

Evaluación experimental del efecto de la inyección de CO₂ como método de recuperación de gas sobre la saturación de la fase hidrato en un medio poroso utilizando tomografía de rayos X

Luis Alejandro Torres Doria

Ingeniero de Petróleos

Trabajo para optar al título de Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

Andrés Felipe Ortiz Meneses

M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Co-director

Luis Felipe Carrillo Moreno

M.Sc. en Ingeniería de Petróleos

Co-director

Nicolás Santos Santos

M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físico Químicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga

2021

Agradecimientos

Primeramente, A Dios todopoderoso por guiarme en la realización de este proyecto. Por darme los tiempos y espacios necesarios para que bajo su voluntad pudiera ser culminado exitosamente.

A mis padres, Nazly y Luis Enrique, por su incondicional amor y apoyo en todos los momentos de la vida. Ha sido una experiencia maravillosa ser educado y criado por ellos y seguir día a día su ejemplo. Los amo.

A mi familia por todos los consejos y palabras de aliento que han sido base fundamental de mi formación. Les agradezco y los quiero por su constante interés.

A mi novia, Kelly Jhoanna, por este fabuloso viaje al lado de ella durante todo este tiempo. Contar con ella ha sido sin duda una de las experiencias más bonitas que me ha dado la vida. Te amo.

A los hermanos que me negó la naturaleza, pero me dio la vida: mis primos. Cada conversación que he tenido con ellos me reafirma que la vida me ha premiado con excelente compañía.

A mis amigos, a quienes prefiero no mencionar con nombres propios por respeto a que alguno se me quede por fuera. Todos ellos saben quiénes son y el apoyo que encontrarán en mi cada vez que lo necesiten. Muchas gracias por hacer parte de mi vida.

A los profesores que han acompañado mi proceso formativo y han impartido una enseñanza durante mi aprendizaje. Gracias a ellos he cosechado gratamente en mi vida profesional.

Al personal del Grupo de Investigación en Tomografía (GIT) y al Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación de la Universidad, mi familia laboral desde hace ya casi 4 años. Todos ellos han sido un apoyo supremamente grande en la consecución de este logro. Desde el apoyo administrativo hasta las asesorías con temas de laboratorio se ven reflejadas en algunos apartes de la escritura del presente trabajo.

Al Grupo de Modelamiento en Procesos de Hidrocarburos (GMPH) por darme su aval y apoyo durante la maestría. Espero que siga cosechando éxitos en todas las líneas investigativas que hoy se llevan.

A mi director, Andrés Ortiz, por creer en este proyecto y porque antes que mi director parecía mi compañero de tesis debido a todo lo que me ayudó durante la fase experimental del proyecto. Me alegra enormemente haber estado bajo su dirección y comparto su alegría por su nueva razón de vida: Julietta.

A los ingenieros Luis Felipe Carrillo y Nicolás Santos por todo el apoyo tanto académico como administrativo. Sus consejos fueron inmensamente valiosos para la realización del presente trabajo.

A mis calificadores José Cárdenas y Samuel Muñoz por toda la dedicación que pusieron casi en tiempo record para revisar este libro. Sus observaciones fueron parte fundamental para las conclusiones del proyecto.

A los ahora colegas Sebastián Parada y José Martínez, por permitirme ser parte de su formación y llevarlos por este apasionante mundo de las *Jaulas de Hielo*. Les deseo muchos éxitos en su vida profesional.

Muy especialmente a Elizabeth Ayala, una excelente amiga que me enseñó casi todo lo que tenía que ver con manejo de gas en esta tesis. Los aportes que ella hizo a este proyecto fueron realmente invaluable. De corazón, muchísimas gracias por todo.

A la junta directiva de la sección SPE Northeast Colombia y al equipo de SPE LACR. Ha sido un placer hacer equipo con ellos y aprender de las experiencias que cada uno tiene. Considero ampliamente valioso el tiempo que he depositado para realizar proyectos en conjunto.

Al equipo de esgrima y al de clubes de lectura en los que ya no estoy, pero recuerdo con gran cariño como una etapa muy importante de mi vida.

A todos los que me ayudaron en la colecta de mi mascota Lucky para tratarle su Cauda Equina. Lucky es de las cosas más importantes de mi vida y el apoyo que me dan con él es una de las mejores muestras de cariño que pueden tener conmigo.

Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander por haber sido mi casa por ya más de 10 años. Me siento inmensamente afortunado de pertenecer a esta gran familia. Gracias por todo.

Tabla de Contenido

Introducción	16
1. Hidratos de Gas.....	18
1.1. Generalidades	18
1.1.1. Historia de los Hidratos de Gas	18
1.1.2. Estructuras Cristalinas de los Hidratos	21
1.1.2.1. Estructura I	21
1.1.2.2. Estructura II	22
1.1.2.3. Estructura H	22
1.1.3. Recursos de Hidratos en el Mundo.....	23
1.2. Propiedades de Estabilidad de los Hidratos de Gas.....	26
1.2.1. Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas.....	27
1.2.2. Determinación de las Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas.....	28
1.2.2.1. Condiciones Termodinámicas de Generación de los Hidratos de CH ₄ , CO ₂ y mezclas CH ₄ -CO ₂	29
1.3. Métodos de Producción del gas contenido en los Hidratos	30
1.3.1. Método de Despresurización	30
1.3.2. Método de Estimulación Termal	31
1.3.3. Método de Inhibición Química.....	31
1.3.4. Método de Intercambio con CO ₂	32
1.4. Descripción de Algunos Experimentos Previamente Realizados con Hidratos de Gas .	34
1.4.1. Estudios Metodológicos de Generación de Hidratos de Gas en Medio Poroso	35
1.4.2. Estudios del Intercambio con CO ₂ como Método de Producción del Gas contenido en los Hidratos	42
1.4.3. Estudios Metodológicos de Visualización de Hidratos mediante el uso de Tomografía Computarizada de Rayos X	47

2.	Desarrollo Experimental	53
2.1.	Equipos e Insumos	53
2.2.	Protocolo Experimental	55
2.3.	Preparación para la generación de los hidratos.....	58
2.4.	Generación Experimental de Hidratos de Metano.....	65
2.5.	Inyección del Dióxido de Carbono	70
2.6.	Recolección de Muestra de Gas y Desmonte de la Roca.....	72
3.	Análisis y Procesamiento de Imágenes de Tomografía.....	77
3.1.	Ecuaciones básicas para el cálculo de propiedades con el uso de la técnica.....	77
3.2.	Obtención de imágenes de tomografía	80
3.3.	Extracción y procesamiento de datos de las imágenes escaneadas	82
3.4.	Calibración de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con una sola fase.....	84
3.4.1.	Calibración de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con la fase gaseosa..	87
3.4.2.	Calibración de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con la fase hidrato...	89
3.5.	Cálculo de Saturaciones de la roca saturada con las 3 fases.....	92
4.	Análisis de Resultados	99
4.1.	Saturaciones calculadas comparadas con Termodinámica	99
4.2.	Efectividad de la Inyección de CO ₂ como método de recuperación de metano.....	104
4.3.	Análisis de las saturaciones antes y después del proceso de inyección de CO ₂	111
5.	Conclusiones.....	114
6.	Recomendaciones	116
	Referencias Bibliográficas	117

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura de los Hidratos de Gas.	18
Figura 2. Poliedros de Estructura I de los Hidratos de Gas.	21
Figura 3. Poliedros de Estructura II de los Hidratos de Gas.	22
Figura 4. Poliedros de Estructura H de los Hidratos de Gas.	23
Figura 5. Presencia de Hidratos a Nivel Mundial.	24
Figura 6. Presencia de las distintas formas del Carbono a nivel mundial.	25
Figura 7. Composición volumétrica del hidrato.	25
Figura 8. Curva de Estabilidad Promedio de un Hidrato de Gas.	28
Figura 9. Condiciones Termodinámicas de Formación de Hidratos de Metano, CO ₂ Metano/CO ₂	29
Figura 10. Montaje Experimental de Kono y Colaboradores.	37
Figura 11. Montaje del Experimento de Ersland y colaboradores.	38
Figura 12. Esquema del coreholder en el experimento de Ersland y colaboradores.	39
Figura 13. Visualización de la formación de hidratos por MRI en el experimento de Ersland y colaboradores.	40
Figura 14. Montaje del Experimento de Ors y Sinayuc.	41
Figura 15. Comportamiento de la presión y la temperatura durante la formación del hidrato en el experimento de Ors y Sinayuc.	43
Figura 16. Comportamiento de la presión y la temperatura después de la inyección de CO ₂ en el experimento de Ors y Sinayuc.	44
Figura 17. Montaje del experimento de Abbasov y colaboradores.	45
Figura 18. Comportamiento de la presión y la temperatura después de la inyección de CO ₂ en el experimento de Abbasov y colaboradores.	46
Figura 19. Tomógrafo digital de rocas de la Universidad Industrial de Santander.	48
Figura 20. Montaje del experimento de Mikami y colaboradores.	49
Figura 21. Visualización de los hidratos por Tomografía Computarizada en el experimento de Mikami y colaboradores.	50
Figura 22. Condiciones de formación de hidratos de metano y CO ₂ /N ₂ descritas en experimento de Schindler y colaboradores.	51

Figura 23. Visualización de los hidratos por Tomografía Computarizada en el experimento de Schindler y colaboradores.....	52
Figura 24. Montaje Experimental de la Prueba.	55
Figura 25. Selección de la muestra de trabajo con alta permeabilidad.	59
Figura 26. Escaneo realizado a la muestra seca dentro del coreholder.....	60
Figura 27. Roca saturada con salmuera.	60
Figura 28. <i>Coreholder</i> sellado con el sistema de refrigeración y sin aislamiento.	61
Figura 29. <i>Coreholder</i> sellado con el sistema de refrigeración y con aislamiento.	62
Figura 30. Perfil de la roca completamente saturada con salmuera a escaneado a alta energía. ..	62
Figura 31. Configuración del sistema de inyección de gas.....	63
Figura 32. Perfil de la roca a condiciones de saturación de agua mínima bajo la presión de inyección de metano realizada escaneado a alta energía.	65
Figura 33. Región física de la meta-estabilidad en la formación/disociación de los hidratos.	67
Figura 34. Perfil de la roca a condiciones de presencia de las 3 fases escaneado a alta energía / Muestra tomada el 04/03.....	69
Figura 35. Esquema termodinámico de la generación de los hidratos evaluado en el tiempo.	70
Figura 36. Perfil de la roca a condiciones de saturación de máxima agua convertida escaneado a alta energía antes de la caída de presión para inyección de CO ₂	72
Figura 37. Perfil de la roca a condiciones de saturación de máxima agua convertida escaneado a alta energía después de la caída de presión para inyección de CO ₂	73
Figura 38. Perfil de la roca después de la inyección de CO ₂ escaneado a alta energía.	73
Figura 39. Esquema termodinámico de la inyección de CO ₂ evaluado en el tiempo.	74
Figura 40. Recolección del gas para cromatografía.....	74
Figura 41. Ocupación tipo de un píxel de roca saturada.....	79
Figura 42. Ubicación de los escaneos en el proceso de generación de hidrato / inyección de CO ₂	82
Figura 43. Ubicación de los escaneos en el proceso de generación de hidrato / inyección de CO ₂	83
Figura 44. Imágenes de Tomografía a distintos niveles de Energía.	83
Figura 45. Selección de la Región de Interés para extraer Información de la Roca.	85

Figura 46. Evolución del coeficiente de atenuación a lo largo de la roca para los distintos escaneos a energía alta.	85
Figura 47. Evolución del coeficiente de atenuación a lo largo de la roca para los distintos escaneos a energía media.	86
Figura 48. Evolución del coeficiente de atenuación a lo largo de la roca para los distintos escaneos a energía baja.	86
Figura 49. Coeficiente de atenuación de la roca completamente saturada con gas a presión.....	89
Figura 50. Perfil de saturación de agua mínima a condiciones de metano inyectado y porosidad de la roca.....	90
Figura 51. Curva de calibración de la roca de coeficientes de atenuación y densidades para alta energía.....	91
Figura 52. Coeficiente de atenuación de la roca completamente saturada con hidratos.....	92
Figura 53. Perfil de Saturación del Gas Calculado por la Ecuación 11 sin corrección.	94
Figura 54. Perfil de saturaciones promedio calculadas sin corrección.	95
Figura 55. Perfil de saturaciones corregidas de gas a lo largo de la roca.	97
Figura 56. Perfil de saturaciones corregidas de hidrato a lo largo de la roca.	97
Figura 57. Perfil de saturaciones corregidas de agua a lo largo de la roca.	98
Figura 58. Perfil de saturaciones corregidas promedio.....	98
Figura 59. Saturación Normalizada de Hidrato y Consumo de Moles de Gas.	102
Figura 60. Ocupación calculada del Gas dentro del Hidrato.	104
Figura 61. Aumento de presión después de la inyección de CO ₂	107
Figura 62. Recobro de Metano bajo las condiciones del sistema.	108
Figura 63. Recobro de Metano asumiendo Inyección de Metano adicional para presurización del sistema.....	110

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones Termodinámicas en los escaneos realizados.....	102
Tabla 2. Datos termodinámicos para cálculo de moles de CO ₂	106
Tabla 3. Datos termodinámicos y molares usados para determinación de recobro.....	106

Lista de Videos

Video 1. Disociación de hidratos al interior de la roca..... 76
Video 2. Prueba de Flamabilidad para comprobación física de existencia de hidratos interiores.76

Resumen

Título: Evaluación experimental del efecto de la inyección de CO₂ como método de recuperación de gas sobre la saturación de la fase hidrato en un medio poroso utilizando tomografía de rayos X.*

Autor: Luis Alejandro Torres Doria**

Palabras Claves: Hidratos de Gas, Metano, Intercambio con CO₂, Tomografía de Rayos X, Termodinámica.

Descripción:

Los hidratos son estructuras cristalinas en las que el agua se solidifica a altas presiones y bajas temperaturas formando jaulas que atrapan moléculas pequeñas de gas. Para producir dicho gas, básicamente hay que sacar al hidrato de sus condiciones termodinámicas de estabilidad, sin embargo, se ha descubierto recientemente un método en el que a través de inyección de CO₂ ocurre un intercambio molecular en el que, además de liberarse el gas atrapado, se evidencia el secuestro de éste agente contaminante.

El presente estudio analizó los cambios que se ven en los volúmenes de hidratos después de un proceso de inyección de CO₂ utilizando la técnica no destructiva de Tomografía Computarizada de Rayos X. Los resultados, comparados con ecuaciones termodinámicas, arrojaron que en este proceso se vio un aumento de los valores de saturación en 1.3% debido a reformación de hidratos producto del gas liberado y el agua libre. En general, se evidenció una liberación máxima de metano de 5.3% que luego, por la regeneración, se disminuyó hasta llegar a un valor de -0.2%, es decir, una captura adicional de metano. En cuanto al recobro final, sin embargo, se obtuvieron incrementales entre el 1.65% y el 2.26%, evidenciando la eficiencia del método en los valores de producción.

* Tesis de Maestría

** Ingeniero de Petróleos. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Director: Andrés Felipe Ortiz Meneses, M.Sc.

Abstract

Title: Experimental evaluation of the effect of CO₂ injection used as a gas recovery method on hydrate phase saturation in a porous media through X-ray tomography.*

Author: Luis Alejandro Torres Doria**

Keywords: Gas Hydrates, Methane, CO₂ Exchange Method, X-Ray Tomography, Thermodynamics.

Description:

Hydrates are crystalline structures in which water solidifies at high pressures and low temperatures, forming cages that trap small gas molecules. To produce such gas, basically the hydrate must be removed from its thermodynamic conditions of stability, however, a method has recently been discovered in which, through CO₂ injection, a molecular exchange occurs in which, in addition to releasing the trapped gas, the sequestration of this pollutant is noted.

The present study analyzed the changes seen in hydrate volumes after a CO₂ injection process using the non-destructive technique of X-ray Computed Tomography. The results, compared with thermodynamic equations, showed this process had an increase in saturation values by 1.3% due to hydrate reformation from the released gas and free water. In general, a maximum methane release of 5.3% was observed, but then, due to regeneration, decreased to a value of -0.2%, which means an additional methane capture. Analyzing the final recovery, however, increments between 1.65% and 2.26% were obtained, showing the efficiency of the method in the production values.

* Master's Thesis.

** Petroleum Engineer. Physiochemical Engineering Faculty. Hydrocarbon Engineering Master. Director: Andrés Felipe Ortiz Meneses, M.Sc.

Introducción

El panorama energético mundial sitúa a los combustibles fósiles con más de un 80% de uso en la generación de energía para el consumo global. El petróleo, el carbón y el gas se hacen indispensables en el abastecimiento energético actual y se hace descabellado pensar en su completa desaparición por causas ambientales. La mayoría de las emisiones de carbono que contaminan la atmósfera provienen de la combustión de este tipo de fuentes energéticas, posicionando al petróleo como la de mayor impacto seguida del carbón y del gas.

En el afán de los gobiernos por reducir emisiones, se han empezado a crear múltiples programas de investigación alrededor del mundo buscando encontrar fuentes alternativas al petróleo y con una eficiencia similar, y ahí, el gas metano aparece como una interesante apuesta, debido a que es el combustible fósil de más bajas emisiones y existe actualmente una vasta cantidad para satisfacer las necesidades energéticas del mundo.

El metano en grandes cantidades se encuentra disponible al interior de unas estructuras conocidas como hidratos, que no son más que la cristalización de las moléculas de agua a altas presiones y bajas temperaturas formando una especie de jaula donde gases de muy pequeños tamaños pueden quedar atrapados.

Los yacimientos naturales de hidratos de gas, también conocidos como yacimientos de hidratos de metano (pues se estima que más de un 90% del gas atrapado en ellos es metano) son una fuente altamente compacta de hidrocarburos. Por cada metro cúbico de hidrato de metano hay 160 metros cúbicos de gas almacenado cuando estos ocupan por completo el espacio dentro del agua cristalizada (Giavarini & Hester, 2011).

Uno de los métodos para la producción del gas al interior de los hidratos es el la inyección de CO₂. En este método, ocurre un intercambio termodinámico en el que las moléculas del dióxido de carbono resultan atrapadas dentro de los hidratos liberando a su vez moléculas de CH₄ que pueden salir como gas libre dentro del espacio poroso. Éste, hasta el momento, se ha reportado como el método de producción más ecológico de todos, debido a que no sólo contribuye a la producción de grandes cantidades de gas natural que es vital en la transición energética, sino que también contribuye con la captura de CO₂, representando un avance en la vía de la industria energética hacia reducir el impacto ambiental que este gas tiene.

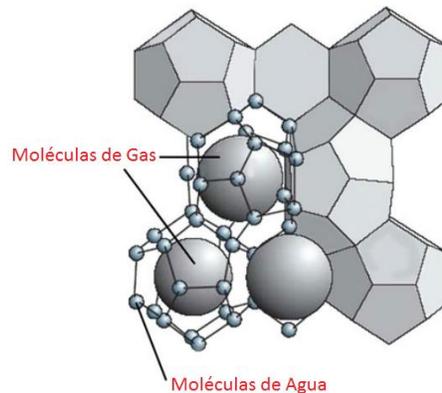
Se sabe que el contenido de carbono en los hidratos de gas representa más de la mitad del contenido total de este elemento en los recursos acumulados de hidrocarburos a nivel mundial (Cui *et al.*, 2018). Esto, aunado a lo anterior, representa un aliciente en el estudio de este tipo de estructuras para la contribución de uno de los mayores retos de la humanidad en este siglo: Producir suficiente energía para todos de la manera más limpia posible.

1. Hidratos de Gas

Los hidratos de gas, también llamados clatratos de gas, “hielo inflamable” o “jaulas de hielo” son estructuras de agua que se solidifican con una o varias moléculas de gas en su interior. Se forman naturalmente bajo presencia de gas y agua líquida a condiciones de bajas temperaturas y altas presiones, dentro de una zona conocida como zona de estabilidad de los hidratos de gas. (Ver Figura 1).

Figura 1

Estructura de los Hidratos de Gas



Nota. Tomado de: Hester, K. y Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Londres: Springer. p.14.

Se ha afirmado que, en la naturaleza, aproximadamente el 99% de los hidratos que existen son hidratos de metano. Por esta razón es bastante común que se generalice el término hidratos de metano cuando se habla de hidratos de gas. (Merey *et al.*, 2018).

1.1. Generalidades

1.1.1. Historia de los Hidratos de Gas

Se conoce de los hidratos de gas porque fueron descubiertos en laboratorios, sin embargo, existe controversia sobre quién y cuándo sucedió el acontecimiento. Algunos autores atribuyen el

descubrimiento al químico británico Sir. Humphrey Davy, quien en 1810 enfrió una solución acuosa saturada con cloro gaseoso por debajo de los 9°C, obteniendo un material semejante al hielo. Otros, por el contrario, afirman basados en algunas evidencias que fue el filósofo británico Joseph Priestley quien obtuvo por primera vez hidratos 30 años antes que Davy, su estudio se basaba en analizar el congelamiento del agua en presencia de diferentes gases, y como resultado obtuvo que se formó hielo de la mezcla de dióxido de azufre (SO₂) y agua, y que este inusual hielo no flotaba en el agua, como el hielo tradicional, sino que se iba al fondo, demostrando que algunos gases alteraban el congelamiento del agua y formaban junto con ella estructuras más densas que el hielo. También existe la hipótesis de que incluso hubo otros tres investigadores que obtuvieron hidratos después del filósofo y antes que el químico. Estos fueron Torbern Bergman en 1783, Antoine de Fourcroy en 1796 y Louis N. Vauquelin en 1798.

Para inicios del siglo XX, los hidratos entran en la industria del petróleo, sin embargo, no fue precisamente como una fuente energética. Los ingenieros de la época se dieron cuenta que los hidratos estaban causando problemas debido a que formaban grandes acumulaciones que taponaban la tubería y generaban pérdidas de presión. Hammerschmidt desarrolló una ecuación que permitía predecir el taponamiento de tuberías por efecto de los hidratos y sentó las bases para el control de la generación de estos en las líneas de flujo. Posteriormente numerosos científicos como Katz, Kobayashi, Sloan y Kamath, por nombrar algunos, profundizaron el estudio de la formación de hidratos en tuberías. Hoy en día, el problema del taponamiento con hidratos es bastante común en el transporte de gas; la solución que más eficacia han tenido para controlar este problema es la inyección de agentes desecantes y deshidratantes a las tuberías, como metanol o glicoles, con el fin de remover el agua que viene junto con el gas y evitar la cristalización del hidrato.

Bajo condiciones geológicas naturales, los hidratos fueron sugeridos por primera vez en 1946 por el profesor N. Strizhev, sin embargo, fue hasta cerca de 20 años después, el ingeniero ruso Yuri Makogon sustentó la formación de hidratos de gas natural en estratos porosos, después de un análisis de estudios de formación de hidratos y posterior correlación con datos del pozo Markha, que tenía rocas congeladas a profundidades cercanas a los 1400 metros. Se corroboró esta teoría en 1969 cuando se realizó la perforación exploratoria de un campo ubicado en Siberia llamado Messoyakhi, ya que se extrajeron corazones de pozos que contenían indicios de hidratos en estado natural.

Los años siguientes, por primera vez en la historia se produjo gas proveniente de hidratos. Se obtuvieron cerca de 5000 millones de metros cúbicos de gas provenientes de la descomposición de los hidratos presentes en el Messoyakhi. Fue desde entonces que se empezó a hablar de la viabilidad de producir este gas para utilizarlo como fuente de energía.

Pasada una década del descubrimiento y producción del gas de hidratos del campo ruso, se descubrió presencia de hidratos en Alaska y el Delta de Mackenzie en Canadá; adicionalmente se descubrió que los hidratos se podían acumular en sedimentos de aguas profundas mediante estudios y análisis hechos a muestras de las costas estadounidenses, mexicanas y centroamericanas.

A raíz de estos descubrimientos, se empezaron a planear varios estudios Internacionales con los gobiernos de Japón, Estados Unidos y Canadá a la cabeza. Fue entonces que en 2002 se hizo la primera prueba de producción de gas proveniente de hidratos en el Permafrost de Canadá y en marzo de 2013, la primera prueba costa afuera en cercanías de la Fosa de Nankai en Japón. (Torres Doria, 2017).

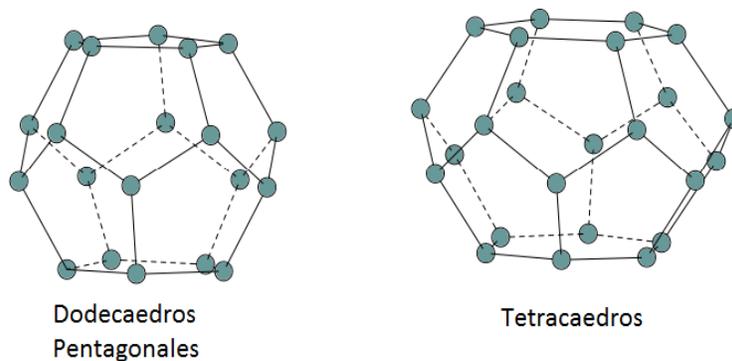
1.1.2. Estructuras Cristalinas de los Hidratos

Los hidratos pueden almacenar cualquier molécula de gas de diámetros menores a los 0.9 nm (Harrison, 2010). Esta acomodación la hacen mediante 3 tipos de estructuras cristalinas conocidas: La estructura I, la estructura II y la estructura H. A continuación, se describen brevemente este tipo de estructuras:

1.1.2.1. Estructura I: Las celdas unitarias de la estructura I son arreglos moleculares tipo red cúbica centrada en el cuerpo, se componen de 46 moléculas de agua las cuales forman 6 *jaulas grandes* y 2 *pequeñas*. Las jaulas pequeñas son dodecaedros pentagonales, es decir, poliedros con 12 caras pentagonales. La notación usada para las jaulas pequeñas de la estructura I de los hidratos es 5^{12} , lo que quiere decir que la jaula tiene doce caras de 5 lados cada una. Las jaulas grandes por su parte son tetradecaedros, es decir, poliedros de catorce caras, y son referidas en la notación como $5^{12}6^2$, lo que indica que doce caras son pentagonales y 2 hexagonales. (Ver Figura 2).

Figura 2

Poliedros de Estructura I de los Hidratos de Gas.



Nota. Tomado de: Hester, K. y Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Londres: Springer. p.28.

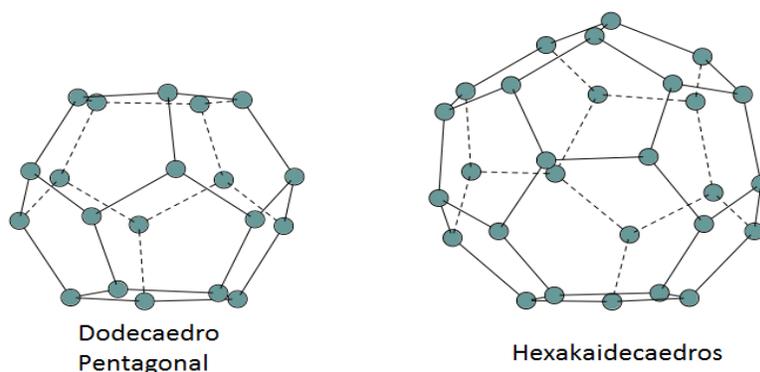
Dentro de los gases que se ubican en la estructura I son resaltables los alcanos cortos como el metano y el etano. Otros ejemplos de hidratos de esta estructura son el del dióxido de Carbono

(CO₂) y el del sulfuro de Hidrógeno (H₂S). Esta es la estructura más común de formación de hidratos en la naturaleza. (Torres Doria, 2017).

1.1.2.2. Estructura II: Las celdas unitarias de la estructura II son arreglos moleculares tipo red cúbica centrada en las caras compuestas de 136 moléculas de agua que forman 8 jaulas grandes y 16 pequeñas. Las jaulas pequeñas son iguales que las de las estructuras I, es decir, dodecaedros de caras pentagonales; sin embargo, las grandes son hexakaidecaedros (poliedros de 16 caras) con 12 caras pentagonales y 4 hexagonales, lo que en notación es 5¹²6⁴. (Ver Figura 3).

Figura 3

Poliedros de Estructura II de los Hidratos de Gas



Nota. Tomado de: Hester, K. y Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Londres: Springer. p.28.

El propano, el i-butano o el Nitrógeno son ejemplos de moléculas que forman hidratos con este tipo de estructuras, sin embargo, hay moléculas más pequeñas, pero mucho menos comunes de ver en las jaulas de hielo (como el Helio o el Hidrógeno) que forman el hidrato bajo este ordenamiento. (Torres Doria, 2017).

1.1.2.3. Estructura H: Las celdas unitarias de la estructura H, la cual es la que puede hospedar más grandes moléculas y la última descubierta, son arreglos moleculares hexagonales compuestos de 34 moléculas de agua y tres tipos de jaulas, las pequeñas que son 3 dodecaedros de

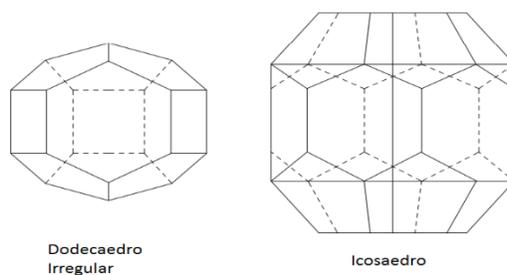
caras pentagonales (5^{12}), las medianas que son 2 dodecaedros irregulares con 3 caras rectangulares, 6 pentagonales y 3 hexagonales ($4^3 5^6 6^3$) y la más grande que es un icosaedro (poliedro de 20 caras) con 12 caras pentagonales y 8 hexagonales ($5^{12} 6^8$). (Ver Figura 4).

Tanto la estructura II como la estructura H requieren siempre una molécula huésped más pequeña para que estabilice las jaulas más pequeñas. En otras palabras, no existen hidratos de la estructura II o H que sean de un solo tipo de molécula de gas.

Algunos ejemplos de gases que forman hidratos de estructura H son el 2-metilbutano, el metilciclopentano o el metilciclohexano. (Torres Doria, 2017).

Figura 4

Poliedros de Estructura H de los Hidratos de Gas



Nota. Tomado de: Hester, K. y Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Londres: Springer. p.31.

También es importante mencionar que existen otras estructuras cristalinas que han sido descubiertas pero que son muy específicas para unas moléculas como el dimetiléter o el Bromo, aunque se desconoce aún porque no siguen el patrón de ajustarse a un tipo de estructura por su tamaño (Giavarini & Hester, 2011).

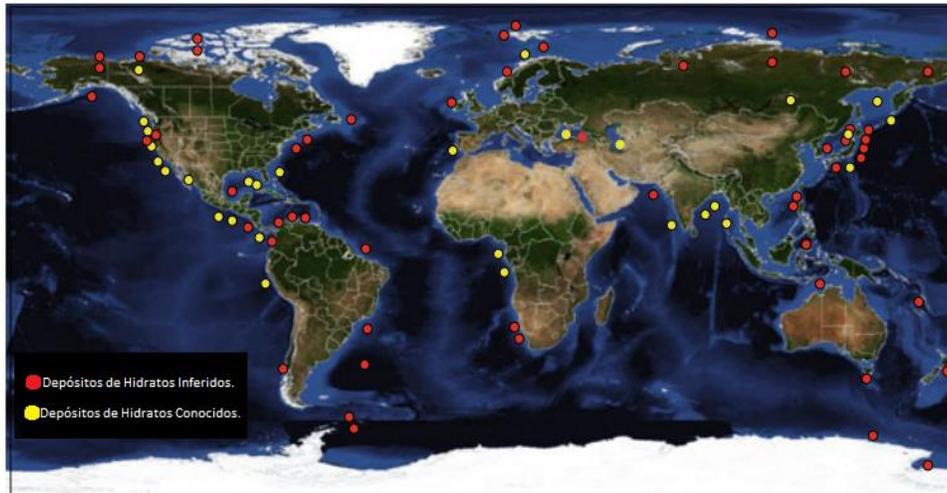
1.1.3. Recursos de Hidratos en el Mundo

La presencia de Hidratos en el mundo es bastante común. Como se ilustra en la Figura 5, se ha evidenciado que los hidratos existen en todos los continentes y normalmente están cerca de

las costas y en lugares con presencia de permafrost; sin embargo, también se ha encontrado presencia de hidratos en mares interiores (Mar Negro o Mar Caspio¹) y lagos de agua dulce (Lago Baikal).

Figura 5

Presencia de Hidratos a Nivel Mundial



Nota. Tomado de: Cui, Y., Lu, C., Wu, M., Peng, Y., Yao, Y., Luo, W. (2018). *Review of exploration and production technology of natural gas hydrate*. *Advances in Geo-Energy Research*, 2(1): 53-62.

Se conoce también que el gas contenido en los hidratos representa más de la mitad del contenido total de carbono en el planeta, con un aproximado de 10 millones de teragramos de Carbono disponibles, tal como lo muestra la figura 6. (Cui *et al.*, 2018).

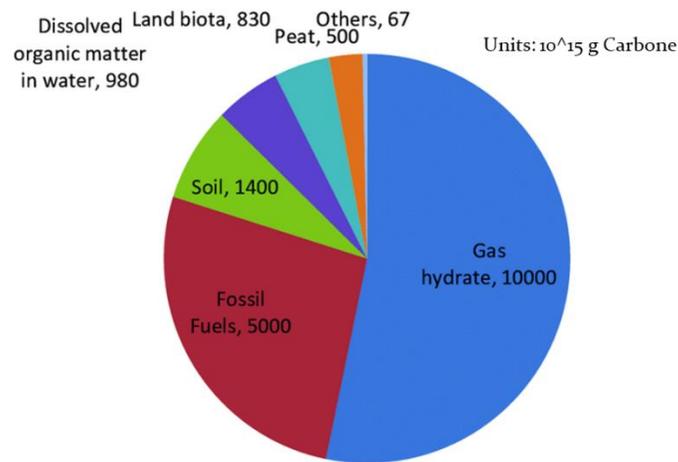
Esto ocurre debido a la alta compresibilidad del gas en los hidratos. Estudios reportados en un libro publicado de hidratos de gas por Giavarini y Hester en el 2011 afirman que una por cada metro cúbico de hidrato, se pueden almacenar 0.8 metros cúbicos de agua y hasta 164 metros cúbicos de gas comprimido (Figura 7).

¹ No es en realidad un mar sino un lago endorreico, es decir, un lago que no tiene evacuación significativa de agua por ningún lado más que la evaporación. Estos lagos suelen ser salubres y por eso se les dice mar.

Los yacimientos naturales de hidratos son estructuras de las cuales, a la fecha, aún no se ha iniciado extracción comercial de gas. Esto ocurre debido a múltiples causas, dentro de las que se encuentran el desconocimiento de la geometría de este tipo de yacimientos, las dificultades técnicas de las locaciones donde el hidrato se encuentra, la baja permeabilidad, el reto de producir el gas sin que se genere una fuga de gas indeseada que genere perjuicios para el ambiente, entre otros. (Yang *et al.*, 2019).

Figura 6

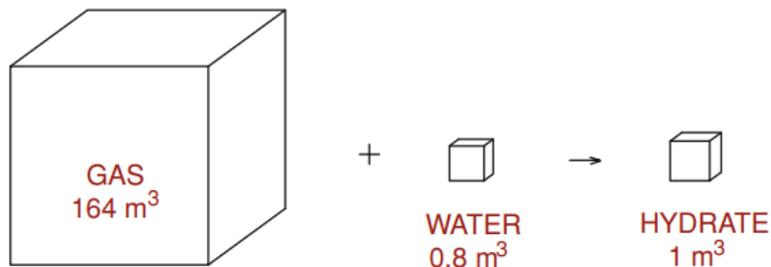
Presencia de las distintas formas del Carbono a nivel mundial



Nota. Tomado de: Cui, Y., Lu, C., Wu, M., Peng, Y., Yao, Y., Luo, W. (2018). *Review of exploration and production technology of natural gas hydrate.* Advances in Geo-Energy Research, 2(1): 53-62.

Figura 7

Composición volumétrica del hidrato



Nota. Tomado de: Hester, K. y Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges.* Londres: Springer. p.32.

Por lo anteriormente dicho, no hay un consenso sobre la cuantificación de las posibles reservas de los hidratos de gas. Se sabe que hay más de un billón de toneladas de carbones equivalentes. Se calcula que hay entre 1-10 billones de toneladas, lo que representaría un número entre los 2000 y los 20000 billones de metros cúbicos de gas natural. (Lu, 2015).

A nivel nacional, los hidratos de gas han sido vagamente estudiados, esto se debe quizás a la poca infraestructura tecnológica y científica que hay en el país y que no permite priorizar la investigación. Lo que sí se ha hecho son algunos estudios de carácter geológico en algunas cuencas de Colombia que demuestran la altamente probable existencia de hidratos de gas. Las cuencas estudiadas son por supuesto, las cuencas que se encuentran en las regiones costeras del mar Caribe y del Pacífico Colombiano (Cuenca de la Guajira y Guajira-Offshore, Cuenca del Chocó y Chocó-Offshore, Cuenca de Tumaco y Tumaco-Offshore, Cuenca Sinú-San Jacinto y Sinú-Offshore; y Cuenca del Urabá), ya que, en el país, por su ubicación geográfica no se encuentran las condiciones para la formación del permafrost. (Vargas, 2011).

1.2. Propiedades de Estabilidad de los Hidratos de Gas

El agua forma hielo cerca de los 0°C a presión atmosférica, sin embargo, cuando está en presencia de otras especies moleculares como algunos gases, puede ocurrir que las moléculas de hidrógeno presentes en el agua se reorienten en torno a estas otras moléculas y formen cristales sólidos. Es así como se forman los hidratos, estructuras en las cuales el agua actúa como la molécula anfitriona y se compone de jaulas que entrapan a las otras moléculas que van a recibir el nombre de huéspedes. La estabilización del hidrato no se debe sólo a la vinculación directa de las moléculas anfitriona y huésped, de hecho, las moléculas huéspedes pueden moverse libremente

en las jaulas de hielo; lo que realmente estabiliza a las moléculas es la fuerza de atracción de Van der Waals que existen entre las moléculas huéspedes y el agua.

Para formar el hidrato, se necesitan satisfacer 3 condiciones:

- Presencia de agua suficiente,
- Presencia de la molécula huésped del hidrato, que puede ser casi cualquier gas (aunque el Helio, el Neón y el Hidrato requieren de presiones enormes de formación) y,
- Las condiciones de presión y temperatura necesarias para la molécula huésped, (Deben ser altas presiones y bajas temperaturas). (Torres Doria, 2017).

1.2.1. Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas

Para analizar las condiciones de formación de los hidratos de gas, en la literatura se usan diagramas de fase de presión-temperatura (P-T) para sistemas de gas-agua, puesto que en estos diagramas se puede conocer a qué condiciones son estables los hidratos y qué otras fases están coexistiendo con ellos bajo ciertas condiciones determinadas. La figura 8 muestra un ejemplo típico de un diagrama P-T típico para un hidrocarburo puro que actúe como huésped junto con el agua.

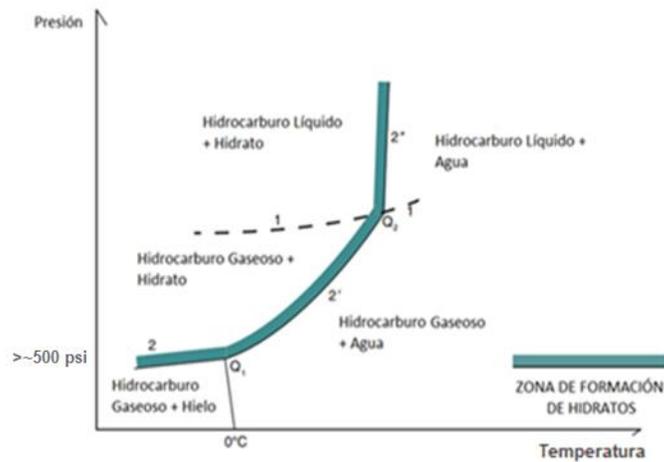
La curva de estabilidad o formación del hidrato (curva verde, 2-2'-2'') establece a partir de cuáles puntos el hidrato empieza a ser estable. La región de estabilidad del hidrato es entonces la que se marca a la izquierda de esta línea.

La curva de estabilidad sufre de dos cambios abruptos de pendiente; el primero es en el punto Q1 el cual es el punto cuádruple bajo, donde existen cuatro fases en simultáneo: Agua líquida, hielo, hidrato e hidrocarburo gaseoso. Debajo de este punto, los hidratos no se forman del agua líquida sino directamente del hielo. El segundo cambio en la pendiente es en el punto Q2 o

punto cuádruple alto, donde coexisten las fases de agua líquida, hidrocarburo líquido y gaseoso e hidrato. La curva punteada (1) representa la curva de presión de vapor de la mezcla; es por esto que en el punto cuádruple alto están las fases de hidrocarburo líquido y gaseoso coexistiendo. Después de este punto, la curva de estabilidad se pone muy empinada, estableciéndose así una asíntota donde se limita la formación del hidrato a un valor mínimo de temperatura. (Torres Doria, 2017).

Figura 8

Curva de Estabilidad Promedio de un Hidrato de Gas



Nota. Tomado de: Hester, K. y Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Londres: Springer. p.33.

1.2.2. Determinación de las Condiciones de Formación de los Hidratos de Gas

Cuando se habla de condiciones de formación de los hidratos, se hace necesario esclarecer que se suele referir a la presión mínima a cierta temperatura o a la temperatura máxima a cierta presión a la cual se alcanza el equilibrio del mismo, por lo cual, la determinación de estos valores es un punto clave para determinar si se tiene o no la fase hidrato.

Existen múltiples maneras de determinar las condiciones de formación de los hidratos de gas:

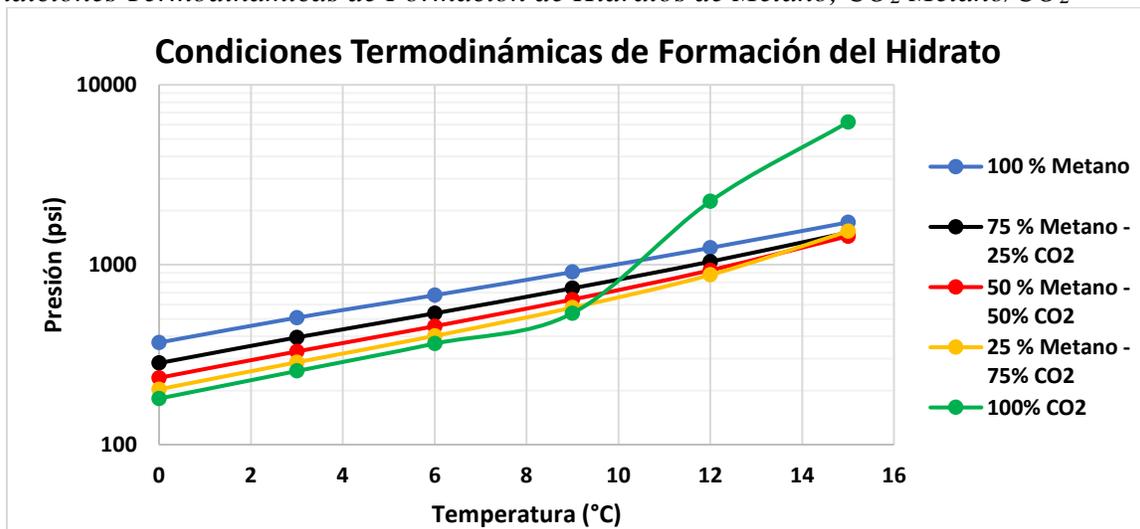
- Métodos de cálculo manual como el método de la gravedad específica, el método del cálculo del “valor k”, el nomograma de Baillie y Wichert, la ecuación de Kamath o la expresión de regresión de Moridis.
- Modelos termodinámicos computarizados.
- Paquetes de Software para la predicción de las condiciones de formación del hidrato como MultiFlash, PVTsim, CSMGem, CSMHyd, HydraFlash, EQUI-Hydrate, Prosim, entre otros. (Torres Doria, 2017).

1.2.2.1. Condiciones Termodinámicas de Generación de los Hidratos de CH₄, CO₂ y mezclas CH₄-CO₂: Para obtener las condiciones termodinámicas teóricas de la generación de hidratos, se utilizó el software de libre uso HYDOFF desarrollado por el centro de investigación en hidratos de la Universidad *Colorado School of Mines*.

La Figura 9 muestra una gráfica de presión y temperatura con la zona de estabilidad teórica de los hidratos para distintas curvas que representan distintas composiciones de la mezcla CH₄/CO₂.

Figura 9

Condiciones Termodinámicas de Formación de Hidratos de Metano, CO₂ Metano/CO₂



La zona de estabilidad de los hidratos se da por encima de las curvas anteriormente graficadas. Con base en esta información, se pueden estimar las propiedades de formación experimentales con las que se necesita trabajar.

1.3. Métodos de Producción del gas contenido en los Hidratos

Anteriormente, se creía que la única manera de producir el gas era a través de desestabilizar termodinámicamente la estructura para conseguir su disociación en sus dos componentes (gas y agua) y producir este primero mediante el flujo de fluidos; sin embargo, con el descubrimiento de un último método a mediados de la década de los 90, se empezó a manejar la hipótesis de que la disociación no siempre es necesaria.

La extracción del gas contenido en los hidratos es aún materia de investigación por lo reciente de este tema en la industria. Con el paso de los años, a la fecha se han descubierto cuatro principales métodos de producción del gas. (Yang *et al.*, 2019).

1.3.1. Método de Despresurización

El método de despresurización es el más simple y económico para disociar hidratos in situ. Este método es de hecho como normalmente se produce el gas convencional y para producir gas asociado a hidratos se puede incluso emplear tecnología usada en los yacimientos convencionales.

El método consiste en reducir la presión de la roca por debajo de la presión de formación del hidrato para disociarlo y lograr que los fluidos de interés contenidos en él se vuelvan móviles para su extracción.

Las principales desventajas de este modelo son su lenta tasa de producción debido al alto riesgo de reformación de hidratos, la alta tasa de producción de agua y el riesgo de subsidencia en

el yacimiento debido a los altos volúmenes de hidrato disociado. (Torres, 2017; Merey *et al.*, 2018).

1.3.2. Método de Estimulación Termal

La estimulación termal es un término general para los métodos que promueven la disociación del hidrato de metano por el aumento de la temperatura, los cuales incluyen el calentamiento de la roca y la inyección de fluidos calientes del mismo.

En la estimulación termal se busca principalmente calentar la vecindad del pozo, esto con el fin de añadir calor a los hidratos para que estos se disocien, sin embargo, sólo es un método efectivo hasta donde alcance la transferencia del calor aplicado en el yacimiento.

Sus desventajas incluyen la baja tasa de inyección cuando se aplica debido a las bajas permeabilidades que hay en la roca por efecto de la saturación con hidratos, la baja eficiencia energética debido a las bajas temperaturas de las formaciones y sus costos. (Torres Doria, 2017; Merey *et al.*, 2018).

1.3.3. Método de Inhibición Química

El método deriva su nombre de la inyección de inhibidores químicos (usualmente en estado líquido) que tienen la habilidad de disminuir la temperatura de formación del hidrato estableciendo un cambio en el equilibrio del mismo. Normalmente los inhibidores usados son salmueras y alcoholes especiales (metanol o glicoles son los más comunes).

La característica principal de estos inhibidores como se dijo anteriormente es la disminución de la temperatura de formación del hidrato. El fenómeno químico que permite tal disminución es la formación de una mezcla eutéctica en la que uno de los dos componentes reduce

su punto de fusión y por tal motivo, la zona de estabilización del hidrato cambia. Una vez el inhibidor entra en contacto con el hidrato, altera sus propiedades y, por lo tanto, se inicia la disociación con mucho menos calor requerido.

Este es el método menos preferido por sus altos costos y su baja relación costo/beneficio. Dentro de sus desventajas, además del aspecto económico está una muy baja tasa de inyectividad en la roca, lo que causa que sea prácticamente imposible entrar para las soluciones químicas. Estos fluidos suelen introducirse calientes en la roca para lograr algún efecto, pero esto hace que el químico pierda propiedades además de elevar los costos de operación. (Torres, 2017; Merey *et al.*, 2018).

1.3.4. Método de Intercambio con CO₂

Existe un cuarto método para producción del hidrato de metano que consiste en el reemplazo de las moléculas huésped por moléculas inyectadas con dióxido de carbono. Este método, descubierto en 1994, es completamente diferente de los tres anteriores, debido a que no consiste en la desestabilización del hidrato para producir a través de la disociación de la estructura.

Como se mencionó anteriormente, los hidratos de CO₂ son estables a condiciones de presión más bajas (evaluadas a las mismas temperaturas por debajo de 10°C) que los hidratos de metano. Además, tanto el dióxido de carbono como el metano (y las respectivas mezclas entre estos) son gases formadores de la misma estructura de hidratos (estructura I). De esto se puede inferir que siempre que hay presencia de hidratos de metano, existen las condiciones termodinámicas y físicas para la generación de hidratos de dióxido de carbono.

Cuando se inyecta CO₂ en los hidratos de CH₄, sucede que las moléculas de metano dejan sus “jaulas de hielo” y el dióxido de carbono queda atrapado reemplazando el espacio que las

moléculas de metano dejaron. Pese a que aún no hay absoluto consenso entre los investigadores de la razón por la que éste fenómeno ocurre, la teoría más aceptada es que tal intercambio obedece a un efecto combinado entre una difusión del CO_2 por diferencia de potenciales químicos entre los dos gases y el hecho de que la reacción del hidrato sea exotérmica y el calor liberado con la generación del hidrato de CO_2 pueda ser utilizado para disociar parcialmente hidratos de CH_4 en gas y agua y esta última sea aprovechada por el CO_2 libre para reformar hidratos de dióxido de carbono preferentemente sobre hidratos de metano debido a su mayor estabilidad termodinámica.

La diferencia de potenciales químicos referenciada anteriormente se refiere a los altos potenciales que evidencia el CO_2 en su fase gaseosa que se disminuyen a cero dentro del hidrato, y al fenómeno totalmente opuesto de altos potenciales del CH_4 dentro de la estructura que se vuelven cero fuera de ella.

El método de intercambio con CO_2 tiene como ventajas que es el de menos producción de agua, su menor riesgo geomecánico por la prácticamente nula tasa de disociación presentada y la posibilidad del secuestro del dióxido de carbono, lo cual representa una excelente alternativa de minimización de impactos ambientales.

En cuanto a sus desventajas, cabe destacar que no es sencillo ni económico el tema de la inyección del CO_2 por sus costos de almacenamiento. Además, debido a las bajas permeabilidades en la roca, la inyectividad para el CO_2 no es alta, y la tasa de reemplazo del dióxido de carbono con el metano también puede tornarse lenta debido a que la molécula de CH_4 es más pequeña que la de CO_2 y se acomoda mejor dentro de las cavidades del hidrato. (Xu & Li, 2015; Merey *et al.*, 2018).

Este método ya cuenta con una aplicación en un proyecto piloto de 6 semanas desarrollado en el año 2012 en el campo Ignik Sikumi en Canadá. El método que se usó en esa prueba fue la inyección de una corriente de 215 Mscf ($\sim 6.1 \text{ Msm}^3$) de CO_2 y N_2 en una proporción de 22,5% y 77,5% respectivamente. Esa prueba arrojó una producción de 855 Mscf ($\sim 24,2 \text{ Msm}^3$) y un recobro del dióxido de carbono de tan sólo el 40% del inyectado, lo que indicó que hubo un muy buen almacenamiento del CO_2 .

Se hace necesario en este punto mencionar que continuamente, se han venido realizando estudios para el mejoramiento de estos métodos de producción, ya sea combinando más de un mecanismo al tiempo o inyectando agentes diferentes que acompañen a los químicos típicos usados en el método, por ejemplo, CO_2 mezclado con otros gases como N_2 o C_3H_8 o con soluciones acuosas de agentes inhibidores de hidratos como el glicol y el metanol. También se han propuesto otros métodos como la Combustión *in-situ* y la inyección de agua de mar caliente. (Yang *et al.*, 2019).

1.4. Descripción de Algunos Experimentos Previamente Realizados con Hidratos de Gas

A nivel experimental, se han desarrollado estudios en materia de hidratos de gas desde finales del siglo XVIII, sin embargo, debido a los adelantos tecnológicos de la última era, se podría afirmar que los proyectos de laboratorio que más aportes han tenido en el campo de la producción del gas contenido en los hidratos como fuente energética han sido aquellos que se han desarrollado desde principios de la década de los 90.

En lo concerniente a este proyecto, resulta necesario conocer el desarrollo de algunos experimentos donde se citen alguna de las siguientes tres actividades en específico, las cuales son:

La generación de hidratos en medio poroso, La producción de gas contenido en hidratos por el método de intercambio con CO₂ y los estudios que previamente hayan vinculado el uso de tomografía computarizada para visualización de los hidratos.

La revisión de artículos y reportes que integren las metodologías citadas previamente son de sumo interés no sólo para dar contexto de lo pretendido en la presente investigación, sino también, porque basado en los montajes y procedimientos experimentales de estos estudios, se implementó el primer protocolo nacional para la generación de los hidratos de metano en medio poroso, la visualización de estos mediante el uso de la técnica de tomografía computarizada, y la inyección de CO₂ utilizada como método de producción del metano contenido en las estructuras cristalinas.

1.4.1. Estudios Metodológicos de Generación de Hidratos de Gas en Medio Poroso

Muchos han sido los estudios que han vinculado la metodología de la generación de hidratos de gas en medio poroso a nivel experimental. Sea para estudiar las condiciones termodinámicas de formación, la cinética de la generación o para estudios de los diversos métodos de producción, en una investigación experimental de hidratos se hace fundamental contar con disponibilidad de estructuras cristalinas, lo cual sólo es posible extrayendo el hidrato por corazonamiento o generándolo a nivel de laboratorio.

Dentro de los numerosos estudios de formación de hidratos, este aparte se dedicará a estudiar algunos que implican protocolo de generación utilizando un equipo de desplazamiento, puesto que éste es el equipo disponible para llevar a cabo la investigación.

Kono y colaboradores en 2002 llevaron a cabo un estudio en Estados Unidos donde sintetizaron hidratos experimentalmente en medio poroso utilizando un equipo de desplazamiento.

La finalidad del experimento era producir gas por el método de despresurización. El equipo, descrito por ellos mismos en el artículo con un esquema (Ver Figura 10), evidencia el uso de líneas y válvulas para conectar el medio poroso con una estructura similar a un cilindro a la que llaman reactor, y que contenía cantidades conocidas de arena y agua antes de comenzar el experimento. Para el sistema de enfriamiento, los autores describen que encerraron el reactor en un contenedor plástico aislado lleno de hielo y agua. Lograron entonces llevar al cilindro a una temperatura de 273.5°K ($\sim 0.35^{\circ}\text{C}$) y mantenerla durante todo el experimento.

Cabe recordar en este punto que termodinámicamente el agua a presiones atmosféricas se congela a los 0°C y que a medida que la presión aumenta, la temperatura de congelación disminuye.

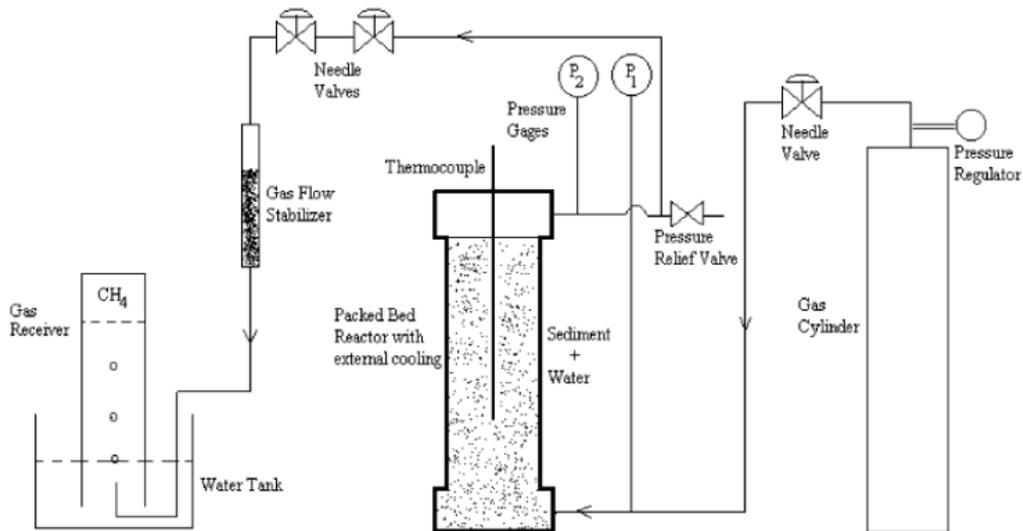
El proceso para efectuar la generación de los hidratos durante el estudio fue el siguiente: Se armó el equipo (cilindro de gases para inyección, línea de alimentación, reactor, línea de producción de fluidos) y se alimentó el reactor con unas cantidades determinadas de arena y agua destilada mezcladas previamente en un contenedor separado. Posterior a eso, se introdujo el reactor en el contenedor refrigerante para llevarlo a la temperatura deseada. Después de que se alcanzó el equilibrio térmico, se inyectó metano de alta pureza (99,9%) en el fondo del cilindro por medio de una línea de alimentación. Con la línea de producción de fluidos cerrada, el metano se inyectó a unas presiones entre los 6.8 y los 13.6 MPa (~ 985 - 1975 psi) para presurizar el sistema.

El cilindro tenía dos manómetros conectados a la entrada y a la salida para controlar el diferencial de presión en las dos líneas. Este diferencial debía ser medido una vez estabilizada la presión del metano inyectado. Los investigadores utilizaban el aumento en el diferencial como indicador de la generación del hidrato, debido a que, por efectos de la formación de las estructuras

cristalinas, la permeabilidad del medio se reduce y eso debía aumentar la presión de entrada del gas al reactor.

Figura 10

Montaje Experimental de Kono y Colaboradores



Nota. Tomado de: Kono, H. O.; Narasimhan, S.; Song, F.; & Smith, D. H. (2002). *Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing*. Powder Technology, 122(2-3), 239–246.

Hacia 2010, salió publicado por Ersland y colaboradores un estudio que buscaba medir la formación e intercambio con CO₂ en un núcleo sintético de arenisca tipo *Bentheim*² utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear.

El montaje para la investigación varía con respecto al anterior debido a que el *coreholder* que contiene la muestra está dentro de un equipo de resonancia magnética (compuesto esencialmente por un imán, ver Figura). Para este estudio, los autores hablan de la tenencia de bombas de entrada y salida de los fluidos en el equipo de desplazamiento, sin embargo, no se especifica en el diagrama por dónde salen los gases. Debido a que en el mismo artículo se habla

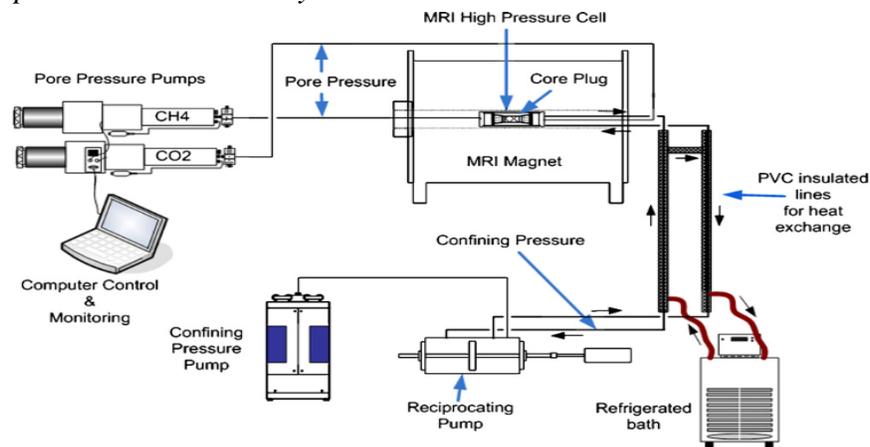
² Tipo de arenisca homogénea y rica en cuarzo con una porosidad de ~ 23%. (Klein *et al.*, 2001).

de producción de metano en el análisis del intercambio con CO₂, se conoce que en efecto el *coreholder* tiene una línea de salida de gas.

El *coreholder* de este experimento es una especie de cilindro concéntrico que almacena la muestra en su estructura más interna y un espacio anular disponible para introducir un fluido de confinamiento a alta presión que simule el *overburden* (Ver Figura 11).

Figura 11

Montaje del Experimento de Ersland y colaboradores

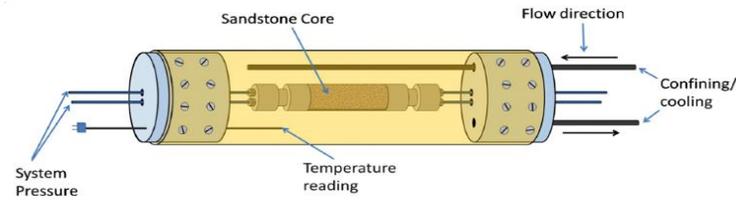


Nota. Tomado de: Ersland, G., Husebø, J., Graue, A., Baldwin, B. A., Howard, J., & Stevens, J. (2010). *Measuring gas hydrate formation and exchange with CO₂ in Bentheim sandstone using MRI tomography.* Chemical Engineering Journal, 158(1), 25–31.

Debido al alto campo magnético que se maneja en los imanes de resonancia, se requiere que el sistema de refrigeración se encuentre lejos del equipo, por lo que éste funciona apoyado con el fluido de confinamiento. Los autores en la investigación diseñaron y construyeron un *coreholder* donde el fluido de confinamiento se pudiera recircular mediante una línea de entrada y una de salida. La línea lleva el fluido hacia un intercambiador de calor que funciona mediante un sistema de aislamiento de las líneas con un recubrimiento de PVC. El espacio entre el PVC y la línea contiene un fluido anticongelante cuya temperatura se controla con un baño de refrigeración y circula entre el espacio del intercambiador y el baño por medio de mangueras (Ver Figura 12).

Figura 12

Esquema del coreholder en el experimento de Ersland y colaboradores



Nota. Tomado de: Ersland, G., Husebø, J., Graue, A., Baldwin, B. A., Howard, J., & Stevens, J. (2010). *Measuring gas hydrate formation and exchange with CO₂ in Bentheim sandstone using MRI tomography*. *Chemical Engineering Journal*, 158(1), 25–31.

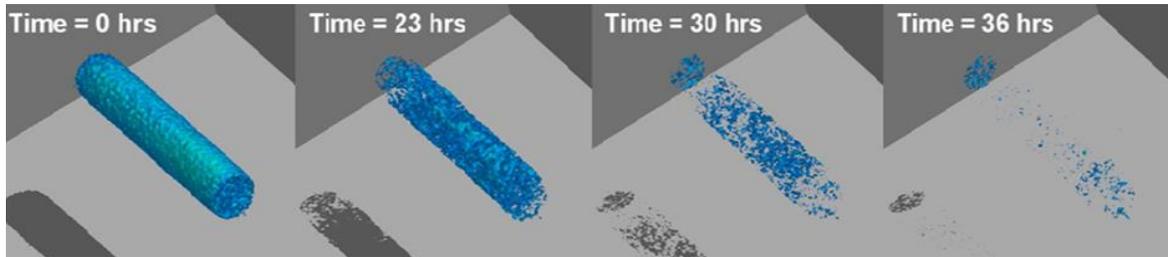
Pese a la gran diferencia en el montaje, el experimento para la generación del hidrato de metano no varía con respecto al anterior. Inicialmente se monta el equipo y posteriormente la muestra con agua saturada a un porcentaje predefinido se introduce dentro del *coreholder*. Se empieza a inyectar metano a una alta presión (la cual no definen en el experimento) al tiempo que se empieza a reducir la temperatura, aunque nunca por debajo de los 3.6°C para evitar la formación de hielo. Los autores afirman que los hidratos se empiezan a formar instantáneamente que alcanzan sus condiciones termodinámicas de formación.

Para la visualización de la generación del hidrato, los autores utilizan las imágenes recibidas con el equipo de resonancia. Dentro del estudio se explica que los hidratos se identifican como una caída grande en la intensidad en la señal³ ya que los formadores del hidrato (agua y gas), tienen una buena intensidad en la señal de la imagen y con la estructura cristalina en sí, la intensidad en la señal se pierde debido a que el hidrógeno en el hidrato tiene un corto tiempo de relajación y no es detectado por el equipo (Ver Figura 13).

³ Interpretada con un código de colores en la escala de grises.

Figura 13

Visualización de la formación de hidratos por MRI en el experimento de Ersland y colaboradores



Nota. Tomado de: Ersland, G., Husebø, J., Graue, A., Baldwin, B. A., Howard, J., & Stevens, J. (2010). *Measuring gas hydrate formation and exchange with CO₂ in Bentheim sandstone using MRI tomography*. *Chemical Engineering Journal*, 158(1), 25–31.

El equipo descrito en este estudio, al igual que los anteriores, contiene una celda cilíndrica resistente a altas presiones que se llenó de arena empaquetada cuyo tamaño de partícula se seleccionó de acuerdo con un screening consultado en procedimientos de la ASTM. Una diferencia con los montajes previamente descritos es que en éste, se describe la inclusión una línea reguladora de *Back Pressure* al final del sistema para mantener la presión por encima de la presión de estabilidad del hidrato a un valor de temperatura fijado. Este equipo también contiene una termocupla conectada a la celda para monitorear constantemente la temperatura.

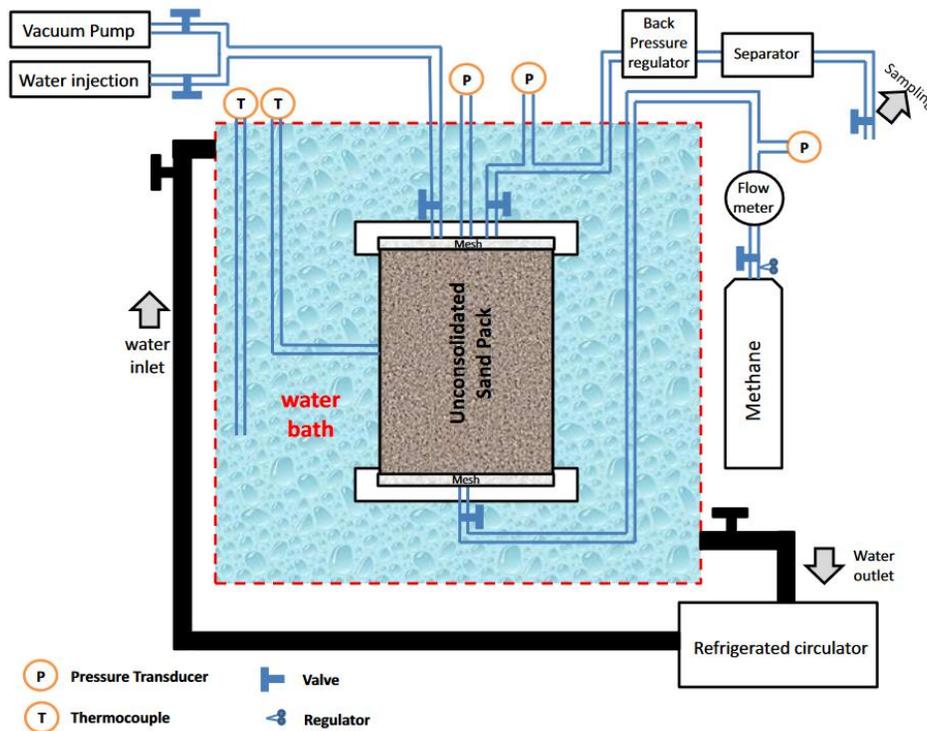
Con respecto al mecanismo de refrigeración, se rodea a la celda con un baño de agua mezclada con un líquido anticongelante para evitar la aparición de hielo. Al sistema se le agrega una línea conectada a un circulador refrigerado para que el fluido constantemente esté recirculando y no se caliente. La temperatura en el circulados se puede configurar y el fluido que encierra la celda está constantemente siendo monitoreado con una termocupla. (Ver Figura 14).

El procedimiento de generación del hidrato en este caso es el siguiente: Lo primero que se hizo fue meter la arena en la celda de acuerdo con un screening del tamaño de partícula para luego sellar el cilindro y conectarlo a las líneas. Posteriormente se hizo una inyección de agua para medir

la porosidad de la arena y cuando ésta se obtuvo, se drenó con metano una cantidad de líquido que se midió para conocer la saturación del agua en el medio poroso y la del gas inyectado. Finalmente, se procedió a poner a funcionar el equipo de refrigeración para reducir la temperatura. Con la reducción de la misma la presión del sistema empezó a caer vertiginosamente después de un punto. Luego de la estabilización de la presión y la temperatura, los investigadores decidieron inyectar nuevamente ciclos de gas metano para asegurar que toda el agua en la muestra fuera convertida en hidrato. Esto último lo comprobaron cuando la presión de estabilización de un ciclo de inyección era muy superior a la presión de estabilidad del hidrato a la temperatura del medio.

Figura 14

Montaje del Experimento de Ors y Sinayuc



Nota. Tomado de: Ors, O., & Sinayuc, C. (2014). *An experimental study on the CO₂-CH₄ swap process between gaseous CO₂ and CH₄ hydrate in porous media.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 119, 156–162.

La identificación de la formación del hidrato ocurrió debido al control que estaban teniendo de las condiciones termodinámicas de la celda. Mientras el cilindro alcanzaba su equilibrio térmico

con el sistema de refrigeración, notaron un pico anormal en el descenso de la temperatura que coincidía con la caída vertiginosa de la presión. Debido a que la reacción de generación del hidrato es exotérmica, atribuyeron ese pico al inicio de la reacción de formación de las estructuras cristalinas. La caída aguda de presión reforzaba esta teoría debido a que se explicaba con el enclaustramiento de parte del metano en el hidrato (Figura 15).

1.4.2. Estudios del Intercambio con CO₂ como Método de Producción del Gas contenido en los Hidratos

Descubierto hace menos de 30 años, el método de producción en hidratos de gas por intercambio con dióxido de carbono es a la fecha, el más reciente y físicamente incomprendido entre los diferentes mecanismos. En medio poroso a nivel experimental se han hecho tan solo unas decenas de experimentos que utilizan esta técnica para probar distintos parámetros entre los que se incluyen, por ejemplo, la producción de gas, el proceso del intercambio molecular y la velocidad del mismo.

En esta sección se explicarán los procedimientos y conclusiones de las investigaciones experimentales que han utilizado la inyección de CO₂ como método de producción del gas de hidratos.

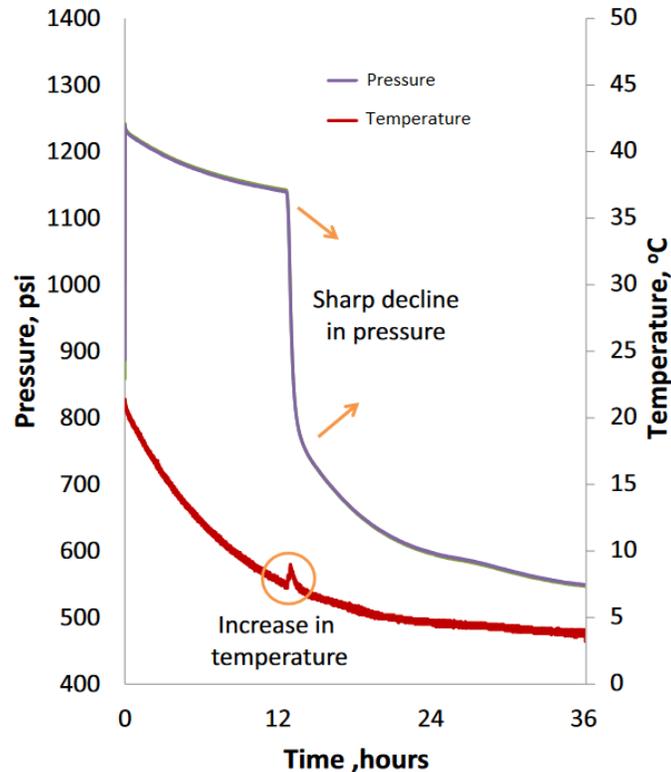
Como se dijo anteriormente, Ors y Sinayuc en 2014 publicaron un estudio del intercambio de las moléculas de CO₂ con CH₄. En esta investigación, luego de lo descrito sobre la generación del hidrato.

Para esto, reemplazaron el cilindro de metano por uno de dióxido de carbono e inyectaron un volumen conocido de este gas a temperatura ambiente y una presión superior a la estabilizada

en la celda con el hidrato generado. Luego de la inyección, se cerró esta válvula para aislar el sistema.

Figura 15

Comportamiento de la presión y la temperatura durante la formación del hidrato en el experimento de Ors y Sinayuc



Nota. Tomado de: Ors, O., & Sinayuc, C. (2014). *An experimental study on the CO₂-CH₄ swap process between gaseous CO₂ and CH₄ hydrate in porous media.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 119, 156-162.

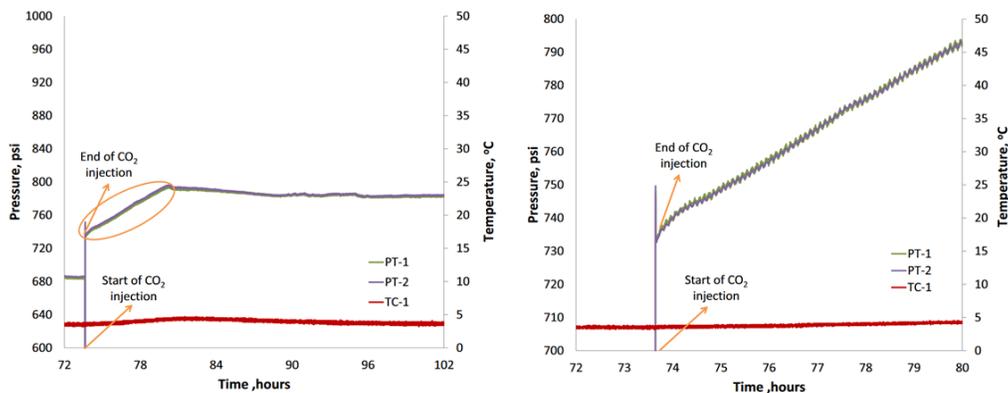
Una vez finalizada la inyección, se empezó a ver un aumento sostenido en la presión de la celda que se sostuvo durante poco más de 6 horas. Luego de esto se estabilizó la presión por largo tiempo y se dio por finalizado el experimento. Con la estabilización de la presión después de la inyección, se tomó una prueba de tomografía para mirar la composición del gas resultante. (Ver figura 16).

Los investigadores atribuyeron el aumento de presión sostenido de presión a la liberación de metano que se reemplazaba con el hidrato y salía como gas libre al sistema. Esto se confirmó con los resultados de cromatografía tomados a las 6 horas donde se evidenció que, de una composición molar inicial de casi 50:50 de $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ libre en el medio poroso, se cambió a una composición de 92:8 de $\text{CH}_4\text{-CO}_2$.

Como conclusión de este estudio se confirmó que se da un intercambio bastante importante de las moléculas de CO_2 con CH_4 al interior de las estructuras cristalinas.

Figura 16

Comportamiento de la presión y la temperatura después de la inyección de CO_2 en el experimento de Ors y Sinayuc



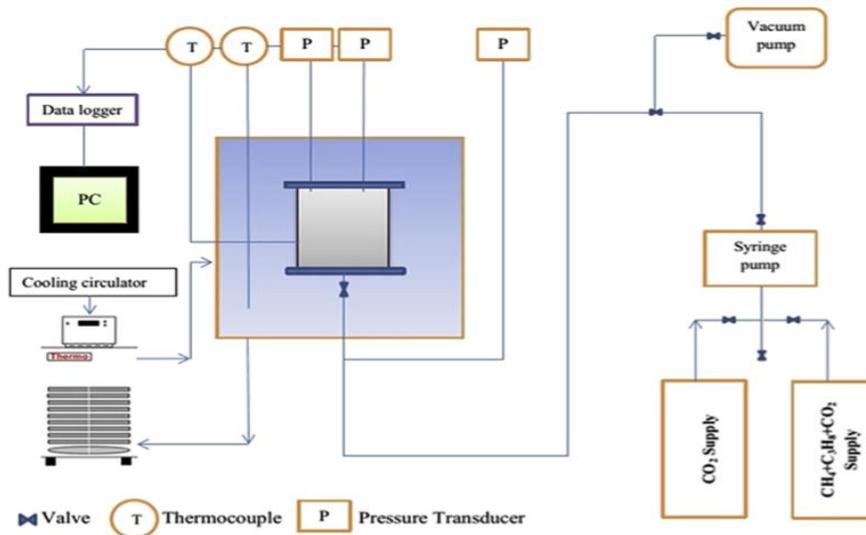
Nota. Tomado de: Ors, O., & Sinayuc, C. (2014). *An experimental study on the $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ swap process between gaseous CO_2 and CH_4 hydrate in porous media.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 119, 156–162.

Abbasov y colaboradores en 2016 publicaron una investigación sobre los efectos de la inyección de CO_2 en un medio poroso saturado con hidratos de una mezcla de metano-propano-dióxido de carbono utilizada como método de producción del gas. El análisis realizado en el estudio estuvo esencialmente dedicado a mirar variaciones en las condiciones termodinámicas cuando se hacían los distintos procesos de la investigación (generación del hidrato, intercambio con CO_2). También miró las composiciones de salida de gas utilizando cromatografía para verificar cuáles de los gases contenidos en el hidrato se producían con el método de intercambio.

El montaje descrito es muy similar a algunos ya documentados, puesto que consiste en un cilindro de alta presión que contiene una arena empacada y está conectado por líneas y válvulas a los cilindros inyectorores de los gases. En este caso no se tiene una línea de producción de gas debido a que no se determinan valores extraídos del medio, se tiene por el contrario una salida directa de la celda que se puede usar para evacuar gas por ahí de ser necesario. Las muestras para cromatografía se sacan directamente por la línea dicha anteriormente procurando no extraer cantidades significativas de gas que pueda causar caídas de presión y así interferir los experimentos. El sistema de refrigeración consiste únicamente en un baño de agua con un anticongelante que recircula constantemente el fluido utilizando un circulador. (Figura 17).

Figura 17

Montaje del experimento de Abbasov y colaboradores



Nota. Tomado de: Abbasov, A., Merey, S., & Parlaktuna, M. (2016). *Experimental investigation of carbon dioxide injection effects on methane-propane-carbon dioxide mixture hydrates*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1148–1158.

Los autores hicieron varias corridas para analizar varios fenómenos: Una corrida para sólo generación, otra para generación e inyección constante de CO_2 a los hidratos formados en un medio sin zona de gas libre y otra para generación e inyección de CO_2 a los hidratos formados con zona

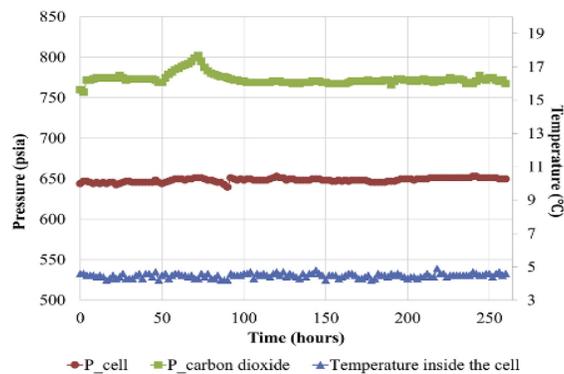
de gas libre, reduciendo la ocupación del empaque de arena en la celda. Se describe entonces la segunda corrida descrita puesto que esta representa el propósito más parecido al que se desea lograr en la presente investigación.

La generación del hidrato se llevó a cabo de manera parecida al experimento anterior. Se inyectó agua para saturar la arena, luego se inyectó gas a unas condiciones de 1300 psi y 16 °C y se encendió el baño para bajar la temperatura de la celda a 4°C. Se hicieron varios ciclos de inyección del gas huésped con el fin de convertir toda el agua en clatratos.

Debido a que no se estaba cuantificando la producción y estaba el cilindro cerrado únicamente conectado con la línea de inyección del CO₂, la señal para que se produjera el intercambio era un incremento en la presión del sistema en el proceso. Este fenómeno no se dio (Ver Figura 18).

Figura 18

Comportamiento de la presión y la temperatura después de la inyección de CO₂ en el experimento de Abbasov y colaboradores



Nota. Tomado de: Abbasov, A., Meroy, S., & Parlaktuna, M. (2016). *Experimental investigation of carbon dioxide injection effects on methane-propane-carbon dioxide mixture hydrates*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1148–1158.

Adicionalmente, la cromatografía de gases realizada antes y después del proceso de inyección evidenció un aumento de la fracción de CO₂ y una disminución de la fracción de CH₄

en la corriente de gas. Bajo condiciones de intercambio, se esperaría que en la corriente haya un aumento en la fracción de CH₄ por efecto de la liberación de este gas. Esto reconfirma que no hubo fenómeno de intercambio.

Los autores atribuyeron que el intercambio pudo no darse en el estudio debido a que la mezcla de gases formaba hidratos de estructura tipo II, y este método ha probado eficiencia en reemplazo con hidratos de estructuras tipo I como las que forma el metano puro.

1.4.3. Estudios Metodológicos de Visualización de Hidratos mediante el uso de Tomografía Computarizada de Rayos X

La técnica de tomografía computarizada de rayos X se usa principalmente para explorar la estructura interna de los cuerpos sin intrusión. Ésta consiste en el sometimiento de un objeto a un haz angosto de radiación que gira alrededor del cuerpo produciendo señales que son procesadas por un computador para generar imágenes transversales (también llamadas cortes) del objeto. Cada píxel de la imagen generada viene con un valor asociado llamado unidad de Hounsfield (HU) o número CT, el cual representa el coeficiente de atenuación⁴ de los rayos X para cada material analizado. El equipo destinado para realizar la técnica se llama tomógrafo (Figura 19), y los parámetros físicos que se pueden observar con ellas son la densidad total y el número atómico efectivo. A partir de esas propiedades se pueden realizar cálculos que permiten la determinación de otras propiedades como saturaciones o porosidades. (Ortiz *et al.*, 2015).

La tomografía se inventó en 1972, pero se desarrolló sólo para el escáner de cerebros. Inicialmente, se utilizaba únicamente con fines médicos, pero con el paso del tiempo y los avances

⁴ La atenuación de un material se define como su capacidad para disminuir la energía que se produce en una radiación cuando es atravesado por los rayos. Entre menos atenuación tenga un material, más se acerca la imagen a la composición original.

tecnológicos, la técnica migró sus usos hacia otras industrias y campos de investigación. Esto gracias a la potente ventaja de ser una técnica no invasiva para analizar la composición interna de las estructuras. (Ma *et al.*, 2018).

Figura 19

Tomógrafo digital de rocas de la Universidad Industrial de Santander



Ma y colaboradores en el 2018 realizaron un estado del arte bastante completo de los experimentos que ha utilizado la tomografía computarizada de Rayos X en estudios relacionados con hidratos.

La primera vez que se reportó el uso de la técnica en un estudio de hidratos de gas fue en el año 2000. Mikami y colaboradores en Japón llevaron a cabo un estudio de disociación del hidrato que observaron utilizando tomografía computarizada de Rayos X.

El estudio se hizo con una muestra real corazonada de una capa de hidratos ubicada a 913 metros de profundidad en una locación canadiense. Esta muestra se preservó y se utilizó en un estudio de despresurización por medio de un equipo de desplazamiento. El *coreholder* del equipo se ubicó en la cama del tomógrafo. Éste estaba dentro de un sistema de refrigeración con un baño

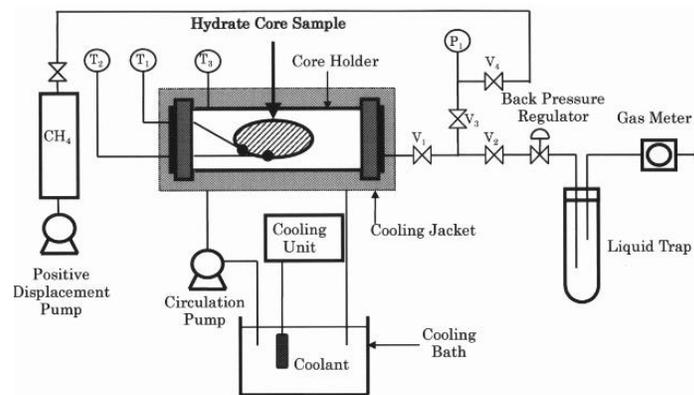
de agua que recirculaba entre el tanque contenedor del *coreholder* y un equipo fijado a una temperatura determinada. (Ver Figura 20).

Las caídas de presión se fijaban previamente con unos valores predeterminados, y se dejaba el sistema a producción por un tiempo con el propósito de disociar el hidrato y verlo por tomografía. Las imágenes tomadas se muestran en la Figura 21.

El número CT es un parámetro que utiliza el tomógrafo para asignar los diferentes pixeles que analiza, los valores típicos para los diferentes componentes involucrados en posible formación de hidrato son de 0 para el agua, -50 a -70 para el hielo, -100 a -250 para el hidrato y de -1000 para los gases.

Figura 20

Montaje del experimento de Mikami y colaboradores



Nota. Tomado de: Mikami, J.; Masuda, Y.; Uchida, T.; Satoh, T.; & Takeda, H. (2006). *Dissociation of Natural Gas Hydrates Observed by X-ray CT Scanner*. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912(1), 1011–1020.

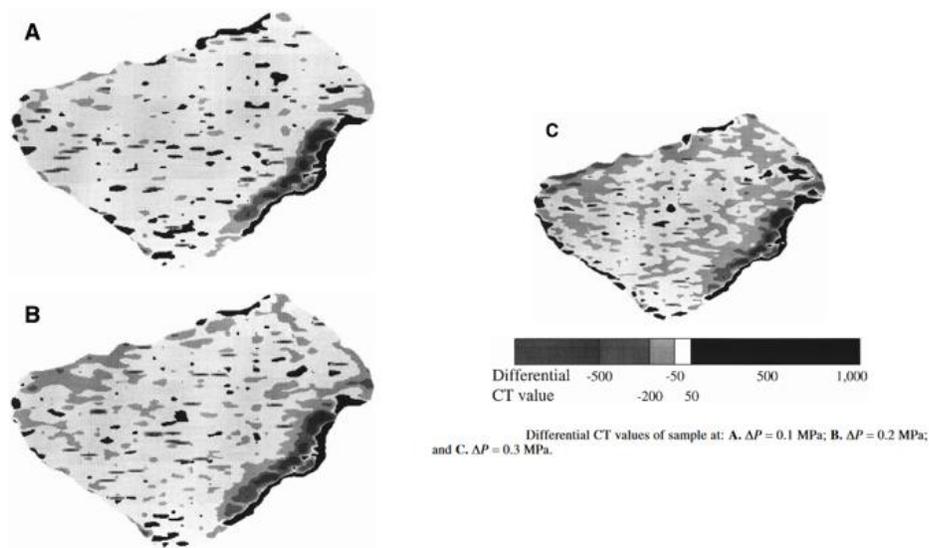
Como la escala de las imágenes es diferencial, se puede identificar el fenómeno que ocurrió entre una despresurización y la otra. Las partes blancas indican que no hay cambio, y las grises oscuros, la aparición de gas en la muestra.

El estudio demostró que la técnica puede ser exitosamente aplicada para realizar análisis de algunos fenómenos relacionados cambio de fase al interior de medios porosos.

Pese a que se han realizado unas cuantas decenas de estudios relacionados con hidratos de gas utilizando la tomografía, a la fecha sólo se ha reportado un estudio que vincula la técnica de tomografía computarizada de rayos X con el intercambio de CO₂ como método de producción de gas contenido en hidratos.

Figura 21

Visualización de los hidratos por Tomografía Computarizada en el experimento de Mikami y colaboradores



Nota. Tomado de: Mikami, J.; Masuda, Y.; Uchida, T.; Satoh, T.; & Takeda, H. (2006). *Dissociation of Natural Gas Hydrates Observed by X-ray CT Scanner*. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912(1), 1011–1020.

Schindler y colaboradores en el 2015 publicaron una investigación en la que estudiaron cambios en algunas propiedades mecánicas de una roca (el módulo de Young, el módulo de esfuerzos y las velocidades de corte) durante la generación de hidratos, la disociación parcial del mismo por despresurización y la inyección de una mezcla CO₂/N₂ para liberación de metano del interior de las estructuras cristalinas.

El hidrato de metano se generó en un empaque de arena con una porosidad de 39% y bajo unas condiciones en las que la presión ajustada era mayor a la presión de formación de la estructura

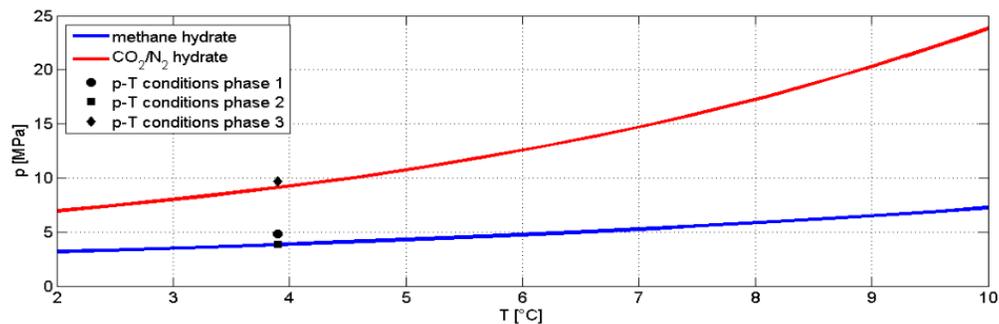
bajo la temperatura configurada. El método de generación y las herramientas utilizadas no se mencionan porque infortunadamente los investigadores no explican en el artículo el montaje utilizado para el proyecto.

Posterior a la generación del hidrato, se redujo la presión de poro a una presión muy cercana a la presión de estabilidad para permitir disociación del hidrato y asegurar la presencia de 3 fases en la roca.

La última fase consistió en inyectar la corriente de gas a una alta presión debido a que la formación de los hidratos de CO_2/N_2 se da a presiones mucho mayores bajo las mismas condiciones térmicas. (Ver Figura 22). Luego de la inyección se tomaron muestras para cromatografía cada 15 minutos con el fin de monitorear constantemente el intercambio.

Figura 22

Condiciones de formación de hidratos de metano y CO_2/N_2 descritas en experimento de Schindler y colaboradores.



Nota. Tomado de: Schindler, M.; Kneafsey, T.; & Nakagawa, S. (2015). *N₂/CO₂ substitution in methane-hydrate bearing sediments*. 3rd International Workshop on Rock Physics, 13–17 Abril, Perth, Western Australia.

Los autores afirman que los procesos se monitorearon todo el tiempo mediante un tomógrafo de Rayos X y una Barra de Presión de Split Hopkinson usada para probar las propiedades del empaque de arena a altas presiones. En lo referente al proceso de captura de las

imágenes de tomografía, se afirma que se usó la imagen de la arena saturada con agua y gas para comparar con las imágenes posteriormente tomadas y así verificar la generación de los hidratos.

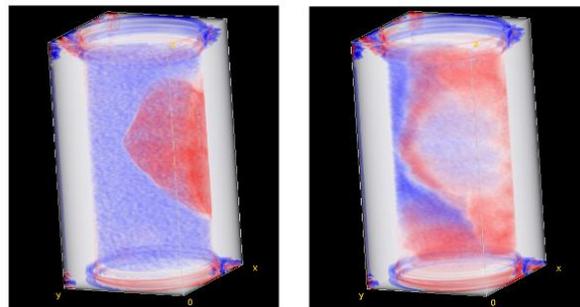
En la fase de la generación se observó que inicialmente se forma un cuerpo compacto del hidrato al interior del núcleo que se va expandiendo hasta llegar a un punto donde no hay más generación. (Figura 23).

Los investigadores reportaron que en la fase de despresurización del hidrato se observó un descenso general de la densidad debido a la disociación de parte del hidrato generado. En la fase de inyección de CO_2/N_2 se observó formación adicional de clatratos por efectos del aumento de presión en la muestra.

Desafortunadamente, la fase de generación del hidrato es la única documentada por imágenes en el artículo.

Figura 23

Visualización de los hidratos por Tomografía Computarizada en el experimento de Schindler y colaboradores



Formación de los Hidratos (rojo) después de 38 horas del inicio del experimento.

Formación de los Hidratos después de 42 horas del inicio del experimento. (Estado final de generación).

Nota. Tomado de: Schindler, M.; Kneafsey, T.; & Nakagawa, S. (2015). *N₂/CO₂ substitution in methane-hydrate bearing sediments*. 3rd International Workshop on Rock Physics, 13–17 Abril, Perth, Western Australia.

2. Desarrollo Experimental

Cómo se evidenció anteriormente, se han realizado múltiples estudios que realizan generación experimental de hidratos de metano artificiales en medio poroso. Con base en la literatura consultada y teniendo en cuenta los equipos disponibles para la realización de la prueba, se realizó un protocolo experimental inicial para la generación de las estructuras cristalinas.

2.1. Equipos e Insumos

Las pruebas se realizaron en el laboratorio de Física Digital de Rocas de la Universidad Industrial de Santander. Para el desarrollo de este trabajo se contó con los siguientes equipos:

- Unidad de tomografía computarizada de 64 cortes *Mod. Ingenuity Core 64*.
- *Coreholder* de platino.
- Manga de caucho para recubrimiento de muestra de roca.
- Manga de espuma para aislamiento térmico del sistema.
- Diferenciales de presión marca *SMAR*.
- Separador Gas-Líquido marca *Vinci*.
- Termocuplas de Aluminio.
- Cilindro recolector de muestra de gas.
- Bombas de fluido de desplazamiento positivo marca *Vinci*.
- Intercambiador de calor recirculante marca *Cole-Parmer*.
- Regulador de presión de gas con manómetro.
- Bomba de vacío.
- Espira de aluminio de 7/16".
- Mangueras, conexiones, líneas y válvulas.

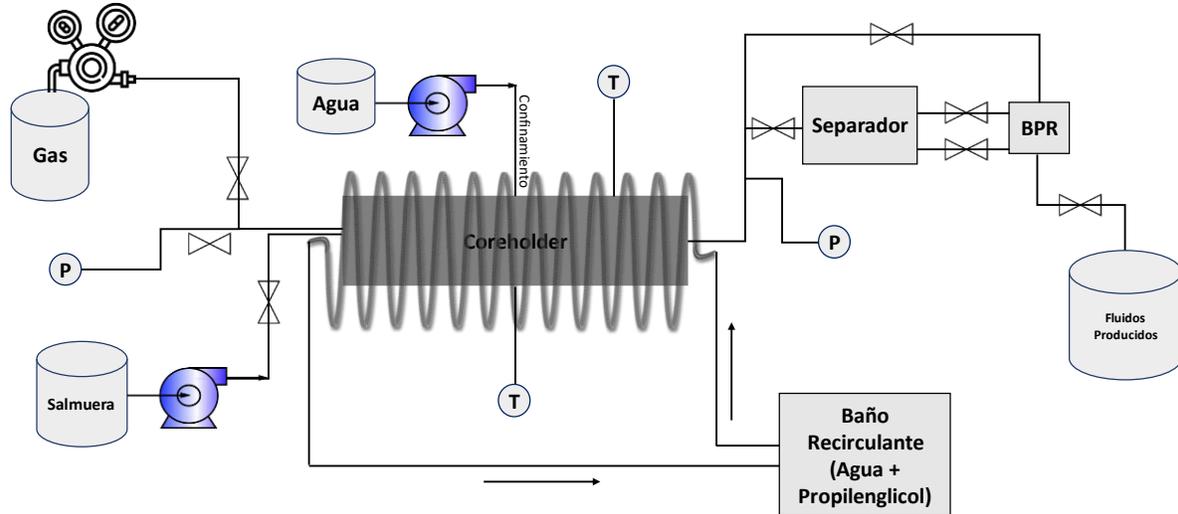
El esquema del montaje experimental de la prueba se evidencia en la Figura 24. En éste se puede ver el acople de los equipos para realizar el experimento.

Para realizar la tomografía, era necesario que los materiales metálicos que alojaran la muestra fueran lo menos atenuantes posibles. El metal menos atenuante es el aluminio, sin embargo, éste difícilmente resiste altas presiones, por tanto, éste se usó como parte de la refrigeración del sistema, pero no pudo ser usado para la contención de éste. En su lugar, se usó un coreholder de platino, que soporta altas presiones y es mucho menos atenuante que el acero.

Durante el desarrollo del experimento fue necesario utilizar una serie de insumos que se enlistan a continuación.

- Agua Destilada.
- Yoduro de Potasio.
- Gas Metano.
- Dióxido de Carbono.
- Anilina.
- Propilenglicol.

El experimento se realizó en una muestra de berea de alta permeabilidad disponible en el laboratorio de física digital de rocas. Era necesario que tuviera esta característica debido a que posibilitaba generaciones de hidrato más veloces que en las de baja permeabilidad además de disminuir la probabilidad de formar tapones de hidrato a lo largo de la roca que repercutieran en los diferenciales de presión. (Yousif *et al.*, 1990).

Figura 24*Montaje Experimental de la Prueba*

2.2. Protocolo Experimental

La formación de los hidratos es un proceso que puede variar su efectividad debido al tipo de roca y a las condiciones termodinámicas en las que inicie la formación (Yousif *et al.*, 1990). Basado en los experimentos anteriormente citados, inicialmente se propuso un protocolo experimental. Sin embargo, este se modificó a distintos factores que se vieron durante la fase de laboratorio. El protocolo final quedó de la siguiente manera:

1. Seleccionar la muestra de acuerdo con su homogeneidad y su alta permeabilidad.
2. Escanear la muestra seca dentro del *coreholder*.
3. Preparar salmuera de KI a 10000 ppm para mejor detección de la fase líquida dentro de la roca en el tomógrafo.
4. Medir la muestra con un calibrador, pesarla y posteriormente llevarla a saturación al vacío para llenar 100% con salmuera.
5. Cargar un cilindro con salmuera y purgar las líneas de inyección de ésta.

6. Introducir la muestra 100% saturada con salmuera al coreholder, pesando previamente y calculando porosidad por peso.
7. Sellar el coreholder y realizar confinamiento a la muestra, inicialmente de 500 psi hasta que se introduzca el gas en el medio poroso.
8. Iniciar enfriamiento a la roca, inicialmente bajando el baño de temperatura a 9°C.
9. Calibrar el separador. Para esto, se utilizará agua con anilina para distinguir claramente el nivel de líquido en el separador.
10. Escanear la roca saturada con salmuera.
11. Ensamblar la línea de inyección de salmuera al coreholder.
12. Ensamblar las líneas de producción.
13. Inyectar salmuera para medir permeabilidad absoluta de la muestra al agua.
14. Aumentar la presión de confinamiento a valores de 1500 psi y BPR a 900 psi.
15. Inyectar gas metano a la muestra a tasa constante ligeramente superior a 900 psi hasta llevar la roca a un punto donde no se produzca más agua en el separador. Abrir la línea de separador y producción para tal fin.
16. Cerrar la línea de producción y escanear la roca a condiciones de agua mínima en la roca a la presión de gas inyectado.
17. Asegurar bien todas las conexiones y esperar algún tiempo para comprobar que no hubiera fugas de gas en el sistema.
18. Bajar nuevamente la temperatura, esta vez con la idea de que el *coreholder* quede a 3°C~4°C.
19. La generación de los hidratos causará que la presión se caiga debido al gas en la roca se entrapa dentro de las estructuras. Una vez la presión caiga y se estabilice en un valor

conocido, se vuelve a inyectar gas metano a 900 psi. Si la presión no ha caído al cabo de 12 horas, aumentar la presión de inyección de 200 a 300 psi desde la registrada en la última inyección con el fin de romper la meta-estabilidad y generar los hidratos.

20. Analizar los tiempos de conversión del agua en hidrato. Si estos se aumentan significativamente, aumentar la presión de 200 a 300 psi desde la registrada en la última inyección con el fin de favorecer la velocidad de la formación.
21. La presión puede nuevamente caerse por generación con el agua libre remanente en el núcleo. Si queda todavía agua libre disponible, se caerá hasta un punto en el que se estabilice muy por debajo de la presión de gas inyectado. Realizar ciclos de inyección de metano a presiones por lo menos 100 psi por encima de la estabilizada hasta que la presión se estabilice en un valor muy cercano al inyectado pasadas las 24 horas. Esto con el fin de asegurar la máxima conversión posible de agua en el núcleo.
22. Realizar escaneos constantemente durante la generación del hidrato.
23. Si la presión es superior a por lo menos, 50 psi por debajo de la presión de inyección máxima del dióxido de carbono, disminuir la presión del sistema a un valor cercano a este con ayuda de la BPR para poder inyectar el CO₂.
24. Inyectar CO₂ a la presión máxima del cilindro (~950 psi).
25. Una vez se mezcle el CO₂ con el CH₄, se notará un aumento sostenido de la presión debido al metano que se libera de los hidratos por la inyección de CO₂. Esto podría venir acompañado de un nuevo descenso si queda agua libre disponible para formación de hidratos en la muestra por efecto del descenso de presión del paso 23 y del fenómeno de contacto del gas a zonas de agua previamente taponadas con hidratos. Esperar estabilización de la presión.

26. Conectar un cilindro vacío para recoger muestra de gas por la línea de inyección.
27. Abrir paso a la válvula de inyección de gas para contactar el sistema con el cilindro vacío y recoger una muestra del gas resultante para cromatografía. Purgar previamente el cilindro con el gas saliente.
28. Abrir controladamente las líneas para liberar presión. Extraer el agua de confinamiento del espacio anular. Apagar el sistema de refrigeración. Sacar el núcleo y tomar registro fotográfico del mismo.
29. Dejar la roca a condiciones atmosféricas para completa desestabilización de los hidratos.
30. Llevar la muestra a limpieza.

2.3. Preparación para la generación de los hidratos.

En este ítem se explicarán todos los procedimientos realizados previo a la generación de los hidratos artificiales en el medio poroso. Corresponde a los pasos del 1 al 17 en el protocolo experimental.

Inicialmente se hizo la selección de la muestra de acuerdo con su homogeneidad. Para esto, se revisaron las muestras de Berea mayor permeabilidad disponibles en el laboratorio.

Era conocido que en el laboratorio existían 2 muestras de Berea (identificadas con código interno A12 y A21) provenientes del mismo tipo de una roca cuya permeabilidad era de 1358 mD, por tanto, se utilizó esta información como referencia para determinar que eran las rocas de alta permeabilidad disponibles.

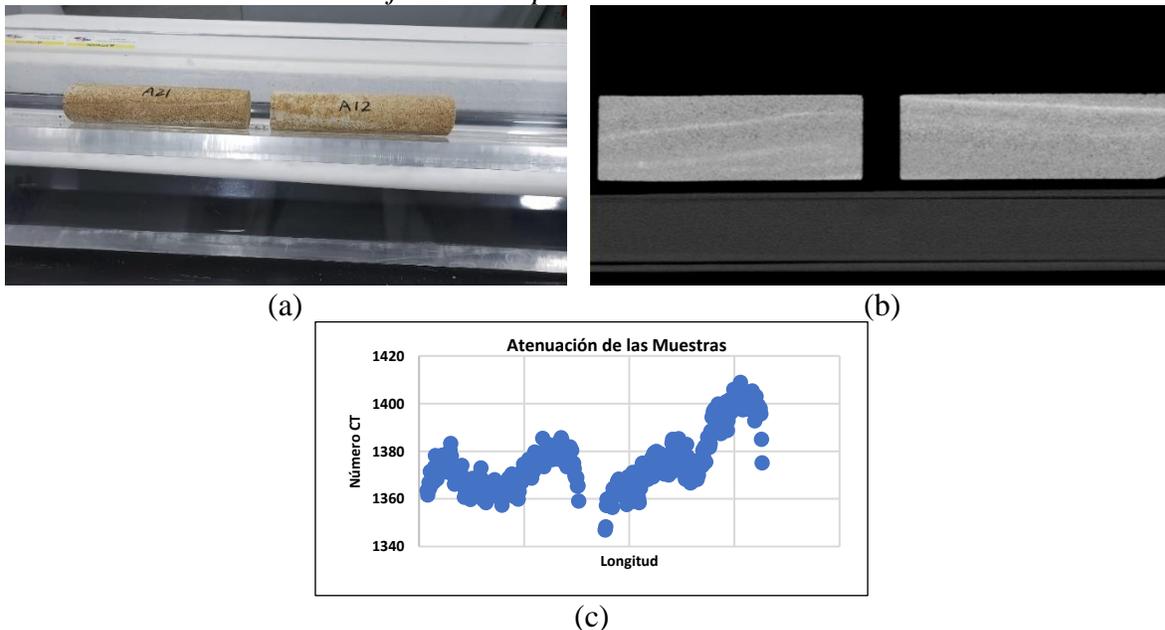
Una vez determinadas las muestras, se escanearon en el tomógrafo para verificar la homogeneidad de los perfiles. La Figura 25 muestra las rocas analizadas, una vista lateral del escaneo realizado y el perfil de los coeficientes de atenuación correspondiente.

Se evidencia en la Figura 25 que la roca analizada a la izquierda en el escaneo (A12) es más homogénea en el sistema debido a que sus números CT son más cercanos entre ellos a lo largo de la misma. Cabe aclarar que esta muestra se ve en la foto a la derecha debido a la disposición de las rocas al momento de la tomografía.

Una vez escogida la muestra, se procedió a escanearla dentro del coreholder para tener una referencia inicial que sería posteriormente utilizada para el análisis de imágenes. La Figura 26 muestra el perfil lateral del escaneo realizado.

Figura 25

Selección de la muestra de trabajo con alta permeabilidad



Nota. (a). Disposición de las rocas para escaneo. (b). Vista lateral de la imagen tomada. (c) Perfil de atenuación de las muestras.

Posterior a este proceso se procedió a preparar una salmuera de 10000 ppm de Yoduro de Potasio (KI) para trabajarla como la fase líquida de la prueba. Esta sal ha sido tradicionalmente utilizada en tomografía como un dopante del agua debido a la alta atenuación que tienen las soluciones de este material en pequeñas cantidades. La agregación de una sal a la fase acuosa afecta la generación del hidrato debido a que estos compuestos funcionan como inhibidores

naturales. Sin embargo, en pequeñas cantidades la afectación es prácticamente nula (Le *et al.*, 2020).

Con la salmuera preparada, se midió la muestra con un calibrador, se pesó y se llevó a saturación al vacío para asegurar el llenado completo del medio poroso. Las medidas de la muestra fueron de 14.98 cm de alto y 3.83 cm de diámetro y su peso de 346.244 g. Se almacenó una parte de la salmuera para cargar los cilindros que posibilitaron la medición de permeabilidad al agua de la roca. La saturación del núcleo tomó 3 días para asegurar que el agua inundara todos los poros. La Figura 27 evidencia la roca saturada antes de ajustarla dentro del *coreholder*.

Figura 26

Escaneo realizado a la muestra seca dentro del coreholder

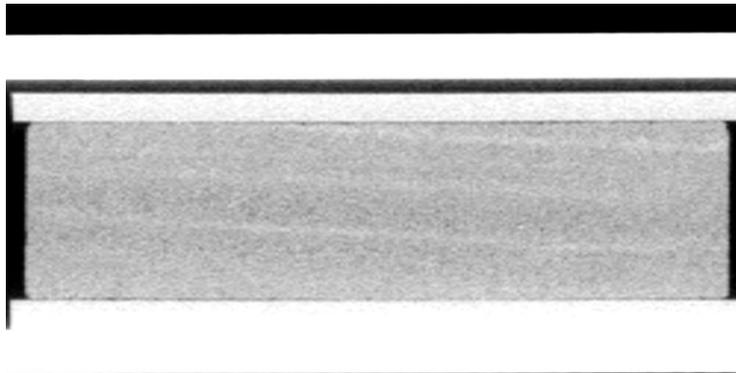


Figura 27

Roca saturada con salmuera



Luego de esto, se estimó la porosidad por gravimetría, obteniendo un volumen poroso de 38.940 cm^3 y un porcentaje de porosidad de 22.61%.

La roca se introdujo dentro de una manga de caucho y ésta a su vez dentro del *coreholder*. Se selló el recipiente y se conectaron las líneas de confinamiento. Además, se fijaron también las termocuplas a las paredes con cinta aislante, se ajustó también el sistema refrigerante de aluminio alrededor y se puso a funcionar con recirculación de agua y propilenglicol mediante mangueras conectadas a un intercambiador de calor. Éste se configuró en una temperatura de unos 7°C para posibilitar una temperatura de $9^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$ leídas en las termocuplas. Adicionalmente, se recubrió el sistema con una manga aislante de espuma para tratar de sellar lo más posible el sistema y se apretó con cordón. Las Figuras 28 y 29 evidencian cómo quedó el montaje del *coreholder* antes y después de agregar el aislamiento.

Figura 28

Coreholder sellado con el sistema de refrigeración y sin aislamiento



Al interior del *coreholder* en el espacio anular entre las paredes del recipiente y la manga de caucho se fluyó agua para generar una presión de confinamiento de 500 psi a la roca. Esto se hizo con el fin de que el agua contribuyera a un enfriamiento más rápido de la muestra. Una vez se alcanzó la temperatura deseada de 9°C en una de las termocuplas, se procedió a realizar un

escaneo de la muestra completamente saturada con salmuera. La Figura 30 muestra el perfil de la roca 100% saturada. Cabe mencionar que, a partir de éste escaneo, se realizaron tomografías a 3 niveles de energía. Un nivel alto, que correspondía a 140 keV, un nivel medio que correspondía a 120 keV y un nivel bajo que correspondía a 100 keV. Los motivos de esto se explicarán en el capítulo de análisis y procesamiento de imágenes.

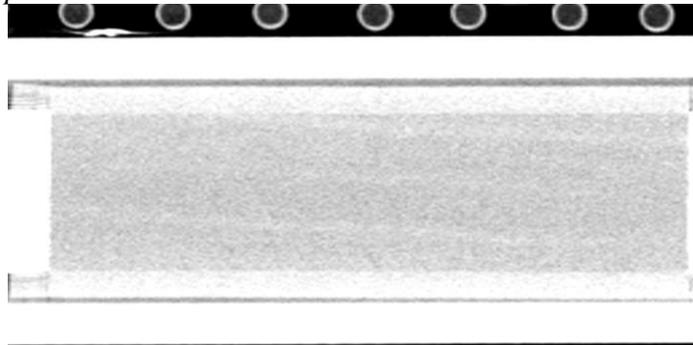
Figura 29

Coreholder sellado con el sistema de refrigeración y con aislamiento



Figura 30

Perfil de la roca completamente saturada con salmuera a escaneado a alta energía



Paralelamente al enfriamiento de la roca se realizó la calibración del separador utilizando agua con anilina para diferenciar notoriamente la fase acuosa de la fase líquida.

Una vez escaneada la muestra y calibrado todo el sistema, se conectó la línea de inyección y producción al coreholder, además de los sensores de presión. Se empezaron a inyectar salmuera

a la muestra a tasa de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ hasta que se estabilizara el diferencial de presión. Posteriormente se subió la tasa a $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se esperó nuevamente estabilización y finalmente se subió a $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se repitió el proceso. La idea con el procedimiento fue calcular la permeabilidad de la roca al agua, la cual dio como resultado 1242.57 mD . Para este proceso, la línea de producción baipaseó al separador y produjo directamente por la BPR.

Posterior a este proceso, se inyectó nitrógeno a la válvula de contrapresión (BPR) a 700 psi y se complementó la presión restante para ajustarla a 900 con una bomba manual marca Enerpac y, además, se aumentó la presión de confinamiento a 1500 psi debido a que se iba a inyectar metano presurizado a la muestra.

Para esto, se desconectó la línea de inyección de salmuera y se conectó una válvula de 3 vías para poder controlar el paso del gas al sistema. El paso abierto de la válvula se selló con un tapón, y el paso controlado se conectó a un regulador de gas que estaba conectado a un cilindro de metano de 2000 psi . La Figura 31 muestra la configuración del sistema de inyección de gas.

Figura 31

Configuración del sistema de inyección de gas.



Se purgó el volumen muerto de las líneas de salida con gas para que estos valores no repercutieran en el cálculo de saturación. Seguidamente, se abrieron las válvulas de separador y de producción de gas por el separador a BPR, de manera que el líquido quedara retenido en el mismo y se pudiera determinar la cantidad de salmuera que saliera de la muestra. Se abrió también la válvula de paso de gas y se inyectó gas a una presión cercana a los 900 psi. El gas empezó a salir de la BPR y el líquido a elevar el nivel de fluido del separador.

Al tratarse de metano saliendo libremente hacia el exterior, se decidió hacer ciclos de inyección de 15 minutos con 15 minutos de descanso para que se redujera la concentración de metano en el laboratorio. La idea era detener estos ciclos cuando a lo largo de un ciclo se produjera máximo 0.1 cm^3 de agua adicional en el separador. Al final fueron 4 ciclos de inyección de metano para lograr este valor.

Inicialmente se pensaba que una vez se obtuviera ese valor, la roca iba a alcanzar su condición de agua irreducible. Sin embargo, con las inyecciones y escaneos sucesivos que se le realizarían posteriormente a la muestra, se observó que, a valores más altos de presión inyectada de gas, era posible mover más agua al interior de la muestra. Por tanto, se habla de “saturación de agua mínima” a presión de inyección.

Se obtuvo entonces un valor de producción de salmuera en el separador de 14.10 cm^3 , que restado a los 0.2 cm^3 y al volumen de salmuera inicial en la roca, representan una saturación de agua previo a la formación de los hidratos de 63.28% y una saturación de gas de 36.72%.

Para finalizar la preparación de la generación de los hidratos, se realizó un escaneo a condiciones de saturación de agua mínima bajo la presión de inyección de metano realizada y se

aseguraron todas las conexiones con el fin de que el sistema no evidenciara fugas. La Figura 32 deja ver el perfil de la roca en estas condiciones.

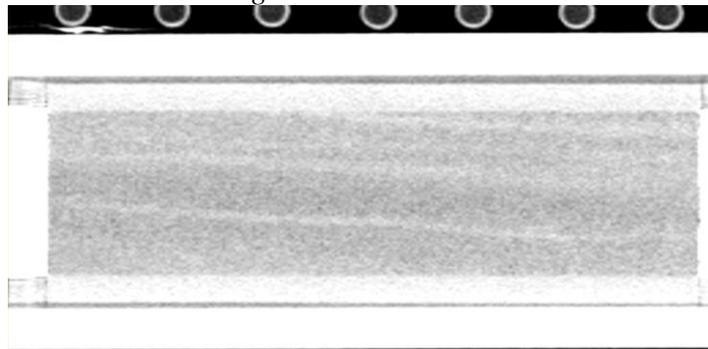
2.4. Generación Experimental de Hidratos de Metano

Una vez la muestra estuvo preparada con volúmenes de gas y agua conocidos dentro de ellas, se procedió a bajar la temperatura del sistema para que en promedio las termocuplas se reflejaran alrededor de 4°C. Entre ambas termocuplas se podía leer una diferencia de aproximadamente 2°C debido que, por gravedad, el sistema espiral de refrigeración que recubría al *coreholder* no estaba completamente centrado y, por tanto, la temperatura no era homogénea en las paredes del recipiente.

En este punto debe hacerse una precisión. El sistema completo donde estaba la presión se componía del *coreholder* y las líneas exteriores. La refrigeración se daba sólo en el *coreholder*, de manera que el volumen muerto del sistema estaba a la temperatura del laboratorio. Se estimó que el volumen muerto que ocupaba el gas en el sistema era de aproximadamente 10 cm³.

Figura 32

Perfil de la roca a condiciones de saturación de agua mínima bajo la presión de inyección de metano realizada escaneado a alta energía



A medida que la temperatura caía en el *coreholder*, la presión disminuía también producto de la termodinámica natural de los gases. La generación de los hidratos estaría marcada por una

caída abrupta de presión debido a que las moléculas de gas del medio poroso empezaban a enclaustrarse en las moléculas de agua que se solidificaban reduciendo entonces su cantidad y, por ende, la presión que ejercían.

Con base de resultados obtenidos en experimentos previamente reportados, se esperaba ver la máxima pendiente negativa en la presión cuando el *coreholder* cayera debajo de los 6°C, sin embargo, después de más de 12 horas con la temperatura disminuyendo paulatinamente, la presión llegó a una estabilidad que ha sido ampliamente documentada como estado de meta-estabilidad.

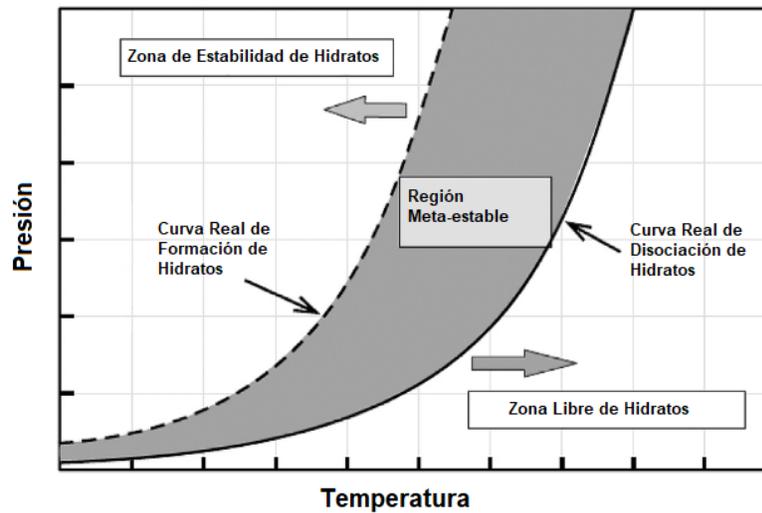
El estado de meta-estabilidad se define como un estado de no-equilibrio de persistir durante un periodo largo de tiempo, conocido como periodo de inducción. En el caso de la formación de hidratos, ésta ocurre debido a que, termodinámicamente, la entropía favorece el desorden sobre el orden, de manera que la generación se ve obstruida hasta que las moléculas se reorganicen en los bien ordenados cristales de hidratos. (Loza, 2019; Sun *et al.*, 2020). Los hidratos podrían no formarse establemente en horas, días, o incluso no formarse del todo si sus condiciones están cercanas a las de disociación. (Bai & Bai, 2019). La Figura 33 evidencia la región termodinámica donde se ubica la meta-estabilidad.

Como se puede observar en el diagrama, para superar el estado de meta-estabilidad disminuyendo los tiempos de inducción se requiere forzar aún más las condiciones termodinámicas para la formación del hidrato. Sea disminuyendo más la temperatura y dando lugar a un fenómeno llamado subenfriamiento (Bai & Bai, 2019), o bien, aumentando más la presión. Una vez superada esta condición, los hidratos alcanzan una estabilidad bastante fuerte. El mismo sistema, con la caída de presión, determina los límites hasta los que pueden caer los hidratos sin disociarse. (Ors & Sinayuc, 2014). Estos límites podrían ser incluso inferiores a la zona de meta-estabilidad vista durante la formación debido a que esta región es también cambiante, y tal como se mencionó

anteriormente, la meta-estabilidad puede migrar a la estabilidad también con el tiempo, sin cambio de condiciones termodinámicas.

Figura 33

Región física de la meta-estabilidad en la formación/disociación de los hidratos



Nota. Tomado de: Bai, Y., & Bai, Q. (2019). Hydrates. Subsea Engineering Handbook, 409–434.

Por cuestiones de tiempo, era completamente necesario disminuir los periodos de inducción en el laboratorio, por tanto, se estudiaron ambas opciones. La primera, difícilmente podría ser aplicada debido a que el intercambiador ya tenía configurada la temperatura en valores negativos y se corría el riesgo de que, aún con el propilenglicol, se congelara algún punto del sistema de enfriamiento y se detuviera durante los tiempos que nadie estuviera monitoreando su funcionamiento. La opción de incrementar la presión resultaba viable debido a que se contaba con un cilindro de metano a 2000 psi y evidentemente no iba a tener grandes repercusiones en la formación de los mismos. Por tanto, se procedió a aplicar esta por lo menos unos 300 psi por encima de la presión inicial inyectada, es decir, en presiones cercanas a las 1200 psi.

Inmediatamente se cerró el flujo de gas al sistema, se empezó a ver el descenso vertiginoso de la presión, lo cual indicaba que se había superado la meta-estabilidad y ya se estaba en zona de generación de hidratos estables.

Al cabo de casi 2 días, la presión del sistema bordeaba los 620 psi y el descenso de la presión era cada vez más bajo, llegando a un estado de 1 psi descendido cada 20 minutos, aproximadamente, por lo cual, teniendo en cuenta los tiempos del laboratorio, se asumió como estabilidad del sistema y se hizo nuevamente una inyección de gas a 1200 psi.

Este día era jueves, y por protocolos asociados con el COVID 19, no se podía ingresar al laboratorio los sábados, domingos y festivos. Teniendo en cuenta el tiempo que demoró el primer descenso de presión, se decidió incrementar en 300 psi la presión de inyección (1500 psi) unas horas después de la primera inyección del día. Esto se hizo con dos propósitos: El primero fue propiciar el aumento de la velocidad de la formación de los hidratos ya que, teóricamente, a mayor presión, más lejanía de la zona de meta-estabilidad y menores tiempos de inducción. El segundo fue brindar la posibilidad de mayor caída de presión al sistema debido a que físicamente éste no descendería por debajo de la presión de disociación de hidratos de manera natural y, por ende, esta presión marcaba una limitante que no se podía atravesar. En este orden de ideas, era mejor que el sistema tuviese un amplio margen de caída de presión debido a que no se iba a poder manipular el fin de semana.

Es necesario mencionar en este punto que, ante cada subida de presión, se verificaba la presión de confinamiento. Si la inyección se hacía por encima de este valor, siempre se aumentaba previamente con el fin de que no quedaran diferenciales negativos que pudieran alterar al sistema. El máximo que se trabajó de confinamiento fue de 1700 psi. Y este valor se subía y se bajaba con el fin de no generar tampoco un diferencial demasiado grande en la roca (Máximo 1000 psi).

En cuanto se tuvo ingreso al laboratorio, se comprobó que la presión había disminuido bastante su velocidad de caída, sin embargo, no se había logrado estabilizar claramente. Debido a esto se tuvo que esperar a la estabilidad que tomó 2 días adicionales y tuvo valores cercanos a los 1150 psi.

Finalmente, se hizo un ciclo de inyección a 1300 psi y se dejó estabilizar la presión. Al cabo de 3 días pasados la presión se había caído únicamente 35 psi, por lo cual se asumió que ya se había convertido la máxima cantidad de agua dentro de la muestra.

Durante todo este proceso se tomaron varios escaneos con tomografía a distintos estados de saturación. La Figura 34 evidencia un ejemplo de lo anterior.

La Figura 35 muestra un esquema termodinámico del proceso de generación de hidratos evaluado en el tiempo. En general, el proceso de generación de hidratos se describe entre los pasos 18 al 22 del protocolo experimental propuesto.

Figura 34

Perfil de la roca a condiciones de presencia de las 3 fases escaneado a alta energía / Muestra tomada el 04/03

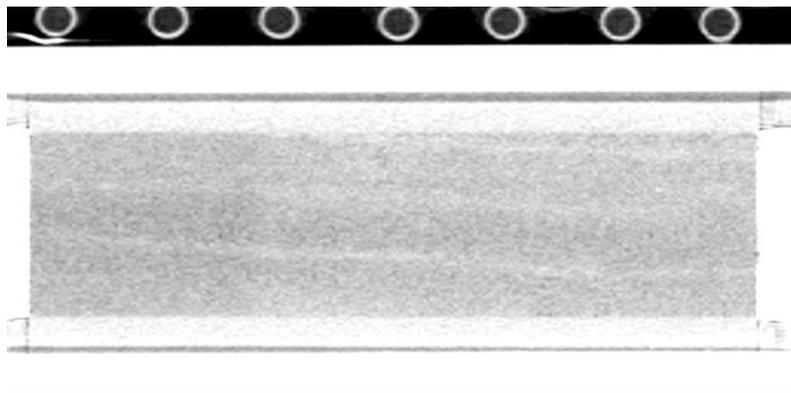
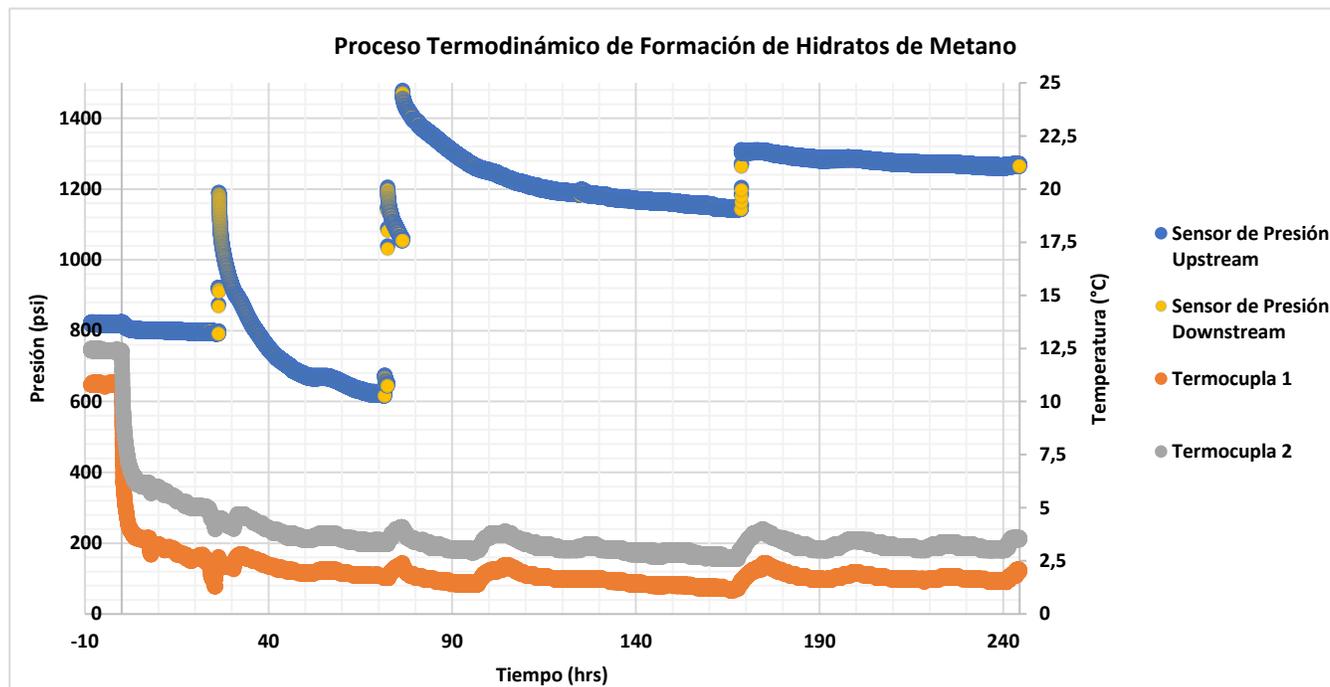


Figura 35

Esquema termodinámico de la generación de los hidratos evaluado en el tiempo



2.5. Inyección del Dióxido de Carbono

La inyección del CO₂ a la muestra estuvo supeditada por el cilindro disponible para inyección. Al momento de realizar el protocolo inicial, se tenía contemplado que el cilindro obtenido para esta prueba sería de una presión máxima de 2200 psi aproximadamente. Infortunadamente, cuando se conectó para probarle la presión, se notó que este cilindro tenía poco más de 900 psi. Dicha situación planteaba un inconveniente debido a que el sistema se había estabilizado con una presión final de 1265 psi. Ante este panorama y debido a los tiempos de la prueba, fue necesario recurrir a una de dos alternativas: Una era conseguir un cilindro de presión superior a los 1300 psi e inyectarlo directamente al sistema o la otra era disminuir la presión del sistema con ayuda de la BPR a una presión de al menos 850 psi para que el CO₂ pudiera ingresar a la muestra, lo cual repercutía en la termodinámica de la prueba pero no alteraba

significativamente la saturación de los hidratos debido a que esta presión está muy por encima todavía de la zona de estabilidad.

Para tratar de no alterar la termodinámica de la prueba en lo más mínimo, se trató de gestionar el cilindro con otros laboratorios de la Universidad Industrial de Santander, sin embargo, debido a los tiempos del laboratorio y a la disponibilidad de los cilindros en la sede del Parque Tecnológico de Guatiguará de este gas, la consecución del CO₂ a presiones mayores a los 920 psi fue imposible. Por esto, fue necesario recurrir a la segunda opción de reducir la presión del sistema a 800 psi. Para esto, se ajustó nuevamente la presión de la válvula de contrapresión en el sistema y se abrió a producción por la misma.

Antes de realizar la caída controlada de presión, se tomó un escaneo para analizar si se cambiaba la saturación de los hidratos con este cambio termodinámico. Este escaneo se tomó también inmediatamente después de la caída para poder realizar la comparación respectiva. De cualquier manera, se esperaba que no hubiese mayor cambio más allá de máximo un 1% de disminución en la saturación de los hidratos debido a una probable desestabilización de las estructuras de menos estabilidad. Las Figuras 36 y 37 muestran los escaneos de la roca antes y después del proceso de despresurización para posterior inyección de CO₂.

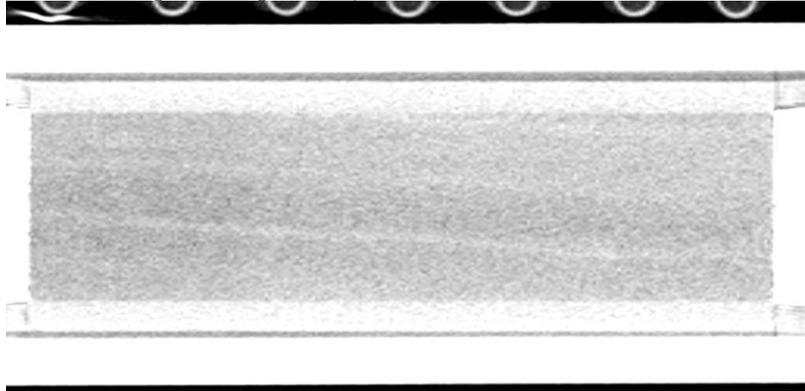
Una vez disminuida la presión y tomado el escaneo, se trabajó con premura para inyectar el dióxido de carbono y ayudar al sistema a desestabilizarse lo menos posible. Dicha inyección se hizo al máximo de presión que entregó el cilindro (900 psi).

Con el CO₂ en la muestra, se esperaba que la presión aumentara dentro de la roca durante un tiempo debido al fenómeno de intercambio con el metano ampliamente documentado en la literatura. Este aumento llegaría a un máximo y luego se podría ver un descenso de acuerdo con el

hecho de que la mezcla de CH_4 liberado y CO_2 podrían contactar algunas zonas de agua libre que aún quedaran en la roca o que estuvieran previamente taponadas con hidratos de metano generados en las horas previas, generando así nuevos hidratos y por consiguiente nueva caída de presión.

Figura 36

Perfil de la roca a condiciones de saturación de máxima agua convertida escaneado a alta energía antes de la caída de presión para inyección de CO_2



Se esperó la estabilización de esta caída y se tomó un último escaneo para comprobar el cambio de saturaciones de la fase hidrato después de este proceso. La Figura 38 evidencia el perfil de la muestra ante su escaneo final.

La Figura 39 muestra un esquema termodinámico del proceso de inyección de CO_2 evaluado en el tiempo. En general, el proceso de generación de hidratos se describe entre los pasos 22 al 25 del protocolo experimental propuesto.

2.6. Recolección de Muestra de Gas y Desmante de la Roca

Para finalizar la prueba, se tomó una muestra de gas para verificar la composición de la fase gaseosa y así poder establecer el enclaustramiento del dióxido de carbono en los hidratos y el recobro que se podría alcanzar de metano ante distintos escenarios de recuperación del gas a una presión determinada y siempre por encima de la zona de estabilidad teórica de los hidratos. Esto

debido a que, si se toman presiones por debajo, habría que contemplar fenómenos de disociación que vinculan métodos de producción diferentes al estudiado.

Figura 37

Perfil de la roca a condiciones de saturación de máxima agua convertida escaneado a alta energía después de la caída de presión para inyección de CO₂

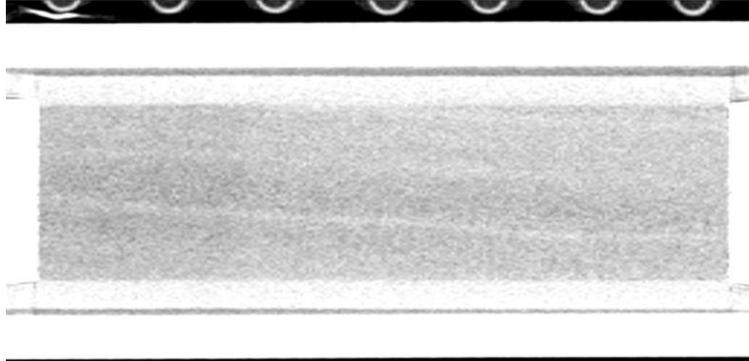
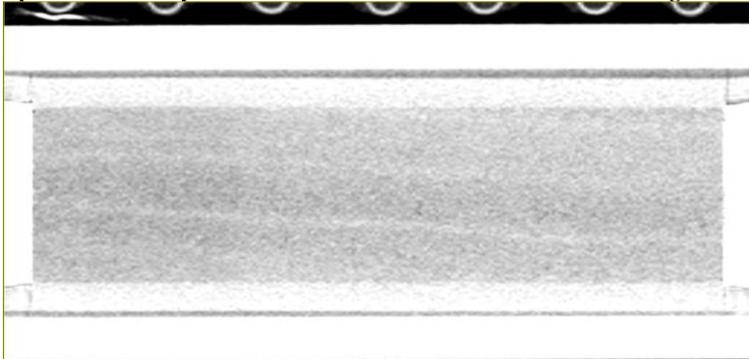


Figura 38

Perfil de la roca después de la inyección de CO₂ escaneado a alta energía



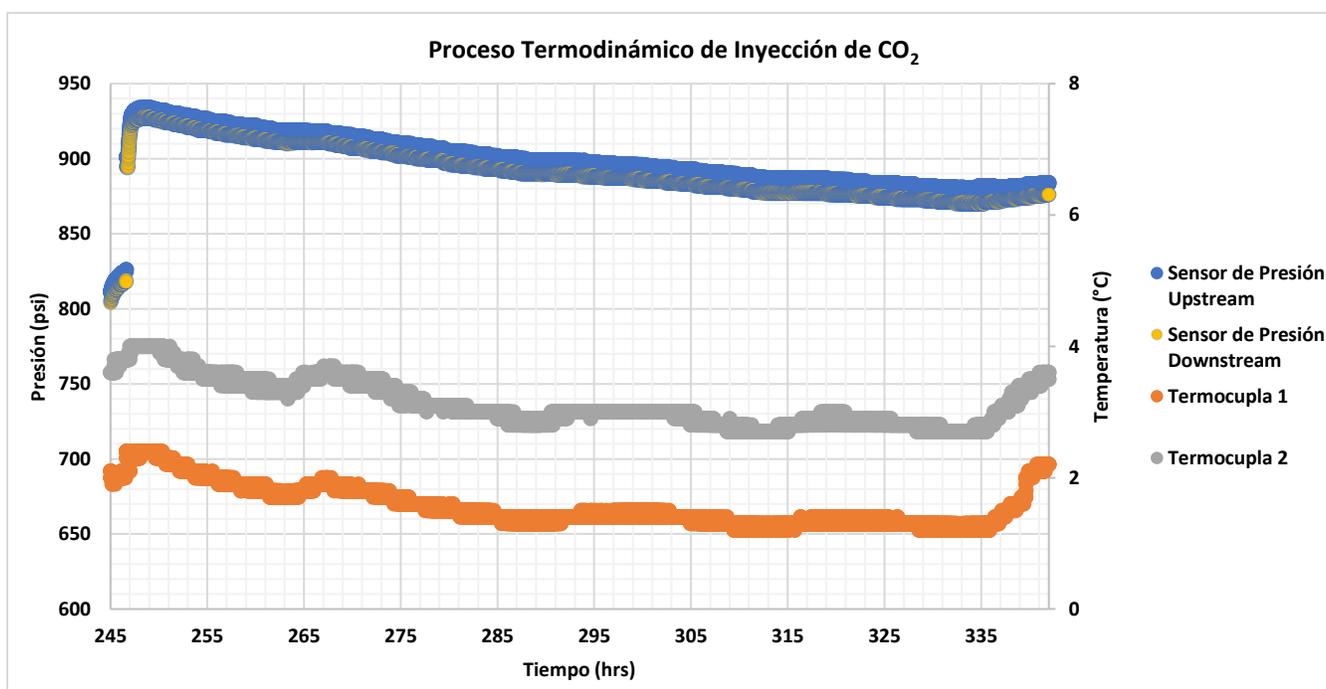
Para la recolección de la muestra, se conectó un cilindro vacío de volumen pequeño en la línea de inyección para luego dejar fluir el gas de la muestra. Previo al flujo, se dejó fluir un poco de gas para purgar previamente el cilindro. La Figura 40 muestra la conexión de este cilindro al sistema.

El proceso de recolección tardó unos pocos segundos debido a que la cantidad de gas necesaria para la determinación de la composición era mínima. Cabe mencionar en este punto que el volumen del cilindro, pese a ser pequeño, era muy superior al volumen del sistema. Esto implica

que, para equilibrarse, las presiones del sistema tenían que descender vertiginosamente. Por esto, se procuró también que la recolección fuera muy rápida para evitar que el gas que iba a salir de los hidratos producto de la disociación dada la gran despresurización que se iba a dar repercutiera en la medida del gas libre recolectado. Al final la muestra recolectada se llevó a un laboratorio de cromatografía y los resultados se discutirán en el capítulo de análisis.

Figura 39

Esquema termodinámico de la inyección de CO₂ evaluado en el tiempo

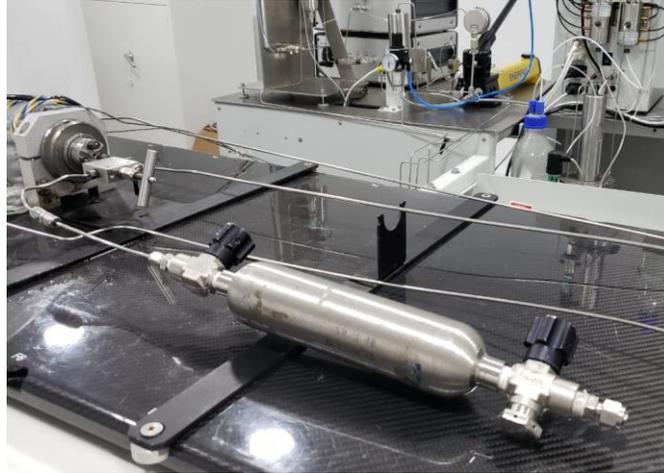


Para finalizar la prueba, el desmonte del coreholder se hizo tal y como se evidencia en el paso 28 del protocolo. Primero se liberó por completo la presión del sistema para dejar poder quitar las líneas y dejar solo el coreholder. Lo siguiente fue desenvolver todo el sistema aislante de la refrigeración. Se apagó el intercambiador y posteriormente se abrieron las líneas de confinamiento para poder abrir el *coreholder*. Una vez recogida el agua de confinamiento, se procedió a destapar el recipiente. Sacar la muestra sin embargo no fue tan sencillo debido a que por la cantidad del

tiempo confinada y el frío y la humedad del sistema dificultaron la extracción. En total, desde que se empezó a liberar la presión hasta que se pudo sacar por completo la muestra pasaron unos 15 minutos en los que los hidratos estaban disociándose.

Figura 40

Recolección del gas para cromatografía



Por la cantidad de tiempo, no fue posible evidenciar los hidratos del borde de la muestra, sin embargo, al sacarse, de la roca brotaban pequeñas burbujas de gas y se escuchaba la efervescencia de los hidratos interiores que aún no se habían disociado completamente. El Video 1 evidencia una grabación tomada del fenómeno de disociación de los hidratos al interior de la roca.

Mientras se disociaban por completo los hidratos, se realizó una prueba adicional para comprobar la eyección de gas debido a este fenómeno. Con ayuda de un encendedor, se puso fuego alrededor de la roca para comprobar la presencia del gas debido a la flamabilidad. La llama del encendedor se hacía mucho más fuerte cuando entraba en contacto con las paredes de la roca. Además, cuando se soltaba el generador de chispa del encendedor, se evidenciaba que éste quedaba encendido por algunos instantes adicionales. Esto obedece, sin duda, a la presencia del metano que está siendo liberado producto de la disociación de los hidratos interiores. De no ser así, por el

tiempo transcurrido entre la salida de la roca del *coreholder*, y la prueba de flamabilidad (unos 15 minutos aproximadamente), el metano ya se habría fugado completamente del interior de la roca debido a su alta permeabilidad. En el Video 2 se muestra un tramo de la prueba realizada.

Video 1

Disociación de hidratos al interior de la roca



Video 2

Prueba de Flamabilidad para comprobación física de existencia de hidratos interiores



Pasaron aproximadamente 30 minutos entre la extracción de la muestra del *coreholder* y la pausa del sonido efervescente saliendo de la muestra. Para tener mayor seguridad de la desestabilización completa, se almacenó la muestra en un recipiente seco durante todo un fin de semana previo a mandarla a limpieza. Este último proceso se hizo con un baño de metanol para extraer todo el posible metano remanente y posteriormente, un día en el horno para secarla.

3. Análisis y Procesamiento de Imágenes de Tomografía

El procesamiento de imágenes de tomografía es una parte esencial en el desarrollo del presente trabajo. A partir de las imágenes de un escaneo de TAC se pueden encontrar múltiples propiedades de la roca como porosidad, saturaciones y distribuciones de los fluidos al interior de ésta (Ma *et al.*, 2018).

3.1. Ecuaciones básicas para el cálculo de propiedades con el uso de la técnica

Existe una definición ampliamente divulgada en la tomografía que dicta que el coeficiente de atenuación de un vóxel⁵ depende linealmente de la atenuación individual de todos los materiales que lo componen y la fracción que ocupan los mismos en el píxel (Vinegar & Wellington, 1987). La ecuación 1 evidencia lo anteriormente explicado.

$$(1) CT_{pixel} = \sum_{i=1}^n CT_i * \%_i \text{ en píxel}$$

Donde n es la cantidad de materiales del vóxel.

⁵ Un vóxel es un píxel con profundidad. En tomografía esta profundidad equivale a la distancia entre una imagen y la siguiente en el conjunto de escaneos de una muestra. Se asume por practicidad que los vóxeles entero tiene la misma composición de los píxeles que se muestran en las imágenes de tomografía.

A partir de lo anterior, para las muestras de roca se puede inferir que el coeficiente de atenuación que éstas dependen linealmente de la porosidad, del coeficiente de atenuación promedio de los granos que la componen, de las saturaciones de los componentes que ocupen el espacio poroso y de sus respectivos coeficientes de atenuación lineal (Ver Ecuación 2). La Figura 41 muestra la ocupación de un píxel promedio en una roca saturada (Por ende, de su vóxel asociado).

$$(2) CT_{roca\ saturada} = CT_{granos} * (1 - \phi) + \phi * \sum_{i=1}^n CT_i * S_i$$

Donde ϕ representa la porosidad, S la saturación y n los componentes que ocupan el espacio poroso.

Desarrollando matemáticamente la expresión de la ecuación 2, se puede llegar a una ecuación más simplificada donde se evidencia que el coeficiente de atenuación de una roca con varios componentes se puede expresar como una sumatoria de los coeficientes de atenuación de la roca saturada completamente por uno de los fluidos multiplicado por la saturación de éste, tal y como se ve en la ecuación 3.

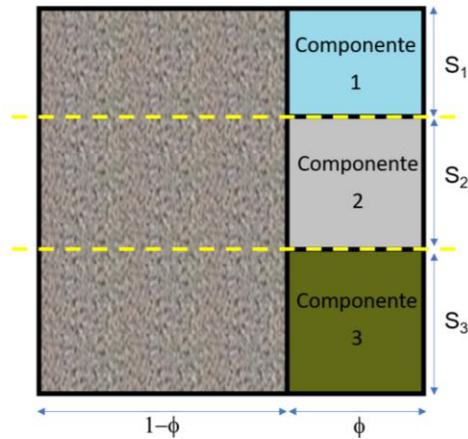
$$(3) CT_{roca\ saturada} = \sum_{i=1}^n CT_{roca\ saturada\ 100\% \text{ por componente } i} * S_i$$

Para determinación de rocas con dos fases, se puede utilizar la ecuación 3 y de la conocida relación que estipula que la suma de las saturaciones de todas las fases en una roca es igual a la unidad. A fin de cuentas, tendríamos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que sería fácilmente solucionable.

Para el caso de tres fases (como ocurre normalmente en un experimento de hidratos de gas), sin embargo, esta determinación es un poco más complicada.

Figura 41

Ocupación tipo de un píxel de roca saturada



La tomografía, tal y como se mencionó anteriormente, pueden realizarse a distintos niveles de energía. A mayor energía, los rayos X que atraviesan la roca se vuelven más potentes y son capaces de ver la roca con mayor claridad. Sin embargo, hay valores típicos en los que los niveles de energía predominan uno de los dos efectos físicos de radiación que se ven en los escaneos: Efecto Compton (Aumento de longitud de onda de un fotón cuando choca con un electrón libre y pierde parte de su energía) y Efecto Fotoeléctrico (Emisión de electrones por un material al incidir sobre él una radiación electromagnética). Se ha estipulado que, a energías bajas, (normalmente por debajo de los 100 keV) domina el efecto Fotoeléctrico y a altas (por encima de 100 keV), el efecto Compton (Vinegar & Wellington, 1987).

Este tema es importante debido a que, para tres fases, la determinación de las saturaciones únicamente se puede realizar con precisión utilizando dos coeficientes de atenuación a dos energías distintas en las que igual opera la ecuación 3. A partir de esto, se obtiene un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. Por supuesto, como en cualquier sistema de ecuaciones, no puede existir dependencia lineal porque no tendría solución. Si dos escaneos se configuran a dos energías

distintas pero cercanas entre ellas, se corre el riesgo de que en ambos domine el mismo efecto de radiación y pese a tener valores diferentes, haya una dependencia lineal entre ellos.

Finalmente, a partir del desarrollo matemático de la ecuación 2 y la ecuación 3 también se puede llegar a una expresión donde se obtiene la porosidad a partir de coeficientes de atenuación. La ecuación 4 evidencia dicha expresión.

$$(4) \ \emptyset = \frac{CT_{roca\ saturada\ 100\% \ con\ componente\ i} - CT_{roca\ saturada\ 100\% \ con\ componente\ j}}{CT_{componente\ i} - CT_{componente\ j}}$$

Donde i y j representan 2 componentes distintos.

3.2. Obtención de imágenes de tomografía

El proceso de escaneo para obtener imágenes de tomografía consistió básicamente en la configuración de ciertos parámetros en el equipo para poder obtener los datos de coeficientes de atenuación de la roca en momentos deseados. En total, se hicieron escaneos generales en 11 momentos:

- Elección de la roca de acuerdo con su homogeneidad. (12 de febrero de 2021 a las 10:56 am)
- Roca elegida seca dentro del *coreholder*. (12 de febrero de 2021 a las 11:56 am)
- Roca 100% saturada con agua. (19 de febrero de 2021 a las 10:00 am)
- Roca a condiciones de saturación de agua mínima posterior a drenaje con gas. (26 de febrero de 2021 a las 11:54 am)
- Primer escaneo a roca saturada con agua, metano e hidratos de CH₄ (2 de marzo de 2021 a las 2:58 pm).

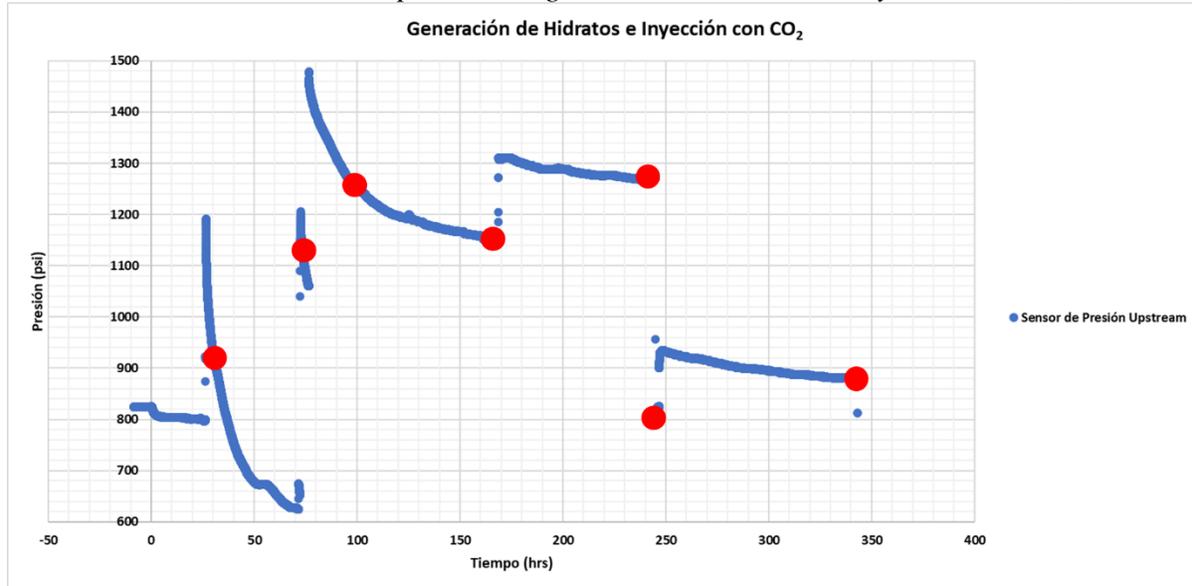
- Segundo escaneo a roca saturada con agua, metano e hidratos de CH_4 (4 de marzo de 2021 a las 9:01 am).
- Tercer escaneo a roca saturada con agua, metano e hidratos de CH_4 (5 de marzo de 2021 a las 11:24 am).
- Cuarto escaneo a roca saturada con agua, metano e hidratos de CH_4 (8 de marzo de 2021 a las 8:11 am).
- Escaneo previo al descenso de la presión para inyección de CO_2 (11 de marzo de 2021 a las 9:13 am).
- Escaneo posterior al descenso de la presión para inyección de CO_2 (11 de marzo de 2021 a la 1:18 pm).
- Último escaneo ya con la roca saturada a condiciones de agua, metano/ CO_2 e hidratos de CH_4 , CO_2 y mezcla CH_4/CO_2 . (15 de marzo de 2021 a las 3:15 pm).

La figura 42 muestra la ubicación de los últimos 7 escaneos en el proceso termodinámico de generación de hidratos de gas y posterior inyección de CO_2 . En rojo se evidencian los puntos a los cuáles se hicieron escaneos con el tomógrafo.

Salvo los dos primeros, todos los escaneos se realizaron bajo tres niveles de energía: Nivel alto (de 140 keV), nivel medio (de 120keV) y nivel bajo (100 keV). En todos se obtuvieron poco más de 250 imágenes de las que sólo se usaron 232 que correspondían netamente al plug. La resolución del tomógrafo para cada pixel es de $0.512*0.512 \text{ mm}^2$ y entre imágenes hay una distancia de 0.625 mm. Es decir, el volumen de cada voxel es de 0.164 mm^3 .

Figura 42

Ubicación de los escaneos en el proceso de generación de hidrato / inyección de CO₂



3.3. Extracción y procesamiento de datos de las imágenes escaneadas

Las imágenes obtenidas por tomografía se extrajeron en formato DICOM⁶ a un computador. Para poderlas analizar, se utilizó el software de uso libre *ImageJ*, ampliamente utilizado para analizar imágenes provenientes de equipos que funcionan con radiación. El programa abre un conjunto de imágenes obtenidas de un escaneo conocido como *Stack*. Como se mencionó anteriormente, los *stacks* obtenidos en cada escaneo entre 250 y 260 imágenes, de las que de roca pura sólo habían 232.

La Figura 43 indica una imagen DICOM abierta en *ImageJ*, en ésta se puede ver el número de imágenes del *stack* y cuál imagen se está mostrando (Ver círculos rojos en la imagen).

⁶ DICOM viene de las siglas *Digital Imaging and Communication On Medicine*, y es una unidad estándar de transmisión de imágenes médicas y datos entre hardware con propósito médico.

Como se dijo anteriormente, se hicieron escaneos a tres niveles de energía. Entre más alto fuera este nivel, más clara se verían las imágenes de la roca. Así lo evidencia la Figura 44.

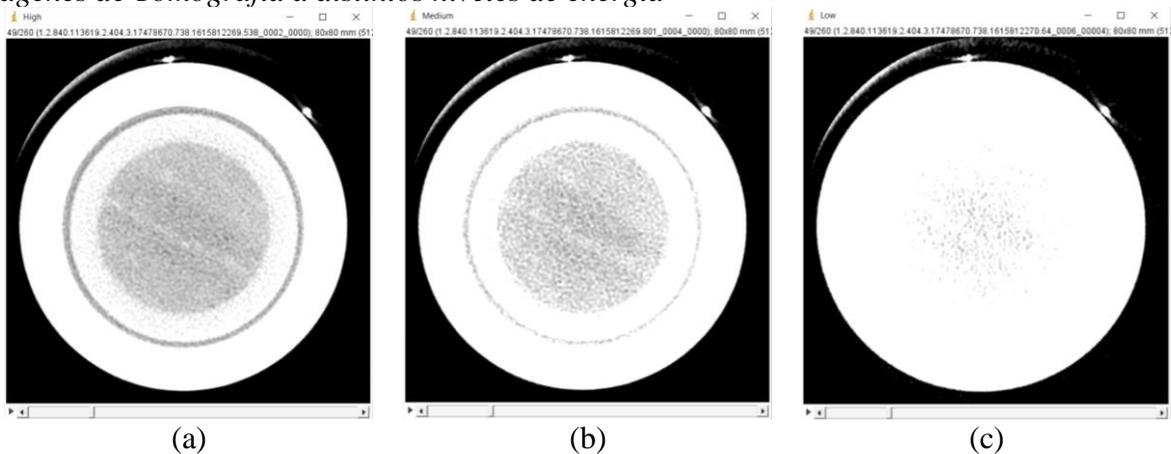
Figura 43

Ubicación de los escaneos en el proceso de generación de hidrato / inyección de CO₂



Figura 44

Imágenes de Tomografía a distintos niveles de energía



Nota. (a) Escaneo a alta energía; (b) Escaneo a media energía; (c) Escaneo a baja energía.

En cualquiera de las imágenes de tomografía que se escanearon hay miles de píxeles que harían el análisis interminable de hacerse individualmente. Para reducir los cálculos, se puede

plantear la segmentación de la roca en una un área de interés de manera que se promedien los valores de los coeficientes de atenuación registrados en cada píxel de la misma. Matemáticamente, representa lo mismo aplicar las ecuaciones de los píxeles y luego promediar los resultados a aplicar las ecuaciones directamente a los promedios.

ImageJ permite realizar esta segmentación a través de una herramienta llamada ROI (*Region of Interest*). Esta herramienta permite establecer un área de interés de manera que el software analice la información sólo correspondiente a la región escogida y omita todo lo demás. Para estudios de roca tipo *plug* o *core*, se recomienda aplicar un ROI circular que abarque toda la circunferencia de la muestra excepto sus bordes. Esto debido a que existe en la tomografía un efecto conocido como ***Beam Hardening*** (Endurecimiento del Haz, en español), que sucede cuando el haz de radiación atraviesa superficies densas que filtran rayos menos energéticos. Este efecto se ve más cerca de los bordes y distorsiona los valores de los coeficientes de atenuación mientras más cercanos estén de los mismos. (Ortiz *et al.*; 2017). Para las imágenes se tomó un ROI como se evidencia en la Figura 45 (Color amarillo).

Con el ROI definido, restó extraer del software los promedios de los coeficientes de atenuación para cada imagen. Las Figuras 46, 47 y 48 evidencian las gráficas del número CT vs la posición de la imagen para los distintos escaneos realizados.

3.4. Calibración de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con una sola fase

De acuerdo con lo visto en las ecuaciones básicas, era estrictamente necesario que todos los cálculos se apoyaran principalmente en los valores de los coeficientes de atenuación de la roca 100% saturada de las fases que se iban a analizar (agua, gas e hidrato), y que al menos estuvieran en dos niveles de energía que no tuvieran dependencia lineal al momento de aplicar las ecuaciones.

Figura 45

Selección de la Región de Interés para extraer Información de la Roca

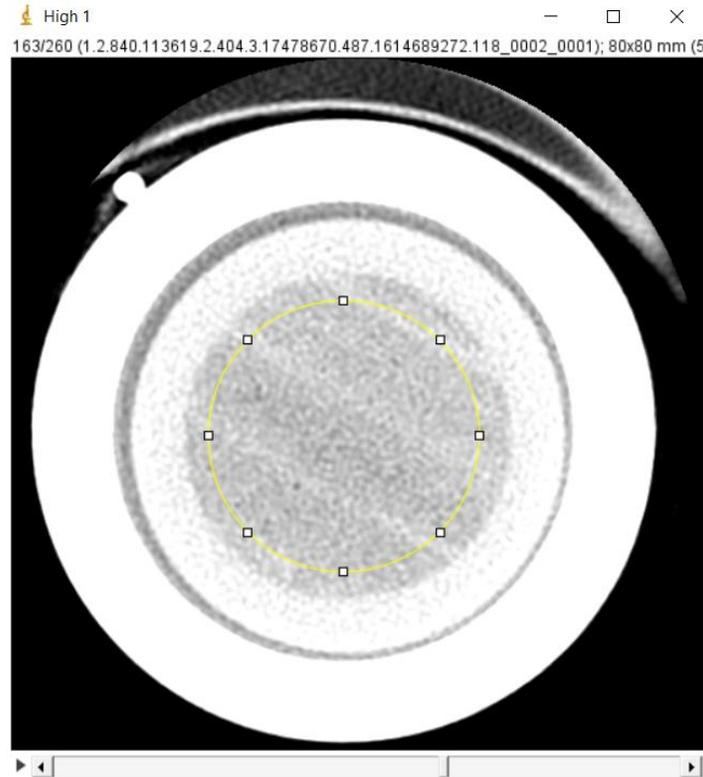


Figura 46

Evolución del coeficiente de atenuación a lo largo de la roca para los distintos escaneos a energía alta

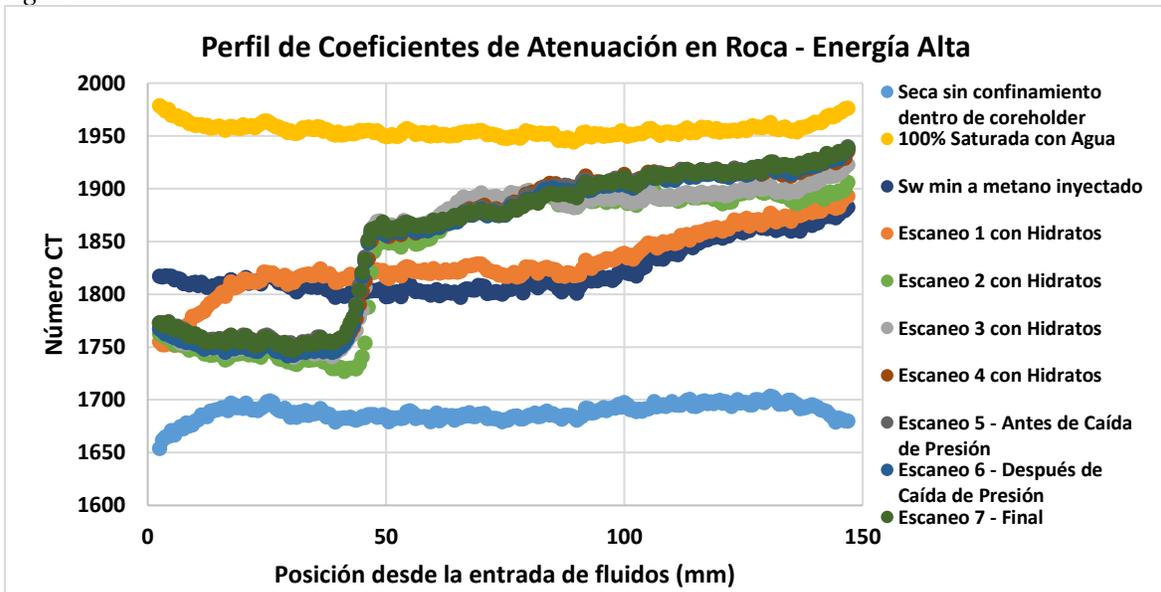


Figura 47

Evolución del coeficiente de atenuación a lo largo de la roca para los distintos escaneos a energía media

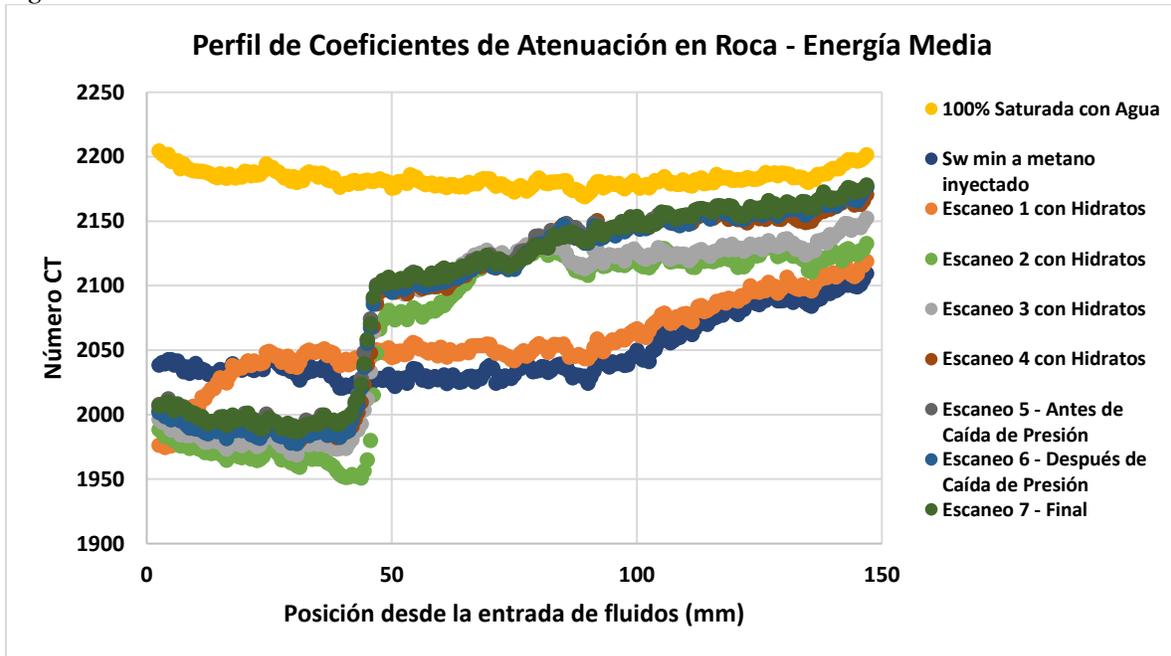
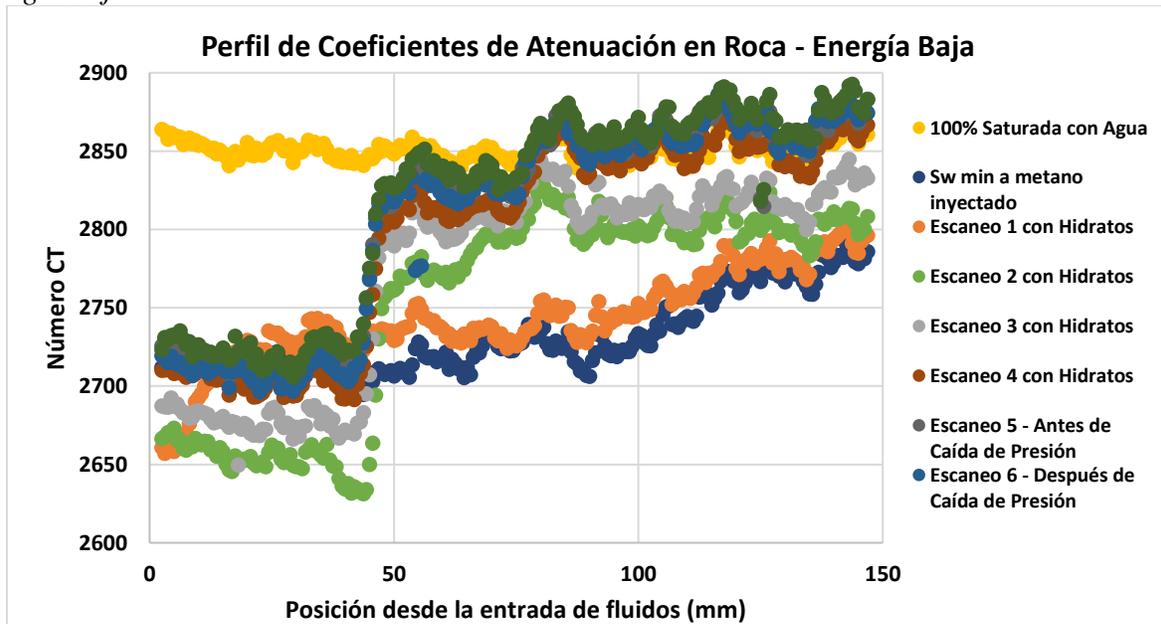


Figura 48

Evolución del coeficiente de atenuación a lo largo de la roca para los distintos escaneos a energía baja



Obtener las imágenes de la roca completamente saturada con agua no representaba ningún problema, sin embargo, para las otras dos fases se trataba de algo más complicado debido a los factores bajo los que fue llevado a cabo el experimento.

3.4.1. Calibración de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con la fase gaseosa

La roca completamente seca podía ser sencillamente escaneada con todos los niveles de energía previo al montaje del experimento, sin embargo, es menester resaltar que el cambio en la densidad del gas cuando se pasa de un sistema a condiciones atmosféricas a un sistema con las presiones manejadas en el experimento es bastante grande, de manera que una imagen de tomografía con la roca seca sin presión antes de la inyección de metano podría no ser representativa para la fase gaseosa en altas presiones. Debido a esto, se optó por tomar imágenes de la roca seca dentro del coreholder únicamente al nivel alto de energía y realizar correcciones con balances volumétricos, utilizando los escaneos realizados a una condición de saturación de agua conocida (paso 16 del protocolo) y los valores de porosidad por peso encontrados.

Utilizando la ecuación 3 en conjunto con la conocida relación de las saturaciones que suman la unidad, se puede llegar a la expresión mostrada a continuación:

$$(5) S_{w \text{ mínima}} = \frac{CT_{roca \text{ a } S_w \text{ mínima}} - CT_{roca \text{ 100\% saturada con gas}}}{CT_{roca \text{ 100\% saturada con salmuera}} - CT_{roca \text{ 100\% saturada con gas}}}$$

De la misma manera, se puede hacer matemática con la expresión de la ecuación 4 y llegar a lo siguiente:

$$(6) \emptyset = \frac{CT_{roca \text{ 100\% saturada con salmuera}} - CT_{roca \text{ 100\% saturada con gas}}}{CT_{salmuera \text{ dentro del espacio poroso}} - CT_{metano \text{ presurizado dentro del espacio poroso}}}$$

Como se necesitaba calcular el coeficiente de atenuación de la roca saturada completamente con gas a alta presión y se contaba con un escaneo de la roca seca sin presión

dentro del *coreholder*, se asumió que los valores de la roca presurizada debían tener el mismo perfil de la roca seca y la diferencia radicaba en un valor constante de atenuación que obedecía al gran cambio de densidad y la agregación del sistema de confinamiento, tal y como se ve en la ecuación 7.

$$(7) CT_{roca\ 100\% \text{ saturada con gas}} = CT_{roca\ 100\% \text{ saturada con aire despresurizado}} + \Delta CT$$

Otra de las asunciones que se hizo, fue tomar el valor de la diferencia del denominador de la expresión 6 como una constante. Esto debido a que la literatura dice que los coeficientes de atenuación de un material son prácticamente inalterables si están siendo atravesados longitudinalmente por la misma superficie, tal y como pasa en el sistema con el gas y con el agua.

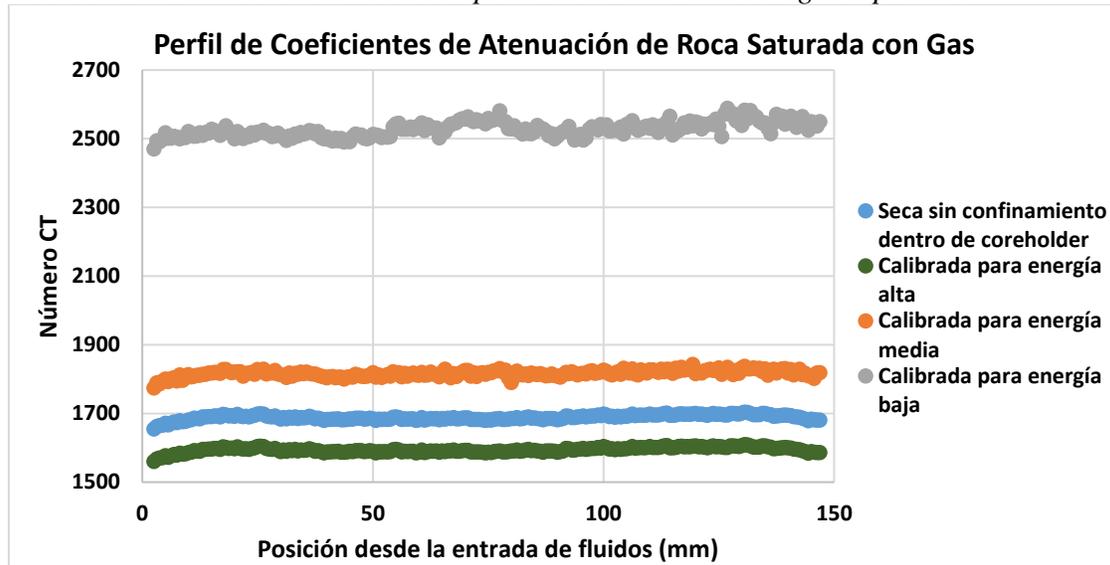
Con este par de consideraciones, fue necesario encontrar entonces los valores constantes únicos que satisficieran los balances. Dicho lo anterior, se programaron celdas de Excel para hallar al tiempo las S_w mínima y los valores de porosidad de cada una de las 232 imágenes a sabiendas de que el promedio ponderado de las saturaciones en función de la porosidad debía ser el mismo valor de S_w mínima calculado por balance volumétrico, y que el promedio simple de porosidad debía ser igual al encontrado en la porosidad por peso. En este proceso se utilizaron la ecuación 6 y 7 agregando valores aleatorios y constantes a prueba y error hasta que los promedios coincidieron con los balances. Al final el valor de ΔCT encontrado fue de -94.5 y el de la diferencia entre los coeficientes de atenuación del agua y el gas, de 1601.

Ya con los valores de saturación de agua mínima y porosidad conocidos para todas las imágenes, lo único que restó fue aplicar la ecuación 5 a los escaneos de las otras energías para encontrar los valores CT del gas presurizado en todos los escenarios. Las Figuras 49 y 50 muestran

los perfiles de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con gas, saturación de agua mínima y porosidad, respectivamente.

Figura 49

Coefficiente de atenuación de la roca completamente saturada con gas a presión



3.4.2. Calibración de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con la fase hidrato

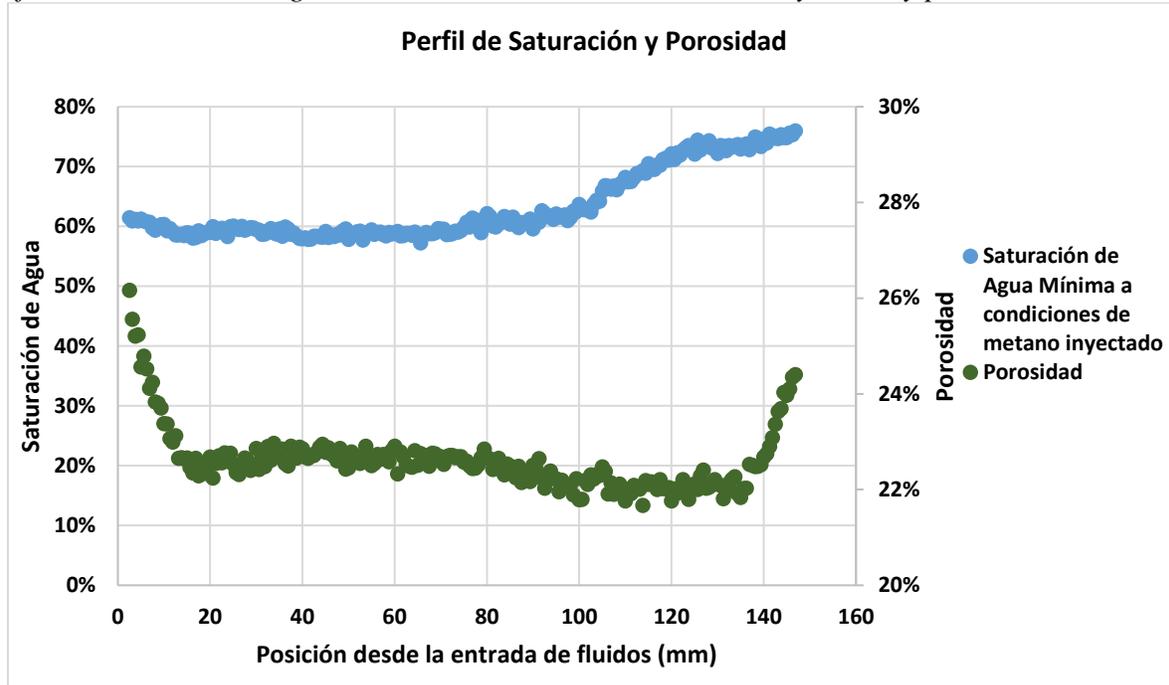
La roca completamente saturada de hidratos, sin embargo, era algo imposible de medir debido a que no se podía asegurar que los hidratos saturaran la roca al 100%. Por esto, para hallar este valor, fue que se planteó inicialmente realizar escaneos a tres niveles de energía. Con estos escaneos se ordenó un sistema de 9 ecuaciones con 9 incógnitas donde a partir de tres escaneos distintos con las tres fases de la roca presentes, en tres niveles energéticos se pudieran encontrar las saturaciones y los valores de atenuación. Infortunadamente, se encontró en los cálculos dependencia lineal del nivel alto con el nivel medio, y, por tanto, se tuvo que recurrir a calcularlo a partir de otro método.

El coeficiente de atenuación de los materiales guarda una dependencia casi lineal con su densidad, basado en este principio, se pueden armar curvas de calibración para, con base en ellas, realizar cálculos de números CT conociendo la densidad o viceversa (Sato *et al.*, 2004).

Los valores de densidad del agua, del metano presurizado y de la roca podían ser sencillamente calculados con distintas correlaciones que hay en la literatura para tal fin. Fue así como se pudo establecer una curva de calibración donde se evaluó el número CT de la roca saturada 100% con agua, 100% con gas y con un valor conocido de saturación de agua y gas con las respectivas densidades del *plug* con estos fluidos y a esas condiciones. Esta curva de calibración ayudó a encontrar el número CT del hidrato.

Figura 50

Perfil de saturación de agua mínima a condiciones de metano inyectado y porosidad de la roca



La densidad de la roca se puede calcular de la siguiente manera:

$$(8) \rho_{roca} = \rho_{grano} * (1 - \phi) + \phi * \sum_{i=1}^n \rho_i * S_i$$

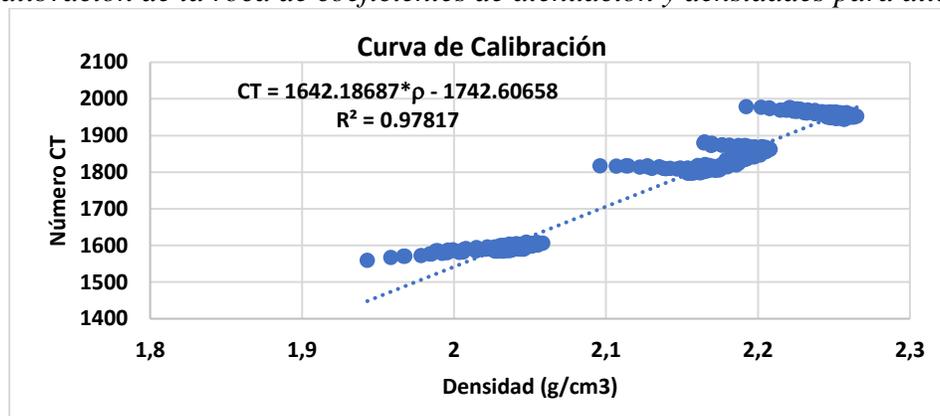
Donde ρ representa la densidad y n el número de fases presentes en la roca.

Con la ecuación 8 se obtuvo entonces la curva de calibración que se evidencia en la Figura 51. Este mismo procedimiento se hizo para todos los niveles de energía.

Según literatura, la densidad estándar del hidrato oscila entre 0.88 y 0.92 g/cm³, concordando mayoritariamente los autores en que este valor es de 0.912 g/cm³. (Gabbito & Tsouris; 2010). Con esto, se calculó la densidad de la roca saturada con hidratos y utilizando la curva de calibración asociada se le calcularon números CT.

Figura 51

Curva de calibración de la roca de coeficientes de atenuación y densidades para alta energía



En la Figura 51 se puede evidenciar claramente que la calibración es precisa hacia el centro de la roca y no tanto en los bordes. Para corregir esto, se calculó un promedio de error de la correlación basado en los valores medidos y calculados de coeficientes de atenuación de roca seca, saturada con agua y saturada con las 2 fases. Esto se hizo siguiendo la ecuación 9.

$$(9) \overline{Error} = \frac{(CT_{roca\ 100\% \text{ agua med.}} - CT_{roca\ 100\% \text{ agua cal.}}) + (CT_{roca\ 100\% \text{ gas med.}} - CT_{roca\ 100\% \text{ gas cal.}}) + (CT_{roca\ \text{agua/gas med.}} - CT_{roca\ \text{agua/gas cal.}})}{3}$$

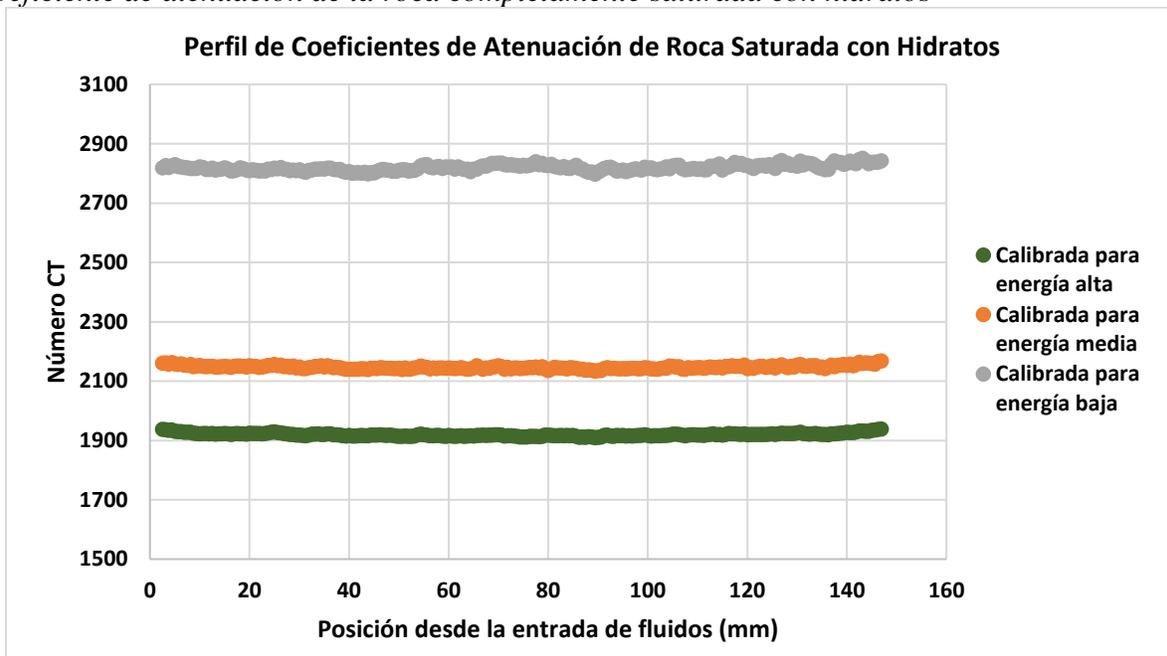
En promedio este error no superaba las 10 unidades en número CT para ninguna energía, indicando la buena correlación en la curva de calibración.

Ya con esto calculado, se aplicó la ecuación 10 para encontrar los valores de saturación de Hidrato. La Figura 52 muestra los perfiles del coeficiente de atenuación de la roca saturada 100% con Hidratos para las 3 energías.

$$(10) \text{CT}_{\text{roca 100\% saturada con hidratos calibrada}} = \text{CT}_{\text{roca 100\% saturada con hidratos por correlación}} + \overline{\text{Error}}$$

Figura 52

Coeficiente de atenuación de la roca completamente saturada con hidratos



3.5. Cálculo de Saturaciones de la roca saturada con las 3 fases

Ya con todos los valores procesados y calibrados, lo único que restaba era calcular las saturaciones de las fases al interior del medio poroso para cada escaneo tomado posterior al comienzo de la generación de los hidratos artificiales. Desarrollando la ecuación 3 para tres fases, y estableciéndola para dos niveles de energía (alto y bajo puesto que las respuestas al nivel medio

es linealmente dependiente con la obtenida a nivel alto), se puede llegar a las siguientes expresiones:

$$(11) S_g = \frac{(CT_{rsat}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.}) * (CT_{rH}^{B.E.} - CT_{rw}^{B.E.}) - (CT_{rsat}^{B.E.} - CT_{rw}^{B.E.}) * (CT_{rH}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.})}{(CT_{rg}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.}) * (CT_{rH}^{B.E.} - CT_{rw}^{B.E.}) - (CT_{rg}^{B.E.} - CT_{rw}^{B.E.}) * (CT_{rH}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.})}$$

$$(12) S_H = \frac{(CT_{rsat}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.}) - (CT_{rg}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.}) * S_g}{(CT_{rH}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.})}$$

Donde A.E. representa los coeficientes de atenuación de alta energía, B.E. los de baja energía, “ ρ_{sat} ” la roca saturada a las condiciones a las que se desea conocer la saturación, “ ρ_w ” la roca completamente saturada de salmuera, “ ρ_g ” la roca completamente saturada de gas y “ ρ_H ” la roca completamente saturada de hidrato.

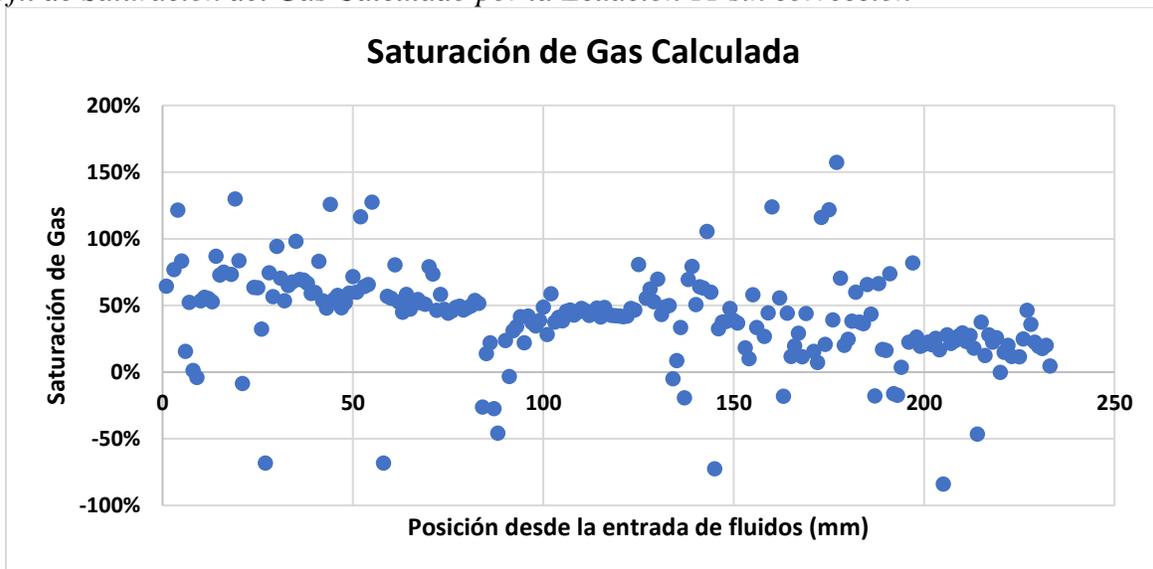
Al aplicarse las ecuaciones 11 y 12 para realizar los diferentes cálculos, se obtienen valores insatisfactorios de saturación de gas y de hidrato puesto que muchos salen del rango esperado [0-100%] y no se ajustan a la física del fenómeno. La figura 53 muestra el perfil de saturación de gas calculado para el primer escaneo del proceso de generación de hidratos. En la imagen se puede ver que evidentemente hay varios valores que se salen del rango aceptado.

En estudios anteriores donde se aplicaron las ecuaciones se menciona que esto es un error recurrente en la aplicación de tomografía con energía dual. Matemáticamente, las ecuaciones 11 y 12 vienen de un sistema de 3 ecuaciones lineales con 3 incógnitas. Este sistema, como cualquier sistema de estas características, puede resolverse a través de matrices. Para tener una solución bien establecida, se necesita que el determinante de la matriz que multiplica a las incógnitas sea lejano al 0. En tomografía esto ocurre fácilmente en los sistemas bifásicos debido a que normalmente los escaneos se hacen a altas energías y la diferencia de atenuación entre una y otra fase es clara, sin embargo, en los sistemas trifásicos es más difícil porque dentro de la matriz hay componentes que

son muy cercanos entre ellos. Si bien hay diferencias grandes de las dos fases en los escaneos de ambas energías, estas diferencias son cercanas entre sí. Dicho de otra manera, la diferencia de los coeficientes de atenuación de la roca saturada con agua y con otra fase son amplias en los escaneos de alta y baja energía, pero estas diferencias son cercanas entre ellas. Esta cercanía de las interacciones entre fases a diferentes energías es lo que genera la aproximación a 0 del determinante y por ende el mal condicionamiento de las ecuaciones que desencadena en resultados pobres. (Niu, *et al.*; 2009).

Figura 53

Perfil de Saturación del Gas Calculado por la Ecuación 11 sin corrección



A lo anterior se le adiciona el hecho de que, a menores energías de tomografía, evidentemente los valores de medición no son tan precisos como los medidos en altas energías, tal y como se ejemplificó anteriormente. La imprecisión en la medición también altera los resultados obtenidos con el uso de las ecuaciones de tomografía con energías duales. (Niu, *et al.*; 2009).

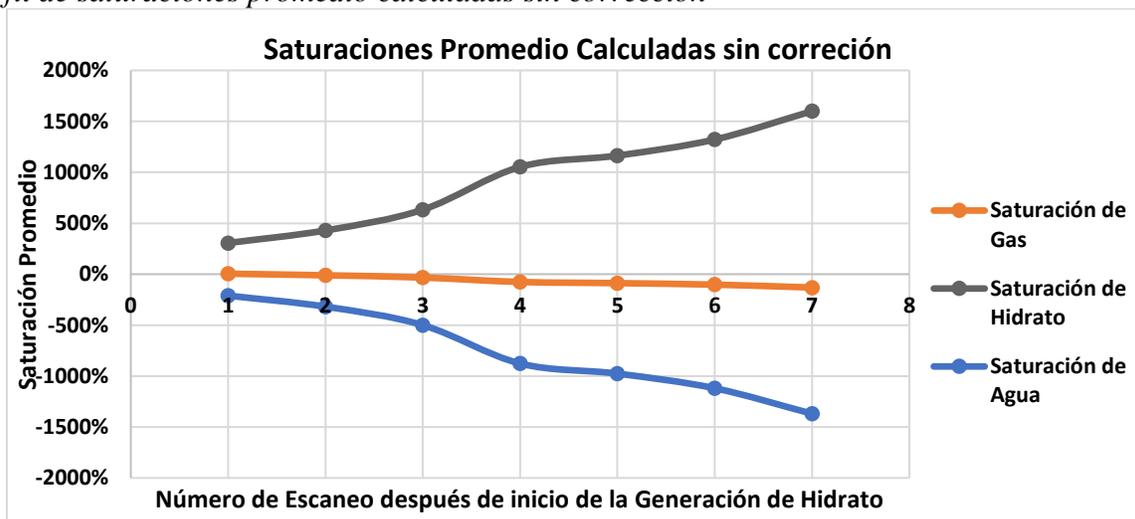
Es necesario mencionar que, pese a que los cálculos individuales de las saturaciones presentaban incongruencia física y esto se hacía extensivo a los cálculos de los promedios

ponderados de la misma con respecto a la porosidad, estos promedios seguían un patrón de acuerdo con lo esperado físicamente, es decir, que aumentara la saturación del hidrato al tiempo que disminuyeran la saturación del gas y la del agua. La Figura 54 evidencia el comportamiento de las saturaciones promedio calculadas.

Ante la limitante de la data para resolver las ecuaciones de manera físicamente congruente, se tuvo que recurrir a otros métodos para calcular valores coherentes de saturación. Infortunadamente, en la literatura no existen métodos propuestos para corregir los problemas asociados a lo expuesto previamente, por tanto, la solución que se encontró fue generada para el presente trabajo.

Figura 54

Perfil de saturaciones promedio calculadas sin corrección



Debido a que los coeficientes de atenuación del agua son mayores que los de hidrato, y a su vez estos son mayores que los de gas, matemáticamente, se puede hallar el valor de saturación de gas en la roca considerando que en el espacio poroso sólo hay gas e hidratos presentes. Bajo esta misma lógica, se pueden hallar los valores de saturación máxima de gas asumiendo que dentro de la roca sólo habría gas y agua. Las ecuaciones 13 y 14 evidencian las ecuaciones para tal fin.

$$(13) S_{g \text{ mín}} = \frac{(CT_{rsat}^{A.E.} - CT_{rH}^{A.E.})}{(CT_{rg}^{A.E.} - CT_{rH}^{A.E.})}$$

$$(14) S_{g \text{ máx}} = \frac{(CT_{rsat}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.})}{(CT_{rg}^{A.E.} - CT_{rw}^{A.E.})}$$

Con los valores de saturación de gas mínimo y máximo, se hizo una normalización de los valores calculados con la ecuación 11 para cada imagen en la roca, de manera que, si los valores eran mayores al máximo, se fijara ese valor, y si eran menores al mínimo, ocurriera lo propio. Al final, se hizo un promedio ponderado de los nuevos valores calculados con respecto a la porosidad.

Evidentemente, el valor promedio calculado de saturación fue un número entre los valores calculados de saturación de gas mínimo y máximo promedio. Por tanto, se calculó el porcentaje que representa el valor calculado en ese rango, utilizando la ecuación 15.

$$(15) \%Rango = \frac{\overline{S_{g \text{ calculado}}} - \overline{S_{g \text{ mín}}}}{\overline{S_{g \text{ máx}}} - \overline{S_{g \text{ mín}}}}$$

Con el porcentaje del rango, se recalcularon nuevamente los valores de saturación de gas para cada imagen, pero esta vez, utilizando la ecuación 16, que se despliega de la expresión anterior.

$$(16) S_{g \text{ calculado}} = \%Rango * (S_{g \text{ máx}} - S_{g \text{ mín}}) + S_{g \text{ mín}}$$

Nótese que aplicando la ecuación 16, al promediar los valores de saturación calculados para cada imagen, coincidirán con el valor promedio después de la normalización, de manera que este método no altera los resultados promedio.

Finalmente, se calcularon los valores de saturación de hidrato utilizando la ecuación 12 y de agua simplemente restando de la unidad los valores de saturación de hidrato y gas.

Los resultados de aplicar este proceso se pueden evidenciar en las Figuras 55-58. El análisis de lo obtenido se revisará en el siguiente capítulo.

Figura 55

Perfil de saturaciones corregidas de gas a lo largo de la roca

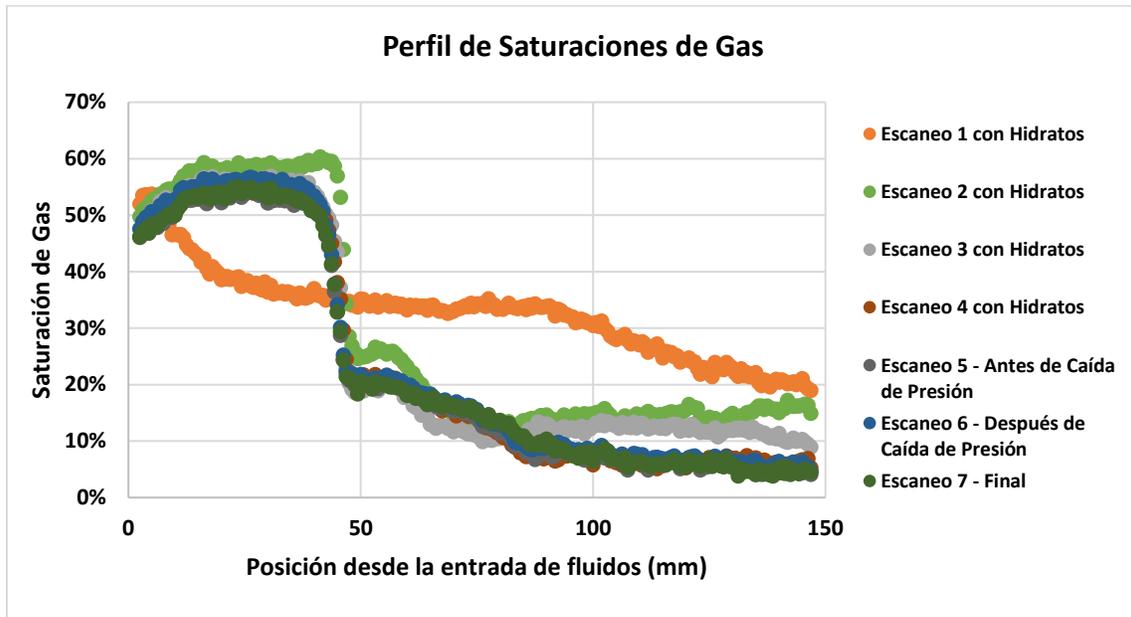


Figura 56

Perfil de saturaciones corregidas de hidrato a lo largo de la roca

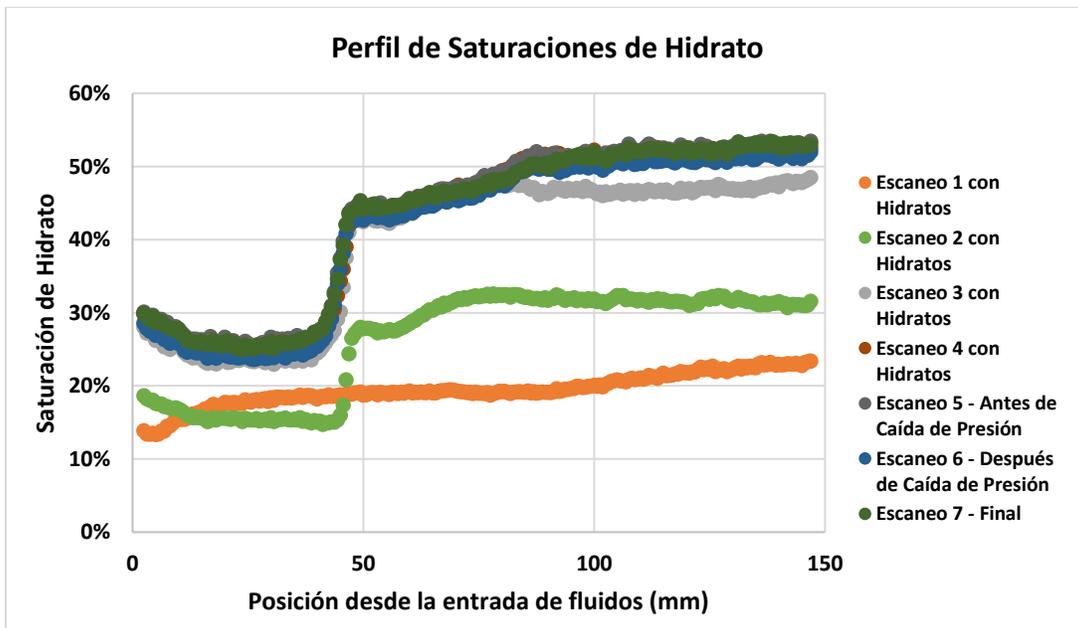


Figura 57

Perfil de saturaciones corregidas de agua a lo largo de la roca

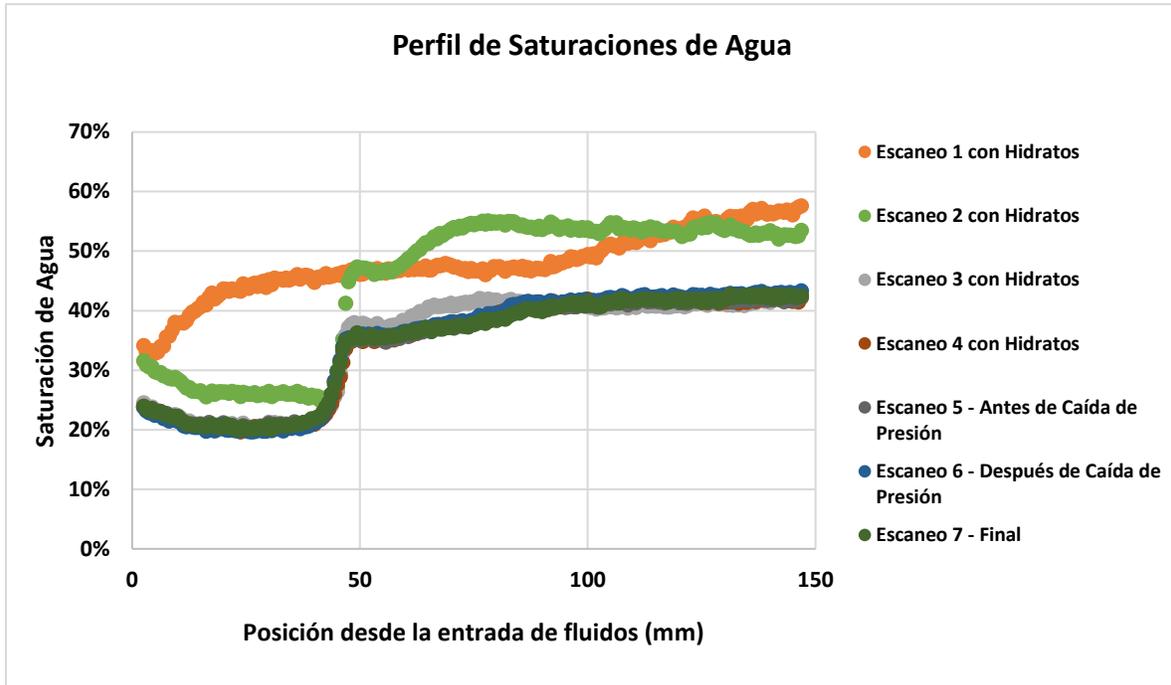
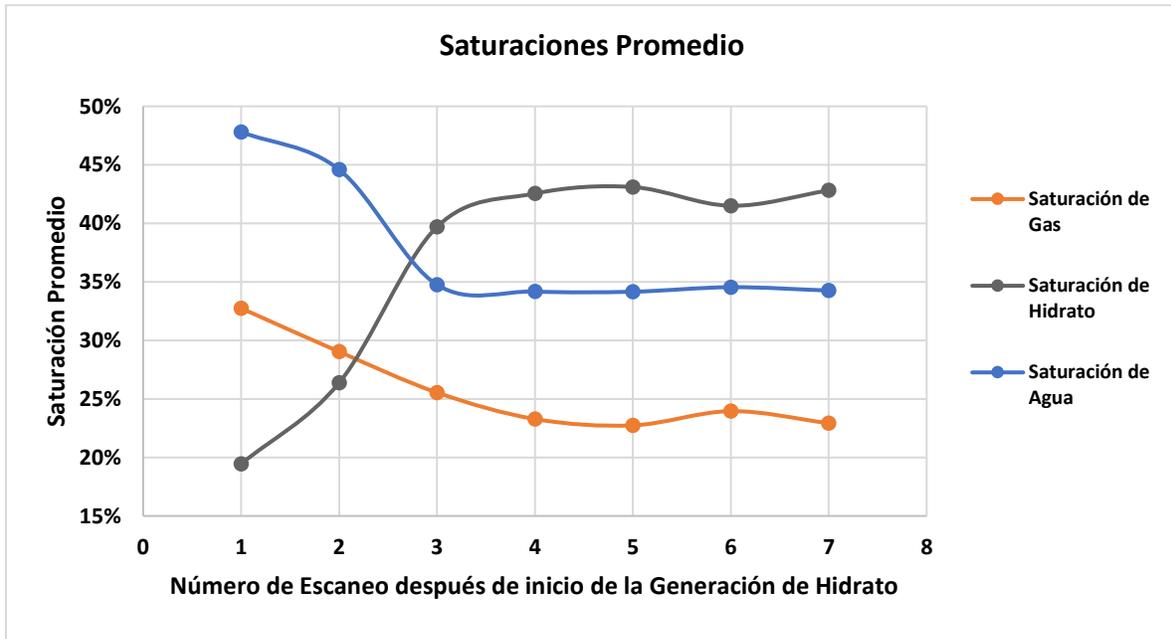


Figura 58

Perfil de saturaciones corregidas promedio



4. Análisis de Resultados

El análisis de resultados de todo lo descrito en los tres primeros capítulos se concentra previamente en tres fenómenos:

- Resultados de las saturaciones normalizadas con respecto a lo evidenciado en la termodinámica.
- Efectividad de la Inyección de CO₂ como método de Producción.
- Análisis de las saturaciones de la fase hidrato antes y después del proceso de inyección.

4.1. Saturaciones calculadas comparadas con Termodinámica

El proceso de generación de los hidratos consiste en la cristalización de las moléculas de agua líquida en presencia de gas a unas condiciones superiores en temperatura y/o inferiores en presión para formación de hielo.

Concretamente, se estima que, por cada molécula de gas atrapado, hay un número de moléculas de agua formando una jaula sólida que la rodea. En los hidratos de estructura tipo I, como lo son los de CH₄, CO₂ y las respectivas mezclas que estos pueden formar, se ha estimado que para un hidrato con una ocupación del 100% de moléculas huésped de gas, se necesitan 46 moléculas de agua por cada 8 de gas. La relación entre moléculas de agua y moléculas de gas recibe el nombre de número de Hidrato (N_H). Haciendo la operación, el número de Hidrato para ocupación completa de las estructuras cristalinas es de 5.75 moléculas de agua por una de gas. (Hester, K. & Giavarini, C.; 2011)

Naturalmente, como en cualquier proceso termodinámico, es prácticamente imposible que en la formación de los hidratos se alcance una ocupación completa de las jaulas. Se estima, de

hecho, que la ocupación de los hidratos de metano, que son las estructuras más simples y abundantes, tienen ocupaciones naturales entre 70% y 95%, sin embargo, pueden alcanzar ocupaciones de incluso 30%. Las estructuras de los hidratos con tan poca ocupación se han estudiado en simulaciones y se ha probado que son bastante degradadas con respecto a las estructuras sólidas de alta ocupación, indicando así menores estabilidades. (Sizov & Piotrovskaya; 2007)

El entrapamiento de moléculas de gas en el sistema se manifiesta principalmente por caídas de presión. Las moléculas de metano ejercen una presión sobre el sistema que empieza a descender a medida que van siendo atrapadas dentro de las jaulas del agua cristalizada.

Termodinámicamente, al fenómeno de caída de presión se le añaden fenómenos de cambios en la temperatura y en el factor de compresibilidad. En general, el consumo de moles durante la formación de hidratos se puede describir con la ecuación 17 que se deriva de la ecuación de los gases reales.

$$(17) \Delta n_g = \frac{V}{R} * \left(\frac{P_2}{z_2 * T_2} - \frac{P_1}{z_1 * T_1} \right)$$

Donde n_g son las moles de gas, V el volumen, R la constante universal de los gases, P la presión, z el factor de compresibilidad y T la Temperatura en unidades absolutas.

Cabe aclarar que la ecuación 17 sólo funciona si la Presión final (2) es mayor a la Inicial (1). En el caso de que se dé la inyección en medio de dos puntos a analizar, el consumo de moles de gas estará dado por la suma del consumo de gas del punto inicial hasta la presión previa a la inyección y desde la presión de inyección hasta el punto final.

A partir de las moles consumidas de metano en la formación del hidrato, y conociendo la ocupación se podría calcular el consumo de moles de agua (Ecuación 18). Físicamente no se emplearon técnicas de imagen para poder determinar la ocupación, por tanto, este valor es una incógnita que, por las conclusiones de meta-estabilidad termodinámica que se evidenciaron durante la formación, no es constante.

$$(18) \Delta n_w = \frac{\Delta n_g}{\theta} * \left(\frac{46}{8}\right)$$

Donde n_w son las moles de agua y θ la ocupación del gas dentro de los hidratos.

Dado lo anterior, no fue posible hacer una relación directa entre el balance másico y los valores obtenidos por tomografía, sin embargo, como se sabe que el consumo de moles está directamente relacionado con el aumento en la saturación, se debería ver una correlación casi lineal entre la saturación de hidratos obtenida por tomografía y el consumo de moles de gas a medida que pasa el tiempo y ocurre la estabilización completa en los valores de ocupación.

La Tabla 1 evidencia los valores promedios termodinámicos de los momentos en los que se hicieron las lecturas de tomografía. Esta tabla se hizo sólo para los 5 primeros escaneos posteriores a la saturación de hidratos debido a que el sexto y el séptimo ya involucran manipulación de las condiciones termodinámicas y no se pueden determinar con claridad los cambios termodinámicos por efecto de la generación de hidrato.

A partir de los valores de esta tabla y las tendencias vistas en la Figura 42 (Condiciones Termodinámicas de las inyecciones de gas), se construyó la gráfica de la Figura 59, que muestra la tendencia de los valores de saturación de hidrato normalizado contra el consumo de moles. En esta, se puede visualizar una muy buena correlación de los datos calculados y el comportamiento

termodinámico, por lo cual se puede inferir que la normalización realizada brinda cálculos representativos.

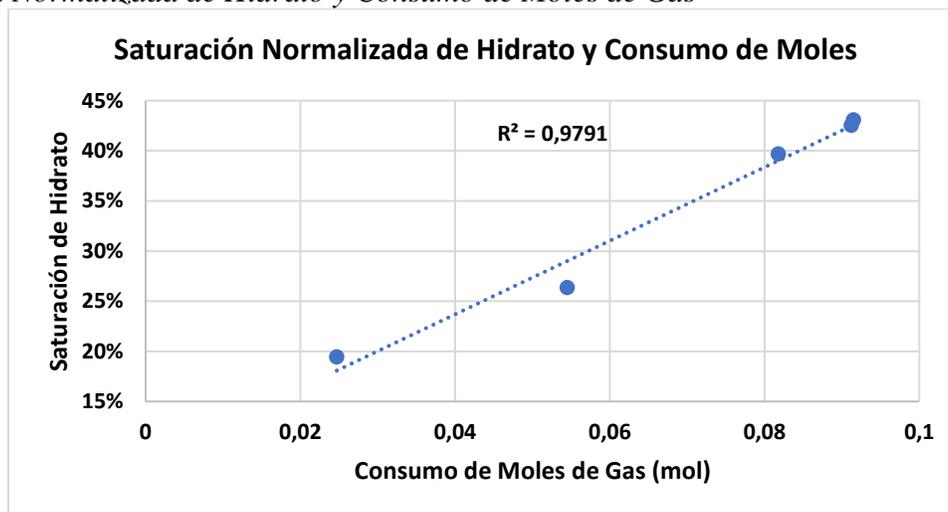
Tabla 1

Condiciones Termodinámicas en los escaneos realizados

Propiedades Termodinámicas	Escaneos				
	1	2	3	4	5
Presión (psi)	915	1169	1257	1151	1270
Temperatura Promedio (°C)	10.4	10.3	10.9	9.9	10.4
Z	0.8134	0.7781	0.7712	0.7795	0.7688
Δn_g individual (mol)	0.0247	0.0298	0.0273	0.0094	0.0003
Δn_g acumulativo (mol)	0.0247	0.0545	0.0818	0.0912	0.0915

Figura 59

Saturación Normalizada de Hidrato y Consumo de Moles de Gas



Determinada la correspondencia física del modelo, se procedió a comparar las saturaciones normalizadas con el balance de masa para calcular las ocupaciones promedio del gas dentro del hidrato. Se utilizaron entonces para el cálculo de las ocupaciones las ecuaciones 17, 18 y 19.

$$(19) V_H = \Delta n_w * PM_{agua} * \rho_{agua}$$

Donde V_H es el volumen de hidrato y PM el peso molecular.

Se encontró que las ocupaciones en el primer escaneo son cercanas al 35% y desde el segundo se fijan en un valor promedio cercano al 60%, alcanzando un N_H mínimo cercano a los 10. (Figura 60) Una posible explicación para este fenómeno es el movimiento de agua dentro de la roca desde la segunda inyección para generación (Evidenciado en la Figura 46 con la disminución significativa del número CT al principio de la roca y el gran aumento con el paso de la posición longitudinal en la misma). Con este movimiento, se conjetura que se formaron masas de hidrato con baja ocupación al inicio que quedaron detrás del agua movilizada. La salmuera se contactó con el poco gas disponible hacia esa parte de la roca y formaron más hidratos ya con mayores ocupaciones que ayudaron a elevar el promedio general. Prueba de esto también sería la disminución de la saturación de gas en esa zona a medida que pasaba el tiempo (Figura 55). Se ha reportado por literatura que las moléculas de agua son más grandes en el hidrato que en fase líquida. La estimación promedio es de 26%. (Ors & Sinayuc, 2014), sin embargo, se han reportado relaciones entre la saturación de hidrato generado y agua convertida que alcanzan incluso valores de crecimientos entre el 25 y el 41% ($1.25 < S_{H \text{ generado}} / S_{w \text{ convertida}} < 1.41$) (Kneafsey *et al.*, 2011). La disminución del gas estaría entonces asociada con la formación de hidratos que aumentarían su volumen con respecto a la salmuera usada en la generación y de esa manera disminuirían el espacio disponible para el metano.

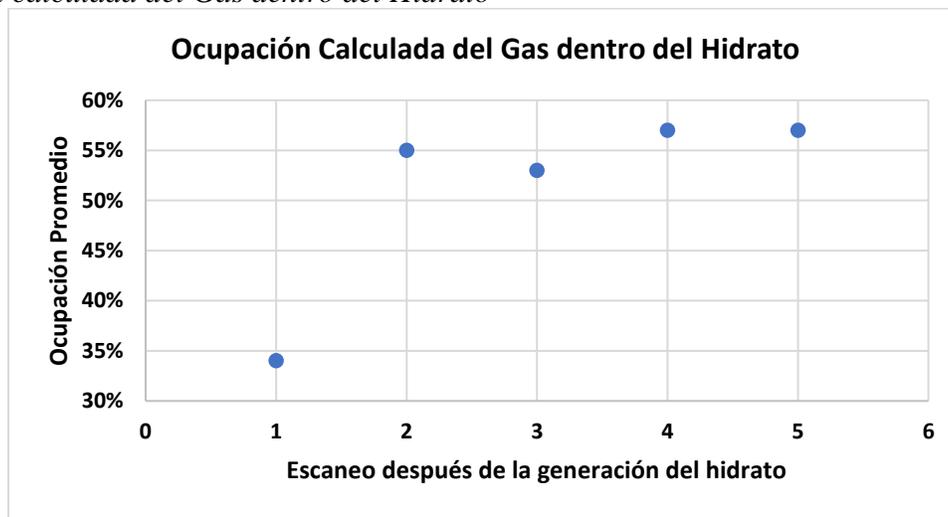
Con la información anterior, cabe mencionar que los crecimientos evidenciados en el experimento utilizando la información calculada estuvieron entre el 25.67% y el 47.52%, acercándose mucho a los valores vistos en la literatura.

Otro fenómeno también evidenciado es que quedaron algunos “bolsillos” de agua que no pudieron ser contactados por gas debido a que quedaron entre hidratos y no pudieron así formar nuevas estructuras (Lo que explica las saturaciones tan altas de agua en la muestra). La literatura

dice que, en la formación de hidratos artificiales en laboratorio, es normal que puedan existir fenómenos de “bolsillos” de gas y agua atrapados por hidratos debido a que la tasa de formación de las estructuras cristalinas es dinámica y casi impredecible. (Kvamme *et al.*, 2019)

Figura 60

Ocupación calculada del Gas dentro del Hidrato



Cabe destacar que también existe la posibilidad de “bolsillos” de gas atrapados detrás de algunos hidratos, sin embargo, se estima que no serían muchos en comparación a los del agua debido a que la onda de presión al momento de inyectar gas se evidencia a la entrada y la salida del núcleo, lo que indica claramente la conexión de la fase gaseosa a lo largo de toda la muestra. Para efectos de los siguientes cálculos, se asumirá que no hay bolsillos para la fase gas y que el volumen de esta está totalmente conectado dentro de la roca.

4.2. Efectividad de la Inyección de CO₂ como método de recuperación de metano

El indicador más claro de la efectividad de un método de recuperación es el factor de recobro. Para el caso de gas, este factor se mide con volúmenes estándar que son directamente proporcional a las moles, por tanto, se pueden usar estas cantidades para la determinación del recobro.

Debido a que no se podía medir la producción saliente dada la ausencia de un gasómetro preciso en el laboratorio para cuantificación de flujo libre de gas a altos caudales, se propuso cuantificar la reducción de moles por efecto de la termodinámica a varios escenarios de producción por caídas de presiones.

Lo primero a determinar entonces es la composición de gas libre una vez el CO₂ es inyectado al sistema. Para esto, se utiliza la consideración de que el volumen de gas en el sistema no cambia inmediatamente después de la inyección del CO₂, de manera que, despejando de la ecuación de los gases reales, resulta la expresión (20).

$$(20) \ n_{CO_2} = \frac{P_2 z_1 T_1}{P_1 z_2 T_2} n_{CH_4} - n_{CH_4}$$

Donde 1 se refiere al estado antes de la inyección (sólo metano) y 2 al estado después de la inyección (metano y dióxido de carbono).

En la ecuación 20, el factor de compresibilidad Z_2 después de la inyección de CO₂ es una función de la temperatura, de la presión y de la composición del gas. La temperatura promedio tampoco se conoce debido a que la estimación de ésta se hace en función de la composición del gas inyectado. Debido a esto, se hace necesario iterar para conocer la solución. La Tabla 2 muestra los datos termodinámicos que se usan para calcular la composición molar del gas mezclado.

El cálculo realizado indicó que la composición inicial era de 10.25% CO₂ y 89.75% CH₄, con una temperatura promedio de 12.56°C y un factor de compresibilidad de 0.8360. La composición del gas final, evidenciado por la técnica de cromatografía, fue de 6.65% CO₂ y 93.35% CH₄.

Tabla 2*Datos termodinámicos para cálculo de moles de CO₂*

Propiedades Termodinámicas	Condición	
	Previo a Inyección	CO₂ Inyectado
Presión (psi)	815	901
Temperatura Promedio (°C)	12.89	?
Z	0.8360	?
n_{metano} (mol)	0.0546	0.0546
n_{CO2} (mol)	0	?

La tabla 3 muestra las propiedades termodinámicas de la muestra y las moles presentes en el estado previo a la inyección, inicial posterior a la inyección y final (estabilización de la presión después de la inyección). En la tabla se muestra también un estado medio que representa la presión máxima en el plug alcanzada después de la inyección del CO₂.

Tabla 3*Datos termodinámicos y molares usados para determinación de recobro*

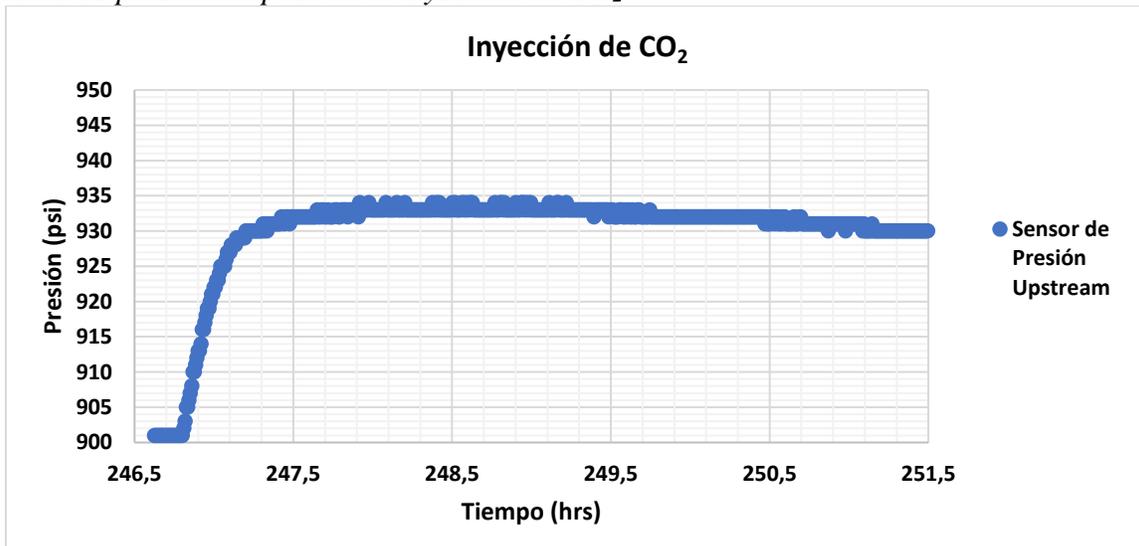
Propiedades Termodinámicas y Cantidades Molares	Previo a Inyección	Posterior a Inyección		
		Inicial	Máximo	Final
Presión (psi)	815	901	934	878
Temperatura Promedio (°C)	12.89	13.83	13.35	12.31
Z	0.8359	0.8267	0.8204	0.8280
n_{metano} libres en el sistema (mol)	0.0546	0.0546	0.0595	0.0545
n_{CO2} libres en el sistema (mol)	0.0000	0.0062	0.0042	0.0039
n_{metano} libres en la roca (mol)	0.0264	0.0264	0.0287	0.0257
n_{CO2} libres en la roca (mol)	0.0000	0.0030	0.0020	0.0018
n_{metano} dentro de hidratos (mol)	0.0903	0.0903	0.0855	0.0904
n_{CO2} libres en la roca (mol)	0	0	0.0020	0.0024

No hay manera precisa de cuantificar la composición del estado de presión máxima debido a la inyección de CO₂ sin una medición de cromatografía. Por literatura, el incremento en la presión obedece al intercambio de CH₄ con CO₂ al interior de los hidratos que propicia el aumento de gas en la muestra, por tanto, al éste frenarse, ya el reemplazo se termina. Debido al anterior, se asume

que, en este punto, la presión ya alcanzó su composición final. La Figura 61 evidencia un esquema de los momentos siguientes a la inyección de CO₂ para ver el incremento de presión. En él, se puede ver que el aumento duró aproximadamente una hora y luego tuvo una estabilidad en el valor máximo de casi dos horas más.

Figura 61

Aumento de presión después de la inyección de CO₂



Con la información anterior, se analizaron termodinámicamente 5 valores de presión mínima fluyente para verificar el gas producido. Se plantearon 3 escenarios:

- Inicial hipotético, el cual analiza el recobro de gas producido sin inyección de CO₂.
- Real, el cual analiza el recobro con inyección de CO₂, partiendo de las condiciones finales.
- Máximo hipotético, el cual analiza el recobro con inyección de CO₂, partiendo de las condiciones máximas alcanzadas.

Los valores de presión analizados se escogieron con el único criterio de que fueran siempre superiores al valor mínimo de presión visto durante la generación de los hidratos (620 psi). De esta manera, se podía asegurar que la producción de gas calculada fuera únicamente por el efecto de la

inyección de CO₂ y no se vieran otros métodos involucrados como la disociación de hidratos por despresurización o estimulación termal.

Para efectos de los cálculos de la producción, se asumió que no había cambios ni en el volumen ni en la temperatura, puesto que lo estimado se basaba únicamente en la caída del sistema a una presión determinada que permitiera el flujo de gas libre hacia afuera de la roca. De acuerdo con lo anterior, el factor de recobro podía calcularse tal y como se ve en la ecuación 21.

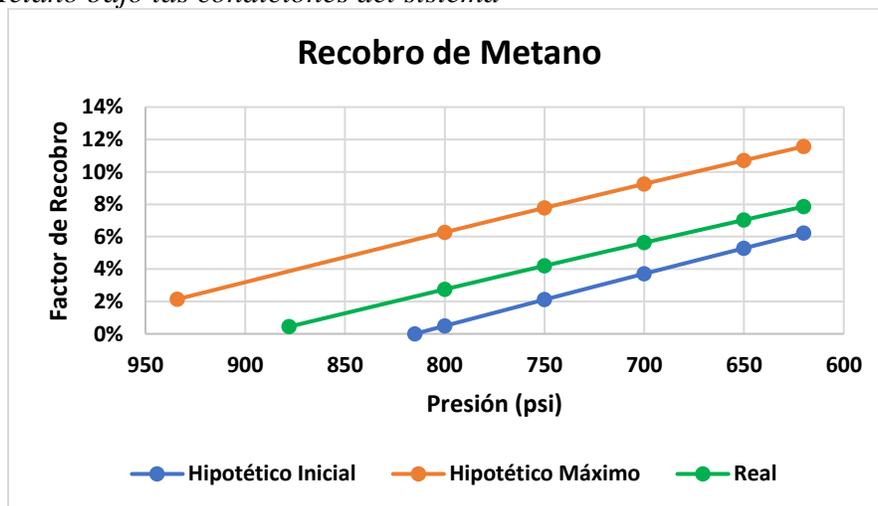
$$(21) F.R. = \frac{n_{i \text{ metano}} - n_{o \text{ metano}}}{n_{i \text{ metano}}}$$

Donde n_i se refiere a las moles iniciales y n_o a las moles de metano remanentes en la roca.

La Figura 62 evidencia el recobro bajo las 3 condiciones analizadas. En el gráfico se puede ver que el recobro real debido a la inyección de CO₂ alcanzó valores de máximos de 7.86% a la mínima presión fijada. El recobro que se habría alcanzado sin la inyección del dióxido de carbono a esa misma presión sería de 6.21%, de manera que se evidencia un recobro incremental de 1.65% a dicha condición para la máxima producción.

Figura 62

Recobro de Metano bajo las condiciones del sistema



Las condiciones máximas evidencian hipotéticos porcentajes de recobro incluso de 11.57%, lo cual indica que, de no haber existido la caída de presión por reformación de hidratos debido al agua libre en la roca, el incremental de recobro habría sido de 5.36% para la máxima producción.

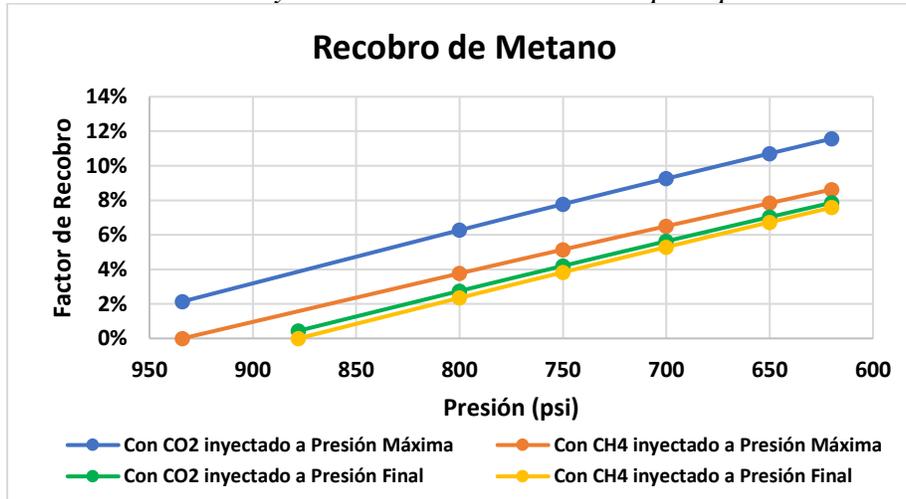
En la gráfica también se evidencian recobros mayores a 0% para las curvas de recobro “real” e “hipotético máximo” sin haber siquiera empezado la producción. Esto ocurre debido a que la inyección de por sí, genera un intercambio de CH_4/CO_2 en la roca que propicia la salida del metano de la fase hidrato y la acomodación de estas moléculas en todo el sistema. Una cantidad de metano que sale de la roca escapa hacia las líneas que complementan el sistema y no vuelven a al espacio poroso por la reformación de hidratos que aumenta el volumen disponible para el gas en la roca. Dicho metano fugado se constituye entonces en una producción adicional que debe tenerse en cuenta al momento de cuantificar el recobro, y es lo que genera que existan incrementales incluso antes de empezar la producción.

Naturalmente, la inyección de un gas en la roca propicia el aumento de la presión y, por tanto, un mayor *drawdown*, que aumenta la cantidad producida. Por esto, se propuso también evaluar el factor de recobro suponiendo que se inyecta metano al sistema para llevarlo a presiones más altas sin generar liberaciones del gas de las estructuras cristalinas. Para estimar el recobro en este caso, se hallaron las moles necesarias de inyección para llegar a las presiones deseadas y se calculó cuánto era el porcentaje de tales moles en la corriente de metano libre, de manera que se pudiera estimar cuánto de la producción de metano correspondía a lo que originalmente estaba en el sistema y cuánto a las moles adicionales inyectadas. La Figura 63 evidencia los resultados obtenidos.

El recobro estudiado bajo las mismas condiciones de *Drawdown* muestra que para el caso de lo visto en laboratorio, la inyección de CO₂ representó un beneficio desde el punto de vista de producción, debido a que la cantidad de gas extraída después de la inyección de este gas fue ligeramente superior a lo que se habría obtenido inyectando más metano para presurizar el sistema. El análisis del recobro suponiendo producciones de gas a partir de las presiones máximas en el sistema evidencia que el método habría sido aún más eficiente con una menor cantidad de agua en el sistema para generación de hidratos de la mezcla CH₄/CO₂, ya que, además del aumento en el factor de recobro visto, se evidencia que las diferencias entre el par de curvas de presión máxima son también mucho más amplias que en el caso de las curvas que muestran el recobro de las presiones finales de estabilización vistas en el sistema.

Figura 63

Recobro de Metano asumiendo Inyección de Metano adicional para presurización del sistema



Otro tema que se puede estudiar a partir de las propiedades termodinámicas vistas en el experimento es el secuestro de Dióxido de Carbono dentro de los hidratos.

De acuerdo con los datos de la tabla 3, en primera instancia, cuando se alcanzó el punto máximo de presión en el sistema, se estimó una captura del 32.04% del dióxido de carbono dentro

de los hidratos. A partir de esto, se vio una liberación del 5.34% del metano enclaustrado. La relación entre las moles liberadas de CH_4 y las moles capturadas de CO_2 en este punto era de fue de 2.41, de manera que hubo una liberación de más del doble de CH_4 por cada molécula de CO_2 a partir del reemplazo, algo que indica también la reducción de ocupación de los hidratos donde se vio este reemplazo.

Al final, luego de la reformación de algunos hidratos a partir de la mezcla de gas, se estimó una captura del 37.73% del CO_2 , incrementando lógicamente lo del punto de máxima presión. Se estimó también que al final, el metano no sólo no se liberó, sino que se enclaustró en una cantidad adicional de un casi despreciable 0.17%. Bajo estas condiciones, de no ser por la cantidad que se liberó a las líneas previamente por efecto del reemplazo, este método no habría resultado efectivo sino más bien, perjudicial. La relación final de las moles liberadas de CH_4 y las moles capturadas de CO_2 fue de -0.06, reforzando aún más lo dicho anteriormente.

4.3. Análisis de las saturaciones antes y después del proceso de inyección de CO_2

El objetivo final de este estudio era evaluar experimentalmente el efecto de la inyección de CO_2 sobre las saturaciones de la fase hidrato en un medio poroso utilizando tomografía de rayos X, por tanto, es necesario comparar las saturaciones calculadas a través de datos de las imágenes de la técnica antes y después del proceso de inyección del dióxido de carbono.

Antes de proceder a lo anterior, se realiza también un análisis más profundo de los valores de saturación obtenidos en comparación con lo visto a través de la termodinámica.

Tal y como se mencionó al inicio de este capítulo, las saturaciones de las 3 fases calculadas para los 5 primeros escaneos posterior al proceso de generación tienen correspondencia con el fenómeno físico de la formación de los hidratos, por tanto, no se profundiza en el análisis de éstas.

Sobre la saturación del sexto escaneo, que fue el realizado inmediatamente después de la caída voluntaria de la presión para la inyección de CO₂, se evidencia que hay una caída en la saturación de hidrato de 1.60%. Esto probablemente se debió a una posible disociación dada la desestabilización tan grande en el sistema ($\Delta P=468$ psi). Después de la caída, se vio un incremento supremamente rápido de la presión desde los 799 psi (valor hasta el que cayó la presión) hasta los 815 psi (valor donde se estabilizó este incremento), lo cual indica una liberación instantánea de gas de hidratos. La disociación, sin embargo, no pudo haber sido tan significativa debido a que, además de evidenciarse una disminución pequeña en la saturación, el sistema estaba en condiciones estables ya previamente vistas, lo que explicaría la rápida estabilización.

En este punto, cabe destacar la existencia de un fenómeno que existe en la formación de hidratos conocido como “efecto memoria”. Dicho fenómeno establece que las moléculas agua disociada de un hidrato tiene la tendencia a reformar hidratos con una mayor facilidad que las moléculas que no lo han formado. Este efecto, además de las condiciones termodinámicas, es lo que pudo haber permitido la rápida regeneración. (Abbasov *et al.*, 2016)

Posiblemente, la saturación no volvió a su punto original por el hecho de que sólo parte del agua disociada se utilizó para regeneración y lo demás quedó como agua libre atrapada detrás de estos nuevos hidratos, generando así nuevos “bolsillos de agua” atrapados entre hidratos estables.

Entre el sexto y el séptimo escaneo se vio el fenómeno de la inyección de gas que es el tema más relacionado con el desarrollo de este trabajo. Tal y como se explicó anteriormente, luego del intercambio de las moléculas de CO₂ con CH₄, se vio un aumento en la saturación de la fase hidrato debido a que el gas resultante de tal intercambio pudo contactarse con algunas moléculas de agua al interior de la roca para formar hidratos. Cabe aclarar que dicha formación que, según termodinámica, enclaustró un 6.09% adicional a las moléculas que ya había dentro de las

estructuras, sólo generó un aumento del 1.31% en la saturación del hidrato, y esto se puede explicar con el hecho de que los hidratos generados presentaron una mayor ocupación que los presentes en la roca.

Cabe destacar que estos cambios tan pequeños en las saturaciones, pese a ajustarse de una manera muy lógica a lo evidenciado termodinámicamente durante el experimento, están dentro de unos valores de tolerancia naturales de cualquier equipo de medición. Como dichas saturaciones provienen de una calibración a partir de ciertos fenómenos y consideraciones, no se puede conocer con exactitud cuál es la desviación estándar de los cálculos realizados, pero evidentemente cambios en saturaciones menores al 2% no resultan fiables. De hecho, analizando los perfiles de coeficientes de atenuación obtenidos para los últimos 3 escaneos realizados, no se presentan mayores diferencias entre ellos, evidenciando una aparente superposición entre todas estas curvas. De ahí a que el cambio máximo entre una saturación calculada y la otra para estos datos sea inferior al 2%.

Con lo anterior, se puede concluir que pese a que el estudio evidencia correlación con los patrones fenomenológicos del tema de los hidratos, afirmar aumentos o disminuciones de las saturaciones con las diferencias tan pequeñas observadas no puede ser confirmado con certeza, de manera que se considera que los resultados por el estudio a través de la tomografía convencional no son significativos para afirmar contundentemente dichos aumentos/disminuciones. A raíz de lo anterior, se sugiere complementar con otras técnicas de imagen como microtomografía o resonancia magnética para obtener unos resultados más precisos que logren complementar este análisis.

5. Conclusiones

- Se construyó un protocolo experimental para la generación de hidratos de gas contemplando posibles problemáticas que pueden surgir a nivel de laboratorio como la meta-estabilidad o la tardía generación de los hidratos. A partir de esta guía, se llevó a cabo la formación de las estructuras donde se evidenciaron los fenómenos característicos de la literatura como la caída abrupta de presión en el sistema.
- Debido a ciertos factores asociados al cálculo de saturaciones por ecuaciones de tomografía para 3 fases que generaban incongruencias físicas, se propuso un método que normalizara los valores de saturación de gas a partir del rango de saturaciones mínima y máxima conocidos en la roca. Dicho cálculo se comparó con la termodinámica del sistema obteniendo una correlación con un ajuste de 97.91%. Por tanto, se puede estimar que el modelo generado es coherente desde el punto de vista fenomenológico.
- El valor de saturación de la fase hidrato en la roca alcanzó un máximo de 43.10%, con un porcentaje de agua convertida de 46.02%. Una reducción muy grande de presión en el sistema puede disociar una pequeña cantidad de lo generado incluso dentro de condiciones de estabilidad marcadas previamente por la termodinámica. En el caso de este estudio, una caída abrupta en la presión redujo la saturación de los hidratos un 1.6%. La posterior inyección de CO₂ liberó algunas moléculas de metano de los hidratos, pero debido al agua libre producto de la anterior disociación, hubo una regeneración de las estructuras hasta alcanzar una saturación final de 42.81%.
- La inyección del dióxido de carbono evidenció mejoras en el factor de recobro con incrementales en rangos entre el 1.65% y el 2.26%. Estos factores podrían haber incrementado a valores entre el 2.5% y 2.14% de no ser por la reformación de hidratos después de la inyección. El incremento del recobro se evidenció incluso antes de empezar la producción debido a que, por

efecto del intercambio, salieron algunas moléculas de metano que no volvieron a la roca y se quedaron alojados en las líneas, implicando producciones adicionales.

➤ El método de inyección de CO₂ implicó un aumento de presión al núcleo que incrementa los *drawdowns* y, por tanto, la producción a flujo libre. Por lo anterior, se evaluó también la eficiencia del recobro bajo un escenario con el mismo *drawdown* comparando la inyección de CO₂ con la inyección de metano adicional que, teóricamente, no genera más hidratos luego de la estabilidad completa del sistema. Los resultados arrojaron que los incrementales estaban entre el 0.40% y 0.28% con el método de intercambio con dióxido de carbono, comprobando la eficiencia del método.

➤ La captura del CO₂ inyectado en la muestra fue en principio del 32% y propició una liberación del 5% de las moléculas de metano. Se evidenció que por cada molécula de dióxido de carbono enclaustrado hubo un reemplazo en los hidratos con 2.41 moléculas de metano que salieron al medio poroso. Debido a la reformación de hidratos con la mezcla de gas, el CO₂ capturado aumentó a un valor de 37.7%. El CH₄ capturado en esta fase fue prácticamente la misma cantidad que se liberó anteriormente, de manera que la generación fue benéfica desde el punto de vista de captura de CO₂ y perjudicial desde el punto de vista de producción.

➤ Según los análisis realizados mediante la tomografía y la termodinámica, se vio un aumento de la saturación de la fase hidrato en el medio poroso después del proceso de inyección de CO₂. Este incremento no fue contundente (<2%) y debido a la precisión del equipo y la calibración que tuvo que hacerse de las saturaciones, los resultados obtenidos por esta técnica para este estudio no son significativas para afirmar contundentemente aumentos o disminuciones de la fase de interés.

6. Recomendaciones

- Para lograr mayores conversiones del agua de la roca en hidratos, se recomienda realizar este tipo de experimentos en empaques de arenisca, debido a que son muchísimo más porosos y permeables y de esta manera, se incrementa la posibilidad de un contacto eficiente entre las moléculas de agua y de gas.
- El aumento de las presiones causó que en el sistema se desplazara agua al interior de la roca y probablemente se perdiera alguna zona de contacto agua-gas que habría podido aumentar la conversión de agua en hidratos. Por lo anterior, se sugieren realizar pruebas con una mayor disponibilidad de tiempo del laboratorio, de manera que durante la generación de los hidratos no haya que recurrir a aumentar las presiones para agilizar la conversión.
- Se recomienda hacer experimentos a presiones más altas de inyección de CO₂, de manera que no se tengan que alterar voluntariamente las condiciones termodinámicas del sistema más allá de lo necesario para la generación de hidratos. Es posible que la liberación final del metano debido a la inyección de dióxido de carbono se haya visto influenciada por la caída de presión previa, por lo que sería interesante realizar un estudio que lo corrobore.
- Tal y como se ha dicho anteriormente, las pocas diferencias obtenidas en la lectura de los últimos 3 escaneos realizados por tomografía no permiten que este estudio sea lo suficientemente concluyente para afirmar el aumento o la disminución de la fase hidrato con total certeza, de manera que se recomienda realizar este mismo estudio utilizando técnicas de imagen más avanzadas como la microtomografía o la resonancia magnética nuclear.

Referencias Bibliográficas

- Abbasov, A., Merey, S., & Parlaktuna, M. (2016). *Experimental investigation of carbon dioxide injection effects on methane-propane-carbon dioxide mixture hydrates*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1148–1158.
- Bai, Y., & Bai, Q. (2019). *Hydrates*. *Subsea Engineering Handbook*, 409–434.
- BP Statistical Review of World Energies. (Junio, 2018). Recuperado de: <https://www.bp.com/>.
- Cui, Y., Lu, C., Wu, M., Peng, Y., Yao, Y., & Luo, W. (2018). *Review of exploration and production technology of natural gas hydrate*. *Advances in Geo-Energy Research*, 2(1): 53-62.
- Ersland, G., Husebø, J., Graue, A., Baldwin, B. A., Howard, J., & Stevens, J. (2010). *Measuring gas hydrate formation and exchange with CO₂ in Bentheim sandstone using MRI tomography*. *Chemical Engineering Journal*, 158(1), 25–31.
- Gabbito, J. F., & Tsouris, C. (2010). *Physical Properties of Gas Hydrates: A Review*. *Journal of Thermodynamics*, 2010, 1–12.
- Hester, K. & Giavarini, C. (2011). *Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Londres: Springer.
- Kneafsey, T. J., Seol, Y., Gupta, A., & Tomutsa, L. (2011). *Permeability of Laboratory-Formed Methane-Hydrate-Bearing Sand: Measurements and Observations Using X-Ray Computed Tomography*. *SPE Journal*, 16(01), 78–94.

- Kono, H. O., Narasimhan, S., Song, F., & Smith, D. H. (2002). *Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing*. Powder Technology, 122(2-3), 239–246.
- Le, T.-X., Bornert, M., Aumedieu, P., Chabot, B., King, A., & Tang, A.-M. (2020). *An experimental investigation on methane hydrate morphologies and pore habits in sandy sediment using synchrotron X-ray computed tomography*. Marine and Petroleum Geology, 104646.
- Loza García, Rafael. (2019). *Disociación de hidratos de metano en solución de bromuro de tetrabutilfosfonio al 50%w*. (Tesis de Pregrado). Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México.
- Lu, S.-M. (2015). *global survey of gas hydrate development and reserves: Specifically, in the marine field*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 41, 884–900.
- Ma, S., Zheng, J., Tang, D., Li, Y., Li, Q., & Lv, X. (2018). *Application of X-ray computed tomography Technology in Gas Hydrate*. Energy Technology.
- Merey, S., Al-Raoush, R. I., Jung, J., & Alshibli, K. A. (2018). *Comprehensive literature review on CH₄-CO₂ replacement in microscale porous media*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 171, 48–62.
- Mikami, J., Masuda, Y., Uchida, T., Satoh, T., & Takeda, H. (2006). *Dissociation of Natural Gas Hydrates Observed by X-ray CT Scanner*. Annals of the New York Academy of Sciences, 912(1), 1011–1020.

- Niu, B., Yan, W., Shapiro, A., & Stenby, E. (2009). *Phase Identification and Saturation Determination in Carbon Dioxide Flooding of Water Flooded Chalk Using X-Ray Computed Tomography*. International Symposium of the Society of Core Analysts. Noordwijk, Países Bajos. Septiembre.
- Ors, O., & Sinayuc, C. (2014). *An experimental study on the CO₂–CH₄ swap process between gaseous CO₂ and CH₄ hydrate in porous media*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 119, 156–162.
- Ortiz Meneses, A. F., Herrera Otero, E., & Santos Santos, N. (2018). *Estimación de saturaciones in-situ durante experimentos de inyección de fluidos usando tomografía computarizada de rayos X*. *Revista Fuentes El Reventón Energético*.
- Sato, M., Takeya, S., Nagao, J., Jin, S., Kamata, Y., Minagawa, H., Ebinuma, T., & Narita, H. (2005). *Distribution of hydrate saturation ratios in artificial methane hydrate sediments measured by high-speed X-ray computerized tomography*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*.
- Schindler, M., Kneafsey, T., & Nakagawa, S. (2015). *N₂/CO₂ substitution in methane-hydrate bearing sediments*. 3rd International Workshop on Rock Physics, 13–17 Abril, Perth, Western Australia.
- Shahnazar, S., & Hasan, N. (2014). *Gas hydrate formation condition: Review on experimental and modeling approaches*. *Fluid Phase Equilibria*, 379, 72–85.
- Sun, R., Fan, Z., Yang, L., Li, Y., Lv, X., & Miao, Y. (2020). *Metastable state of gas hydrate during decomposition: A novel phenomenon*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*.

- Torres Doria, Luis Alejandro. (2017). *Planteamiento de un modelo matemático para la estimación de la producción de gas de hidratos por el método de Despresurización*. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Vargas, Carlos (2011). *Potencial de Petróleo de Shale y Gas Asociado a Carbón en Colombia. Avances en la estimación de Hidratos de Gas Metano*. (Diapositivas). Agencia Nacional de Hidrocarburos. Disponible en: <http://www.anh.gov.co/Sala-de-Prensa/Presentaciones/Dr.%20Carlos%20Vargas,%20Profesor%20Asociado,%20Dpto.%20de%20Geociencias%20-%20U.Nacional.pdf>. Consultado el 7 de junio de 2020.
- Vinegar, H., & Wellington, S. (1987). *Tomographic imaging of three-phase flow experiments*. Rev. Sci. Instrum. 58(1), 58(1), 96-107.
- Wang, X. H., Sun, Y. F., Wang, Y. F., Li, N., Sun, C. Y., Chen, G. J., Liu, B., & Yang, L. Y. (2017). *Gas production from hydrates by CH₄-CO₂/H₂ replacement*. Applied Energy. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.021>
- Xu, C.-G., & Li, X.-S. (2015). *Research progress on methane production from natural gas hydrates*. RSC Advances, 5(67), 54672–54699.
- Yang, L., Liu, Y., Zhang, H., Xiao, B., Guo, X., Wei, R., Xu, L., Sun, L., Yu, B., Leng, S., & Li Y. (2019). *The status of exploitation techniques of natural gas hydrate*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 27, 9: 2133-2147.
- Yousif, M. H., Li, P. M., Selim, M. S., & Sloan, E. D. (1990). *Depressurization of natural gas hydrates in berea sandstone cores*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 8(1-2), 71–88.