

**TÉCNICAS APLICADAS EN YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE GAS NATURAL  
PARA SU EXPLOTACIÓN COMO FUTURA FUENTE DE ENERGÍA**



**AMADO SEBASTIAN RIVERO MÁRQUEZ  
KAREN ARIANA SANJUANELO MUÑOZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2015**

**TÉCNICAS APLICADAS EN YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE GAS NATURAL  
PARA SU EXPLOTACIÓN COMO FUTURA FUENTE DE ENERGÍA**

**AMADO SEBASTIAN RIVERO MÁRQUEZ  
KAREN ARIANA SANJUANELO MUÑOZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:  
Ingeniero de Petróleos**

**Director  
JULIO CESAR PEREZ ANGULO  
Ingeniero de Petróleos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2015**

A mi Padre Celestial por derramar su bendición todos los días en mi vida, por su gracia y favor, por colocar a las personas correctas para que se cumplieran mis sueños, porque todo lo que soy se lo debo a Él.

A mi Abuelita Yolanda por ser mi apoyo incondicional en todo, por ser mi motor, mi guía, eres mi ejemplo por lo luchadora, esforzada y valiente, te amo, a Dios gracias porque me dio la mejor abuela del mundo.

A mi familia por su amor incondicional, su total apoyo durante todo mi proceso de formación, por la paciencia que me han tenido, por la confianza que han depositado en mí, por tener siempre palabras de aliento, por corregirme cuando he fallado, gracias por su sacrificio inagotable, son mi motor, los amo.

A mis tíos y tías porque de una forma u otra hicieron parte de este mi proyecto de vida, gracias por su incondicionalidad, amor, respeto y confianza que depositaron en mí.

A todos mis Primos y Primas gracias por todos los momentos compartidos, por las risas, juegos y vacaciones compartidas, esto también es de ustedes, les amo.

A Amado Sebastián gracias a Dios por tu vida, esto no hubiese sido posible sin tí, gracias por tu apoyo incondicional, eres una bendición de Dios para mi vida, gracias por las risas, las canciones, los traspasos y todos los momentos compartidos, esto sin duda es nuestro.

**KAREN ARIANA SANJUANELO MUÑOZ**

*A Dios que ha puesto en mi camino todos los eslabones para que mi vida siempre está dirigida por el mejor camino, piezas claves como mis padres y amigos de verdad que demuestran que la formación de un ser humano depende mucho de quienes lo rodean.*

**AMADO SEBASTIAN RIVERO MARQUEZ**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores por medio de estos breves renglones desean expresar sus más sinceros agradecimientos a:

A Julio Cesar Pérez Angulo, Ingeniero de petróleos, docente de la Escuela de ingeniería de Petróleos de la UIS y director del proyecto, por su colaboración y aportes invaluable, sugerencias y por su apoyo incondicional.

A Nelson Enrique Quintero Valero, Ingeniero de petróleos, docente de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la UIS, por aportar positivamente a nuestra formación personal y profesional.

A todos nuestros amigos y compañeros de clases de la UIS quienes sin duda aportaron su grano de arena en nuestra área personal, moral y académica.

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería de Petróleos por contribuir en nuestra formación moral y profesional.

# CONTENIDO

Pág.

<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>17</b>
<b>1.GENERALIDADES .....</b>	<b>20</b>
1.1 HIDRATOS DE GAS .....	20
1.2 PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS .....	21
1.3 EQUILIBRIO DE FASES PARA LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL ....	22
<b>2. ESTRATEGIAS DE EXPLOTACION DE LOS YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE GAS .....</b>	<b>24</b>
2.1 COMPARACIÓN ENTRE LOS ESQUEMAS DE PRODUCCIÓN .....	25
<b>3.MODELO DE SIMULACIÓN.....</b>	<b>27</b>
3.1 PROCESOS MODELADOS Y ASUNCIONES.....	27
3.2 COMPONENTES Y FASES.....	28
3.3 ECUACIÓN DE BALANCE DE MASA Y ENERGÍA.....	29
3.3.1 Término de acumulación de masa.....	30
3.3.2 Termino de acumulación de calor.....	33
3.3.3 Términos de flujo .....	35
3.3.4 Términos de fuente y sumidero .....	38
3.4 PROPIEDADES TERMOFÍSICAS .....	39
3.4.1 Agua .....	39

3.4.2	Hidrato de metano .....	40
3.4.3	Gas de metano .....	40
3.5	COMPILACIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN .....	41
3.6	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS ...	43
3.6.1	Yacimiento de hidratos de gas sometido a estimulación térmica (Disociación en equilibrio, no hay uso de inhibidor) .....	43
3.6.2	Yacimientos de hidratos de gas sometido a estimulación térmica (Disociación Cinética, no hay uso de inhibidor) .....	44
3.6.3	Relación entre las pruebas de estimulación térmica .....	46
3.6.4	Yacimientos de hidratos de gas sometido a despresurización, considerando disociación por equilibrio, sin inhibidor. ....	47
3.6.5	Yacimientos de hidratos de gas sometido a despresurización, considerando disociación cinética, sin inhibidor.....	48
3.6.6	Análisis de las gráficas de despresurización .....	48
3.6.7	Análisis de los 4 esquemas planteados .....	50
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>52</b>
<b>5.</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>53</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>54</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama P-T típico para un sistema agua – hidrocarburo (hidrocarburo de mayor tamaño que el metano). .....	22
Figura 2. Gráfico de resultados de la comparación entre tasa volumétrica acumulada del CH <sub>4</sub> liberado en la disociación cinética y la disociación en equilibrio en estimulación térmica. ....	45
Figura 3. Gráfico de resultados del volumen producido de gas metano con estimulación térmica entre la disociación cinética y la disociación en equilibrio. ...	46
Figura 4. Comparación de las tasas volumétricas acumuladas de metano liberado entre los dos métodos de disociación. ....	49
Figura 5. Gráfico de resultados del volumen producido de gas metano con despresurización entre la disociación cinética y la disociación en equilibrio.....	50
Figura 6. Comparación entre esquemas de producción según el problema planteado.....	51

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Propiedades de los hidratos de gas. Fuente: Autores.....	21
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los esquemas de producción.....	25

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Datos de entrada para la prueba de la estimulación térmica en equilibrio. ....	57
Anexo B. Información relacionada a hidratos para la prueba de estimulación térmica en equilibrio. ....	58
Anexo C. Inicio de la simulación en un tiempo cero. ....	59
Anexo D. Fin de la simulación a un tiempo t. ....	60
Anexo E. Resumen de la simulación. ....	60
Anexo F. Datos de entrada para la prueba de la estimulación térmica con disociación cinética. ....	61
Anexo G. Información relacionada a hidratos para la prueba de estimulación térmica con disociación cinética. ....	62
Anexo H. Inicio de la simulación en un tiempo cero. ....	63
Anexo I. Fin de la simulación a un tiempo intermedio. ....	64
Anexo J. Fin de la simulación a un tiempo t. ....	65
Anexo K. Resumen de la simulación. ....	65
Anexo L. Datos de entrada para la prueba de despresurización en equilibrio. ....	66
Anexo M. Información relacionada a hidratos para la prueba de despresurización con disociación en equilibrio. ....	67
Anexo N. Inicio de la simulación en un tiempo cero. ....	68
Anexo O. Fin de la simulación a un tiempo t. ....	69
Anexo P. Resumen de la simulación. ....	69
Anexo Q. Datos de entrada para la prueba de despresurización con disociación cinética. ....	70
Anexo R. Información relacionada a hidratos para la prueba de despresurización con disociación cinética. ....	71
Anexo S. Inicio de la simulación en un tiempo cero. ....	72
Anexo T. Fin de la simulación a un tiempo t. ....	73
Anexo U. Resumen de la simulación. ....	73

## RESUMEN

**TITULO:** TÉCNICAS APLICADAS EN YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE GAS NATURAL PARA SU EXPLOTACIÓN COMO FUTURA FUENTE DE ENERGÍA\*

**AUTORES:** SANJUANELO MUÑOZ, Karen Ariana, y, RIVERO MARQUEZ, Amado Sebastián. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Hidratos, Gas, lechos marinos, permafrost, despresurización, estimulación, térmica, simulador.

### DESCRIPCIÓN:

Los hidratos de gas se han considerado como potencial fuente de energía durante este siglo, debido a la inmensa cantidad de gas metano almacenada en forma de acumulaciones de hidratos de gas. La mayoría de estos recursos se forman en sedimentos oceánicos a grandes profundidades, o en tierra a moderadas o someras profundidades en regiones del ártico. Los hidratos de metano son celdas de moléculas de agua que rodean y atrapan las moléculas de metano. Son sólidos cristalinos que se forman bajo presiones moderadas y a temperaturas bajas por debajo del punto de congelamiento del agua. Actualmente los hidratos de gas se ven como un potencial enorme para suplir los requerimientos de gas natural en el mundo, gracias a su combustión completa que permite aprovechar toda la energía, la explotación de estos yacimientos sería posible si existiera la tecnología necesaria para producir y comercializar la producción de este tipo de yacimientos de gas de manera rentable y sostenible ambientalmente. Para poder explotar estas acumulaciones de hidratos de gas, es necesario contar con la disponibilidad de modelos matemáticos de simulación capaces de predecir el comportamiento de producción, así como definir las posibles estrategias operacionales en este tipo de yacimientos. El simulador considera la transferencia de masa y calor presente, cuando ocurre la disociación de los hidratos de gas mediante los procesos de despresurización o estimulación térmica; así como la cinética de la reacción de disociación.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Julio Cesar Pérez Angulo.

## ABSTRACT

**TITULO:** TECHNIQUES APPLIED IN NATURAL GAS HYDRATE DEPOSITS TO THEIR EXPLOITATION AS FUTURE SOURCE OF ENERGY\*

**AUTHORS:** SANJUANELO MUÑOZ, Karen Ariana, and, RIVERO MARQUEZ, Amado Sebastián. \*\*

**KEYWORDS:** Hydrates, Gas, seabeds, permafrost, despressurization, stimulation, termal, Simulation.

### DESCRIPTION:

Gas hidrates have been considered as a potential source of energy during this century, due to the immense amount of methane gas stored as gas hydrate accumulations. Most of gas hidrates are formed in ocean sediments in underground or on land, at moderate to shallow depths in the artic regions. Methane hydrate is a cage-like lattice of ice inside or which are trapped molecules of methane. They are crystalline solids that form under moderate pressures and low temperatures but below the freezing point of water. Currently gas hidrates look like enormous potential to supply the world's natural gas requirements, because to that complete combustion, it takes advantage of all the energy, this would be posible if there is the necessary technology to produce and market the production of this type of gas fields profitable and enviromentally sustainable manner ,to exploit these deposits of gas hidrates, is necessary to have the availability of mathematical simulation models capable of predicting the behavior of production , also define the posible operational strategies to exploit these deposits throught of different mechanisms like despressurization or termal stimulation. The simulator considers the mass and heat transfer present, when the dissociation of gas hydrate occurs by despressurization or termal stimulation processes and the kinetic of the dissociation reaction.

---

\* Grade work

\*\* Faculty Physique – Chemical Engineering's. School Petroleum Engineering. Julio Cesar Pérez Angulo.

## INTRODUCCION

Actualmente más del 50% de los recursos hidrocarburos hallados en el mundo son de hidratos de gas, gracias a la abundancia de estos, se hace necesario estudiar este tipo de yacimientos para su explotación los cuales pueden suplir la carencia de este recurso energético. Recientemente los estudios desarrollados de los hidratos de gas afirman que estos cuando son extraídos un pie cúbico de hidrato de gas a la superficie de la tierra este equivale a 164 pies cúbicos de gas natural, lo cual es una gran ventaja, además, requieren menos del 15% de energía recuperada para su disociación. Los hidratos de metano han despertado un interés en el mundo entero debido a que países como Japón con gran demanda de estos recursos, han puesto la mira en estos que además de ser factibles ha de convertirse en un recurso propio de la nación, logrando su primera operación exitosa el 12 de marzo de 2013. Sin embargo, los hidratos de gas no se centran en un sector y grandes reservas de estos pueden encontrarse en potencias como Canadá donde las reservas de hidrato de gas es 30 veces la cantidad de gas convencional existente o EEUU propietario de Alaska donde se logró operar en el 2012 a través de la inyección de dióxido de carbono la cual es una técnica sostenible operacional y ambientalmente.

En cuanto al nivel nacional, la Agencia Nacional de Hidrocarburos ANH afirma que en Colombia existen dos cuencas la Cuenca Colombia en el mar Caribe con 1200 TPC y la cuenca Panamá en el océano Pacífico con 300 TPC, la cual es un motivo para ampliar la investigación en este sector. Adicionando a esto existe la preocupación por el calentamiento global, el cual al aumentar la temperatura, puede derretir los casquetes polares de la zona de permafrost liberando el CH<sub>4</sub> el cual es 30 veces más contaminante que el CO<sub>2</sub>, lo que aumentaría el efecto de los gases invernadero drásticamente, siendo apremiante el hecho de centrar la atención en estos recursos no convencionales.

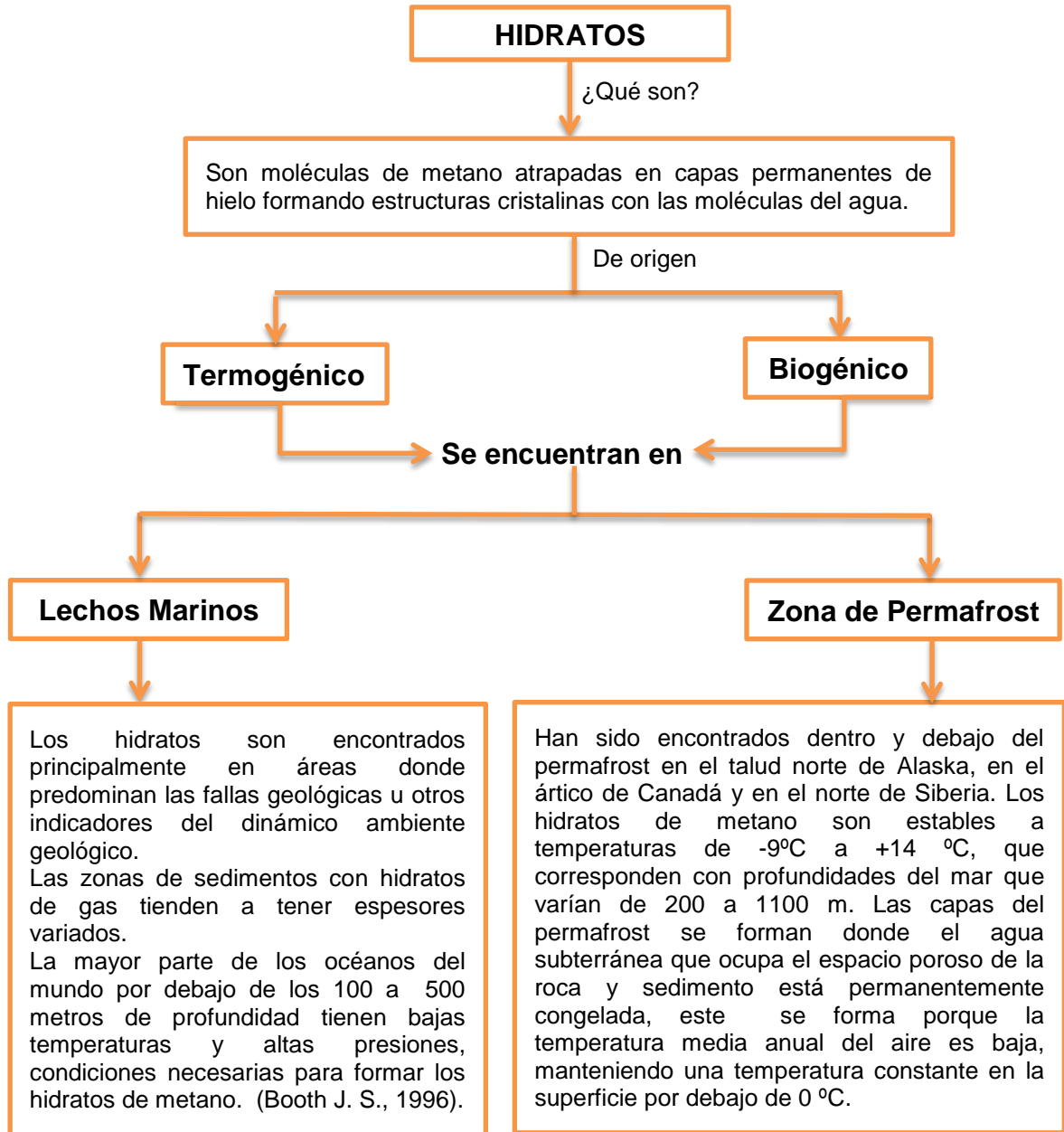
La literatura aporta gran cantidad de información acerca de los hidratos, sin embargo, en esta tesis se pretende por medio de la simulación de los diferentes métodos de extracción de los clatratos establecer cuál es el método más apropiado teniendo en cuenta los aspectos económicos y ambientales, además resaltar las condiciones en las cuales un método prima sobre otro.

Los hidratos de gas son conocidos por los químicos desde hace más de 200 años. En laboratorio se conocen desde 1778 cuando Joseph Priesley obtuvo hidratos de dióxido de azufre, fue entonces cuando en 1888 Paul Villard, sintetizó los hidratos de metano y otros hidrocarburos gaseosos. A lo largo de todo el siglo XIX, los hidratos se prepararon en laboratorios y se mantuvieron como curiosidades experimentales sin aplicaciones prácticas. A partir de 1920 se comenzó a transportar metano de campos de gas por líneas de conducción, la formación de tapones sólidos a veces perturbaba el flujo de gas a través de las líneas, en un principio se interpretó que estas obturaciones eran producidas por agua congelada, sin embargo, en la década de 1930, la causa de estos problemas se identificó correctamente como hidratos de metano. En 1946 un grupo de científicos rusos planteó el hecho de que las condiciones y los recursos para la generación y la estabilidad de los hidratos existen en la naturaleza, en zonas cubiertas por permafrost (suelo congelado). Fue esta afirmación la que llevó al descubrimiento de hidratos naturales. En 1968, durante una campaña de perforación científica llevada a cabo en Byrd Station, en el oeste de la Antártida, se extrajeron núcleos de hielo que contenían hidratos de aire. En la década de 1970, los científicos participantes de expediciones de perforación en alta mar descubrieron que los hidratos de gas existen en forma natural y abundante en los sedimentos de aguas profundas de los márgenes continentales externos. Recientemente, se observaron masas de hidratos en el fondo oceánico y en un caso, fueron llevadas a la superficie con una red de pesca. Estas concentraciones superficiales de hidratos en los sedimentos se asocian a menudo con filtraciones de gas, denominadas

también emanaciones frías, tales como las que se encuentran en el Golfo de México y frente a la costa del Pacífico de Canadá y EUA.

# 1. GENERALIDADES

## 1.1 HIDRATOS DE GAS



El rango de profundidad típico para la estabilidad de los hidratos se encuentra entre 100 y 500 metros (330 y 1600 pies) por debajo del fondo marino. Se cree

que aproximadamente un 98% de estos recursos se concentran en los sedimentos marinos, y el 2% restante en las masas terrestres polares.

## 1.2 PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS DE GAS

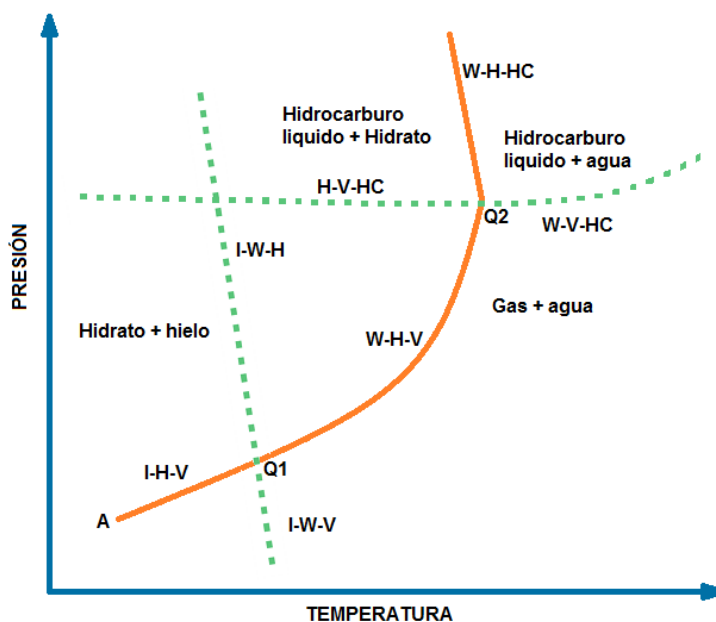
Las propiedades físicas han sido obtenidas a partir de estudios de hidratos realizados en laboratorio en muestras recuperadas de las perforaciones en mar profundo y registros geofísicos de pozos.

**Tabla 1. Propiedades de los hidratos de gas. Fuente: Autores.**

Propiedades	Uso	Depende de	Autores
<b>Densidad</b>	Es importante para los conceptos de transferencia de masa y energía al momento de la reacción.	Tipo de estructura, composición, presión y temperatura.	Makogon (1997)
<b>Propiedades eléctricas</b>	Se usa para la interpretación de registros eléctricos de pozos, desarrollo y aplicación de métodos de explotación	Tipo de roca y de los fluidos que saturan la roca.	Makogon (1997), Mathews (1985), Pearson y colaboradores (1983), Collett (1983), Pandit y King (1982).
<b>Propiedades mecánicas</b>	Conocimiento limitado por falta de investigación	Conocimiento limitado por falta de investigación.	Parameswaran y Paradis (1985,1989); Cameron, Baker y Handa (1989); y Jeanjean y Briaud (1990).
<b>Propiedades termofísicas</b>	Solución de problemas originados por formación de hidratos, estudio y recuperación e influencia sobre el ambiente de los hidratos encontrados en ambientes naturales.	Composición, estructura, presión y temperatura.	Stoll y Brian (1979), Cook y Laubitz (1981), Asher (1987), Sloan (1990).
<b>Capacidad calorífica</b>	Determina las aplicaciones tecnológicas de la	Composición, estructura,	Makogon (1997).

	formación, descomposición y características estructurales de hidratos.	presión y temperatura.	
<b>Calor de formación</b>	Se da dependiendo del estado termodinámico del sistema donde la entalpia de formación se genera a través de una reacción.	Composición, estructura, presión y temperatura.	Clausius-Clapeyron y kamath.
<b>Conductividad térmica</b>	Es importante para el desarrollo de métodos de estimulación térmica para producir gas y de mecanismo de reacción en sistemas de producción y transporte.	Composición, estructura, presión y temperatura.	Anderson y Ross (1982), Sloan (1990).

### 1.3 EQUILIBRIO DE FASES PARA LOS HIDRATOS DE GAS NATURAL



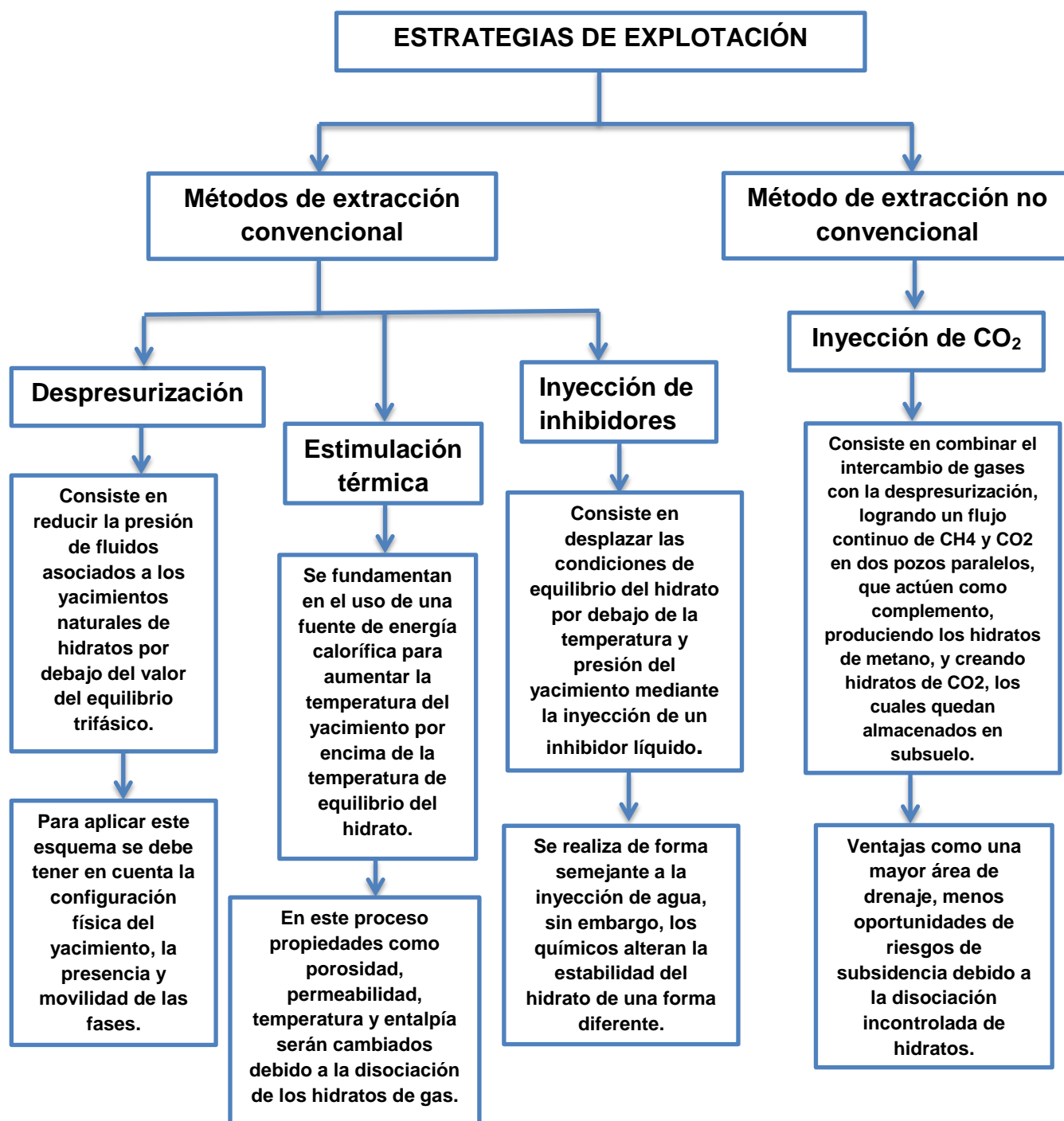
**Figura 1.** Diagrama P-T típico para un sistema agua – hidrocarburo (hidrocarburo de mayor tamaño que el metano).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fuente: Modificado de Sloan E. D., Koh C. 2008. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Tercera Edición, CRC Press, U.S.A.

Los Hidratos de gas son estables a bajas temperaturas y elevadas presiones. En lechos marinos, la amplitud de la región de estabilidad es función de la profundidad, temperatura del agua, gradiente geotérmico y de la composición del gas. En la figura 1 cada letra hace referencia a I=hielo, L=liquido, V=vapor, H=hidratos, W=agua y HC=hidrocarburo.

El punto  $Q_1$  es el punto cuádruple donde coexisten en equilibrio cuatro fases: agua, hielo, hidrato e hidrocarburo (vapor), en la región adyacente el hidrato se forma a partir del hielo. El punto  $Q_2$  corresponde al punto cuádruple superior. La curva tiene un segundo cambio de pendiente y representa un equilibrio de las fases agua, hidrato, hidrocarburo vapor e hidrocarburo líquido. La línea trifásica (línea que une  $Q_1$  con  $Q_2$ ) se transforma en una región trifásica, debido a las diferentes presiones de vapor de los compuestos en la mezcla.

## 2. ESTRATEGIAS DE EXPLOTACION DE LOS YACIMIENTOS DE HIDRATOS DE GAS



Actualmente todas estas técnicas han sido estudiadas en laboratorios obteniendo buenos resultados. Experimentalmente solo se ha logrado la despresurización en el campo Messoyakhi y una prueba piloto de inyección de CO<sub>2</sub> en Alaska en 2012.

## 2.1 COMPARACIÓN ENTRE LOS ESQUEMAS DE PRODUCCIÓN

Para aplicar un esquema de producción es necesario contemplar los siguientes items:

1. Tipo de yacimiento: totalmente saturado de hidratos, parcialmente saturados o en contacto con una capa de gas libre o crudo.
2. Tipo de hidratos: masivos, laminados, nodulares, granulares diseminados ó finamente diseminados.
3. Tipo de ambiente geológico de formación del hidrato.
4. Porosidad y permeabilidad del yacimiento y de las zonas adyacentes.
5. Propiedades termodinámicas del yacimiento y de las zonas adyacentes.
6. Las diferentes fases presentes en el yacimiento y la movilidad que presenta cada una de ellas.

**Tabla 2. Ventajas y desventajas de los esquemas de producción.**

	<b>Despresurización</b>	<b>Estimulación térmica</b>	<b>Inyección de inhibidores químicos</b>
<b>Ventajas</b>	Posee eficiencia energética mayor lo que lo declara como la más viable técnica y económicamente.  Puede combinarse con los otros métodos	Eficientes en zonas de hidratos con suficiente espesor (mayores de 4.5m).  La inyección de agua caliente produce menos perdida de calor que la inyección de	La inyección de salmuera tiene mayor eficiencia térmica que la inyección de agua y vapor debido al efecto de la sal sobre el equilibrio del hidrato.  Es una excelente alternativa costa afuera

	<p>haciéndolo más efectivo.</p>	<p>vapor y la combustión in situ.</p>	<p>y en acuíferos geotérmicos.</p>
<p><b>Desventajas</b></p>	<p>Solo se aplica a yacimientos que contengan hidratos asociados con gas libre.</p> <p>No puede aplicarse a yacimientos cercanos o por debajo del punto de congelación del agua a menos que se combine con otro proceso de estimulación, pues los hidratos se disocian en hielo y gas y el hielo al ser impermeable tapona la formación.</p>	<p>Las pérdidas de calor pueden ser muy altas para zonas de hidratos de poco espesor.</p> <p>Inyectar agua regularía la aplicabilidad del sistema.</p>	<p>Su aplicabilidad es regida por parámetros económicos debido a sus altos costos.</p> <p>La inyección de salmueras requiere de exhaustivos controles de corrosión.</p>

### 3. MODELO DE SIMULACIÓN

#### 3.1 PROCESOS MODELADOS Y ASUNCIONES

Se puede modelar los siguientes procesos y fenómenos:

1. El comportamiento de los componentes másicos de las fases posibles.
2. El flujo de gases y líquidos en el sistema geológico.
3. El correspondiente flujo de calor y transporte.
4. El intercambio de calor debido a conducción, convección y calor latente debido a los cambios de fase.
5. La reacción de hidratación cinética y en equilibrio.
6. El transporte de gases solubles en agua, representando por convección y difusión molecular.
7. Algún método de disociación de hidratos como la despresurización y la estimulación térmica.

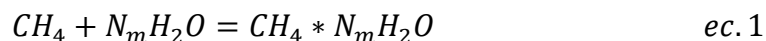
Con la intención de simplificar y facilitar el proceso se mantienen ciertos supuestos que ayudan el desarrollo del modelo físico, termodinámico y matemático presentado, como lo son:

1. La ley de Darcy es válida en el dominio simulado bajo las condiciones de estudio.
2. En el transporte de los gases disueltos la dispersión mecánica es pequeña comparada con la convección, por lo que la memoria y los tiempos de ejecución son reducidos significativamente.
3. La compresibilidad y expansividad térmica del hidrato son las mismas que las del hielo.

4. El desarrollo del entorno geológico mientras se da el congelamiento descrito y los efectos de presión causados por la diferencia de densidades entre el líquido y las fases del hielo, son acomodadas a través de una compresibilidad relativamente alta de poro del medio geológico.
5. La sal disuelta no precipita a medida que la concentración incrementa durante el descongelamiento del agua. Por lo que la fase acuosa no se le permite desaparecer cuando la sal esta presente.
6. No se considera el método de disociación por efecto de los inhibidores, ni la concentración de inhibidores disueltos que afecten las propiedades termofísicas.
7. La presión < 100 MPa. Las ecuaciones dependientes de la presión describen las propiedades del hidrato y el comportamiento en el programa proporciona soluciones exactas para un presión de 9 veces más grande que a la que se conocen los hidratos de gas en forma natural, es decir 11 MPa. Por lo tanto las capacidades existentes pueden adaptarse a cualquier sistema natural o de laboratorio.

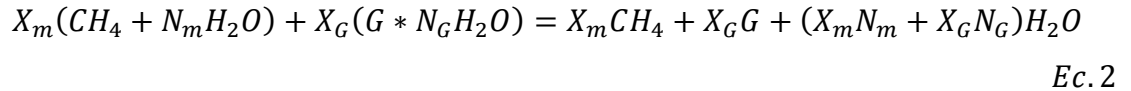
### 3.2 COMPONENTES Y FASES

Dependiendo del estado del sistema termodinámico, la cantidad de hidratos de metano creado o gas metano liberado se determina a partir de la reacción:



Donde  $N_m$  es el número de hidratación, y el subíndice m denota metano. Además de hidrato de metano simple, se pueden incluir uno o más hidratos naturales adicionales a los gases. Existen Tales gases formadores de hidratos en prácticamente todos los hidratos naturales y pueden desempeñar un papel

importante en su nucleación y comportamiento. La reacción que describe la formación/ hidratación de un material compuesto (binario) de hidrato es:



Donde G es la formación del segundo hidrato de gas, N es el número de hidratación, X es la fracción molar del hidrato binario, y el subíndice m y G son el metano y el segundo gas, respectivamente. Claramente,  $X_m + X_G = 1$ . El gas G puede ser uno de  $CO_2, H_2S, N_2$ , u otro alcano gaseoso  $C_n H_{2n+2}$  ( $m = 2, 3, 4$ ). En acumulación de hidratos,  $X_m$  rutinariamente excede el 95%. (Collett et al. , 1999).

### 3.3 ECUACIÓN DE BALANCE DE MASA Y ENERGÍA

Pruess et al. (1999) planteo las consideraciones de masa y balance de calor en cada subíndice en el que el dominio de simulación se han subdividido por el método integral de diferencias finitas dicta que:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_n} M^k dV = \int_{T_n} F^k * ndT + \int_{V_n} q^k dV \quad ec. 3$$

Dónde:

*k*: componentes que intervienen en la simulación:

*c* → hidrato, *w* → agua, *m* → CH<sub>4</sub>, *h* → calor)

*V, V<sub>n</sub>* : volumen, volumen de subdominio *n* (L<sup>3</sup>)

*M<sup>k</sup>*: termino de masa acumulada de los componentes *k* (Kg/m<sup>3</sup>)

$A, T_n$ : área de superficie, área de superficie de subdominio  $n$  ( $L^2$ )

$F^k$  : componente del vector de flujo Darcy ( $Kg/m^2s$ )

$n$ : unidad interior vector normal

$q^k$ : término fuente / sumidero de componente ( $kg/m^3s$ )

$t$ : Tiempo ( $T$ )

### 3.3.1 Término de acumulación de masa

En condiciones de equilibrio, los términos de acumulación de masa  $M^k$  para los componentes de masas en la ecuación se dan por:

$$M^k = \sum_{\beta=A,G} \phi S_{\beta} \rho_{\beta} X^k_{\beta}, \quad k = w, m \quad ec. 4$$

Dónde:

$\phi$ : Porosidad

$\rho_{\beta}$ : Densidad de la fase  $\beta$  ( $Kg/m^3$ )

$S_{\beta}$ : Saturación de la fase  $\beta$

$X^k_{\beta}$ : Fracción másica de los componentes  $k= w, m, c$  en fase  $\beta$  ( $kg/kg$ )

En el modelo de equilibrio, los diferentes casos de  $\beta$  dan las siguientes relaciones:

$$\beta = G: X^c_G = 0$$

$$\beta = A: X^c_A = 0,$$

$$\beta = H: X_H^w = \frac{W^m}{W^c}, X_M^m = 1 - X_H^w,$$

Donde:

G: Fase gaseosa

H: Hidrato solido

A: Fase acuosa

C: Hidrato

m: Metano

Los términos  $W^m$  y  $W^c$  indican el peso molecular del metano y del hidrato, respectivamente. Por lo tanto, los valores de  $X_H^w, X_M^m$  reflejan la estequiometria en la ecuación (1).

En condiciones cinéticas, los términos de acumulación de masa  $M^k$  en la ecuación (3) son dadas por:

$$M^k = \sum_{\beta=A,G,H} \phi S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^k, \quad k = w, m, c \quad ec. 5$$

En el modelo cinético, diferentes casos de  $\beta$  dan las siguientes relaciones:

$$\beta = G: X_G^c = 0,$$

$$\beta = A: X_A^c = 0,$$

$$\beta = H: X_H^w = X_M^m = 0.$$

Bajo condiciones cinéticas, la ecuación que describe el comportamiento del componente de hidrato de masa y de fase es proporcionada por el modelo de Kim et al., (1987) como:

$$Q_H = \frac{\partial M}{\partial t} = -K_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right) F_A A (f_{eq} - f_v) \quad ec. 6$$

Donde:

$K_0$ : Constante de la reacción de hidratación intrínseca ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ )

$\Delta E_a$ : Energía de activación de hidratación ( $\text{J/mol}$ )

$R$ : Constante universal de los gases ( $8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ )

$T$ : Temperatura ( $^\circ\text{K}$ )

$F_A$ : Factor de ajuste del área

$A$ : Área superficial participando en la reacción ( $\text{m}^2$ )

$f_{eq}$ : Fugacidad en el equilibrio a la temperatura  $T$  ( $\text{Pa}$ )

$f_v$ : Fugacidad en el gas a la temperatura  $T$  ( $\text{Pa}$ )

El área superficial se calcula mediante la asignación de la saturación de hidrato de manera uniforme a los espacios intersticiales del medio poroso. Para lograr esto, el volumen de grano sólido original (considerado que se compone de partículas esféricas) se determina como:

$$V_p = \frac{4}{3} * \pi * r_p^3$$

Donde  $r_p$  es el radio de grano sólido [m]. Entonces, el número de huecos  $N_v$  (espacios de los poros) se supone que es igual al número de granos sólidos (un enfoque válido para partículas esféricas), y el correspondiente volumen de vacío  $V_v$  se calcula a partir de:

$$N_v = \frac{(1 - \phi)}{V_p}, \quad V_v = \frac{\phi}{N_v}, \quad \text{ec. 7}$$

En la interfaz de poros y vacíos, el área de superficie del grano es el mismo tanto para los granos y los huecos, y se calcula como  $A_p = 4\pi r_p^2$ , resultando en un área total (por unidad de volumen) de  $A_{TV} = N_v A_p$ . A continuación, el volumen del hueco se supone que varía linealmente con el  $r_v^3$ , donde  $r_v = 0,1547 r_p$ , es un

radio representativo que describe el radio de la esfera en el espacio intersticial entre los granos esféricos. Entonces, en cualquier momento  $t$ , un radio de las partículas de hidrato representante  $r_H$  y volumen  $V_H$  se calculan como:

$$V_H = \frac{\phi S_H}{N_V}, \quad r_h = r_v \left( \frac{V_H}{V_V} \right)^{\frac{1}{3}} = r_v S_H^{\frac{1}{3}} \quad ec. 8$$

Y el área reactiva del hidrato se calcula como:

$$A = f_A A_{TV} \left( \frac{r_H}{r_v} \right)^2 = f_A N_V (4\pi r_p^2) S_H^{2/3} \quad ec. 9$$

El factor de ajuste del área  $f_A$  representa la desviación del volumen intersticial basado en el supuesto de esfericidad de grano, y puede incorporar efectos de heterogeneidad relacionados con el tamaño de "partícula" del hidrato y la distribución de la saturación. Teniendo en cuenta la permeabilidad  $k$  intrínseca de un medio poroso, la ecuación de Kozeny-Carman puede proporcionar una estimación del radio promedio efectivo  $r_p$  de los granos del medio porosos como (Bear, 1972):

$$r_p = \left[ 45k \frac{(1 - \phi)^2}{\phi^3} \right]^{1/2}$$

Alternativamente, una estimación de  $r_p$  puede obtenerse de un análisis granulométrico (si se dispone de esos datos).

### 3.3.2 Terminio de acumulación de calor

El término de acumulación de calor incluye contribuciones de la matriz de la roca y todas las fases, y en el modelo cinético, está dada por la ecuación:

$$M^h = (1 - \phi)\rho_R C_R T + \sum_{\beta=A,G,H} \phi S_\beta \rho_\beta U_\beta + Q_{diss} \quad ec. 10$$

Dónde:

$$Q_{diss} = \begin{cases} \phi \rho_H \Delta S_H \Delta H^0 & \text{Para equilibrio de disociación} \\ 0 & \text{Para disociación cinética} \end{cases} \quad ec. 11$$

$\rho_R$ : Densidad de la roca

$C_R$ : Capacidad de calor de la roca seca

$U_\beta$ : Energía específica interna de la fase  $\beta$

$\Delta S_H$ : Cambio en la saturación del hidrato durante el paso de tiempo actual

$\Delta U_H$ : Entalpía específica de disociación/formación de hidratos (J/kg)

La energía interna específica de la fase gaseosa es una función muy fuerte de la composición, y viene dada por:

$$U_G = \sum_{k=w,m} X_g^k u_G^k + U_{dep} \quad ec. 12$$

Donde  $u_G^k$  es la energía interna específica del componente  $k$  en la fase gaseosa, y  $U_{dep}$  es la energía interna específica salida de la mezcla de gas (J/kg).

La energía interna de la fase acuosa representa los efectos del gas y se estima a partir de:

$$U_W = X_A^w u^w + X_A^m (u^m + U_{sol}^m) \quad ec. 13$$

Donde  $u^w$  es la energía interna específica del agua a las condiciones preponderantes, y  $U_{sol}^m$  es la energía interna específica correspondiente al calor de la disolución del gas.

Por último, la energía interna específica de la fase de hidrato de gas sólido se determina como:

$$U_H = U_H(P, T) = \int_{T_0}^T C_H dT - \frac{P}{\rho_H}$$

Donde  $T_0$  es una temperatura de referencia,  $C_H$  es la temperatura dependiente de la capacidad de calor del hidrato de gas (J/kg\*K).

### 3.3.3 Términos de flujo

La masa usada del agua y el metano representan contribuciones a las fases acuosa y gaseosa:

$$F^k = \sum_{\beta=A,G} F_{\beta}^k, \quad k = w, m$$

Las contribuciones de la fase sólida ( $\beta = H$ ) al flujo de fluidos son cero. Por lo tanto, en el modelo cinético del flujo másico del componente de hidrato ( $k = c$ ) de todas las fronteras del subíndice es:

$$F^c = 0$$

Para la fase acuosa,  $F_A^w = X_A^w F_A$ , y la fase de flujo  $F_A$  es descrito por la ley de Darcy como:

$$F_A = -k \frac{k_{rA} \rho_A}{\mu_A} (\nabla P_A - \rho_A g)$$

Dónde:

$k$ : Permeabilidad intrínseca de la roca ( $m^2$ )

$k_{rA}$ : Permeabilidad relativa de la fase acuosa

$\rho_A$ : Densidad de la fase acuosa

$\mu_A$ : Viscosidad de la fase acuosa (Pa\*s)

$P_A$ : Presión de la fase acuosa (Pa)

$g$ : vector de aceleración gravitacional ( $m/s^2$ )

La presión en la fase acuosa  $P_A$  se da por:

$$P_A = P_G + P_{CGW}$$

Donde  $P_G = P_G^m + P_G^w$  es la presión del gas en (Pa),  $P_{CGW}$  es la presión capilar de gas – agua en (Pa), y  $P_G^m, P_G^w$  son el metano y la presión parcial del vapor de agua en (Pa) en la fase gaseosa, respectivamente. La solubilidad del metano en la fase acuosa es relacionada a  $P_G^m$  a través de la ley de Henry,

$$P_G^m = H^m X_A^m ,$$

Donde  $H^m = H^m(P_G, T)$  [Pa] es un factor de presión dependiente del tiempo parecido a la constante de Henry. Se puede notar que es posible determinar el  $CH_4$  de las fugacidades de igualdad en la fase de gas y acuosa.

El flujo másico de la fase gaseosa ( $\beta \equiv G$ ) incorpora las contribuciones de convección y difusión, y es dada por:

$$F_G^K = -k_o \left( 1 + \frac{b}{P_G} \right) \frac{k_{rG} \rho_G}{\mu_G} X_G^K (\nabla P_G - \rho_G g) + J_G^K , k \equiv w, m$$

Dónde:

- $K_0$  Permeabilidad absoluta en grandes presiones de gas ( $=k$ ) [ $m^2$ ];  
 $b$  Factor  $b$  de Klinkenberg [1941] para efectos de deslizamiento de gas [Pa];  
 $k_{rG}$  Permeabilidad relativa de la fase gaseosa [Sin dimensiones];  
 $\mu_G$  Viscosidad de la fase gaseosa [Pa s].

El término  $J_G^K$  es el flujo difusivo másico del componente  $k$  en la fase gaseosa [ $Kg\ m^{-2}\ s^{-1}$ ], y es descrito por

$$J_G^K = -\phi S_G \left( \phi^{\frac{1}{3}} S_G^{\frac{1}{3}} \right) D_G^k \rho_G \nabla X_G^k = -\phi S_G (\tau_G) D_G^k \rho_G \nabla X_G^k, k \equiv w, m$$

Donde  $D_G^k$  es el coeficiente de difusión molecular multicomponente de componente  $k$  en la fase gaseosa en ausencia del medio poroso [ $m^2\ s^{-1}$ ], y  $\tau_G$  es la tortuosidad computada del modelo de *Millington y Quirk* [1961]. El flujo de masa difusivo del vapor de agua y gas metano están relacionados a través de la relación de *Bird et al.* [1960]

$$J_G^w + J_G^m = 0,$$

Lo que asegura que el flujo de masa total de difusión de la fase de gas es igual a cero con respecto a la velocidad media de masa cuando se suman en los dos componentes ( $k \equiv w, m$ ). Entonces el total de flujo masico de la fase gas es el producto de la velocidad de Darcy para la fase del gas y de la densidad de este.

### 3.3.4 Términos de fuente y sumidero

En sumideros con tasas de producción de masa especificadas, la retirada del componente másico  $k$  es descrito por

$$q^k = \sum_{k \equiv A, G} X_{\beta}^K q_{\beta}, k \equiv w, m$$

Donde  $q_{\beta}$  es la tasa de producción de la fase  $\beta$  [ $\text{Kg m}^{-3}$ ]. Para una tasa de producción prescrita las tasas de la fase de flujo  $q_{\beta}$  son determinadas internamente de acuerdo a diferentes opciones disponibles en el modelo. Para términos de fuentes (inyección de pozos), la adición de un componente másico  $k$  ocurre en tasas deseadas  $q^k$  ( $k \equiv w, m$ ).

En el modelo cinético, los términos adicionales de fuente/sumidero correspondientes a la disociación de hidratos y la liberación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  deben ser tenidos en cuenta. El término de fuente para  $\text{CH}_4$  así llega a ser  $q^m = Q^m$ , donde la tasa de producción  $Q^m$  [ $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] del metano es computada de la ecuación,

$$Q^m = -\frac{W^m}{W^c} Q_H,$$

Similarmente, el término fuente para el agua (líquido o hielo) llega a ser  $q^w + Q^w$ , donde la liberación de agua relacionada al hidrato  $Q^w$  es determinada de la estequiometría de la ecuación:

$$Q^w = -\frac{N_m W^w}{W^c} Q_H,$$

Bajo condiciones de equilibrio, la tasa de calor retirado o adicionado incluye contribuciones de: (a) el calor asociado con el fluido retirado o adicionado, así como (b) el calor directo de entrada o retirada y es descrito por:

$$q^h = q_d + \sum_{k=A,G} h_\beta q_\beta$$

Bajo condiciones cinéticas, la tasa de calor retirado o agregado es determinado por:

$$q^h = q_d + \sum_{k=A,G} h_\beta q_\beta + Q_H \Delta H^0$$

### 3.4 PROPIEDADES TERMOFÍSICAS

#### 3.4.1 Agua

Las propiedades y parámetros de agua líquida y vapor están provistas por (a) ecuaciones rápidas de regresión basadas en datos de NIST [2000] y (b) tablas de ecuaciones de vapor desarrolladas por IFC [1967]. Estas ecuaciones son exactas hasta los 700°C y 100MPa. El código también incorpora capacidades que extienden la temperatura a rangos de hasta 3000°C y 100MPa, pero estos son basadas en enfoques iterativos, son computacionalmente muy exigentes por lo que no se analiza en este estudio. La entalpia, la presión de sublimación y la presión de fusión del hielo son computadas usando rápidas regresiones de una data obtenida usando NIST [2000]. Dentro de la fase del hielo sólido (a T=50 K y P≈200Mpa), las densidades del hielo fueron determinadas usando el modelo de compresibilidad del hielo de *Marion y Jakubowski* [2004] y la data de expansividad

de *Dantle* [1962]. La entalpia de hielo fue computada usando la ecuación polinomial de capacidad del calor con coeficientes reportados en *Yaws* [1999].

### **3.4.2 Hidrato de metano**

El número de hidratación  $N_m$ , y las propiedades térmicas y físicas del hidrato de metano son funciones de entrada de la temperatura en este modelo. En la determinación de la densidad del hidrato como una función de la presión y la temperatura, la compresibilidad y la expansividad térmica del hielo son usadas en ausencia de cualquier dato en el modelo. Los parámetros de disociación cinética de los hidratos son también datos de entrada.

### **3.4.3 Gas de metano**

Las propiedades de la fase del gas son provistas por la ecuación de estado de Peng-Robinson [*Peng y Robinson*, 1976], una de las muchas opciones disponibles en las propiedades de gas real establecidas en la sección (3.5). Aquí se computa la compresibilidad, densidad, fugacidad, entalpia específica y energía interna de los gases puros y mezclas de gases sobre un rango muy amplio de condiciones de presión y temperatura. Además que el modelo computa las viscosidades del gas y la conductividad térmica usando el método de *Chung et al.* [1988], y las difusividades binarias de los métodos de *Fuller et al* [1969] y *Riazi y Whitson* [1993].

Otra característica importante es permitir la determinación de la solubilidad del gas en agua por fugacidades de la ecuación en la fase de gas y acuosa, la cual envuelve la computación de coeficientes de actividades y fugacidades. Sin embargo, el cálculo de la determinación del alcance indica que, para presiones  $P < 100$  MPa, estima exactamente que puede ser obtenido por relaciones de

correlaciones alternativas. Se pueden determinar solubilidades del gas a través de las fugacidades y los coeficientes de actividad provistos con estimaciones exactas para presiones tan altas como los 100MPa, pero debido a la complejidad que esto demanda, no es analizado en este modelo.

### 3.5 COMPILACIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN

- **Primer segmento:** Para compilar el sistema primero hubo un componente que se llama Real Gas, este componente es el que incluye todos los parámetros importantes de todos los gases que forman el hidrato, además que describe el procedimiento de la ecuación de estado de gases reales, puros o mixtos usando cualquier ecuación, puede ser Peng -Robinson, Redlich -Kwong, Soave – Redlich - Kwong, en los cuales se analizan los siguientes procesos: La compresibilidad, la densidad, la volatilidad, entalpia, energía interna, entropía, conductividad térmica, viscosidad, coeficientes de difusión binaria, solubilidad en agua, y calor de disolución en agua.
- **Segundo segmento:** Una vez definidas las variables a utilizarse, se procede a analizar como tal las propiedades y procesos del hidrato de metano, donde se incluye procedimientos que describen la relación Presión – Temperatura, teniendo en cuenta los regímenes de las fases de equilibrio del diagrama de fases de los hidratos de metano en este segmento relacionado a los hidratos se computa el calor de reacción del hidrato, la densidad y entalpia de este, y la tasa de reacción, cuando la formación o disociación cinética son invocadas.

- **Tercer Segmento:** Como un tercer segmento se alude a la ubicación de la memoria la cual en este caso es dinámica y dimensiona la mayoría de componentes necesarios por el código. Luego de haber asignado la memoria se selecciona un programa principal que organice el llamado o la secuencia de llamados de los eventos de alto nivel en el proceso de simulación. Aquí se tienen en cuenta los archivos necesarios por el código y creados durante la ejecución de este, además de procesos de sincronización.
- **Cuarto segmento:** Luego se asignó un segmento para el agua que incluye los parámetros o constantes relacionadas con esta, además describe los procesos de comportamiento del agua y las propiedades termofísicas. Una vez incluido los parámetros del agua, se hace referencia al medio poroso donde se describe el comportamiento hidráulico y térmico de la litología, como la presión capilar y la movilidad de la interface.
- **Quinto segmento:** Se incluye un segmento que describa la ecuación de estado de los hidratos de metano, lo cual es patrón para determinar los cambios de fase en el estado del sistema. Esto se logra gracias a un procedimiento que compute los elementos de la matriz Jacobiana para una iteración Newton Raphson. Con lo que se procede a incluir los solucionadores directos e iterativos para así buscar la convergencia. Se estima que el procedimiento debe avanzar en el tiempo, haciendo un proceso de simulación efectiva, se hace un llamado a los solucionadores de los Jacobianos utilizando el álgebra lineal para la matriz preprocesada en casos que lo demanden computando los balances de masa y energía y los coeficientes de difusión binaria.

- **Sexto segmento:** Luego de resolver ecuaciones se incluye un segmento de entrada encargado de la lectura del archivo general para así proceder a un último segmento que tenga como función la discretización del espacio del dominio del problema bajo estudio, en otras palabras la generación de la grilla.

### 3.6 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se plantearon cuatro casos en particular de disociación descritos a continuación:

#### 3.6.1 Yacimiento de hidratos de gas sometido a estimulación térmica (Disociación en equilibrio, no hay uso de inhibidor)

En este problema se demuestran los conceptos básicos de disociación de hidratos mediante estimulación térmica. Cabe resaltar que esta consideración es ideal pues en la práctica es imposible separar los procesos térmicos y de presión, independientemente del proceso principal que se esté empleando. A medida que los hidratos se disocian en la estimulación térmica, el gas se expande y acumula el medio poroso, dando lugar a aumentos de presión inmediatamente por delante de la interfaz de hidrato, moviendo el hidrato hacia la zona de estabilidad.

El dominio de 1 metro de largo (representado por 10 celdas activas de tamaño uniforme  $\Delta x = 0.1m$ , es una columna a presión y con aislamiento térmico de medio poroso, en la cual el hidrato y el agua coexisten a una presión de  $4 \times 10^6 Pa$  y  $T = 1.2^\circ C$ ; el pozo se encuentra dentro de la zona de estabilidad del hidrato. En un  $t = 0$  y limite en  $x = 0$  llega a ser permeable y la columna entra en contacto con

el agua tibia a una temperatura de  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Tanto como incrementa la temperatura en la columna, se espera que ocurra la disociación. Se debe rectificar que la presión en los límites de altas temperaturas sea igual a la de la columna inicial, permitiendo de esta forma el escape del gas presurizado. Al ser una disociación en equilibrio, la disociación es limitada y controlada por transferencia de calor.

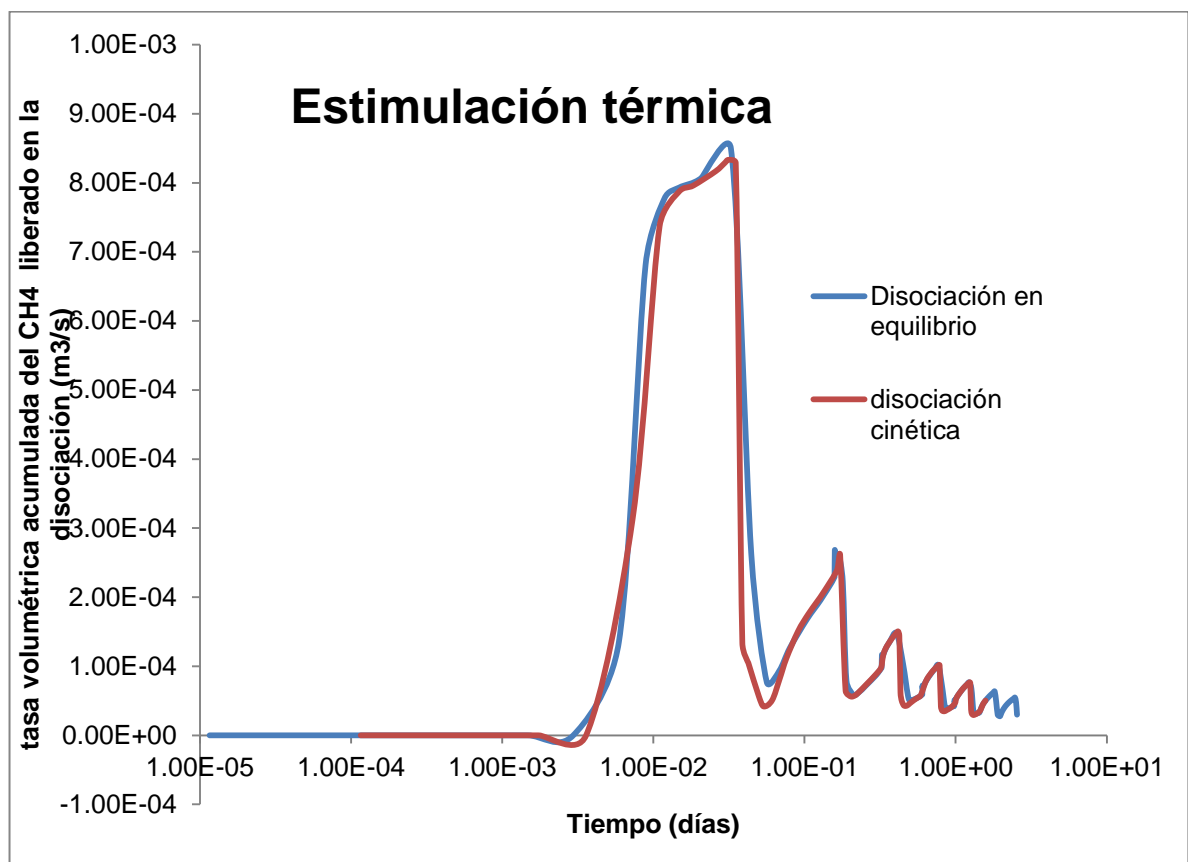
En esta prueba el medio poroso tiene una porosidad de  $\phi = 0.3$  y una permeabilidad de  $2.96 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ . En este caso se asignan poros diferentes a cero al medio poroso con compresibilidades de  $1 \times 10^{-8} \text{ 1/Pa}$ . Esto es necesario debido a que la evolución de las fases sólidas de baja densidad (Hielo e hidrato) puede liderar extraordinariamente altas presiones así como la fase acuosa que desaparece si la compresibilidad del poro es pequeña.

La conductividad térmica ( $3.1 \text{ W/m/K}$ ) es relativamente amplia, pero fue dado este valor para mejorar la conducción de calor principal mecanismo de transferencia en este caso. En las gráficas expuestas se está manejando la relación de distintas variables con relación al tiempo.

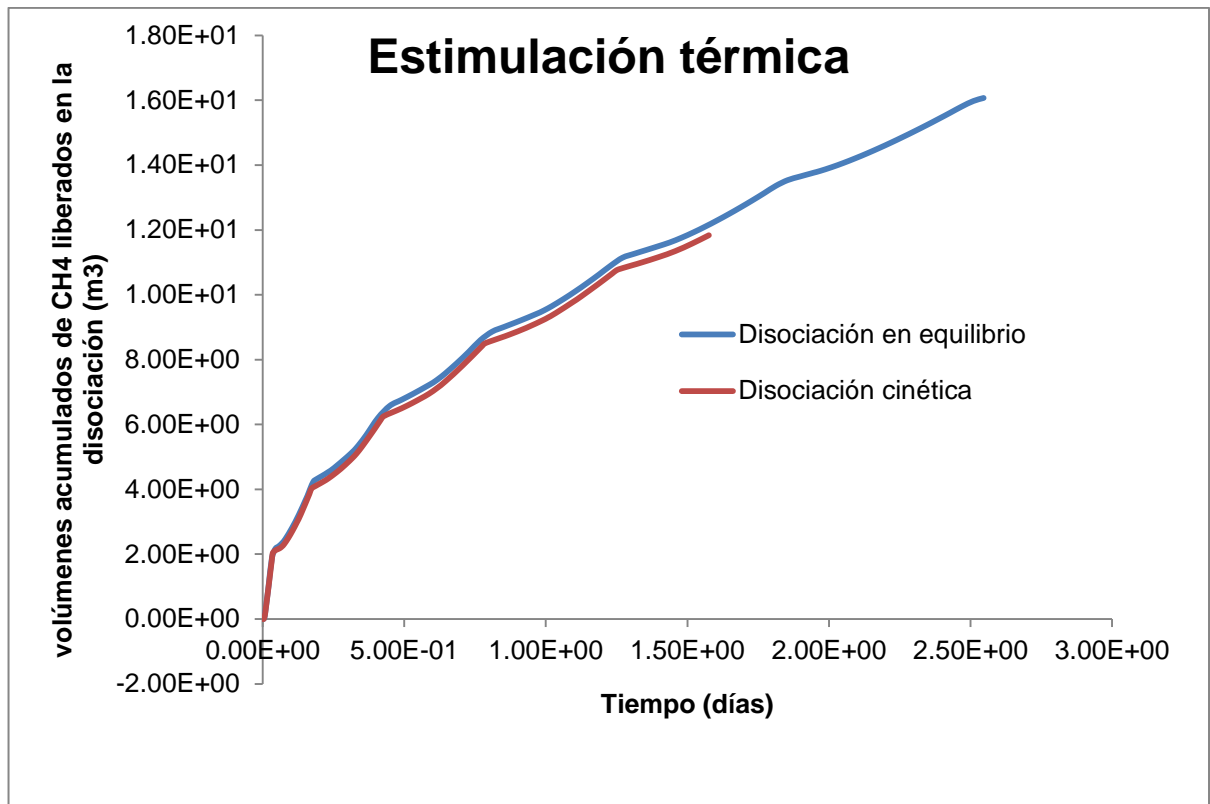
### **3.6.2 Yacimientos de hidratos de gas sometido a estimulación térmica (Disociación Cinética, no hay uso de inhibidor)**

Este proceso es muy similar al anterior en donde se planteaba la estimulación térmica por medio de la disociación en equilibrio, debido a que la disociación no es tratada como una reacción de equilibrio, sino más bien como una reacción cinética. En esta los datos de entrada son idénticos, con la excepción de parámetros y valores que describen la naturaleza cinética de la reacción. Primeramente, una reacción cinética confiere un grado adicional de libertad, por lo

que el número de componentes de masa ( $N_K$ ) se incrementa en uno, siendo ahora  $N_K=3$ . Lo que provoca a su vez que el número de ecuaciones por celda aumente en uno siendo  $N_{EQ}=4$ , el número de variables primarias que describen las condiciones iniciales aumenta por uno, y la matriz jacobiana correspondiente es más grande que el problema anterior. Los valores de los parámetros cinéticos de la reacción de hidratación se obtuvieron de Kim et al.[1987], y Clarke y Bishnoi [2002]. El factor de ajuste de área es igual a 1.



**Figura 2.** Gráfico de resultados de la comparación entre tasa volumétrica acumulada del CH<sub>4</sub> liberado en la disociación cinética y la disociación en equilibrio en estimulación térmica. Fuente: Autores.



**Figura 3.** Gráfico de resultados del volumen producido de gas metano con estimulación térmica entre la disociación cinética y la disociación en equilibrio. Fuente: Autores.

### 3.6.3 Relación entre las pruebas de estimulación térmica

En las gráficas expuestas se muestran las tasas de producción volumétrica (figura 2) de CH<sub>4</sub> y la producción acumulativa (figura 3) de este. En general en las dos pruebas, el gas es producido a medida que este se escapa en el agua caliente que atraviesa la frontera  $x=0$ . Las figuras 2 y 3 muestran la tasa de producción volumétrica de CH<sub>4</sub> y la producción acumulativa de este. En estos dos ejemplos, todo el CH<sub>4</sub> se origina de la disociación del hidrato porque el metano no libre estuvo inicialmente presente en el sistema. La figura 3 muestra el efecto de discretización. La tasa de producción de CH<sub>4</sub> (los flujos a través del límite  $x=0$ ) es inicialmente la misma, pero entonces la tasa cinética decrece (en comparación con

la tasa de equilibrio). Esta diferencia ocurre a medida que el frente de disociación se mueve a la celda adyacente. Los efectos cumulativos son reflejados en la producción total de gas, lo cual indica producciones más bajas de gas por disociación cinética. El efecto de discretización es aparente en la apariencia segmentada de las curvas de producción de gas, la cual corresponde directamente a los periodos en las tasas de producción.

#### **3.6.4 Yacimientos de hidratos de gas sometido a despresurización, considerando disociación por equilibrio, sin inhibidor.**

A diferencia de las pruebas de estimulación térmica donde las condiciones de contorno de  $x=0$  tienen un límite permeable a alta temperatura que conduce a la disociación térmica, en las pruebas de despresurización el límite  $x=0$  mantiene una presión  $P_b=2.7 \times 10^6$  Pa, lo cual es más bajo que la presión inicial en el resto de la columna. La presión diferencial entre la columna y el límite y la permeabilidad no nula de la conexión que une a ambos permite la despresurización, que a su vez induce a la disociación. Se debe comprobar que la presión de límite  $P_b$  es mayor que la presión del punto cuádruple de hidrato.

Esto permite la disociación sin alcanzar el punto cuádruple, que por lo tanto mantiene la formación de hielo. La temperatura de límite constante  $T_b=1^\circ\text{C}$  no se espera que juegue un papel importante en la disociación, a pesar de estar por encima del punto de fusión, porque el calor de convección es el principal medio de transferencia de calor, y con la conducción sería un proceso lento e insuficiente.

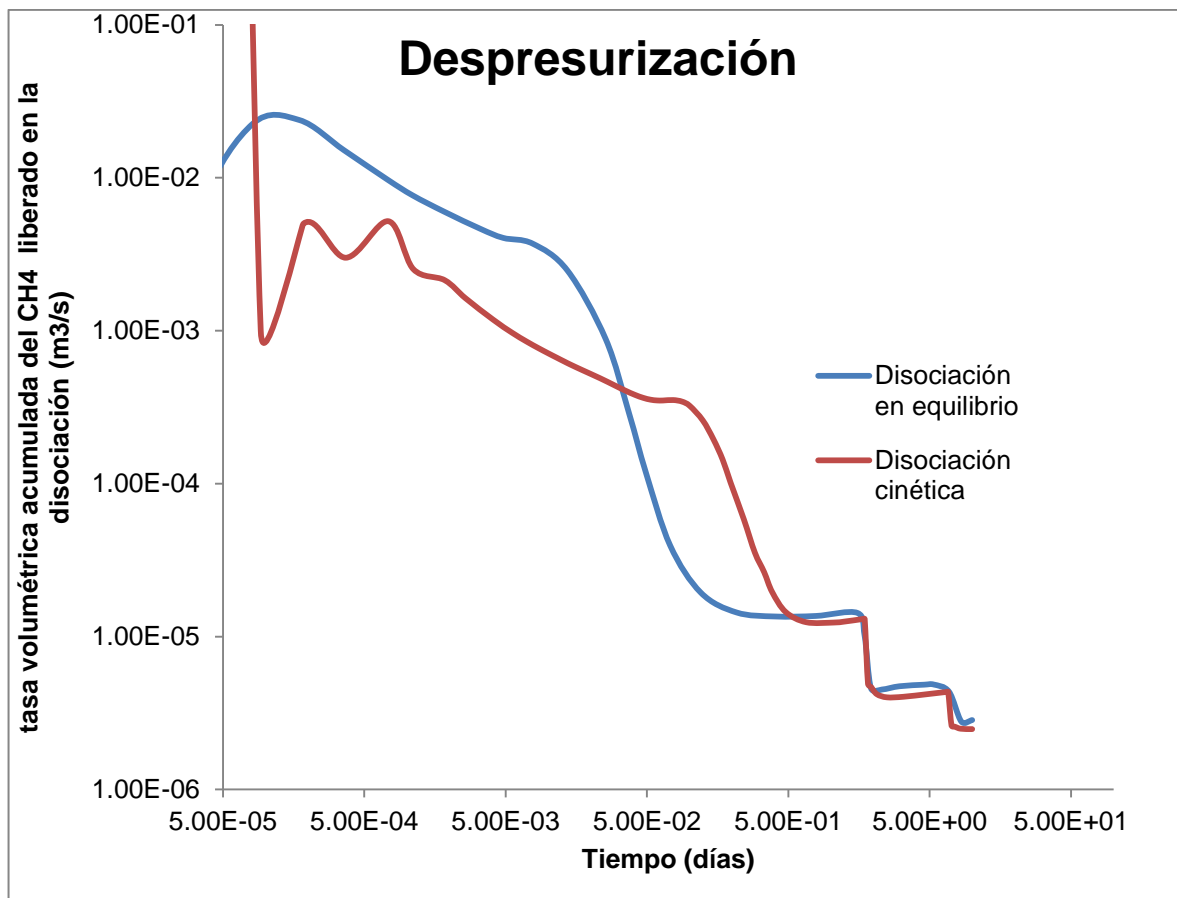
### **3.6.5 Yacimientos de hidratos de gas sometido a despresurización, considerando disociación cinética, sin inhibidor.**

Esta prueba es idéntica a la anterior, a diferencia de que la reacción es cinética. Como en el caso de la estimulación térmica, los resultados de disociación de los hidratos cinéticos son sustancialmente más largos en los tiempos de ejecución y más lentos en el tiempo de avance en la simulación. Esto es causado por el sistema más intensivo computacionalmente y mayor dificultad para resolver la matriz y los parámetros de disociación cinética que imponen límites en los pasos de tiempo.

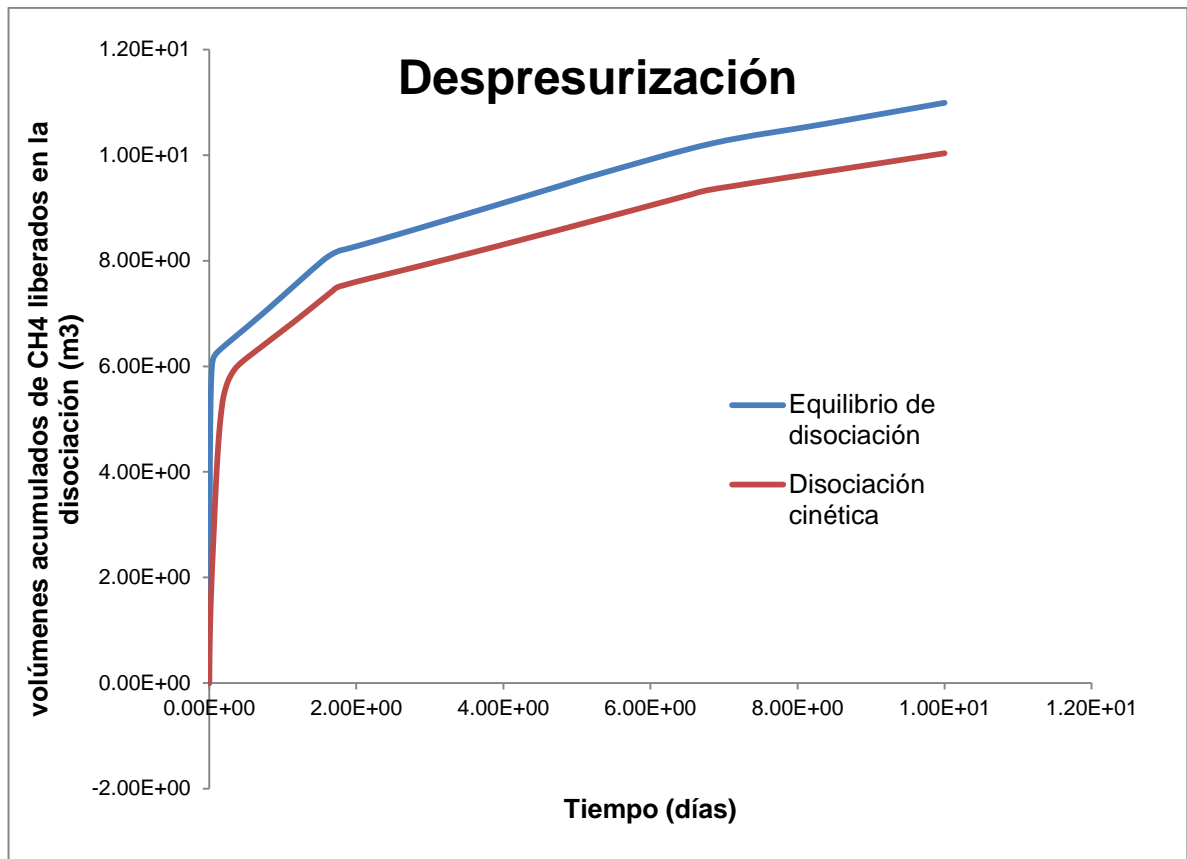
### **3.6.6 Análisis de las gráficas de despresurización**

Los volúmenes cumulativos de los gases de hidrato son diferentes en los problemas en tiempos tempranos, pero llegan a ser similares posteriormente. La implicación obvia es que tan largo como los efectos de permeabilidad relativa potencialmente adversos puedan ser evitados, la despresurización mejora ofreciendo tasas sustancialmente más rápidas y recobro de gas temprano.

Gracias a esto se puede demostrar convincentemente la superioridad y eficiencia de la despresurización como un método de producción de gas a partir de los hidratos de metano.



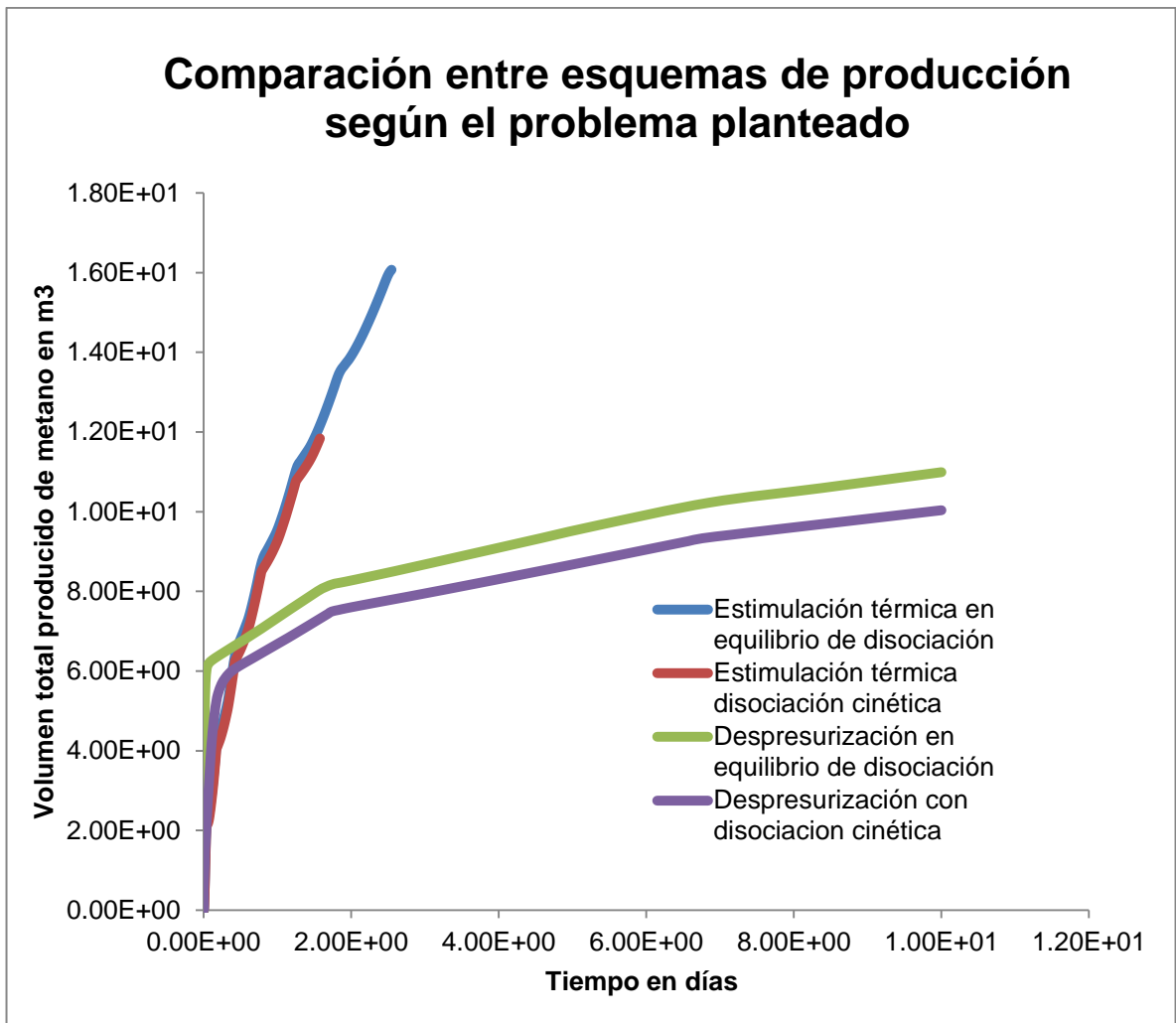
**Figura 4.** Comparación de las tasas volumétricas acumuladas de metano liberado entre los dos métodos de disociación. Fuente: Autores.



**Figura 5.** Gráfico de resultados del volumen producido de gas metano con despresurización entre la disociación cinética y la disociación en equilibrio. Fuente: Autores.

### 3.6.7 Análisis de los 4 esquemas planteados

Al combinar los datos de los dos métodos en una sola gráfica puede notarse que el método de despresurización es superior al de estimulación térmica pues además de tener una tasa excelente de volumen total producido de metano es permanente en el tiempo, lo que no pasa con el proceso térmico el cual al término del segundo día ya ha dejado de producir, lo cual se explica gracias a que este método no funciona adecuadamente con espesores delgados, como los usados en el planteamiento del problema.



**Figura 6.** Comparación entre esquemas de producción según el problema planteado. Fuente: Autores.

## 4. CONCLUSIONES

- Los hidratos de gas metano son sin duda una de las fuentes de energía del futuro puesto que se estima grandes volúmenes de reservas en zonas específicas de permafrost y lechos marinos en todo el mundo, su poder calorífico lo hace ideal para ser usado en la industria energética, industrial o como combustible. Para que esto sea posible es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que nos permitan la extracción óptima de todo el gas recuperable.
- Hablar de ejercer un método de disociación específico puede llegar a ser ideal, ya que siempre están ligados unos a otros, y al ejercer uno de manera principal los demás actúan secundariamente, sin embargo elegir un método como el principal depende de muchas variables a considerar.
- En la simulación cuando aplicamos un método de disociación ya sea térmico o de despresurización, cuando las reacciones son cinéticas el tiempo que dura en disociarse es un poco más que en las reacciones en equilibrio, ya que cuando el tipo de formación o disociación es cinética se tienen que presentar todas las reacciones en función del tiempo mientras que cuando están en equilibrio la disociación ocurre a velocidad constante por lo tanto se mantienen constantes en el tiempo, entonces podríamos afirmar que en las reacciones en equilibrio la disociación ocurre idealmente.

## 5. RECOMENDACIONES

- Darle continuidad a los diferentes estudios realizados acerca del comportamiento de los hidratos de gas y la implementación de técnicas eficientes y sostenibles ambientalmente para su extracción, considerando a las técnicas no convencionales dentro del estudio pertinente.
- Evaluar el comportamiento de los hidratos por medio de la simulación numérica para disociar los hidratos a través de la inyección de inhibidores, teniendo en cuenta los parámetros establecidos para los métodos de estimulación térmica y despresurización.
- Analizar el comportamiento de los yacimientos de hidratos de gas en distintos pozos, considerando la rentabilidad cuando el número de pozos es mayor que uno.
- Programar el comportamiento de los yacimientos de hidratos de metano en procesadores modernos que permitan al lector un fácil entendimiento del proceso que se estén manejando.

## BIBLIOGRAFIA

- Ac Leod, M. K. (1982). Gas Hydrates in Ocean Bottom Sediments. *A.A.P.G. Bulletin V.66, No 12*.
- Anthony Andrews, "Oil Shale: History, Incentives, and Policy", CRS Report for Congress, Order Code RL33359, April 13, 2006.
- Bengt Soderbergh, "Canada's Oil Sands Resources and Its Future Impact on Global Oil Supply", Uppsala Hydrocarbon Depletion Study Group, Uppsala University.
- Booth J. S., R. M. (1996). Offshore Gas Hydrate Sample Database with an Overview and Preliminary Analysis. *USGS Woods Hole Science Center Coastal and Marine Geology Program, 96-272*.
- Collett, T. a. (1998). Hydrates contain vast store of world gas resources. *Oil and Gas Journal*, 11.
- Collett, T. S. (2004). Geologic Controls on the Energy Resource Potential of Gas Hydrates. *First Forum on Natural Gas Hydrates in Mexico*.
- Dendy, S. E. (1990). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. New York : Marcell Dekker, Inc.
- Díaz Naveas, J. L. (Kiel 1999). Sediment Subduction and Accretion at the Chilean Convergent Margin Between 35° and 40° S. *Christian - Albrechts - Universität*.
- Etherington, John. The Successful Application of PRMS when Classifying Unconventional Resources and Reserves. 2005.
- European commission, "Studies Prospective Analysis of the Potential Non-Conventional World Oil Supply: Tar Sands, Oil Shales and Non-Conventional Liquid Fuels from Coal and Gas", Joint Research Centre (DG JRC), Institute for Prospective Technological, European Communities, 2005.

- F., M. Y. (1997). *Hydrates of Hydrocarbons*. Tulsa: PennWell Publishing Co.
- Gray, J.K. Future gas reserve potential Western Canadian Sedimentary Basin: 3rd National Technical Conference, Canadian Gas Association. 1977.
- HydrateResSim user's manual: A numerical simulator for modeling the behavior of hydrates in geologic media. Septiembre de 2005.
- Ibid. (s.f.). 96.
- James T. Bartis, Tom LaTurette, Lloyd Dixon, D.j. Peterson, Gary Cecchine, Oil Shale Development in USA. 2005.
- Makogon. (1981).
- Markl, R. e. (1970). Structure of the Blake - Bahamas outer Ridge . *Journal of Geophysical Research V.75*.
- Masters, J.A. Deep Basin Gas Trap, Western Canada: AAPG Bulletin, v.63, No.2, p. 152-181. 1979.
- Milkov, 2000; Xu y Germanovich, 2006, Zhang et al, 2010.
- Organización Latinoamericana de Energía (OLADE). (2012). LOS HIDROCARBUROS NO CONVENCIONALES, ALGUNAS DEFINICIONES . *Panorama general de los hidrocarburos no convencionales* , 5.
- P., M. A. (2002). Un potencial recurso de la Plataforma Continental Argentina Los hidratos de metano. *Petrotecnia* , 72-76.
- Perez Aquiahuatl, Hatziry Yeyetzi. Evaluación del potencial del pozo A-1 del play no convencional jurásico superior (formación pimienta) en la cuenca de burgos. Mexico D.F. 2014
- Schmoker, James W. Resource-Assessment Perspectives for Unconventional Gas Systems. 1999.
- Scouten,C.G.,Siskin,M.,Rose,K.D.,Aczel.T.,ColgroveS.G.,Pabst,R.E., Detailed structural characterization of the organic material in Rundle

Ramsay crossing oil shale. In: Proceedings of 4th Australian Workshop on Oil Shale, Brisbane, Australia. 1987.

- Smith, J.W., Higby, L.W., 1960. Preparation of organic concentrate from Green River oil shale. *Anal. Chem.* 32, 1718–1719.
- Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Coal*, third ed. CRC-Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL. 2013.

## ANEXOS

- **Prueba de estimulación térmica con disociación en equilibrio:**

```
Last login: Sat Apr 18 01:48:15 on ttys000
MacBook-Air-de-Amado:~ amado$ /Users/amado/Desktop/final ; exit;
estimulacion termica, en equilibrio
```

```
=====
TITULO DEL PROBLEMA: estimulacion termica, en equilibrio

TOUGH-Fx MEMORY ALLOCATION
HYDRATE-EQUILIBRIUM
  2      3      3      0      2      ! NK,NEQ,NPH,M_BinDif,M_add
      015      050 5      ! MNEL,MNCON,No_CEN,FLG_con
  2      ! MaxNum_SS
  2      ! MaxNum_Media
ROCKS-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
DIRT1      1      2.6e3      .30 2.96E-13 2.96E-13 2.96E-13      3.0      1000.
          1.e-8      1.7e0
BOUND      0      2.6e3      0.0e0 0.00E-13 0.00E-13 0.00E-13      1.0e2      1000.

HYDRATO-1---Data modificada clorobenceno---5---6---7---8
  1      ! HCon*WCon
'CH4'  5.0d0 1.00d00      ! Nombre, numero de hidracion, fracción molar en el compuesto hidrato
  1      ! Numero de coeficientes en el polinomio de conductividad termica
  4.5e-1      ! coeficientes en el polinomio de conductividad termica
  1      ! numero de coeficientes en el polinomio calor especifico

*****
PARAMETROS DE DIMENSIONAMIENTO DINAMICO DE ORDEN MAYOR (PROGRAMA PRINCIIIPAL) SON LOS SIGUIENTES

      MaxNum_Elen =      15
      MaxNum_Conx =      50
      MaxNum_Equat =      4
      MaxNum_MComp =      3
      MaxNum_Phase =      4
      MaxNum_SS =      2
      M_BinDif =      0
      M_Add =      3

=====
NUMERO MAXIMO DE ELEMENTOS DE VOLUMEN (BLOQUES DE GRILLA):      MaxNum_Elen =      15
NUMERO MAXIMO DE CONEXIONES (INTERFACES):      MaxNum_Conx =      50
LONGITUD MAXIMA VARIABLES ORDEN PRIMARIO:      MaxNum_PVar =      60
NUMERO MAXIMO DE GENERACION DE ITEMS(SUMIDERO/FUENTES):      MaxNum_SS =      2
NUMERO MAXIMO DE POROS/MEDIO FRACTURADO:      MaxNum_Media =      2

=====
Orden de dimensionamiento dinamico. El uso de solucionadores directos reducirá el tamaño del problema máximo del solucionador
```

### Anexo A. Datos de entrada para la prueba de la estimulación térmica en equilibrio.

En el anexo A están los datos de entrada que se utilizaron para empezar a modelar el yacimiento a partir de estas propiedades, donde los valores utilizados fueron tomados de artículos científicos.

```

*****
*
*                               I N F O R M A C I O N - R E L A C I O N A D A - A - H I D R A T O S
*
*****

COMPOSICION DEL HIDRATO

Numero de componentes del compuesto gas hidrato = 1

Los componentes son:

Componente #1: Hidrato-CH4
Numero de hidracion = 6.000E+00
Fraccion molar en el compuesto hidrato = 1.00000E+00
Peso molecular del componente hidrato = 1.24133E+02 g/mol

PROPIEDADES DEL COMPUESTO HIDRATO

PESO MOLECULAR = 1.24133E+02 g/mol

FUNCION CONDUCTIVIDAD TERMICA F_ThC = FIT)
Numero de coeficientes "GHN_ThC" en el FIT) = A0+A1*T+A2*T^2+...+An*T^n polinomio = 1

Coeficientes An = "GHN_ThC" [ n = 0,...,GHN_ThC - 1 ] => Unidades: W/m/C^(n+1)
A0 = 4.50000E-01; A

es en el polinomio de calor especifico
2.1e03      1      ! coeficientes en el polinomio de calor especifico
9.2e02      1      ! numero de coeficientes en el polinomio de densidad
5.030 1.0d-2 58.448e0 2.6e3 6.6479d4 1.3d-9 ! T_MaxOff,C_MaxOff,MW_Inhib,D_Inhib,H_InhSol,DifCo_Inh
2          ! F_EqOption
"EQILIBRIO" ! tipo de disociacion
START-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
-----1 MOP: 123456789+123456789+1234
PARAM-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
3 160      810100030010000000400003111      0.00E-5
1.E-5      2.200E+5      1.0e0      3.60E+3      9.00E0      1.0e-8      AgH
4.00e5      0.5e0      1.20
FUNCION CALOR ESPECIFICO F_SpH = FIT)
Numero de coeficientes "GHN_SpH" en el FIT) = A0+A1*T+A2*T^2+...+An*T^n polinomio = 1

Coeficientes An = "GHN_SpH" [ n = 0,...,GHN_SpH - 1 ] => Unidades: J/kg/C^(n+1)
A0 = 2.10000E+03; A

FUNCION DENSIDAD F_Rho = FIT)
Numero de coeficientes "GHN_Rho" en el FIT) = A0+A1*T+A2*T^2+...+An*T^n polinomio = 1

Coeficientes An = "GHN_Rho" [ n = 0,...,GHN_Rho - 1 ] => Unidades: kg/m^3/C^n
A0 = 0.20000E+02; A

CAMBIO DE TEMPERATURA INHIBIDOR INDUCIDO EN LA CURVA DE LA HIDRACION EN EQUILIBRIO (Sal or Alcohol)
Maximo cambio de temperatura "T_MaxOff" = 5.00000E+00 (grados C)
Fraccion molar "C_MaxOff" en la cual ocurre el maximo cambio-T = 1.00000E-02
Peso molecular del inhibidor "MW_Inhib" = 5.84400E+01 (g/mol)
Densidad del inhibidor "D_Inhib" = 2.60000E+03 (kg/m^3)
Entalpia de la disolucion del inhibidor "D_InhSol" = 6.64790E+04 (J/kg)
Coeficiente de difusion "DifCo_Inh" del inhibidor en H2O = 1.30000E-09 (m^2/s)

HYDRATION EQUATIONS OPTION NUMBER "F_EqOption" = 2
Marca para seleccionar las ecuaciones usadas para (a) la hidracion P-T y (b) las relaciones H-T
= 1: Las ecuaciones de Kanath (1984) son usadas
/= 1: Formas extendidas de las ecuaciones de Moridis (2003) son usadas (DEFAULT)

TIPO DE FORMACION O DISOCIACION DE HIDRATO : E Q U I L I B R I O
*****

```

**Anexo B.** Información relacionada a hidratos para la prueba de estimulación térmica en equilibrio.

En el anexo B se consideran datos como la composición y propiedades del hidrato manejado en la prueba.

```

*****
*
*                               B A L A N C E - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****

===== [KCYC,ITER] = [ 0, 0] =====                               El tiempo es 0.00000E+00 segundos, o 0.00000E+00 dias

                               FASES PRESENTES
=====
FASES | Gas          Acuoso        Hidrato        Hielo
-----|-----
VOLUMEN (m^3) | 0.00000000E+00 1.50000000E-01 1.50000000E-01 0.00000000E+00
MASA (Kg)      | 0.00000000E+00 1.50126164E+02 1.38035820E+02 0.00000000E+00
=====

                               COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====
COMPONENTES | Agua          CH4           Hidrato        Sal
-----|-----
FASES
-----|-----
Fase Gas    | 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Acuoso      | 1.49974280E+02 1.53883875E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Hidrato     | 1.20196014E+02 1.78398062E+01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Hielo       | 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
-----|-----
TOTAL       | 2.70170294E+02 1.79936901E+01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
=====
*****

```

**Anexo C.** Inicio de la simulación en un tiempo cero.

En la Anexo C se considera el balance de volumen y masa antes de iniciar la simulación.

```
*****
*
*          B A L A N C E S - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****
```

```
===== [KCYC,ITER] = [ 10, 1] ===== El tiempo es 1.02300E+03 segundos, o 1.18403E-02 dias
```

FASES PRESENTE				
FASES	Gas	Acuoso	Hidrato	Hielo
VOLUMEN (m <sup>3</sup> )	0.00000000E+00	1.50000000E-01	1.50000000E-01	0.00000000E+00
MASA (Kg)	0.00000000E+00	1.50128164E+02	1.38035820E+02	0.00000000E+00

COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)				
COMPONENTES	Agua	CH4	Hidrato	Sal
FASES				
Fase Gas	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Acuoso	1.49974280E+02	1.53883875E-01	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Hidrato	1.20196014E+02	1.78398062E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Hielo	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
TOTAL	2.70170294E+02	1.79936901E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00

**Anexo D.** Fin de la simulación a un tiempo t.

En el anexo D ya se han completado todas las mediciones e iteraciones pertinentes al proceso. Observando en este caso que se ha logrado en una iteración y diez mediciones.

```
*****
FIN DE LA SIMULACION      Tiempo transcurrido = 4.18000000E-01 sec
                          Tiempo dato de entrada = 4.03000000E-01 sec
                          Tiempo de calculo = 1.50000001E-02 sec
                          Tiempo solución matriz = 0.00000000E+00 sec
Salida
[Proceso completado]
```

**Anexo E.** Resumen de la simulación.

En el anexo E simplemente nos muestra la conclusión de la simulación con respecto a todos los tiempos usados para esta.

- Prueba de estimulación térmica con disociación cinética.

```

=====
TITULO DEL PROBLEMA: estimulacion termica, disociacion cinetica

TOUGH-Fx MEMORY ALLOCATION
HYDRATE-KINETIC
  3      4      0      2      ! NK,NEQ,NPH,M_BinDif,M_add
    015      050 5      ! MNEL,MNCON,No_CEN,FLG_con
  2      ! MaxNum_SS
  2      ! MaxNum_Media
ROCK5---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
DIRT1  1      2.6e3      .30  2.96E-13  2.96E-13  2.96E-13      3.0      1000.
      1.e-8      1.70e0
BOUND  0      2.6e3      0.0e0  0.00E-13  0.00E-13  0.00E-13      1.0e2      1000.

HIDRATO--1---*---Data modificada clorobenzeno-*---5---*---6---*---7---*---8
  1      ! HCom%NCon
'CH4'  6.0d0 1.00d00      ! Nombre, numero de hidracion, fracción molar en el compuesto hidrato
  1      ! Numero de coeficientes en el polinomio de conductividad termica
  4.5e-1      ! coeficientes en el polinomio de conductividad termica
  1      ! numero de coeficientes en el polinomio calor especifico

*****
PARAMETROS DE DIMENSIONAMIENTO DINAMICO DE ORDEN MAYOR (PROGRAMA PRINCIPAL) SON LOS SIGUIENTES

      MaxNum_Elem = 15
      MaxNum_Conx = 50
      MaxNum_Equat = 5
      MaxNum_MComP = 4
      MaxNum_Phase = 4
      MaxNum_SS = 2
      M_BinDif = 0
      M_Add = 3

=====
NUMERO MAXIMO DE ELEMENTOS DE VOLUMEN (BLOQUES DE GRILLA):      MaxNum_Elem = 15
NUMERO MAXIMO DE CONEXIONES (INTERFACES):      MaxNum_Conx = 50
LONGITUD MAXIMA VARIABLES ORDEN PRIMARIO:      MaxNum_PVar = 75
NUMERO MAXIMO DE GENERACION DE ITEMS(SUMIDERO/FUENTES):      MaxNum_SS = 2
NUMERO MAXIMO DE POROS/MEDIO FRACTURADO:      MaxNum_Media = 2
=====

```

Orden de dimensionamiento dinámico. El uso de solucionadores directos reducirá el tamaño del problema máximo del solucionador

**Anexo F.** Datos de entrada para la prueba de la estimulación térmica con disociación cinética.

En el anexo F están los datos de entrada que se utilizaron para empezar a modelar el yacimiento a partir de estas propiedades, donde los valores utilizados fueron tomados de artículos científicos.



```
*****
*
*                               B A L A N C E - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****
```

```
===== [KCYC,ITER] = [ 0, 0] ===== El tiempo es 0.00000E+00 segundos, o 0.00000E+00 dias
```

FASES PRESENTES				
FASES	Gas	Acuoso	Hidrato	Hielo
VOLUMEN (m^3)	0.00000000E+00	1.50000000E-01	1.50000000E-01	0.00000000E+00
MASA (Kg)	0.00000000E+00	1.50277339E+02	1.38035820E+02	0.00000000E+00

COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)				
COMPONENTES	Agua	CH4	Hidrato	Sal
FASES				
Fase Gas	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Acuoso	1.50277339E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Hidrato	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.38035820E+02	0.00000000E+00
Hielo	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
TOTAL	1.50277339E+02	0.00000000E+00	1.38035820E+02	0.00000000E+00

```
*****
*****
```

## Anexo H. Inicio de la simulación en un tiempo cero.

En el anexo H se considera el balance de volumen y masa antes de iniciar la simulación.

```

*****
*
*                               B A L A N C E S - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****

```

```

===== [KCYC,ITER] = [ 10, 3] ===== El tiempo es 8.71000E+03 segundos, o 1.00810E-01 dias

```

```

=====
                               FASES PRESENTE
=====

```

FASES	Gas	Acuoso	Hidrato	Hielo
VOLUMEN(m^3)	0.00000000E+00	1.51294198E-01	1.48705802E-01	0.00000000E+00
MASA (Kg)	0.00000000E+00	1.51423980E+02	1.36845282E+02	0.00000000E+00

```

=====

```

```

=====
                               COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====

```

COMPONENTES	Agua	CH4	Hidrato	Sal
FASES				
Fase Gas	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Acuoso	1.51270157E+02	1.53822988E-01	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Hidrato	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.36845282E+02	0.00000000E+00
Hielo	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
TOTAL	1.51270157E+02	1.53822988E-01	1.36845282E+02	0.00000000E+00

```

=====

```

```

*****
*****

```

### Anexo I. Fin de la simulación a un tiempo intermedio.

En el anexo I se han completado parcialmente las mediciones e iteraciones pertinentes al proceso. Observando en este caso que se ha logrado tres iteración y diez mediciones.

```
*****
*
*                               B A L A N C E S - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****
```

```
===== [KCYC,ITER] = [ 69, 2] ===== El tiempo es 2.20000E+05 segundos, o 2.54630E+00 dias
```

```
=====
                               FASES PRESENTE
=====
```

FASES	Gas	Acuoso	Hidrato	Hielo
VOLUMEN (m^3)	0.00000000E+00	1.51299506E-01	1.48700494E-01	0.00000000E+00
MASA (Kg)	0.00000000E+00	1.51429055E+02	1.36840194E+02	0.00000000E+00

```
=====
```

```
=====
                               COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====
```

COMPONENTES	Agua	CH4	Hidrato	Sal
FASES				
Fase Gas	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Acuoso	1.51274575E+02	1.54480532E-01	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Hidrato	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.36840194E+02	0.00000000E+00
Hielo	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
TOTAL	1.51274575E+02	1.54480532E-01	1.36840194E+02	0.00000000E+00

```
=====
```

```
*****
*****
```

### Anexo J. Fin de la simulación a un tiempo t.

En el anexo J ya se han completado todas las mediciones e iteraciones pertinentes al proceso. Observando en este caso que se ha logrado en una iteración y diez mediciones.

```
*****
FIN DE LA SIMULACION      Tiempo transcurrido   = 4.96000000E-01 sec
                          Tiempo dato de entrada  = 4.12000000E-01 sec
                          Tiempo de calculo     = 8.40000000E-02 sec
                          Tiempo solución matriz = 2.30000000E-02 sec
Salida
[Proceso completado]
```

### Anexo K. Resumen de la simulación.

En el anexo K simplemente nos muestra la conclusión de la simulación con respecto a todos los tiempos usados para esta.

- Prueba de despresurización con disociación en equilibrio

```

=====
TITULO DEL PROBLEMA: Despresurizacion, en equilibrio

TOUGH-Fx MEMORY ALLOCATION
HYDRATE-EQUILIBRIUM
  2   3   3   0   2   ! NK,NEQ,NPH,M_BinDif,M_add
    015   030 5     ! MNEL,MNCON,No_CEN,FLG_con
  2     ! MaxNum_SS
  2     ! MaxNum_Media
ROCKS-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
DIRT1  1   2.6e3   .30  2.96E-13  2.96E-13  2.96E-13   3.0   1000.
      1.e-8
BOUND  0   2.6e3   0.0e0  0.00E-13  0.00E-13  0.00E-13   1.0e2  1000.
HYDRATE-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8
      1     ! HCom%NCom
'CH4'  1  6.0d0  1.00d00 ! Nombre, numero de hidracion, fracción molar en el compuesto hidrato
      1     ! Numero de coeficientes en el polinomio de conductividad termica
      4.5e-1 ! coeficientes en el polinomio de conductividad termica
      1     ! numero de coeficientes en el polinomio calor especifico
*****
PARAMETROS DE DIMENSIONAMIENTO DINAMICO DE ORDEN MAYOR (PROGRAMA PRINCIPAL) SON LOS SIGUIENTES

      MaxNum_Elem = 15
      MaxNum_Conx = 30
      MaxNum_Equat = 4
      MaxNum_MComP = 3
      MaxNum_Phase = 4
      MaxNum_SS = 2
      M_BinDif = 0
      M_Add = 3
=====
NUMERO MAXIMO DE ELEMENTOS DE VOLUMEN (BLOQUES DE GRILLA): MaxNum_Elem = 15
NUMERO MAXIMO DE CONEXIONES (INTERFACES): MaxNum_Conx = 30
LONGITUD MAXIMA VARIABLES ORDEN PRIMARIO: MaxNum_PVar = 60
NUMERO MAXIMO DE GENERACION DE ITEMS(SUMIDERO/FUENTES): MaxNum_SS = 2
NUMERO MAXIMO DE POROS/MEDIO FRACTURADO: MaxNum_Media = 2
=====
Orden de dimensionamiento dinamico. El uso de solucionadores directos reducirá el tamaño del problema máximo del solucionador

```

**Anexo L.** Datos de entrada para la prueba de despresurización en equilibrio.

En el anexo L están los datos de entrada que se utilizaron para empezar a modelar el yacimiento a partir de estas propiedades, donde los valores utilizados fueron tomados de artículos científicos.



```
*****
*
*                               B A L A N C E - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****
```

```
===== [KCYC,ITER] = [ 0, 0] ===== El tiempo es 0.00000E+00 segundos, o 0.00000E+00 dias
```

```

=====
                        FASES PRESENT
=====
FASES      |          Gas          Acuoso          Hidrato          Hielo
=====
VOLUMEN (m^3) | 0.00000000E+00  1.50000000E-01  1.50000000E-01  0.00000000E+00
MASA (Kg)     | 0.00000000E+00  1.50187010E+02  1.38095506E+02  0.00000000E+00
=====

```

```

=====
                        COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====
COMPONENTES |          Agua          CH4          Hidrato          Sal
=====
FASES
-----
Fase Gas    | 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
Acuoso      | 1.49945118E+02  2.41892720E-01  0.00000000E+00  0.00000000E+00
Hidrato     | 1.20247986E+02  1.78475200E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00
Hielo       | 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
-----
TOTAL       | 2.70193104E+02  1.80894127E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00
=====

```

```
*****
*****
```

**Anexo N.** Inicio de la simulación en un tiempo cero.

En el anexo N se considera el balance de volumen y masa antes de iniciar la simulación.

```
*****
*                                     *
*                               BALANCES-DE-VOLUMEN-Y-MASA *
*                                     *
*****
```

```
===== [KCYC,ITER] = [ 10, 1] ===== El tiempo es 1.02300E+03 segundos, o 1.18403E-02 dias
```

```

=====
                          FASES PRESENTE
=====
FASES      |      Gas      Acuoso      Hidrato      Hielo
=====
VOLUMEN (m^3) | 0.0000000E+00 1.5000000E-01 1.5000000E-01 0.0000000E+00
MASA (Kg)     | 0.0000000E+00 1.5018701E+02 1.3809550E+02 0.0000000E+00
=====

```

```

=====
                          COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====
COMPONENTES |      AGUA      CH4      Hidrato      Sal
=====
FASES
-----
Fase Gas    | 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
Acuoso     | 1.4994511E+02 2.4189272E-01 0.0000000E+00 0.0000000E+00
Hidrato    | 1.2024798E+02 1.7847520E+01 0.0000000E+00 0.0000000E+00
Hielo     | 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
-----
TOTAL      | 2.7019310E+02 1.8089412E+01 0.0000000E+00 0.0000000E+00
=====

```

```
*****
*****
```

### Anexo O. Fin de la simulación a un tiempo t.

En el anexo O ya se han completado todas las mediciones e iteraciones pertinentes al proceso. Observando en este caso que se ha logrado en una iteración y diez mediciones.

```
*****
FIN DE LA SIMULACION      Tiempo transcurrido = 4.2500000E-01 sec
                          Tiempo dato de entrada = 3.9600000E-01 sec
                          Tiempo de calculo = 2.8999999E-02 sec
                          Tiempo solución matriz = 0.0000000E+00 sec
Salida
[Proceso completado]
```

### Anexo P. Resumen de la simulación.

En el anexo simplemente nos muestra la conclusión de la simulación con respecto a todos los tiempos usados para esta.

- Prueba de despresurización con disociación cinética

```

=====
TITULO DEL PROBLEMA: Despresurizacion,cinetica

TOUGH-Fx MEMORY ALLOCATION
HYDRATE-KINETIC
  3  4  3  0  2  ! NK,NEQ,NPH,M_BinDif,M_add
    015 050 5  ! MNEL,MNCON,No_CEN,FLG_con
  2  ! MaxNum_SS
  2  ! MaxNum_Media
ROCKS---1---2---3---4---5---6---7---8
DIRT1  1  2.6e3  .30  2.96E-14  2.96E-14  2.96E-14  3.0  1000.
      1.e-8
BOUND  0  2.6e3  0.0e0  0.00E-13  0.00E-13  0.00E-13  1.0e2  1000.
HYDRATE---1---2---3---4---5---6---7---8
      1  ! HCom%NCom
'CH4'  6.0d0  1.00d00  ! Nombre, numero de hidracion, fracción molar en el compuesto
      1  ! Numero de coeficientes en el polinomio de conductividad
      4.5e-1  ! coeficientes en el polinomio de conductividad termica
      1  ! numero de coeficientes en el polinomio calor especifico
*****
PARAMETROS DE DIMENSIONAMIENTO DINAMICO DE ORDEN MAYOR (PROGRAMA PRINCIPAL) SON LOS SIGUIENTES

      MaxNum_Elem = 15
      MaxNum_Conx = 50
      MaxNum_Equat = 5
      MaxNum_MComP = 4
      MaxNum_Phase = 4
      MaxNum_SS = 2
      M_BinDif = 0
      M_Add = 3
=====
NUMERO MAXIMO DE ELEMENTOS DE VOLUMEN (BLOQUES DE GRILLA): MaxNum_Elem = 15
NUMERO MAXIMO DE CONEXIONES (INTERFACES): MaxNum_Conx = 50
LONGITUD MAXIMA VARIABLES ORDEN PRIMARIO: MaxNum_PVar = 75
NUMERO MAXIMO DE GENERACION DE ITEMS(SUMIDERO/FUENTES): MaxNum_SS = 2
NUMERO MAXIMO DE POROS/MEDIO FRACTURADO: MaxNum_Media = 2
=====
Orden de dimensionamiento dinamico. El uso de solucionadores directos reducirá el tamaño del problema máximo del solucionador

```

**Anexo Q.** Datos de entrada para la prueba de despresurización con disociación cinética.

En el anexo Q están los datos de entrada que se utilizaron para empezar a modelar el yacimiento a partir de estas propiedades, donde los valores utilizados fueron tomados de artículos científicos.



```

*****
*
*                               B A L A N C E - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****

===== [KCYC,ITER] = [ 0, 0] ===== El tiempo es 0.00000E+00 segundos, o 0.00000E+00 dias

                               FASES PRESENTES
=====
FASES | Gas | Acuoso | Hidrato | Hielo
=====
VOLUMEN (m^3) | 0.00000000E+00 | 1.50000000E-01 | 1.50000000E-01 | 0.00000000E+00
MASA (Kg) | 0.00000000E+00 | 1.50417578E+02 | 1.38095506E+02 | 0.00000000E+00
=====

                               COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====
COMPONENTES | Agua | CH4 | Hidrato | Sal
=====
FASES
-----
Fase Gas | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00
Acuoso | 1.50417578E+02 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00
Hidrato | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 1.38095506E+02 | 0.00000000E+00
Hielo | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00
-----
TOTAL | 1.50417578E+02 | 0.00000000E+00 | 1.38095506E+02 | 0.00000000E+00
=====
*****
*****

```

**Anexo S.** Inicio de la simulación en un tiempo cero.

En el anexo S se considera el balance de volumen y masa antes de iniciar la simulación.

```
*****
*
*                               B A L A N C E - D E - V O L U M E N - Y - M A S A
*
*****
```

```
===== [KCYC,ITER] = [ 26, 3] ===== El tiempo es 8.64000E+05 segundos, o 1.00000E+01 dias
```

```
=====
                               FASES PRESENTES
=====
```

FASES	Gas	Acuoso	Hidrato	Hielo
VOLUMEN (m^3)	0.00000000E+00	1.52055784E-01	1.47944216E-01	0.00000000E+00
MASA (Kg)	0.00000000E+00	1.52246351E+02	1.36202856E+02	0.00000000E+00

```
=====
```

```
=====
                               COMPONENTE MASICO IN PLACE (Kg)
=====
```

COMPONENTES	Agua	CH4	Hidrato	Sal
FASES				
Fase Gas	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Acuoso	1.52001845E+02	2.44505724E-01	0.00000000E+00	0.00000000E+00
Hidrato	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1.36202856E+02	0.00000000E+00
Hielo	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
TOTAL	1.52001845E+02	2.44505724E-01	1.36202856E+02	0.00000000E+00

```
=====
```

## Anexo T. Fin de la simulación a un tiempo t.

En el anexo T ya se han completado todas las mediciones e iteraciones pertinentes al proceso. Observando en este caso que se ha logrado en tres iteraciones y 26 mediciones.

```
*****
FIN DE LA SIMULACION      Tiempo transcurrido = 4.52000000E-01 sec
                          Tiempo dato de entrada  = 3.93000000E-01 sec
                          Tiempo de calculo       = 5.90000001E-02 sec
                          Tiempo solución matriz  = 1.70000002E-02 sec

Salida
[Proceso completado]
```

## Anexo U. Resumen de la simulación.

En el anexo U simplemente nos muestra la conclusión de la simulación con respecto a todos los tiempos usados para esta.