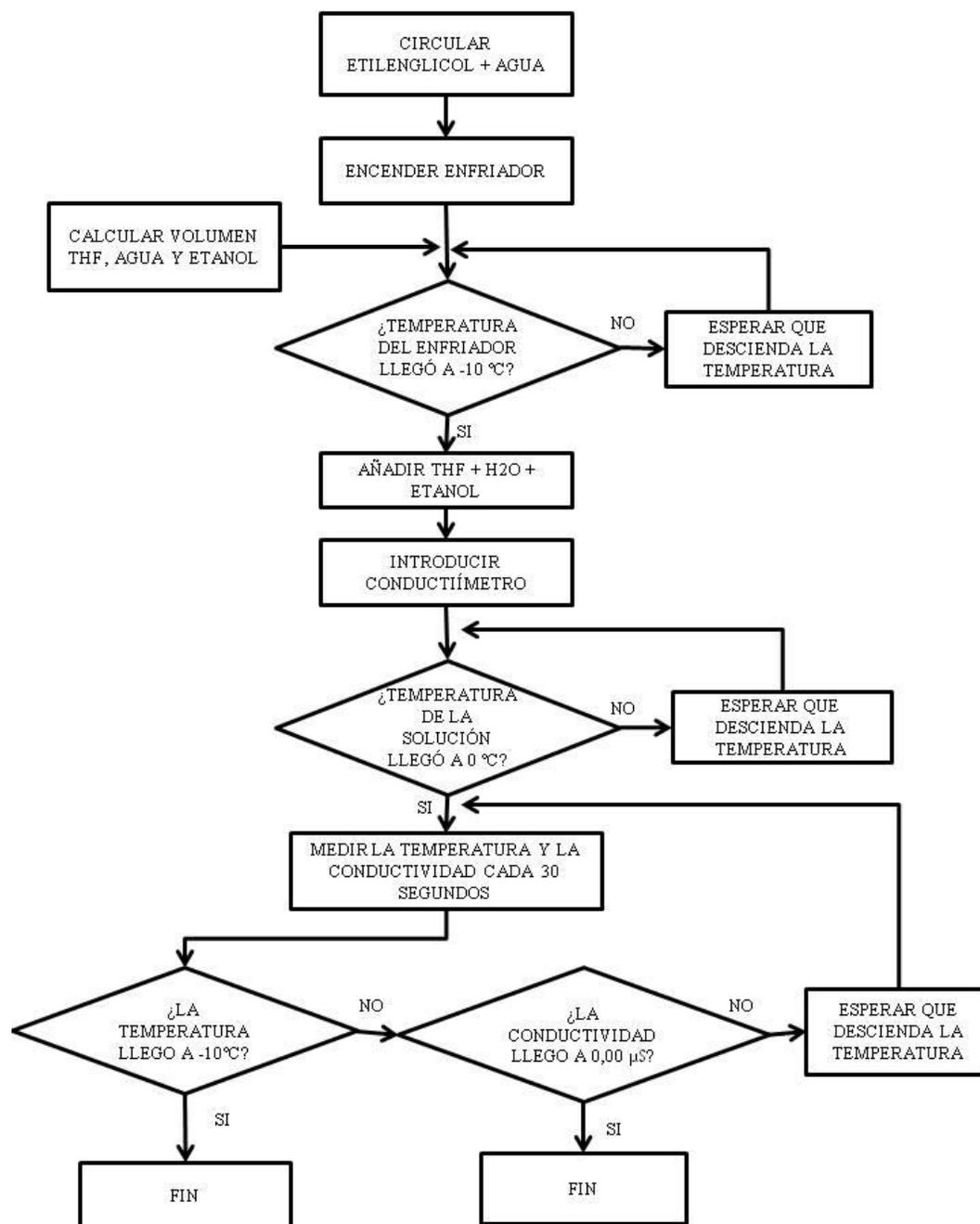


Figura 4. 25: Diagrama del proceso empleado para los experimentos de THF, H<sub>2</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Con el fin de verificar la formación de hidratos agregando diferentes concentraciones de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O a la solución de THF +H<sub>2</sub>O, se realizaron las gráficas de temperatura y conductividad en función del tiempo como se muestra en la Figura 4.26 para la

concentración de 5%. El mismo procedimiento fue realizado para las concentraciones de 10%, 15% y 20% de  $C_2H_6O$ .

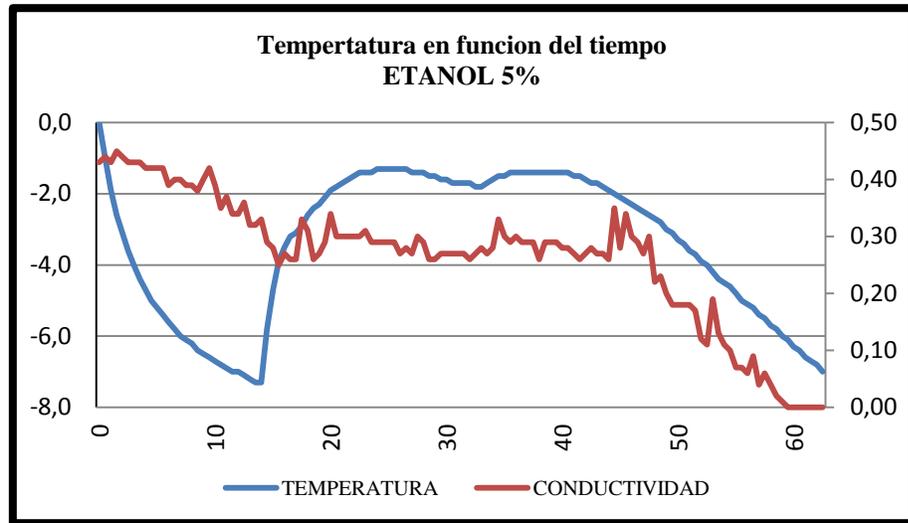


Figura 4. 26: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el etanol 5%.

## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### **5.1 DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO.**

En primer lugar es importante analizar las gráficas realizadas de la temperatura y conductividad en función del tiempo para cada uno de los experimentos realizados con THF+H<sub>2</sub>O, en ella podemos inferir la formación de hidratos.

En la Figura 5.1 se puede observar que la temperatura desciende hasta -4,5°C transcurrido un tiempo de 23,5 minutos (tiempo de inducción), en ese punto se comienzan a formar los núcleos, momento en el que aumenta la temperatura hasta 1,9°C transcurridos 12,5 minutos; luego la temperatura disminuye nuevamente hasta alcanzar los -0,9°C, en ese momento comienza la cristalización, donde los cristales se ordenan y aglomeran, existe un aumento de temperatura por este proceso, dado que es exotérmico, alcanzando una temperatura de 0,8°C, para ese momento transcurrieron 66,5 minutos. Paralelamente, podemos observar que en el momento de la nucleación la conductividad disminuye a 0,00μS, momento en el cual se solidificó el hidrato, y no permite el flujo de corriente eléctrica. Finalmente la temperatura de la solución disminuye progresivamente.

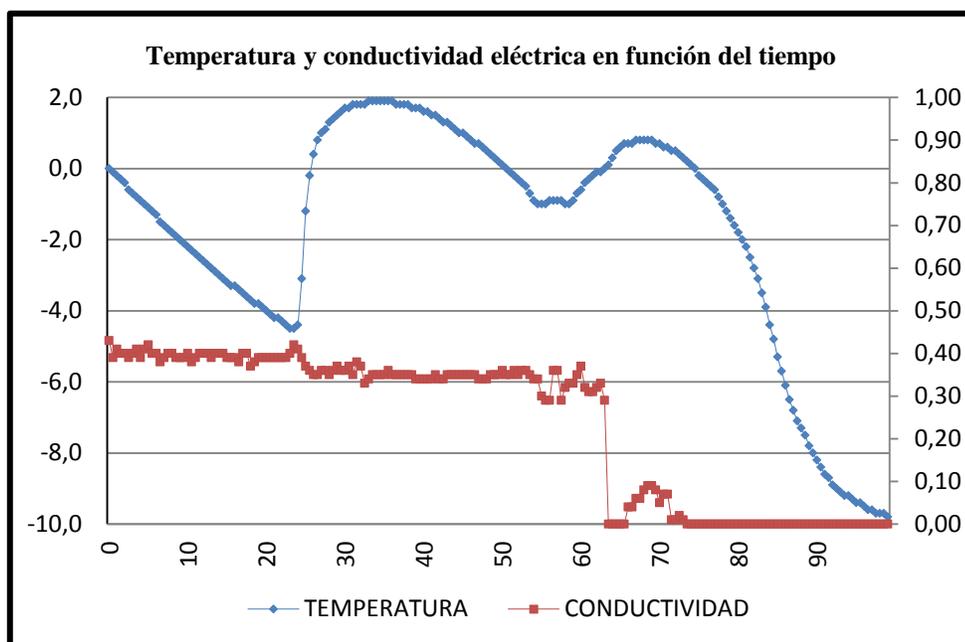


Figura 5. 1: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el primer experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

Para el segundo experimento, se muestra en la Figura 5.2 el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica en función del tiempo, en la misma se puede observar que existen igualmente dos (2) aumentos, el primero se presentó a los 3,5 minutos, donde la temperatura alcanzó -1,7°C (nucleación); y el segundo a los 32,5 minutos donde la temperatura alcanzó el valor de 0,1°C. Al momento en el que comenzó a disminuir nuevamente la temperatura la conductividad eléctrica presenta una disminución considerable, momento en el que el hidrato se formó totalmente.

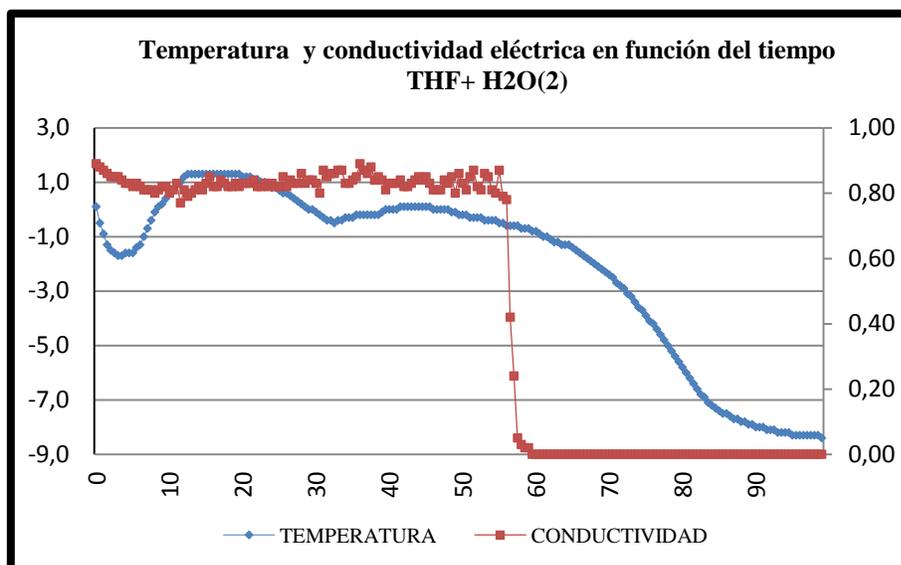


Figura 5. 2: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el segundo experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

Como se puede observar en la Figura 5.3, el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica en función del tiempo para el tercer experimento es similar al mostrado en el primer y segundo experimento realizado con la misma solución. En este caso de igual manera se consolidó el hidrato.

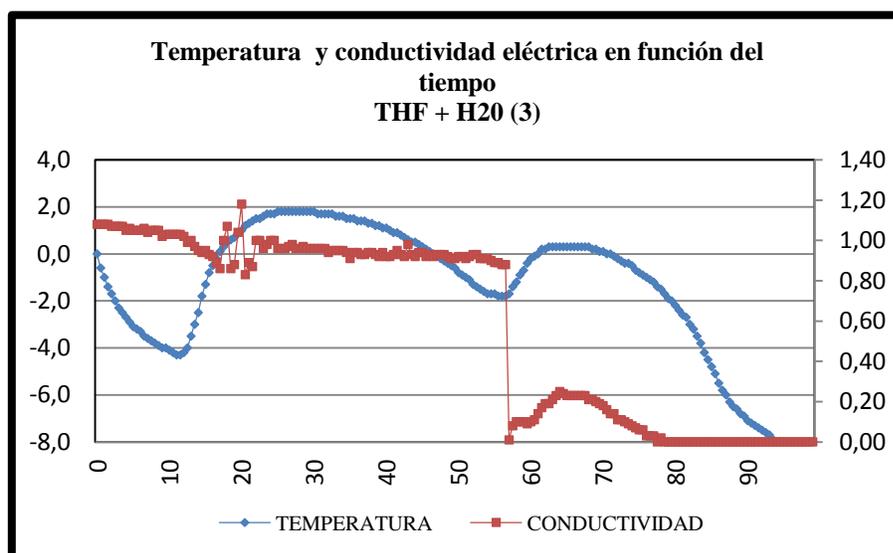


Figura 5. 3: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el tercer experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

Para el cuarto experimento de THF y H<sub>2</sub>O sólo se presentó un aumento de la temperatura, como se puede observar en la Figura 5.4, esto debido a que el proceso de nucleación y cristalización se solaparon, comportamiento que se repitió en el quinto experimento realizado, como se muestra en la Figura 5.5. En ambos casos se formó el hidrato quedando demostrado con el aumento de la temperatura y, posteriormente, la disminución de la conductividad eléctrica a 0,00μS.

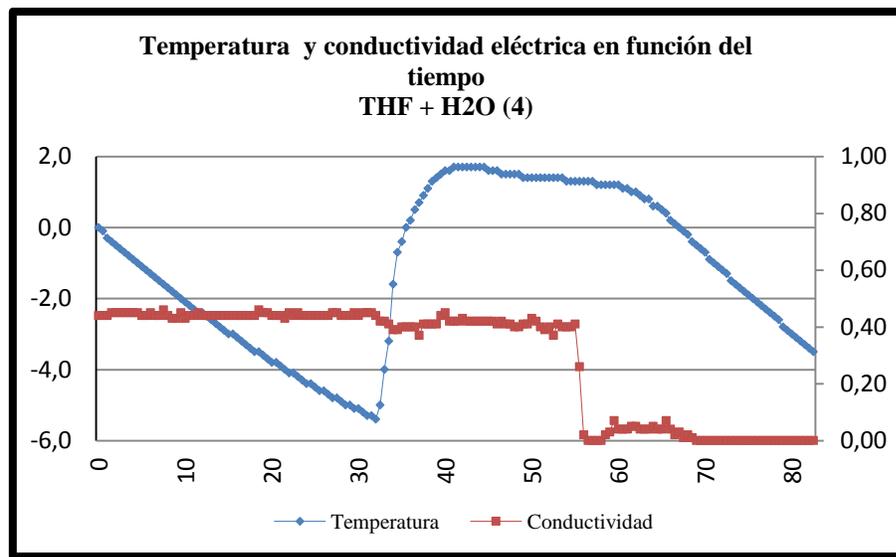


Figura 5. 4: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el cuarto experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

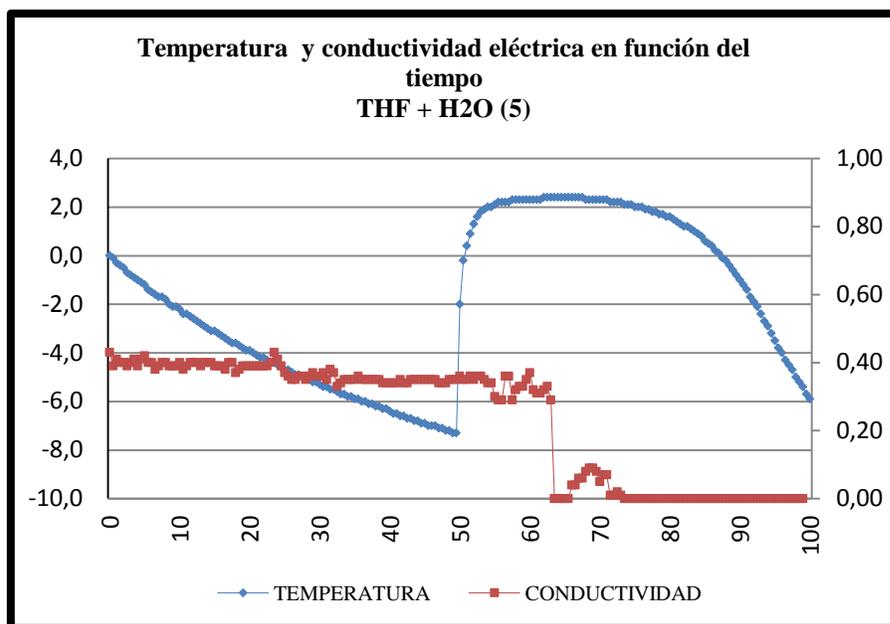


Figura 5. 5: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el quinto experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

En la Figura 5.6 se puede observar cómo se presenta un segundo aumento de la temperatura, el mismo siendo muy cercano al primero, tanto en tiempo como en temperatura, dicho comportamiento es para el sexto experimento. De igual manera se forma el hidrato y existen las dos etapas de formación bien definidas.

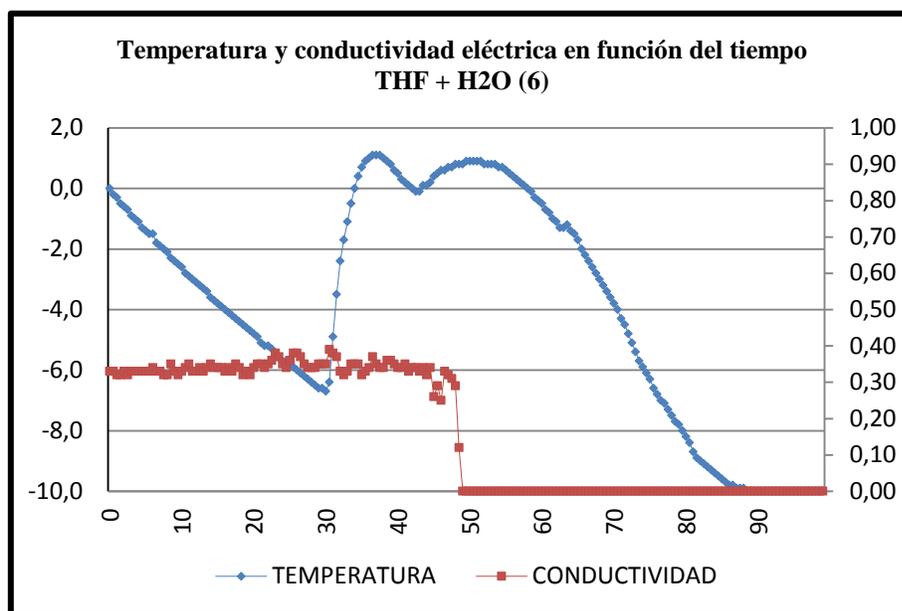


Figura 5. 6: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el sexto experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

De igual manera se muestra en las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9 el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica en función del tiempo para el séptimo, octavo y noveno experimento, respectivamente. En los tres (3) casos se puede observar la formación del hidrato, en principio con el aumento de la temperatura y finalmente con la disminución de la conductividad eléctrica, a su valor más pequeño, 0,00μS.

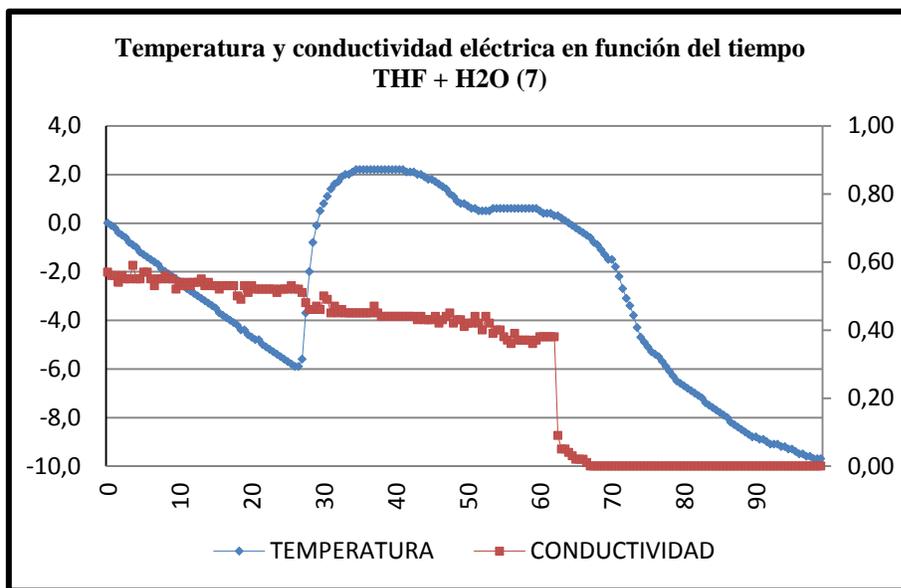


Figura 5. 7: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el séptimo experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

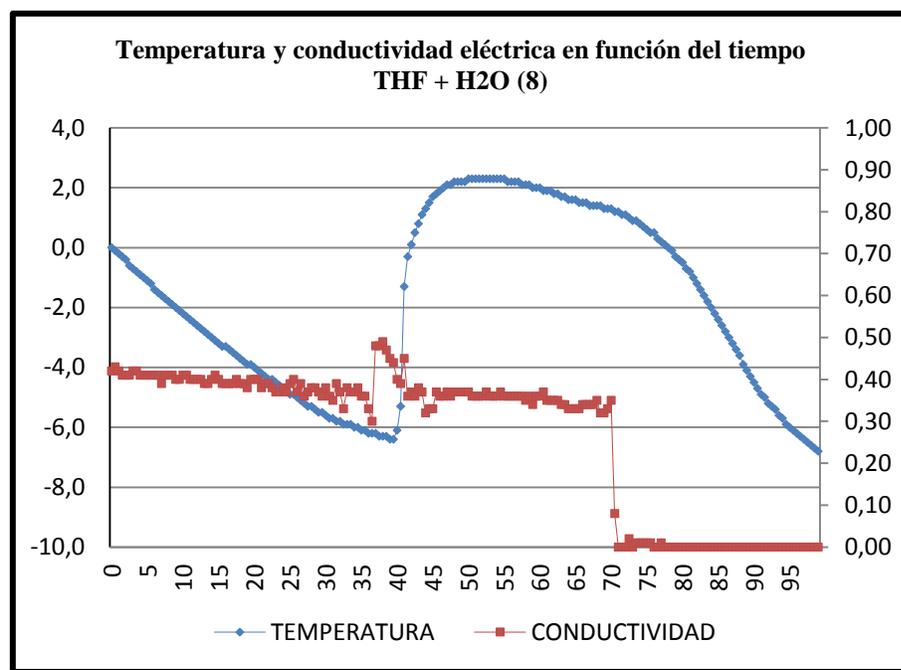


Figura 5. 8: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el octavo experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O

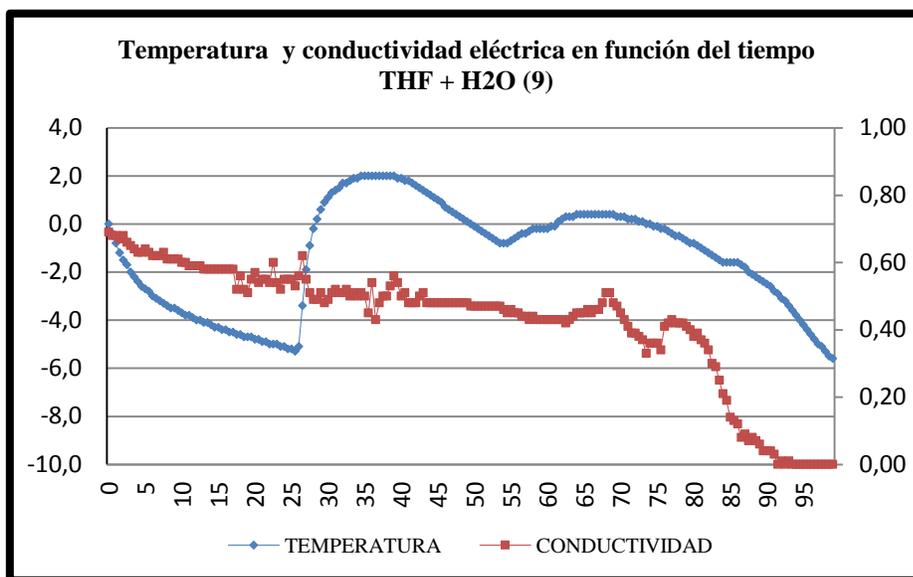


Figura 5. 9: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo para el noveno experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

Para poder establecer un rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidrato se realizó la gráfica de la temperatura en función del tiempo para todos los experimentos realizados. Como se puede observar en la Figura 5.10, todas y cada una de las representaciones de la temperatura en función del tiempo presenta el mismo comportamiento; sin embargo, se observa que el experimento 2 y el experimento 5 se encuentran fuera del rango, razón por la cual se descarta, para que el rango de temperatura sea el más representativo.

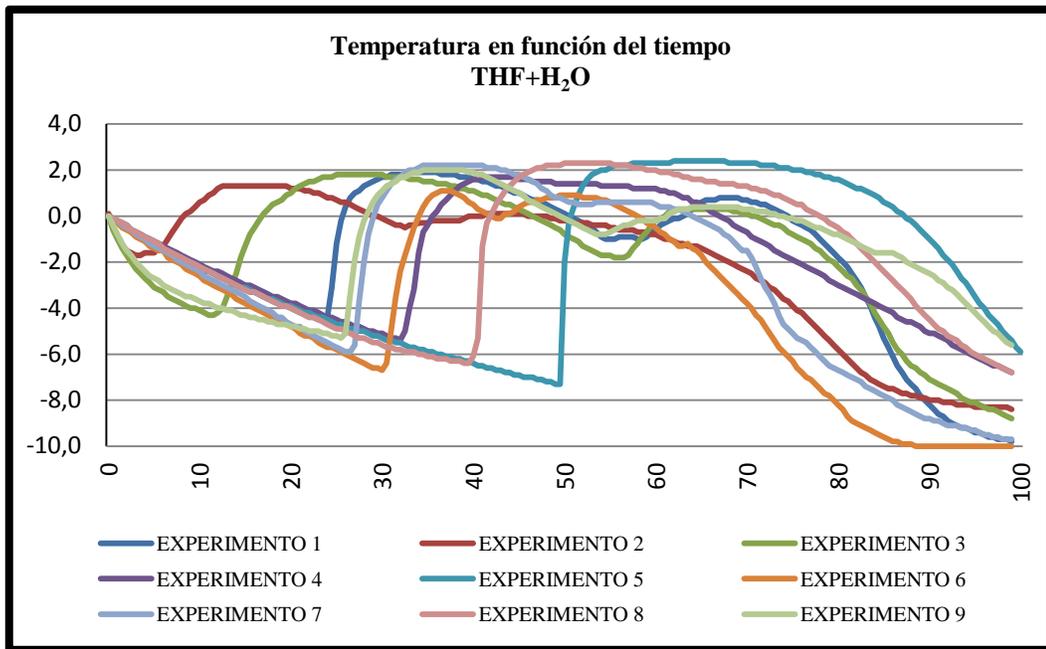


Figura 5. 10: Temperatura en función del tiempo de los experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de tiempo de inducción y temperatura de formación para cada uno de los experimentos realizados, como se puede observar el tiempo de inducción y la temperatura de formación de hidrato para el segundo experimento están muy por debajo en relación con el resto de los experimentos, por el contrario para el quinto experimento, son relativamente mayores al resto de los experimentos.

Tabla 5. 1: Tiempo de inducción y temperatura de formación de hidrato para los nueve (9) experimentos realizados.

<b>Experimento</b>	<b>TIEMPO DE INDUCCIÓN (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>1</b>	23,5	-4,5
<b>2</b>	3,5	-1,7
<b>3</b>	11,5	-4,3
<b>4</b>	32,0	-5,4
<b>5</b>	49,5	-7,3
<b>6</b>	30,0	-6,7
<b>7</b>	26,5	-5,9
<b>8</b>	39,5	-6,4
<b>9</b>	25,5	-5,3

Descartando, entonces, el segundo y quinto experimento, el rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para mezcla de THF yH<sub>2</sub>O se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5. 2: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H<sub>2</sub>O.

	<b>RANGO</b>
<b>Tiempo de inducción</b>	[11,5 A 39,5] min
<b>Temperatura de formación</b>	[-4,3 A -6,7] °C

## 5.2 EVALUAR LOS INHIBIDORES CONVENCIONALES.

Para poder evaluar el poder inhibidor de las pectinas es importante evaluar el comportamiento de la temperatura y a conductividad de la solución en presencia de los inhibidores convencionales, como lo son el etanol, el etilenglicol y el metanol al 25%.

En la Figura 5.11 se muestra el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica para el etanol al 25%, la temperatura muestra un descenso sin mayor modificación y la conductividad eléctrica a pesar de que disminuye el descenso es diminuto.

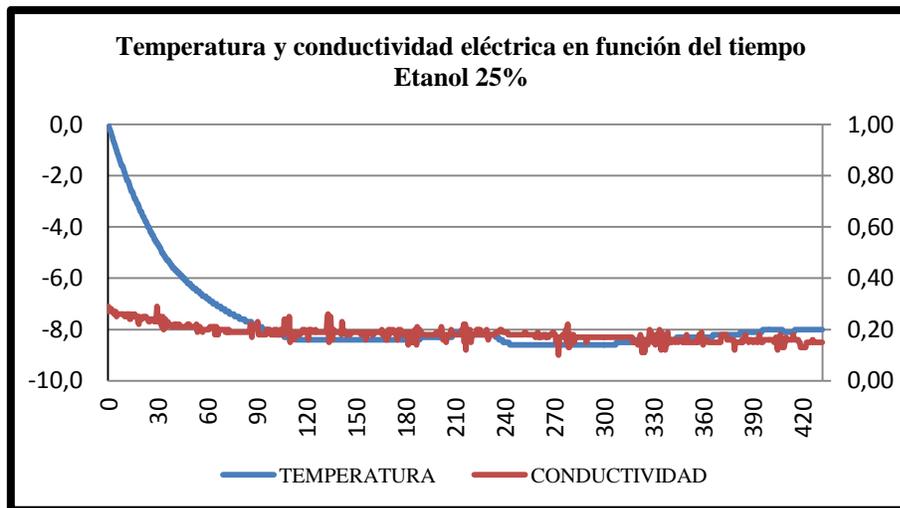


Figura 5. 11: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O en presencia de etanol 25%.

El comportamiento de la temperatura para el etilenglicol, de igual manera, no presenta mayor cambio a lo largo de su descenso, como se muestra en la Figura 5.12. Para el caso del etilenglicol y del etanol la temperatura de la solución se mantiene en un equilibrio durante un tiempo prolongado.

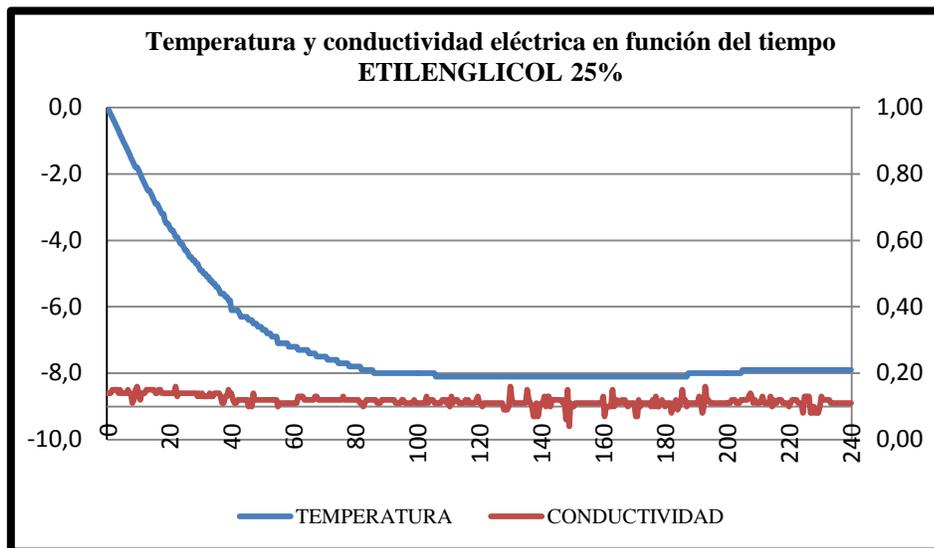


Figura 5. 12: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O en presencia de etilenglicol 25%

Al realizar el experimento con el metanol, la temperatura disminuyó hasta llegar a la temperatura del enfriador, como se muestra en la Figura 5.13. Por otro lado la conductividad eléctrica no muestra mayor variación a pesar de que existe una ligera disminución de la misma.

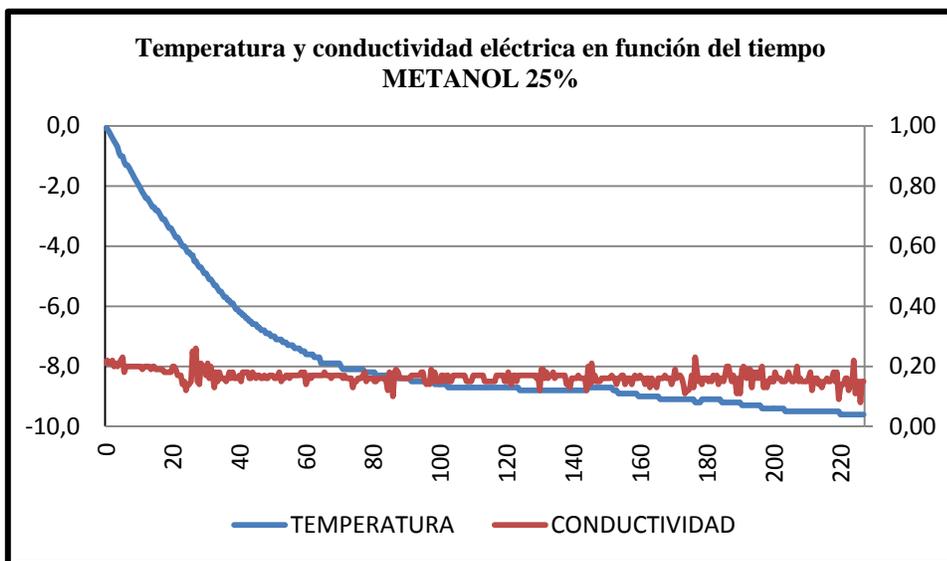


Figura 5. 13: Temperatura y conductividad eléctrica en función del tiempo del experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O en presencia de metanol 25%.

Como se puede observar en la Figura 5.14, no se formó el hidrato dado que no hubo aumento de la temperatura para ninguno de los casos de inhibidor convencional.

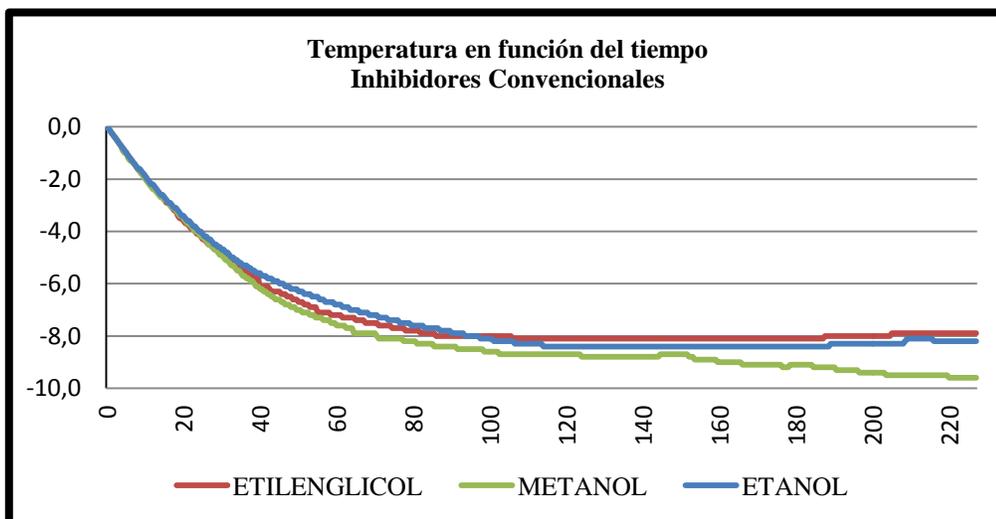


Figura 5. 14: Temperatura en función del tiempo de los experimento realizado con THF y H<sub>2</sub>O en presencia de los tres (3) inhibidores convencionales.

### **5.3 DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA, TIEMPO Y LA CONCENTRACIÓN A LAS CUALES SE FORMA EL HIDRATO EN PRESENCIA PECTINAS.**

Se trabajó con dos (2) pectina, la extraída del mango y de la parchita. Para cada una de ellas se realizaron experimentos con diferentes concentraciones, como se muestra en la Tabla 5.3, realizando repeticiones para verificar el comportamiento de la temperatura y el tiempo de formación de hidratos.

Tabla 5. 3: Experimentos con pectinas, concentraciones y repeticiones realizadas con cada una.

<b>PECTINA</b>	<b>CONCENTRACIÓN</b>	<b>Nº EXPERIMENTOS</b>
<b>MANGO</b>	5%	3
	10%	3
	15%	2
<b>PARCHITA</b>	5%	4
	10%	3
	15%	2

#### **5.3.1 Mango 5%**

Se realizaron tres (3) experimentos con la concentración de 5% de la pectina extraída de mango, como se muestra en la gráfica 5.15, el comportamiento de la temperatura para los 3 casos es similar.

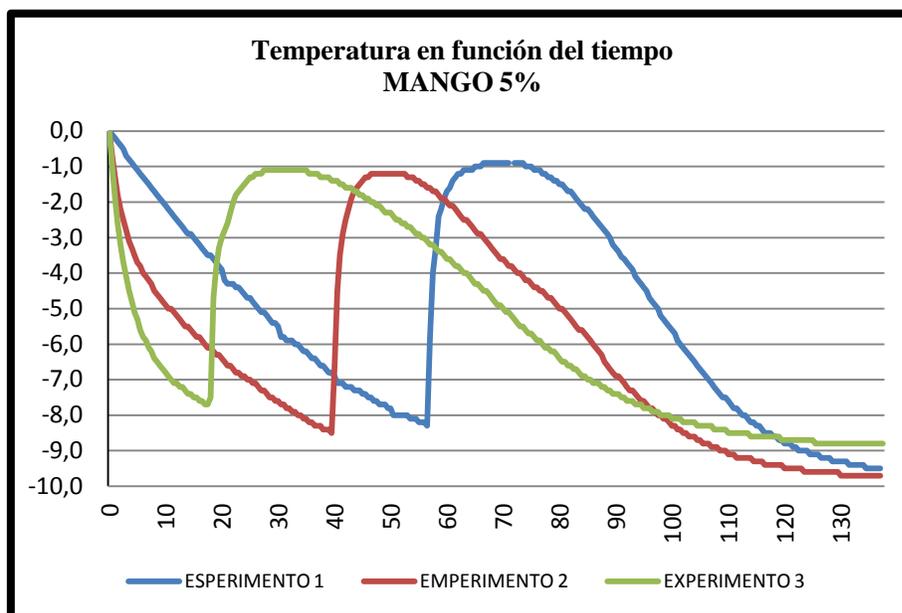


Figura 5. 15: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 5%

Para los tres casos hubo un aumento de temperatura dado a que se formaron los núcleos, visualmente se pudo observar que se formó el hidrato, a pesar de que la conductividad de la solución no llegó a 0,00 $\mu$ S, como se muestra en la Figura 5.16. Esto debido a la conductividad superficial, a pesar de que se formó el hidrato quedó espacio con líquido alrededor del electrodo del conductímetro, lo que permitió la conducción.

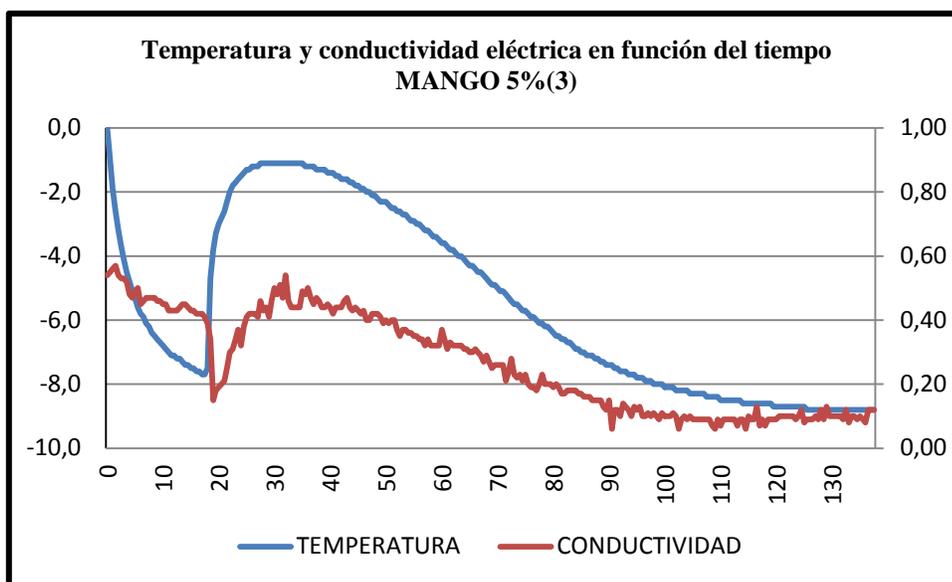


Figura 5. 16: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el tercer experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 5%..

En la Tabla 5.4 se muestra el rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de los hidratos en presencia de la pectina extraída del mango a un concentración de 5%. Se observa que ambos rangos son mayores a los obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de inhibidor.

Tabla 5. 4: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 5%.

	<b>RANGO</b>
<b>Tiempo de inducción</b>	[17,5 A 56,5] min
<b>Temperatura de formación</b>	[-7,7 A -8,5] °C

### 5.3.2 Mango 10%

Se realizaron tres (3) experimentos con la concentración de 10% de la pectina extraída de mango, como se muestra en la gráfica 5.17, el comportamiento de la temperatura para los tres (3) casos es similar.

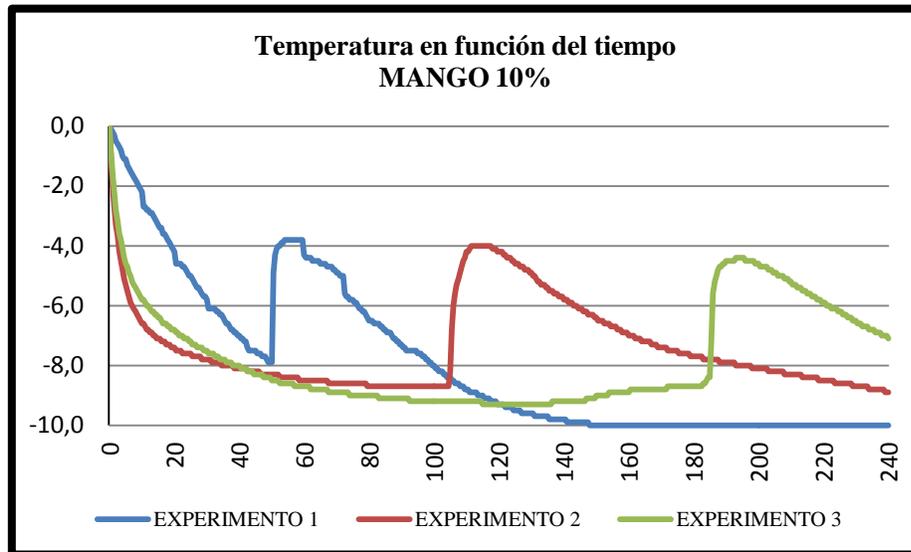


Figura 5. 17: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 10%.

Para los tres casos hubo un aumento de temperatura debido a que se formaron los núcleos, visualmente se pudo observar que se formó el hidrato, a pesar de que la conductividad de la solución no llegó a 0,00 $\mu$ S, como se muestra en la gráfica 5.18, esto debido a la conductividad superficial, a pesar de que se formó el hidrato quedó espacio con líquido alrededor del electrodo del conductímetro, lo que permitió la conducción.

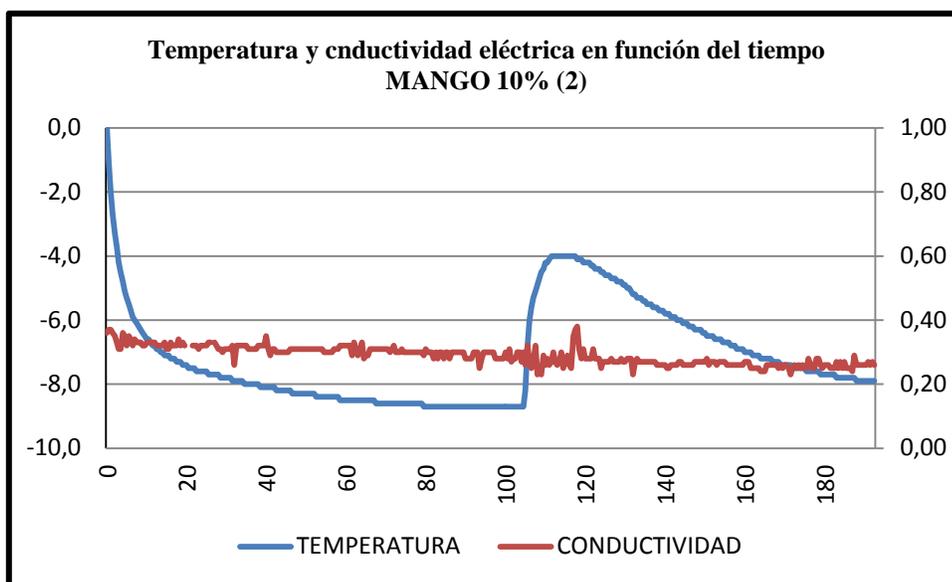


Figura 5. 18: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 10%.

En la Tabla 5.5 se muestra el rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de los hidratos en presencia de la pectina extraída del mango a un concentración de 10%. Se observa que ambos rangos son mayores a los obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de inhibidor y en los experimentos realizados con la pectina extraída del mango al 5%

Tabla 5. 5: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 10%.

	<b>RANGO</b>
<b>Tiempo de inducción</b>	[50,0 A 136,0] min
<b>Temperatura de formación</b>	[-7,9 A -9,3] °C

### 5.3.3 Mango 15%

Se realizaron dos (2) experimentos con la concentración de 15% de la pectina extraída de mango, como se muestra en la Figura 5.19, el comportamiento de la temperatura para los dos (2) casos es similar.

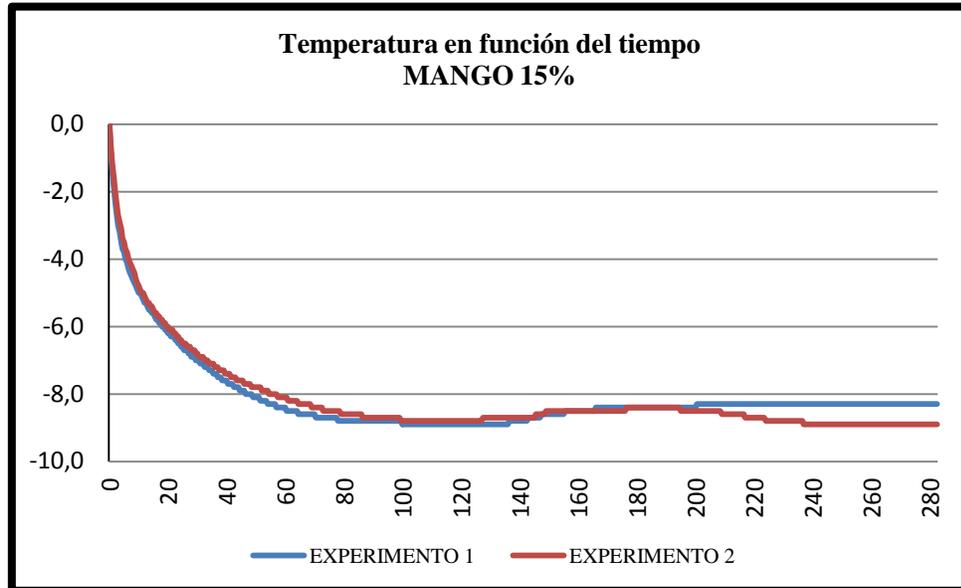


Figura 5. 19: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 15%

Para los dos casos la temperatura disminuyó sin aumentar la temperatura debido a que no se formaron los núcleos, visualmente se pudo observar que no se formó el hidrato, adicionalmente la conductividad eléctrica de la solución no llegó a 0,00 $\mu$ S, como se muestra en la Figura 5.20, esto debido a que la solución se encontró en todo momento es estado líquido.

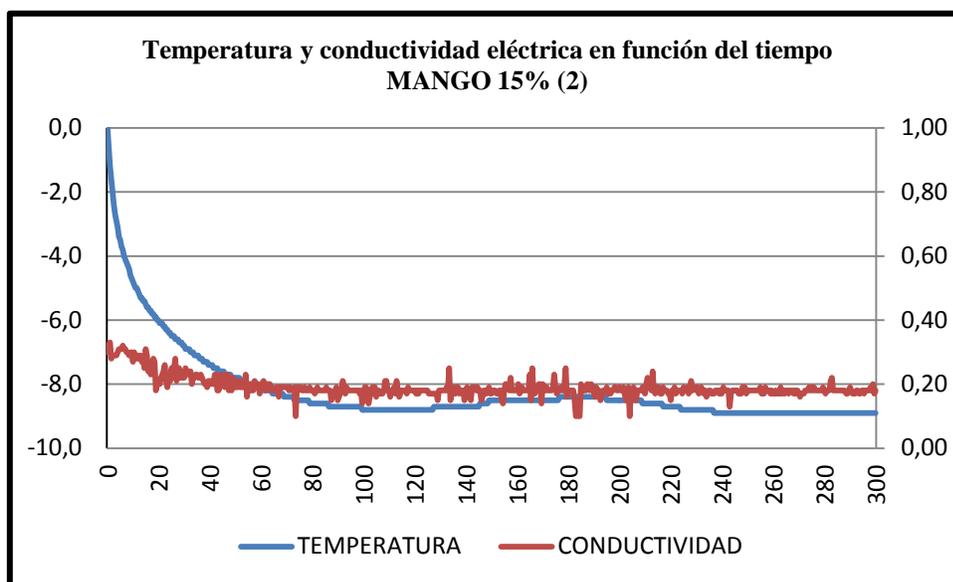


Figura 5. 20: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de mango al 15%

En este caso no se puede establecer un rango de tiempo de inducción y temperatura de formación debido a que no se formó el hidrato y mucho menos los núcleos.

#### 5.3.4 Parchita 5%

Se realizaron cuatro (4) experimentos con la concentración de 5% de la pectina extraída de la parchita, como se muestra en la Figura 5.21, el comportamiento de la temperatura para los cuatro (4) casos es similar.

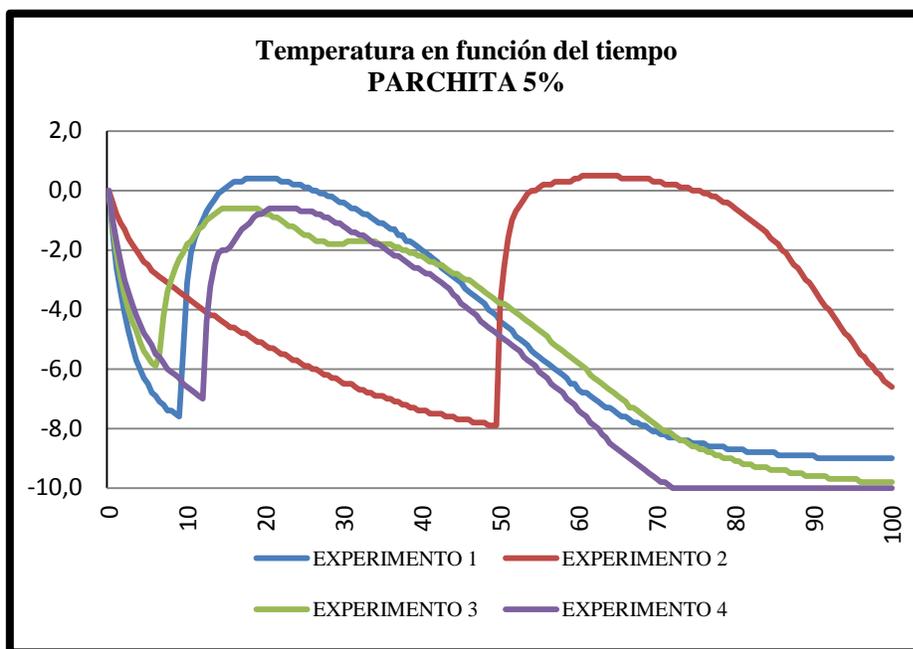


Figura 5. 21: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de parchita al 5%

Como se puede observar en la Figura 5.21, el segundo experimento se encuentra fuera de rango, razón por la cual se realizaron cuatro (4) experimentos. Dicho experimento será descartado para la identificación del rango del tiempo de inducción y temperatura de formación.

Para los cuatro casos hubo un aumento de temperatura debido a que se formaron los núcleos, visualmente se pudo observar que se formó el hidrato, a pesar de que la conductividad de la solución no llegó a 0,00μS, como se muestra en la Figura 5.22, esto debido a la conductividad superficial.

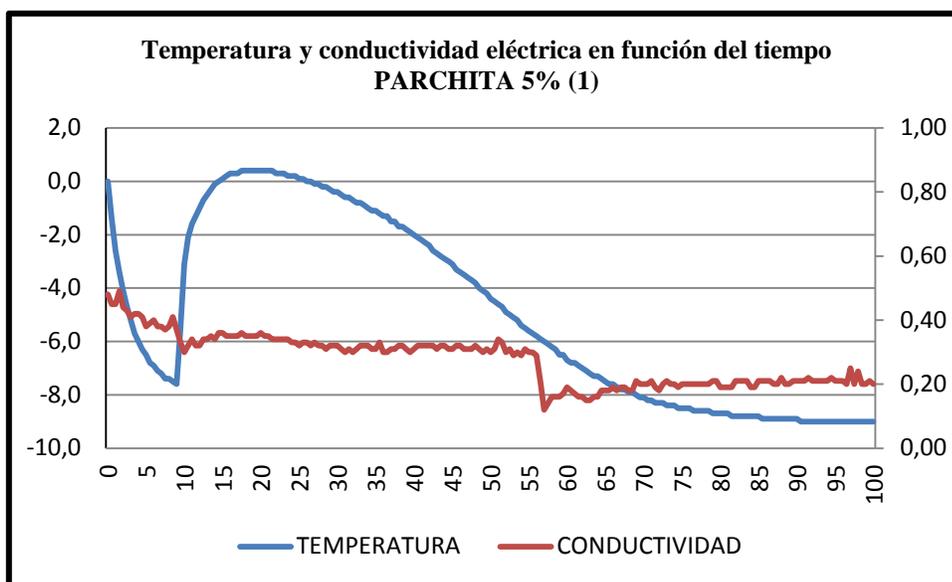


Figura 5. 22: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de extracto de pectina de la parchita al 5%

En la Tabla 5.6 se muestra el rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de los hidratos en presencia de la pectina extraída del parchita a un concentración de 5%. Se observa que el rango del tiempo de inducción es menor al obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de pectina, por otro lado el rango de la temperatura es un poco mayor al obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de pectina en los experimentos realizados con la pectina extraída de la parchita al 5%

Tabla 5. 6: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H<sub>2</sub>O en presencia de pectina extraída de parchita a una concentración de 5%

	<b>RANGO</b>
<b>Tiempo de inducción</b>	[6,0 A 12,0] min
<b>Temperatura de formación</b>	[-5,9 A -7,6] °C

### 5.3.5 Parchita 10%

Se realizaron tres (3) experimentos con la concentración de 10% de la pectina extraída de la parchita, como se muestra en la Figura 5.23, el comportamiento de la temperatura para los tres (3) casos es similar.

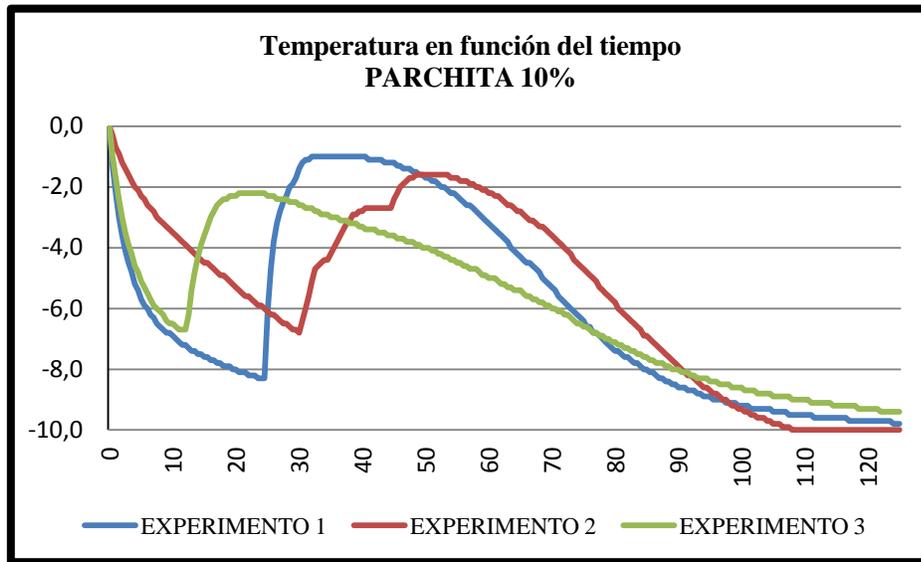


Figura 5. 23: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de la parchita al 10%

Para los tres casos hubo un aumento de temperatura debido a que se formaron los núcleos, visualmente se pudo observar que se formó el hidrato, a pesar de que la conductividad de la solución no llegó a 0,00 $\mu$ S, como se muestra en la Figura 5.24, esto debido a la conductividad superficial.

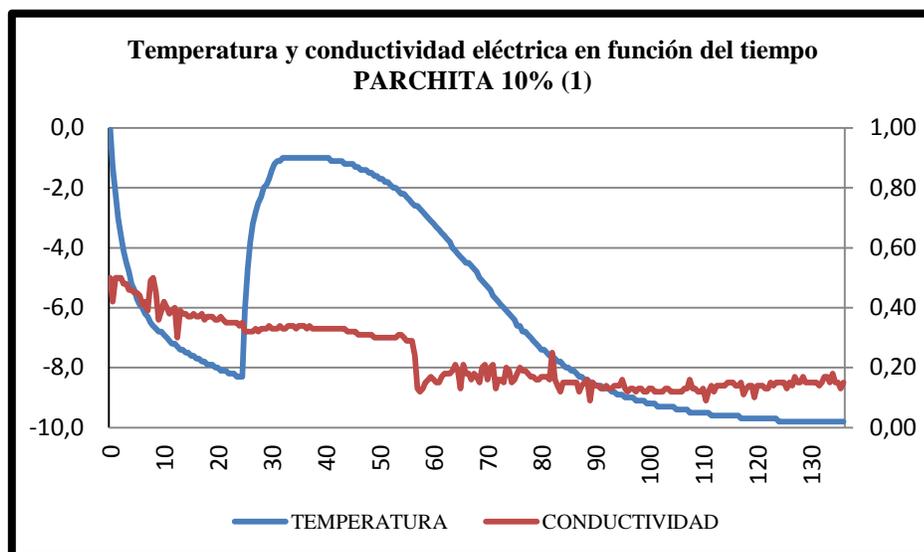


Figura 5. 24: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de parchita al 10%.

En la Tabla 5.7 se muestra el rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de los hidratos en presencia de la pectina extraída del parchita a un concentración de 10%. Se observa que el rango del tiempo de inducción es similar al obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de pectina, por otro lado el rango de la temperatura es mayor al obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de pectina en los experimentos realizados con la pectina extraída de la parchita al 10%

Tabla 5. 7: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de parchita al 10%

	<b>RANGO</b>
<b>Tiempo de inducción</b>	[12,0 A 30,0] min
<b>Temperatura de formación</b>	[-6,7,9 A -8,3] °C

### 5.3.6 Parchita 15%

Se realizaron dos (2) experimentos con la concentración de 15% de la pectina extraída de la parchita, como se muestra en la Figura 5.25, el comportamiento de la temperatura para los dos (2) casos es similar.

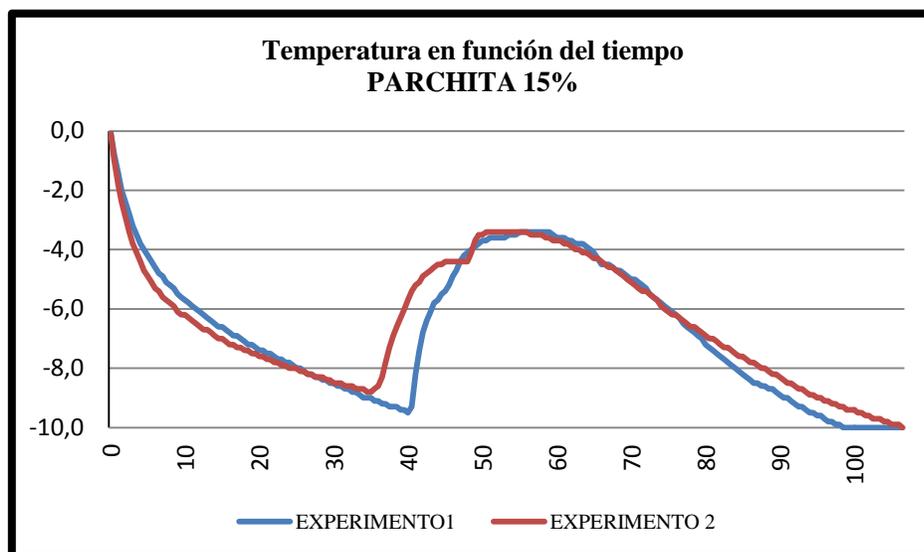


Figura 5. 25: Temperatura en función de tiempo para los experimentos de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de parchita al 15%.

Para los dos casos hubo un aumento de temperatura debido a que se formaron los núcleos, visualmente se pudo observar que se formaron, pero no se formó el hidrato, lo cual se puede verificar ya que la conductividad de la solución no llegó a 0,00 $\mu$ S, como se muestra en la Figura 5.26.

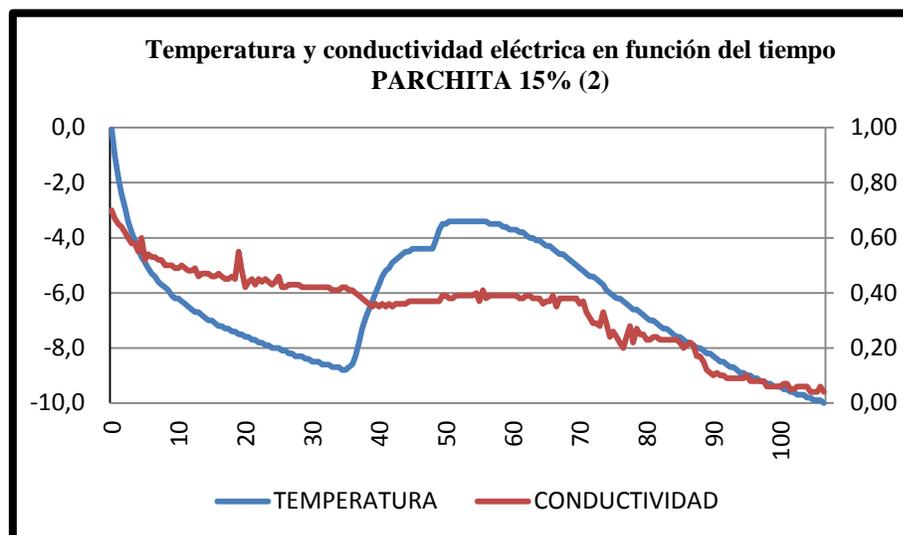


Figura 5. 26: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el segundo experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de pectina de parchita al 15%

Para el caso de los experimentos de THF+H<sub>2</sub>O realizados con presencia de pectina al 15%, se establece un rango de tiempo de inducción y temperatura de formación, mostrados en la Tabla 5.8. Sin embargo el hidrato, para estos experimentos no se solidificó. Se observa que ambos rangos son mayores a los obtenidos con el THF+H<sub>2</sub>O sin presencia de inhibidor y en los experimentos realizados con la pectina extraída de la parchita al 5% y 10%.

Tabla 5. 8: Rango de tiempo de inducción y temperatura de formación de hidratos para THF+H<sub>2</sub>O en presencia de extracto de pectina de parchita al 15%.

	<b>RANGO</b>
<b>Tiempo de inducción</b>	[35,0 A 40,0] min
<b>Temperatura de formación</b>	[-8,8 A -9,5] °C

#### **5.4 EVALUAR EL PODER INHIBIDOR DEL ETANOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES.**

Se realizó una destilación de la pectina extraída del mango disuelta en etanol, el peso de la solución a destilar fue 28,934 gr. quedando 0,425 gr. de pectina luego de realizada la destilación. Siendo 1,47% p/p de la solución neto de pectina. Por ello se realizan los experimentos con etanol a las concentraciones evaluadas las pectinas, con el fin de descartar que el proceso inhibidor lo genere el etanol y no la pectina.

En la Figura 5.27 se muestra el comportamiento de la temperatura y la conductividad eléctrica en función del tiempo para el experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de Etanol 5%, se puede observar que se formó el hidrato, con las dos etapas, nucleación y cristalización definidas por los dos aumentos de temperatura. Adicionalmente se observa que la conductividad eléctrica llega a 0,00μS. El tiempo de inducción para dicho experimento es de 14 minutos y la temperatura de formación es de -7,3°C.

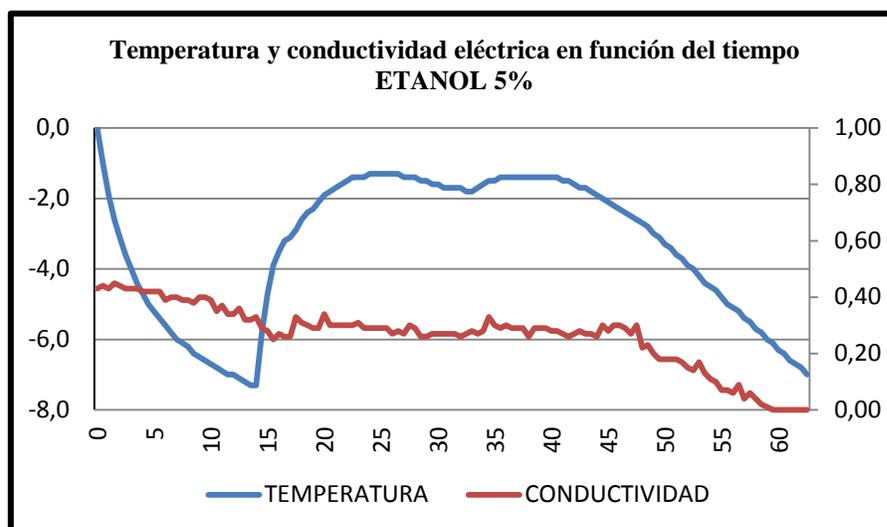


Figura 5. 27: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de Etanol 5%.

Para el caso del etanol al 10% se puede observar en la Figura 5.28 que se presenta la nucleación, a pesar de que la conductividad eléctrica no llega a 0,00 $\mu$ S, se pudo visualizar que el hidrato se formó. El tiempo de inducción para este experimento es de 10 minutos y la temperatura de formación es de -6,7°C.

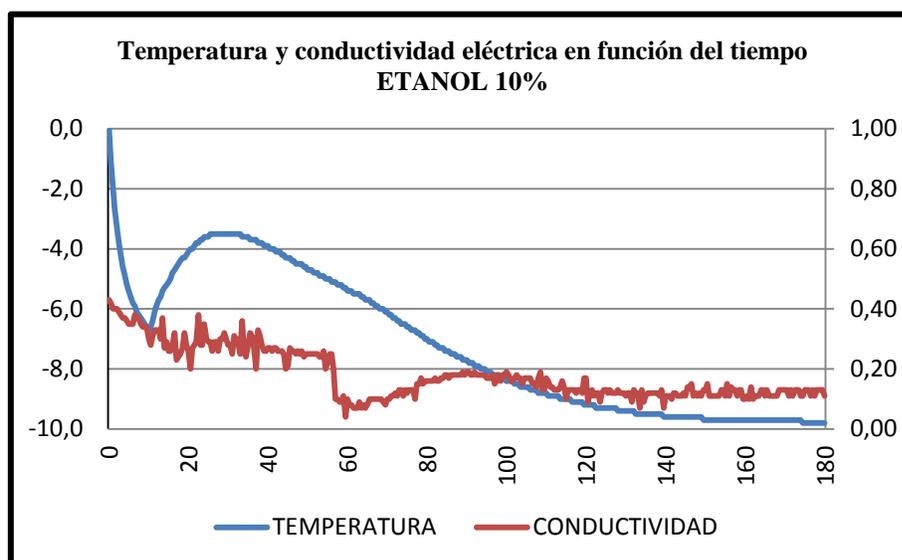


Figura 5. 28: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de Etanol al 10%.

Al momento de evaluar el poder inhibidor del etanol al 15%, se observó que los núcleos se formaron, como se muestra en la Figura 5.29; sin embargo, no se aglomeraron por consiguiente no se solidificó el hidrato, lo cual se verificó visualmente.

El tiempo de inducción es de 90 minutos y la temperatura de formación, o más bien de nucleación, es de  $-9,5^{\circ}\text{C}$ .

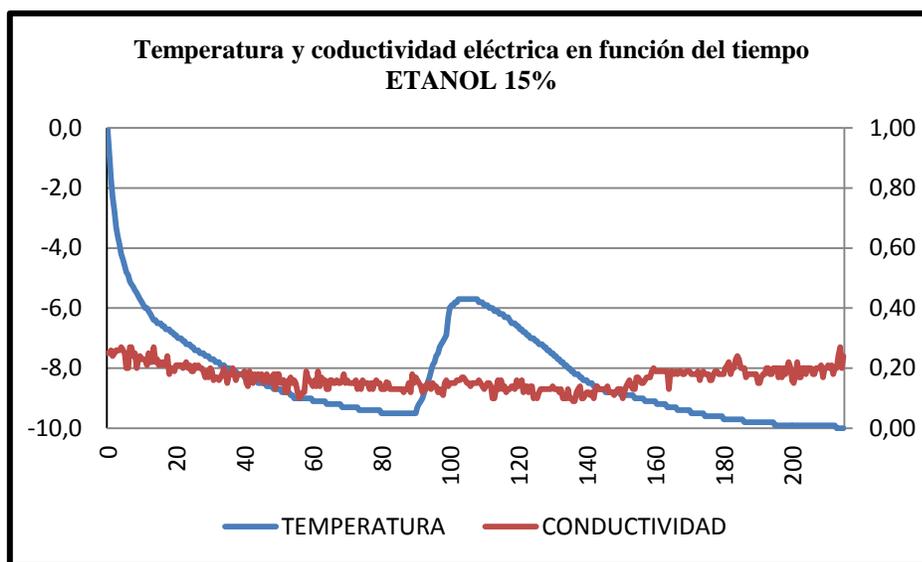


Figura 5. 29: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de Etanol al 15%.

Lo mismo ocurrió con el etanol al 20%, a pesar de que se formaron los núcleos, como se puede observar en la Figura 5.30, no se solidificó el hidrato.

El tiempo de inducción para este caso es de 54,5 minutos y la temperatura de formación, o de nucleación, es de  $-9,3^{\circ}\text{C}$ .

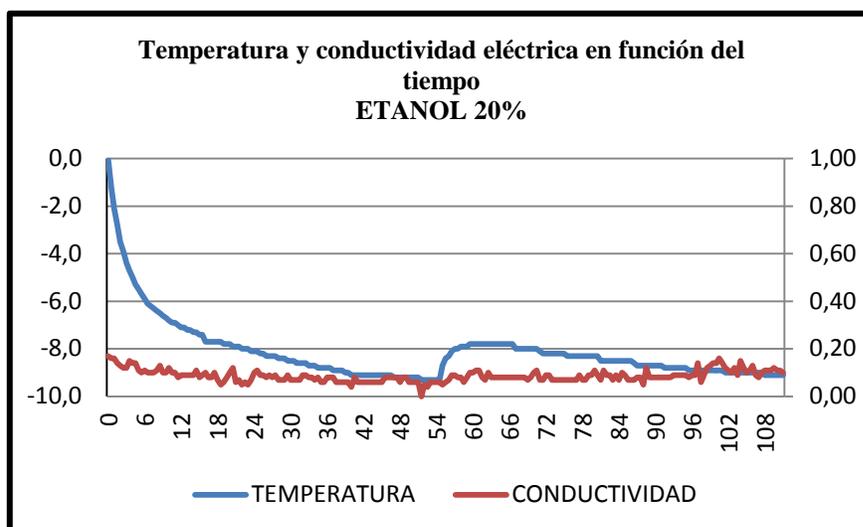


Figura 5. 30: Temperatura y conductividad eléctrica en función de tiempo para el experimento de THF y H<sub>2</sub>O en presencia de Etanol al 20%.

Finalmente, en la Figura 5.31, se muestra el comportamiento de la temperatura en función del tiempo para la pectina extraída del mango a una concentración de 15% y etanol al 15%, de manera que se puede observar que con la pectina no se presenta aumento de temperatura; ya que, no se formaron los núcleos y mucho menos el hidrato. Sin embargo con el etanol a la misma concentración se forman los núcleos; por lo que, el poder inhibidor de la pectina es, en efecto, generado por si misma

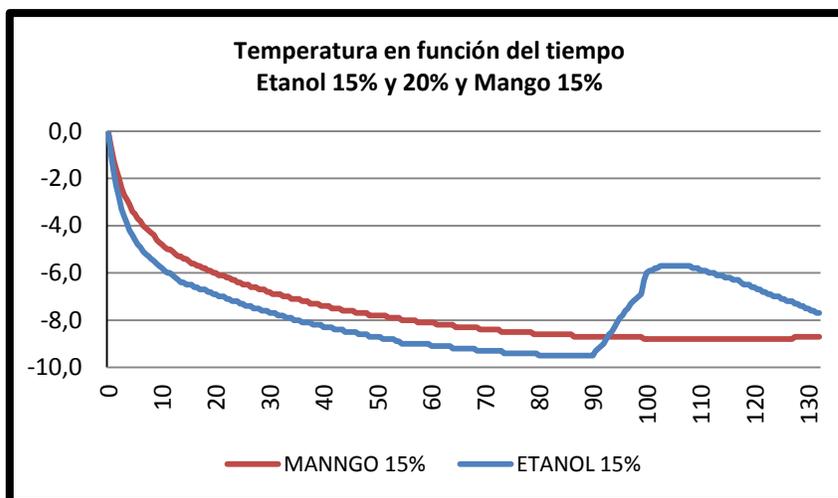


Figura 5. 31: Temperatura en función del tiempo par ala pectina extraída del mango a una concentración de 15%, y etanola15%.

## CONCLUSIONES

1. Los hidratos de tetrahidrofurano se forman en un tiempo de inducción entre 11,5 minutos y 39,5 minutos, y a una temperatura entre  $-4,3^{\circ}\text{C}$  y  $-6,7^{\circ}\text{C}$ .
2. El poder inhibidor de la pectina extraída del mango al añadir 5% v/v en el sistema THF+H<sub>2</sub>O es bajo; ya que, los hidratos de tetrahidrofurano se forman a temperatura entre  $-7,7^{\circ}\text{C}$  y  $-8,^{\circ}\text{C}$  y en un tiempo de inducción entre 17,5 y 56,5 minutos.
3. El poder inhibidor de la pectina extraída del mango al añadir 10% v/v en el sistema THF+H<sub>2</sub>O es considerablemente alto; dado que, los hidratos de tetrahidrofurano se forman a temperatura entre  $-7,9^{\circ}\text{C}$  y  $-9,3^{\circ}\text{C}$  y en un tiempo de inducción entre 50 y 136 minutos.
4. Los hidratos de tetrahidrofurano al añadirle pectina extraída del mango al 15% v/v no se forman, por lo que es la concentración óptima.
5. El poder inhibidor de la pectina extraída de la parchita al añadir 5% v/v en el sistema THF+H<sub>2</sub>O es muy bajo; ya que, los hidratos de tetrahidrofurano se forman a temperatura entre  $-5,9^{\circ}\text{C}$  y  $-7,6^{\circ}\text{C}$  y en un tiempo de inducción entre 6 y 12 minutos.
6. El poder inhibidor de la pectina extraída de la parchita al añadir 10% v/v en el sistema THF+H<sub>2</sub>O es muy bajo; dado que, los hidratos de tetrahidrofurano se forman a temperatura entre  $-6,7^{\circ}\text{C}$  y  $-8,3^{\circ}\text{C}$  y en un tiempo de inducción entre 12 y 30 minutos.
7. El poder inhibidor de la pectina extraída de la parchita al añadir 15% v/v en el sistema THF+H<sub>2</sub>O es medianamente alto; ya que, los hidratos de

tetrahidrofurano se forman a temperatura entre  $-8,8^{\circ}\text{C}$  y  $-9,5^{\circ}\text{C}$  y en un tiempo de inducción entre 35 y 40 minutos.

8. Los hidratos de tetrahidrofurano en presencia de inhibidores convencionales con una concentración de 25% no se forma.
9. Los hidratos de tetrahidrofurano en presencia de etanol en concentraciones menores al 15% se forman, por lo que se concluye que el proceso de inhibición mostrado en los experimentos realizados con pectinas es realizado por ella y no por el etanol.

## RECOMENDACIONES

- Evaluar el poder correctivo de las pectinas estudiadas en la estructura del hidrato una vez formada.
- Evaluar el poder inhibidor de las pectinas extraídas de la naranja y el aloe.
- Evaluar el efecto memoria que pueda tener la solución de THF y H<sub>2</sub>O una vez formado el hidrato.
- Evaluar el poder inhibidor de las pectinas extraídas del mango y de la parchita en el sistema real, metano y agua, a presión

## REFERENCIAS

1. Hidratos de metano como fuente de energía y su contribución en la disminución de los gases de invernadero REVISTA VINCULANDO (28/06/2010)
2. MENDEZ, Alfredo. “Fundamentos de Gas en Lenguaje No Técnico”. Vita Arte Producciones C.A. (2004) Caracas Venezuela.
3. Fontén H, Jhonny A. (2009) Evaluación de las correlaciones empíricas para predecir la formación de hidratos en el gas natural. Trabajo especial de grado. Universidad de Oriente. Barcelona, Venezuela.
4. Ente Nacional del Gas, ENAGAS. Gas Natural, Cadena de Valores: <http://www.enagas.gob.ve/>
5. Collett, Timothy, Rick Lewis y Takashi Uchida “El creciente interés en los hidratos de gas” Oilfield Review: Autumn 2000.
6. Ponce V., Elio M. (2002) Prevención de la formación de hidratos de gas en gasoductos. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
7. Pooladl-Darvish (2004). Gas production from hydrates reservoirs and its modeling. Artículo técnico SPE 86827.
8. Nalco Latinoamérica “Inhibidores de hidratos de baja dosis (LDHI)” (<http://es-la.nalco.com/la/applications/low-dose-hydrate-inhibitors.htm>).
9. Birchwood, Richard y otros “Desarrollo en hidratos de gas” Oilfield Review: Primavera 2010, no. 1.
10. Leporcher, E y otros, (2002). Multiphase Flow: Can we take advantage of hydrodynamic conditions to avoid hydrate plugging during deepwater restart operation? Artículo técnico SPE 77647 presentado en la conferencia técnica anual en San Antonio, Texas del 29 de Septiembre al 2 de octubre de 2002
11. Parra P., Edgar (2007) Hidratos de gas: Un nuevo recurso energético de Venezuela. INFOGAS, Año 3 (9): 5-9.
12. Díaz Naveas, J. y E. Morales (2005, mayo 16-20) Exploración de hidratos de gas frente a Chile Central. Ponencia presentada el en XXV Congreso de ciencias del mar. Viña del Mar. Chile

13. Pérez, Yaraixa. Los hidratos de gas como alternativa energética. Petróleo YV
14. Marzo, Mariano (2013) Los hidratos de gas y la pirámide de los recursos de Mariano Marzo en Dinero de La Vanguardia. Caffè Reggio <http://www.caffereggio.es/>. Consultado el 21 de mayo de 2013)
15. Japón logra por primera vez extraer gas a partir de hidrato de metano (12/03/2013) Yahoo Noticias Chile. <http://cl.noticias.yahoo.com/jap%C3%B3n-logra-extraer-gas-hidrato-134123217.html> Consultado el 21 de mayo de 2013=
16. Landaeta V., Francisco E y Orta D., Luis D. (2010) Extracción de la pectina de la semilla del mango (*Mangifera indica* L.). Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
17. Calvo, M (2005). Bioquímica de los Alimentos: Pectina. Universidad de Zaragoza.
18. Ferandez, J. (2005) Estructura y función de los hidratos de carbono: azúcares, almidón, glucógeno, celulosa. Ampliación de Tecnología de los Alimentos. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Almería
19. Ajilla, C. y otros (2007) Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. Food Chemistry Vol 105 (Nº3): pp 982-988
20. Henley, E., Seader, J. (1998) Operaciones de Separación por etapas de Equilibrio en Ingeniería Química. Editorial Reverté S.A. España
21. Angurell, I. y otros. S.f. Operaciones básicas en el laboratorio de química: extracción. Universidad de Barcelona. España
22. Nardone, Virna y otros (2009) Evaluación de modelos empíricos para la predicción de hidratos de gas natural. Revista de la Facultad de Ingeniería UCV Vol 24 (Nº3): pp 21-31
23. Oilfield Glossary en Español de Schlumberger. <http://www.glossary.oilfield.slb.com/> Consultada el 20 de mayo de 2013
24. Made-in-China.com s.f. Detalles de productos: Tetrahydrofuran. Consultado el 15 de mayo de 2013. [http://es.made-in-china.com/co\\_wxfeishi/product\\_Tetrahydrofuran\\_hsougygn.html](http://es.made-in-china.com/co_wxfeishi/product_Tetrahydrofuran_hsougygn.html)