

Caracas, marzo de 2004

## **HIDRATOS DE GAS**

### **UN NUEVO RECURSO ENERGÉTICO DE VENEZUELA**

Ing. Edgar Parra

#### **Introducción**

Los hidratos de gas hoy por hoy están considerados a nivel mundial como una posible fuente de energía ya que constituyen una significativa reserva energética y existen en cantidades tales que doblan literalmente las reservas conocidas de petróleo, gas natural y carbón juntos.

En el mundo existen numerosos ambientes con condiciones necesarias para la formación de dichos hidratos de gas, desde el Ártico a la Antártica en tierras donde la temperatura bajo el punto de congelación existe permanentemente, o “permafrost”, como Alaska, Norte de Canadá y Siberia. También se han encontrado en el margen continental externo en sedimentos de fondo y subsuelo marino del talud y elevación continental.

Experimentos e investigaciones sobre hidratos de gas permitió establecer presencia de estos sobre el tope de la zona de estabilidad termodinámica de los hidratos de gas en la sección permafrost, en Siberia, así se desarrolló un nuevo esquema de distribución de estos en la corteza de la tierra. El esquema incluye varios tipos de ocurrencia y puede ser útil cuando se esté planificando la operación de campos nuevos de petróleo o de gas.

Diferentes estudios muestran que los hidratos tienen importancia para muchas actividades industriales y científicas de la Industria del Gas.

Especialmente con relación al ambiente y equipos de seguridad en operaciones costafuera, y en las profundidades oceánicas.

Más de 60 grandes acumulaciones de hidratos se han detectado hasta la fecha en el océano y en los continentes con reservas totales de gas en exceso de  $700 \times 10^{12} \text{ m}^3$ .

Trabajos preliminares para cuantificar estos depósitos de hidratos e incorporarlos al balance energético se han realizado en un número importante de países.

En Venezuela, según estudios realizados por satélites, se han detectado yacimientos de hidratos de gas uno entre La Orchila y tierra firme y el otro hacia el sur de la Isla de Margarita.

En este trabajo se presenta una reseña histórica, sus propiedades, condición de formación, reservas mundiales, uso y recomendaciones para la cuantificación de este energético en Venezuela.

### **Reseña Histórica**

Por más de 200 años, los científicos se han encontrado con los hidratos y han intentado explicar las diversas propiedades de estos compuestos. Los estudios tanto gubernamentales como industriales han sido iniciados para determinar el impacto de los hidratos en la producción de metano y en el medio ambiente.

Sólo en los últimos cincuenta años los químicos han comenzado a entender y a explicar profundamente las propiedades de los hidratos y su composición. En 1948, Herbert Marcus Powell, experto en cristalografía, fue considerado el padre de la química de estos compuestos, describió las estructuras y los principios de organización enfocando el arreglo entre las moléculas huésped y las moléculas anfitrionas que continúan influyendo la manera de pensar de los químicos sobre los hidratos.

Fue el gran filósofo y naturalista inglés Joseph Priestley, en 1778, quién descubrió que el  $\text{SO}_2$  (Dióxido de Azufre), cuando está disuelto en agua, provoca el congelamiento de la misma, mientras que con otros gases como el HCl y el  $\text{SiF}_4$  no ocurre esto. Sin embargo, el análisis de Priestley nunca fue confirmado por experimentos adicionales así que los resultados nunca fueron verificados. Los experimentos se llevaron a cabo a  $17^\circ\text{F}$ , por debajo del punto de congelación del agua, así que no se tenía la certeza de que el producto observado realmente era un hidrato o sólo era agua congelada. El crédito por su descubrimiento se le atribuye a Sir Humphrey Davy, casi veinte años después. Davy había observado que el gas se había cristalizado internamente en una especie de jaula de hielo formada por agua.

Con el descubrimiento de los hidratos, los investigadores se enfocaron entonces en la identificación de todos los que existían, seguido por la caracterización para determinar su composición y las propiedades físicas. Los investigadores franceses R. de Forcrand y P. Villard descubrieron los hidratos de metano, etano, y propano en 1888 y seguidamente determinaron que “regularmente todos cristalizan y tienen la misma constitución que puede expresarse por  $M + 6 \text{H}_2\text{O}$ ” donde M es el número de moléculas de gas. Fue una evaluación precisa de la mayoría de los hidratos conocidos en el momento, sin embargo, gradualmente se puso en claro que estos no siempre cumplían con lo anterior. Además, el número de hidratación era a menudo complicado de determinar debido a la dificultad para remover el exceso de agua de la muestra. Villard, en 1896, propuso que ese número de hidratación podría encontrarse indirectamente considerando el calor de formación. Después, la difracción del cristal por medio de la Radiografía (Rayos X) proporcionó las estructuras de los hidratos. Luego de casi dos décadas de trabajo a partir de 1940, el físico alemán von Stackelberg interpretó las estructuras I y II de los hidratos. Más tarde, la estructura H fue descubierta por Ripmeester en 1987. Las mezclas de gas natural pueden formar cualesquiera de las estructuras tipo I, II ó H dependiendo de la composición de los gases y de las condiciones de formación de los hidratos. Se han encontrado nuevas estructuras en hidratos formados por bio-moléculas y agua a las cuales todavía no se han dado nombres.

Los hidratos pasaron a ser materia de interés para la Industria del Gas en respuesta al descubrimiento de Hammerschmidt (1934) en el cual las líneas de gas natural estaban tapándose a temperaturas sobre el punto de congelación del agua debido a los hidratos. Esto llevó eventualmente a la estricta regulación del contenido de agua en el gas, pero también resultó en un auge de la investigación -entre otros- de los hidratos de metano. La Asociación Americana del Gas (AGA) promovió un estudio extenso de los hidratos con La Oficina Americana de Minas. En 1942, Carson y Katz asumieron la hipótesis de que los hidratos se comportan como una solución sólida, esto fue comprobado por medio del estudio con Rayos X, en un artículo con una amplia visión, ellos propusieron un método, basado en las relaciones de equilibrio vapor-sólido, Kvs, para predecir el equilibrio de las tres fases, el gas, hidrato y el agua líquida. En 1946, Deaton y Frost experimentalmente investigaron la formación de hidratos para componentes puros y mezclas más pesadas de gases naturales simulados y reales. Ellos determinaron los efectos de los inhibidores en esas formaciones, y se encontró que muchas soluciones salinas trabajaban considerablemente bien. El metanol evolucionó como el principal inhibidor debido a su habilidad para concentrarse en los depósitos de agua en las tuberías.

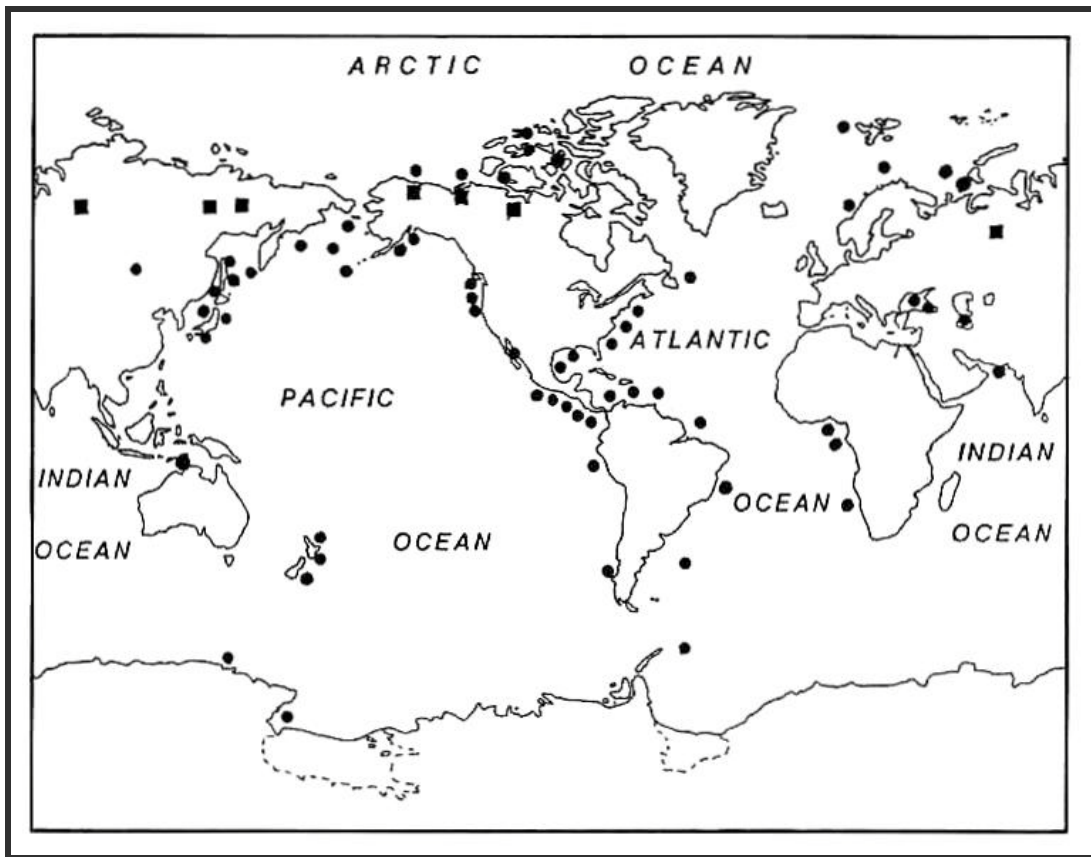
También ha comenzado la investigación sobre la promesa de que los hidratos de gas natural pueden ser una fuente eficiente de energía, debido a la gran cantidad de depósitos que se han descubierto tanto en los sedimentos marinos cerca de las costas como en depósitos continentales en las zonas de Hielos Perpetuos. Se ha determinado que las reservas mundiales de hidratos de gas son aproximadamente el doble de las reservas mundiales actuales de Petróleo, Gas y Carbón juntas, los hidratos de metano han sido estimados por varios autores en un amplio rango, por ejemplo: en  $7,6 \times 10^{18} \text{ m}^3$  (Trofimuk, 1979) a  $3,1 \times 10^{15} \text{ m}^3$  (McIver, 1981). Investigaciones más detalladas muestran que el potencial es de aproximadamente  $1,5 \times 10^{16} \text{ m}^3$  (Makogon, 1984) a  $1,8 \times 10^{16} \text{ m}^3$  (Kvenvolden, 1988). En el Instituto de la Industria del Gas y Petroquímica Gubkin en Rusia, Yuri Makogon (1965, 1981) fue uno de los primeros en estudiar la cinética de la formación de los hidratos de gas a partir de experimentos sobre la formación y disociación de los mismos en muestras

de núcleos naturales y sintéticos. En 1995, los científicos japoneses Handa y Ohsumi investigaron la cinética de los hidratos ya que existen depósitos sustanciales en el Mar de Okhotsk, y también existe la esperanza de poder aliviar el efecto invernadero por medio del almacenamiento de los hidratos de dióxido de carbono en los sedimentos oceánicos.

Los primeros depósitos de hidratos de gas y la primera experiencia en producción de estos depósitos se obtuvieron en los campos Messoyakhi y Ust-Vilyui en la zona “permafrost” del Norte de Siberia.

El descubrimiento de estas acumulaciones a nivel mundial y la investigación de sus propiedades ha incentivado a los geólogos e ingenieros a reconsiderar los conceptos fundamentales sobre la formación y conservación de los depósitos de gas y petróleo en tierra firme y costa fuera; Por ejemplo, el conocimiento de las características físico-químicas de los hidratos y los procesos de su formación, su estable existencia y descomposición permite refinar el impacto de estas transiciones de fases sobre las características térmicas de la sección sedimentaria en el subsuelo. Las propiedades volumétricas de los hidratos parecen ser únicas: El volumen específico de agua en su transición al estado de hidrato aumenta en un 26-32%.

En varios laboratorios alrededor del mundo se están realizando investigaciones sobre hidratos de gas natural, en Rusia, USA, Noruega, Inglaterra, Francia, Japón, Indonesia, Brasil, Venezuela (INTEVEP). Junto con los estudios fundamentales de laboratorio se han realizado intensivos trabajos de campos de hidratos de gas en tierra y costafuera. Más de 60 campos (grandes) de hidratos de gas se han descubierto hasta la fecha de este trabajo en sedimentos oceánicos y ocho (8) campos en tierra. (ver Figura 1, Ref 1).



**Figura1. Mapa de las localizaciones de hidratos de gas en sedimentos en tierra (%) y en costafuera (●).**

### **Hidratos de Gas**

Los hidrocarburos gaseosos y el agua líquida se combinan para formar sólidos que se parecen a la nieve o al hielo a temperaturas algo por encima de la temperatura en la cual el agua se congela. Estos sólidos se llaman **Hidratos de Gas**. Este fenómeno particularmente interesa a la Industria del gas debido a que estos sólidos pueden formarse a temperaturas y presiones encontradas normalmente en los procesos de producción y transporte del gas natural. Los hidratos de gas son considerados como un problema delicado para la industria del gas, debido a que estos pueden causar graves contratiempos para el transporte del gas.

Los hidratos de gas natural son compuestos de dos o más componentes donde uno de ellos siempre es el agua. Los hidratos de gas pueden llamarse formalmente como compuestos químicos. Sin embargo, los hidratos son compuestos de una especie molecular originados por las fuerzas de atracción de van der Waals entre las moléculas. El enlace covalente no está presente en los hidratos de gas ya que durante su formación no se forman pares de electrones de valencia y no ocurre la redistribución espacial de la densidad en la nube de electrones. Estos hidratos existen debido a la habilidad de las moléculas de agua para formar una estructura en forma de jaula o enrejado por medio de la unión del hidrógeno y estabilizada por las moléculas pequeñas de gas no-polares. Por la inclusión del componente gaseoso, la estructura, que termodinámicamente es inestable se estabiliza.

Las moléculas de gas son encerradas en las cavidades del enrejado formado por el agua, y ellas sólo se liberan de las mismas bajo circunstancias apropiadas cuando colapsa el enrejado de agua. Así, los componentes del gas que llenan las cavidades no están unidas directamente al armazón de moléculas de agua. Es por razones geométricas que los componentes del gas no pueden dejar el enrejado, sólo ocurre cuando éste colapsa.

Los hidratos de gas de interés para la industria del hidrocarburo están compuestos de agua y de las siguiente ocho moléculas:

Metano (I), Etano (I), Propano (II), Iso-Butano (II), normal-Butano (II), Dióxido de Carbono (I), Nitrógeno (II) y Sulfuro de Hidrógeno (I).

Otros potenciales formadores de hidratos de gas en ambiente natural e industrial son: Alcanos como Neo-pentano (II), 2 Metil-butano (H), 2,2 Di-metil-butano (H), 2,2 Di-metil-pentano (H), y otros, Ciclo-alcanos como Ciclo-propano (I, II), Ciclo-butano (II), Ciclo-pentano (II), Metil-ciclo-pentano (H), Metil-ciclo-hexano e Inorgánicos como  $O_2$  (II),  $SO_2$  (I),  $Cl_2$  (I).

## Estructura de los Hidratos de Gas

Las diferentes cavidades que pueden formar los Hidratos de Gas en cada una de las estructuras se presentan en la Figura 2 (Ref 1).







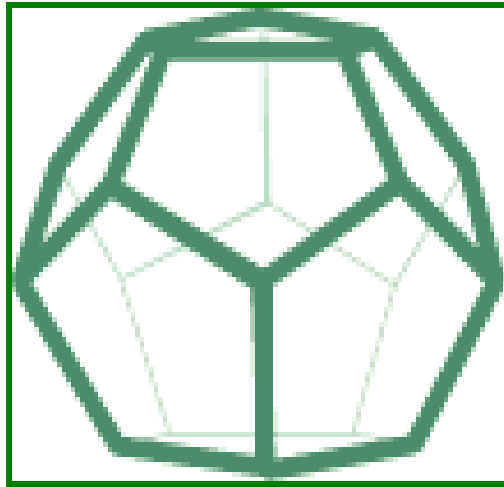
	Cavidades Pequeñas	Cavidades Grandes	Fórmula Celda Unitaria
Estr. I	 $5^{12}$	 $5^{12} 6^2$	$S_2 L_6 \cdot 46H_2O$
Estr. II	 $5^{12}$	 $5^{12} 6^4$	$S_{16} L_8 \cdot 136H_2O$
Estr. H	 $5^{12}$	 $4^3 5^6 6^3$	$S_3 S'_2 L \cdot 34H_2O$

Figura 2. Estructuras de los Hidratos.

Los hidratos normalmente forman una pequeña estructura de cristal, la estructura de hidrato I se forma con gases naturales que contienen moléculas más pequeñas que el propano, tales como: metano, etano y dióxido de carbono. Con 46 moléculas de agua por 8 moléculas de gas, la estructura I tiene una composición teórica de  $8X \cdot 46H_2O$  donde X es la molécula del gas, es decir, está formado por dos cavidades

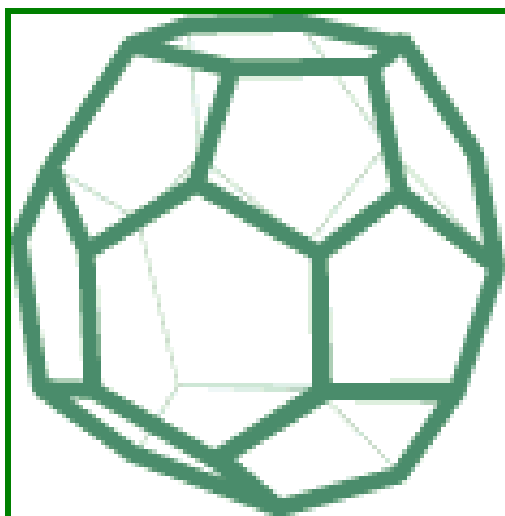


pequeñas y seis cavidades grandes como se aprecia en la Figura 2. En la Figura 3 (Ref 2), se muestra la cavidad más pequeña de la estructura I, es una estructura cúbica de cuerpo-centrado formado por un dodecaedro pentagonal, es decir, un sólido de 12 caras pentagonales.



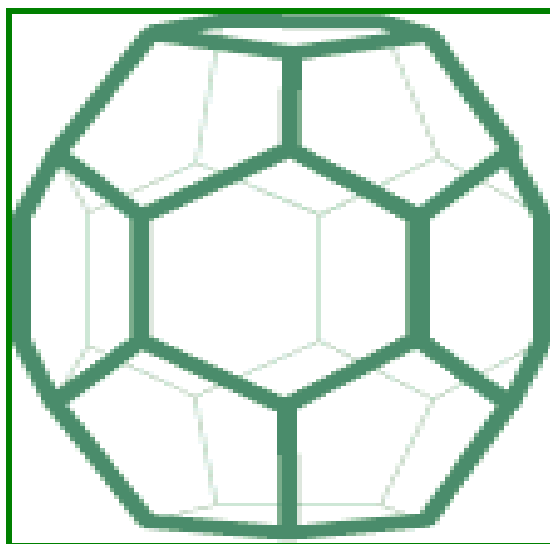
**Figura 3. Cavidad pequeña de la Estructura I formada por 12 pentágonos.**

La estructura de hidrato II se forma cuando gases naturales contienen moléculas más grandes que el etano pero más pequeñas que el pentano, tales como: propano, iso-butano, n-butano, con 136 moléculas de agua por 24 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $24 \times 136 \text{H}_2\text{O}$ , de las 24 moléculas de gas 16 entran en las cavidades pequeñas de la estructura y 8 entran en las cavidades más grandes de la estructura II, como se puede ver en la Figura 2. Si sólo las cavidades grandes están ocupadas lo cual es típico, entonces la composición teórica es  $8 \times 136 \text{H}_2\text{O}$ . La Figura 4 (Ref 2), muestra la cavidad más grande de la estructura II, es un enrejado de diamante dentro de un armazón cúbico, formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos.



**Figura 4. Cavidad grande de la Estructura II formada por 12 pentágonos y 4 hexágonos.**

Los hidratos del tipo H son únicos ya que ellos se forman típicamente en presencia de un gas liviano como el metano y moléculas más pesadas tales como el metil-ciclo-pentano, metil-ciclo-hexano, ciclo-octano. Constan de 34 moléculas de agua por 6 moléculas de gas, tienen una composición teórica de  $S_3S'_2L.34 H_2O$  donde S es la cavidad formada por 12 pentágonos y de las cuales se forman 3, S' es la cavidad más pequeña formada por 3 cuadrados con 6 pentágonos y 3 hexágonos para formar un dodecaedro, de éstas se forman 2 cavidades y por último L es la cavidad más grande formada por 12 pentágonos con 8 hexágonos de la cual se forma una cavidad por unidad. En cada una de estas cavidades sólo una molécula de gas adecuada va a entrar y estabilizar a la misma. La Figura 5 (Ref 2), muestra la cavidad más grande de la estructura H que se ha encontrado recientemente, formada por 12 pentágonos y 8 hexágonos.



**Figura 5. Cavidad grande de la Estructura H.**

La Tabla 1 (Ref 3) muestra un resumen de las estructuras de los hidratos I, II y H. Las cavidades más pequeñas de las estructuras I y II son dodecaedros pentagonales ( $5^{12}$ ) formadas por las moléculas de agua. La cavidad grande de la estructura I son tetradecaedros, es decir poseen 14 lados, formadas por 2 hexágonos opuestos y 12 pentágonos situados entre ellos ( $5^{12}6^2$ ); la cavidad más grande de la estructura II es un hexadecaedro, es decir poseen 16 lados, construidas por 4 hexágonos y 12 pentágonos ( $5^{12}6^4$ ). La estructura H está formado por una cavidad de 12 pentágonos, otra cavidad (la más pequeña) formada por un segundo dodecaedro ( $4^35^66^3$ ) que consta de tres cuadrados, seis pentágonos y tres hexágonos. La cavidad más grande, es la cavidad  $5^{12}6^8$ , y esta formada por doce pentágonos y ocho hexágonos.

**Tabla 1. Algunas constantes físicas de las estructuras de los hidratos.**

<b>Propiedad</b>	<b>Estructura I</b>	<b>Estructura II</b>	<b>Estructura H</b>
Número de moléculas H <sub>2</sub> O/celda	46	136	34
Número de cavidad 5 <sup>12</sup>	2	16	3
Número de cavidad 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	6	-	-
Número de cavidad 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	-	8	-
Número de cavidad 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	-	-	2
Número de cavidad 5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>	-	-	1
Diámetro de cavidad 5 <sup>12</sup> , Å	5,0	5,0	5,0
Diámetro de cavidad 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> , Å	5,8	-	-
Diámetro de cavidad 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> , Å	-	6,47	-
Diámetro de cavidad 4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> , Å	-	-	≈ 5,0
Diámetro de cavidad 5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> , Å	-	-	≈ 9,0

Cada una de las cavidades en cualquier estructura puede contener sólo una molécula de gas.

La Tabla 2 (Ref 3 y 4) muestra la relación de tamaño de varias moléculas de gas dentro de cada una de las cavidades. Podemos ver que una relación de tamaño promedio de aproximadamente 0,92 es necesaria para la estabilidad del hidrato, dado por el símbolo "†". Cuando la relación de tamaño excede la unidad, la molécula no encajará dentro de la cavidad y la estructura no se formará. Cuando la relación es significativamente menor a 0,92 la molécula no puede prestar una estabilidad a la cavidad para formar el hidrato. La Tabla 2 indica cuales de los compuestos gaseosos encontrados en las mezclas típicas de petróleo pueden entrar en las cavidades y formar el hidrato.

**Tabla 2. Relación de diámetros moleculares a los diámetros de la cavidad para algunas moléculas que forman hidratos en Estructura I y Estructura II.**

Molécula	Tipo de Cavidad Diámetro huésped (Å)	R=(Diámetro Molecular)/(Diámetro de la Cavidad)			
		Estructura I		Estructura II	
		5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
Ne*	2,97	0,604	0,516	0,606	0,459
Ar	3,8	0,772	0,660	0,775†	0,599†
Kr	4,0	0,813	0,694	0,816†	0,619†
N <sub>2</sub>	4,1	0,833	0,712	0,836†	0,634†
O <sub>2</sub>	4,2	0,853	0,729	0,856†	0,649†
CH <sub>4</sub>	4,36	0,886†	0,757†	0,889	0,675
H <sub>2</sub> S	4,58	0,931†	0,795†	0,934	0,708
CO <sub>2</sub>	5,12	1,041	0,889†	1,044	0,792
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5	1,118	0,955†	1,122	0,851
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,28	1,276	1,090	1,280	0,971†
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,5	1,321	1,128	1,325	1,005†
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> *	7,1	1,443	1,232	1,447	1,098

R: Adimensional.

† Indica la cavidad ocupada por el formador de hidrato.

\* Indica que una molécula no formará los hidratos como un solo componente, ya que es demasiado pequeño (o demasiado grande) para estabilizar una cavidad.

### Propiedades de los Hidratos de Gas

A pesar de los más de 200 años de historia de los hidratos de gas, sus propiedades han sido muy poco estudiadas debido a la extrema complejidad de las investigaciones. Las propiedades de los hidratos de gas son determinadas por su composición y estructura cristalina. Actualmente más de 100 tipos de moléculas son conocidas como formadoras de hidratos de varias estructuras.

Un estudio en profundidad de las propiedades de los hidratos y las características de su formación y descomposición permite el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en estas propiedades. El estudio de las propiedades de los hidratos fue iniciado con la llegada de las técnicas modernas de medición. Actualmente, ellos son estudiados a un nivel molecular usando los instrumentos y técnicas más avanzadas, tales como la difracción de Rayos X, espectroscopio infrarrojo, etc.

A partir de 1950, el análisis estructural por medio de los Rayos X reveló las estructuras de los hidratos de gas (Estructura I y II) y una aplicación adicional de este método permitió la expansión de las clases de estructuras de los hidratos. El espectroscopio infrarrojo permitió determinar el nivel de las interacciones moleculares (cavidad-gas, cavidad-cavidad y gas-gas) en los hidratos. Estas interacciones, están relacionadas a la vibración, rotación y movimientos de traslación de las moléculas en los hidratos de gas.

A continuación se presentan algunas propiedades de los hidratos de gas.

### **Densidad de los Hidratos de Gas**

Una de las principales características de los hidratos es la densidad. Se necesitaron cerca de dos siglos de investigaciones sobre los hidratos para medir con exactitud la densidad de los mismos. Sólo después del estudio de sus estructuras usando resonancia magnética fue que se desarrollaron los métodos para el cálculo de la densidad.

Conociendo los parámetros de la estructura de los hidratos ( $a$ ), la relación de llenado de las cavidades en la estructura I y II ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) respectivamente, y la densidad del hidrato del gas formador con peso molecular M, podemos encontrar la densidad del hidrato:

Densidad del Hidrato de Estructura I:

$$\delta^I = \frac{(46H_2O + 6M\alpha_1)(1/N)}{a^3} \quad \text{Ec.(1)}$$

Densidad del Hidrato de Estructura II:

$$\delta^{II} = \frac{(136H_2O + 8M\alpha_2)(1/N)}{a^3} \quad \text{Ec.(2)}$$

Donde:

$\delta$ : densidad del hidrato en lb/pie<sup>3</sup>;

$M$ : Es el peso molecular del formador de hidratos en lb / lbmol;

$\alpha_1, \alpha_2$ : son las relaciones de llenado de las cavidades en las estructuras I y II, respectivamente;

$N$ : es el número de Avogadro ( $2,733 \times 10^{26}$  moléculas / lbmol);

$a$ : es la constante de estructura de la unidad de hidratos.

Este método produce buenos resultados para las presiones de equilibrio a Temperaturas de 32 °F.

La composición del hidrato y el volumen específico del agua en estado de hidrato para diferentes componentes se muestran en la Tabla 3 (Ref 1).

**Tabla 3. Propiedades de los hidratos de gas.**

Gas	Peso Molecular, lb/lbmol	Presión de Disociación a T= 32 °F, Lpca	Constante $a$ , ( $\times 10^{-9}$ ) pie	Volumen específico del agua en estado Hidrato a T= 32 °F, ( $\times 10^{-2}$ ) pie <sup>3</sup> /lb	Densidad del Hidrato a T= 32 °F, lb/pie <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	16,04	371,3	3,944	2,018	56,809
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	77	3,947	2,058	59,868
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,09	25	5,709	2,094	54,063
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	16,4	5,722	2,105	56,248
CO <sub>2</sub>	44,01	181	3,960	2,050	69,732
H <sub>2</sub> S	34,08	14	3,944	2,018	65,175
N <sub>2</sub>	28,01	2074	3,944	-	62,116
Ar	39,95	1262	3,944	2,018	-
Kr	83,8	212	3,944	2,018	-
Xe	131,3	22,6	3,937	2,006	-

Las densidades de los hidratos de metano y de sulfuro de hidrógeno son presentados en la Tabla 4 (Ref 1) a diferentes presiones de equilibrio, de esta podemos ver que la densidad aumenta con la presión.

**Tabla 4. Densidades de hidratos en lb/pie<sup>3</sup> a presiones de equilibrio.**

Hidratos de Gas	Presión, Lpca				
	14,5	145,04	1450,4	14503,8	145037,7
CH <sub>4</sub>	-	55,9	57,3	59,3	65,7
H <sub>2</sub> S	62,7	65,2	65,7	67,9	-



## **Elasticidad de los Hidratos de Gas**

La Elasticidad de los hidratos de gas depende de las condiciones de formación, composición y estructura, grado de subenfriamiento, y tiempo de estabilización. A pesar de la importancia que tiene el poder conocer propiedades como son la compresibilidad y otras, estas no han sido muy estudiadas. Es necesario conocer la compresibilidad y los esfuerzos de los hidratos durante el diseño de los métodos para la eliminación completa de los tapones de hidratos en pozos y gasoductos, durante la perforación de rocas sedimentarias en zonas de formación de hidratos, y durante la construcción y operación de instalaciones en zonas de formación de hidratos de gas natural.

Las propiedades de elasticidad y esfuerzos de los hidratos han sido estudiadas por investigadores en laboratorios utilizando muestras estables a presiones relativamente bajas y temperaturas por encima de los 13,73 °F. Comúnmente, las propiedades elásticas de los hidratos son estudiadas por investigadores utilizando muestras de hidratos puro, o usando núcleos de arena o arenisca saturada de hidratos con una relación de saturación de hidrato que varía entre 0 y 1. El diámetro de los núcleos está entre 0,984 – 3,937 pulgadas, y la longitud entre 3,937 – 7,874 pulgadas.

Durante la preparación de las muestras para las pruebas, se determinan: la composición de los granos, porosidad, porcentaje de humedad, saturación del hidrato, contenido de hielo, y composición en volumen y peso de las fases. Las muestras son almacenadas a ciertas condiciones de P-T por 48 – 72 horas antes de las pruebas.

Para poder correlacionar o comparar los resultados de las pruebas, utilizaron muestras idénticas unas saturadas con hidratos y otras con hielo. La deformación y los esfuerzos en las muestras dependen de la magnitud, tasa y el tiempo de exposición a la fuerza aplicada.

La deformación  $e$  en un tiempo  $t$  es determinada como:

$$e(t) = \frac{\Delta L(t)}{L_i} \quad \text{Ec.(3)}$$

Donde:

$L_i$  es la longitud inicial de la muestra;

$\Delta L(t)$  es el cambio de longitud de la muestra bajo presión con respecto al tiempo.

Se consiguió que a bajas tasas de deformación la resistencia de las muestras saturadas con hidrato era menor que las de las muestras saturadas con hielo. A altas tasas de deformación la resistencia fueron prácticamente iguales.

### **Propiedades Eléctricas de los Hidratos**

Es importante conocer las propiedades eléctricas de los hidratos de gas durante la interpretación de los resultados de los registros eléctricos en los pozos que penetran la roca saturada con hidratos y durante los procesos de control de la formación y descomposición de los hidratos por medio de la aplicación de campos eléctricos con diferentes fuerzas y frecuencias.

Durante los experimentos que estudiaban las condiciones de formación de los hidratos en forma natural y acumulaciones en núcleos reales, se notó (Makogon, 1974) que el proceso de formación de los hidratos estaba acompañado por un incremento en la forma de la resistencia eléctrica en las muestras.

La Figura 6 (Ref 1) presenta un nomograma para la resistencia eléctrica del hidrato y de núcleos saturados con hidratos. Puede verse de la figura que los valores de la resistencia están en diferentes órdenes de magnitud (Tzirita, 1991).

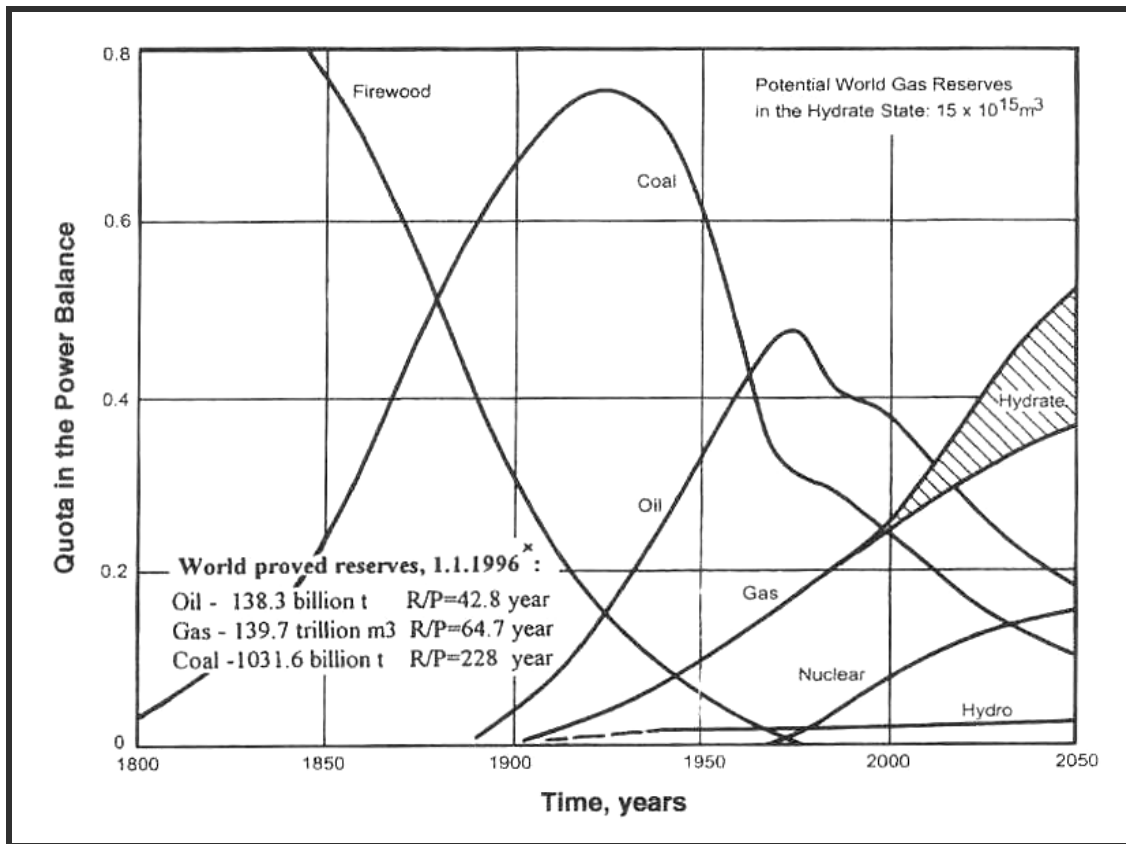


**Figura 6. Rango de resistencia eléctrica de los hidratos, arena y lutita.**

Es prematuro hacer conclusiones generalizadas acerca de la resistencia eléctrica de los hidratos de gas y emitir recomendaciones prácticas sobre la determinación del contenido de hidratos en los estratos durante las operaciones de registros eléctricos en pozos. Aún continúa el estudio de las propiedades eléctricas de los hidratos de gas.

Las propiedades termo-físicas de los hidratos de gas han sido investigadas inadecuadamente dentro de un rango muy estrecho de temperatura y para un número limitado de hidratos. Las propiedades más difíciles de examinar son las propiedades volumétricas y termomecánicas; la ausencia de datos sobre estas propiedades han resultado en varios accidentes serios en diferentes partes del mundo durante la construcción y operación de pozos en intervalos de rocas sedimentarias saturadas de hidratos.

Luego del descubrimiento de los hidratos de gas natural, estos fueron estudiados y analizados en el contexto de la producción de gas (metano principalmente) y ubicados en el balance de energía compitiendo con el petróleo, gas natural, carbón y otras fuentes energéticas. (ver Figura 7, Ref 1).



BPStat. Review of World Energy, 1996

**Figura 7. Balance de energía en el Mundo.**

Los estudios modernos sobre los hidratos tienen dos (2) direcciones claras según Makogon:

1. Hidratos de Gas Natural
2. Hidratos de Gas Tecnogénico

La meta de los estudios es crear métodos efectivos de prevención de formación de hidratos y desarrollar nuevas tecnologías utilizando las propiedades de éstos, así como también ampliar en la génesis y propiedades de los hidratos naturales, los estudios están dirigidos a:

- A. Detectar y manejar las acumulaciones de hidratos de gas
- B. Cuantificar la influencia de los hidratos en la construcción de pozos
- C. Efecto de los hidratos en las ecologías regionales y global

## **Condiciones de Formación de Hidratos de Gas Natural**

En condiciones naturales los hidratos se forman y existen establemente con la presencia de agua (líquida) y gas a presiones y temperaturas apropiadas. En la Tierra, Marte y otros planetas, sobre una superficie sólida (Marte, etc), en atmósferas (Júpiter, Venus, etc).

El caso que nos interesa es la formación de hidratos en el medio poroso, el cual es característico de la capa sedimentaria de la corteza terrestre, donde están acumulados los mayores recursos de hidratos de gas natural.

El proceso de nucleación de hidrato en ambas condiciones natural y tecnogénica tienen una base común cuando el hidrato se forma de agua libre y gas. Sin embargo, condiciones adicionales, que son determinadas por la presión capilar, tensión superficial, contenido de sal del fluido y propiedades de capacidad del medio; son aplicadas durante la formación de hidrato en un medio poroso.

En su forma más simple, la formación de depósitos de hidratos tienen que ser divididas en dos (2) grupos:

1. formación de hidratos de gas disuelto, cuando la tasa de acumulación de hidratos es determinada por el influjo difusivo de gas de agua adyacente y
2. de gas libre contenido en los poros.

Depósitos de hidratos de gas primario se forman en la primera variante sin la formación de un depósito de gas. En la segunda variante, se forman depósitos de hidratos de gas secundario de depósitos de gas o gas condensado que se formaron más temprano de agua supersaturada de gas con sello litológico o geológico.

Los hidratos que se acumulan en medios sedimentarios porosos se pueden caracterizar por una permeabilidad muy baja. Adicionalmente, a las condiciones de

P-T que corresponden a la formación del hidrato, los hidratos bloquean la disipación de gases que puedan migrar vertical y lateralmente.

En el primer estudio experimental sobre las condiciones de hidratos de gas natural (Makogon) se consiguió una significativa influencia del medio poroso (roca) sobre el proceso, se requirió mayor subenfriamiento o sobre-presurización con la reducción del tamaño de los poros, comparado con el proceso de formación de hidrato en la interfase gas libre-agua.

Posteriores investigaciones sobre el efecto del medio poroso sobre el proceso de formación de hidrato (Handa y Sloan) verificaron las hipótesis de Makogon – entre más pequeño sea el tamaño del poro, mayor el efecto del medio poroso sobre el proceso de formación de hidrato.

### **Zona de Formación de Hidrato**

Generalmente una roca de buen espesor, permeable y cuyo régimen de Presión-Temperatura corresponda a las condiciones de una existencia estable de hidratos de gas puede ser descrita como una zona de formación de hidratos. Por ejemplo, los hidratos de metano pueden existir en un amplio rango de temperaturas – de 35 a 330 °K– en las condiciones de alto vacío y a las presiones sobre 17 Kbar. (Ver Figura 8, Ref 1).

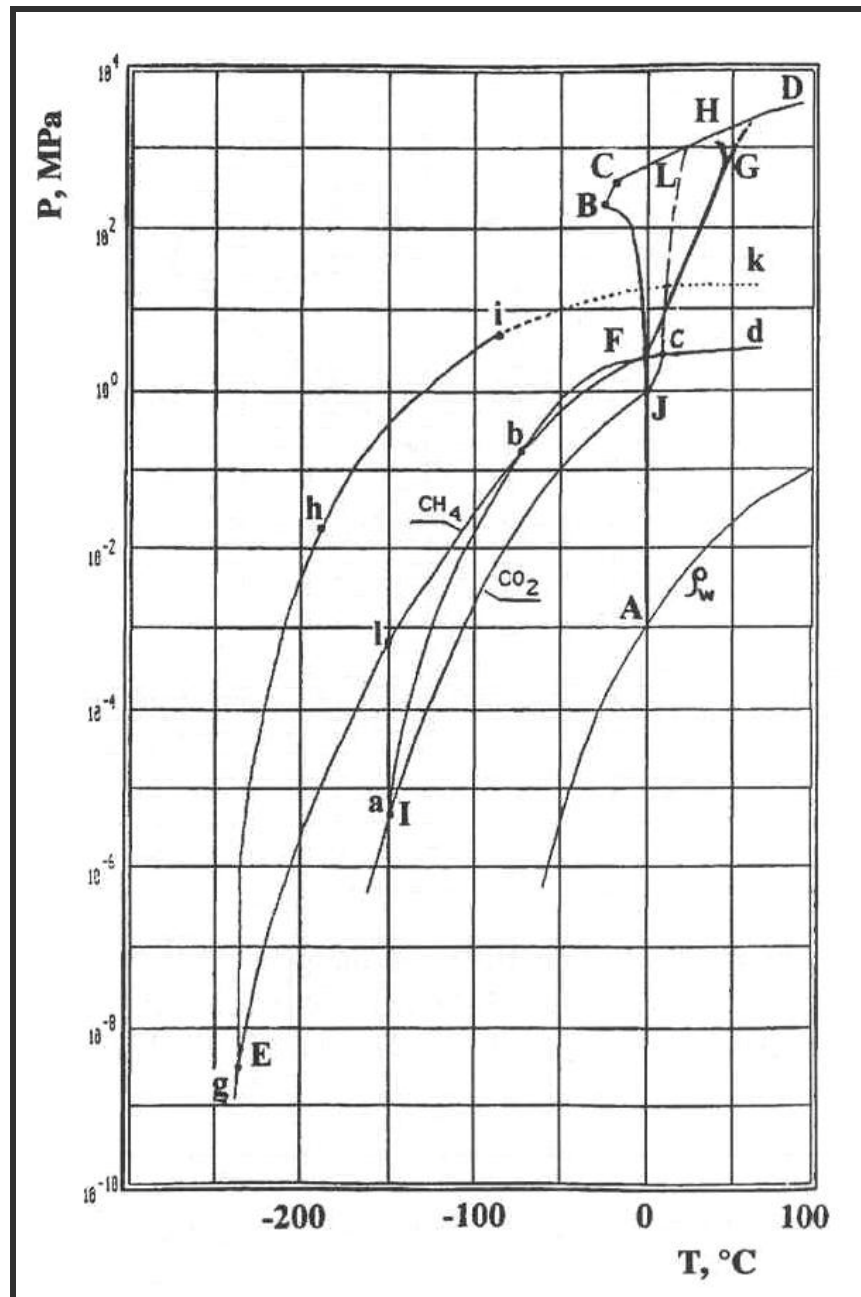


Figura 8. Condiciones de formación del hidrato de metano y de CO<sub>2</sub>.

Donde:

ABCD es la curva de la transición de fase agua-hielo;

ghik es la curva de presión de vapor del metano (CH<sub>4</sub>);

abcd es la curva de presión de vapor del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>);

glbFGH es la curva de equilibrio P-T del hidrato de metano;  
aJcL es la curva de equilibrio P-T del hidrato de dióxido de carbono;  
 $p_w$  es la curva de presión de vapor del agua.

Debido a las condiciones de nuestro planeta, los hidratos de gases de hidrocarburos principalmente metano a presiones que van desde 1-2 hasta 50 MPa y en el rango de temperaturas desde 264 hasta 300 °K son de real interés para su estudio.

Más allá de estas temperaturas las acumulaciones de hidratos son insignificantes en recursos y difíciles de desarrollar.

El tamaño de una zona de formación de hidrato depende, en cada caso, de la composición del gas y contenido de sal del agua de formación siempre que las otras condiciones termodinámicas sean iguales – la más importante propiedad de los hidratos de gas es su habilidad para formarse de agua de formación sub-saturada con gas.

### **Alternativas de Producción**

Los mercados mundiales de gas cambiarán dramáticamente si los depósitos de hidratos comienzan a producir metano. Cualquiera que sea el método de producción empleado, la perforación en los taludes continentales, donde se encuentran los depósitos de hidratos de gas oceánicos es técnicamente un gran desafío.

Los métodos propuestos para la recuperación de gas de los hidratos, usualmente comprenden la disociación de la molécula de metano del hidrato de gas, in situ mediante:

- Estimulación térmica por calentamiento del yacimiento a una temperatura superior a la de formación de los hidratos, mediante la inyección de agua caliente o vapor de agua.



- Disminución de la presión del yacimiento a una presión menor a la de equilibrio de los hidratos.
- Inyección de un inhibidor en el yacimiento como el glicol o metanol para disminuir la estabilidad de los hidratos.
- Extracción mediante sistemas de minería. (minería hidráulica).

La recuperación del gas de los hidratos ha sido obstaculizada por estar el gas en una estructura cristalina sólida y por encontrarse disperso en ambientes hostiles, como son las regiones árticas en tierra o en mares profundos.

Los métodos alternativos principales usados en las investigaciones son la inyección de vapor de agua o agua caliente y la despresurización. Actualmente despresurizar la capa de hidrato es considerado como el método más prometedor de producción de gas en gran escala de los hidratos de gas.

La alternativa de producción de metano de los hidratos de gas por despresurización requiere que los depósitos existan en un entorno geológico adecuado, donde existan depósitos de gas libre convencional atrapados por los hidratos de gas. Esto implica que debe existir un yacimiento poroso y permeable cuyo sello esté formado por los hidratos de gas y además debe haber una fuente generadora de metano. Las posibles fuentes generadoras pueden ser el metano migrado de estratos sedimentarios más profundos o de una grieta volcánica. El metano de una fuente más profunda es probablemente de origen termogénico, como se infiere de los estudios geoquímicos de los hidrocarburos recuperados en los testigos recuperados costafuera de la península de Taitao, al Sur de la República de Chile. La producción de metano se iniciaría en este depósito de gas libre. A medida que el metano libre convencional es removido, los hidratos de gas del sello de la trampa comenzarán a descomponerse, proporcionando más metano explotable. El método de estimulación térmica mediante inyección de vapor de agua o agua caliente, ha sido desarrollado para evaluar la producción de gas de hidratos en las regiones árticas. Este método

que se ha investigado en Japón y regiones árticas, ha mostrado que el gas de los hidratos puede ser recuperable técnicamente en volúmenes adecuados.

Otro método que se ha investigado es la extracción directa de hidratos formados en el fango del fondo marino, mediante equipos de minería para ser procesados posteriormente, en una planta productora de metano. Los hidratos extraídos son inestables y deben ser transportados en estanques herméticos refrigerados a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para evitar su disociación.

### **Los Hidratos de Gas como nueva fuente de energía**

Sobre la civilización industrial gravita una amenaza de dimensiones impredecibles. Especialistas de todo el mundo señalan que la era del petróleo toca a su fin. Para los más pesimistas, bastará un par de décadas para que el mundo se detenga, literalmente, por falta de gasolina. Para los más optimistas, cada vez menos, nuevos hallazgos, junto al aprovechamiento más eficaz de los yacimientos, podrían alargar su vida hasta los albores del siglo XXII. Pero las reservas acabarán por agotarse y sólo el hallazgo de nuevos combustibles o nuevos modelos energéticos preservarán un mundo energéticamente sediento. Los hidratos de gas, todavía pobremente conocidos por la comunidad científica, podrían ser la mejor y más duradera alternativa. **¿Por qué los hidratos de gas?** Simplemente porque constituyen la mayor reserva de metano que existe en el planeta. Y los hay en una cantidad tal que doblan literalmente las reservas conocidas de petróleo, carbón y gas natural juntos. Solo que, hoy por hoy, su acceso es extraordinariamente complicado y nadie ha diseñado un método suficientemente eficaz para obtener de ellos la energía deseada.

Desde el punto de vista de las perspectivas geológicas, los hidratos de gas constituyen un importante rasgo de la geosfera poco profunda. Si las actuales estimaciones de recursos de hidratos de gas son correctas, éstos contienen mayor potencial de energía de combustibles fósiles que el existente en los depósitos

convencionales de petróleo, gas natural y carbón, juntos. Hay una incertidumbre respecto a qué porción de esta fuente energética puede ser realmente explotable, debido a falta de tecnología para la recuperación de metano. Sin embargo, los notables avances tecnológicos alcanzados en los últimos años de la década de 1990, por la industria petrolera mundial en el desarrollo y explotación de yacimientos de petróleo y gas en aguas profundas, podrán ser aplicados a la exploración y desarrollo de los depósitos de hidratos de gas, en el próximo decenio.

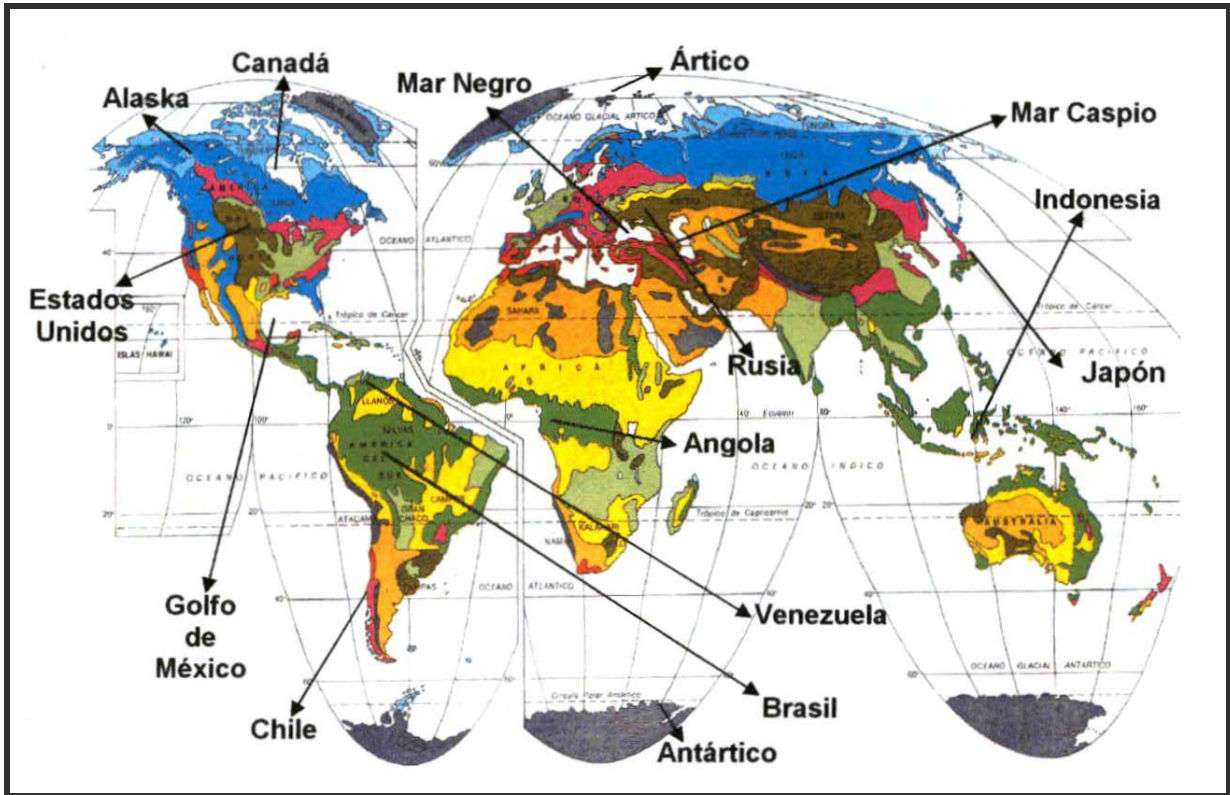
Debido a que el metano es obtenido y liberado por desestabilización de los hidratos de gas, por variaciones del régimen de presión y temperatura, es posible el escape del metano a la atmósfera. Por ser el metano un gas de efecto invernadero, su expulsión de los hidratos de gas, puede tener una importante influencia en los cambios climáticos globales. Además, en algunos sectores de las plataformas continentales, el escape brusco e incontrolado del metano de los hidratos puede producir deslizamientos, derrumbes y avalanchas submarinas en el talud continental, con gran riesgo para la navegación e instalaciones costeras.

No obstante, el hipotético agotamiento cercano del petróleo en el mundo hace que la comunidad petrolera internacional dirija con gran interés sus miradas esperanzadoras hacia los hidratos de gas, como potencial fuente alterna de energía.

### **Reservas Mundiales y Estimación Internacional de los Hidratos de Gas como Recurso Energético**

Los hidratos de gas existen en el mundo en numerosos ambientes, desde el Ártico al Antártico. (Figura 9, Ref 6). En tierra, en las regiones “permafrost” (donde la temperatura de congelación existe permanentemente) de Alaska, Norte de Canadá y Siberia, los hidratos de gas se encuentran ampliamente distribuidos en la plataforma continental externa, en sedimentos del fondo, subsuelo marino del talud y elevación continental, estabilizados in situ. En este último ambiente se forman por las

condiciones de alta presión hidrostática (50 a 100 atmósferas), bajas temperaturas de fondo y una adecuada concentración de gas.



**Figura 9. Ubicación de los Yacimientos de Hidratos de Gas en el Mundo.**

Las investigaciones marinas que está realizando el “Ocean Drilling Program” en cooperación con la “National Science Foundation”, con las “Joint Oceanographic Institutions” y los estudios de evaluación del Servicio Geológico de Estados Unidos (U.S.G.S) y el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) proporcionan una valiosa información de la presencia de depósitos de hidratos de gas en muchos lugares de la Tierra.

El Servicio Geológico de Japón, basado en los estudios realizados en 1993, ha estimado los recursos de hidratos de metano “in situ”, en la plataforma continental de

ese país, en aproximadamente 6 trillones de metros cúbicos. Dicha cifra representa alrededor de 100 veces, el consumo doméstico total de gas natural de Japón en 1992.

El gobierno de India, por su parte, ha iniciado un ambicioso proyecto de hidratos de gas natural, entre Madrás y Calcuta y en el Mar de Andamán (Archipiélago del Golfo de Bengala, en el Océano Indico, al Sur de Birmania), entre India y Birmania.

En Chile, se demostró la existencia de depósitos de hidratos de gas con contenido de metano y etano en el talud de la plataforma continental en el área costafuera de la península de Taitao.

### **Hidratos en Venezuela**

En nuestro país hasta donde tenemos conocimiento, de esta fuente de energía no se han realizado estudios para determinar sitios con vocación para la presencia de hidratos de gas y la consecuente cuantificación de estos recursos.

En el INTEVEP se han realizado investigaciones dirigidas a nivel de transporte y almacenaje de gas natural como una opción para asegurar el desarrollo comercial de los campos costafuera, aprovechando las propiedades volumétricas de los hidratos.

Recientemente una noticia de prensa informó que PDVSA Gas en la búsqueda de nuevas fuentes de gas costafuera va a realizar trabajos de exploración para determinar la existencia de hidratos de metano en el espacio marítimo venezolano.

Publicaciones de importancia a nivel mundial han mostrado imágenes satelitales de evidencias de hidratos de gas en Venezuela uno en el talud continental al Sur de la Isla de Margarita y otro entre La Orchila y tierra firme.

Habrá que efectuar investigaciones más profundas, como el método BSR (Bottom-Simulating Reflection) o de reflexiones sísmicas anormales; o extraer muestras del subsuelo para su análisis y cuantificación.

Estas informaciones deben impulsar el interés por esta fuente alterna de energía como posible recurso energético del futuro de Venezuela. Sin embargo, todavía deben resolverse muchas incertidumbres geológicas y varios problemas técnico-económicos para que se pueda considerar como una opción de fuente abastecedora de metano.

## **Conclusiones**

- Los hidratos de gas representan un enorme potencial energético.
- Las reservas de energía (metano) en los yacimientos de hidratos de gas doblan literalmente las reservas mundiales conocidas de petróleo, carbón y gas natural, juntos.
- La explotación de los yacimientos de hidratos de gas encierra un reto tecnológico y complejo aún no resuelto.

## **Recomendaciones**

- Realizar investigaciones sobre los hidratos de gas como futura fuente de energía en Venezuela.
- Tomar las previsiones necesarias para evitar que los hidratos de gas interfieran con la exploración y desarrollo costafuera de Venezuela.

## **Referencias**

1. Makogon, Y.F., "Hydrates of Hydrocarbons", PennWell Publishing Co., Tulsa Oklahoma, 1997, pp. 482.

2. Group Omaryaghi., “Methane Hydrates”.
3. Gas hydrates and their prevention”.
4. Poettmann, F.H., Sloan, E.D., Mann, S.L., McClure, L.M., “Vapor-Solid Equilibrium Ratios for Structure I and II Natural Gas Hydrates” Proceedings 68<sup>th</sup> Annual GPA Convention, March 13-14, San Antonio Texas, 1989, 60-74.
5. Ponce, V. Elio., “Prevención de la Formación de Hidratos de Gas en Gasoductos”, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Octubre, Caracas, 2002, 132p.
6. Alvarado de L. José., Dacosta A. Oscar., “Efectos de los Hidratos de Gas en la Producción de Condensado y Gas”, Trabajo de Grado, Instituto Universitario De Nuevas Profesiones, Diciembre, Caracas, 2003.
7. Clathrates: Little Known components of the global carbon cycle E.Thomas.
8. Natural Gas Hydrates / A Guide for Engineers John Carroll
9. Gas Hydrates Geological perspective and global change Rev. Geophysics, 31,173-187 (1993).
10. Burning Ice / Discovery Channel
11. Natural Gas Hydrates  
S.Dutch Natural and Gas Applied Sciences University of Wisconsin