



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Potencial de Explotación de Hidratos de Metano

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Oscar Ulises Medina Doria

DIRECTOR DE TESIS

M.I. José Esteban Barrios Bonilla



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

- **A mis padres**

Por su constante apoyo a lo largo de toda mi etapa universitaria a pesar de las enormes adversidades.

- **A mis profesores**

Por su gran ayuda y dedicación al transmitirme sus conocimientos. Y en especial al profesor Juan Carlos Cruz Ocampo, por sus valiosas observaciones durante el desarrollo del presente trabajo.

- **A mis amistades**

Por hacer mi camino más agradable.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	5
Objetivo General.....	7
Objetivos Particulares	7
CAPÍTULO 1. Antecedentes y conceptos fundamentales	8
1.1 Definición de hidrato de metano	9
1.1.1 Definición de gas natural.....	10
1.2 Origen de los hidratos de metano.....	10
1.2.1 Hidratos de metano en la naturaleza	11
1.2.1.1 Origen del gas natural en los hidratos naturales.....	11
1.3 Importancia de los hidratos de metano y sus ventajas	11
1.4 Presencia de los hidratos de metano	12
1.5 Mercado internacional del gas natural	14
1.5.1 Consumo y producción mundial en 2016.....	14
1.5.1 Total de reservas mundiales probadas hasta el 2016	14
1.5.2 Comercio mundial en 2016	17
1.6 Mercado del gas natural en México.....	17
CAPÍTULO 2 Nuevos desarrollos y posibles aplicaciones futuras de los hidratos de metano.....	22
2.1 El proyecto “Green Liq” de Siemens	22
2.2 Separación de hidrógeno del amoníaco sintético	22
2.3 Aplicación en almacenamiento de gas natural y su transporte.....	23
2.4 Combustible para el transporte	23
2.4.1 Combustibles alternos para motores de combustión interna	24
2.5 Aplicación en celdas de combustible	24
2.5.1 Materiales dopados con calcio para ánodo de celdas de combustible de óxido sólido que funcionan con metano	25
2.5.2 Desarrollo de ánodos para la oxidación directa de metano en celdas de combustible de óxido sólido.....	26
2.5.3 Celdas de combustible de óxido sólido de metano directo basadas en la oxidación parcial catalítica que permiten una tolerancia completa al coque de ánodos a base de Ni	26
CAPÍTULO 3. Características de los hidratos de metano	28
3.1 Propiedades químicas	28
3.2 Propiedades físicas.....	30
3.3 Condiciones de estabilidad	35

3.3.1 Condiciones de estabilidad para cada tipo de ambiente.....	35
CAPÍTULO 4. Técnicas de recuperación de gas a partir de hidratos	38
4.1 Despresurización.....	39
4.2 Estimulación térmica.....	41
4.3.1 Estimulación térmica por inyección de agua.....	41
4.3.2 Calentamiento electromagnético: Un enfoque alternativo.....	42
4.3 Inyección de inhibidor químico	42
4.4 Intercambio de CO ₂ -CH ₄	43
4.5 Combinación de enfoques	44
4.6 Pruebas de campo.....	44
4.6.1 Campo de gas Messoyakha, Rusia.....	45
4.6.2 Pozo Mount Elbert, Alaska	45
4.6.3 Sitio de prueba Mallik, Canadá.....	45
4.6.4 Pruebas del campo Ignik Sikumi, Alaska.....	46
4.6.5 Fosa de Nankai MH-21, Japón	47
4.7 Resumen acerca de las pruebas de campo	47
CAPÍTULO 5. IMPACTO AMBIENTAL Y ECONÓMICO DEBIDO A LA EXPLOTACIÓN DE LOS HIDRATOS DE METANO	48
5.1 Retos ambientales asociados a la producción de gas a partir de hidratos	48
5.2 El Acuerdo de París	50
5.3 Análisis económico.....	50
5.3.1 Bonos de carbono	51
CONCLUSIONES.....	53
GLOSARIO	54
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA	55

INTRODUCCIÓN

A medida que la población mundial crece, aumenta consigo la demanda energética requerida para satisfacer sus necesidades, es por esto que se buscan constantemente nuevas formas de aprovechar el medio ambiente, los recursos energéticos ya disponibles y también de encontrar nuevas fuentes, para no duplicar recursos. Como resultado de investigaciones llevadas a cabo alrededor del mundo, se han realizado diversas pruebas de campo respecto a la producción de energía a partir de hidratos de metano y sus resultados revelaron esa posibilidad.

Los hidratos de metano son una combinación especial de agua y principalmente metano con aspecto de hielo que se forman al unirse dichas sustancias bajo ciertas condiciones de temperatura baja y presión alta. Dicha combinación se puede formar ya sea en la naturaleza, como sucede en el fondo del mar o bien, artificialmente, como sucede durante la extracción de hidrocarburos (la cual se dificulta a causa de ellos). En el presente trabajo se le dará prioridad a la formación natural de estos.

Los hidratos de metano representan una fuente de energía alterna con presencia mundial aprovechable en cierta medida, porque es más barato obtener el gas natural.

Respecto a la aplicación anterior, la mayoría de los métodos de explotación consisten en modificar sus condiciones de presión y temperatura que los mantienen estables, siendo los tres principales: despresurización, inyección térmica e inyección de inhibidor químico; sin embargo, utilizar uno solo es poco eficiente por lo cual se emplea una combinación de métodos. Por otro lado, existe cierta complejidad asociada ya que los hidratos son un combustible que de manera natural se encuentran en forma sólida.

Cuando se convierte el gas metano en hidratos se puede facilitar enormemente su transporte y almacenamiento, ya que el hielo ocupa menos espacio cuando se le mantiene a condiciones estables. A su vez, se sabe que los hidratos de metano pueden formar tres tipos de estructuras cristalinas dependiendo de su contenido. Otra característica importante es su alto poder calorífico, el cual supera al de algunos de los combustibles más comunes (véase capítulo 3).

Ciertos estudios han revelado que México posee un cierto potencial de origen natural en el Golfo de México. Aunque si bien se ha comprobado su existencia, no se han realizado ensayos para producirlos; mientras que en Rusia se produce gas a partir de hidratos de metano desde finales de la década de los 60.

Asimismo se sabe que el gas metano es un potente contaminante atmosférico, por lo que su emisión y quema conllevan un grave impacto ambiental el cual debe considerarse durante su explotación. Dentro de las técnicas aplicadas para la explotación de hidrocarburos, la fracturación hidráulica o “fracking” es otra técnica empleada para la extracción de gas natural, aunque también puede ser usada para extraer aceites. Utiliza sustancias que son potencialmente dañinas para la salud y el medio ambiente. En Europa es una técnica prohibida en Francia y en Bulgaria, y se han aprobado moratorias en Alemania, Países Bajos e Irlanda del Norte (Oil & Gas Magazine 2016).

Así pues, se han firmado ciertos acuerdos entre diversos países alrededor del mundo para combatir el cambio climático, el más reciente fue el Acuerdo de París en 2015.

Actualmente se están desarrollando alrededor del mundo nuevas formas de aprovechar los hidratos de metano (como sucede en Japón) y una de las más recientes, consiste en la obtención de hidrógeno a partir de estos.

Objetivo General

Presentar la importancia de los hidratos de metano como una fuente alterna de energía, con sus principales características y su principal tendencia de aplicación.

Objetivos Particulares

- Presentar las ventajas de los hidratos de metano sobre otros combustibles fósiles.
- Mostrar la aplicación en celdas de combustible.
- Plantear la posibilidad de obtener hidrógeno a partir de los hidratos.
- Exponer la aplicación como combustible para el transporte.
- Dar a conocer un ejemplo comercialmente exitoso acerca de la explotación de los hidratos de metano.
- Exteriorizar el impacto ambiental y económico respecto a su explotación.

CAPÍTULO 1. Antecedentes y conceptos fundamentales

Se espera que la demanda energética mundial aumente considerablemente en las décadas próximas debido al crecimiento de la población humana. En el Caso de Referencia de la Perspectiva Energética Internacional del 2013 del United States Department of Energy (en adelante US DOE), se ha proyectado que el consumo global de energía se elevará en un 56%, de 552.9 cuatrillones de kJ en 2010 a 865.1 cuatrillones de kJ en 2040 [1]. Los principales contribuyentes a este aumento de la demanda provienen de economías en desarrollo que no pertenecen a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), lideradas por China e India, donde se proyecta que la demanda aumentará en un 112% de 2010 a 2040 [1].

Aunque con el paso del tiempo se espera lograr un mayor aprovechamiento energético a partir de las fuentes renovables y nucleares, la cantidad generada podría resultar aún insuficiente para satisfacer las crecientes demandas de energía. Se estima que más del 76% de la energía provendrá de fuentes basadas en carbono (gas, aceite y carbón mineral) en 2040 a pesar del crecimiento en otras fuentes renovables [2]. Entre estas tres fuentes de energía basadas en carbono, el gas natural está a punto de aumentar a la tasa más alta (1.7% por año) en comparación con las otras fuentes de energía de origen fósil (0.9% por año para el combustible líquido y 1.3% por año para el carbón mineral) [1, 3].

Igualmente se espera que Asia se mantenga como el principal precursor de emisiones de CO₂ en los años siguientes, debido a la mayor demanda energética [1,4]. Siguiendo dicha tendencia, se espera que las preocupaciones respecto a las emisiones de CO₂ y el cambio climático crezcan y tomen un papel central en las décadas próximas. Dado que el gas natural genera la menor cantidad de CO₂ por unidad de energía en comparación con los otros combustibles fósiles [5], remplazar el carbón mineral con el gas natural como fuente de energía primaria se convertirá en una posible medida de mitigación para reducir las emisiones de CO₂ en un futuro previsible.

Casi el 80% de la demanda global de gas natural se cubre mediante fuentes convencionales junto con fuentes no convencionales, donde las últimas cobran importancia en los últimos años [6]. Las proyecciones de desarrollos a futuro indican que una porción significativa del gas natural será suministrado por fuentes no convencionales, como el gas lutita (véase glosario). Las estimaciones de las reservas técnicamente recuperables convencionales y no convencionales son bastante optimistas, una estimación del 2011 de la Agencia Internacional de Energía (AIE) indicó que los recursos globalmente recuperables eran suficientes para 250 años siguiendo la tasa de consumo actual. Sin embargo, sigue permaneciendo un grado enorme de incertidumbre con respecto a la exactitud de tales cifras. Por ejemplo, la United States Energy Information Administration (US EIA por sus siglas en inglés) redujo su estimación de las reservas técnicamente recuperables de gas de lutita en los Estados Unidos de 23,418,000,000 m³ en 2011 a 13,648,720,000 m³ en 2012 [7]. Los hidratos de metano son fuentes de gas natural que se han mantenido estables durante millones de años, los cuales se han encontrado de forma natural desde la década de los 60 [8-10].

El gas natural ha sido identificado como un candidato fuerte como recurso energético. A su vez, la distribución de los hidratos de metano es uniforme alrededor del mundo [11]. Lo anterior ha despertado el interés de diversos grupos de investigación alrededor del mundo, entre los cuales destacan los países de EU, China y Japón.

1.1 Definición de hidrato de metano

“Hidrato de gas” es un término común para una sustancia sólida que se forma mediante la combinación de distintos gases y agua. Los hidratos de metano son técnicamente compuestos de “clatrato”; sustancias únicas, en las cuales las moléculas de un material “anfitrión” forman una red sólida abierta que encierra, sin un enlace químico directo, moléculas de tamaño adecuado de un material “huésped” [12].

En la naturaleza, el anfitrión más común es el agua y el huésped más común es el metano, de ahí el término más común “hidrato de metano”, aunque pueden estar presentes otras moléculas huésped [12]. Estos compuestos que contienen hidrocarburos, tienen aspecto de hielo como se muestra en la Fig. 1.1.



Fig. 1.1 Tomada y modificada de Boswell R., Yamamoto K., Lee Sung-Rock, Collett T., Kumar P. & Dallimore S., Chapter 8 - Methane Hydrates, Future Energy, Second Edition, 2014.

En el presente trabajo se usarán los términos “hidratos de gas” e “hidrato de metano” de manera indistinta. Cabe aclarar que en México el gas natural y metano son sustancias distintas, como se verá a continuación en las especificaciones del gas natural.

1.1.1 Definición de gas natural

De acuerdo con la NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2010, Especificaciones del gas natural, el gas natural es una mezcla de hidrocarburos y otros componentes compuesta primordialmente por metano. El gas natural que se inyecte en los sistemas de transporte, almacenamiento y distribución y el que sea entregado por los suministradores a permisionarios y usuarios debe cumplir con las especificaciones indicadas en la Tabla 1, salvo las excepciones previstas en dicha norma.

Propiedad	Unidades	Zona Sur			Resto del País
		Hasta el 31 de diciembre de 2010	Del 1 de enero de 2011 al 31 de diciembre de 2012	A partir del 1 de enero de 2013	
Metano CH ₄	% vol	NA	NA	83,00	84,00
Oxígeno (O ₂)-Max.	% vol	0,20	0,20	0,20	0,20
Bióxido de Carbono (CO ₂)-Max.	% vol	3,00	3,00	3,00	3,00
Nitrógeno (N ₂)-Max.	% vol	9,00	8,00	6,00	4,00
Nitrógeno. Variación máxima diaria	% vol	±1.5	±1.5	±1.5	±1.5
Total de inertes (CO ₂ y N ₂)-Max.	% vol	9,00	8,00	6,00	4,00
Etano-Max.	% vol	14,00	12,00	11,00	11,00
Temperatura de rocío de hidrocarburos- Max.	K (°C)	NA	271,15 (-2) ⁽¹⁾	271,15 (-2)	271,15 (-2) ⁽¹⁾
Humedad (H ₂ O)-Max.	mg/m ³	110,00	110,00	110,00	110,00
Poder calorífico superior-Min.	MJ/m ³	35,30	36,30	36,80	37,30
Poder calorífico superior-Max.	MJ/m ³	43,60	43,60	43,60	43,60
Índice Wobbe-Min.	MJ/m ³	45,20	46,20	47,30	48,20
Índice Wobbe-Max.	MJ/m ³	53,20	53,20	53,20	53,20
Índice Wobbe-Variación máxima diaria	%	±5	±5	±5	±5
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)-Max.	mg/m ³	6,00	6,00	6,00	6,00
Azufre total (S)-Max.	mg/m ³	150,00	150,00	150,00	150,00

(1) En los ductos de transporte y de distribución que reciben gas natural del SNG aplicará el límite máximo de 271,15 K (-2°C) a partir del 1 de julio de 2011.

Tabla 1 Especificaciones del gas natural, tomada y modificada de NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2010, Especificaciones del gas natural.

1.2 Origen de los hidratos de metano

Los hidratos de metano se forman bajo ciertos conjuntos de condiciones de presión alta y temperatura baja (como se verá con más detalle en el capítulo 2), fuera de los cuales sus componentes de gas y agua permanecen típicamente en fases separadas [13-16]. Dichas condiciones pueden generar hidratos tanto naturales como artificiales.

1.2.1 Hidratos de metano en la naturaleza

Los volúmenes enormes de sedimentos en el fondo del mar y las regiones polares favorecen la formación natural de hidratos. Se han encontrado en el fondo del mar pero su ubicación típica es de 100-500 m por debajo de este [17]. En las regiones de permafrost (véase glosario), los hidratos de metano pueden formarse en zonas menos profundas debido a que las temperaturas de la superficie son menores [17].

1.2.1.1 Origen del gas natural en los hidratos naturales

Existen dos principales orígenes de gases naturales a partir de hidrocarburos que forman los hidratos de metano: el biogénico y el termogénico.

- Los gases naturales biogénicos se forman a partir de microbios generadores de metano (metanógenos), dichos gases se caracterizan por su alta pureza en metano [18-20], y a su vez subproductos gaseosos que incluyen dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Todos estos pueden incorporarse como moléculas huésped [22].
- Los gases naturales termogénicos se forman a partir de la descomposición de materia orgánica de origen fósil mediante un proceso con temperaturas a partir de 50°C hasta los 200°C. Además del metano como el mayor constituyente, también hay presentes cadenas más largas de hidrocarburos como el etano y el propano en los gases termogénicos [19,21].

A pesar de que en los hidratos de metano se pueden encontrar otros gases, el metano siempre es el que se encuentra en mayor proporción.

1.3 Importancia de los hidratos de metano y sus ventajas

Para justificar el interés en los hidratos de metano dentro del presente trabajo, a continuación se presentan algunos de los motivos claves para su explotación, a saber:

- El metano es el principal componente del gas natural, como se aprecia en la Tabla 1. Por lo que se puede producir en su mayoría metano a partir de ellos, esta es la tendencia de aplicación más importante.

- Poseen un alto poder calorífico (véase capítulo 3), debido a su alto contenido en hidrógeno [23].
- El gas producido en los campos petroleros podría convertirse en hidrato de metano y trasladarse en tanques de transporte, o mezclarse con petróleo crudo refrigerado y transportarse como pasta aguada en tanques de transporte o a través de tuberías.
- El hidrato puede transportarse a través de grandes distancias cuando no se dispone de ductos.
- Cuando sea necesario el almacenamiento de gas metano, se puede convertir en hidratos y almacenarse refrigerado a presión atmosférica (como se describirá más adelante).
- El nitrógeno, dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno pueden separarse del metano mediante la formación de hidratos.
- El dióxido de carbono puede eliminarse de la atmósfera y almacenarse en forma de hidrato sólido para ser transportado y eliminado en aguas profundas.
- Se tienen documentadas ciertas acumulaciones de hidratos en el Golfo de México.
- El metano es la materia prima para producir metanol.
- Las celdas de combustible pueden trabajar con metano (véase capítulo 2) y en algunos casos las vuelven más eficientes.

En cuanto a las ventajas del metano sobre otros combustibles fósiles:

- La combustión del metano se considera la más limpia porque es un combustible gaseoso igual que el aire comburente, lo que permite la mezcla más fácilmente que otros combustibles. También porque su relación de carbono/hidrógeno es la más alta (4/1), mientras que en otros combustibles es de, por ejemplo, 6/2.
- El metano es el combustible menos nocivo, ya que en el Protocolo de Kyoto se le reconoce como el combustible fósil más amigable con el medio ambiente.
- El metano puede llegar a los usuarios finales mediante el uso de tuberías (gasoductos).

1.4 Presencia de los hidratos de metano

En el mundo los recursos potenciales de hidratos de metano se estiman de manera conservadora en 1.5×10^{16} m³. Más de 230 depósitos de hidratos de metano han sido descubiertos en todo el mundo [24]. Se han podido identificar grandes acumulaciones en zonas de alta mar en Japón, en Blake Ridge fuera de la costa oriental de EU, en la costa continental de Cascadia a las afueras de Vancouver, en la Columbia Británica, en Canadá y fuera de la costa de Nueva Zelanda [25] como se muestran en la Fig.1.2.



Fig 1.2 Ubicación de acumulaciones de hidratos recuperados y zonas inferidas alrededor del mundo, tomada de Oilfield Review, 2000.

Sólo una pequeña proporción de la evidencia de las acumulaciones de hidratos alrededor del mundo proviene del muestreo directo. La mayoría proviene de otras fuentes, tales como reflexiones sísmicas Bottom Simulating Reflector (Reflector Simulador de Fondo por sus siglas en inglés BSR), registros geofísicos de pozos, información sobre perforación de pozos y mediciones de la salinidad del agua intersticial de los sedimentos [17].

La mayoría de los hidratos de gas natural son de la estructura sI (véase capítulo 2) y se han reportado en el Golfo de México [26,29], en la Cuenca de Ullung [30], en la Fosa de Nankai [31] y en el Mar de China Meridional [32] y en varios otros lugares. Por el contrario, los depósitos de hidratos de gas natural termogénico forman la estructura del hidrato sII o sH y existen en condiciones más templadas donde el metano puro no forma hidrato. Estos últimos se han encontrado en varios lugares, incluyendo el Golfo de México [26, 33], Mar Caspio [34, 35] y el Margen de Cascadia del Norte [36].

1.5 Mercado internacional del gas natural

A los yacimientos de gas natural se les pueden encontrar en diversas zonas alrededor del mundo, como se aprecia en la Fig.1.2 y su mercado internacional a menudo tiene precios que dependen de distintos factores, como por ejemplo el incremento en el consumo.

1.5.1 Consumo y producción mundial en 2016

Durante 66 años British Petroleum Statistical Review of World Energy (en adelante BP Statistical Review of World Energy) ha proporcionado datos de alta calidad sobre los mercados mundiales de energía, que son objetivos y coherentes a nivel global [122]. Es una de las más respetadas publicaciones en el ámbito de la economía energética, utilizada como referencia por los medios de comunicación, instituciones académicas, gobiernos del mundo y compañías energéticas. En el presente trabajo también se tomará como referencia.

De acuerdo con BP Statistical Review of World Energy June 2016 el consumo mundial de gas natural creció en 63 billones americanos* de metros cúbicos (bmc) o 1.5% respecto al 2015, más lento que el promedio de 10 años de 2.3%.

El consumo de gas de la UE aumentó bruscamente en 30 bmc, o el 7.1%, el crecimiento más rápido desde 2010. Rusia registró la mayor caída en el consumo de cualquier país (-12 bmc). La producción global de gas natural aumentó en sólo 21 bmc, o 0.3%. La disminución de la producción en América del Norte (-21 bmc) compensó parcialmente el fuerte crecimiento de Australia (19 bmc) e Irán (13 bmc).

1.5.1 Total de reservas mundiales probadas hasta el 2016

A continuación se muestran las reservas mundiales probadas de gas natural, su distribución y la cantidad de producción y consumo por región en la Tabla 2, Fig. 1.3 y Fig. 1.4, respectivamente.

*1 billón americano equivale a 1×10^9 , esto es, mil millones.

Total de reservas probadas de gas natural

	Al final del 2016		
	Billones** de metros cúbicos	Parte del total	Proporción R/P
EU	8.7	4.7%	11.6
Canadá	2.2	1.2%	14.3
México	0.2	0.1%	5.2
Total de Norteamérica	11.1	6.0%	11.7
Argentina	0.4	0.2%	9.2
Bolivia	0.3	0.2%	14.2
Brasil	0.4	0.2%	15.8
Colombia	0.1	0.1%	11.9
Perú	0.4	0.2%	28.5
Trinidad y Tobago	0.3	0.2%	8.7
Venezuela	5.7	3.1%	166.3
Otros países de Sudamérica y Centroamérica	0.1	*	26.7
Total de Sudamérica y Centroamérica	7.6	4.1%	42.9
Azerbaiyán	1.1	0.6%	65.8
Dinamarca	†	*	2.9
Alemania	†	*	5.3
Italia	†	*	6.6
Kazakstán	1.0	0.5%	48.3
Países Bajos	0.7	0.4%	17.4
Noruega	1.8	0.9%	15.1
Polonia	0.1	*	23.0
Rumania	0.1	0.1%	12.0
Federación rusa	32.3	17.3%	55.7
Turkmenistán	17.5	9.4%	261.7
Ucrania	0.6	0.3%	33.2
Reino Unido	0.2	0.1%	5.0
Uzbekistán	1.1	0.6%	17.3
Otros	0.2	0.1%	23.2
Total de Europa & Eurasia	56.7	30.4%	56.3
Bahréin	0.2	0.1%	10.5
Irán	33.5	18.0%	165.5
Iraq	3.7	2.0%	*
Israel	0.2	0.1%	16.8
Kuwait	1.8	1.0%	104.2
Omán	0.7	0.4%	19.9
Qatar	24.3	13.0%	134.1
Arabia Saudita	8.4	4.5%	77.0
Siria	0.3	0.2%	79.1
Emiratos Árabes Unidos	6.1	3.3%	98.5
Yemen	0.3	0.1%	365.8
Otros	†	*	52.6
Total del Medio Oriente	79.4	42.5%	124.5
Algeria	4.5	2.4%	49.3
Egipto	1.8	1.0%	44.1
Libia	1.5	0.8%	149.2
Nigeria	5.3	2.8%	117.7
Otros	1.1	0.6%	54.9
Total de África	14.3	7.6%	68.4
Australia	3.5	1.9%	38.1
Bangladesh	0.2	0.1%	7.5
Brunei	0.3	0.1%	24.6
China	5.4	2.9%	38.8
India	1.2	0.7%	44.4
Indonesia	2.9	1.5%	41.1
Malasia	1.2	0.6%	15.8
Myanmar	1.2	0.6%	63.0
Paquistán	0.5	0.2%	10.9
Papua Nueva Guinea	0.2	0.1%	20.1
Tailandia	0.2	0.1%	5.4
Vietnam	0.6	0.3%	57.6
Otros	0.3	0.1%	13.7
Total de Asia del pacífico	17.5	9.4%	30.2
Total del mundo	186.6	100.0%	52.5

** 1 billón (a secas) equivale a 1×10^{12}

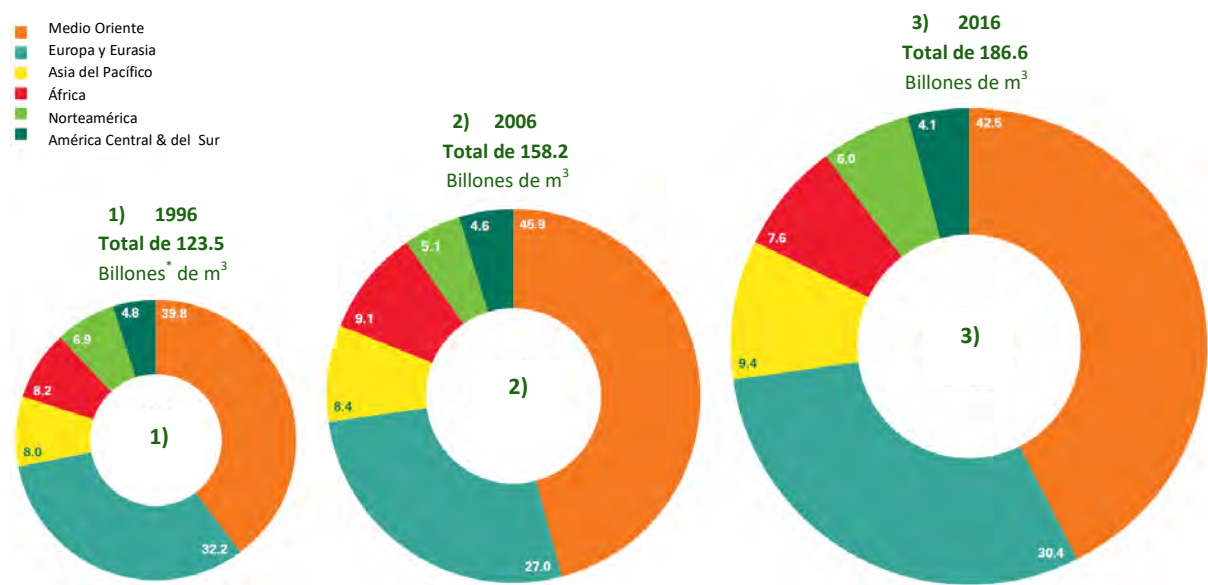
*Menos del 0.05%

†Menos del 0.05

Proporción de reservas a producción (R/P)

Tabla 2 Reservas de gas natural probadas totales, tomada y modificada de BP Statistical Review of World Energy 2017.

Distribución de reservas probadas en 1996, 2006 y 2016
Porcentaje



*1 billón (a secas) equivale a 1 x10¹²

Fig. 1.3 Distribución global de reservas de gas natural por región, tomada y modificada de BP Statistical Review of World Energy 2017.

Gas natural: Producción por región
Billones americanos de metros cúbicos

Gas natural: Consumo por región
Billones americanos de metros cúbicos

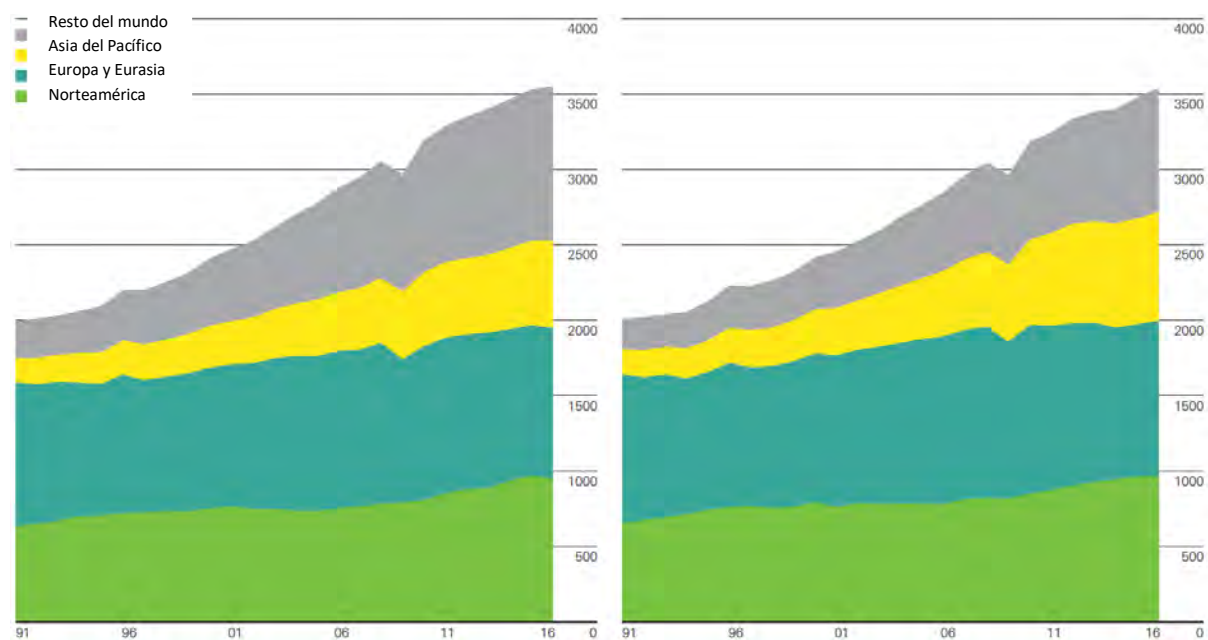


Fig. 1.4 Producción y consumo de gas natural por región, tomada y modificada de BP Statistical Review of World Energy 2017.

1.5.2 Comercio mundial en 2016

Tomando de nuevo como referencia a BP Statistical review of World Energy June 2017, el comercio mundial de gas en 2016 creció un 4.8% respecto al año anterior, apoyado por un crecimiento del 6.2% en las importaciones/exportaciones de GNL. La mayor parte del crecimiento neto en las exportaciones de GNL provino de Australia (19 bmc de 21). Las exportaciones estadounidenses de GNL aumentaron de 0.7 bmc en 2015 a 4.4 bmc en 2016. Los flujos de exportaciones e importaciones a nivel mundial aparecen en la Fig. 1.5.

Principales movimientos comerciales 2016

Flujos de exportaciones e importaciones a nivel mundial (Billones americanos de metros cúbicos)

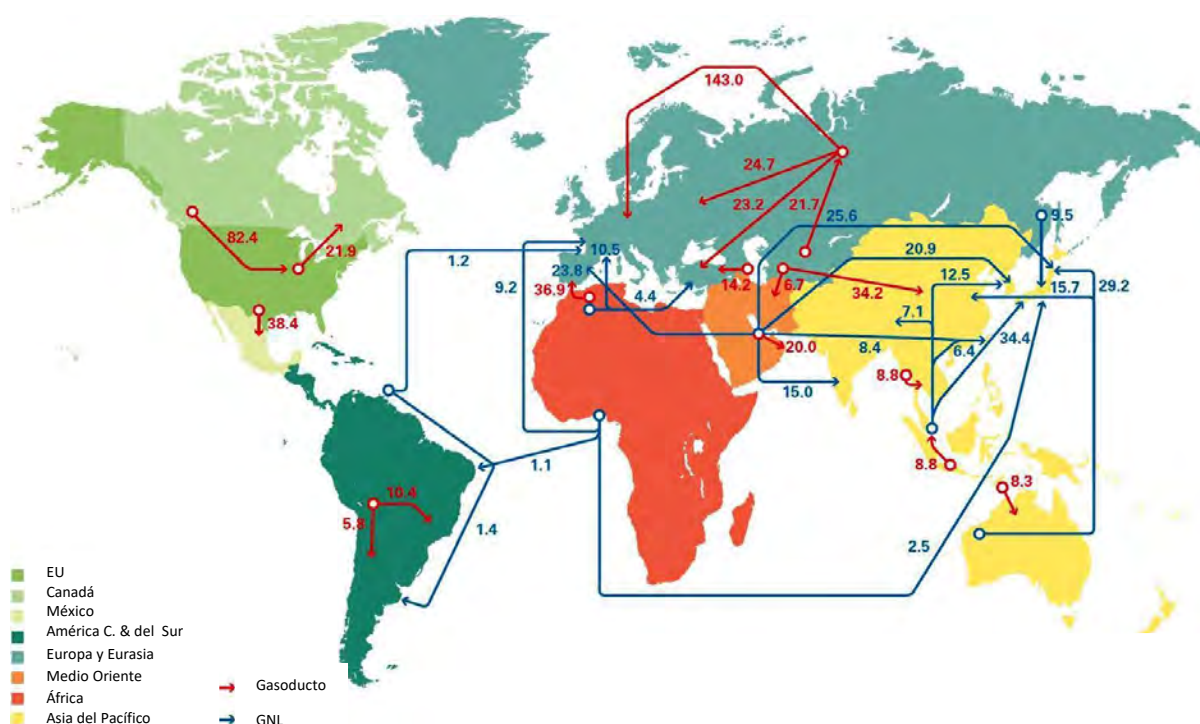


Fig. 1.5 Flujos de exportaciones e importaciones a nivel mundial, tomada y modificada de BP Statistical Review of World Energy 2017.

1.6 Mercado del gas natural en México

México es un país que posee una atractiva cantidad de recursos energéticos de origen fósil, es por esto que gran parte de su economía depende fuertemente del aprovechamiento de estos. A continuación se muestran en la Tabla 3 algunas estadísticas operativas seleccionadas de PEMEX del año 2016, que incluyen la producción de gas (Fig. 1.6), el volumen de ventas internas de gas (Fig. 1.7) y su valor comercial (Fig. 1.8).

Tabla 3 Algunas estadísticas operativas de PEMEX en 2016. Tomada y modificada del Anuario Estadístico de PEMEX 2016.

	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	Variación 2016/2015 (%)
Producción y proceso												
Hidrocarburos totales (Mbpced)	4,434	4,392	3,965	3,776	3,793	3,722	3,697	3,653	3,538	3,269	3,037	-7.1
Petróleo crudo	3,256	3,078	2,792	2,601	2,577	2,553	2,548	2,522	2,429	2,267	2,154	-5.0
Gas natural (MMpcd)	5,356	6,058	6,919	7,031	7,020	6,594	6,385	6,370	6,532	6,401	5,792	-9.5
Condensados y líquidos del gas	427	395	366	370	377	384	365	360	359	324	305	-6.0
Proceso de gas natural (MMpcd)	4,153	4,283	4,240	4,436	4,472	4,527	4,382	4,404	4,343	4,073	3,672	-9.9
Proceso de petróleo crudo en refinerías	1,284	1,270	1,261	1,295	1,184	1,167	1,199	1,224	1,155	1,065	933	-12.3
Gas seco de plantas ^a	3,445	3,546	3,461	3,572	3,618	3,692	3,628	3,693	3,640	3,398	3,047	-10.3
Petrolíferos y gas licuado ^b	1,546	1,512	1,491	1,525	1,416	1,379	1,405	1,457	1,385	1,267	1,119	-11.7
Petroquímicos (Mt) ^c	14,505	14,584	14,414	14,526	15,655	15,125	13,475	13,992	14,057	12,585	11,291	-10.3
Ventas internas												
Volumen												
Petrolíferos y gas licuado	1,762	1,616	1,827	1,771	1,762	1,787	1,841	1,785	1,709	1,704	1,647	-3.4
Gas licuado ^d	305	300	291	281	288	285	286	283	281	277	201	-27.7
Gasolinas automotrices	718	760	792	792	802	799	803	787	776	793	823	3.8
Turbosina	61	68	65	55	56	58	59	62	67	71	78	7.7
Diesel	345	358	382	359	371	384	401	392	389	385	387	0.6
Combustóleo	264	257	220	209	185	201	214	189	122	112	103	-8.2
Otros ^e	69	72	77	76	81	63	78	72	74	67	57	-14.0
Gas natural (MMpcd)	2,952	3,064	3,086	3,119	3,255	3,383	3,388	3,463	3,451	3,247	3,347	3.1
Petroquímicos (Mt) ^{d, e}	3,845	4,010	4,154	4,032	4,187	4,251	4,188	3,962	4,134	3,775	4,001	6.0
Valor (MM\$)												
Petrolíferos y gas licuado	433,793	473,833	543,175	513,035	584,666	679,684	779,322	813,453	830,570	660,456	576,857	-12.7
Gas licuado ^d	52,706	54,456	55,972	49,461	53,388	57,981	64,966	71,729	78,259	78,194	50,180	-35.8
Gasolinas automotrices	221,697	247,338	285,981	258,488	295,109	328,457	368,673	404,474	428,011	355,820	336,018	-5.6
Turbosina	18,897	23,369	31,936	18,321	22,935	31,500	36,337	35,418	36,449	27,077	28,945	6.9
Diesel	88,374	96,920	111,425	121,521	144,010	166,241	193,723	211,471	225,702	162,727	136,793	-15.9
Combustóleo	43,299	42,396	61,670	51,908	56,767	80,265	99,840	78,002	46,838	25,906	16,436	-36.6
Otros ^e	8,820	9,353	16,191	13,336	12,459	15,179	15,784	12,359	15,310	10,732	8,485	-20.9
Gas natural	75,299	78,644	105,436	58,102	67,141	64,466	50,233	68,129	78,686	53,037	67,536	27.3
Petroquímicos (Mt) ^{d, e}	24,430	25,708	32,939	23,739	31,791	37,662	36,988	34,809	38,014	31,727	28,901	-8.9

a. No incluye etano inyectado a ductos de gas seco.

b. Incluye el gas licuado de complejos procesadores de gas, refinerías y de PEP así como gasolinas del Complejo Petroquímico Cangrejera.

c. A partir del 1 de agosto de 2015 incluye los petroquímicos de Pemex Etileno y Pemex Fertilizantes y a partir del 1 de noviembre de 2015 los de Pemex Transformación Industrial. Los datos de fechas anteriores corresponden a Pemex-Petroquímica; Pemex-Gas y Petroquímica Básica y Pemex-Refinación.

d. No incluye gasnafta (petrolífero).

e. Incluye solventes, propano y mezcla de pentanos.

f. Incluye naftas y condensados.

g. Mezcla.

Nota. La producción de hidrocarburos líquidos es la suma del petróleo crudo con los condensados y líquidos provenientes del gas natural.

Fig. 1.6 Producción y proceso en miles de barriles diarios (Mbd), salvo se indique algo distinto.

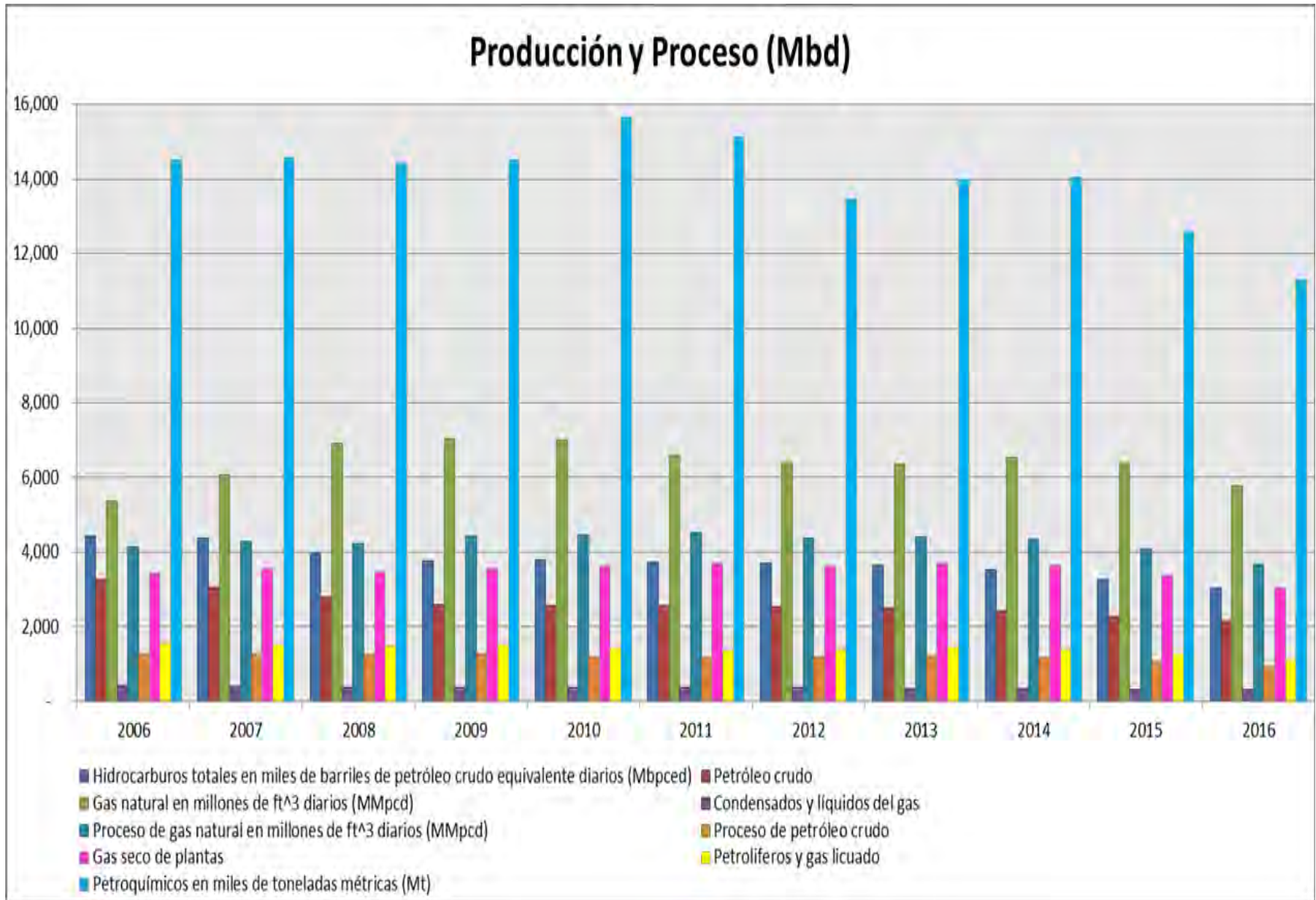


Fig. 1.7 Volumen de Ventas Internas en miles de barriles diarios (Mbd), salvo se indique algo distinto.

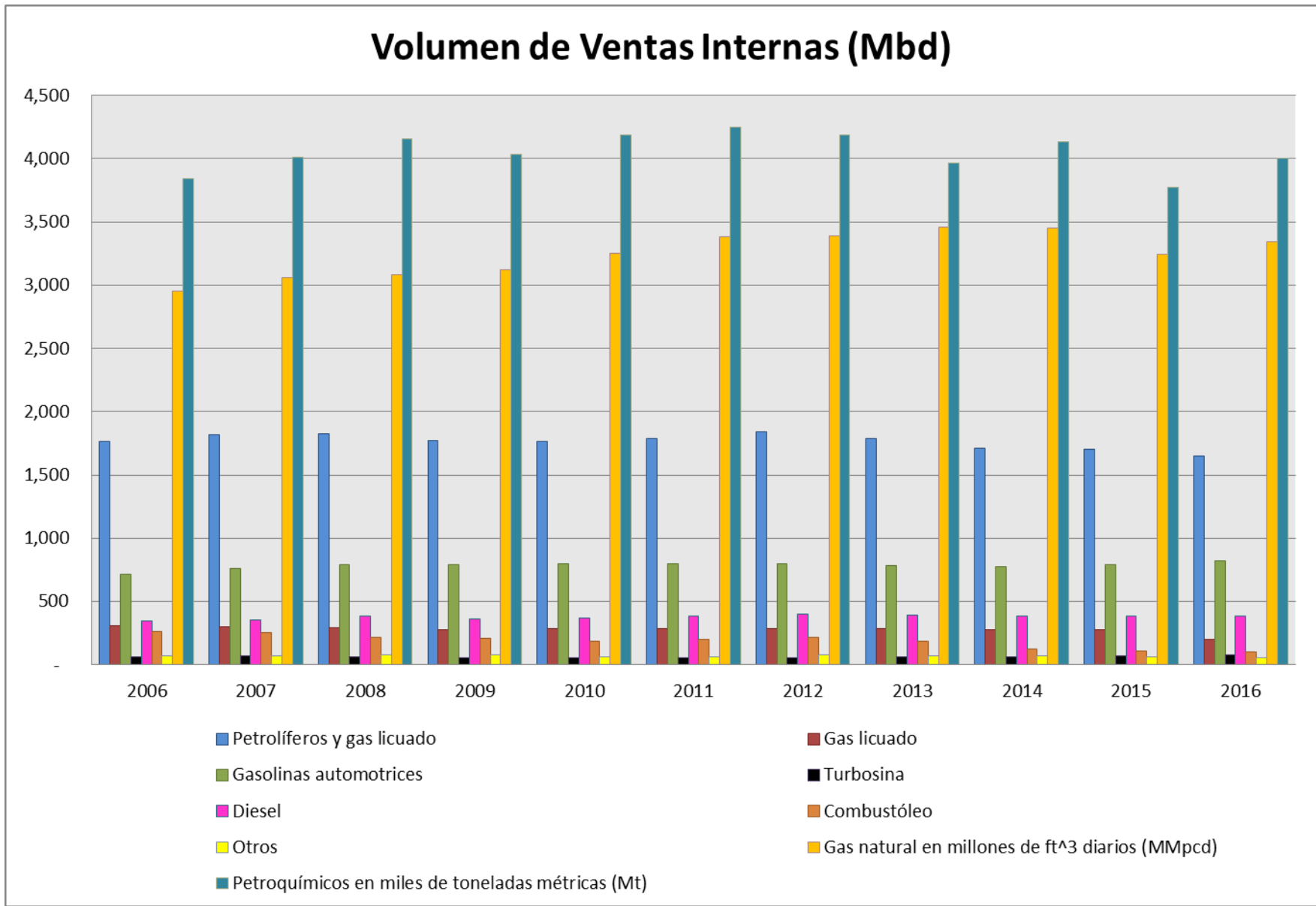
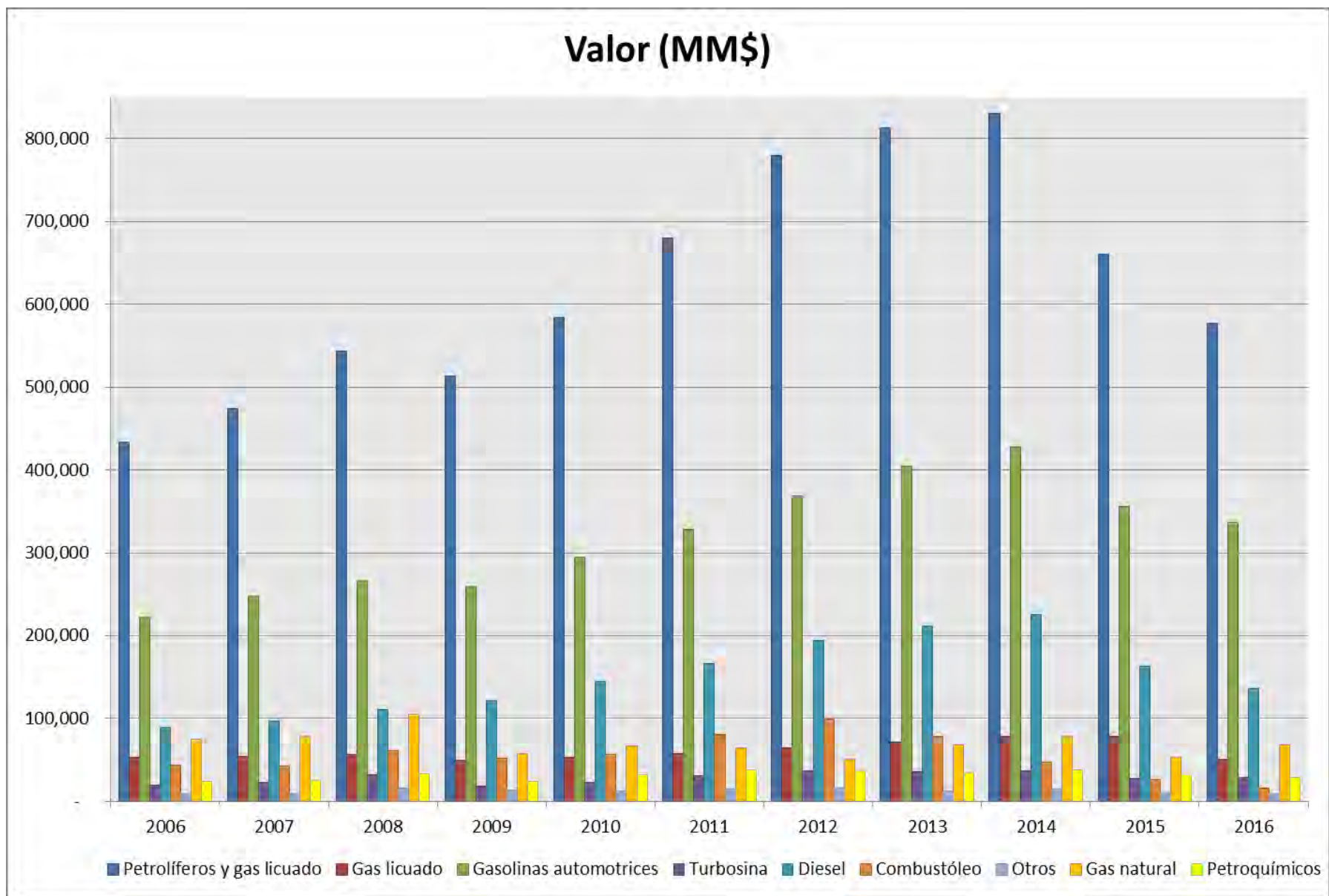


Fig. 1.8 Valor en millones de pesos mexicanos (MM\$).



CAPÍTULO 2 Nuevos desarrollos y posibles aplicaciones futuras de los hidratos de metano

2.1 El proyecto “Green Liq” de Siemens

Siemens ha construido un reactor que convierte el hidrógeno en un combustible a base de metanol que es amigable con el medio ambiente, como una alternativa a la tradicional gasolina y diésel, y como una manera de ayudar a reducir la contaminación atmosférica en México [40].

En México, el mayor porcentaje de contaminación atmosférica proviene de las emisiones tóxicas del sector de transporte nacional (véase capítulo 5). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, en México cada año hay 14,700 muertes prematuras que están relacionadas con este tipo de contaminación.

El proyecto “*Green Liq*” de Siemens tiene como objetivo producir combustible amigable con el medio ambiente y reducir la contaminación atmosférica global en dicho país. *Green Liq* usa hidrógeno para producir el combustible amigable con el medio ambiente, el cual no emite contaminantes tóxicos hacia el medio ambiente. Otra de las ventajas del reactor es que reduce la recirculación de los gases de escape al simplificar el proceso y también reduce la pérdida de energía térmica durante el proceso.

Siemens podría aprovechar el hidrato de metano como materia prima para producir el hidrógeno, para luego convertirlo en un combustible a base de metanol.

2.2 Separación de hidrógeno del amoníaco sintético

Una técnica para separar hidrógeno de las mezclas de gases residuales (o desecho) de una planta de amoníaco sintético, a través de la formación/disociación de hidratos, ha sido propuesta por Wang et al. [41].

El gas residual de una planta de amoníaco normalmente está compuesto por hidrógeno, metano, nitrógeno y argón; la recuperación de hidrógeno mediante el uso de membranas u otros procesos convencionales es bastante costosa.

Los hidratos se pueden utilizar ya que el hidrógeno tiene muy poca afinidad por la fase hidrato y permanecerá en gran medida en la fase gaseosa. El coeficiente de reparto del H₂ entre las fases de gas e hidrato se mejora añadiendo tetrahidrofurano. El uso de un antiaglutinante es necesario para dispersar las partículas de hidrato en la fase condensada y para crear un sistema de emulsión de agua en aceite.

El contenido de hidrógeno se puede enriquecer hasta aproximadamente 80% mol, mientras que se reduce la concentración de metano a menos de 2% mol. La temperatura del proceso es ligeramente superior a 0 °C y la presión por debajo de 10 MPa.

2.3 Aplicación en almacenamiento de gas natural y su transporte.

La propiedad metaestable o de autopreservación del hidrato (véase capítulo 3) ha sido reportada por algunos investigadores en años recientes [23]. Si se logra utilizar dicha propiedad, económicamente hablando, junto con su propiedad de contener gas de alta densidad, es posible almacenar y transportar el gas natural asociado a mayor temperatura y menor presión, en comparación con el método convencional del gas natural licuado (véase glosario). La Fig. 2.1 muestra una forma propuesta.

Los investigadores Dou B. et al. realizaron experimentos en laboratorio sobre la disociación del hidrato de metano para examinar su potencial en cuanto al almacenamiento de gas natural y su transporte. Como resultado, se confirmó una disociación relativa y extremadamente lenta dentro del rango de temperatura entre -7.5°C y -3°C. Estos resultados, de acuerdo con los investigadores, parecen ser muy prometedores para la aplicación práctica de la propiedad de autopreservación en almacenamiento de gas natural y su transporte [23].

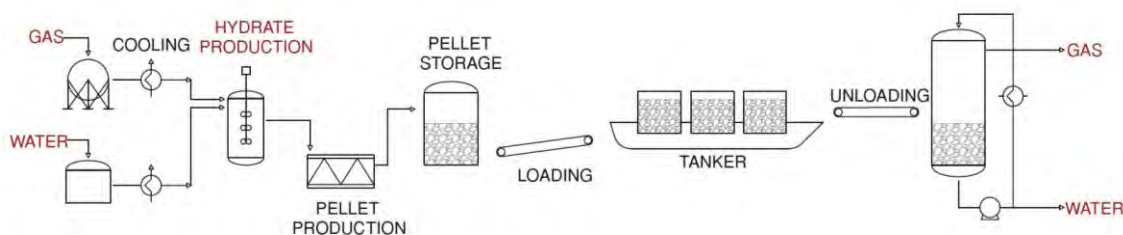


Fig. 2.1 El proceso completo de transporte de gas en forma de hidrato de metano propuesto por MEC. Tomada de Nakata T. et. al., Study of natural gas hydrate carriers, 2008.

2.4 Combustible para el transporte

Como ya se indicó, el metano es el componente que se encuentra en mayor proporción en el gas natural. Esto ha atraído, junto con otros factores, el interés de ciertos investigadores para aprovecharlo como combustible para el transporte. A continuación se describen brevemente algunos de esos estudios.

2.4.1 Combustibles alternos para motores de combustión interna

Los investigadores Senthamaraikkannan G. et al. [43] afirman que el gas natural se puede utilizar directamente como combustible para el transporte; además se puede convertir en otros combustibles para el transporte. El uso directo como combustible de transporte requiere pequeñas modificaciones en los motores de combustión interna de encendido por chispa que se usan actualmente en los vehículos con motor de combustión interna.

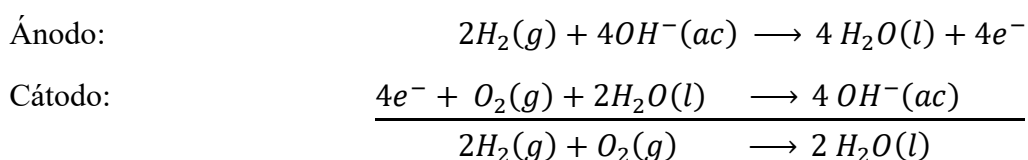
Un artículo publicado por los investigadores Choongsik B. y Jaeheun K. [127] trató acerca de posibles combustibles alternos con aplicación a motor de auto, tanto de encendido por chispa como de encendido por compresión. También incluyó aplicaciones de combustibles alternos en una investigación avanzada.

Dentro de su investigación, los combustibles alternos representativos para motores de encendido por chispa incluyen gas natural comprimido (también conocido como GNL), hidrógeno, gas LP (licuado de petróleo) y alcoholes (metanol y etanol); mientras que para motores de encendido por compresión, incluyen biodiesel, dimetil éter, entre otros. La nafta (véase glosario) se introdujo como combustible alternativo para combustión avanzada en encendido por compresión de carga premezclada.

2.5 Aplicación en celdas de combustible

La energía térmica que se libera al quemar combustibles se puede transformar en energía eléctrica. El calor puede convertir el agua en vapor, el cual mueve una turbina, que a su vez mueve un generador. De hecho, sólo un 40% como máximo de la energía de la combustión se convierte en electricidad; el resto se disipa en forma de calor. La producción directa de electricidad a partir de combustibles mediante una celda voltaica (o galvánica) podría, en principio, producir una tasa más elevada de conversión de la energía química en energía eléctrica. Las celdas voltaicas que efectúan esta conversión utilizando combustibles, como H_2 y CH_4 , se denominan celdas de combustible. Las celdas de combustible estrictamente no son baterías debido a que no son sistemas autosuficientes, el combustible se debe suministrar continuamente para generar electricidad.

Los sistemas de celdas de combustibles más comunes involucran la reacción de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar $H_2O(l)$ como único producto. Estas celdas pueden generar electricidad con una eficiencia dos veces mayor que la del motor de combustión interna. En condiciones básicas las reacciones de electrodo de la celda de combustible de hidrógeno son:



Estas celdas emplean hidrógeno gaseoso como combustible y oxígeno gaseoso del aire como el oxidante y generan aproximadamente 1 V.

Hasta hace algún tiempo las celdas de combustible no eran prácticas porque se necesitaban altas temperaturas de operación para que la reacción de la celda se llevara a cabo con una rapidez apreciable. Ciertas membranas semipermeables y catalizadores de reciente invención permiten que las celdas de combustible de H_2 y O_2 trabajen a temperaturas abajo de $100^\circ C$. En la figura 2.1 se muestra un esquema de una celda de combustible de H_2 y O_2 de baja temperatura. Esta tecnología es la base de los vehículos no contaminantes que funcionan con celdas de combustible. Para alimentar un vehículo, se deben ensamblar varias celdas de combustible apiladas.

Actualmente se llevan a cabo numerosas investigaciones para mejorar las celdas de combustible, y se destinan muchos esfuerzos al perfeccionamiento de celdas de combustible que emplean combustibles convencionales como hidrocarburos y alcoholes, los cuales no presentan tantas dificultades de manejo y distribución como el hidrógeno gaseoso.

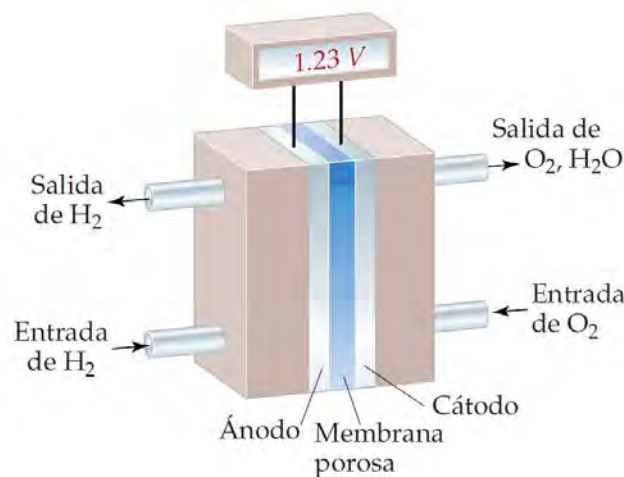


Fig. 2.2 Celda de combustible de H_2 - O_2 de baja temperatura. La membrana porosa permite a los iones H^+ generados por la oxidación de H_2 en el ánodo emigrar al cátodo, donde se forma H_2O . Tomada y modificada de Brown Theodore L. et al., Química. La ciencia central, novena edición, Pearson Educación, 2004.

2.5.1 Materiales dopados con calcio para ánodo de celdas de combustible de óxido sólido que funcionan con metano

Los investigadores Kai Zhao y Yanhai Du [128] han desarrollado un óxido de cerio (ceria) dopado con calcio de composiciones nominales $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.30$) como un componente del ánodo para celdas de combustible de óxido sólido que funcionan con metano como combustible. Investigaron las fases cristalinas $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ respecto a la cantidad de calcio en el dopaje. El $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ mostró una monofase fluorita cuando el calcio tenía una

concentración de 15% mol, mientras que mayores niveles de dopaje con calcio llevaron a la aparición de una fase secundaria (CaO). Las conductividades de los cerámicos $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ las estudiaron mediante un método de cuatro sondas en aire y se encontró que la composición del $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.10$) presentaba la mayor conductividad eléctrica entre las muestras investigadas dentro de su trabajo.

Evaluaron las propiedades electrocatalíticas del $Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{2-\delta}$ basándose en una celda individual funcionando con metano a 800 °C con ayuda del ánodo de Ni- $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$, la celda individual con ánodo de Ni- $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.10$) presentó una óptima densidad de polvo máxima (618 mW cm^{-2}) y una buena estabilidad de rendimiento durante 30 horas de operación con metano. Sus hallazgos prometedores confirman el buen comportamiento del ánodo Ni- $Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{2-\delta}$ para la oxidación electroquímica del metano.

2.5.2 Desarrollo de ánodos para la oxidación directa de metano en celdas de combustible de óxido sólido

Según la investigación de Yelda Akdeniz et al. [129], además del hidrógeno puro, las celdas de combustible de óxido sólido pueden usar hidrocarburos como combustible. Sin embargo, los ánodos convencionales a base de níquel muestran una actividad catalítica excelente para la reacción de descomposición de hidrocarburos y por lo tanto la acumulación de carbono ocurre en el ánodo. Los carbonos depositados desactivan rápidamente el ánodo irreversiblemente cubriendo la superficie activa del ánodo catalizador. Como resultado, se observa una degradación significativa en el rendimiento de la celda. En el estudio realizado, la estructura del ánodo se modificó mediante la adición de cobre (Cu) y ceria (CeO_2) para incrementar la resistencia al coque de la celda con el metano directo.

Para esto, se le agregaron a los ánodos cantidades distintas de nitratos de Cu y CeO_2 mediante la técnica de impregnación en húmedo para investigar los efectos de las cantidades de Cu y CeO_2 sobre la tolerancia al carbono de la celda. También consideraron los efectos de la porosidad y la composición del ánodo en el estudio. Los investigadores encontraron que la resistencia al carbono, y por lo tanto la vida útil, de la celda con ánodos de Cu/ CeO_2 /Ni/YSZ fue significativamente mayor que la de los ánodos convencionales a base de Ni con el metano seco directo (es decir, metano que no se extrae de una mezcla de fluidos).

2.5.3 Celdas de combustible de óxido sólido de metano directo basadas en la oxidación parcial catalítica que permiten una tolerancia completa al coque de ánodos a base de Ni

Las celdas de combustible de óxido sólido (CCOS) pueden oxidar diversos combustibles al aprovechar los iones de oxígeno. Gracias a esta característica, es posible la fabricación rentable de los sistemas CCOS que usan directamente hidrocarburos sin reformadores externos. Para esta aplicación se requieren catalizadores superiores de reformado de

hidrocarburos tales como el níquel. No obstante, el coque de carbono en los ánodos a base de níquel y la baja eficiencia asociada con el suministro de hidrocarburos relegan estos sistemas hacia tecnologías inmaduras. En esto, se presentaron las CCOS alimentadas con metano operadas bajo condiciones de oxidación catalítica parcial (OXCP). El uso de OXCP elimina el coque de carbono sobre el Ni y facilita la oxidación del metano.

Las celdas con ánodo a base de ceria dopado con gadolinio-níquel (CDG) presentaron densidades de potencia eléctrica excepcionales de 1.35 W cm^{-2} a 650 °C y 0.74 W cm^{-2} a 550 °C , con operación permanente cercana a 500 horas, mientras que las celdas, preparadas de manera similar, a base de zirconia y estabilizadas con Ni-Óxido de itrio presentaron una densidad de potencia eléctrica de 0.27 W cm^{-2} a 650 °C , mostrando degradación gradual. Los análisis químicos sugirieron que la combinación de CDG con el ánodo de Ni previene la oxidación del Ni debido a la capacidad de intercambio de oxígeno del compuesto GDC.

Además, el uso de OXCP permitió utilizar colectores de corriente de acero inoxidable. Los resultados obtenidos por los investigadores Daehee Lee et al. [130] demostraron que las CCOS de alto rendimiento que utilizan OXCP de metano se pueden fabricar sin deterioro de los ánodos a base de Ni utilizando colectores de corriente rentables.

Dado que los hidratos de metano poseen un alto contenido de hidrógeno, se vuelven más eficientes en la obtención de hidrógeno para estas celdas. La medida en que se utilice cualquiera de estas opciones dependerá de la economía en relación con otras fuentes de energía, la disponibilidad de infraestructura de gas natural/metano y cuestiones de sustentabilidad y emisiones (véase capítulo 5).

CAPÍTULO 3. Características de los hidratos de metano

Los hidratos de metano poseen diversas propiedades tanto físicas como químicas que los distinguen de otras fuentes de energía. A continuación se mencionan algunas de las principales, mientras que al final de este capítulo se mencionan también sus condiciones de estabilidad.

3.1 Propiedades químicas

La unidad básica del hidrato es una estructura cristalina originada mediante enlaces de Van der Waals, que consiste en una molécula de metano rodeada por una jaula compacta de moléculas de agua [42], como aparece en la Fig. 3.1. La propia naturaleza de la estructura del hidrato contribuye a la compactación altamente eficaz del metano [17]. Además se conocen las siguientes características:

- Tamaño de molécula cercano a 0.4 nm [52].

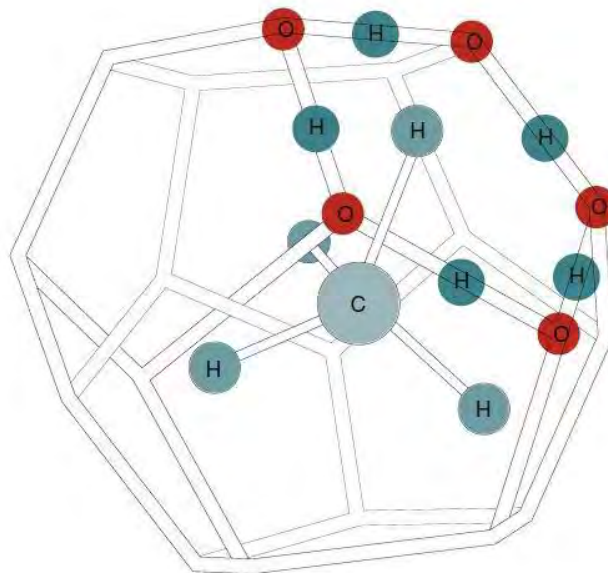


Fig. 3.1 Estructura de un hidrato de metano, tomada de Gas Hydrates, 2011.

Asimismo se han identificado las tres principales estructuras de hidratos de gas [44-47] mostradas en las Fig 3.2, Fig. 3.3 y Fig. 3.4, las cuales son:

- Estructura sI

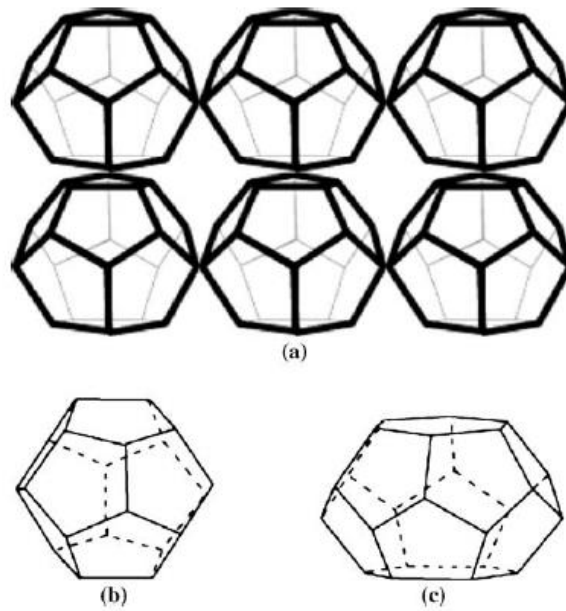


Fig. 3.2 Estructura tipo sI (a) general, (b) dodecaedro pentagonal, (c) poliedro con 14 caras, tomada de Demirbas, 2010.

- Estructura sII

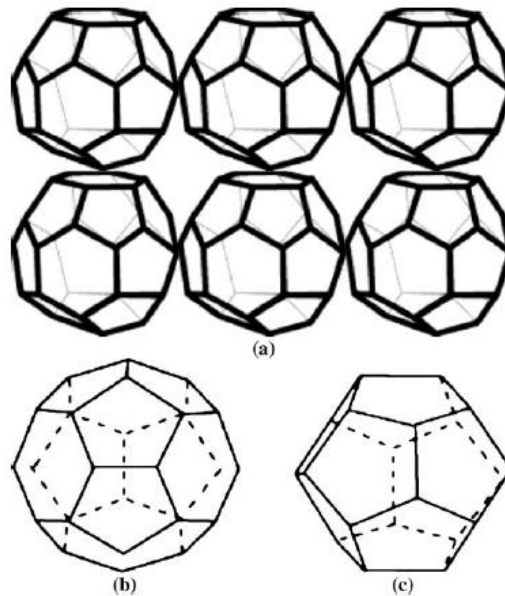


Fig. 3.3 Estructura tipo sII (a) general, (b) poliedro con 16 caras, (c) dodecaedro, tomada y modificada de Demirbas, 2010.

Las estructuras tipo sI y sII deben estar ocupadas en un 70% de sus cavidades por un solo gas huésped para que sean estables, a estos dos tipos de estructura se les llaman hidratos simples [48]. El metano por lo regular forma estructuras tipo sI.

- Estructura hexagonal o sH (Fig. 3.4), la cual necesita tener por lo menos a dos gases huéspedes para que sea estable. Una celda unitaria como esta se le llama de “doble hidrato”.

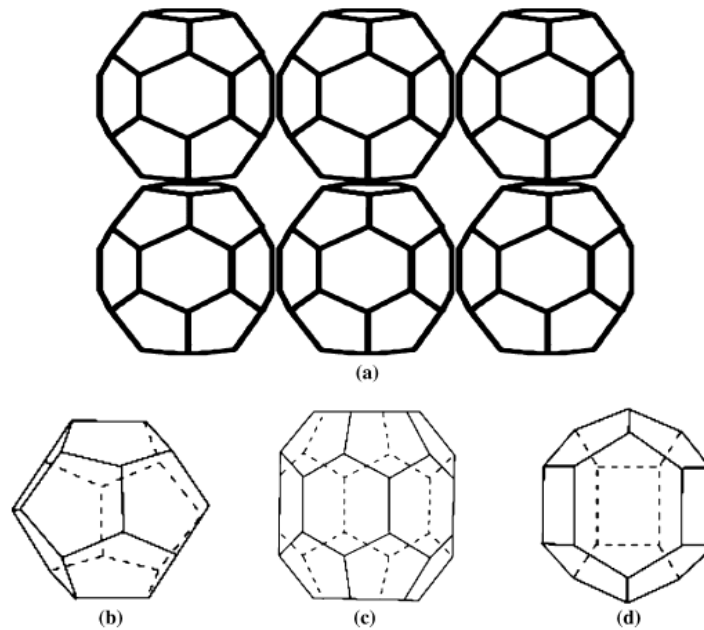


Fig. 3.4 Estructura tipo sH (a) general, (b) dodecaedro pentagonal, (c) icosaedro y dodecaedro irregular, tomada y modificada de Demirbas, 2010.

En cada estructura, las moléculas de agua se acomodan en diferentes patrones, formando cavidades de distintos diámetros [49] para contener moléculas de gas. El tamaño, las condiciones de presión-temperatura y la naturaleza química de las moléculas de gas determinan cual estructura de hidrato se formará.

3.2 Propiedades físicas

Para poder realizar mediciones de las propiedades físicas en los hidratos es necesario el uso de técnicas geofísicas, como la sísmica y los registros geofísicos de pozos, entre otras técnicas. Un parámetro importante en la medición de estas propiedades de los hidratos de gas es la velocidad del sonido [50]. A continuación se presentan algunas de las propiedades físicas:

- En sedimentos marinos que contienen hidratos, presentan una velocidad de onda P relativamente alta (V_p) en comparación con los fluidos que llenan los poros tales como agua; por lo tanto, la velocidad en los sedimentos contenedores de hidratos suele ser elevada (Stollet al., 1971; Tucholke et al., 1977) [123, 124]. En donde la velocidad de onda P:

$$V_p = \sqrt{\frac{K + \frac{3}{4}\mu}{\rho}} \quad (1)$$

V_p = Velocidad de onda P [m/s]

K = Módulo de compresibilidad [Pa]

μ = Módulo de rigidez [Pa]

ρ = Densidad del hidrato [kg/m^3]

- Poseen una buena capacidad para reflejar y refractar las ondas sísmicas.
- Pueden presentar diferentes colores, esto depende de las impurezas que contengan, por ejemplo, algunos de los hidratos encontrados en el Golfo de México son de color amarillo, naranja o verde. La variación en los colores de los hidratos está definida por las bacterias, minerales y otros gases que también se encuentran asociados a los hidratos [51] como se aprecia en la Fig. 3.5.

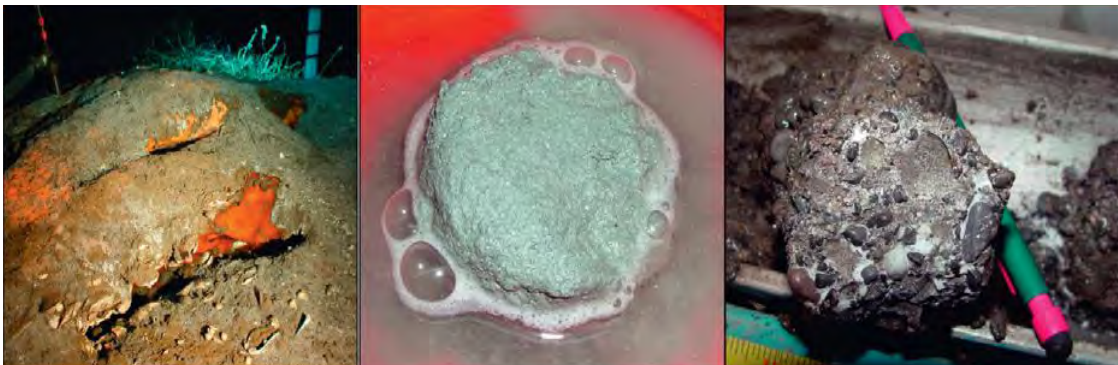


Fig. 3.5 Tomada y modificada de Boswell R., Yamamoto K., Lee Sung-Rock, Collett T., Kumar P. & Dallimore S., Chapter 8 - Methane Hydrates, Future Energy, Second Edition, 2014.

- La densidad de un hidrato sólido $\rho_{\text{hidrato}} = 0.912 \text{ g/cm}^3$, es similar a la del hielo puro ($\rho_{\text{hielo}} = 0.9167 \text{ g/cm}^3$) [52].
- Similar al hielo, los hidratos de gas son aislantes eléctricos. Esta es una propiedad importante, ya que a partir de ella se puede estimar la saturación de hidratos en yacimientos de hidratos naturales. A medida que se forma hidrato en una muestra llena de sedimentos y agua, la resistividad eléctrica aumenta. Las mediciones de resistencia eléctrica que se realizan antes y después de una perforación, permiten que se descubran y evalúen zonas con hidratos (áreas de alta resistividad) [53].

Se puede prender una llama con un encendedor, como se observa en la Fig. 3.6.



Fig. 3.6 Llama producida por la combustión del metano liberado por la disociación del hidrato. Tomada de C. Giavarini, K. Hester; Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges, Springer, 2011.

- A menudo los hidratos de gas actúan como concentradores de gases, por lo que se aumenta la densidad de energía. Un metro cúbico de hidrato contiene más de 160 metros cúbicos de metano a presión y temperatura ambiente (condiciones estándares) tal como se muestra en la Fig. 3.7, Giavarini, 2011[53].

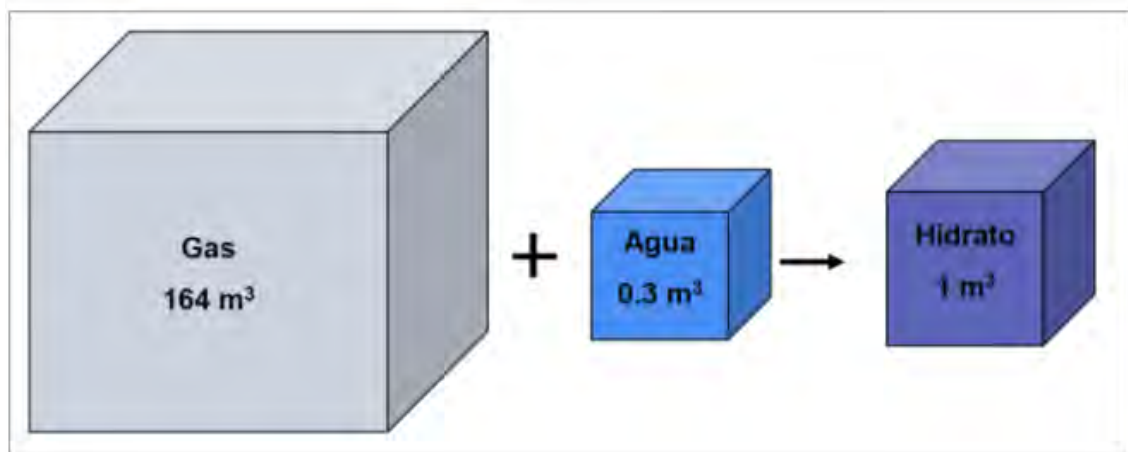


Fig. 3.7 Tomada y modificada de Gas Hydrates “Immense Energy Potential and Environmental Challenges”.

En una serie de estudios, los investigadores Li et al. [58, 59] analizaron el efecto de la temperatura, la presión de confinamiento, la velocidad de deformación y la porosidad en las propiedades mecánicas del hidrato de metano bajo condiciones simuladas de aguas profundas en alta mar. En general, se obtuvieron las siguientes conclusiones a partir de sus estudios:

- La resistencia mecánica del yacimiento de hidrato disminuye con el aumento de la temperatura, debido a que el hidrato se disocia.
- Los hidratos saturados de gas tienden a tener mayor rigidez y mayor resistencia mecánica a la falla a compresión axial, en comparación con los hidratos saturados con

agua [55, 56]. Una mayor saturación de hidrato resulta en una mayor resistencia a la falla (también a compresión axial) [57].

- Las presiones de confinamiento dentro de las muestras de hidrato tienen un efecto sobre las resistencias mecánicas a la falla a compresión axial de las muestras de hidrato. Se reportó [58, 59] que la resistencia mecánica a la falla aumentó con la presión de confinamiento hasta 5 MPa y disminuyó con otro incremento de la presión como resultado de la trituración de partículas y la fusión de hielo a presión alta.

Como los hidratos son sustancias sólidas, la conductividad térmica es la propiedad principal que caracteriza la transferencia de calor. Un estudio exhaustivo realizado por Waite et al. [60], informó acerca de la conductividad térmica y otras propiedades térmicas del hidrato de metano puro en condiciones que generan hidratos en un ambiente natural (-20 °C a 17 °C, 31.5-102 MPa) usando un termopar tipo aguja.

- La difusividad térmica fue más del doble de la del agua (alrededor de $0.278 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) y el calor específico fue de la mitad del agua ($2.093 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) [61]. El valor del calor específico del hidrato es similar al del hielo.
- La conductividad térmica del hidrato de metano está dentro del rango de 0.5-0.65 W/m·K [62-65] comparable con la del agua líquida ($0.56 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a 0 °C), caso contrario a la del hielo ($2.14 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) [66, 67]. Gran parte del interés en la conductividad térmica del hidrato está relacionado con la producción de energía a partir de los hidratos de metano.
- El calor de disociación (ΔH_d). El calor (o entalpía) de la disociación de los hidratos es una propiedad de importancia fundamental por caracterizar, debido a una serie de razones. Representa el cambio de energía cuando el agua y el gas se convierten en hidratos. La formación de hidratos es un proceso exotérmico. Por el contrario, la disociación del hidrato es endotérmica, por lo que se requiere energía para mantener el proceso en marcha [54].

La cantidad de calor liberado (o consumido) tiene implicaciones prácticas, tanto para el aseguramiento de flujo (prevención de bloqueos por hidrato en tuberías) como para la producción de metano a partir de hidratos naturales. Cuando se producen hidratos, el proceso endotérmico retirará calor y reducirá la temperatura de los alrededores incluso por debajo del punto de hielo. La formación de hielo podría tener serias implicaciones en la tasa de producción de gas. Se ha reportado para el hidrato de estructura sI que $\Delta H_d = 54.2 \text{ kJ/mol gas}$ [132].

Ya que cada depósito que contiene hidratos es único en sus características, es necesaria una combinación de estudios de campo con mediciones de laboratorio para cuantificar y comprender profundamente las propiedades térmicas de los depósitos de hidratos.

- El poder calorífico del metano es de 55.5 MJ/kg [68] y se puede suponer, razonablemente, dicho valor como el del mismo hidrato. En la Tabla 3 se muestran los valores superiores del poder calorífico (VSPC) de algunos de los combustibles más comunes. La presencia de hidrógeno en el hidrato de metano puede ser la causa de mayor poder calorífico.

Combustible	VSPC MJ/kg
Hidrógeno	141.80
Metano	55.50
Etano	51.90
Propano	50.35
Butano	49.50
Pentano	48.60
Queroseno	46.20
Diesel	44.80

Tabla 3 Tomada y modificada de NIST Chemistry WebBook.

- Los hidratos en la naturaleza pueden encontrarse de distintas formas, como por ejemplo: capas masivas, diseminados, pellets, etc. (Fig. 3.8).

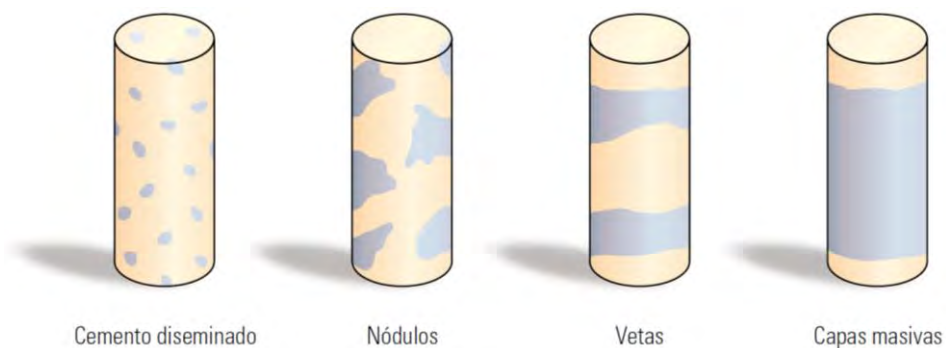


Fig. 3.8 Distribución de los hidratos en los sedimentos. Una formación puede contener (de izquierda a derecha) hidratos en la forma de cemento diseminado, nódulos, vetas y capas masivas. Tomada y modificada de Oil field Review, 2000.

- Autopreservación

Cuando el hidrato se disocia a temperaturas por debajo del punto de formación del hielo (< 273.2 K) pero fuera de la región de estabilidad del hidrato, se observa una tasa de disociación de hidrato inesperadamente lenta, el cual es un fenómeno denominado en la literatura [69-71] como “autopreservación” o “preservación anómala”. La explicación más aceptada para el fenómeno es que el calor endotérmico de disociación hace que el agua disociada forme hielo, impidiendo la disociación adicional dentro de la región del hidrato. Se ha observado el fenómeno de autopreservación en los hidratos de metano de estructura sI, así como también en los hidratos tipo sII a presión de una atmósfera y temperaturas entre 242 K y 271 K [72,73]. Un estudio reportó [74] que menos del 0.5% del gas almacenado originalmente se liberó en 24 horas debido a este fenómeno. El efecto de autopreservación podría ser útil cuando se consideran los hidratos como un potencial transporte y medio de almacenamiento a largo plazo para el gas natural [75, 76].

3.3 Condiciones de estabilidad

Mediante experimentos de laboratorio [17] se ha demostrado de qué manera la estabilidad de la fase sólida del hidrato de metano depende de la presión y la temperatura. No obstante, dichas condiciones son distintas para cada ambiente como se describe a continuación.

3.3.1 Condiciones de estabilidad para cada tipo de ambiente.

Como ya se hizo referencia anteriormente, los hidratos que se forman de manera natural se les pueden encontrar en ambientes marinos profundos y regiones del permafrost. La Fig. 3.9 y la Fig. 3.10 muestran las zonas de estabilidad para el ambiente permafrost y para ambientes marinos profundos, respectivamente.

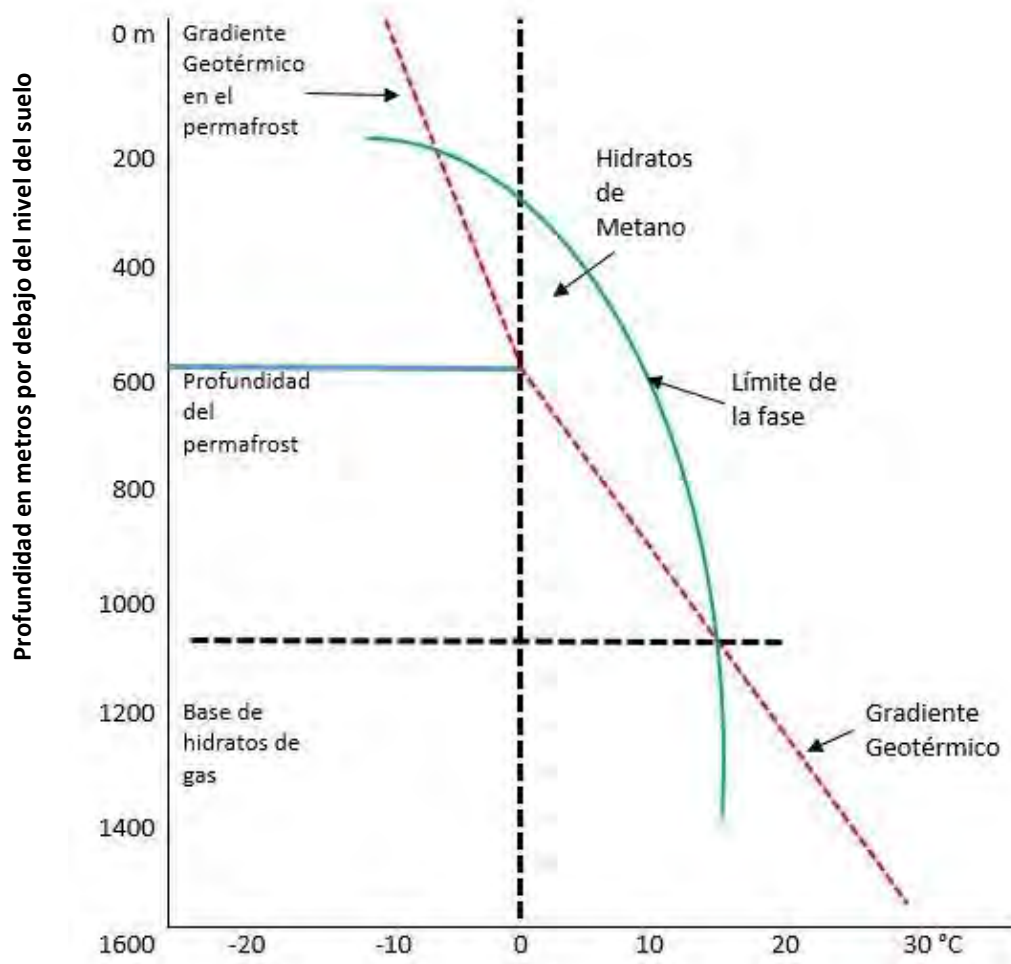


Fig. 3.9 Zona de estabilidad de hidratos en ambientes permafrost, tomada y modificada de Energy from Gas Hydrates, 2008.

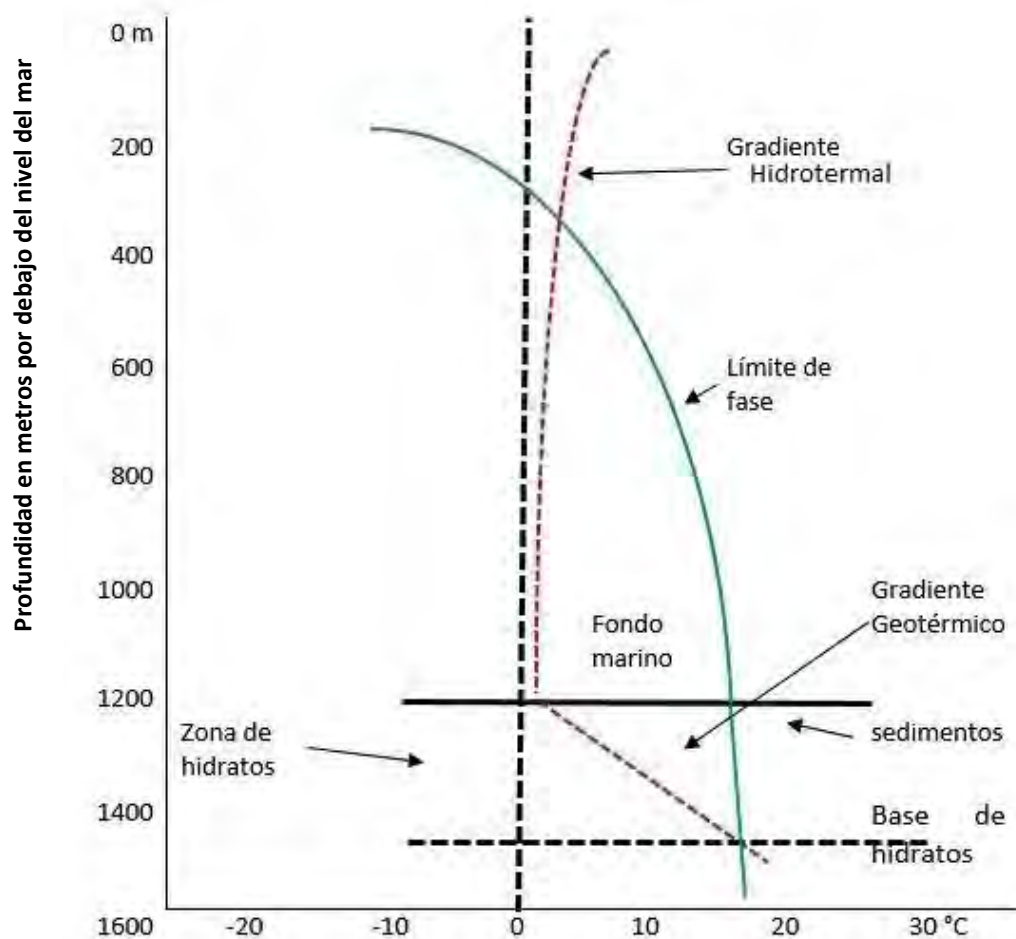


Fig. 3.10 Zona de estabilidad de hidratos en ambientes marinos, tomada y modificada de Energy from Gas Hydrates, 2008.

Retomando un poco acerca del origen del gas dentro del hidrato en relación con lo anterior, el gas termogénico es menos común que el gas biogénico, dado que el gas termogénico se produce en zonas mucho más profundas que la zona de estabilidad de los hidratos. Entre otros factores que afectan la estabilidad en los hidratos se encuentran:

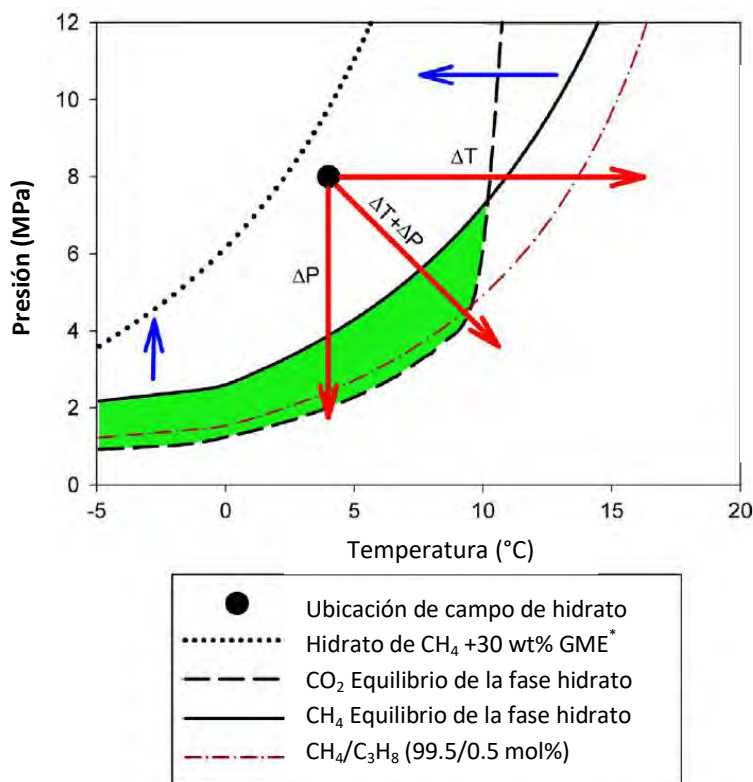
- La disociación de hidratos.
- La disolución de hidratos.
- La salinidad del agua.
- La composición de los gases huésped.
- Los gradientes geotérmicos e hidrotérmicos.
- Las propiedades *in situ*.

CAPÍTULO 4. Técnicas de recuperación de gas a partir de hidratos

Los hidrocarburos se encuentran confinados en el subsuelo y son producto de los elementos (roca generadora, roca almacén, roca sello, trampa) y procesos esenciales (sincronía y migración) del sistema petrolero. Aunque algunos de los métodos de explotación de hidrocarburos poseen cierta similitud con los de la recuperación de gas a partir de hidratos de metano, no se describirán rigurosamente los métodos de explotación de hidrocarburos por salir del alcance del presente trabajo.

Por su parte, se sabe que los hidratos de gas son fundamentalmente distintos de las otras fuentes no convencionales de gas natural [11]. Las técnicas para la recuperación de gas natural a partir de hidratos, consisten en realizar un conducto para que los gases fluyan fuera de la roca generadora o almacenadora. Como ya se mencionó, las moléculas de gas metano en el depósito o yacimiento de hidratos, están atrapadas dentro de estructuras formadas por moléculas de agua mediante fuerzas de Van der Waals a nivel molecular [42]. Por lo tanto, además de crear conductos para el flujo de gas, las técnicas para recuperar metano a partir de hidratos de metano implican disociar los hidratos *in situ*.

Las tres técnicas más comúnmente propuestas y estudiadas para disociar el hidrato de metano son 1) la estimulación térmica, 2) la despresurización y 3) la inyección de inhibidor químico, como se ilustra en la Fig. 4.1. Las técnicas de estimulación térmica y despresurización alteran las condiciones locales de presión-temperatura, de forma que el hidrato de metano ya no es estable y se disocia en agua y gas; mientras que el método de inyección de inhibidor químico implica la introducción de un producto químico que puede alterar el límite de fase del sistema de hidrato de tal manera que el hidrato se disocia en las condiciones *in situ*.



4.1 Despresurización

La despresurización del yacimiento de hidrato de metano es un concepto de producción relativamente simple. Similar a los métodos convencionales de producción de aceite y gas, se perfora un pozo y se reviste. El pozo permite la comunicación con las rocas almacenadoras de hidratos. Este proceso disminuye la presión dentro del pozo creando un gradiente de presión entre el pozo y el yacimiento. La producción de “agua libre” (o fluidos móviles) en el yacimiento transmite el cambio de presión, desplazando la región local fuera de las condiciones de estabilidad del hidrato de gas y conduciendo a la disociación del hidrato en sus componentes de gas y agua. El gradiente de presión establecido lleva el gas liberado y el agua hacia el pozo, donde se bombean hacia la superficie usando bombas para pozo petrolero [77]. Este método es aplicable tanto en zonas de permafrost como en las regiones marinas (Giavarini C., Hester K., Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges, 2011).

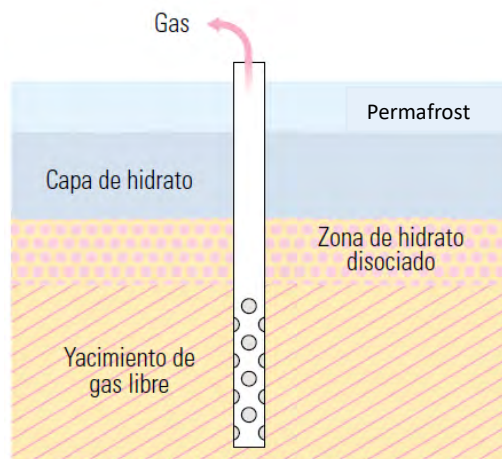


Fig. 4.2 Método de despresurización en zona de permafrost, tomada y modificada de Oilfield Review 2000.

El escepticismo inicial sobre los prospectos de despresurización como mecanismo efectivo de producción, suponía que los yacimientos de hidratos de gas eran virtualmente un “sólido congelado” y por eso les faltaba movilidad.

Cabe señalar que este método es viable únicamente cuando puede producirse el gas libre asociado al disminuir la presión del depósito, como se ha reportado en el campo Messoyakha (Oilfield Review 2000). Dentro de las tres técnicas principales, la despresurización es el método más económico para producir gas, al no requerir un gran gasto energético y poder usarse para obtener la disociación de un importante volumen de hidrato de gas en un corto intervalo de tiempo [131].

La explotación de hidratos de metano por despresurización ha sido simulada numéricamente en Japón, EU y Canadá usando códigos avanzados de simulación numérica [78]. A medida que las simulaciones numéricas fueron incrementando su capacidad de cálculo e igualmente

los programas fueron aportando información geológica más detallada, las proyecciones sobre la explotación del hidrato de metano han evolucionado a: 1) reducir o eliminar “tiempos de retardo” (periodos de producción alta de agua antes del inicio de flujo significativo de gas) antes del inicio de la producción de gas, 2) reducir el tiempo antes del que se esperaban las tasas de producción máximas y 3) incrementar las tasas de producción máximas [79] (Fig. 4.3).

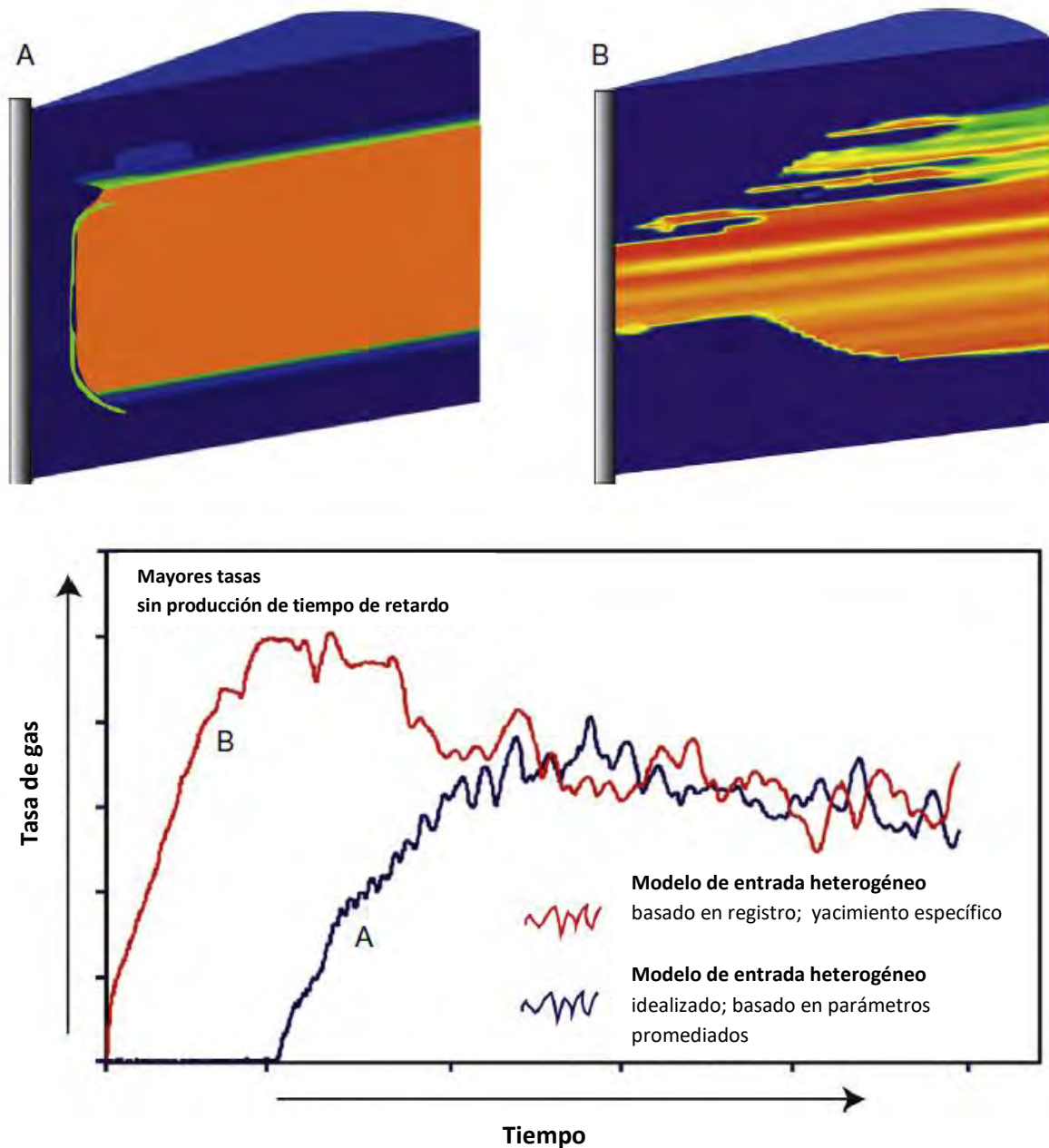


Fig. 4.3 Ejemplo de la evolución en predicciones numéricas de la explotación de hidratos de gas, por medio de despresurización con aumento de complejidad y exactitud en modelos geológicos de existencia de hidratos de gas. Tomado y modificado de Gas Hydrates: geophysical exploration techniques and methods, 2011.

4.2 Estimulación térmica

El concepto de estimulación térmica es sencillo, los hidratos de metano se calientan *in situ* hasta que la temperatura local sale de la región de estabilidad. Cuando el hidrato se descompone, el gas atrapado es liberado de sus estructuras de agua y fluye a través del pozo para ser recuperado. El calor externo se suministra a través del pozo o puntos fuente.

4.3.1 Estimulación térmica por inyección de agua

En un estudio [81], el hidrato de metano formado en una capa de arena con una porosidad de 30%, saturada con una solución de 2.0% wt NaCl (2.0% en peso de NaCl, como agua de mar) se estimuló térmicamente mediante inyección de vapor/agua caliente a una temperatura diferente a la mitad de un reactor (Fig. 4.4). Se observó que la tasa de producción de gas aumentaba inicialmente, seguida por una disminución, mientras que la tasa de producción de agua fue constante durante el transcurso de la estimulación térmica. Se identificaron diversos factores que afectan la eficiencia energética global (la relación entre la energía extraíble a partir del gas producido respecto a la energía empleada para recuperar el gas), que incluyen la temperatura, la tasa de agua inyectada y la saturación de hidrato.

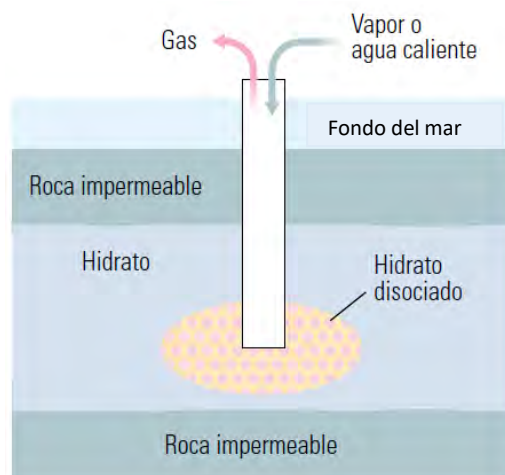


Fig. 4.4 Método de inyección térmica, tomada y modificada de Oilfield Review 2000.

4.3.2 Calentamiento electromagnético: Un enfoque alternativo

La idea del calentamiento electromagnético *in situ* de hidratos de metano fue propuesta por el investigador Islam M. en 1994 [82]. Al introducir un calentador electromagnético de pozo petrolero como fuente de calor, se pueden evitar las pérdidas de calor a través de la tubería de pozo. Esta técnica ya ha sido aplicada en la extracción de aceite pesado (véase glosario) y podría ser usada para la disociación del hidrato.

Sus simulaciones numéricas recientes concluyeron que la eficiencia energética podría aumentar enormemente en comparación con la inyección de agua caliente [81, 83]. La disociación del hidrato a través de calentamiento por microondas fue estudiada (Li D. et al., 2008) en condiciones de laboratorio y reportó un aumento en la tasa de disociación [83].

4.3 Inyección de inhibidor químico

Este método ha sido de los menos estudiados respecto a los citados anteriormente. Consiste en la inyección de un inhibidor químico que actúa al desplazar la curva de equilibrio hacia presiones mayores y temperaturas menores, de este modo desestabiliza las condiciones naturales del hidrato, como aparece esquemáticamente en la Fig. 4.5.

Existen dos tipos principales de inhibidores, a saber los inhibidores termodinámicos, los cuales alteran las condiciones de equilibrio de los hidratos y los inhibidores cinéticos usados para retardar la tasa de disociación, siendo los principales el metanol y el glicol etileno (en adelante GE) [84].

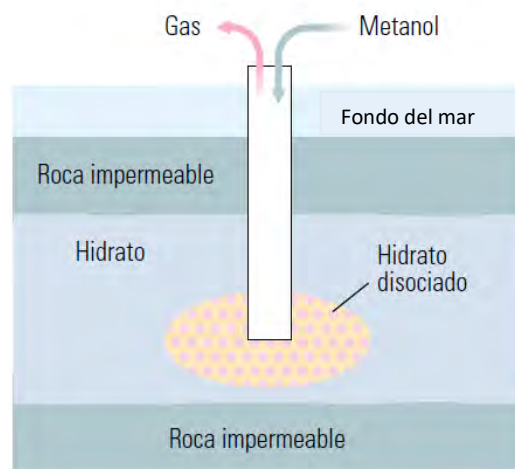


Fig. 4.5 Método de inyección de inhibidor para la producción de gas a partir de hidratos de metano, tomada y modificada de Oilfield Review 2000.

El GE ha sido el más estudiado comúnmente debido a su mayor disponibilidad en el mercado, menor toxicidad y mejor rendimiento en inducción de la disociación de hidratos debido a su

mayor densidad en comparación con el metanol [85]. Se han identificado varios factores para controlar la tasa de disociación, incluyendo la concentración y temperatura de la solución inhibidora, la tasa de inyección del inhibidor [86], la presión y el área interfacial (de contacto) del inhibidor de hidrato [87].

La "tasa de producción de gas", definida como la proporción de gas recuperado de la disociación de hidratos respecto a la cantidad inicial de gas en la fase hidrato, ha sido un parámetro comúnmente usado para comparar la eficiencia del inhibidor. El aumento de la concentración de GE por lo general resulta en un aumento en la tasa de producción de gas [88, 89]. Aparte de GE y metanol, el NaCl también posee propiedades inhibidoras y se encuentra abundantemente en la naturaleza [90]. Un estudio molecular dinámico (Yi L. et al., 2014) ha proporcionado cierta intuición sobre los posibles roles del Na^+ y Cl^- en la liberación de hidratos de metano [125]. También se investigó la posibilidad de utilizar la inyección de salmuera para recuperar gas del hidrato de metano en agua pura y arenisca de Berea [126].

A partir del estudio realizado por el investigador Lee J. en 2009, una baja concentración de salmuera (3.45% wt) logró provocar la disociación y aumentar significativamente la producción de gas. Por otra parte, se observó una concentración de salmuera excesivamente alta (20% wt) para reducir la tasa de disociación de hidrato debido a la formación de una capa de NaCl impermeable dentro de los poros de arenisca que reducía la permeabilidad de la muestra.

Comparando la investigación sobre el GE contra NaCl, se observa una diferencia en el efecto del aumento de la concentración del inhibidor. Existe una concentración óptima cuando se utilizó NaCl como inhibidor y se propuso que el exceso de concentración de salmuera provocaba el taponamiento de los poros, reduciendo así la permeabilidad del hidrato. Tales problemas no existen con el GE, donde se observa un aumento regular (monotónico) en la tasa de producción de gas con una concentración creciente de inhibidor.

4.4 Intercambio de CO_2 - CH_4

Un avance reciente en tecnología de producción de hidratos de gas, es el potencial de intercambio de CO_2 por CH_4 dentro de la estructura del hidrato de gas como base para la producción de metano. El enfoque de intercambio, el cual involucra la conservación de algún hidrato de gas sólido dentro de la estructura del poro a lo largo de la producción, ofrece diversos elementos favorables que incluyen tanto el potencial para mejorar la estabilidad geomecánica del yacimiento como también la oportunidad de mejorar el balance global de carbono del proceso de extracción a través del almacenamiento permanente de CO_2 en forma de hidrato. Estas ventajas se encuentran por el hecho de que la retención del hidrato sólido limitará la permeabilidad final del yacimiento. Por lo tanto, los procesos de intercambio que utilizan la producción pueden ser inferiores a la simple despresurización en términos de caudales de gas potenciales (Ray B. et al., 2014) [12].

El reconocimiento del potencial para el intercambio de CO₂-CH₄ estaba basado inicialmente en estudios teóricos y experimentales usando hidratos masivos. Los estudios adicionales con experimentos han demostrado que las mezclas de gas que contienen CO₂ y N₂ provocaron un incremento de la capacidad de intercambio y mayor liberación de metano. Aunque estos estudios confirmaron que el intercambio molecular ocurre espontáneamente, las tasas bajas observadas llevaron a la mayoría a creer que el intercambio CO₂-CH₄ no era práctico para la aplicación comercial. No obstante, los esfuerzos experimentales y en modelado más integrados sugirieron que los aumentos en las tasas de liberación eran obtenidas cuando el intercambio era considerado en condiciones de medios porosos más apropiadas y a condiciones típicas de presión-temperatura del yacimiento.

Sin embargo, un mayor reto que se enfrenta con el concepto de intercambio es el potencial para la capacidad extremadamente baja de inyectar CO₂ (y la resultante baja producción de CH₄) promovida tanto por (1) la baja permeabilidad típica *in situ* del yacimiento de sedimentos saturados de hidratos y (2) la presencia de agua móvil (o agua libre), la cual puede llevar a una mayor reducción de permeabilidad y pérdida en la capacidad de inyección a causa de la formación de hidrato-CO₂ en contacto con agua de formación *in situ* [12].

La Universidad de Bergen también ha desarrollado un método de extracción de gas natural basado en la inyección de dióxido de carbono, lo que permite la extracción por intercambio directo (Oil & Gas Magazine 2015).

4.5 Combinación de enfoques

Dado que cada una de las técnicas de recuperación descritas anteriormente tiene su propia limitación, se ha acordado ampliamente que una combinación de las técnicas puede mejorar la eficiencia de la producción de gas. El método aspira y sopla (“huff and puff”) es una de esas técnicas que combina la estimulación térmica y la despresurización en un solo pozo vertical. Algunos grupos han investigado esta técnica en la mejora de la eficacia de la inyección de líquido caliente [91-93]. Durante un estudio realizado por Li X. et al. [91] al comparar la eficiencia de la producción de gas con distinta duración de inyección, se reportó que una mayor duración del periodo de inyección aumenta la eficiencia de la producción de gas, sometida a una limitación en la tasa de despresurización.

4.6 Pruebas de campo

Después de revisar las técnicas de recuperación, a continuación se proporciona un panorama respecto a distintas pruebas de campo significativas sobre la producción de gas a partir de yacimientos de hidratos.

4.6.1 Campo de gas Messoyakha, Rusia

El campo de gas Messoyakha en el Ártico, sobre la frontera del oeste de Siberia, ha estado produciendo gas a partir de hidratos desde 1969 [106,107].

Se ha asegurado que el campo posee una producción de gas acumulada de $12.9 \times 10^9 \text{ m}^3$ hasta el 2016, con $5.4 \times 10^9 \text{ m}^3$ obtenidos por medio de descomposición de hidrato usando el método de despresurización [108].

No obstante, la cantidad reportada de agua producida a partir de este yacimiento es al menos de tres órdenes de magnitud menor que lo que se había esperado producir durante la descomposición del hidrato.

Los investigadores Collett y Ginsburg [109] han cuestionado si la producción de gas de este campo se originó a partir de la capa de hidrato. Sin embargo, la existencia ya demostrada de cantidades significativas de hidratos en este campo hace que sea un sitio de prueba muy útil para estudiar las técnicas viables de producción de hidratos y para la investigación geológica.

4.6.2 Pozo Mount Elbert, Alaska

La Vertiente Norte de Alaska es una de las regiones donde existen depósitos significativos de hidratos en el entorno de permafrost. Se estima que existen 2.4 trillones de metros cúbicos de recursos de hidratos de gas técnicamente recuperables sin descubrir en la región [110].

El Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés) en colaboración con British Petroleum Exploration (Alaska) y el Departamento de Energía de EU, perforó un pozo de sondeo estratigráfico en 2007 para evaluar el potencial de hidratos en la Vertiente Norte que se convertirá en recurso técnicamente y comercialmente viable de gas. Los resultados fueron positivos, ya que los datos básicos obtenidos del análisis de Pruebas Dinámicas Modulares (MDT por sus siglas en inglés) con cable confirmaron las predicciones favorables previas a la perforación, mientras que las técnicas de modelado matemático realizadas fueron validadas y mejoradas [111,112].

4.6.3 Sitio de prueba Mallik, Canadá

El Delta del Mackenzie en Canadá es otra región donde se han realizado pruebas activas de hidratos [113]. Las más significativas fueron de 2007 a 2008, en las que los investigadores de la Corporación Nacional de Aceite, Gas y Metales de Japón (JOGMEC por sus siglas en inglés), Recursos Naturales de Canadá y Aurora realizaron pruebas de producción utilizando la técnica de despresurización.

Usando una despresurización efectuada a 4.5 MPa, se produjeron con éxito gas y agua, y se llevaron a la superficie durante 6 días con una tasa de producción de gas de 2000-3000 m³/día y una tasa de producción de vapor agua de 10-20 m³/día. Se postuló que durante la fase inicial de despresurización, se formaron conductos de alta permeabilidad, lo que resultó en un rápido aumento inicial en las tasas de producción, seguido de una disminución. Los hidratos cercanos a estas regiones de alta permeabilidad comenzaron a disociarse, liberando el gas de forma estable durante el periodo de producción. Pese a lo anterior, después de algún tiempo, se postuló que estos conductos habían colapsado o se habían deformado a medida que los hidratos se disociaban, provocando la posterior disminución en la tasa de producción.

4.6.4 Pruebas del campo Ignik Sikumi, Alaska

La empresa internacional norteamericana de energía ConocoPhillips e investigadores de la Universidad de Bergen, han colaborado en estudios de laboratorio acerca de la producción de hidratos a través del intercambio de CH₄-CO₂ [114]. De manera notable se ha otorgado una patente al grupo por el desarrollo del método de Imágenes por Resonancia Magnética (MRI por sus siglas en inglés), para monitorear el proceso de intercambio de CH₄-CO₂ en hidratos [115].

Otras conclusiones han sido similares a las descritas anteriormente: la fugacidad/potencial químico proporciona el medio promotor de la reacción, aunque las limitantes en la transferencia de masa dominan la conversión global [116]. La primera prueba de campo sobre la producción de hidratos de metano con CO₂ se ha completado con éxito en el Campo de Hidrógeno de Gas Ignik Sikumi en la Vertiente Norte de Alaska en 2012. Los investigadores de ConocoPhillips con la colaboración de Japan Oil, Gas & Metals National Corp (en adelante JOGMEC por sus siglas en inglés), inyectaron aproximadamente 5,950 m³ estándares (es decir, a condiciones de 0°C y 101.325 kPa) de gases de combustión (mezcla de 23% de CO₂ con 77% de N₂) en la formación que contenía el hidrato de interés.

Del volumen total de gas inyectado (4,737,400 m³ estándares de N₂ y 1,376,200 m³ estándares de CO₂), se recuperó aproximadamente el 70% del nitrógeno inyectado.

En contraste, sólo se recuperó el 40% del dióxido de carbono inyectado durante el periodo de producción, concluyéndose la ocurrencia de una reacción de reemplazo que deja el CO₂ secuestrado en la formación; lo que a su vez representa un cierto potencial para mejorar el medio ambiente. Se produjo un total de 24.21 millones de m³ estándares de metano durante todo el periodo de producción, incluyendo un flujo de retorno de gas ininterrumpido de seis semanas. El análisis de los datos sobre las pruebas de campo ha demostrado que el intercambio de CH₄-CO₂ tuvo lugar en la fase sólida [117].

4.6.5 Fosa de Nankai MH-21, Japón

Las pruebas de campo en tierra han avanzado a un ritmo más rápido que los ensayos en alta mar, esto se debe a que los desafíos ingenieriles involucrados en la recuperación de recursos de hidratos en alta mar son más altos.

Motivada por el alto precio del gas natural en Japón, la JOGMEC ha estado investigando activamente los depósitos de hidratos de metano en los sedimentos marinos de la Fosa de Nankai cerca de la costa del Pacífico del centro de Japón. Después de profundizar en la caracterización de los sedimentos y los recursos de hidratos asociados a ellos [118-120], se llevó a cabo en 2013 la primera prueba mundial de producción en alta mar empleando la técnica de despresurización [121].

Los resultados provisionales hasta el 2016 indican que la producción de gas en alta mar duró por 6 días, con una producción total de gas de 120,000 m³ [122]. En comparación con la prueba de producción en tierra de Mallik, la cual también aplicó la despresurización como técnica de recuperación, la tasa promedio de producción diaria de gas de la Fosa de Nankai es casi un orden de magnitud mayor.

4.7 Resumen acerca de las pruebas de campo

Los datos acerca de las pruebas de campo se resumen en la Tabla 4. Como se puede observar en la tabla, hasta ahora se ha realizado una prueba de campo empleando la estimulación térmica, mientras que las otras pruebas de campo fueron realizadas empleando la despresurización. También se observa que de manera progresiva durante las pruebas, ha habido un aumento en los volúmenes de producción mientras que las pruebas no han durado más de 6 días exceptuando las pruebas de CO₂-CH₄ realizadas en Alaska. El manejo de la arena, el agua y la baja permeabilidad donde se encuentran los hidratos, representan desafíos que dificultan la producción por periodos más prolongados. Se espera que para lograr una escala comercial para la producción, sea necesario mantener una producción prolongada durante un periodo de tiempo más largo y mayores volúmenes de producción en los ensayos de campo futuros.

Campo	Ubicación	Año	Método	Periodo de producción	Volumen acumulado de gas (m ³)
Pozo Monte Elbert	Vertiente Norte de Alaska	2007	Despresurización	11 hrs.	-
Sitio Mallik	Delta del Mackensie, Canadá	2002	Térmico	5 días	516
		2007	Despresurización	12.5 hrs	830
		2007-2008	Despresurización	139 hrs	13,000
Ignik Sikumi	Vertiente Norte de Alaska	2012	Intercambio CO ₂ /CH ₄	~ 6 semanas	24,085
Fosa de Nankai	Margén de la loma Daini Atsumi	2013	Despresurización	6 días	120,000

Tabla 4 Resumen de los resultados de las pruebas de producción de hidratos de metano, tomada y modificada de Review of natural gas hydrates as an energy source, 2016.

CAPÍTULO 5. IMPACTO AMBIENTAL Y ECONÓMICO DEBIDO A LA EXPLOTACIÓN DE LOS HIDRATOS DE METANO

El metano es el compuesto orgánico más abundante en la atmósfera de la Tierra [94] y aunque el hidrato de metano se considera como una fuente alterna de energía para los años próximos, también ya es considerado como una potencial fuente del cambio climático.

Sin embargo, ha surgido recientemente un importante acuerdo internacional para combatir el cambio climático. Mientras que en años anteriores han surgido ciertos estímulos para apoyar dicha meta, como se verá más adelante en este capítulo. Se espera [95] que los riesgos ambientales asociados con la posible explotación de hidratos de metano sean de naturaleza similar a los presentes en la explotación convencional de petróleo y gas, aunque eso es debatible, ya que es posible que los efectos de la extracción de los hidratos sean mucho más nocivos que la extracción convencional de petróleo y gas, como sucede en algunas regiones del mundo donde el *fracking* ha contaminado con metano agua y aire.

5.1 Retos ambientales asociados a la producción de gas a partir de hidratos

Los retos ambientales relacionados a la producción de gas natural a partir de hidratos son principalmente: (1) la contribución al calentamiento global debida a la gran cantidad de CH₄ liberado de los hidratos de metano, y (2) la inestabilidad del sedimento del margen continental causada por la disociación de los hidratos de gas.

La investigación acerca del Hydrate Ridge en el noroeste del Pacífico de EU ha demostrado que los hidratos naturales en los fondos marinos son dinámicos. De manera similar, los hidratos de metano en los sedimentos oceánicos también son dinámicos y la descomposición de estos hidratos de metano puede ser una fuente importante de emisiones de CH₄ desde una cierta región, y estas emisiones de CH₄ pueden contribuir al calentamiento global [96]. No obstante, es muy difícil evaluar directamente los impactos de las emisiones de CH₄ a partir de los hidratos de metano ya que todavía no existe una manera adecuada de obtener la tasa de disociación del hidrato de metano. Actualmente, la estimación de la tasa de disociación del hidrato de metano se determina por medio de distintos modelos de transferencia de calor y a través de estos modelos, un solo conjunto de datos sobre la disociación de hidratos de metano en el fondo marino en el Cañón Barkley fue dado como las tasas de disolución en la superficie de 22.5 y 33.9 nm/s [97, 98].

Una vez que los hidratos de metano en el fondo marino se disocian en gas metano y agua, la transformación puede reducir significativamente la resistencia a la cizalladura del fondo marino, más aún causar el colapso de los sedimentos y finalmente llevar al hundimiento del fondo marino y deslizamientos submarinos [99, 100], como se muestra esquemáticamente en la Fig. 5.1.

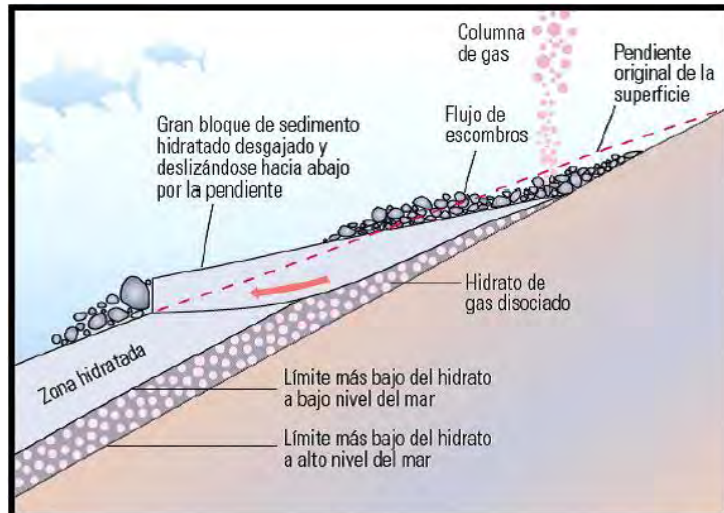


Figura 5.1 Deslizamiento de un bloque submarino debido a la disociación de hidratos, tomada de Oilfield Review, 2000.

De hecho, la disociación del hidrato causante de los mayores deslaves de los márgenes continentales ha sido reportada en demasiadas ocasiones. Sin embargo, algunos científicos expresaron sus dudas acerca de los reportes [101]. Pensaron que todos estos reportes están basados en reflexiones sísmicas BSR y que debe haber errores de alguna manera, ya que la presencia del hidrato de gas en los sedimentos alrededor de la erupción de un volcán submarino o erosión fue detectada remotamente mediante el BSR. En México se han hecho estudios regularmente para determinar los principales sectores donde se producen los gases de efecto invernadero (GEI), como se muestra en la Fig. 5.2.

Gases de Efecto Invernadero META de MITIGACION		LÍNEA BASE				META al 2030	
		2013	2020	2025	2030	2030	Δ
TRANSPORTE	174	214	237	266	218	-18%	
GENERACIÓN ELÉCTRICA	127	143	181	202	139	-31%	
RESIDENCIAL Y COMERCIAL	26	27	27	28	23	-18%	
PETRÓLEO Y GAS	80	123	132	137	118	-14%	
INDUSTRIA	115	125	144	165	157	-5%	
AGRICULTURA Y GANADERÍA	80	88	90	93	86	-8%	
RESIDUOS (líquidos y sólidos urbanos)	31	40	45	49	35	-28%	
SubTOTAL	633	760	856	941	776	-18%	
USCUSS*	32	32	32	32	-14	-144%	
TOTAL	665	792	888	973	762	-22%	

*USCUSS.-Uso de Suelo, Cambio en el uso del Suelo y Silvicultura, es lo que comúnmente se define como "sector forestal".

Fig. 5.2 Emisiones de GEI por sectores en México, tomada de Comisión Intersecretarial de Cambio Climático, 2015.

5.2 El Acuerdo de París

La Conferencia sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas en 2015 alcanzó un acuerdo histórico y global para reducir el cambio climático –“El Acuerdo de París”–. La reducción de emisiones contaminantes es un problema clave, por lo que se busca limitar el calentamiento global a no más de 2 °C, y preferentemente a 1.5 °C [37] a largo plazo.

Dicho acuerdo, se convirtió en ley internacional el pasado viernes 4 de noviembre del 2016, en medio de la preocupación creciente de que el planeta está incrementando su temperatura incluso más rápido de lo esperado por los científicos. Hasta ahora 96 países, que en conjunto emiten más de dos tercios de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, se han unido formalmente al acuerdo. Se espera que más países se integren próximamente [38]. El acuerdo busca crear un sistema transparente que permitirá al público monitorear qué tan bien va cada país en cuanto al logro de sus objetivos, con la esperanza de que esto los motive a la transición más rápida hacia las energías renovables eólica, solar e hidroeléctrica. Asimismo el acuerdo requiere que los gobiernos desarrollen sus propios planes de acción que serán revisados periódicamente y remplazados con planes nuevos incluso más ambiciosos.

Por otro lado, China todavía depende del carbón mineral para más del 60% de su energía eléctrica a pesar de las grandes inversiones económicas en el proceso para cambiar hacia fuentes de energía renovables como la nuclear, solar y eólica. Como el emisor de dióxido de carbono más grande del mundo, China ha entrado en programas de contaminación “inteligente” [39], cambios y medidas para disminuir el número de plantas eléctricas de carbón mineral a menos de 50% en los siguientes cinco años.

5.3 Análisis económico

Además de los estudios técnicos, la viabilidad de explotar el gas natural a partir de hidratos depende de la factibilidad económica. La factibilidad económica de la producción de metano a partir de hidrato, depende en gran medida del precio del gas natural extraído de otros recursos (reservas convencionales, gas de esquisto). Una comparación del costo de producción y la cantidad estimada de reserva se resume en la Tabla 5 [11].

Fuente	Estimación de recurso (BMC)	Costo (Dólar EU/Mtbu)
Convencional	404	2.00-9.00 0.53-6.02
Gas de arenas profundas	84-210	3.00-8.00 2.75-8.03
Gas lutita	204-456	3.00-7.00 4.01-9.08
Gas metano de carbón (véase glosario)	118-256	3.00-8.00 4.01-9.08
Hidratos de metano	1000-5000	4.65-9.08

BMC: Billones de metros cúbicos, donde 1 billón (a secas) equivale a 1×10^{12}
Mbtu: Millones de unidades térmicas británicas

Tabla 5 Resumen de las estimaciones de recursos y costos de producción, tomada y modificada de Chong et al. Applied Energy 162, 2016.

La información relacionada con los costos no se ha encontrado disponible ampliamente, debido a los escasos datos publicados acerca de los ensayos de explotación de hidratos. No obstante, algunos estudios preliminares [102, 103] han realizado análisis económicos con suposiciones adecuadas para investigar la factibilidad económica de explotar los hidratos de gas como recurso energético.

Una estimación de 7.50 dólares canadienses₂₀₀₅/millón de ft³ estándar fue presentada como el precio de gas más bajo que permitiría la producción económicamente viable a partir de hidratos de gas en tierra con un espacio de gas superpuesto; mientras que para el depósito de hidratos en tierra en ausencia de espacio de gas libre, se estimó que el precio de gas viable aumente a 12.00 dólares canadienses₂₀₀₅/millón de ft³ estándar [102].

Estas estimaciones se basaron en la suposición de que los depósitos de hidrato son grandes y están concentrados. Para los recursos en alta mar, se estimó que la producción a partir de hidratos marinos tendría un costo de 3.50-4.00 \$USD₂₀₀₈/millón de ft³ estándar más que los recursos convencionales marinos de gas [102].

Por otro lado, los investigadores Döpke y Requate [103] estudiaron la economía acerca de la explotación de hidratos de gas como recurso energético y propusieron un modelo económico basado en dos principios fundamentales: en primer lugar, el decaimiento natural del recurso a una cierta tasa, y en segundo lugar, el riesgo geológico que resulta de la explotación del fondo marino.

Las consecuencias resultantes de estos dos principios incluyen el aumento en las emisiones de efecto invernadero debidas al consumo de combustible a base de carbono, así como los posibles deslizamientos de sedimentos submarinos que puedan ocurrir. Los autores concluyeron que la vía óptima para la explotación del hidrato de metano depende de la evaluación del riesgo ambiental y de que se puedan aplicar instrumentos políticos para realizarlo de manera óptima.

5.3.1 Bonos de carbono

Los bonos de carbono o créditos de carbono, son un mecanismo internacional de descontaminación para reducir las emisiones contaminantes hacia el medio ambiente. El sistema ofrece incentivos económicos para que empresas privadas contribuyan a la mejora de la calidad ambiental y se consiga regular la contaminación generada por sus procesos productivos, considerando el derecho a contaminar como un bien canjeable y con un precio establecido en el mercado. La transacción de los bonos de carbono —un bono de carbono representa el derecho a contaminar emitiendo una tonelada de CO₂— permite mitigar la generación de gases contaminantes, beneficiando a las empresas que no contaminan o disminuyen la contaminación y haciendo pagar a las que contaminan más de lo permitido [104].

El concepto de bono de carbono surgió de la creciente conciencia sobre la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero para combatir el calentamiento global que se formalizó en el Protocolo de Kyoto.

Además de la contribución al desarrollo sustentable con recuperación de energía en forma de metano, los créditos de carbono pueden adquirirse mediante la aplicación de procesos anaeróbicos avanzados en el tratamiento de aguas residuales para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Los créditos de carbono pueden ser utilizados para generar ingresos y financiar, por ejemplo, otros proyectos [105].

El precio promedio a principios del 2008 para los créditos de carbono de EU, fue de alrededor de 6 dólares por cada 1000 kg de CO₂. Hoy en día, cerca del 85% de las emisiones están cotizadas en menos de 10 dólares por tonelada de CO₂ emitida.

CONCLUSIONES

Es evidente que los hidratos de metano representan una enorme fuente de energía a base de carbono y además poseen una amplia distribución geográfica alrededor del mundo. El alto contenido en metano de los hidratos gobierna ciertas propiedades fisicoquímicas de los hidratos.

Los avances científicos y tecnológicos, mencionados en el capítulo 2 del presente trabajo, aún se encuentran en etapas muy tempranas. Pese a esto continúan dichas investigaciones, entre otras alrededor del mundo.

El campo de gas Messoyakha representa el caso más exitoso de producción de gas a partir de hidratos hasta la fecha. En lo que respecta a México, los estudios realizados acerca de su potencial económico de hidratos de metano de origen natural son escasos. Si bien se ha comprobado su existencia, no se han realizado ensayos para producirlos.

Aunque la combinación de técnicas para producir gas a partir de hidratos es más eficiente que usar una sola técnica, se debe implementar únicamente cuando un análisis costo-beneficio así lo justifique.

Entre las ventajas que posee el metano obtenido a partir de hidratos, está en la aplicación a los vehículos con celdas de combustible, donde producen eficiente y silenciosamente potencial eléctrico de gran calidad sin generar emisiones contaminantes. Asimismo las celdas de combustible están disponibles comercialmente y son competitivas no sólo en el mercado automotriz. Por ejemplo, se han utilizado celdas de combustible para producir electricidad y agua en las misiones espaciales *Géminis* y *Apolo* durante sus viajes a la Luna, hoy en día se emplean para el mismo propósito en las misiones de los transbordadores espaciales.

El almacenamiento de metano en forma de hidrato representa otra ventaja, ya que es posible almacenar y transportar el gas natural asociado a mayor temperatura y menor presión, en comparación con el método convencional del gas natural licuado, lo cual beneficia enormemente al sector de transporte al desplazar altos volúmenes de energía ocupando poco espacio. De llegar a implementarse comercialmente el gas natural como combustible alterno para vehículos con motor de combustión interna, los hidratos podrían contribuir a satisfacer su demanda en cierta medida.

Respecto al impacto ambiental asociado a la explotación de gas a partir de hidratos, en el futuro la gestión de proyectos, la investigación y la tecnología relacionadas dependerán, invariablemente, no sólo de las acciones locales sino también de los acuerdos internacionales (que incluyan al menos a los principales países emisores de contaminantes) enfocados a la mitigación del daño al medio ambiente.

GLOSARIO

Aceite pesado.- Aceite de densidad de 1.0-0.92 g/cm³.

Fuentes convencionales.- Son aquellas en las que están presentes todos los elementos y procesos del sistema petrolero donde el hidrocarburo fluye con relativa facilidad.

Fuentes no convencionales.- Son aquellas en las que algún elemento y/o proceso del sistema petrolero está ausente, generalmente la migración, es decir el hidrocarburo se encuentra en la roca que le dio origen; o bien en rocas con muy bajas porosidades y permeabilidades, crudos extrapesados.

Gas de arenas profundas.- Es un tipo de gas natural producido a partir de depósitos no convencionales, de difícil acceso debido a la naturaleza de las rocas y arena que cubren el depósito.

Gas lutita.- También conocido como gas de esquisto, el cual es un hidrocarburo en estado gaseoso que se encuentra en las formaciones rocosas sedimentarias de grano muy fino; dicho gas se encuentra dentro de la roca generadora o madre, es decir no ha migrado el hidrocarburo, sino que se encuentra *in situ*.

Gas LP.- Es un gas que resulta de la mezcla de hidrocarburos, compuesta principalmente de propano y butano.

Gas metano de carbón.- También conocido como gas metano de capas carboníferas, es una fuente de gas no convencional.

GNL.- Gas natural licuado, es decir, gas natural en estado líquido.

Naftas (gasolina natural).- Mezcla altamente volátil de hidrocarburos, principalmente pentano y más pesados que forma parte de los líquidos del gas natural.

Permafrost.- Capas de hielo situadas a cierta profundidad que permanecen congeladas todo el año.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- [1] E.I.A. US. Annual energy outlook 2013. Washington D.C.: U.S. Department of Energy; 2013.
- [2] Exxon Mobil. The outlook for energy: a view to 2040; 2014.
- [3] I.E.A. World energy outlook. Paris, France. International Energy Agency; 2013.
- [4] IPCC. Summary for policymakers. In: Climate change 2007: mitigation. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. In: Metz ORD B, Bosch PR, Dave R, Meyer LA, editors. United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, Cambridge; 2007.
- [5] E.I.A. US. Carbon dioxide emissions coefficients. Washington D.C.: U.S. Department of Energy; 2013.
- [6] I.E.A. World energy outlook special report: are we entering the golden age of gas? Paris, France: International Energy Agency; 2011.
- [7] E.I.A. US. Annual energy outlook 2012. Washington D.C.: U.S. Department of Energy; 2012.
- [8] Makogon YF. A gas hydrate formation in the gas saturated layers under low temperature. *Gazov Promst* 1965; 5:14–5.
- [9] Makogon YF, Holditch SA, Makogon TY. Natural gas-hydrates –a potential energy source for the 21st century. *J Petrol Sci Eng* 2007; 56:14–31.
- [10] Buffett BA. Clathrate hydrates. *Annu Rev Earth Planet Sci* 2000; 28:477–507.
- [11] Zheng Rong Chong, She Hern Bryan Yang, Ponnivalavan Babu, Praveen Linga, Xiao-Sen Li, Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges, *Applied Energy*, Volume 162, 15 January 2016, Pages 1633-1652.
- [12] Ray Boswell, Koji Yamamoto, Sung-Rock Lee, Timothy Collett, Pushpendra Kumar and Scott Dallimore, Chapter 8 - Methane Hydrates, In *Future Energy (Second Edition)*, edited by Trevor M. Letcher,, Elsevier, Boston, 2014, Pages 159-178.
- [13] Davidson DW. Clathrate hydrates. In: Franks F, editor. *Water in crystalline hydrates aqueous solutions of simple non electrolytes*. US: Springer; 1973. p. 115–234.
- [14] Englezos P. Clathrate hydrates. *Ind Eng Chem Res* 1993; 32:1251–74.
- [15] Sloan Jr ED, Koh CA. *Clathrate hydrates of the natural gases*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008.
- [16] Veluswamy HP, Kumar R, Linga P. Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions. *Appl Energy* 2014; 122:112–32.
- [17] Collett T. S., Lewis R., Uchida T., “El Creciente Interés en los Hidratos de Gas”, *Oilfield Review*, otoño 2000, pág 47-61.
- [18] Cicerone RJ, Oremland RS. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem Cycles* 1988; 2:299–327.
- [19] Kirschke S, Bousquet P, Ciais P, Saunoy M, Canadell JG, Dlugokencky EJ, et al. Three decades of global methane sources and sinks. *Nat Geosci* 2013; 6:813–23.
- [20] Whiticar MJ, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO2 reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence. *Geochim Cosmochim Acta* 1986; 50:693–709.
- [21] Seol J, Lee H. Natural gas hydrate as a potential energy resource. From occurrence to production. *Korean J Chem Eng* 2013; 30:771–86.
- [22]Krajick K., *The Crystal Fuel*, *Natural History* 106, no. 4, mayo de 1997, 26-31.
- [23] Dou B., Jiang G., Wu X., Zhang, L., & Ning, F. (2009, January 1). Research Methane Hydrate Meta-stable Property for Application to Natural Gas Storage and Transportation. *Society of Petroleum Engineers*. doi:10.2118/120148-MS.
- [24] Y.F. Makogon, R.Y. Omelchenko, Commercial gas production from Messoyakha deposit in hydrate conditions, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 11, March 2013, Pages 1-6.

- [25] Collet T. S., Kuuskraa V. A., "Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources", *Oil & Gas Journal* 96, no. 19, mayo 11 de 1998, pags 90-95.
- [26] Milkov AV, Sassen R, Novikova I, Mikhailov E. Gas hydrates at minimum stability water depths in the Gulf of Mexico: significance to geo hazard assessment 2000.
- [27] Buffett B, Archer D. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth Planet Sci Lett* 2004; 227:185–99.
- [28] Haacke RR, Westbrook GK, Hyndman RD. Gas hydrate, fluid flow and free gas: formation of the bottom-simulating reflector. *Earth Planet Sci Lett* 2007; 261:407–20.
- [29] Collett TS, Lee MW, Zyrianova MV, Mrozewski SA, Guerin G, Cook AE, et al. Gulf of Mexico gas hydrate joint industry project leg II logging-while-drilling data acquisition and analysis. *Mar Pet Geol* 2012; 34:41–61.
- [30] Ryu BJ, Collett TS, Riedel M, Kim GY, Chun JH, Bahk JJ, et al. Scientific results of the second gas hydrate drilling expedition in the Ulleung basin (UBGH2). *Mar Pet Geol* 2013; 47:1–20.
- [31] Ashi J, Tokuyama H, Taira A. Distribution of methane hydrate BSRs and its implication for the prism growth in the Nankai Trough. *Mar Geol* 2002; 187:177–91.
- [32] Liu C, Ye Y, Meng Q, He X, Li C. Characterization of natural gas hydrate recovered from both marine and terrestrial regions in China: laboratory studies. In: *Proc int'l conf gas hydrates*. Beijing; 2014. p. T1–158.
- [33] Brooks JM, Kennicutt II MC, Fay RR, McDonald TJ, Sassen R. Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Science* 1984; 225:409–11.
- [34] Diaconescu CC, Knapp JH. Gas hydrates of the South Caspian Sea. *Azerbaijan: Drilling Hazards and Sea Floor Destabilizers*; 2002. p. 393–9.
- [35] Diaconescu CC, Kieckhefer RM, Knapp JH. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the south Caspian Basin, Azerbaijan. *Mar Pet Geol* 2001; 18:209–21.
- [36] Pohlman JW, Canuel EA, Chapman NR, Spence GD, Whiticar MJ, Coffin RB. The origin of thermogenic gas hydrates on the northern Cascadia Margin as inferred from isotopic ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas. *Org Geochem* 2005; 36:703–16.
- [37] Bo Mattiasson, *Conquering climate change: The vital role of industrial biotechnology to meet Paris Agreement's ambitious goals*, *Biotechnology Reports*, Volume 11, September 2016, Page 1, ISSN 2215-017X
- [38] *Popular Mechanics*, «The Paris Climate Agreement Is Now International Law» [En línea]. Disponible en: <http://www.popularmechanics.com/science/energy/a23715/paris-climate-agreement-law/>. [Último acceso: 7 de noviembre 2016].
- [39] Ernest Tambo, Wang Duo-quan, Xiao-Nong Zhou, "Environment International", Volume 95, October 2016, Pages 152–156.
- [40] *El Universal*, «Siemens "green" gas project looks to reduce pollution in Mexico» [En línea]. Disponible en: <http://www.eluniversal.com.mx/articulo/english/2016/10/11/siemens-green-gas-project-looks-reduce-pollution-mexico>. [Último acceso: 11 de octubre 2016].
- [41] Wang XL, Chen GJ, Tang XL et al (2008) Recovery of H_2 from synthetic ammonia plant tail gas. In: *Proceedings of international conference on gas hydrates* 6, Vancouver, 6–10 July, Paper 5361.
- [42] Bonnefoy O, Gruy F, Herri JM. Van der Waals interactions in systems involving gas hydrates. *Fluid Phase Equilib* 2005; 231:176–87
- [43] Gouthami Senthamaraiikkannan, Debanjan Chakrabarti and Vinay Prasad, Chapter 13 - Transport Fuel – LNG and Methane, In *Future Energy (Second Edition)*, edited by Trevor M. Letcher, Elsevier, Boston, 2014, Pages 271-288.
- [44] Davidson DW. Clathrate hydrates. In: Franks F, editor. *Water in crystalline hydrates aqueous solutions of simple non electrolytes*. US: Springer; 1973. p. 115–234.
- [45] Englezos P. Clathrate hydrates. *Ind Eng Chem Res* 1993; 32:1251–74.

- [46] Sloan Jr ED, Koh CA. Clathrate hydrates of the natural gases. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008.
- [47] Veluswamy HP, Kumar R, Linga P. Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions. *Appl Energy* 2014; 122:112–32.
- [48] Cornejo, V. O. (2006). Tesis Hidratos de Gas. México D.F.: Facultad de Ingeniería.
- [49] Sloan Jr ED, Koh CA. Clathrate hydrates of the natural gases. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008.
- [49] Demirbas, A. (2010). Methane Gas Hydrate. London: Springer.
- [50] González F., Osorio O., (octubre de 2013). Evaluación petrolera y métodos de explotación de hidratos de metano, un recurso no convencional. Tesis: Ingeniero Petrolero. México, Distrito Federal: Facultad de Ingeniería (UNAM).
- [51] Baltazar Montes, M. E. (Noviembre de 2002). Apuntes del tema "Hidratos de metano". Tesis: Ingeniero Geólogo. México, Distrito Federal: Facultad de Ingeniería (UNAM).
- [52] Tali Bar-Kohany, William A. Sirignano, Transient combustion of a methane-hydrate sphere, *Combustion and Flame*, Volume 163, January 2016, Pages 284-300.
- [53-54] Carlo Giavarini, K. H. (2011). Gas Hydrates "Inmense Energy Potential and Enviromental Challenges". London: Springer.
- [55] Ebinuma T, Kamata Y, Minagawa H, Ohmura R, Nagao J, Narita H. Mechanical properties of sandy sediment containing methane hydrate. In: *Proc int'l conf on gas hydrates, Trondheim*; 2005.
- [56] Priest JA, Rees EVL, Clayton CRI. Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands. *J Geophys Res B: Solid Earth* 2009:114.
- [57] Hyodo M, Li Y, Yoneda J, Nakata Y, Yoshimoto N, Nishimura A, et al. Mechanical behavior of gas-saturated methane hydrate-bearing sediments. *J Geophys Res B: Solid Earth* 2013; 118:5185–94.
- [58] Li Y, Song Y, Liu W, Yu F, Wang R. A new strength criterion and constitutive model of gas hydrate-bearing sediments under high confining pressures. *J Petrol Sci Eng* 2013; 109:45–50.
- [59] Li Y, Zhao H, Yu F, Song Y, Liu W, Li Q, et al. Investigation of the stress-strain and strength behaviors of ice containing methane hydrate. *J Cold Regions Eng* 2012; 26:149–59.
- [60] Waite WF, Stern LA, Kirby SH, Winters WJ, Mason DH. Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in sl methane hydrate. *Geophys J Int* 2007; 169:767–74.
- [61] Waite WF, Santamarina JC, Cortes DD, Dugan B, Espinoza DN, Germaine J, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments. *Rev Geophys* 2009; 47:RG4003.
- [62] Waite WF, Gilbert LY, Winters WJ, Mason DH. Estimating thermal diffusivity and specific heat from needle probe thermal conductivity data. *Rev Sci Instrum* 2006:77.
- [63] Huang D, Fan S. Thermal conductivity of methane hydrate formed from sodium dodecyl sulfate solution. *J Chem Eng Data* 2004; 49:1479–82.
- [64] Cook JG, Leaist DG. An exploratory study of the thermal conductivity of methane hydrate. *Geophys Res Lett* 1983; 10:397–9.
- [65] Cook JG, Leaist DG. An exploratory study of the thermal conductivity of methane hydrate. *Geophys Res Lett* 1983; 10:397–9.
- [66] Lide DR. Section 6: Fluid properties; *CRC handbook of chemistry and physics*; 2005.
- [67] Incropera FP, DeWitt DP. *Fundamentals of heat and mass transfer*. Wiley; 1996.
- [68] Energy Content of some Combustibles (in MJ/kg). people.hofstra.edu. Retrieved on March 30, 2014.
- [69] Handa YP. Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85–270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J Chem Thermodyn* 1986; 18:891–902.

- [70] Shimada W, Takeya S, Kamata Y, Uchida T, Nagao J, Ebinuma T, et al. Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate. *J Phys Chem B* 2005; 109:5802–7.
- [71] Komai T, Kang SP, Yoon JH, Yamamoto Y, Kawamura T, Ohtake M. In situ Raman spectroscopy investigation of the dissociation of methane hydrate at temperatures just below the ice point. *J Phys Chem B* 2004; 108:8062–8.
- [72] Stern LA, Circone S, Kirby SH, Durham WB. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. *J Phys Chem B* 2001; 105:1756–62.
- [73] Zhang G, Rogers RE. Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268.2 K. *Chem Eng Sci* 2008; 63:2066–74.
- [74] Sato H, Sakamoto H, Ogino S, Mimachi H, Kinoshita T, Iwasaki T, et al. Selfpreservation of methane hydrate revealed immediately below the eutectic temperature of the mother electrolyte solution. *Chem Eng Sci* 2013; 91:86–9.
- [75] Kida M, Watanabe M, Jin Y, Nagao J. Pressurization effects on methane hydrate dissociation. *Jpn J Appl Phys* 2014:53.
- [76] Wen YG, Chen QX, Chen YW, Fan SS. Research progress on hydrate self-preservation effect applied to storage and transportation of natural gas. *Adv Mater Res* 2013:795–801
- [77] M. Rojas, C. Martin, L. Hernandez-Johnson, D. Ashford, J. Wright, K. Yamamoto, M. Numasawa, S. Dallimore, R. Isted, Electric submersible pump as an effective artificial lift method to control bottom-hole pressure in a producing gas hydrate well, JOGMEC/NRCan/Aurora Mallik 2007-2008 Gas Hydrate Production Well Program, *Geol. Surv. Can. Bull* 601 (2012) (2012) 67_76.
- [78] G. Moridis, T. Collett, R. Boswell, M. Kurihara, M. Reagan, C. Koh, E. Sloan, Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential, *SPE Res. Eval. Eng* 12 (5) (2009) 745-771.
- [79] B. Anderson, M. Kurihara, M. White, G. Moridis, S. Wilson, M. Pooladi-Darvish, M. Gaddipati, Y. Masuda, T. Collett, R. Hunter, H. Narita, K. Rose, R. Boswell, Regional long-term production modeling from a single well test, Mount Elbert Gas Hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope, *J. Mar. Pet. Geo* 28 (2) (2011) 493_501.
- [80] M. Riedel, E. Willoughby, S. Chopra, Gas Hydrates _ geophysical exploration techniques and methods, in: M. Riedel, E. Willoughby, S. Chopra (Eds.), *Geophysical Characterization of Gas Hydrates. Geophysical Developments in Gas Hydrate, Society Exploration Geophysicists*, 2011, p. 14.
- [81] Tang LG, Xiao R, Huang C, Feng ZP, Fan SS. Experimental investigation of production behavior of gas hydrate under thermal stimulation in unconsolidated sediment. *Energy Fuels* 2005; 19:2402–7.
- [82] Islam MR. A new recovery technique for gas production from Alaskan gas hydrates. *J Petrol Sci Eng.* 1994; 11:267–81.
- [83] Li DL, Liang DQ, Fan SS, Li XS, Tang LG, Huang NS. In situ hydrate dissociation using microwave heating: preliminary study. *Energy Convers Manage* 2008; 49:2207–13
- [84] Demirbas A. Processes for methane production from gas hydrates. *Methane Gas Hydrate*. London: Springer; 2010. p. 161–81.
- [85] Dong F, Zang X, Li D, Fan S, Liang D. Experimental investigation on propane hydrate dissociation by high concentration methanol and ethylene glycol solution injection. *Energy Fuels* 2009; 23:1563–7.
- [86] Fan S, Zhang Y, Tian G, Liang D, Li D. Natural gas hydrate dissociation by presence of ethylene glycol. *Energy Fuels* 2005;20:324–6.
- [87] Sira JH, Patil SL, Kamath VA. Study of hydrate dissociation by methanol and glycol injection. *SPE Ann Tech Conf Exh* 1990:977–84.
- [88] Li G, Li XS, Tang LG, Zhang Y. Experimental investigation of production behavior of methane hydrate under ethylene glycol injection in unconsolidated sediment. *Energy Fuels* 2007; 21:3388–93.
- [89] Yuan Q, Sun CY, Yang X, Ma PC, Ma ZW, Li QP, et al. Gas production from methane-hydrate-bearing sands by ethylene glycol injection using a three dimensional reactor. *Energy Fuels* 2011; 25:3108–15.
- [90] Qi Y, Wu W, Liu Y, Xie Y, Chen X. The influence of NaCl ions on hydrate structure and thermodynamic equilibrium conditions of gas hydrates. *Fluid Phase Equilib* 2012; 325:6–10.

- [91] Li XS, Yang B, Li G, Li B, Zhang Y, Chen ZY. Experimental study on gas production from methane hydrate in porous media by huff and puff method in pilot-scale hydrate simulator. *Fuel* 2012; 94:486–94.
- [92] Li B, Li G, Li XS, Li QP, Yang B, Zhang Y, et al. Gas production from methane hydrate in a pilot-scale hydrate simulator using the huff and puff method by experimental and numerical studies. *Energy Fuels* 2012;26:7183–94.
- [93] Wang Y, Li XS, Li G, Huang NS, Feng JC. Experimental study on the hydrate dissociation in porous media by five-spot thermal huff and puff method. *Fuel* 2014;117:688–96.
- [94] Dou B., Jiang G., & Wu X. (2007, January 1). Effect of Methane Hydrates on the Global Climate Change. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/110133-MS.
- [95] Expert Panel on Gas Hydrates, 2008. *Energy from gas hydrates: Assessing the Opportunities and Challenges for Canada*. Council of Canadian Academies, Ottawa Canada, 208 pp.
- [96] Reeburgh WS. Oceanic methane biogeochemistry. *Chem Rev* 2007; 107:486–513.
- [97] Hester KC, Dunk RM, White SN, Brewer PG, Peltzer ET, Sloan ED. Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 2007;71:2947–59.
- [98] Kirkwood WJ, Peltzer ET, Brewer PG. In situ ocean acidification environmental observations: MBARI's cabled observatory technology for controlled studies of changing ocean pH. In: 2007 Symposium on underwater technology and workshop on scientific use of submarine cables and related technologies, vols. 1 and 2; 2007. p. 627–33.
- [99] Nagakubo S, Arata N, Yabe I, Kobayashi H. Methane hydrate development and environmental impacts: environmental studies in phase 2 of Japan's methane hydrate R&D program. *J Jpn Assoc Petrol Technol* 2011;76:10.
- [100] Paull CK, Dillon WP. *Natural gas hydrates: occurrence distribution and detection*. Geophysical Monograph Series. Washington DC: Geophysical Union; 2001.
- [101] Xiao-Sen Li, Chun-Gang Xu, Yu Zhang, Xu-Ke Ruan, Gang Li, Yi Wang, Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review, *Applied Energy* 172 (2016), 286–322.
- [102] Walsh MR, Hancock SH, Wilson SJ, Patil SL, Moridis GJ, Boswell R, et al. Preliminary report on the commercial viability of gas production from natural gas hydrates. *Energy Econom* 2009;31:815–23.
- [103] Döpke LK, Requate T. The economics of exploiting gas hydrates. *Energy Econom* 2014;42:355–64.
- [104] Código R Portal de las Responsabilidades y el Desarrollo Sustentable. «Bonos de Carbono» [En línea]. Available: <http://www.codigor.com.ar/bonosdecarbono.htm>. [Último acceso: 12 de noviembre 2016].
- [105] K.Y. Show, D.J. Lee, Carbon credit and emission trading: Anaerobic wastewater treatment, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Volume 39, Issue 6, November 2008, Pages 557-562, ISSN 0368-1653.
- [106] Sapir MH, Bogatyrenko RS, Konev GL. Analysis of the development of Messoyakha gas hydrate deposit 1976.
- [107] Sapir MH, Khramenkov EN, Efremov ID, Ginsburg GD, Venyaminovich AE. *Oil Gas Geol* 1973:6.
- [108] Makogon YF, Omelchenko RY. Commercial gas production from Messoyakha deposit in hydrate conditions. *J Nat Gas Sci Eng* 2013;11:1–6.
- [109] Collett TS, Ginsburg GD. Gas hydrates in the Messoyakha gas field of the west siberian basin – a re-examination of the geologic evidence. *Int J Offshore Polar Eng* 1998;8:22–9.
- [110] Collett TS, Agena WF, Lee MW, Zyrianova MV, Bird KJ, Charpentier RR, et al. Assessment of gas hydrate resources on the North Slope, Alaska; 2008.
- [111] Anderson BJ, Kurihara M, White MD, Moridis GJ, Wilson SJ, Pooladi-Darvish M, et al. Regional long-term production modeling from a single well test, Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope. *Mar Pet Geol* 2011;28:493–501.
- [112] Hunter RB, Collett TS, Boswell R, Anderson BJ, Digert SA, Pospisil G, et al. Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska north slope: overview of scientific and technical program. *Mar Pet Geol* 2011;28:295–310.

- [113] Kurihara M, Sato A, Funatsu K, Ouchi H, Yamamoto K, Numasawa M, et al. Analysis of production data for 2007/2008 mallik gas hydrate production tests in Canada. Society of petroleum engineers – international oil and gas conference and exhibition in China, IOGCC2010; 2010. p. 2908–31.
- [114] Kvamme B, Graue A, Buanes T, Kuznetsova T, Erslund G. Storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers. *Int J Greenhouse Gas Control* 2007;1:236–46.
- [115] Graue A, Kvamme BGE, Husebo J, Stevens J, Howard J, et al. Laboratory investigation of hydrate production through CO₂–CH₄ exchange. *Fire in the Ice*. National Energy Technology Laboratory; 2008. p. 1–4.
- [116] Jalloh A. Methane and carbon dioxide exchange production studies from exposed natural gas hydrate: the University of Bergen; 2010.
- [117] Schoderbek D, Farrell H, Hester K, Howard J, Raterman K, Silpngarmert S, et al. ConocoPhillips gas hydrate production test final technical report. United States Department of Energy; 2013.
- [118] Noguchi S, Furukawa T, Oikawa N, Aung TT. Quantitative characterization of methane hydrate reservoir in the Eastern Nankai Trough, Japan; 2012. p. 3290–5.
- [119] Daigle H, Thomas B, Rowe H, Nieto M. Nuclear magnetic resonance characterization of shallow marine sediments from the Nankai Trough, Integrated Ocean Drilling Program Expedition 333. *J Geophys Res B: Solid Earth* 2014; 119:2631–50.
- [120] Miyakawa A, Saito S, Yamada Y, Tomaru H, Kinoshita M, Tsuji T. Gas hydrate saturation at Site c0002, IODP expeditions 314.
- [121] Yamamoto K, Suzuki K, Nagano Y, Nakatsuka Y. Approach to study mechanical stability of wellbore and formation for the offshore production test from methane hydrate deposits. In: *Proc int'l conf on gas hydrates*, Beijing; 2014.
- [122] bp Global [En línea]. Disponible en: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, [Último acceso: 7 de noviembre 2016].
- [123] Stoll, R.D., Ewing, J.I., Bryang, M., 1971. Anomalous wave velocities in sediments containing gas hydrates. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 76, 2090-2094.
- [124] Tucholke, E., Bryang, M., Ewing, J.I., 1977. Gas hydrate horizons detected in seismic profiler data from the western North Atlantic. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 61, 698-707.
- [125] Yi L., Liang D. Decomposition mechanism of methane hydrate in brine solution by molecular dynamics simulation. In: *Proc int'l conf on gas hydrates*, Beijing; 2014.
- [126] Lee J. Experimental study on the dissociation behavior and productivity of gas hydrate by brine injection scheme in porous rock. *Energy Fuels* 2009; 24: 456–63.
- [127] Choongsik Bae, Jaeheun Kim, Alternative fuels for internal combustion engines, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 36, Issue 3, 2017, Pages 3389-3413, ISSN 1540-7489.
- [128] Kai Zhao, Yanhai Du, Calcium-doped ceria materials for anode of solid oxide fuel cells running on methane fuel, *Journal of Power Sources*, Volume 347, 15 April 2017, Pages 79-85, ISSN 0378-7753.
- [129] Yelda Akdeniz, Bora Timurkutluk, Cigdem Timurkutluk, Development of anodes for direct oxidation of methane fuel in solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, 15 January 2016, Pages 10021-10029.
- [130] Daehee Lee, Jaeha Myung, Jaiwan Tan, Sang-Hoon Hyun, John T.S. Irvine, Joosun Kim, Jooho Moon, Direct methane solid oxide fuel cells based on catalytic partial oxidation enabling complete coking tolerance of Ni-based anodes, *Journal of Power Sources*, Volume 345, 31 March 2017, Pages 30-40, ISSN 0378-7753.
- [131] Oil & Gas Magazine, «Hidratos de metano, el maná que viene» [En línea]. Disponible en: <https://www.oilandgasmagazine.com.mx/2015/07/hidratos-de-metano-el-mana-que-viene/> [Último acceso: 28 de enero 2018].
- [132] Handa YP (1986) Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutene hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *J Chem Thermodyn* 18:915–921.