

**ANÁLISIS DE ISÓTOPOS DE CARBONO DE METANO PRODUCIDO POR
MICROORGANISMOS DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE CARBONO EXÓGENO A
FORMACIONES GEOLÓGICAS**

5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica el beneficio y la prioridad de la Solicitud Provisional de EE. UU. No. 63/426,026, presentada el 16 de noviembre de 2022, que se incorpora por referencia en la presente.

CAMPO TÉCNICO

10 **[0002]** Esta invención se enmarca en el campo del gas natural renovable. Se relaciona en general con la generación e identificación de metano biológico subterráneo.

ANTECEDENTES

[0003] La creciente demanda mundial de energía está creando desafíos sin precedentes para la recuperación de recursos energéticos y la mitigación del impacto ambiental de su uso. Algunos argumentan que la producción mundial de petróleo y gas natural alcanzará su punto máximo en una década o menos. Una vez alcanzado este pico, la recuperación primaria de petróleo y gas natural comenzará a disminuir, a medida que las reservas energéticas más fácilmente recuperables comiencen a agotarse. Históricamente, los antiguos yacimientos petrolíferos y minas de carbón son abandonadas una vez extraídos los materiales fácilmente recuperables.

[0004] A medida que los precios de la energía a nivel mundial siguen subiendo, podría resultar económicamente viable extraer más petróleo y carbón de estas formaciones mediante técnicas convencionales de perforación y minería. Sin embargo, llegará un punto en que se requerirá más energía para recuperar los recursos de la que se puede obtener mediante la recuperación. En ese momento,

los mecanismos tradicionales de recuperación resultarán antieconómicos, independientemente del precio de la energía.

[0005] Mientras tanto, se están desarrollando fuentes de energía renovables y han comenzado a alcanzar la paridad de precios con las fuentes de energía fósiles.

5 Si bien las fuentes de energía renovables son útiles como alternativa a la energía fósil, ya existe infraestructura de distribución energética (por ejemplo, gasoductos, etc.) para el transporte y la entrega de hidrocarburos fósiles, por lo que es deseable generar combustibles renovables, como el biometano, que puedan aprovechar la infraestructura existente. Existen diversos procesos para generar combustibles
10 renovables, pero aún se necesitan avances adicionales.

RESUMEN

[0006] Aquí se proporcionan métodos, sistemas y técnicas para generar combustibles renovables, como el biometano, y para analizar los combustibles producidos para determinar las cantidades de combustibles producidos que
15 corresponden a combustibles renovables generados. Los métodos, sistemas y técnicas descritos aquí incluyen aquellos en los que el metano renovable (biometano) se genera en una formación geológica por un consorcio de microorganismos metanogénicos simbióticos que digieren anaeróbicamente una materia prima biogénica inyectada, tal como un líquido que comprende glicerol,
20 eritritol, sorbitol o maltitol de desecho u otros productos de desecho (por ejemplo, aguas residuales, una fuente de material carbonoso o similares); el biometano generado se produce a partir de la formación geológica como metano producido o gas natural y se somete a un análisis para determinar una cantidad (por ejemplo, una fracción) del metano o gas natural que es biogénica, es decir, generada por el
25 consorcio de microorganismos metanogénicos simbióticos a partir de la materia prima biogénica. En algunos ejemplos, el análisis puede incluir análisis isotópicos, como el análisis de isótopos estables o el análisis de radioisótopos. El análisis de radioisótopos permite establecer una cantidad de referencia de metano o gas

natural biogénico y, en conjunto con un análisis de isótopos estables, verificar o calibrar dicho análisis para su uso posterior.

[0007] Ventajosamente, y a modo de ejemplo, los métodos descritos en este documento son útiles para generar y evaluar metano extraído de una formación geológica, como un yacimiento petrolífero, para determinar la cantidad de metano de origen biogénico producido en el yacimiento. Muchos o la mayoría de los yacimientos petrolíferos, incluso los yacimientos agotados, contienen hidrocarburos, incluido el metano, de origen exclusivamente fósil. Cabe destacar que muchos yacimientos petrolíferos se encuentran a gran profundidad, por ejemplo, a una profundidad donde no interactúan con la superficie, las aguas subterráneas u otros acuíferos que interactúan con ella, o están completamente aislados o confinados de ellos. Por lo tanto, contienen poco o ningún carbono biogénico, y prácticamente solo carbono fósil, que puede derivarse de los hidrocarburos más grandes (por ejemplo, petróleo) presentes en el yacimiento. A modo de ejemplo, estos yacimientos petrolíferos son útiles como lugares para la digestión anaeróbica de una materia prima por un consorcio de microorganismos para generar metano u otros productos gaseosos. Dicho metano generado se mezclará con el metano existente en el yacimiento y, por lo tanto, el metano producido en el yacimiento puede ser una combinación del metano fósil original y el metano producido por digestión anaeróbica de la materia prima. Cuando la materia prima es biogénica o renovable, el metano producido por digestión anaeróbica corresponde entonces a metano biogénico o renovable. Con el objetivo de convertir las materias primas que contienen carbono renovable en el subsuelo en metano renovable, puede ser deseable utilizar materias primas con una probabilidad termodinámica mucho mayor de convertirse en metano que el carbono fósil que reside en el yacimiento. No obstante, en algunos ejemplos, la estimulación de consorcios microbianos nativos mediante la introducción de materias primas lábiles también puede estimular su metabolismo de hidrocarburos fósiles nativos a metano. Por lo tanto, puede ser útil

diferenciar el carbono renovable en metano del carbono fósil en metano, y los métodos, sistemas y técnicas descritos en este documento permiten dicha diferenciación.

[0008] Las técnicas descritas en este documento permiten la generación y
5 caracterización del metano producido mediante técnicas de análisis isotópico, como el análisis de isótopos estables y el análisis de radioisótopos, para determinar la cantidad o fracción del metano producido que se genera mediante la digestión anaeróbica y corresponde al metano renovable. Ventajosamente, las técnicas descritas permiten la evaluación mediante análisis de isótopos estables, que puede
10 ser más rápido y eficiente que el análisis de radioisótopos. Las técnicas descritas permiten caracterizar el metano basándose en firmas isotópicas, tal como una firma de ^{13}C , una firma de ^{14}C o una combinación de ambas, por ejemplo. Además, las técnicas descritas permiten caracterizar la cantidad de un producto gaseoso producido por la digestión anaeróbica de una materia prima de origen biogénico sin
15 ningún tipo de marcaje isotópico de la materia prima y/o sin enriquecimiento de la materia prima con uno o más isótopos. Dicho de otra manera, las técnicas descritas pueden utilizar materias primas que contengan abundancias isotópicas naturales, como cuando no se utiliza ninguna alteración artificial de la composición isotópica de la materia prima.

[0009] En un aspecto, se describen métodos para producir y analizar un fluido. Un método de ejemplo de este aspecto comprende inyectar una materia prima (por ejemplo, una corriente de residuos, una materia prima biogénica, etc.) en una formación geológica que contiene un consorcio de microorganismos simbióticos, donde dicho consorcio digiere anaeróbicamente, al menos parcialmente, la materia
25 prima para generar un producto gaseoso, como una materia prima que contiene una cantidad o fracción conocida de un radioisótopo; producir un fluido a partir de la formación geológica, que comprende el producto gaseoso y, opcionalmente, otros gases, como Ar o N_2 ; y realizar un análisis radioisotópico de al menos una parte del

fluido, como la parte gaseosa, utilizando la cantidad o fracción conocida del radioisótopo, para identificar una cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima. De esta manera, el análisis de radioisótopos puede utilizarse para establecer una cantidad, una cantidad relativa o una fracción del producto gaseoso en el fluido que es de origen biogénico. En algunos ejemplos, el radioisótopo comprende ^{14}C . En algunos ejemplos, el producto gaseoso comprende CH_4 , CO_2 , H_2 o cualquier combinación de estos. En algunos ejemplos, las técnicas descritas pueden utilizar firmas isotópicas para el metano como huella digital para determinar el origen (biogénico o fósil) del metano. Opcionalmente, los métodos de este aspecto pueden comprender el establecimiento de un consorcio de microorganismos en una formación geológica, por ejemplo, proporcionando un inóculo de los microorganismos en la formación geológica.

[0010] En algunos ejemplos, la materia prima comprende glicerol residual, eritritol, sorbitol, maltitol, aguas residuales, un producto de desecho, una fuente de material carbonoso o similares. Los productos de desecho que pueden utilizarse en algunas modalidades de la presente tecnología pueden provenir de diversas fuentes que producen aguas residuales, corrientes de efluentes, productos de desecho o residuos orgánicos con contenido de material carbonoso, y que pueden ser consumidos por microorganismos en el entorno de formación. Por ejemplo, los productos de desecho o las fuentes de material carbonoso pueden incluir aguas residuales de biodiésel o aguas residuales agrícolas. Sin embargo, la presente tecnología puede utilizar aguas residuales o corrientes de desechos, que pueden considerarse productos de desecho, incluyendo material carbonoso de diversas fuentes. La presente tecnología puede utilizar cualquier tipo de producto de desecho, incluyendo corrientes de desechos desarrolladas en las que los materiales de desecho se mezclan o solubilizan en agua, o corrientes de desechos efluentes producidas a partir de una o más actividades. En algunos ejemplos, los flujos de residuos o materias primas pueden contener materiales carbonosos de una sola

fuelle o de diversas fuentes, como materiales carbonosos provenientes de una o más fuentes de carbono biogénicas o renovables, u otras fuentes. Ventajosamente, las técnicas descritas en este documento son útiles para determinar la cantidad o fracción de productos gaseosos, generados a partir del procesamiento de la materia prima, que son de origen biogénico o renovable, independientemente de su origen.

[0011] Como ejemplos no limitativos, la presente tecnología puede utilizar una o más corrientes de productos de desecho, incluidos desechos de la agricultura, horticultura, acuicultura, silvicultura, caza o pesca; desechos de la preparación y procesamiento de carne, pescado, productos lácteos u otros alimentos de origen animal, como corrientes de efluentes de mataderos o producción comercial de alimentos; desechos de la preparación y procesamiento de frutas, verduras, vegetación, cereales, aceites comestibles, cacao, café, té o tabaco; producción de conservas, producción de levadura y extracto de levadura, preparación y fermentación de melaza; desechos de procesamiento de azúcar; desechos que contienen carbono de refinerías u otros procesos de plantas de fabricación; desechos de la industria de productos lácteos, como suero; desechos de la industria de panadería y confitería; desechos de la producción o fermentación de materiales o bebidas alcohólicas y no alcohólicas, como la producción de vinagre; desechos del procesamiento de la madera y la producción de paneles y muebles; desechos de la producción y procesamiento de pulpa, papel o cartón; residuos de la industria textil, que pueden incluir grasa, cera u otros materiales; residuos de la fabricación, formulación, suministro o uso de productos químicos orgánicos básicos, y que pueden o no incluir glicerol u otros residuos de alcohol (por ejemplo, glicerol, eritritol, sorbitol o maltitol); residuos de los tratamientos aeróbicos de residuos, como una fracción no compostada de residuos municipales o similares; residuos del tratamiento anaeróbico de residuos, como licor del tratamiento anaeróbico de residuos municipales o residuos similares; mezclas de grasa o aceite de la separación de aceite/agua que contienen aceites o grasas comestibles; residuos de

jardines y parques, como los residuos de cementerios; o cualquier otro material de desecho, residual o efluente desarrollado durante el procesamiento de otros materiales. En algunos casos, los flujos de productos de desecho, como los anteriores, pueden usarse solos o como una combinación de flujos de desecho.

- 5 **[0012]** Según algunas modalidades, los productos de desecho pueden incluir productos semisólidos, incluyendo sólidos húmedos que pueden quedar de la filtración o como sólidos previamente arrastrados, como por ejemplo, de la producción de productos alimenticios. A modo de ejemplo, se pueden producir productos veganos o vegetarianos sustitutos a partir de materias primas
- 10 procesadas, como frutos secos, soya o materiales vegetales, y los sólidos residuales, los materiales semisólidos o las corrientes húmedas pueden incorporarse a las corrientes de productos de desecho para su entrega al entorno de formación. Además, las corrientes de productos de desecho pueden desarrollarse a partir de productos o residuos de biomasa renovable. A modo de
- 15 ejemplo, los productos de biomasa renovable pueden incluir materiales o residuos de cultivos plantados o residuos de cultivos, incluyendo todos los cultivos agrícolas anuales o perennes de tierras agrícolas existentes que puedan utilizarse como materia prima para combustibles renovables, como cereales, oleaginosas o caña de azúcar, así como cultivos energéticos, como el pasto varilla, la hierba de pradera, la
- 20 lenteja de agua u otras especies plantadas, en estanques o cultivadas. De igual manera, los residuos de cultivos pueden incluir la biomasa sobrante de la cosecha o el procesamiento de cultivos plantados en terrenos agrícolas existentes, o cualquier biomasa extraída de terrenos agrícolas existentes que facilite la gestión de cultivos, incluida la biomasa extraída de dichos terrenos para el control de
- 25 especies invasoras o el manejo de incendios, independientemente de que la biomasa incluya alguna porción de un cultivo o planta. La biomasa renovable puede incluir árboles plantados o residuos arbóreos, incluyendo la tala y cualquier residuo leñoso generado durante el procesamiento de árboles plantados en plantaciones

forestales gestionadas activamente para su uso en madera, papel, muebles u otras aplicaciones. La biomasa renovable puede incluir residuos de tala y aclareos precomerciales, biomasa obtenida de las inmediaciones de edificios u otras áreas ocupadas regularmente por personas o de infraestructura pública, en riesgo de incendio forestal, algas, así como materiales o productos de desecho identificados anteriormente, incluidos desechos animales y subproductos animales o desechos de jardín separados o desechos de alimentos, incluida grasa de cocina o trampa reciclada, estiércol de productos lácteos y porcinos, vertederos, aguas residuales o lodos de aguas residuales, desechos de alimentos, desechos verdes, desechos de jardinería urbana u otros desechos orgánicos.

[0013] En algunos ejemplos, las corrientes de residuos utilizadas con las técnicas descritas pueden incluir corrientes indeseables o inadecuadas para otros procesos, por ejemplo, debido a su composición química. En algunos ejemplos, las corrientes de residuos ácidas pueden no ser adecuadas para ciertas aplicaciones de procesamiento, pero aun así pueden ser útiles para las técnicas descritas aquí sin aumentar ni modificar el pH de la corriente. En algunos ejemplos, las corrientes de residuos básicas pueden no ser adecuadas para ciertas aplicaciones de procesamiento, pero aun así pueden ser útiles para las técnicas descritas aquí sin aumentar ni modificar el pH de la corriente. En algunos ejemplos, las corrientes de residuos que contienen exceso de solutos (por ejemplo, sales) pueden no ser adecuadas para ciertas aplicaciones de procesamiento, pero aun así pueden ser útiles para las técnicas descritas aquí sin aumentar ni modificar la cantidad de soluto (por ejemplo, salinidad) de la corriente. Por ejemplo, una corriente de residuos, como el suero lácteo, puede contener un exceso de sal superior al deseable para ciertas aplicaciones, pero dicha corriente de residuos puede ser útil como materia prima según los métodos y sistemas descritos. Por ejemplo, cuando la formación geológica contiene agua con niveles considerables de sal, la adición de una corriente de residuos salinos puede diluir el agua presente en la formación, aunque

en otros casos el agua de formación puede ser menos salina que una materia prima salina. En cualquier caso, la corriente de residuos salinos puede ser útil para las técnicas descritas aquí, aunque no sea útil para otras aplicaciones más sensibles a la sal.

5 **[0014]** En algunos ejemplos, un método de este aspecto puede comprender, o además, utilizar la cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima para determinar uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables. Por ejemplo, dichos factores de calibración pueden utilizarse en análisis posteriores en la misma formación geológica o en otra, por ejemplo, para
10 determinar la cantidad o fracción del producto gaseoso en un fluido producido de origen biogénico mediante un análisis de isótopos estables. En algunos ejemplos, dichos factores de calibración incluyen uno o más factores de fraccionamiento isotópico, o son característicos de uno o más factores de fraccionamiento isotópico o se derivan de ellos.

15 **[0015]** En un ejemplo, un método de este aspecto puede comprender o comprender además inyectar una segunda materia prima en una segunda formación geológica, conteniendo la segunda formación geológica un segundo consorcio de microorganismos simbióticos, donde el segundo consorcio de microorganismos simbióticos digiere al menos parcialmente de manera anaeróbica la segunda
20 materia prima biogénica para generar el producto gaseoso; producir un segundo fluido a partir de la segunda formación geológica, comprendiendo el segundo fluido el producto gaseoso; y realizar un análisis de isótopos estables del segundo fluido, utilizando uno o más factores de calibración de análisis de isótopos estables, para determinar una segunda cantidad o fracción del producto gaseoso en el segundo
25 fluido derivado de la segunda materia prima biogénica.

[0016] Opcionalmente, la segunda formación geológica puede ser la misma o diferente. Opcionalmente, el segundo consorcio de microorganismos simbióticos puede ser el mismo o diferente. Opcionalmente, el segundo biogénico puede ser el

mismo o diferente de la materia prima. Opcionalmente, el segundo fluido puede ser el mismo o diferente del fluido. Este proceso puede consistir en utilizar primero una formación geológica para determinar los factores de calibración del análisis de isótopos estables y, posteriormente, utilizarla para su procesamiento y evaluación directa mediante análisis de isótopos estables. En algunos casos, el análisis de radioisótopos puede repetirse una o más veces, por ejemplo, para verificar o actualizar los factores de calibración del análisis de isótopos estables. Puede ser conveniente repetir un análisis de radioisótopos, por ejemplo, si cambia la composición química de la formación geológica. Por ejemplo, si cambia la composición de la materia prima, puede ser útil volver a determinar los factores de calibración del análisis de isótopos estables. En otro ejemplo, si cambia o se identifica la temperatura dentro de la formación geológica, puede ser útil redeterminar los factores de calibración del análisis de isótopos estables. En otro ejemplo, si cambia o se identifica la composición del consorcio de microorganismos, puede ser útil redeterminar los factores de calibración del análisis de isótopos estables.

[0017] En algunos ejemplos, el uso de la cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima para determinar uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables comprende determinar la distribución isotópica de los isótopos estables incluidos en la materia prima; determinar la distribución isotópica de los isótopos estables incluidos en el producto gaseoso en el fluido; y determinar uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables utilizando la distribución isotópica de los isótopos estables incluidos en la materia prima biogénica, la distribución isotópica de los isótopos estables incluidos en el producto gaseoso en el fluido, y la cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima. En algunos ejemplos, los isótopos estables incluidos en la materia prima incluyen ^{12}C o ^{13}C (así como ^1H

y ^2H). En algunos ejemplos, los isótopos estables incluidos en el producto gaseoso incluyen ^{12}C o ^{13}C (así como ^1H y ^2H).

[0018] En algunos ejemplos, se puede determinar la distribución isotópica de los isótopos estables presentes en una o más muestras de fluido de la formación geológica antes de inyectar cualquier materia prima biogénica, para obtener niveles de referencia. Opcionalmente, se puede utilizar la distribución isotópica de los isótopos estables presentes en una o más muestras de fluido de la formación geológica para determinar uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables. En otros ejemplos, no se determina la distribución isotópica ni los niveles de referencia del gas presente en la formación geológica antes de inyectar la materia prima biogénica. En algunos ejemplos, se pueden obtener muestras de fluido de la formación geológica durante o después de inyectar la materia prima biogénica (por ejemplo, poco después, como en el plazo de un día). Opcionalmente, estas muestras se pueden someter a un análisis de isótopos estables para determinar el nivel de referencia del gas presente en la formación geológica en el momento o después de inyectar la materia prima biogénica.

[0019] Otros métodos de este aspecto pueden omitir el análisis de radioisótopos y, en su lugar, usar uno o más factores de calibración para el análisis de isótopos estables para producir y analizar un fluido. En algunos ejemplos, los factores de calibración para el análisis de isótopos estables se pueden determinar mediante un análisis de radioisótopos, como se describió anteriormente. Un método de ejemplo de este aspecto comprende la identificación de uno o más factores de calibración para el análisis de isótopos estables; la inyección de una materia prima biogénica en una formación geológica que contiene un consorcio de microorganismos simbióticos, donde dicho consorcio digiere anaeróbicamente, al menos parcialmente, la materia prima biogénica para generar un producto gaseoso; la producción de un fluido a partir de la formación geológica que comprende el producto gaseoso; y la realización de un análisis de isótopos estables de al menos

una parte del fluido (por ejemplo, una porción en fase gaseosa), usando uno o más factores de calibración para el análisis de isótopos estables, para determinar la cantidad del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima biogénica. En algunos ejemplos, los factores de calibración del análisis de isótopos estables incluyen uno o más factores de fraccionamiento isotópico, o son característicos o derivados de uno o más factores de fraccionamiento isotópico. Opcionalmente, el análisis de radioisótopos puede realizarse periódicamente o según sea necesario para confirmar, actualizar u obtener factores de calibración del análisis de isótopos estables o valores derivados de dichos factores (por ejemplo, factores de fraccionamiento isotópico).

[0020] En algunos ejemplos, realizar el análisis de isótopos estables de al menos una parte del fluido comprende determinar una distribución isotópica para los isótopos estables incluidos en la materia prima biogénica; determinar una distribución isotópica para los isótopos estables incluidos en el producto gaseoso en el fluido; y determinar la cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima biogénica utilizando la distribución isotópica para los isótopos estables incluidos en la materia prima biogénica, la distribución isotópica para los isótopos estables incluidos en el producto gaseoso en el fluido y uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables.

[0021] En algunos ejemplos, se puede determinar la distribución isotópica de los isótopos estables presentes en una o más muestras de fluido de la formación geológica antes de inyectar cualquier materia prima biogénica, por ejemplo, para obtener niveles de referencia. Opcionalmente, se puede utilizar la distribución isotópica de los isótopos estables presentes en una o más muestras de fluido de la formación geológica para determinar la cantidad o fracción del producto gaseoso presente en el fluido derivado de la materia prima biogénica.

[0022] Opcionalmente, la identificación de uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables comprende inyectar una segunda materia prima

biogénica en una segunda formación geológica que contiene un segundo consorcio de microorganismos simbióticos, donde este digiere, al menos parcialmente, anaeróbicamente la segunda materia prima biogénica para generar el producto gaseoso, por ejemplo, cuando la segunda materia prima biogénica contiene una cantidad conocida de un radioisótopo; producir un segundo fluido a partir de la segunda formación geológica que comprende el producto gaseoso; y realizar un análisis radioisotópico del segundo fluido, utilizando la cantidad conocida del radioisótopo, para determinar uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables. Opcionalmente, la segunda formación geológica puede ser la misma o diferente. Opcionalmente, el segundo consorcio de microorganismos simbióticos puede ser el mismo o diferente. Opcionalmente, la segunda materia prima biogénica puede ser la misma o diferente. Opcionalmente, el segundo fluido puede ser el mismo o diferente.

[0023] En otro aspecto, se describen sistemas para producir y analizar un fluido.

Un sistema de ejemplo de este aspecto comprende una o más bombas en comunicación fluida con una formación geológica que contiene un consorcio de microorganismos simbióticos, tal como una o más bombas configuradas para inyectar una materia prima biogénica en la formación geológica, donde el consorcio de microorganismos simbióticos digiere anaeróbicamente, al menos parcialmente, la materia prima biogénica para generar un producto gaseoso y produce un fluido a partir de la formación geológica, el cual comprende dicho producto gaseoso. En algunos ejemplos, los sistemas de este aspecto incluyen la formación geológica que contiene un consorcio de microorganismos simbióticos. En algunos ejemplos, los sistemas de este aspecto incluyen un dispositivo informático o un procesador en comunicación de datos con un medio de almacenamiento no transitorio que comprende instrucciones ejecutables que, cuando son ejecutadas por el dispositivo informático o el procesador, hacen que el dispositivo informático o el procesador realice operaciones que incluyen identificar una distribución isotópica para isótopos

estables y/o radioisótopos incluidos en la materia prima biogénica, identificar una distribución isotópica para los isótopos estables y/o radioisótopos incluidos en el producto gaseoso en el fluido y determinar una cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima biogénica utilizando la distribución isotópica para los isótopos estables y/o radioisótopos incluidos en la materia prima biogénica, la distribución isotópica para los isótopos estables y/o radioisótopos incluidos en el producto gaseoso en el fluido y/o uno o más factores de calibración de análisis de isótopos estables.

[0024] En algunos ejemplos, el dispositivo informático o procesador puede configurarse o programarse con instrucciones para controlar una o más bombas, por ejemplo, para controlar la tasa de inyección o la tasa de producción. En algunos ejemplos, el dispositivo informático o procesador puede configurarse o programarse con instrucciones para controlar una o más bombas, por ejemplo, basándose en una o más de las distribuciones isotópicas de isótopos estables y/o radioisótopos incluidos en la materia prima biogénica, la distribución isotópica de los isótopos estables y/o radioisótopos incluidos en el producto gaseoso en el fluido, o la cantidad o fracción del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima biogénica. En algunos ejemplos, el dispositivo informático o procesador puede configurarse o programarse con instrucciones para identificar una distribución isotópica mediante su determinación o su recepción, por ejemplo, mediante la entrada del usuario o mediante comunicación de datos por cable o inalámbrica. Opcionalmente, los factores de calibración del análisis de isótopos estables incluyen uno o más factores de fraccionamiento isotópico, o son característicos o derivados de uno o más factores de fraccionamiento isotópico. Opcionalmente, los factores de calibración del análisis de isótopos estables se determinan mediante una técnica de análisis de radioisótopos.

[0025] En algunos ejemplos, la formación geológica puede ser un yacimiento de carbón u otra formación carbonífera, un yacimiento petrolífero u otra formación

petrolífera, gasífera o petrolífera. Las técnicas descritas aquí pueden ser útiles para formaciones de yacimientos de carbón, ya que estas pueden contener cantidades significativas de agua, por lo que la inyección de materia prima biogénica en una formación de yacimiento de carbón puede permitir que esta penetre en cualquier
5 región donde exista agua, aunque existe un conocimiento limitado de cómo se mueve o se mezcla el agua dentro de la formación. Además, el carbón presente puede unir y adsorber diversos materiales, aunque no se limita solo a los generados por la acción microbiana.

[0026] El uso de las técnicas aquí descritas puede ser aún más ventajoso en
10 formaciones petrolíferas, ya que estas suelen contener arena, lutita o arenisca saturadas de petróleo, además de salmuera u otras mezclas acuosas. Muchas formaciones petrolíferas pueden estructurarse como formaciones de inyección de agua, donde un pozo de inyección y uno de producción están separados por cierta distancia, pero el flujo y la mezcla de fluidos a través de la formación entre la
15 inyección y la producción pueden caracterizarse y controlarse muy bien. Estas técnicas permiten una mejor producción de metano a partir de una materia prima biogénica en una formación petrolífera, en comparación con una formación de carbón.

[0027] Sin ánimo de limitarse a ninguna teoría en particular, en este documento
20 se pueden debatir las creencias o interpretaciones de los principios subyacentes relacionados con la invención. Se reconoce que, independientemente de la exactitud final de cualquier explicación o hipótesis mecanicista, una modalidad de la invención puede ser, no obstante, operativa y útil.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0028] La FIG. 1 proporciona una ilustración esquemática de una formación
25 geológica que contiene un consorcio de microorganismos simbióticos.

[0029] La FIG. 2 proporciona una descripción general de un método de ejemplo de producción y análisis de un fluido de una formación geológica.

[0030] La FIG. 3 proporciona datos de laboratorio que muestran la relación entre $\delta^{13}\text{C}$ y el metano para diferentes fuentes de carbono.

[0031] La FIG. 4 proporciona un gráfico de ejemplo de datos para usar en la determinación de factores de calibración de análisis de isótopos estables para usar en la determinación de la cantidad de un producto gaseoso que es de origen biogénico basado en mediciones de análisis de isótopos estables.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0032] Las formaciones geológicas, como las que contienen combustibles fósiles, se están agotando cada vez más, por ejemplo, debido a la minería o la extracción de estos combustibles. Estas formaciones agotadas pueden ser lugares ideales para generar o almacenar grandes cantidades de combustibles renovables, como el biometano o el biohidrógeno, o para el secuestro de carbono (por ejemplo, en forma de dióxido de carbono, CO_2). Dado que la cantidad de oxígeno en una formación geológica puede ser limitada, estas formaciones pueden ser útiles como digestores anaeróbicos, donde se pueden generar o almacenar grandes cantidades de metano (CH_4) y, opcionalmente, CO_2 o hidrógeno molecular (H_2).

[0033] En algunos ejemplos, un consorcio de microorganismos metanogénicos simbióticos puede estar presente en una formación geológica o puede ser inoculado en ella. Estos microorganismos pueden ser alimentados con una materia prima carbonosa para generar biometano. Cuando la materia prima carbonosa es una materia prima biogénica (por ejemplo, de origen biogénico o derivada de organismos vivos), el biometano puede ser un contribuyente nulo al presupuesto global de carbono. Por ejemplo, la materia prima biogénica puede derivarse de la fotosíntesis, como cuando el CO_2 se reduce para generar la materia prima biogénica, eliminando eficazmente el carbono de la atmósfera, al menos temporalmente. A medida que esa materia prima biogénica se manipula para producir biometano, el CO_2 puede generarse a partir de la combustión y/u oxidación del biometano, y el carbono puede ser efectivamente devuelto a la atmósfera en forma de CO_2 .

[0034] El almacenamiento de combustibles gaseosos, como el gas natural, en yacimientos subterráneos se ha realizado en el pasado. Sin embargo, el almacenamiento de biocombustibles en yacimientos subterráneos no parece haberse adoptado de forma significativa. Una preocupación es que los biocombustibles almacenados puedan mezclarse con combustibles fósiles en los yacimientos subterráneos, especialmente cuando estos contienen combustibles fósiles (por ejemplo, un yacimiento agotado de gas natural o petróleo). De igual manera, cuando los yacimientos subterráneos se utilizan directamente como digestores anaeróbicos, el biometano producido durante el proceso de digestión puede mezclarse con el metano fósil presente. En tales casos, puede resultar difícil determinar si el combustible gaseoso producido en dicho yacimiento subterráneo es de origen biogénico (por ejemplo, un biocombustible) o es un combustible fósil. A medida que el cambio climático se convierte en una preocupación creciente, demostrar que un combustible gaseoso producido es de origen biogénico es cada vez más deseable. En este artículo se describen técnicas donde el análisis isotópico se utiliza para identificar con certeza las cantidades de gas producido en una formación geológica que son de origen biogénico.

[0035] Las siguientes definiciones se proporcionan para aclarar su uso específico en el contexto de la invención.

[0036] “Materia prima biogénica” se refiere a la materia orgánica generada por organismos vivos o a un producto (por ejemplo, un desecho) generado por organismos vivos o derivado de materia orgánica generada por estos. El término “materia prima biogénica” pretende distinguirla de los combustibles fósiles y las materias primas derivadas de ellos.

[0037] “Metano biogénico” o “biometano” se refiere al metano (CH_4) generado a partir de materias primas de origen biogénico (por ejemplo, una materia prima biogénica). El biometano contrasta con el “metano fósil” o “metano antiguo”, que se refiere al metano de combustibles fósiles o al metano cuyo carbono es de edad

geológica, típicamente derivado de una formación geológica con hidrocarburos o generado a partir de otros hidrocarburos extraídos de una formación geológica con hidrocarburos. El biometano y el metano renovable se distinguen además del metano, cuyo carbono se deriva del carbono fósil (por ejemplo, combustibles fósiles), pero se genera utilizando energía de recursos renovables (por ejemplo, energía solar).

[0038] “Formación geológica” se refiere a un cuerpo de roca debajo de la superficie de la Tierra que puede ser distinto de otros cuerpos vecinos (por ejemplo, según el tipo de roca). Las formaciones geológicas también incluyen regiones dentro de un cuerpo de roca que contienen o albergan materiales carbonosos, como carbón, petróleo o gas natural, o que anteriormente contenían o albergaban dichos materiales carbonosos antes de la extracción. Las formaciones geológicas incluyen aquellas que tienen una porosidad y permeabilidad suficientes para almacenar y transmitir fluidos, como líquidos o gases, que pueden denominarse en este documento “yacimientos subterráneos”. En algunos ejemplos, los hidrocarburos (por ejemplo, combustibles fósiles) pueden extraerse de algunas formaciones geológicas y dichas formaciones geológicas pueden agotarse o incluir regiones agotadas, que pueden proporcionar regiones de almacenamiento para inyectar otro material en la formación geológica, como para almacenar el otro material (por ejemplo, para almacenamiento a largo o corto plazo).

[0039] “Consorcio de microorganismos simbióticos” se refiere a una mezcla de diversos microorganismos que viven en un entorno específico (por ejemplo, en una formación geológica). En algunos casos, un consorcio de microorganismos simbióticos está compuesto por metanógenos, que producen metano en condiciones anaeróbicas a partir de una materia prima carbonácea.

[0040] “Análisis de radioisótopos” se refiere a un proceso en el que se evalúa la abundancia relativa de un radioisótopo para una o más especies químicas. El análisis de radioisótopos es útil para rastrear átomos específicos en una reacción

química o para rastrear la cantidad de especies químicas de diferente origen en una mezcla.

[0041] “Análisis de isótopos estables” se refiere a un proceso en el que se evalúan las abundancias relativas de diferentes isótopos estables de un elemento.

5 El análisis de isótopos estables puede realizarse para una sola especie química (por ejemplo, CH_4) para determinar las cantidades de diferentes isótopos estables presentes en dicha especie (por ejemplo, cantidades de ^{13}C y ^{12}C , en el caso de CH_4). En algunos casos, se puede realizar un análisis de isótopos estables para reactivos y productos de una reacción química para identificar uno o más factores
10 de fraccionamiento isotópico.

[0042] “Factor de fraccionamiento isotópico” se refiere a una medida del grado en que diferentes isótopos de un elemento se ven favorecidos por una reacción o proceso químico.

[0043] Como se describió anteriormente, el análisis isotópico permite identificar
15 con certeza las cantidades de gas producido en una formación geológica de origen biogénico. Se describen dos tipos de análisis isotópico, que pueden utilizarse individualmente o en conjunto para evaluar el origen de un combustible producido. En un primer ejemplo, se puede utilizar el análisis de radioisótopos. En un segundo ejemplo, se puede utilizar el análisis de isótopos estables. En algunos casos, tanto
20 el análisis de radioisótopos como el de isótopos estables se utilizan conjuntamente, por ejemplo, para fines de calibración o validación.

[0044] En algunos ejemplos, el análisis de radioisótopos resulta útil para distinguir entre el carbono de origen biogénico y el carbono de origen antiguo (por ejemplo, el carbono fósil). El análisis de radioisótopos implica determinar la
25 abundancia relativa de un isótopo radiactivo de un elemento (por ejemplo, ^{14}C) en una muestra. Por ejemplo, el radioisótopo ^{14}C , con una vida media de aproximadamente 5700 años, se genera en la atmósfera terrestre mediante la interacción de átomos de nitrógeno con los rayos cósmicos, por lo que generalmente

siempre hay cierta cantidad de ^{14}C en la biosfera, los organismos vivos y la biomasa terrestres, debido a la absorción de CO_2 de la atmósfera por las plantas. Por el contrario, el carbono que se fija bajo tierra durante un largo período (por ejemplo, el carbono fósil) tiende a agotarse (por ejemplo, a agotarse por completo, incluso en los depósitos de carbono fósil más jóvenes) en ^{14}C porque la edad del carbono es muy superior a la vida media de ^{14}C o muchos múltiplos de la vida media de ^{14}C . Por lo tanto, cuando un gas de origen biogénico (por ejemplo, el biometano) se mezcla con el mismo gas de origen antiguo (por ejemplo, el metano fósil), se puede utilizar el análisis de radioisótopos para determinar las cantidades relativas del gas en la mezcla que aporta cada uno.

[0045] Por ejemplo, cualquier gas que contenga ^{14}C puede atribuirse a un origen biogénico. Conociendo la abundancia de ^{14}C presente en la materia prima biogénica utilizada para generar el gas (por ejemplo, mediante digestión metanogénica), se espera que la misma abundancia relativa de ^{14}C se encuentre en el gas de origen biogénico. Por ejemplo, el CO_2 en la atmósfera puede tener una abundancia de ^{14}C de aproximadamente 1 parte por billón, y las materias primas biogénicas modernas tendrán esencialmente una abundancia idéntica. Los biocombustibles (por ejemplo, el biometano) derivados de dicha materia prima biogénica también tendrán una abundancia idéntica de ^{14}C en estado puro.

[0046] En el caso de metano producido a partir de una formación geológica donde existe un consorcio de microorganismos simbióticos que digieren una materia prima biogénica inyectada en la formación, si la abundancia de ^{14}C en el metano producido es de aproximadamente 1 parte por billón, se puede determinar que aproximadamente 100% del metano producido es de origen biogénico, por ejemplo.

En otro ejemplo, si la abundancia de ^{14}C en el metano producido es de aproximadamente 0,1 partes por billón, se puede determinar que aproximadamente 10% del metano producido es de origen biogénico, mientras que aproximadamente 90% es de origen fósil. Se apreciará que los factores de fraccionamiento que

representan la velocidad relativa a la que el ^{14}C experimenta reacciones químicas en comparación con los isótopos estables ^{13}C y ^{12}C se pueden utilizar para proporcionar una medición más precisa de la cantidad de un gas producido que es de origen biogénico.

5 **[0047]** Si bien el análisis radioisotópico del ^{14}C puede utilizarse para determinar la cantidad o fracción de un gas producido de origen biogénico, este análisis es complejo, requiere mucho tiempo y es costoso. Otras técnicas analíticas, como el análisis de isótopos estables, pueden ser menos complejas, requerir menos tiempo y ser menos costosas, pero pueden no ser tan precisas como el análisis
10 radioisotópico del ^{14}C .

[0048] El análisis de isótopos estables implica determinar la abundancia relativa de isótopos estables de un elemento (por ejemplo, ^{12}C y ^{13}C) en una muestra. Aunque las abundancias relativas de ^{12}C y ^{13}C en la naturaleza son de aproximadamente 98,89% de ^{12}C y 1,11% de ^{13}C , las abundancias relativas de ^{12}C
15 y ^{13}C en una muestra pueden ser diferentes. Por ejemplo, cuando ocurren reacciones que involucran especies que contienen ^{12}C y especies similares que contienen ^{13}C , las velocidades de reacción para las especies que contienen ^{12}C y especies similares que contienen ^{13}C pueden ser diferentes. En algunos casos, aunque las velocidades de reacción pueden variar solo ligeramente, puede ocurrir
20 un cambio medible en las abundancias relativas de ^{12}C y ^{13}C entre reactivos y productos. Las diferencias en las abundancias relativas de ^{12}C y ^{13}C entre un material de partida (por ejemplo, una materia prima biogénica) y un producto final (por ejemplo, biometano) pueden verse afectadas por varios factores, como el número de pasos de reacción, la(s) vía(s) de digestión anaeróbica utilizada(s), el
25 contenido isotópico de la materia prima biogénica, etc. Además, las abundancias relativas de ^{12}C y ^{13}C de los fluidos en la formación geológica (por ejemplo, metano fósil), que pueden mezclarse con los productos finales (por ejemplo, biometano) pueden contribuir a las abundancias relativas de ^{12}C y ^{13}C del fluido producido de la

formación. Aunque se describen los isótopos de carbono, las abundancias relativas de otros isótopos estables (por ejemplo, ^{16}O y ^{18}O) pueden analizarse de forma similar.

[0049] Al determinar las abundancias relativas de isótopos estables en la materia prima biogénica y el gas producido, y opcionalmente de cualquier gas de origen fósil en la formación geológica (por ejemplo, determinado antes de inyectar la materia prima biogénica), esta información puede combinarse con la obtenida del análisis de radioisótopos como una verificación del análisis de abundancia del gas producido. Por ejemplo, la abundancia de isótopos estables en el gas producido puede verse afectada por las contribuciones del gas de origen biogénico y del gas de origen fósil, y las cantidades relativas del gas de origen biogénico y del gas de origen fósil obtenidas por un análisis de radioisótopos pueden proporcionar factores de calibración para el análisis de isótopos estables. En algunos ejemplos, estos factores de calibración pueden usarse en un análisis posterior donde el análisis de isótopos estables se usa para determinar las cantidades relativas del gas de origen biogénico y del gas de origen fósil sin tener que repetir el análisis de radioisótopos.

[0050] Se apreciará que las técnicas descritas en este documento no se basan en trazadores isotópicos ni en marcaje isotópico, como ocurre cuando se introduce en un sistema una distribución isotópica artificialmente mejorada de especies químicas específicas, como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente No. US 2012/0036923, incorporada por referencia. Por ejemplo, en algunos casos se han utilizado trazadores isotópicos para rastrear la conversión de carbono fósil en metano fósil en una formación geológica. En cambio, las técnicas descritas en este documento utilizan distribuciones isotópicas naturales del carbono biogénico para diferenciarlo del carbono fósil, que presenta una distribución isotópica distinta. Las técnicas descritas en este documento utilizan deliberadamente materias primas biogénicas, cuyas abundancias isotópicas de carbono naturales difieren de las del carbono fósil, para la generación de biometano. Este biometano exhibe una firma

isotópica característica de la materia prima biogénica, que difiere de la característica isotópica del metano de origen fósil.

[0051] Se apreciará además que las técnicas descritas en este documento no se limitan a la diferenciación isotópica de productos gaseosos generados biogénicamente del gas de fondo presente en yacimientos de carbón ni al rastreo de la migración de biogás en yacimientos de carbón para fines de mapeo, como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente No. US 2012/0036923. Por el contrario, las técnicas descritas en este documento utilizan materias primas biogénicas para la generación de gases biogénicos dentro de una formación geológica y su posterior producción, y son útiles para identificar cantidades de gases producidos de origen biogénico con base en las características radioisotópicas o isotópicas estables de la materia prima biogénica y del gas producido, sin requerir un análisis isotópico específico de los gases o fluidos presentes en la formación geológica antes de la introducción de la materia prima y la generación de los gases biogénicos. Por ejemplo, algunas modalidades específicas de las técnicas descritas no utilizan ni requieren el análisis isotópico del gas de fondo presente en la formación geológica. Las técnicas descritas pueden emplear tanto el análisis de isótopos estables como el análisis de radioisótopos. El análisis de radioisótopos se utiliza opcionalmente para calibrar o estandarizar el análisis de isótopos estables, por ejemplo, para estimar o determinar medidas de fraccionamiento isotópico. La combinación de análisis de isótopos estables y análisis de radioisótopos descrita proporciona un método simplificado, eficiente y altamente confiable para determinar si un gas producido en una formación geológica es de origen biogénico y en qué cantidad, lo que ofrece ventajas sobre el análisis de isótopos estables o el análisis de radioisótopos por separado.

[0052] La figura 1 muestra una ilustración esquemática de un sistema de ejemplo 100 que muestra una formación geológica 101 que contiene un consorcio de microorganismos simbióticos. Se muestran uno o más pozos 105 en la formación

geológica 101. Estos pozos 105 se muestran en comunicación fluida con una o más bombas 110 para inyectar una materia prima biogénica desde un contenedor de almacenamiento 115 en la formación geológica 101. Estos pozos 105 también se muestran en comunicación fluida con una o más bombas 120 para producir un fluido a partir de la formación geológica 101. El fluido producido puede dirigirse, al menos temporalmente, a un tanque de almacenamiento 125 para su posterior procesamiento, almacenamiento, distribución, análisis, etc.

[0053] En algunos ejemplos, se pueden incluir puertos de muestreo (no mostrados) en el contenedor de almacenamiento 115, el tanque de almacenamiento 125 o en otra parte del sistema para obtener muestras de la materia prima biogénica o del fluido producido, de modo que este material pueda someterse a un análisis de radioisótopos o de isótopos estables. En algunos ejemplos, el análisis de radioisótopos o de isótopos estables puede realizarse en muestras obtenidas manualmente del fluido producido de la formación geológica 101 para determinar sus distribuciones isotópicas. Sin embargo, también se puede utilizar el muestreo automatizado, por ejemplo, cuando se obtienen muestras del fluido producido periódicamente mediante un sistema de muestreo robótico, automatizado o controlado a distancia. El análisis isotópico puede realizarse in situ, donde se obtiene la muestra del fluido producido, o de forma remota, como en un laboratorio remoto u otra instalación de análisis. El análisis isotópico puede emplear cualquier técnica o sistema analítico adecuado, incluyendo, entre otros, la espectroscopia de cavidad de anillo descendente, la espectrometría de masas con acelerador, etc. En algunos casos, el análisis de isótopos estables y el análisis de radioisótopos pueden realizarse en una sola muestra, pero también pueden utilizarse muestras diferentes para ambos análisis.

[0054] El sistema 100 también incluye un dispositivo informático 150, que puede incluir uno o más procesadores y un medio de almacenamiento no transitorio legible por computador que contiene instrucciones que, al ser ejecutadas por uno o más

procesadores, hacen que estos realicen operaciones. En algunos ejemplos, las instrucciones u operaciones pueden incluir operaciones que configuran el dispositivo informático para identificar la distribución isotópica de isótopos estables y/o radioisótopos presentes en la materia prima biogénica, identificar la distribución isotópica de los isótopos estables y/o radioisótopos presentes en el producto gaseoso del fluido y determinar la cantidad del producto gaseoso en el fluido derivado de la materia prima biogénica. En algunos ejemplos, las operaciones correspondientes a la identificación de la distribución isotópica de isótopos estables y/o radioisótopos en el producto gaseoso del fluido y/o en la materia prima biogénica pueden ser realizadas por el sistema que recibe la(s) distribución(es) isotópica(s), por ejemplo, a través de una o más entradas o mediante una o más comunicaciones de datos o de red. En algunos ejemplos, el dispositivo informático 150 puede estar en comunicación de datos y/o control con uno o más sistemas de análisis de isótopos para controlar o recibir información de distribución isotópica de dichos sistemas.

[0055] El dispositivo informático 150 puede, opcionalmente, comunicarse mediante datos o control con la o las bombas 110 y/o la o las bombas 120, para controlar o supervisar la inyección de la materia prima biogénica o la producción del fluido. Por ejemplo, los resultados de uno o más análisis isotópicos pueden utilizarse para tomar decisiones operativas relacionadas con la inyección o la producción de material en la formación geológica 101. Estas decisiones operativas pueden incluir, por ejemplo, modificar la tasa de inyección, la tasa de producción, la composición de la materia prima biogénica, etc. Por ejemplo, la materia prima biogénica puede suministrarse como componente de un fluido acuoso inyectado en la formación geológica, y pueden controlarse las tasas de mezcla de la materia prima biogénica u otros aditivos en el fluido acuoso (por ejemplo, nutrientes de crecimiento, oligoelementos, etc.). El dispositivo informático 150 puede estar opcionalmente en comunicación de datos o control con uno o más sensores o dispositivos de control

(no mostrados en la FIG. 1), que pueden usarse para monitorear y/o controlar tasas de producción, tasas de inyección, cantidades de mezcla o similares, tal como de acuerdo con una o más entradas o determinaciones automatizadas, tal como basadas en un análisis isotópico.

5 **[0056]** La figura 2 presenta una descripción general del método de ejemplo 200 para la producción y el análisis de un fluido de una formación geológica, según diversas técnicas descritas en este documento. El método 200 comienza en el bloque 205, donde se inyecta una materia prima biogénica en una formación geológica. Esta puede incluir un consorcio de microorganismos simbióticos que
10 pueden digerir anaeróbicamente la materia prima biogénica, generando así un producto gaseoso (por ejemplo, CH_4). En algunos ejemplos, la formación geológica puede comprender una formación de carbón o de yacimiento petrolífero. La materia prima biogénica puede contener un contenido conocido de radioisótopos (por ejemplo, ^{14}C) y/o una distribución conocida de isótopos estables (por ejemplo, ^{12}C y
15 ^{13}C). Dependiendo de las condiciones de la formación geológica, la digestión anaeróbica puede tardar un tiempo, por lo que el método 200 puede incluir un período de tiempo adecuado (por ejemplo, de 1 hora a 10 años).

[0057] En el bloque 210, se produce un fluido a partir de la formación geológica. El fluido producido puede incluir el producto gaseoso (por ejemplo, CH_4), del cual al
20 menos una porción corresponde a dicho producto gaseoso (por ejemplo, bio- CH_4) generado mediante la digestión de la materia prima biogénica por el consorcio de microorganismos simbióticos. En algunos ejemplos, el fluido producido puede incluir una porción del producto gaseoso que no fue producida por el consorcio de microorganismos simbióticos o que puede ser de origen fósil (por ejemplo, CH_4 fósil).
25 El fluido producido puede incluir opcionalmente otros componentes, como gases no reactivos o inertes (por ejemplo, N_2 o Ar_2), u otros componentes gaseosos presentes en la formación geológica (por ejemplo, CO_2) o producidos por el consorcio de microorganismos simbióticos (por ejemplo, H_2).

[0058] En el bloque 215, se realiza un análisis radioisotópico de al menos una parte del fluido producido (por ejemplo, una parte gaseosa), para determinar la cantidad relativa del producto gaseoso derivado de la materia prima biogénica en dicho fluido. El análisis radioisotópico puede incluir la identificación de la abundancia del mismo radioisótopo presente en la materia prima biogénica y presente en el producto gaseoso del fluido producido. Esta abundancia puede utilizarse para determinar la cantidad relativa del producto gaseoso derivado de la materia prima biogénica en dicho fluido.

[0059] En el bloque 220, la cantidad relativa del producto gaseoso en el fluido producido derivado de la materia prima biogénica se utiliza para determinar uno o más factores de calibración del análisis de isótopos estables. Estos factores pueden generarse en conjunto con un análisis de isótopos estables del fluido producido y la materia prima biogénica para determinar cómo los isótopos estables de la materia prima biogénica se reparten en la cantidad relativa del producto gaseoso en el fluido producido derivado de la materia prima biogénica.

[0060] Se apreciará que los bloques 215 y 220 del método 200 pueden no necesitar realizarse para cada implementación del método 200. En algunos ejemplos, el método 200 puede ramificarse del bloque 210 al bloque 225, donde se realiza un análisis de isótopos estables del fluido producido para determinar la cantidad relativa del producto gaseoso en el fluido producido que se deriva de la materia prima biogénica, por ejemplo, utilizando los factores de calibración del análisis de isótopos estables determinados en el bloque 220.

[0061] De esta manera, el proceso complejo, costoso y que requiere mucho tiempo del análisis de radioisótopos se puede realizar un número limitado de veces, por ejemplo, para determinar uno o más factores de calibración y/o como una verificación/recalibración periódica, mientras que el proceso menos complejo, costoso y que requiere menos tiempo del análisis de isótopos estables se puede utilizar, por ejemplo, de manera más regular o rutinaria, para verificar y/o rastrear la

cantidad relativa del producto gaseoso en el fluido producido que se deriva de la materia prima biogénica.

[0062] En algunos casos, la cantidad relativa del producto gaseoso en el fluido producido que se deriva de la materia prima biogénica se puede utilizar en un mecanismo de retroalimentación para controlar la velocidad a la que la materia prima biogénica, u otros aditivos o componentes que se mezclan en la materia prima biogénica, se inyecta en la formación geológica y/o la velocidad a la que se produce fluido a partir de la formación geológica.

[0063] La invención se podrá entender mejor mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1

[0064] El carbono se analiza en muestras producidas mediante espectrómetros de masas con acelerador (AMS), que determinan la proporción de los tres isótopos de carbono diferentes ($^{14}\text{C}/^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) contenidos en la muestra. Al final de una ejecución de AMS, los datos recopilados no solo representan el número de átomos de carbono 14 en la muestra, sino también la cantidad de carbono 12 y carbono 13. A partir de estos datos, se puede conocer la proporción de concentración de los isótopos para permitir la evaluación del nivel de fraccionamiento, que esencialmente es el sesgo predeterminado en los datos debido a los efectos de masa. Una vez corregido el fraccionamiento, el ^{14}C de la muestra se calibra con un estándar de ácido oxálico del NBS (Oficina Nacional de Normas). La referencia de datación por radiocarbono aceptada internacionalmente es 95% de la actividad, en 1950 d. C., del ácido oxálico del NBS normalizado a un $\delta^{13}\text{C}$ de -13‰ con respecto a la belemnita Pee Dee (PDB), el estándar de normalización común para el análisis de isótopos estables de gases. El factor de 0,95 ajusta el ácido oxálico a la actividad de la madera entre 1840 y 1860 (época preindustrial). La fracción de radiocarbono, o edad, del estándar de ácido oxálico se determina de la siguiente manera:

$$A_{\text{ON}} = 0,95 A_{\text{OX}} [1 - 2(\delta^{13}\text{C} + 19)/1000].$$

- A_{ON} : Actividad ^{14}C de ácido oxálico normalizada para fraccionamiento de ^{14}C .
- A_{OX} : Actividad de ^{14}C de ácido oxálico.
- La corrección $\delta^{13}C$ de 19‰ tiene en cuenta el fraccionamiento de ^{14}C durante la combustión del ácido oxálico.

5 **[0065]** *Datación por radiocarbono de muestras producidas:* para estudios de agua o gas producidos, se utiliza la notación pmc (porcentaje de carbono moderno):

$$pmc = (A_{SN}/A_{abs}) \, 100\% = A_{SN} [A_{ON} e^{(y-1950)}]^{-1} \, 100\%.$$

- A_{SN} : actividad de la muestra normalizada para fraccionamiento utilizando $\delta^{13}C$.
- A_{ON} : actividad normalizada ^{13}C del ácido oxálico.
- A_{abs} : Actividad ^{14}C absoluta de la muestra.
- y : año de medición del ácido oxálico.

10

[0066] El cálculo resultante del porcentaje de carbono moderno cuantifica el porcentaje de moléculas que contienen carbono que son modernas, es decir, derivadas del sustrato de carbono que fue inyectado.

15

[0067] Un factor que complica el análisis es el posible uso del dióxido de carbono fósil por los metanógenos mediante una vía hidrogenotrófica. La Tabla 1 muestra cómo se genera y se consume el dióxido de carbono mediante la fermentación metanogénica del glicerol, un compuesto modelo de la biomasa residual.

Fermentación de glicerol a acetato e hidrógeno.	$C_3H_8O_3$ en agua $\rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + 3H_2$
Metanogénesis aceticlástica	$C_2H_4O_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$
Metanogénesis hidrogenotrófica	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
Reacción neta	$C_3H_8O_3$ en agua $\rightarrow 1,75 CH_4 + CO_2 + H_2O$

20

Tabla 1.

[0068] Si bien la fermentación metanogénica de 1 mol de glicerol produce 1,75 moles de metano, es probable que cualquier CO_2 consumido durante la metanogénesis hidrogenotrófica provenga de la gran reserva de CO_2 acuoso generado a lo largo del tiempo geológico, por lo que no contiene carbono 14. Esto significa que, en estas condiciones de materia prima, la edad aparente del metano creado únicamente a partir de carbono renovable será del 57% moderna (1/1,75).

EJEMPLO 2

[0069] Tanto el análisis de isótopos estables como el análisis de radioisótopos presentan ventajas y desventajas. El análisis de isótopos estables es rápido y económico, pero requiere calibraciones repetidas con sistemas de laboratorio para evaluar con precisión los volúmenes de nueva generación de metano. El análisis de radioisótopos puede proporcionar una medición directa de elementos renovables en una materia prima, pero se ve obstaculizado por análisis lentos y costosos. Para aprovechar las ventajas inherentes de cada análisis, se puede realizar una calibración entre ambos, donde los análisis de radioisótopos y de isótopos estables se realizan en las mismas muestras, lo que da lugar a una fórmula constante o relacional que permite predecir los resultados de radiocarbono a partir de los resultados de isótopos estables.

EJEMPLO 3

[0070] Un método alternativo para determinar la conversión de biomasa renovable a carbono renovable es el uso de isótopos estables. Los enlaces químicos formados con isótopos estables más pesados son más fuertes que los formados con isótopos más ligeros (por ejemplo, ^{13}C frente a ^{12}C , ^2H frente a ^1H , etc.); por lo tanto, la conversión microbiana de materias primas que contienen elementos más ligeros a metano ocurrirá preferiblemente. Dado que el carbono fósil está fijado en su lugar, y lo ha estado durante el tiempo geológico, cualquier conversión biológica histórica de estas materias primas estará sesgada hacia el consumo de isótopos más ligeros, dejando los isótopos estables más pesados en su lugar. A modo de

ejemplo, cuando se introduce carbono renovable de nueva generación en el sistema, este aún contiene la composición isotópica natural de carbono-13 (1,1%), frente al carbono fósil, que contendrá un mayor porcentaje de carbono-13 debido al consumo microbiano histórico de carbono-12.

- 5 **[0071]** Los datos de laboratorio (obtenidos mediante espectroscopia de cavidad de anillo descendente), representados en la figura 3, indican que, a medida que se genera metano en muestras de fluidos producidos derivadas de campo alimentadas con diferentes materias primas, existe una fuerte relación lineal entre el volumen de metano creado y la composición isotópica estable de carbono del gas metano
- 10 resultante. La muestra de control (en rojo) identifica la firma ^{13}C delta carbono fósil, mientras que las muestras señaladas en azul corresponden al metano generado utilizando materias primas renovables y consorcios de fluidos producidos. Esta relación lineal permite cuantificar la masa de nuevo metano creado en función de la composición isotópica del gas. Dado que esta relación generalmente depende de
- 15 las características ambientales, puede determinarse empíricamente en un entorno de laboratorio para cada yacimiento destinado a la inyección de materia prima.

EJEMPLO 4

- [0072]** Este ejemplo describe mediciones de análisis isotópico para la determinación de un factor de calibración para el análisis de isótopos estables y su
- 20 posterior uso para determinar la cantidad de un producto gaseoso de origen biogénico generado por digestión anaeróbica. Expresada como cantidad fraccionaria o relativa, la cantidad de un producto gaseoso de origen biogénico generado por digestión anaeróbica también se denomina porcentaje de carbono moderno (pmc).

- 25 **[0073]** Se obtienen muestras de gas metano generado por digestión anaeróbica. En algunos casos, las muestras se mezclan con cierta cantidad de metano fósil como diluyente. Las muestras se someten a un análisis de isótopos estables para determinar el valor delta ($\delta^{13}\text{C}$). Por ejemplo, se determina una proporción de ^{13}C a

^{12}C en las muestras y se compara con la proporción de ^{13}C a ^{12}C en un estándar. Como estándar, se utiliza la comparación con una proporción de ^{13}C a ^{12}C para la caliza Pee Dee Belemnite (PDB). El valor delta de la muestra se obtiene mediante la fórmula:

5
$$\delta = \left[\frac{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{muestra}}}{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{estándar}}} - 1 \right] \times 1000.$$

Los valores delta normalmente se expresan en ‰ o partes por 1000, por lo que la fórmula anterior incluye una multiplicación por 1000.

[0074] También se realiza un análisis radioisotópico de las muestras, como se describe en el Ejemplo 1 anterior, para determinar una medida absoluta del porcentaje de carbono moderno (pmc) de cada muestra. Con las mediciones de pmc y $\delta^{13}\text{C}$, los valores pueden compararse para determinar los factores de calibración del análisis de isótopos estables. La Figura 4 suministra un gráfico que muestra los resultados de ejemplo de pmc determinado mediante análisis radioisotópico frente a $\delta^{13}\text{C}$ determinado mediante análisis de isótopos estables.

15 **[0075]** En el presente ejemplo, se observa una relación clara y se puede realizar un análisis de regresión u otro análisis de los datos para determinar los factores de calibración del análisis de isótopos estables (en este caso, las constantes de regresión generadas por el análisis de regresión, junto con el tipo de regresión utilizado).

20 **[0076]** Una vez determinados los factores de calibración del análisis de isótopos estables, el proceso descrito anteriormente para determinar mediciones de isótopos estables de muestras adicionales se puede realizar y utilizar en combinación con los factores de calibración del análisis de isótopos estables para determinar rápidamente la cantidad de una muestra de un producto gaseoso generado por digestión anaeróbica que es de origen biogénico (pmc), opcionalmente junto con una incertidumbre según lo justifique el análisis de regresión. La Tabla 2 proporciona valores de ejemplo para mediciones adicionales de $\delta^{13}\text{C}$ y los valores de pmc

correspondientes obtenidos utilizando los factores de calibración del análisis de isótopos estables. Se puede obtener una ventaja considerable al utilizar los resultados del análisis de isótopos estables de esta manera para determinar los valores de pmc, ya que las mediciones del análisis de isótopos estables son

5 considerablemente menos complejas y requieren menos tiempo en comparación con el análisis de radioisótopos, lo que puede permitir la determinación en tiempo real o casi en tiempo real de la cantidad de carbono biogénico en el gas producido a partir de una formación geológica.

$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Porcentaje de carbono moderno (%)
-37	46
-55	62
-76	81

Tabla 2.

10

REFERENCIAS

[0077] Publicación de solicitud de patente No. US 2012/0036923, Valentine “*Método trazador para estimar las tasas de generación de metano mediante el aumento o la bioestimulación del subsuelo*”, 16 de febrero de 2012.

[0078] Palstra et al., 2014, “*Fracción de carbono biogénico de mezclas de combustibles de biogás y gas natural determinada con ¹⁴C*”, Radiocarbon, vol. 56, 15 No. 1, págs. 7-28, DOI: 10.2458/56.16514

[0079] Taguchi et al., “*Contenido de carbono de base biológica de resina extraída de un compuesto de polietileno mediante mediciones de concentración de carbono-14 utilizando espectrometría de masas con acelerador*” SpringerPlus, 3:6, DOI: 20 10.1186/2193-1801-3-6

DECLARACIONES RELATIVAS A LA INCORPORACIÓN POR REFERENCIA Y VARIACIONES

[0080] Todas las referencias a lo largo de esta solicitud, por ejemplo, documentos de patentes, incluyendo patentes emitidas u otorgadas o equivalentes y publicaciones de solicitudes de patentes y documentos de literatura no patente u otro material fuente, se incorporan por referencia en el presente documento en su totalidad, como si se incorporaran individualmente por referencia.

[0081] Todas las patentes y publicaciones mencionadas en la memoria descriptiva indican el nivel de conocimientos de los expertos en la técnica a la que pertenece la invención. Las referencias citadas en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad para indicar el estado de la técnica, en algunos casos a la fecha de su presentación, y se pretende que esta información pueda emplearse, si es necesario, para excluir (por ejemplo, para denegar) modalidades específicas que se encuentren en el estado de la técnica.

[0082] Cuando se describe un grupo de sustituyentes en el presente documento, se entiende que todos los miembros individuales de dichos grupos, así como todos los subgrupos y clases que pueden formarse utilizando dichos sustituyentes, se describen por separado. Cuando se utiliza un grupo Markush u otra agrupación, se pretende que todos los miembros individuales del grupo, así como todas las combinaciones y subcombinaciones posibles del mismo, se incluyan individualmente en la descripción. En el presente documento, “y/o” significa que uno, todos o cualquier combinación de elementos de una lista separada por “y/o” están incluidos en la lista; por ejemplo, “1, 2 y/o 3” equivale a “1, 2, 3, 1 y 2, 1 y 3, 2 y 3, o 1, 2 y 3”.

[0083] Cada formulación o combinación de componentes descrita o ejemplificada puede utilizarse para poner en práctica la invención, salvo que se indique lo contrario. Los nombres específicos de los materiales se ofrecen a modo de ejemplo, ya que es sabido que un experto en la materia puede nombrar el mismo material de forma diferente. Cabe destacar que, en la práctica de la invención, pueden emplearse métodos, elementos de dispositivo, materiales de partida y

métodos sintéticos distintos de los específicamente ejemplificados sin recurrir a una experimentación excesiva. Todos los equivalentes funcionales conocidos en la técnica de dichos métodos, elementos de dispositivo, materiales de partida y métodos sintéticos se incluyen en esta invención. Siempre que se proporcione un

5 rango en la memoria descriptiva, por ejemplo, un rango de temperatura, un rango de tiempo o un rango de composición, todos los rangos y subrangos intermedios, así como todos los valores individuales incluidos en los rangos proporcionados, se incluyen en la divulgación.

[0084] En el presente documento, “que comprende” es sinónimo de “que incluye”, “que contiene” o “que se caracteriza por”, y es inclusivo o abierto, sin excluir

10 elementos o pasos del método adicionales no mencionados. En el presente documento, “que consiste en” excluye cualquier elemento, paso o ingrediente no especificado en la reivindicación. En el presente documento, “que consiste esencialmente en” no excluye materiales o pasos que no afecten materialmente las

15 características básicas y novedosas de la reivindicación. Cualquier mención del término “que comprende” en el presente documento, en particular en la descripción de los componentes de una composición, en la descripción de un método o en la descripción de los elementos de un dispositivo, se entiende que abarca aquellas composiciones, métodos o dispositivos que consisten esencialmente en los

20 componentes o elementos mencionados, opcionalmente además de otros componentes o elementos. La invención descrita ilustrativamente en el presente documento puede llevarse a la práctica adecuadamente en ausencia de cualquier elemento, elemento o limitación que no se describa específicamente en el presente documento.

[0085] Los términos y expresiones empleados son utilizados a modo de

25 descripción y no de limitación, y no se pretende excluir ninguna equivalencia de las características mostradas y descritas, ni parte de ellas. Sin embargo, se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la invención

reivindicada. Por lo tanto, debe entenderse que, si bien la presente invención ha sido descrita específicamente mediante ejemplos, modalidades y características opcionales, los expertos en la materia pueden modificar y variar los conceptos aquí descritos, y que dichas modificaciones y variaciones se consideran dentro del

5 alcance de esta invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.