

Evaluación del Impacto de las Variables que Influyen en la Capacidad de Adsorción de los  
Sistemas Shale Gas Mediante Análisis Jerárquico de Procesos

Emmanuel Fernando Bulla Barreto y Daniel Ricardo Cruz Barinas

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino

Doctora en Ingeniería de Procesos profundización en Ingeniería de Petróleos

Codirector

Mg. Jhon Michael Antony Florez Roa

Magister en Ingeniería de Petróleos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2023

### **Dedicatoria**

A mi familia por ser el impulso constante, por ser mi ejemplo de trabajo juicioso y digno.

A mi madre en especial por sus cuidados, fortaleza incomparable y confianza en mis capacidades.

A mi padre por guiarme, ayudarme a entender y disfrutar de todas las circunstancias.

A la educación pública y a todos los que han trabajado para que esta siga fortaleciéndose, para que más jóvenes como yo puedan acceder ella y mejorar sus condiciones de vida.

A todos los hombres y mujeres trabajadores, administrativos y docentes de la Universidad Industrial de Santander que permitieron mi formación en Bucaramanga, en especial a los trabajadores de comedores que con la mejor atención y una gran sonrisa mejoraron mis días.

A mi amigo J Alexander Parra, por su apoyo fraterno y motivación.

A los ingenieros Julián Andrés Moreno Cainaba y Javier Enrique Rodriguez, quienes me retaron a ser cada vez mejor desde mis primeros momentos en la universidad y en quienes siempre encontré a unos sabios amigos.

A mí, por mi dedicación y trabajo por ser cada día un mejor ser humano, un mejor profesional.

***Emmanuel Fernando Bulla Barreto***

### **Dedicatoria**

A Dios, mis padres e hija por ser mis pilares, los cuales me han motivado a ser mi mejor versión en la profesión a la que he dedicado los últimos años de mi vida y que deseo ejercer.

A mis mentores, pues permitieron la realización de mi proyecto más grande, a la profesora PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino por ser una de mis mayores inspiraciones en la industria petrolera y al Mtr. Jhon Michael Antony Florez Roa por la guía ofrecida. Gracias por transmitirnos todos los conocimientos adquiridos en su vida y su gran colaboración para la elaboración de esta tesis.

Al gran maestro y escritor de mangas Eiichiro Oda, por su creación One piece, fuente de empoderamiento e inspiración durante mi carrera y guía para tomar el rumbo de algunas de mis decisiones.

A las amistades adquiridas que me acompañaron durante todo mi proceso de adaptación en el recorrido de mi formación profesional, personal y ayudaron a forjar lo que soy ahora.

*Daniel Ricardo Cruz Barinas*

### **Agradecimientos**

Deseamos expresar nuestro sincero agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander, específicamente a la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas y la Escuela de Ingeniería de Petróleos, así como al IPRED y la sede UIS Barbosa, por habernos brindado la oportunidad de aprender y crecer. Su apoyo constante y orientación han sido fundamentales para desafiarnos a superarnos a nosotros mismos, convirtiéndonos en individuos y profesionales más competentes. Estos valores nos han inspirado a ser profesionales íntegros con el deseo y las habilidades necesarias para contribuir al progreso de nuestro país, nuestras regiones y nuestras comunidades. A cada uno de los docentes y en especial a los directores del proyecto, PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino y Mtr. Jhon Michael Antony Florez Roa por todo el tiempo dedicado para culminación de nuestro proceso formativo.

A nuestras familias por todo el apoyo incondicional y la motivación constante.

A todos los compañeros y amigos que hicieron parte de este proceso de desarrollo y crecimiento.

## Tabla de Contenido

Introducción .....	15
1. Objetivos .....	16
1.1 Objetivo General: .....	16
1.2 Objetivos Específicos: .....	16
2. Marco de Referencia .....	17
3. Método.....	36
3.1 Análisis Independiente de Propiedades en el Proceso de Adsorción del Gas en Formaciones no Convencionales de <i>Shale</i> .....	36
3.1.1 Presión.....	37
3.1.2 Temperatura .....	44
3.1.3 Carbono Orgánico Total (TOC).....	47
3.1.4 Madurez Térmica .....	49
3.1.5 Tipo De Kerógeno .....	51
3.1.6 Porosidad.....	52
3.1.7 Mineralogía De Formaciones De Shale .....	57
3.1.8 Contenido de Agua.....	60
3.2 Relaciones entre Propiedades.....	64
3.3 Análisis Jerárquico de Procesos .....	74
3.3.1 Selección de Metas, Criterios para Estructurar el Modelo.....	74
3.3.2 Matriz de Comparación de Criterios y Vector Ponderado.....	74
4. Conclusiones .....	84

5. Recomendaciones.....85

Referencia Bibliográfica .....86

**Lista de Tablas**

Tabla 1 <i>Top 10 países con mayores recursos potenciales de explotación tipo shale.</i> .....	19
Tabla 2 <i>Escala de Saaty</i> .....	35
Tabla 3 <i>Primer paso para la creación de la matriz de comparación de criterios</i> .....	79
Tabla 4 <i>Ejemplo del axioma de reciprocidad en la matriz de comparación de criterios</i> .....	80
Tabla 5 <i>Comparación criterio TOC con los demás criterios.</i> .....	80
Tabla 6 <i>Comparación criterio Temperatura con los demás criterios.</i> .....	80
Tabla 7 <i>Comparación criterio Porosidad con los demás criterios</i> .....	81
Tabla 8 <i>Comparación criterio Contenido de agua con los demás criterios.</i> .....	81
Tabla 9 <i>Comparación criterio Presión con los demás criterios.</i> .....	81
Tabla 10 <i>Comparación criterio Madurez térmica con los demás criterios.</i> .....	81
Tabla 11 <i>Comparación criterio Tipo de Kerógeno con los demás criterios.</i> .....	82
Tabla 12 <i>Comparación criterio Mineralogía con los demás criterios.</i> .....	82
Tabla 13 <i>Matriz de comparación de criterios.</i> .....	82
Tabla 14 <i>Matriz normalizada</i> .....	83
Tabla 15 <i>Vector ponderación</i> .....	83
Tabla 16 <i>Valores hallados de nmax, IC, IA y RC del AHP</i> .....	83

### Lista de Figuras

Figura 1 <i>Representación del fenómeno de adsorción</i> .....	20
Figura 2 <i>Curvas de permeabilidad en función de la saturación de agua sobre un fluido no acuoso NAPL</i> .....	27
Figura 3 <i>Porosidad en la roca</i> .....	29
Figura 4 <i>Tipo de Kerógeno a partir de un análisis de los índices Rock-Eval de hidrógeno y oxígeno</i> .....	33
Figura 5 <i>Perfil de adsorción y desorción de un sistema en equilibrio de P y T con variaciones en el sistema</i> .....	38
Figura 6 <i>Curvas de adsorción en exceso de diferentes muestras evaluadas en los estudios de Duan</i> .....	38
Figura 7 <i>Modelo de adsorción en exceso a alta presión considerando la energía de adsorción planteada por el modelo de Gibbs</i> .....	39
Figura 8 <i>Comparaciones de los estudios de Duan en los cálculos de la adsorción del IAC vs CAC con distintos diámetros de moléculas de gas</i> .....	41
Figura 9 <i>Alteraciones en la adsorción del metano en función de la densidad y los sitios activos de la monocapa por exceso y consideración de la energía de Gibbs</i> .....	42
Figura 10 <i>Isotermas de adsorción y desorción con histéresis bajo condiciones de alta presión</i> .	44
Figura 11 <i>Ejemplo del efecto de la constante de Langmuir K sobre la curva de adsorción</i> .....	45
Figura 12 <i>Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas</i> .....	46
Figura 13 <i>Máxima capacidad de adsorción de Langmuir en función al TOC para muestras de shale secas de Alum y Barnett, con su respectiva correlación lineal</i> .....	47

Figura 14 <i>Mediciones de máxima capacidad de adsorción en exceso y la capacidad de adsorción de Langmuir en función al TOC y la correspondiente correlación lineal</i> .....	48
Figura 15 <i>Isoterma de adsorción metano para diferentes kerógenos de madurez térmica después de la normalización a TOC a la temperatura (A) 35 °C, (B) 50°C</i> .....	50
Figura 16 <i>Isoterma de adsorción metano para diferentes kerógenos de madurez térmica después de la normalización a TOC a la temperatura (C) 65 °C, y (D) 75 °C</i> .....	50
Figura 17 <i>Constantes de Langmuir para muestras maduras e inmaduras de un mismo tipo de kerógeno con diferenciales de temperatura</i> .....	51
Figura 18 <i>Diversidad en las gargantas de poros de muestras de shale</i> .....	53
Figura 19 <i>Efecto del factor de forma en la adsorción de gas en muestras de shales</i> .....	54
Figura 20 <i>Números de poros presentes en muestras de shale con porcentaje de distribución (Izq). Contribución del volumen de poro en escala nanométrica (Der)</i> .....	55
Figura 21 <i>Determinación de volumen de poro en prueba de adsorción con Mercurio con porosímetro en muestras de Shales con diferentes porcentajes de TOC</i> .....	56
Figura 22 <i>Estructuras cristalinas de las arcillas 1:1 y 2:1</i> .....	58
Figura 23 <i>Isotermas de adsorción en rocas predominantemente arcillosos a 50°C</i> .....	59
Figura 24 <i>Esquema de la distancia entre capas de Caolinita o Serpentinita, de 0,7 nm</i> .....	60
Figura 25 <i>Sistema de fracturamiento hidráulico horizontal de una formación de shale en representación de gargantas de poros y fracturas obstruidas.</i> .....	62
Figura 26 <i>Isotermas de adsorción de metano en muestras de shale a diferentes porcentajes de saturación</i> .....	64
Figura 27 <i>Orden preferente sobre la predicción del volumen de Langmuir</i> .....	66
Figura 28 <i>Relación entre los tipos de kerógeno, la capacidad de adsorción y el TOC</i> .....	66

Figura 29 <i>Datos de capacidad de adsorción de Langmuir y TOC, sin una correlación lineal clara</i> .....	67
Figura 30 <i>Relación entre la madurez térmica (como reflectancia de vitrinita) y el SSA</i> .....	69
Figura 31 <i>Diagrama de transporte de nanoporos inorgánicos en una matriz de Shale</i> .....	70
Figura 32 <i>Comparación entre la permeabilidad aparente de un modelo de poros inorgánicos saturados con datos experimentales</i> .....	71
Figura 33 <i>Efectos de la adsorción del metano vs el contenido de agua según la forma del poro</i>	71
Figura 34 <i>Efecto del contenido de arcilla en la máxima capacidad de adsorción en exceso (A y C) y la capacidad de adsorción de Langmuir (B y D). Gráficas normalizadas al TOC y a la roca son presentados</i> .....	73

**Lista De Ecuaciones**

(1)	Volumen de gas adsorbido por tonelada rocosa	22
(2)	Sumatoria de las fracciones de los flujos saturados	27
(3)	Saturación de agua	27
(4)	Saturación de aceite	27
(5)	Saturación de gas	27
(6)	Porosidad	28
(7)	Transformación de los valores en exceso en absolutos	40
(8)	Exceso en la capacidad de adsorción absoluta máxima	40
(9)	Ratio de adsorción del gas a una cierta presión	44
(10)	Dependencia de la temperatura del coeficiente de Langmuir	45
(11)	Presión de Langmuir	65
(12)	Razón de consistencia	79
(13)	Índice de consistencia	79
(14)	Lambda máximo	79

**Abreviaturas**

<b>AHP</b>	Analytic Hierarchy Process / Análisis jerárquico de procesos
<b>ANDI</b>	Asociación Nacional De Empresarios De Colombia
<b>ANH</b>	Agencia Nacional de Hidrocarburos
<b>ANLA</b>	Agencia Nacional de Licencias Ambientales
<b>CAR</b>	Corporaciones Autónomas Regionales
<b>CBM</b>	Gas metano asociado a mantos de carbón
<b>CONPES</b>	Consejo Nacional de Política Económica y Social
<b>FHPH</b>	Fracturamiento hidráulico multietapa con perforación horizontal
<b>GIP</b>	Gas in place
<b>GMDC</b>	Gas metano en depósitos de carbón
<b>PPII</b>	Proyectos Piloto de Investigación Integral
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon/ Carbono orgánico total
<b>YC</b>	Yacimiento convencional
<b>YNC</b>	Yacimientos no convencionales
<b>YRG</b>	Yacimientos de roca generadora

### Resumen

**Título:** Evaluación del impacto de las variables que influyen en la capacidad de adsorción de los sistemas *shale gas* mediante análisis jerárquico de procesos. <sup>1\*</sup>

**Autores:** Emmanuel Fernando Bulla Barreto, Daniel Ricardo Cruz Barinas<sup>2\*</sup>

**Palabras Clave:** Shale gas, Metano, Adsorción, Langmuir

**Descripción:** La adsorción es el proceso físico en el que las partículas de una sustancia se adhieren a una superficie sólida. Investigaciones extensas han demostrado que este fenómeno ocurre en los yacimientos de gas shale, donde las partículas de gas metano se almacenan, representando una parte sustancial del Gas en el Lugar (GIP). Comprender la adsorción de gas por parte del shale es crucial para la planificación y proyección efectiva de la extracción de gas, no solo en términos de eficiencia económica, sino también en cuanto a la sostenibilidad ambiental.

Este enfoque garantiza la selección de yacimientos con condiciones óptimas para una producción eficiente. Una revisión exhaustiva de la literatura identificó ocho factores clave que influyen en el proceso de adsorción de gas en el shale: presión, temperatura, contenido orgánico total (TOC), madurez térmica del querógeno, tipo de querógeno, porosidad, mineralogía y contenido de agua. Se describieron sus efectos y relaciones en función de la literatura existente. Mediante un análisis jerárquico de procesos, se generó un vector ponderado para clasificar la influencia de estos ocho parámetros en el proceso de adsorción de gas en los yacimientos de gas shale, destacando el TOC como el parámetro más influyente, seguido por la porosidad y la temperatura. Se empleó el índice de consistencia, siendo menor a 0,1, comprobando así la consistencia de este AHP.

---

<sup>1\*</sup> Título del proyecto

<sup>2\*\*</sup> Facultad de ingeniería fisicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino Doctora en Ingeniería de Procesos profundización en Ingeniería de Petróleos. Codirector: Ing. Jhon Michael Antony Florez Roa

### Abstract

**Title:** Evaluation Of The Impact Of The Variables That Influence The Adsorption Capacity Of *Shale Gas* Systems Through Hierarchical Process Analysis.<sup>3\*</sup>

**Author:** Emmanuel Fernando Bulla Barreto, Daniel Ricardo Cruz Barinas <sup>4\*</sup>

**Key Words:** Shale gas, Methane, Adsorption, Langmuir

**Description:** Adsorption is the physical process in which particles of a substance adhere to a solid surface. Extensive research has shown that this phenomenon occurs in shale gas reservoirs, where methane gas particles are stored, representing a substantial portion of Gas in Place (GIP). Understanding gas adsorption by shale is crucial for effective planning and projection of gas extraction, not only for economic efficiency but also for environmental sustainability.

This approach ensures the selection of reservoirs with optimal conditions for efficient production. A comprehensive literature review identified eight key factors influencing the gas adsorption process in shale: pressure, temperature, total organic content (TOC), thermal maturity of kerogen, type of kerogen, porosity, mineralogy, and water content. Their effects and relationships were described based on the existing literature. Using a hierarchical process analysis, a weighted vector was generated to rank the influence of these eight properties on the gas adsorption process in shale gas reservoirs, with TOC emerging as the most influential parameter, followed by the porosity and then the temperature. The consistency index was used, being less than 0.1, thus confirming the consistency of this AHP.

---

<sup>3\*</sup> Title of the project

<sup>4\*\*</sup> Faculty of physicochemical engineering School of Petroleum Engineering. Director: PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino Doctor in Process Engineering, deepening in Petroleum Engineering. Codirector: Ing. Jhon Michael Antony Florez Roa

### Introducción

La producción de los yacimientos *shale gas* dispone de alta demanda debido al agotamiento de los yacimientos convencionales; en los años 80 empezó a incrementar en varios países su producción debido a la crisis sufrida en la década de los 70, otro factor importante son las fuertes políticas ambientales que llevan a la canasta energética a elegir una fuente energética con pocas emisiones de CO<sub>2</sub>, con esto el gas natural tomará un papel importante en la matriz energética, la industria busca la manera de solucionar esta problemática implementando nuevas tecnologías y haciendo nuevas pesquisas, debido a esto surge el término *shales gas*, estos son yacimientos de roca generadora; estos yacimientos entran en la denominación de no convencionales debido al alto grado de tecnología que se requiere para su explotación, así, su caracterización es de vital importancia para disminuir costos y tener una mayor producción, en el caso de Colombia, en la cuenca del Valle del Magdalena Medio donde si bien se explota hace 80 años solo se han explotado yacimientos convencionales y en el caso de los no convencionales, se han estudiado y creado un importante número de prospectos de yacimientos tipo *Shale-Gas* pero no se ha generado su explotación.

Una característica muy importante en los yacimientos *shale gas* es la adsorción, que ayuda a cuantificar el gas en sitio, caracterizar de mejor manera los yacimientos y así facilitar la toma de decisiones frente a estos. En el presente trabajo se discutirán los factores que afectan la adsorción de los *shales* según las variables encontradas en la literatura, observando la ventaja de relacionar dichas variables con ayuda del análisis jerárquico de procesos.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General:

Evaluar el impacto de las variables que influyen en la capacidad de adsorción de los sistemas *shale gas* mediante la realización de análisis jerárquico de procesos.

### 1.2 Objetivos Específicos:

- Determinar las variables que influyen en la capacidad de adsorción de los sistemas *shale gas* mediante el uso de información disponible en la literatura.
- Comprender las relaciones entre variables que influyen en la capacidad de adsorción de los sistemas *shale gas* por medio de revisión bibliográfica, para la posterior ejecución de un análisis jerárquico de procesos.
- Emplear el análisis jerárquico de procesos con las variables que influyen en la capacidad de adsorción de los sistemas *shale gas* obteniendo el peso estadístico de cada variable.

## 2. Marco de Referencia

### *Yacimientos No Convencionales (YNC)*

Un sistema petrolero fue definido en 1994 como un sistema natural que abarca la roca generadora, la roca sello, las condiciones de generación de hidrocarburos (alta presión, temperatura, materia orgánica, condiciones anóxicas), la hidrodinámica, la migración de hidrocarburos y procesos geológicos que son esenciales para que exista una acumulación de hidrocarburos. (Magoon y Dow, 1994) Se generaron algunas clasificaciones de los yacimientos convencionales (YC), aquellos cuya fuerza clave para la explotación era el empuje hidrostático (producido por energía natural, incluida la expansión de rocas y fluidos, gas en solución, capa de gas, empuje por acuíferos y compactación de rocas), yacimientos que en su momento eran los únicos económicamente viables a explotar. Esta definición dejó fuera a un gran número de yacimientos, aquellos cuya principal fuerza de producción no era el empuje hidrostático ni la distribución de los hidrocarburos estaba dirigido por las trampas. (Pang et al., 2021) La explotación comercial de yacimientos tipo *shale* y *tight* en los Estados Unidos que inició en la década de los 80 marcó un cambio significativo en la industria global de los hidrocarburos. Estos yacimientos no convencionales abrieron nuevas posibilidades y recursos que antes se consideraban inaccesibles o no rentables de explotar. Algunos tipos de yacimientos no convencionales son: Mantos de Carbono: Estos yacimientos se refieren a depósitos de carbón que paralelamente contienen gas metano. Tight Oil y Tight Gas: Estos son hidrocarburos atrapados en formaciones geológicas de baja permeabilidad, lo que significa que el petróleo y el gas no pueden fluir fácilmente a través de la roca. *Shale Oil* y *Shale Gas*: Estos yacimientos se encuentran en capas de roca *shale* e igualmente requieren la fracturación hidráulica para liberar los hidrocarburos atrapados en la roca.

Aceites Ultra Pesados: Se refieren a petróleo muy viscoso que generalmente se encuentra en formaciones geológicas específicas. Arenas Petrolíferas o Arenas Bituminosas: Estos depósitos contienen arena y bitumen, una forma densa de petróleo. La extracción de petróleo de estas arenas suele implicar técnicas de minería a gran escala y procesos de extracción y refinación intensivos. A medida que la industria ha avanzado en la explotación de estos recursos, asimismo ha habido una mayor atención a la regulación y la sostenibilidad. Además, los yacimientos convencionales tienden a tener un potencial de producción menor en comparación con los no convencionales, lo que hace que estos últimos sean cada vez más relevantes en la producción global de hidrocarburos, como lo demuestra el ejemplo de la cuenca Tarim en China. La industria de los hidrocarburos sigue evolucionando a medida que se exploran y desarrollan nuevas tecnologías y se abordan preocupaciones medioambientales y energéticas (Pang et al., 2021).

### ***Shale Gas***

El *shale gas* (conocido en algunas referencias bibliográficas como gas de esquisto o pizarra), es un recurso gaseoso presente en yacimientos no convencionales (YNC) que se genera a través de la descomposición de materia orgánica y que, a su vez, son contenidos en una roca de baja permeabilidad y porosidad. Dada esta característica geológica de la roca *shale*, la extracción del gas es en esencia de difícil acceso por lo que no es económicamente rentable si no se utilizan tratamientos de estimulación y equipos especiales para su recuperación. No obstante, el *shale gas* es un recurso que predomina en muchos YNC a nivel mundial por lo cual, en los últimos años ha adquirido mayor relevancia para satisfacer la creciente demanda de consumo que, por ausencia de reservas de YC, se ha impulsado su demanda comercial, así como el desarrollo de tecnologías y modelamiento que a futuro incrementen las reservas actuales de gas natural (De la Vega y Ramírez, 2015).

Según el Annual Energy Outlook 2022 de la Energy Information Administration (EIA), habrá un crecimiento masivo en los años venideros en la explotación del gas natural en Estados Unidos, esto explicado por el aumento en las necesidades energéticas y que será sustentado en más de la mitad por el desarrollo y producción de yacimientos tipos *shale* gas como Marcellus, Utica y Haynesville. Así mismo la EIA estima que durante el 2022 la producción de gas natural estadounidense a partir de yacimientos tipo shale gas fue de 28,5 tcf, aproximadamente un 80% del total de la producción. El *shale* gas ha revolucionado la industria de la energía en Estados Unidos, transformando al país en uno de los principales productores de gas natural del mundo. Las técnicas de fracturación hidráulica (comúnmente llamado fracking) y perforación horizontal han permitido el acceso a vastas reservas de gas. Este potencial no solo se presenta en los Estados Unidos, pues se ha creado un top de los países con más potencial de explotación de *shale* gas (Tabla 1), encontrando en el primer lugar a China, que no solo cuenta con grandes reservas, sino que hace grandes esfuerzos en investigación y explotación de sus recursos (Melikoglu, 2014).

**Tabla 1**

*Top 10 países con mayores recursos potenciales de explotación tipo shale.*

País	Recursos shale gas (Trillones de metros cúbicos)
China	31.6
Argentina	22.7
Algeria	20.0
U.S.	18.8
Canadá	16.2
México	15.4
Australia	12.4
Sudáfrica	11.0
Rusia	8.1
Brasil	6.9
Otros países	43.5
Total del mundo	206.7

*Nota: Shale gas: Analysis of its role in the global energy market, Melikoglu Mehmet, 2014*

En Colombia se encuentran potenciales de explotaciones de *shale* gas, donde destacan la cuenca del Valle del Magdalena Medio (en la formación La Luna), la cordillera oriental y Cesar Ranchería, entre los tres se estima un GIP de 9.6 trillones de metros cúbicos y unas reservas recuperables de 0.96 trillones de metros cúbicos (Correa et al., 2009).

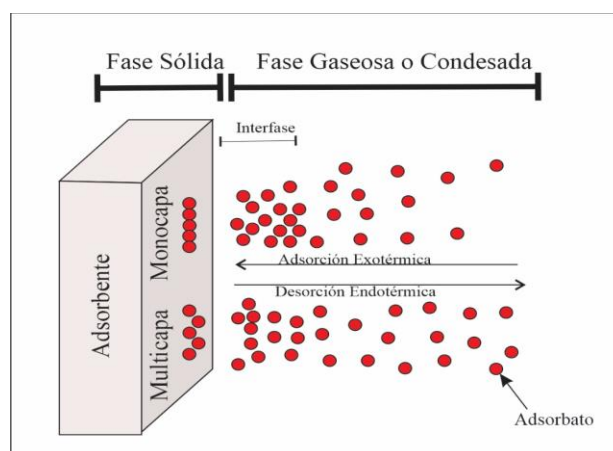
### Fenómeno De Adsorción En Yacimientos Tipo Shale Gas

El Gas in place (GIP) es uno de los indicadores más importantes usado en la industria para evaluar los yacimientos de gas, este hace referencia a todo el gas presente actualmente en el yacimiento. En los yacimientos tipo *shale* gas el metano puede almacenarse de tres maneras, como gas libre, gas disuelto o como gas adsorbido, sin embargo, de estos mecanismos de almacenamiento el que mayor aportes tiene al GIP y a la productividad es el fenómeno de adsorción (Pan y Connell, 2015). Es debido a esto que el estudio del fenómeno de adsorción cobra gran relevancia.

La adsorción es un fenómeno físico por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son atrapados o retenidos en una superficie que, en contraposición a la absorción que es un fenómeno de volumen, condensa el adsorbato o gas en un sólido adsorbente lo que involucra una adhesión ente el gas y la superficie (Gas Processors Association, 2004; Stewart, 2014).

### Figura 1

*Representación del fenómeno de adsorción*



*Nota:* Gas Processors Association, 2004; Stewart, 2014

El principio del fenómeno establece un equilibrio entre las moléculas y el adsorbente por lo que la saturación en el área de superficie limita la adherencia del gas; no obstante, el número de moléculas en superficie depende de la naturaleza del adsorbente y la naturaleza de la molécula del adsorbato que actúan en función de la temperatura y la concentración que el gas tenga sobre la superficie (Altas presiones y bajas temperaturas con adsorción exotérmica). La adherencia de moléculas por su parte compone una energía de enlace que con el paso del tiempo y, por el mismo estado de equilibrio, reemplaza las moléculas de baja energía por otras lo cual mantiene constante el volumen en superficie. A proceso inverso se le denomina desorción, el cual también puede ser inducido por la reducción de la presión en altas temperaturas con liberación endotérmica (Arnold y Stewart, 2013)

#### ***Medida de Adsorción: Modelo de Langmuir***

Existen diversos modelos de adsorción del gas que se han empleado en la industria para estimar la capacidad de adsorción del gas por el *shale*, entre estos se pueden mencionar el modelo de Langmuir y sus variantes, Dubinin-Astakhov (DA), Dubinin-Radushkeich (DR) modelo supercrítico de Dubinin-Radushkeich (SDR), Brunauer–Emmett–Teller (BET), entre otros. De entre estos modelos el de Langmuir resalta, pues ha sido ampliamente estudiado y empleado por su simplicidad para explicar el proceso de equilibrio de adsorción (Azizian y Eris, 2021). El entendimiento del modelo de Langmuir permite la comprensión de gran parte de la literatura relacionada con la adsorción de gas por el *shale*.

El modelo de la isoterma de Langmuir sigue los siguientes postulados, la adsorción es de tipo monocapa, donde no hay interacción entre las moléculas adsorbidas, están inmóviles y en equilibrio, estas partículas son adsorbidas por lugares activos y cada lugar activo sólo puede adherir a una molécula. Así este modelo puede predecir el comportamiento del gas en la adsorción y el volumen de gas contenido en la roca en términos de adsorción absoluta descrita de la siguiente

forma:

$$V = \frac{V_L}{1 + \left(\frac{P_L}{P}\right)} \quad (1)$$

Donde:

$V =$  Volumen de gas adsorbido por tonelada roca  $\left[\frac{m^3}{t}\right]$

$V_L =$  Volumen de Langmuir de las monocapas por tonelada de roca  $\left[\frac{m^3}{t}\right]$

$P_L =$  Presión de Langmuir  $[MPa]$

$P =$  Presión de confinamiento del gas  $[MPa]$

La ecuación (1) demuestra como  $V_L$  describe el volumen de gas adsorbido bajo una presión definida; y a su vez,  $P_L$  describe la presión a la cual el volumen de gas adsorbido corresponde a la mitad del volumen de Langmuir. (Wang, L. et al., 2020; Wang, X.; 2017)

### ***Propiedades de los Yacimientos***

Las propiedades intrínsecas de yacimiento, establece parámetros iniciales que actúan de forma independiente para cada caso en específico. En la producción de yacimientos no convencionales como el *Shale Gas*, propiedades como la presión, la temperatura, la mineralogía, TOC, la saturación de fluidos, la porosidad y el tipo de kerógeno adquieren un grado de importancia dado que las variaciones entre estas alteran las condiciones bajas las cuales están almacenados los hidrocarburos, conocerlos favorece la exactitud con el cual se cuantifican los recursos de gas natural que pueden estar presente en este tipo de YNC. A continuación, como parámetro inicial se presenta un resumen de cada una de estas propiedades y su interacción con la formación (Zhang, B. et al., 2020).

### ***Presión***

La presión en formación se define como la fuerza ejercida por unidad de área, de una

columna a ciertos niveles de profundidad (McCarthy et al., 2011). En yacimiento, el confinamiento de los hidrocarburos con los cambios termodinámicos de los fluidos en periodos de tiempo (transformación del kerógeno y cambios en la materia orgánica), reportan en el momento del descubrimiento de la formación un valor inicial de presión (o presión original) que se perturba y comunica los límites entre el pozo y el yacimiento, identificado durante el proceso de perforación hasta el completamiento del pozo, útil para el análisis de presiones sobre el drenaje de un YC (Huerta, 2009).

La presión de formación es aquella presión que provocan los hidrocarburos en los volúmenes porosos de la roca del yacimiento, siendo tan solo una fracción de la sobrecarga que los fluidos internos soportan por el confinamiento (Shlumberger, s.f.). Dada la profundidad de la roca y en ausencia de una fase de agotamiento o drenaje, tanto los gases como los fluidos se mantienen estáticos, cuando el gradiente de presión (0,446 psi/ft) es mayor a la presión de yacimiento se adsorben muchos de estos componentes y se limita la cuantificación de reservas de gas en YNC (Zhang, Y. et al., 2018). Usualmente al gradiente de presión se le debe considerar igual a la presión hidrostática de una columna de agua salada, no obstante, estos valores varían dependiendo de la concentración de sal en solución que en valores estándar se presentan a 55000 ppm (Huerta, 2009).

### ***Temperatura***

En yacimiento, el gradiente de temperatura varía según las condiciones que cada formación posee. Un concepto aceptado en la geología, indica que el gradiente geotérmico promedio de la tierra puede estimarse en rangos que oscilan entre 25 y 30 °C/km [15 °F/1000 pies]. No obstante, se considera que estos rangos cambian a grandes rasgos cuando las formaciones de interés se ubican en fallas geológicas cercanas a zonas volcánicas (Oilfield, s.f.). El conocimiento de los

rangos promedios de temperatura estimados a diferentes profundidades puede dar conocimiento sobre el grado de madurez de la materia orgánica. Esta noción, podría valorar el potencial de gas natural presente en rocas. Adicionalmente, la temperatura del fondo de pozo es calculada con la suma de la temperatura de superficie en función de la profundidad y el gradiente geotérmico (De la Vega y Ramírez, 2015; Oilfield, s.f.; Ramírez et al., 2020).

### ***Mineralogía***

Los shale son formaciones rocosas físciles, geológicamente ricas en minerales tamaño arcilla, de sedimentos finos, con minerales como illita, caolinita y esmectita. También puede contener otras partículas minerales como cuarzo, pizarra y feldespato. Pueden incluir otros constituyentes como partículas orgánicas, minerales de carbonato, minerales de óxido de hierro, minerales de sulfuro y granos de minerales pesados, y la presencia de dichos minerales en el *shale* está determinada por el entorno en el que se encontraba durante su formación. (Speight, 2013).

### ***Contenido Orgánico Total (TOC)***

La materia orgánica proveniente de vegetación y microorganismos fósiles al someterse a grandes condiciones de presión y temperatura suministra los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno necesarios para crear gas y aceite, por lo tanto, su medición brinda una estimación de la riqueza y calidad de los hidrocarburos en subsuelo (information administration EIA, 2013). El contenido de materia orgánica de los sistemas de hidrocarburos es generalmente representado por el contenido de materia orgánica total, TOC, por sus siglas en inglés (*Total Organic Carbon content*) (Tan, 2014). La medición del TOC evalúa el carbono de tres fuentes. El gas presente en la roca, la porción del kerógeno inmaduro térmicamente que es capaz de generar gas y finalmente el kerógeno residual, que por su bajo contenido de hidrógeno no posee potencial de generación de gas. Dado que el potencial gasífero de una formación se relaciona con su contenido de carbono, la

medición del TOC es una prioridad en la evaluación de rocas generadoras (McCarthy et al., 2011). Este valor puede variar desde 0,3% hasta un 25% en porcentaje en peso, en los *shales* de Antrim y New Albany, mientras en los *shales* de Ohio y Lewis es usualmente menor al 5%. En uno de los yacimientos de *Shale Gas* más importantes de Estados Unidos, en el *shale* Barnett, el TOC promedio es de 4,5% (Curtis, 2002). El gas original en sitio se estima para el *shale* Barnett en 30 tcf, es uno de los yacimientos con mayores reservas On-shore del mundo (Jamshidnezhad, 2015). En los *shales*, un valor de TOC de 2 a 5% puede considerarse bueno, y si es mayor a 5% muy bueno (Pozo et al., 2017). Los valores de TOC pueden ser obtenidos por la técnica de combustión directa que requiere solo 1g de la muestra de roca. La muestra es pulverizada, tratada para remover contaminantes y se realiza la combustión a 1200°C, en un horno de inducción de alta frecuencia. Esto permite que el carbono contenido en el kerógeno sea convertido en CO y CO<sub>2</sub>. Las fracciones de carbono son medidas en una celda infrarroja convertida a TOC y registrado en porcentaje en peso de la roca (McCarthy et al., 2011). La estimación del TOC es uno de los parámetros más importantes en la evaluación de las formaciones de los yacimientos de roca generadora, aún con la heterogeneidad, baja permeabilidad y poros pequeños característicos de estos, puede evaluar la calidad del *shale* (Xiong, H. et al., 2019).

### ***Madurez Térmica***

La madurez térmica como propiedad en el proceso de adsorción del metano, es en sí misma, una consideración a sus efectos en la roca al depender de las condiciones en las que actúan otras propiedades como la presión, temperatura, el TOC, así como de la profundidad de la formación. En términos generales, el gas originado puede ser de origen microbiano y, a su vez, provenir de las alteraciones que ocurren en la materia orgánica inmadura o poco madura (Gasparik et al., 2012).

En los *shales*, dependiendo del %Ro (Reflectancia de la vitrinita), se puede evaluar la etapa

en la que se encuentra el kerógeno en su proceso de transformación. Por ejemplo, el kerógeno presente en el *shale* que se encuentra en la diagénesis de su etapa térmica, es considerado inmaduro si no se encuentra más del 0,5% de Ro en ella; a este hecho se le suma que la morfología de estas rocas es por lo general poco porosa por lo que no poseen espacios con un área superficial efectiva que permita el almacenamiento del metano en ella (Tan, 2014).

En la catagénesis del kerógeno, la materia orgánica alcanza un estado de madurez térmica que se refleja al encontrar en la roca %Ro en rangos de 0,5 a 2 %. Para este tipo de rocas, solo se ha encontrado comercialmente viable para aquellas que muestran un %Ro > 1,1; las rocas con un porcentaje menor al 1%, si bien presentan una cantidad de gas, no se les considera eficiente por la baja productividad (Florez, 2021). Las muestras sobremaduras, se han identificado en la metagénesis del kerógeno presentes en formaciones de *shales* donde se ha encontrado generalmente gas seco y donde el Ro de las muestras obtenidas, oscila en rangos de 2 a 4 %, con alto contenido de TOC, alta porosidad y cambios significativos en el metamorfismo de los minerales. Sin embargo, solo en algunos casos se ha encontrado mezclas de gases de las diferentes etapas de madurez térmica que suelen ser producto de la suma de las distintas etapas del proceso de transformación (Eliebid et al., 2017; Tan, 2014).

### ***Saturación de Fluidos***

En el estudio petrofísico de las rocas de yacimientos de petróleo, se considera un factor conocido como la saturación de fluidos. Este elemento determina el potencial de la roca al analizar el volumen de un fluido saturado en el volumen poroso de la roca (gas, petróleo o agua) bajo determinadas condiciones de yacimiento (P y T).

Matemáticamente, la medida de la saturación en la roca se determina por la sumatoria de las fracciones de los flujos saturados, ***Ecuación*** (2), compuestas por las siguientes ecuaciones:

$$S_w + S_o + S_g = 1 \quad (2)$$

$$S_w = \frac{V_w}{V_p} \quad (3)$$

$$S_o = \frac{V_o}{V_p} \quad (4)$$

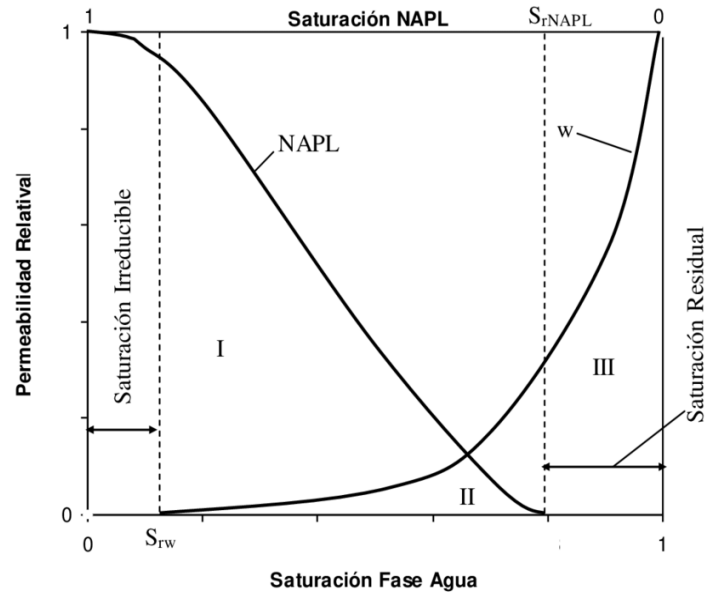
$$S_g = \frac{V_g}{V_p} \quad (5)$$

Donde, **Sw**, **So** y **Sg**, Saturación de agua, aceite y gas respectivamente, **Vw**, **Vo**, **Vg** y, volumen de agua, aceite y gas respectivamente y **Vp** volumen poroso.

Dependiendo de las condiciones que prevalezcan en la formación durante su vida productiva, es posible clasificar el estado de la saturación de fluidos en la roca para ayudar a determinar tanto el potencial de producción, el contenido de hidrocarburos y de ser el caso, alternativas de recobro mejorado. En etapas iniciales, por ejemplo, el contenido de fluidos en volumen poroso es conocido como saturación inicial dado que el flujo presente se encuentra en forma congénita y sin alteraciones. La presencia de agua, a partir de este punto y dependiendo del porcentaje presente, puede garantizar el movimiento del hidrocarburo en un punto de saturación crítica al cual por permeabilidad puede desplazarse. Grandes volúmenes de agua ubican este valor cerca de la saturación inicial facilitando la migración de flujo al pozo; caso contrario donde el porcentaje inicial de agua es bajo, con altas gravedades API del crudo o gases disueltos, la saturación crítica varía notablemente por lo que en condiciones iniciales el yacimiento podría tener o no movimiento (Huerta, 2009)

## **Figura 2**

*Curvas de permeabilidad en función de la saturación de agua sobre un fluido no acuoso NAPL*



Nota: ResearchGate, Curvas de permeabilidad en función de la saturación de agua. Disponible Online: (<https://cutt.ly/0RuIGmu>)

Finalmente, la saturación residual es el resultado de largos periodos de producción y estimulación del yacimiento. Por definición se conoce como el remanente de fluidos presentes en una etapa operativa y que en circunstancias excepcionales puede ser mayor que la saturación inicial (Huerta, 2009). Una vez alcanzado el límite de permeabilidad del flujo desplazante como el agua en fase de agotamiento, puede hablarse de una Saturación Irreducible que no puede desplazarse (Figura 2). Dada la mojabilidad de la roca en el caso del crudo, la saturación irreducible puede ser mayor si la roca está mojada por aceite o menor si las condiciones son inversas.

**Porosidad.**

La porosidad  $\phi$ , se define como la fracción de espacios vacíos presente en una unidad de roca o sedimento. Matemáticamente esta fracción es el cociente del volumen poroso ( $V_p$ ) sobre el volumen total de la muestra ( $V_T$ ). Véase la ecuación (6) (Escobar, 2012).

$$\phi = \frac{V_p}{V_T} \tag{6}$$

La porosidad puede medirse directamente mediante pruebas de laboratorio con el uso de

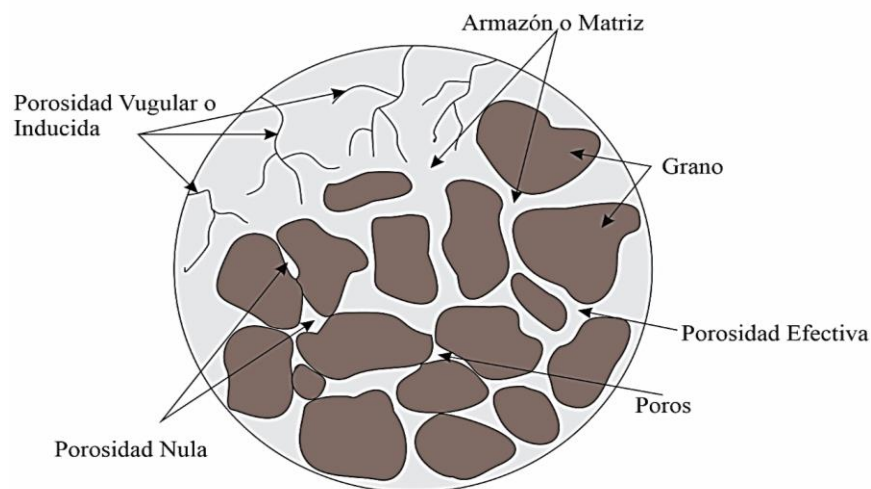
un plug de la roca o core simple. Por otro lado, un cálculo indirecto que puede hacerse para determinar la fracción puede obtenerse en el perfilaje del pozo con ayuda de un Well Loggin (Bidner, 2001).

Dependiendo de la interconexión de los volúmenes porosos encontrados, la roca o muestra puede clasificarse en porosidad absoluta, porosidad efectiva y porosidad nula o no efectiva (ver Figura 3).

La porosidad absoluta, en términos simples, son los volúmenes totales de vacíos existentes en la roca que no necesariamente están interconectados. Usualmente, en los análisis petrofísicos del core con porosímetro estiman directamente esta porosidad en sus ensayos. El valor de los espacios interconectados de la propiedad, se le conoce como porosidad efectiva dado que a través de ellos es por donde se permite el transporte de fluidos. Finalmente, la porosidad nula o no efectiva son aquellos volúmenes libres que quedan aislados y confinados en secciones de la roca que no aportan al flujo por lo que se determina como la diferencia entre el valor absoluto y el valor efectivo de la porosidad (Bidner, 2001; Escobar, 2012).

### Figura 3

*Porosidad en la roca*



Otro tipo de clasificación de la porosidad puede observarse desde un punto de vista geológico. A las areniscas, por ejemplo, se les cataloga como porosidad primaria (intergranular) ya que los procesos sedimentarios se originaron en reservorio desde el momento de su depositación. Una porosidad secundaria (inducida / Vugular) por su parte, es considerada cuando se identifican discontinuidades en el yacimiento, producto de intervenciones de procesos externos como fracturas, inducción de agua, dilución, recristalización o combinación de estos y que son subsiguientes al depósito inicial (Escobar, 2012).

No obstante, los factores que afectan a la porosidad se toman de acuerdo con el empaquetamiento y a la naturaleza de la roca. En yacimientos convencionales, se puede llamar “buena” a la porosidad, cuando el porcentaje promedio encontrado en la porosidad de las areniscas esta entre el 25 > 30% (con empaquetamiento cubico y ortorrómbico); sin embargo, las rocas *shale* de los Yacimientos no convencionales solo poseen el 8% de porosidad en las condiciones más optimistas dada su baja porosidad efectiva, la cristalización de minerales con la presión y la presencia de materia orgánica inmadura que almacena poros con tamaños que oscilan entre los 5 y 25 nm (Kung et al., 1994). Sin embargo, la influencia de otras propiedades, y las condiciones a las cual se encuentra el *shale*, puede influir en la generación nuevos espacios vacíos al degradarse la materia orgánica con la madurez térmica dando lugar a un aumento de la porosidad efectiva de los *shale* oíl y *shale* gas (Bidner, 2001).

Generalmente, los yacimientos no convencionales como los *Shales*, poseen una porosidad reducida comparadas con rocas como las areniscas. Si bien se conoce que su porosidad es relativamente baja, estudios han determinado que los poros en promedio pueden tener en su gran mayoría tamaños de 2,3,5 10 nm, e incluso tener mesoporos y macroporos con valores que oscilan

entre los 50 y 200 nm dependiendo de la mineralogía del *shale* y su lugar de procedencia (Guo et al., 2017; Han et al., 2020; Zhou et al., 2018).

### ***Kerógeno***

El kerógeno se define como hidrocarburos que son insolubles en disolventes normales, como el tetracloruro de carbono, pero que producen petróleo líquido o gas cuando se calientan. Químicamente, el kerógeno incluye una gama de hidrocarburos complejos, con trazas de muchos otros elementos, incluidos azufre, nitrógeno y varios metales radiactivos y pesados. El kerógeno se genera en condiciones anóxicas reductoras de estancamiento, que se encuentran más comúnmente en marismas, pantanos, meras, marismas y lagunas, y es particularmente característico de los deltas. En estos ambientes, la vegetación puede acumularse como horizontes de turba lateralmente extensos de muchos metros de espesor. Durante el entierro posterior, la turba sufre una compactación y diagénesis extensas, transformándose en carbón, petróleo y/o gas, pues el kerógeno se encuentra en cantidades variables en los *shales*. Este kerógeno diseminado, que se origina como detritus de plantas y animales, es la madre del petróleo. Cuando el kerógeno constituye > 1,5 %, o más de un *shale*, el *shale* se convierte en una posible roca fuente de petróleo, sujeta a una maduración térmica suficiente. Dependiendo tanto de su química como del nivel de maduración, el kerógeno genera gas y/o petróleo (Selley, 2004).

Uno de los métodos más usado para conocer el tipo de kerógeno, así como la madurez térmica y el potencial de los hidrocarburos contenidos en los yacimientos, es la Pirólisis. En particular la amplia familia comercial de analizadores Rock-Eval, produce rápidamente dicha información. Desarrollado por los belgas y popularizado por los franceses, los Rock-Eval se han convertido en los aparatos más extendido para el estudio geoquímico de muestras de perforación. Su popularidad se deriva de sus modestos requisitos de muestra junto con su relativo bajo precio

y simplicidad (aunque no necesariamente confiabilidad) de interpretación. Para la mayoría de las aplicaciones, se requieren datos de TOC para la interpretación de los datos de Rock-Eval. Sin embargo, las versiones recientes de la máquina Rock-Eval producen un valor de "carbono orgánico equivalente", prescindiendo posiblemente de la necesidad de datos de TOC separados. La máquina convencional Rock-Eval calienta progresivamente (pirólisis) la roca en polvo en una atmósfera inerte para producir la siguiente secuencia de eventos: Liberación de los hidrocarburos "libres" para dar un primer pico (hasta aproximadamente 300 ° C), simulación de la maduración y generación de nuevos hidrocarburos a partir del kerógeno (300–550 °C) para producir un segundo pico, con una temperatura máxima y la liberación de CO<sub>2</sub> ligado orgánicamente en el rango de temperatura de 300–550 ° C para dar un tercer pico. La interpretación se realiza normalmente utilizando gráficos cruzados estándar de la industria. El más simple, denominado diagrama pseudo-van Krevelen, traza el índice de oxígeno contra el índice de hidrógeno, como se observa en la Figura 4 donde los tipos de kerógeno principales pueden ser identificados (Cornford, 2004).

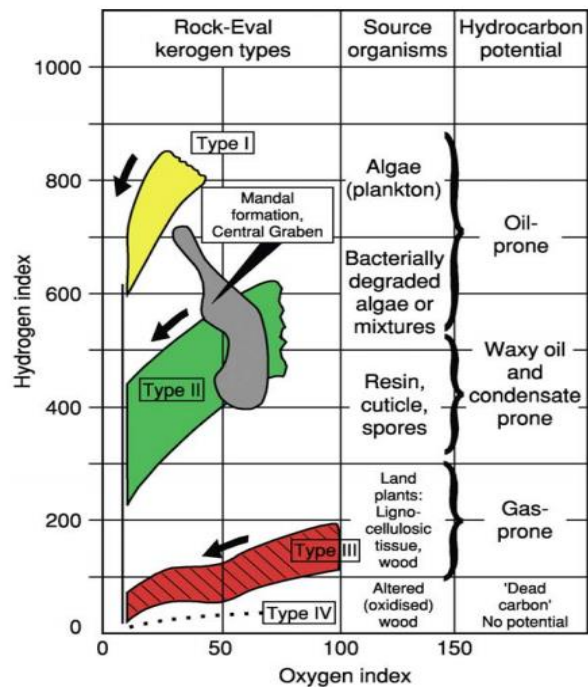
El kerógeno de tipo I proveniente de algas, es propenso a la producción de aceite. El kerógeno de tipo II se deriva de varios orígenes, aunque todos son propensos a la producción de aceite: esporas, exinas y resinas de plantas terrestres; kerógeno de algas degradadas por bacterias (originalmente Tipo I); y una mezcla de partículas Tipo I (algas) y Tipo III (húmicas). El kerógeno de tipo III de origen lignocelulósico o húmico que es más propenso a la generación gas. Kerógeno tipo IIIb o IV definido como material húmico alterado (oxidado) o carbón fósil: no tiene potencial de petróleo o gas (Cornford, 2004).

El kerógeno de tipo I es principalmente alifático (es decir, saturado), con una relación de hidrógeno a carbono superior a 1,5 y una relación de oxígeno a carbono inferior a 0,1. El tipo II, por el contrario, contiene una fracción mayor de unidades cíclicas alifáticas y aromáticas, lo que

se refleja en la relación decreciente de H / C. El tipo III, que surge de un entorno marino poco profundo, es vulnerable a una mayor oxidación y, por lo tanto, tiene un mayor contenido de oxígeno, que aparece como un grupo funcional o como parte de un grupo cíclico (Alafnan et al., 2020)

**Figura 4**

*Tipo de Kerógeno a partir de un análisis de los índices Rock-Eval de hidrógeno y oxígeno*



*Nota:* Cornford et al. (2004). *The Petroleum System Encyclopedia of Geology*.

**Análisis Jerárquico de Procesos (AHP)**

El análisis jerárquico de procesos o AHP (analytic hierarchy process), es un método desarrollado por Thomas L. Saaty en la década de los 80's para facilitar la toma de decisiones de problemas complejos de criterios múltiples. El fundamento del AHP, requiere que el ente evaluador, sea subjetivo conforme a la importancia relativa de cada criterio expresado en cuestión y que, por lo tanto, se especifique la preferencia con la alternativa de decisión para cada criterio sustentado matemáticamente (Toskano, 2005).

En ese orden de ideas, la certeza del AHP es válida al transformar problemas de orden lógico en datos cuantitativos que, una vez organizados y analizados en la jerarquía de procesos, ofrecen alternativas de decisión al evaluar un problema y unir posibles soluciones en una conclusión (Bermúdez, y Quiñones, 2018; Toskano, 2005). Se enuncian los fundamentos y las ventajas del AHP a continuación. El método AHP se basa en la identificación de metas, criterios, subcriterios y alternativas para establecer una estructura jerárquica. Luego, se priorizan estos elementos para realizar comparaciones de criterios en pares, y se asigna importancia según la escala de Saaty. Con base en esto, se clasifican las alternativas. El proceso culmina con una conclusión y la posibilidad de llevar a cabo un análisis de sensibilidad. Este enfoque ofrece la ventaja de desglosar subjetivamente los problemas para un análisis detallado. Además, permite la evaluación de problemas multicriterio, tanto cuantitativos como cualitativos, en una escala común. Proporciona información valiosa sobre el sistema al considerar diversas perspectivas de los criterios, sus objetivos y propósitos, lo que facilita la participación consensuada de las partes interesadas. Asimismo, el método AHP ofrece flexibilidad en la evaluación binaria de criterios sin alterar la estructura general del análisis (Osorio y Orejuela, 2008; Toskano, 2005).

### ***Principios del AHP***

Descomposición, una de las cualidades del AHP, es transformar un problema complejo en una serie de subproblemas por jerarquía, establecidos en la ya mencionada escala de Saaty. A este se le conoce como principio de Descomposición (Hussain et al., 2015; Osorio y Orejuela, 2008).

Como se puede observar en la **Tabla 1**, los valores 2,4,6, y 8 no poseen una explicación clara; sin embargo, actúan como factores intermedios cuando no es posible definir la preferencia en la comparación binaria (Osorio y Orejuela, 2008).

El proceso de Juicios Comparativos, también conocido como análisis biunívoco, implica

la realización de combinaciones emparejadas o binarias de elementos dentro de un subgrupo en relación con el criterio principal del mismo. Este enfoque permite evaluar y comparar los elementos en términos de su relación con el criterio principal, lo que facilita la toma de decisiones fundamentadas y la priorización de los elementos en cuestión. La Composición Jerárquica engloba la priorización mediante la multiplicación de las prioridades locales, ya que, al conocer las soluciones a nivel local, es posible alcanzar una solución general para el objetivo en cuestión. Además, el Axioma de Reciprocidad establece que, si una alternativa X es n veces mejor que la alternativa Y en relación con un mismo criterio, entonces Y es 1/n veces mejor que X. Esto habilita la realización de un análisis bidireccional, donde se puede evaluar la relación de superioridad o inferioridad entre alternativas de manera recíproca (Osorio y Orejuela, 2008).

**Tabla 2***Escala de Saaty*

Escala	Definición	Explicación
1	Igualmente preferida	Los 2 criterios aportan por igual al objetivo
2	Débil o leve	
3	Moderadamente preferida	La experiencia y el juicio resaltan un poco un criterio frente al otro
4	Más moderado	La experiencia y el juicio resaltan fuertemente un criterio frente al otro
5	Fuertemente preferida	
6	Más fuerte	
7	Muy fuertemente preferida	Un criterio, en la práctica, demuestra su fuertemente su dominio sobre el otro
8	Muy, muy fuerte	La evidencia resalta en gran medida un criterio frente al otro
9	Extremadamente preferida	

*Nota:* Hussain, M., Ajmal, M. M., Khan, M., y Saber, H. (2015). Competitive priorities and knowledge management: An empirical investigation of manufacturing companies in UAE.

### 3. Método

Uno de los principales retos de la exploración y explotación de recursos en un YNC de *Shale gas*, es la cuantificación de los hidrocarburos que se encuentran presentes en la formación, este resulta crucial para el desarrollo exitoso del campo. La estimación de estas reservas no convencionales resulta complicada porque existen mecanismos de transporte y almacenamiento de los hidrocarburos a múltiples escalas y con la influencia de múltiples propiedades, con gran heterogeneidad entre yacimientos (Alafnan et al., 2021). Siendo así, este proyecto plantea un método de análisis de las propiedades de yacimiento con base en información científica publicada hasta la fecha. Se evaluará inicialmente como estas variables influyen de manera independiente al proceso de adsorción (sección 0), luego se analizarán los efectos conjuntos y relaciones entre las propiedades (sección 3.2) y por último se realizará el análisis jerárquico (sección 3.3)

#### **3.1 Análisis Independiente de Propiedades en el Proceso de Adsorción del Gas en Formaciones no Convencionales de *Shale***

De acuerdo con la información encontrada, los estudios que evalúan el proceso de adsorción del gas en los *Shales* sugieren inicialmente, una revisión de modelos y simulaciones en variables como presión y temperatura. Si bien estas propiedades actúan directamente con el modelo matemático de Langmuir, así como las variables de volumen de gas adsorbido y comprimido, son tan solo una fracción de una serie agentes que se involucran en la adsorción y desorción del gas en el yacimiento no convencional.

En el estudio del modelo analítico de adsorción de Flórez Roa (2021) y en el estudio desarrollado por Memon et al, (2021) se establecen 8 propiedades de la roca que ejercen una función específica en el almacenamiento del gas y que pueden o no, interactuar entre ellas

alterando la cantidad de gas presente en formaciones de *Shale* (Memon et al., 2021; Flórez, 2021).

Siendo así, la primera parte de la investigación evaluará de forma independiente de estas propiedades, resaltando los aspectos más importantes de cada una de ellas para que, de este modo, se pueda crear una base que permita ejecutar un AHP consistente con la información bibliográfica recolectada.

### **3.1.1 Presión**

En el proceso de adsorción del metano, la presión como propiedad es un elemento ampliamente discutido. En las observaciones hechas en cada investigación sobre los efectos de la presión sobre el almacenamiento del gas, han concluido que esta propiedad en específico requiere de consideraciones importantes para cuantificar un volumen de gas presente en la roca.

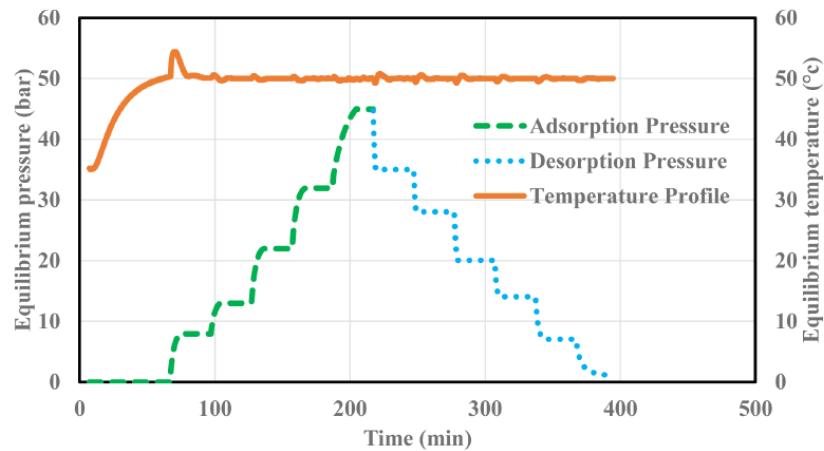
Para empezar, un ejemplo introductorio se muestra en la Figura 5 la cual permite observar los cambios en un sistema que cuenta con distintos perfiles en estado de equilibrio de presión y temperatura. Se evidencia en la curva verde de la isoterma, la adsorción presenta incrementos importantes conforme la presión crece hasta alcanzar varios puntos de equilibrio. El volumen adsorbido en este caso refleja que la cantidad de gas en *shale* se ubica en la superficie de la roca a condiciones isotérmicas por un factor de exceso, asemejando los comportamientos de yacimientos en producción e inyección y por los cuales se puede entender mejor la desorción del gas al predecir más acertadamente la cantidad restante de una roca productora en fase de agotamiento (Eliebid et al., 2017).

La adsorción en la roca se compone también de una parte presente en la parte fluida, que no es cuantificada y que está limitada por el Capacidad de adsorción instantánea (IAC). Esto se hace evidente en la Figura 6, dado que los descensos en la curva de adsorción en exceso no muestran una menor capacidad de almacenamiento por sobrepresión, sino que, por el contrario,

una menor cantidad de sitios activos con energía cinética donde pueden ocurrir procesos efectivos de sorción en las partes ya condensadas del gas en la monocapa (Considerados en las isotermas de Gibbs) (Figura 7).

**Figura 5**

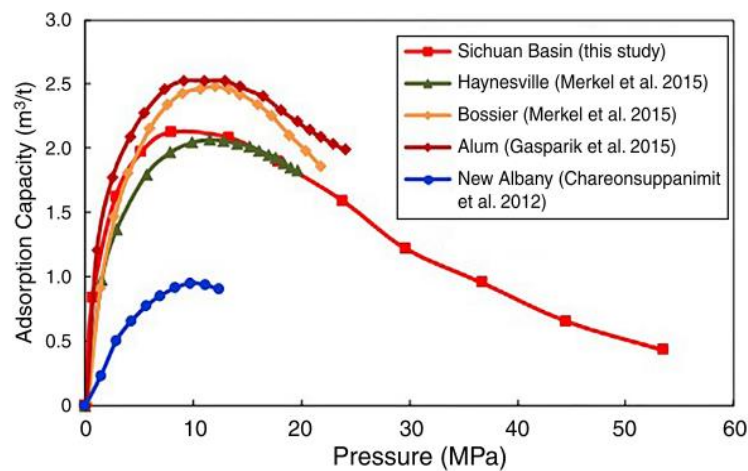
*Perfil de adsorción y desorción de un sistema en equilibrio de P y T con variaciones en el sistema*



*Nota: Eliebid M. et al. (2017). Adsorption Role in Shale Gas Recovery and the Feasibility of CO<sub>2</sub> in Shale Enhanced Gas Recovery: A Study on Shale Gas from Saudi Arabia*

**Figura 6**

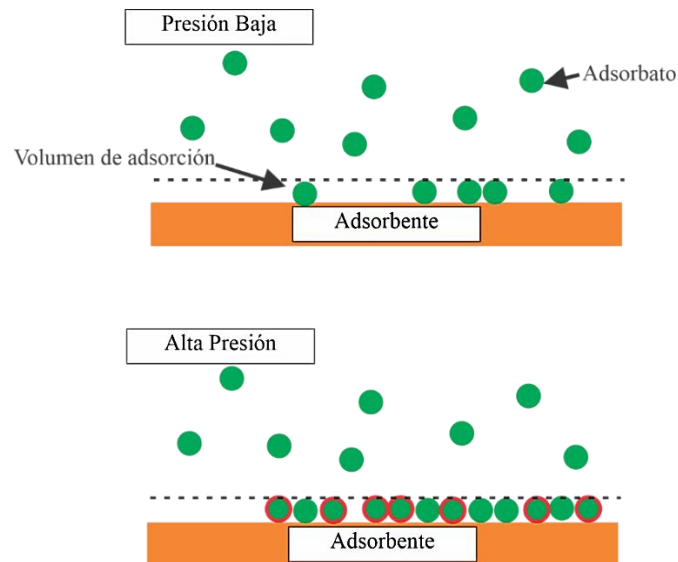
*Curvas de adsorción en exceso de diferentes muestras evaluadas en los estudios de Duan*



*Nota: Duan. et al. (2020). A New Method for Correcting Shale High-Pressure Adsorption Curves Based on Instantaneous Adsorption Capacity*

**Figura 7**

*Modelo de adsorción en exceso a alta presión considerando la energía de adsorción planteada por el modelo de Gibbs*



*Nota: Xiong, F. et al. (2020). On the pressure and temperature dependence of adsorption densities and other thermodynamic properties in gas shales*

Algunos modelos presentan restricciones o errores superiores al encontrar presiones inferiores a 10 MPa (Flórez, 2021), sin embargo, un gran número de los yacimientos *shale* presentan presiones superiores a 20 MPa (Duan et al., 2020; Wang, L. et al., 2020) Además, se genera una subestimación en los datos que impide una cuantificación exacta del gas en el yacimiento, esto pues se suele utilizar la adsorción en exceso y no la adsorción absoluta (Duan et al., 2020; Gasparik et al., 2012; Wang, L et al., 2020; Xiong, F. et al., 2020; S. Zhou et al., 2018). El problema del método surge de las bajas presiones que son empleadas en los ensayos de laboratorio; adicionalmente, la adsorción inicial que ocurre en la roca (inicialmente consideradas como absolutas o instantáneas), no considera el exceso en sus cálculos; por lo cual, esta exclusión deja un volumen importante sin cuantificar lo cual hace que a altas presiones la isoterma de Langmuir pierda fiabilidad (Gasparik et al., 2012).

En esos casos, para validar el método de Langmuir, inicialmente se sugiere operar en rangos más aproximados a las condiciones reales de yacimiento (>25MPa) con el fin de identificar los cambios que surgen en el gas cuando la presión de confinamiento es excesivamente grande (Zhou et al., 2018).

Con estas consideraciones en mente, es evidente que una lectura de la curva en exceso no sirve para calcular la parte adsorbida; por esto, Duan et al. (2020) propuso un modelo de normalización que parte del cálculo del diámetro de moléculas adsorbidas de metano (considerando la isoterma de adsorción en exceso de Gibbs) en rangos de 0,58 -0,65 nm y corrigiendo las variaciones en la cantidad de adsorción en función de la presión en un margen del 20 al 80% cuantificando la parte adsorbida acumulada (CAC) (Figura 8).

Sin embargo, aunque este modelo es ingenioso, la normalización de la curva en exceso aún considera un factor adicional por los cambios de presión. Varios estudios, incluyendo los de Duan et al (2020), argumentan que a altas presiones el gas alcanza un punto crítico que adquiere una importancia relevante por cambios en la densidad excesivamente grandes (Duan et al., 2020; Xiong, H. et al., 2019; Zhou, S. et al., 2018). Esto implica que, para el modelo de Langmuir, la curva de adsorción absoluta normalizada no se puede derivar si no se calcula la densidad de la parte disuelta en la parte fluida. Una manera de corregir la cantidad adsorbida de exceso absoluta es teniendo en cuenta los cambios que sufre la densidad del metano a condiciones supercríticas como se muestra a continuación:

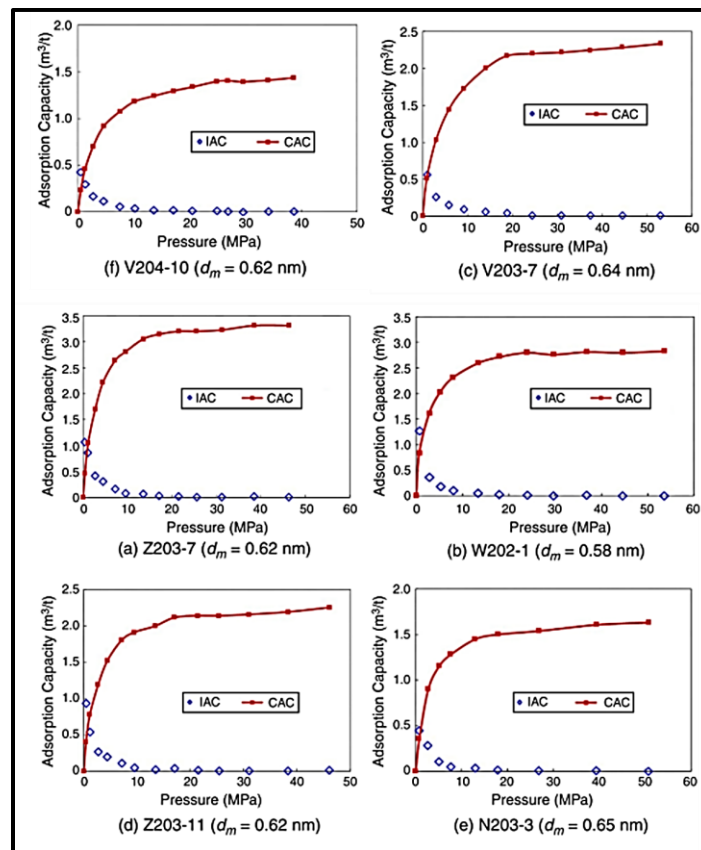
$$m_{abs} = m_{ex} + V_a * \rho_g \quad (7)$$

$$m_{abs} = \frac{m_{ex}}{1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}} \quad (8)$$

Donde la ecuación (7) representa la transformación de los valores en exceso en absolutos, y la ecuación (8) refleja el exceso en la capacidad de adsorción absoluta máxima considerando las variaciones en la densidad del gas ( $\rho_g$ ) y su fase adsorbida ( $\rho_a$ ) (Zhou et al., 2018). Para hacer estas correcciones, muchos registros bibliográficos consideran que, a altas presiones, la densidad de la parte adsorbida, al ser un líquido, es de  $0,423 \text{ g/cm}^3$  o  $424 \text{ Kg/m}^3$  y la parte disuelta o saturada, se toma con las variaciones termodinámicas que ocurren en función de las fuerzas de Van der Waals ( $0,373 \text{ g/cm}^3$  o  $373 \text{ Kg/m}^3$ ) (Xiong, F. et al., 2020; S. Zhou et al., 2018).

**Figura 8**

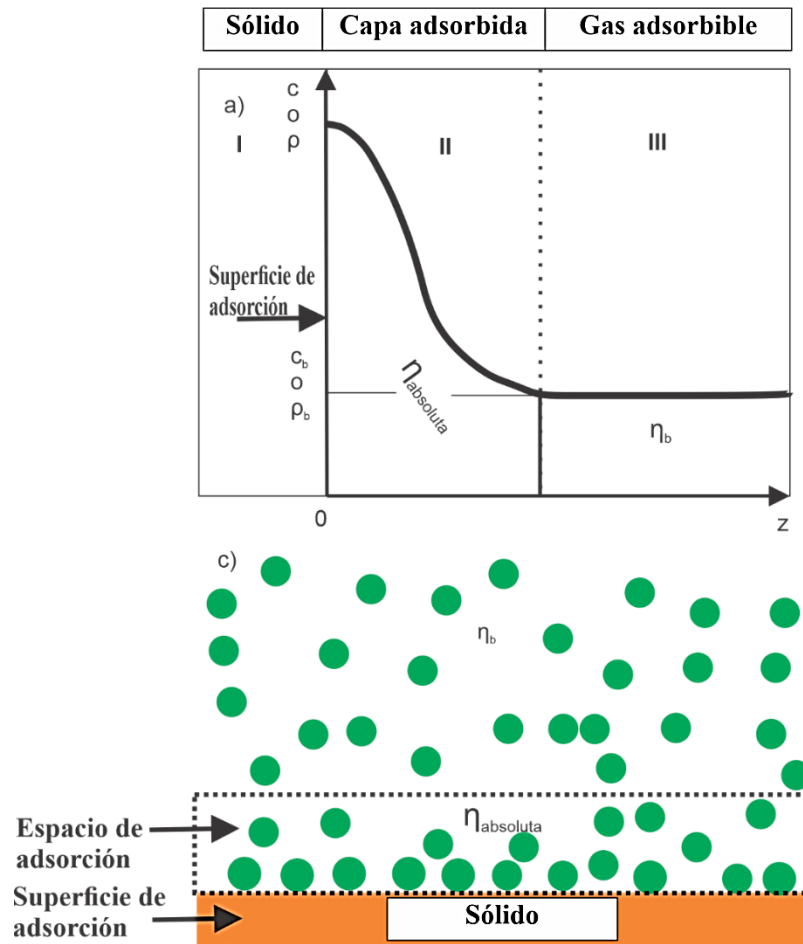
*Comparaciones de los estudios de Duan en los cálculos de la adsorción del IAC vs CAC con distintos diámetros de moléculas de gas*



*Nota: Duan. et al. (2020). A New Method for Correcting Shale High-Pressure Adsorption Curves Based on Instantaneous Adsorption Capacity*

**Figura 9**

*Alteraciones en la adsorción del metano en función de la densidad y los sitios activos de la monocapa por exceso y consideración de la energía de Gibbs*



*Nota: Xiong, F. et al. (2020). On the pressure and temperature dependence of adsorption densities and other thermodynamic properties in gas shales*

La curva de adsorción absoluta normalizada, con el incremento de la presión altera el metano a condiciones supercríticas, por lo que los datos bibliográficos de la densidad son catalogados como inconsistentes por depender directamente de la presión y la temperatura. Argumentan que existe un concepto erróneo en la interpretación del volumen adsorbido al considerar que este aumenta con la presión puesto que algunas simulaciones demuestran que el

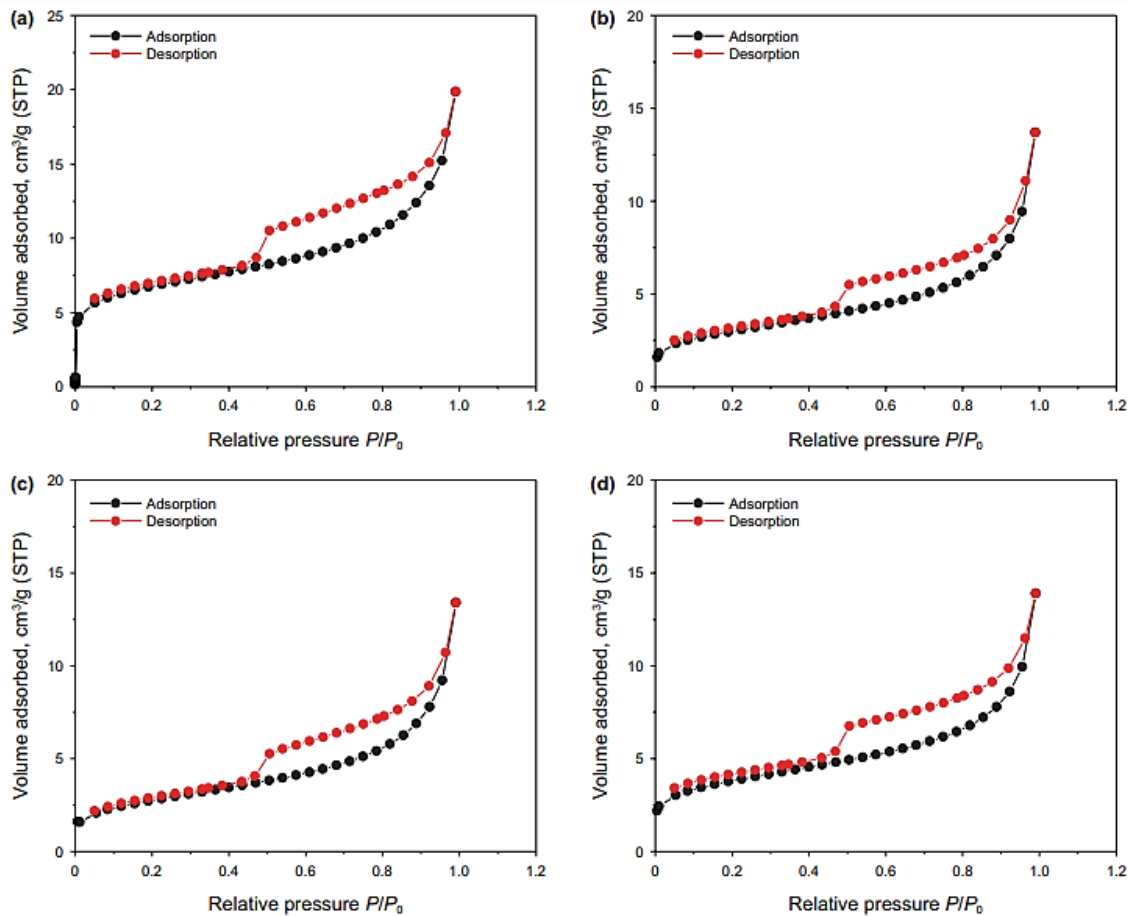
volumen permanece constante y lo que cambia realmente es el diámetro molecular de las superficies adsorbentes por lo que únicamente se altera la densidad (concordando con las investigaciones de Duan 2020 y las isothermas de Gibbs) (Duan et al., 2020; Xiong, F. et al., 2020) (Figura 9). Se demuestra que la densidad se altera en rangos más amplios a los que se reporta en la literatura, alcanzando valores de 558, 556, 551 Kg/m<sup>3</sup> @ 1000 MPa, y en algunos casos rangos de 663 Kg/m<sup>3</sup> cuando hay bicapas en el *shale*; sin embargo, aún se concuerda que, en rangos de presión aproximados a condiciones reales (15 – 30 MPa), la densidad tomada por literatura, aunque no son precisas, mantienen un rango aceptable con una desviación estándar permisible al mantener un equilibrio cuando el gas está bajo esas presiones (Xiong, F. et al., 2020).

Finalmente, la medición precisa de la sorción del gas es un verdadero desafío puesto que, a bajas presiones, las isothermas de adsorción y desorción se superponen reflejando que el volumen adsorbido solo corresponde al IAC de la roca; sin embargo, los factores revisados en esta sección permiten entender por qué con altas presiones, las isothermas conforman un bucle de histéresis en la desorción del gas correspondientes al exceso o CAC, que se condensan en los capilares de la roca (Figura 10) (Wang, T. et al., 2020; Wang, X. 2017).

Por lo tanto, la lectura de las presiones obtenidas por Langmuir arrojará que, para la fase adsorbida,  $P_L$  corresponderá a la mitad del valor requerido para ocupar los sitios activos de la sorción (En sistemas de monocapas) y que deben corregirse en función de la densidad, por modelos isothermas como los de Gibbs y/o Dubinin – Radushkevich en casos donde el metano adquiera condiciones supercríticas (Gasparik et al., 2015). En consecuencia, el análisis de los cambios en el volumen, la densidad y las correcciones en exceso, permiten comprender el verdadero impacto de un aumento de presión en el proceso de adsorción del gas al incrementar sus valores absolutos.

**Figura 10**

*Isotermas de adsorción y desorción con histéresis bajo condiciones de alta presión*



*Nota: Wang T., et al. (2020). Pore structure characterization and its effect on methane adsorption in shale kerogen.*

### 3.1.2 Temperatura

Una de las variables que se encuentra implícita en la ecuación de Langmuir, Ecuación (1), es la temperatura, se puede reescribir en términos del coeficiente de Langmuir, K, resultando la ecuación (9), así:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K \times P}{1 + K \times P} \quad (9)$$

Donde,  $\Gamma$  es la relación de adsorción de gas a una cierta presión P y  $\Gamma_{max}$  es la máxima

cantidad de gas adsorbido. El coeficiente de Langmuir,  $K$ , es el inverso de la Presión de Langmuir,  $P_L$ , además tiene unidades de presión elevadas a la menos uno (ejemplo:  $\text{atm}^{-1}$ ) y su efecto sobre la curva de adsorción de Langmuir se evidencia en la Figura 11.

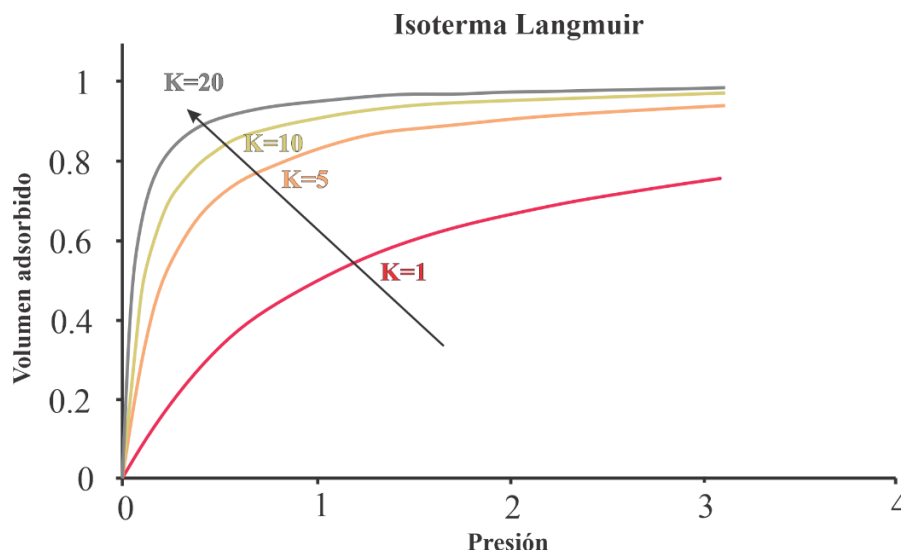
La dependencia a la temperatura del coeficiente de Langmuir es descrita por la Ecuación (10).

$$K \times p_0 = \exp\left(\frac{q}{RT} + \frac{\Delta s^0}{R}\right) \quad (10)$$

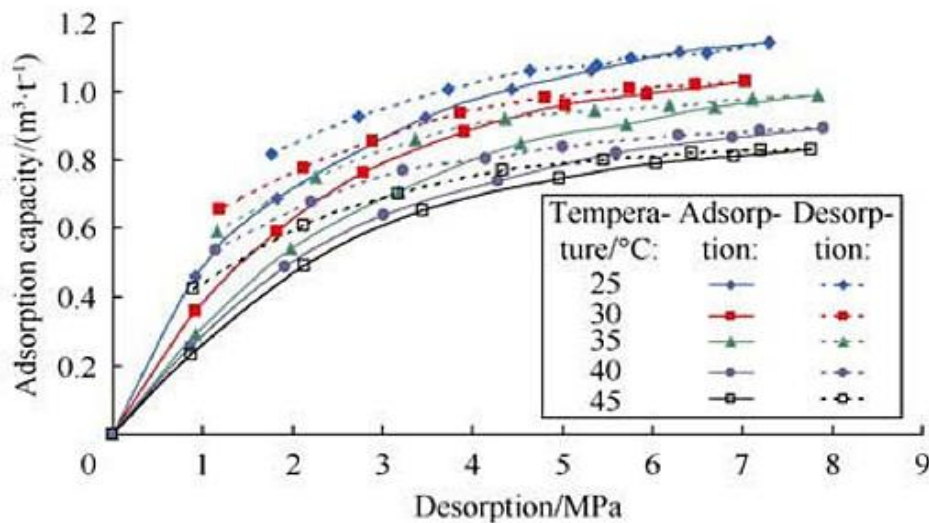
Donde  $K$  es una función de parámetros termodinámicos de adsorción;  $p_0$  es 0,1 MPa como la presión atmosférica;  $q$  es el calor de adsorción;  $\Delta s^0$  es la entropía estándar de adsorción y la  $R$  es la constante de los gases con valor de  $8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .  $\Gamma_{\text{max}}$  es siempre una constante a diferentes temperaturas. (Zhang, T. et al., 2013)

### Figura 11

*Ejemplo del efecto de la constante de Langmuir  $K$  sobre la curva de adsorción*



*Nota: Imagen modificada basada en la investigación de Hammond K. et al (2013). Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption, Advances in Catalysis, Academic Press, Volume 56.*

**Figura 12***Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas*

*Nota:* Guo, et al. (2013). *Impact of the temperature on the isothermal adsorption/desorption of shale gas.*

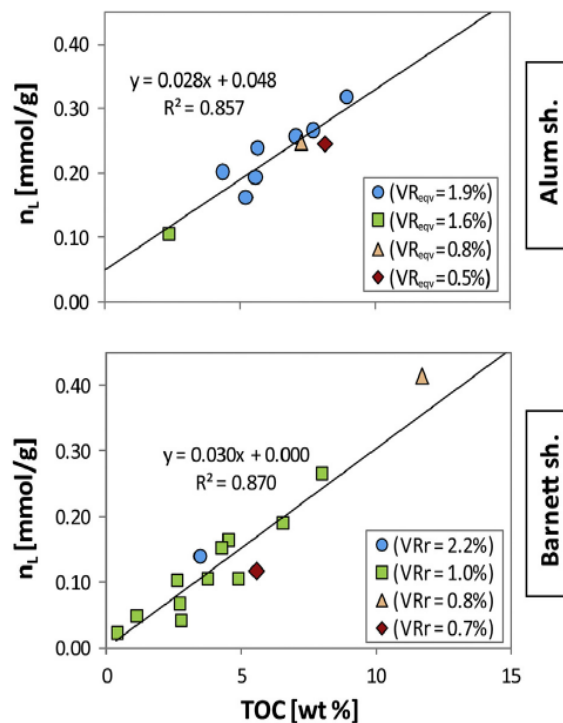
El proceso de la adsorción en sólidos es el resultado de una reacción exotérmica, de la que se espera que con el aumento de la temperatura la adsorción disminuya (Chen et al., 2019; Guo et al., 2013; Lu et al., 1995). La temperatura juega un papel importante en el proceso de adsorción en los *shales*, se puede observar que la masa de gas adsorbido disminuye con el aumento de la temperatura (ver Figura 12) (Sigal et al., 2013; Tan, 2014; Zou et al., 2017). Esto se explica porque, al aumentar la temperatura del sistema, aumenta la energía cinética de las moléculas de metano adsorbidas, obteniendo así suficiente energía para superar la atracción molecular de los sólidos de *shale* y regresar a la fase gaseosa principal, reduciendo así la cantidad de metano adsorbido. Así mismo, al alcanzar un valor máximo la adsorción de metano tenderá a caer con el aumento de la temperatura, sin embargo, caerá más lentamente con el incremento de esta. (G. Chen et al., 2019). Dicha relación se ha logrado constatar a través del uso de la simulación numérica (Zhong et al., 2016).

3.1.3 *Carbono Orgánico Total (TOC)*

Estudios previos han demostrado y destacado la influencia del TOC como parámetro clave en la adsorción de metano en los sistemas *shale* (Ortiz, 2018; Gasparik et al., 2014; Pozo et al., 2017; Zhang T. et al., 2012). Generalmente un aumento en el TOC de las muestras implica una mejor capacidad de adsorción. Esto se hace visible en la isothermas de Langmuir, donde las muestras con contenidos TOC más altos presentan una mayor capacidad de adsorción en los rangos de presión estudiados (Zhang T. et al., 2012, 2013). En algunos casos puede observarse una correlación lineal positiva entre la capacidad de adsorción y el TOC, como la observada en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.* y Figura 13 (Gasparik et al., 2014; Tan, 2014).

**Figura 13**

*Máxima capacidad de adsorción de Langmuir en función al TOC para muestras de shale secas de Alum y Barnett, con su respectiva correlación lineal*

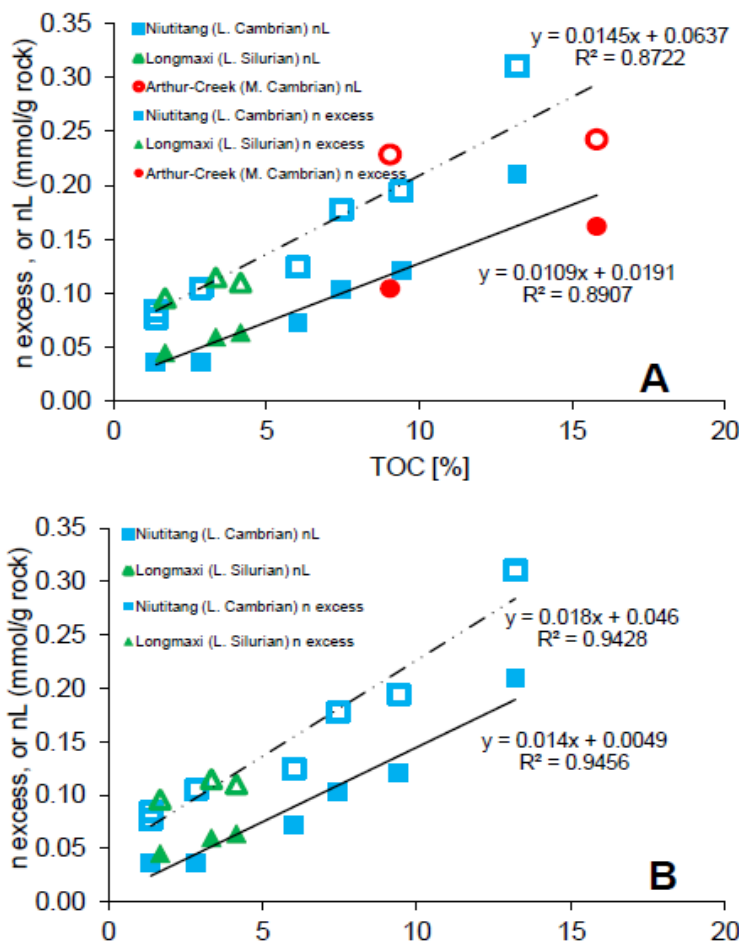


*Nota: Gasparik et al. (2014). Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales*

Además, al compararse la capacidad de adsorción de muestras que poseen un contenido de arcilla, humedad y madurez térmica similar, se observa una tendencia lineal positiva más fuerte con el TOC (Tan, 2014). Se han creado algunas correlaciones donde resulta clara la estrecha relación entre el TOC y la capacidad de adsorción, siendo evidente al observar los coeficientes de determinación,  $R^2$ , mayores a 0,6 (Wang L. et al., 2020).

**Figura 13**

*Mediciones de máxima capacidad de adsorción en exceso y la capacidad de adsorción de Langmuir en función al TOC y la correspondiente correlación lineal*



*Nota: Tan et al. (2014). Shale Gas Potential of the Major Marine Shale Formations in the Upper Yangtze Platform, South China*

### 3.1.4 *Madurez Térmica*

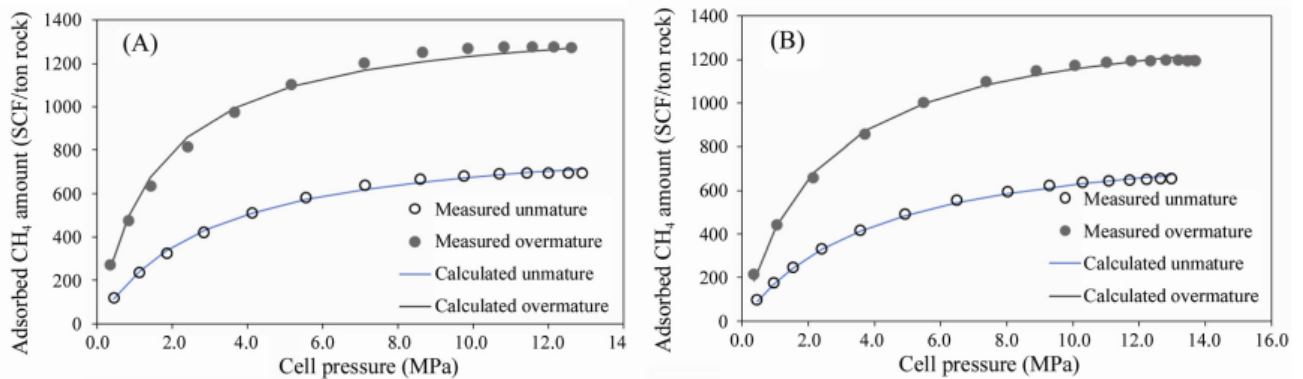
La madurez térmica cobra gran importancia en la adsorción de gas por el *shale*, en las Figura 14 y Figura 15 se evidencia este comportamiento pues se comparan algunos ensayos de adsorción en dos muestras secas identificadas con diferente grado de madurez térmica. Por un lado, la muestra inmadura identificada como Lee C-51, corresponde a un tipo de kerógeno Tipo II con una Reflectancia a la vitrinita ( $R_o$ ) de 0,58%. Por su parte, la muestra madura identificada como Bakely, corresponde igualmente a un kerógeno Tipo II que posee un porcentaje de  $R_o$  determinado de 2,01%. Las muestras fueron tomadas del *shale* Barnett ubicado en la cuenca de Fort Worth entre los estados de Texas y Oklahoma, contando una gran diferencia en la profundidad de formación (*381 m y 2191 m respectivamente*) (Hu, 2014).

El análisis comparativo de estos resultados evidencia mayor capacidad de adsorción de la muestra madura sobre la inmadura, con incrementos de presión y temperatura. Los cambios en la capacidad de adsorción en este caso son producto de los cambios morfológicos que la roca sufre al aumentar la madurez por efecto de la degradación de la materia orgánica que libera nuevos poros a escala nanométrica lo cual permite un mayor almacenamiento de gas (Gasparik et al., 2012). Con un aumento de la madurez orgánica, la cantidad de hidrógeno en la materia orgánica disminuye y potencia la aromatización de la materia orgánica. El kerógeno rico en estructuras aromáticas tiene una mayor afinidad por el metano que el kerógeno con alto contenido de hidrocarburos alifáticos (Zhang T. et al., 2012).

Al aumentar la temperatura en los ensayos con las muestras. Para ambos casos, se observa una reducción gradual en la adsorción del metano (Figura 16).

**Figura 14**

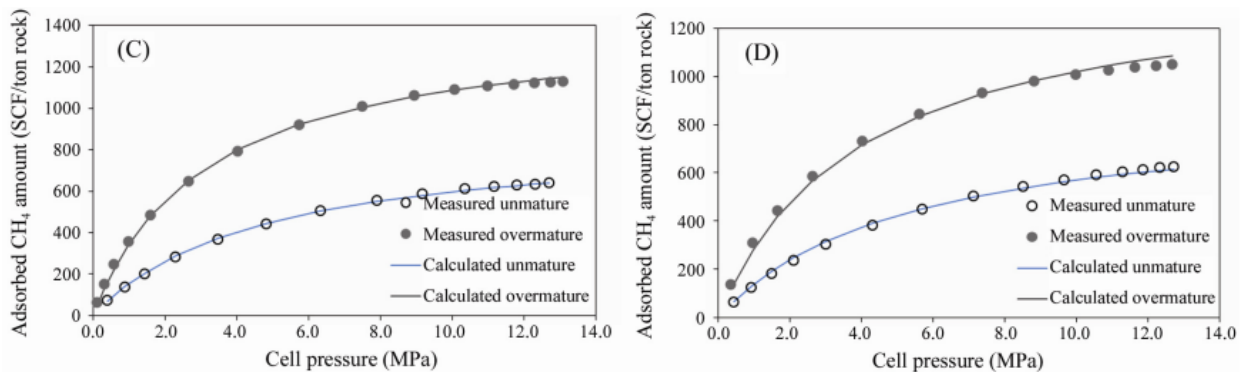
*Isoterma de adsorción metano para diferentes kerógenos de madurez térmica después de la normalización a TOC a la temperatura (A) 35 °C, (B) 50°C*



*Nota: Hu, H. (2014). Methane adsorption comparison of different thermal maturity kerogens in shale gas system. Chinese Journal of Geochemistry*

**Figura 15**

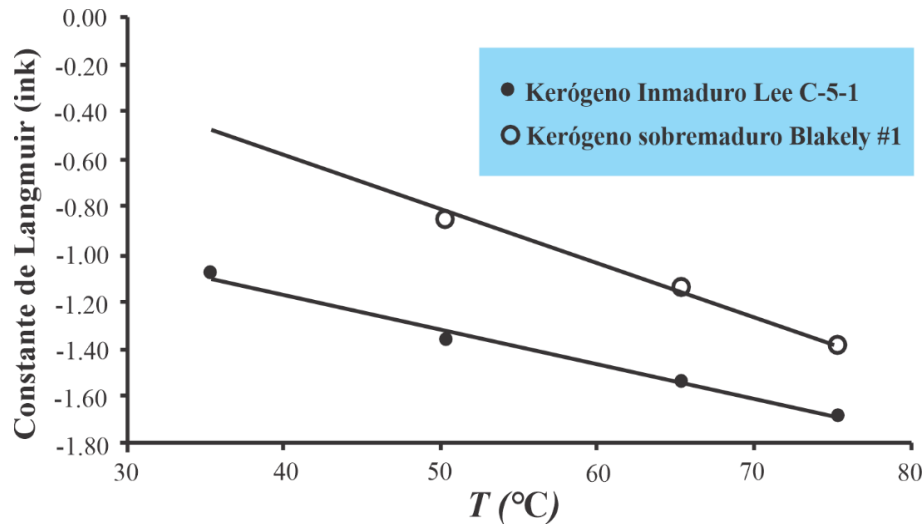
*Isoterma de adsorción metano para diferentes kerógenos de madurez térmica después de la normalización a TOC a la temperatura (C) 65 °C, y (D) 75 °C*



*Nota: Hu, H. (2014). Methane adsorption comparison of different thermal maturity kerogens in shale gas system. Chinese Journal of Geochemistry*

**Figura 16**

*Constantes de Langmuir para muestras maduras e inmaduras de un mismo tipo de kerógeno con diferenciales de temperatura*



*Nota: Hu, H. (2014). Methane adsorption comparison of different thermal maturity kerogens in shale gas system. Chinese Journal of Geochemistry*

La madurez térmica puede aumentar o disminuir la cantidad de gas adsorbido dependiendo de la etapa en que se encuentre la materia orgánica, permitiendo el aumento de la micro y nano porosidad o en el caso de kerógenos demasiado maduros disminuyéndola (Chen y Xiao, 2014)

### 3.1.5 Tipo De Kerógeno

Otro de los factores orgánicos que influyen en la adsorción del gas es el tipo de kerógeno. En la literatura se ha constatado como el tipo de kerógeno puede influir en la capacidad de adsorción de la siguiente manera:

$$\text{Tipo } \frac{II}{III} > \text{Tipo III} > \text{Tipo II} > \text{Tipo I}$$

Donde el tipo de kerógeno II/III presenta la mayor capacidad de adsorción y el kerógeno tipo I la menor (Haq et al., 2021; T. Zhang T. et al., 2012). Esto puede ser confuso pues los tipos de kerógeno I y II suelen tener las mayores capacidades de almacenamiento de metano, sin

embargo; esto se debe a los alto contenidos de TOC que suelen presentar, al ser normalizada la adsorción con el TOC se llega a esta conclusión. Además, según su composición química los kerógenos con mayor proporción de hidrocarburos alifáticos que aromáticos muestran una menor afinidad al metano. La tendencia a una mayor adsorción de metano en los kerógenos de tipo III se presenta dado que tienen una mayor proporción de hidrocarburos aromáticos (Zhang T. et al., 2012)

Esta tendencia también se presentó al estudiarse kerógenos aislados a altas presiones (0 a 15 MPa) y diferentes temperaturas (35, 50 y 60 °C) encontrando mayor adsorción así:

$$\textit{Tipo III} > \textit{Tipo II} > \textit{Tipo I}$$

Siendo mayor para los kerógenos de tipos III y menor para los de tipo I. (Chalmers y Bustin, 2008)

### **3.1.6 Porosidad**

En la necesidad de evaluar los efectos de este factor en la adsorción de gas, se ha estudiado la influencia de la porosidad, por medio de la caracterización de la estructura interna de los *Shales* con pruebas de adsorción al nitrógeno y al helio en muestras orgánicas e inorgánicas. Este proceso ha permitido determinar tanto la distribución, así como las variaciones en el tamaño de los micro y nano poros de las muestras recolectadas (Wang T. et al., 2020)

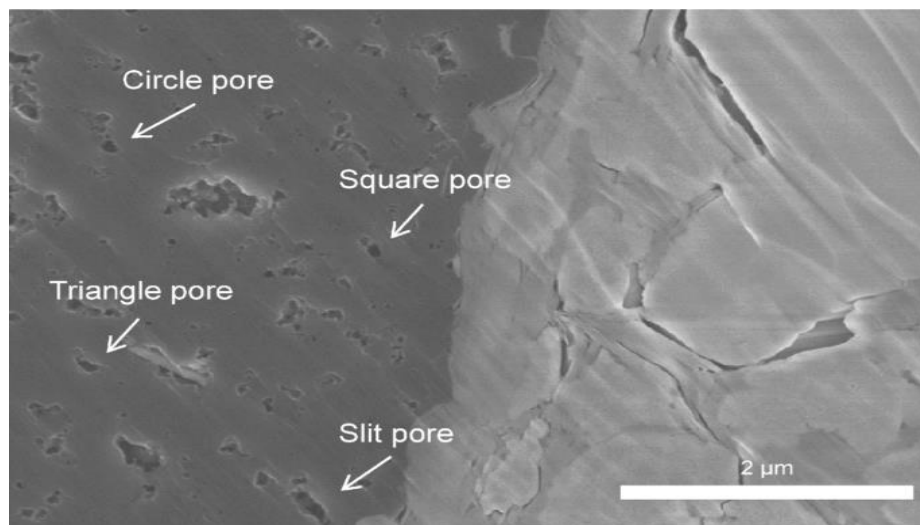
En el análisis de la distribución de los volúmenes de poro, hasta la fecha, resulta un proceso complicado que dificulta la predicción; no obstante, aunque se concuerda que las caracterizaciones hechas aún requieren correcciones en la cuantificación del gas adsorbido, un factor de forma en los poros es relevante en el almacenamiento y retención del gas natural en ausencia de variables de presión y temperatura.

Como se observa en la Figura 17, los ensayos de Tian-Yu Wang, et. al (2020) en muestras de *shale*, determinaron las tendencias típicas en la geometría de los poros que alteran la disposición de las moléculas del gas en los poros de la formación (Circulares, triangulares, cuadradas y de hendidura). Estas disposiciones se ubican en zonas con materia orgánica y un tipo de kerógeno en específico, lo cual, alteran la capacidad de adsorción del metano al reducir o aumentar la presencia de gas en la roca, siendo la de configuración de forma de hendidura la que más prevalece en las rocas con contenido orgánico. (Wang T. et al., 2020)

En ese caso, idealmente se puede considerar un conjunto de moléculas rígidas en una garganta de poro cilíndrica que se disponen de forma ordenada en los mesoporos y macroporos. Esta organización en el empaquetamiento molecular permite que el gas logre aprovechar el área superficial de poro y que, en consecuencia, tanto el fenómeno de adsorción como almacenamiento del hidrocarburo gaseoso sea más eficiente.

### Figura 17

*Diversidad en las gargantas de poros de muestras de shale*

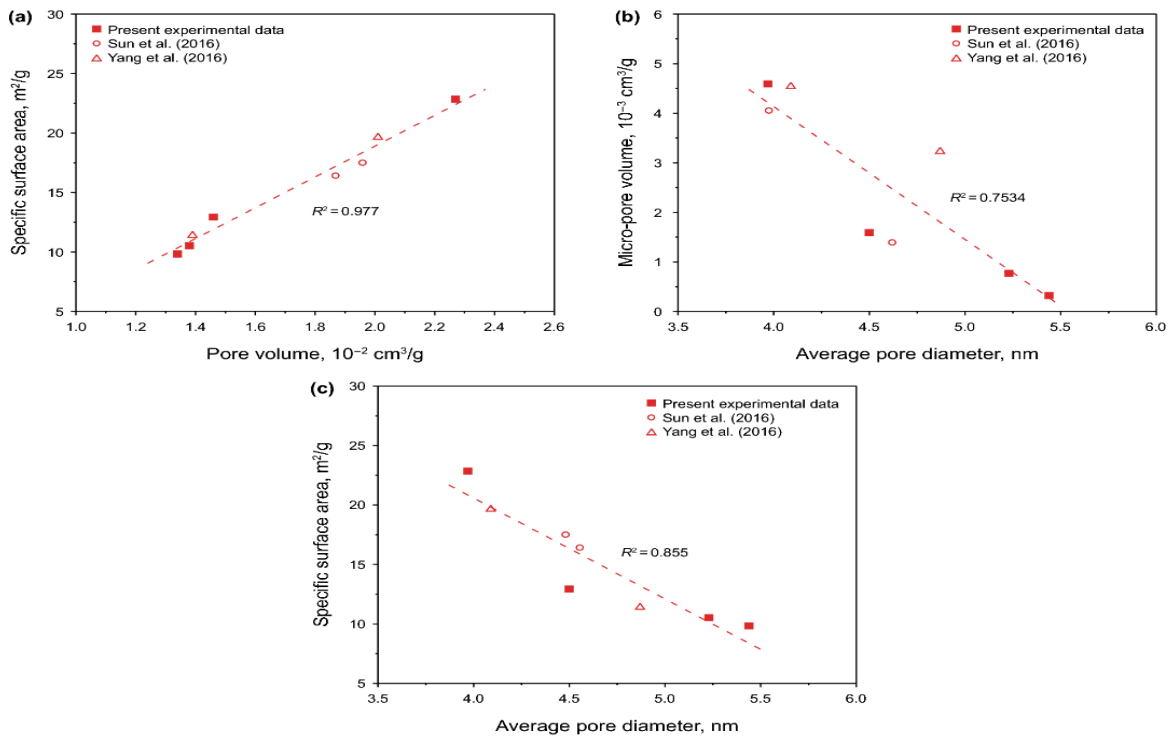


*Nota: Tian-Yu Wang, et. al (2020). Pore structure characterization and its effect on methane adsorption in shale kerogen*

Aunque esta organización puede ser efectiva en espacios de poro orgánico, no posee un impacto similar cuando de materia inorgánica se trata. Ignorando el hecho de que este material es más hidrofílico por naturaleza, un ejemplo claro se presenta en los poros irregulares como los cuadrados y triangulares que, en ausencia de condensación del gas por la presión, no logra aprovechar el área superficial de los mesoporos dejando áreas libres y, por ende, volúmenes absolutos en adsorción reducidos (incluso en muestras con %Sw ≈ 0). Esto indicaría que no en todo los casos, es aprovechado el volumen del microporo por lo que no se conserva un patrón único en el promedio de almacenamiento de los poros irregulares y, por ende, se calcula una desviación estándar mayor en la adsorción del gas (Resultados visibles en los trabajos de T. Y. Wang et al. 2020 de la Figura 18 del presente documento).

**Figura 18**

*Efecto del factor de forma en la adsorción de gas en muestras de shales*



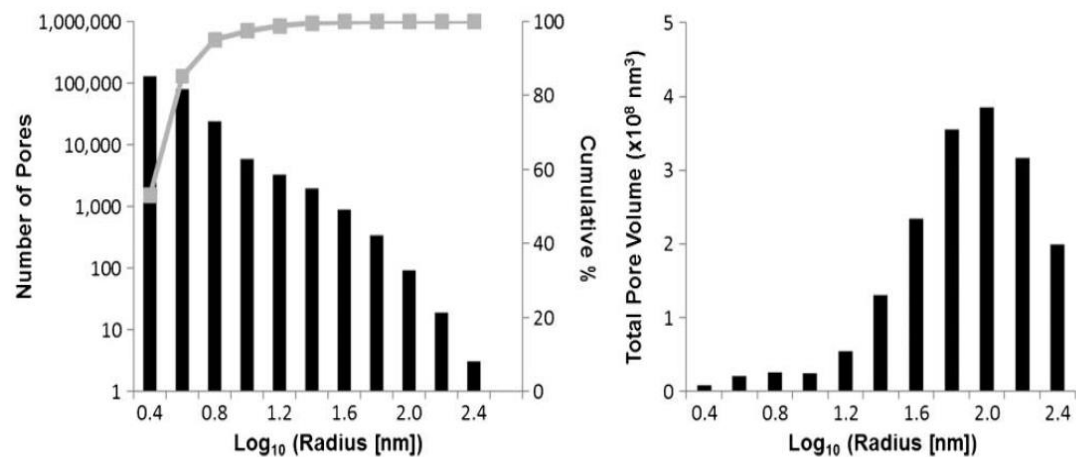
*Nota: Wang T., et. al (2020). Pore structure characterization and its effect on methane adsorption in shale kerogen.*

En ese orden de ideas, sólo con las configuraciones geométricas del poro, es imposible predecir cómo se altera la adsorción del gas en las rocas del *shale* dado que existen casos en los cuales la cantidad materia orgánica presente puede intervenir ya sea por cantidad volumétrica y área superficial efectiva (SSA) presente (Flórez y Robles, 2021; Tan, 2014); sin embargo, es conocido que las variaciones en el poro, independientes a otras propiedades de la roca, pueden alterar la adsorción del gas en un rango que oscila entre un 20% al 85% de eficiencia. (Lane et al., 1995)

En esa medida, también es necesario considerar el tamaño del poro. Existen estudios que comprueban que las hendiduras presentes en rocas de *shale*, conservan tamaños que varían desde los microporos hasta los nanoporos cambiando la fugacidad del gas en la roca al reducir tanto la adsorción como desorción del hidrocarburo (Curtis et al., 2012).

**Figura 19**

*Números de poros presentes en muestras de shale con porcentaje de distribución (Izq). Contribución del volumen de poro en escala nanométrica (Der)*

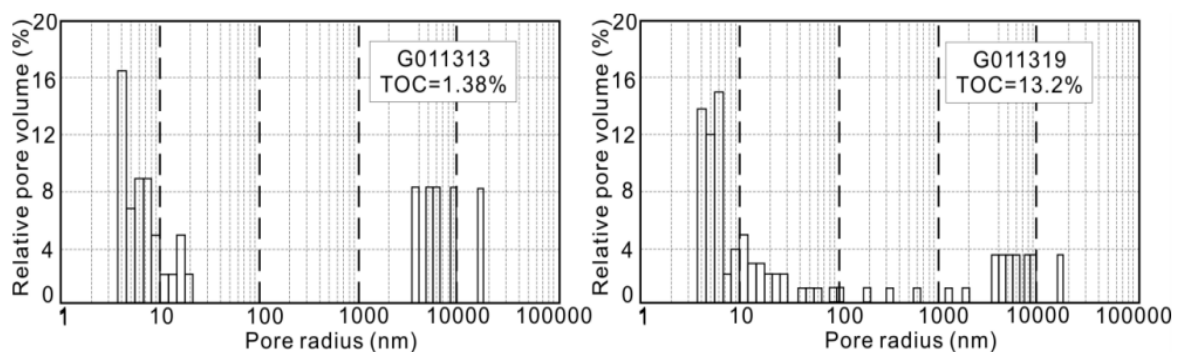


*Nota: Curtis et al. (2012). Microstructural investigation of gas shales in two- and three-dimensions using nanometer-scale resolution imaging*

De acuerdo con la Figura 19, un tamaño de poro que conserva una escala nanométrica no aporta un valor de volumen significativo cuando estos son de tamaños inferiores a 100 nm, incluso si hay una gran cantidad de ellos en la muestra. Esto es posible debido a que no conserva un porcentaje importante en la roca que sea eficiente cerca de las zonas interconectadas (alcanzando apenas un 50% de distribución) (Curtis et al., 2012), lo cual, finalmente explicaría las diferencias en el factor volumétrico de las histéresis encontradas en pruebas de adsorción y desorción de muestras de *shale* de yacimientos de rocas generadoras (Guo et al., 2017). Por otro lado, el caso excepcional basado en pruebas de inyección con mercurio se opone a lo descrito anteriormente. En estos ensayos, se considera que los poros presentes en la materia orgánica del *shale* al tener una energía de sorción mayor que su parte inorgánica (Donde los poros tienen un mayor tamaño), tienen una mayor adsorción del gas en poros menores a 2 nm, pero aportando por la gran cantidad de estos a la zona orgánica del *shale* entre el 31-62% del volumen y por lo tanto un área superficial que oscila en rangos de 50 al 60% (Tan, 2014) (Véase Figura 20).

### Figura 20

*Determinación de volumen de poro en prueba de adsorción con Mercurio con porosímetro en muestras de Shales con diferentes porcentajes de TOC*



*Nota: Tan et al. (2014). Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity*

La influencia de la porosidad en la adsorción es amplia, se aplica en diferentes yacimientos, a diferentes profundidades, siendo los yacimientos más someros (<3500m) que tienen un dominio de la adsorción gracias a los mesoporos y para los yacimientos más profundos donde los microporos juegan un rol más importante (Shi et al., 2022). Destaca que la capacidad de adsorción es mayor en muestras con mayor área superficial específica (SSA) aun cuando presentan porosidades menores (predominando microporos sobre macroporos). Esto se explica pues los microporos representan entre 56% y 81% de la SSA total de los *shale* (Lin et al., 2023). La porosidad es control tanto para el almacenamiento del gas como para su producción, juega un papel fundamental aún con la complejidad y heterogeneidad que presenta la estructura porosa. Esto debido a que los microporos son agentes que establecen bases significativas en el fenómeno de adsorción del gas y con el aumento de la madurez térmica progresivamente llega a tomar mayor importancia en el fenómeno adsorción de gas por el *shale* y puede ser considerado un factor clave para el fenómeno de adsorción (Lin et al., 2023).

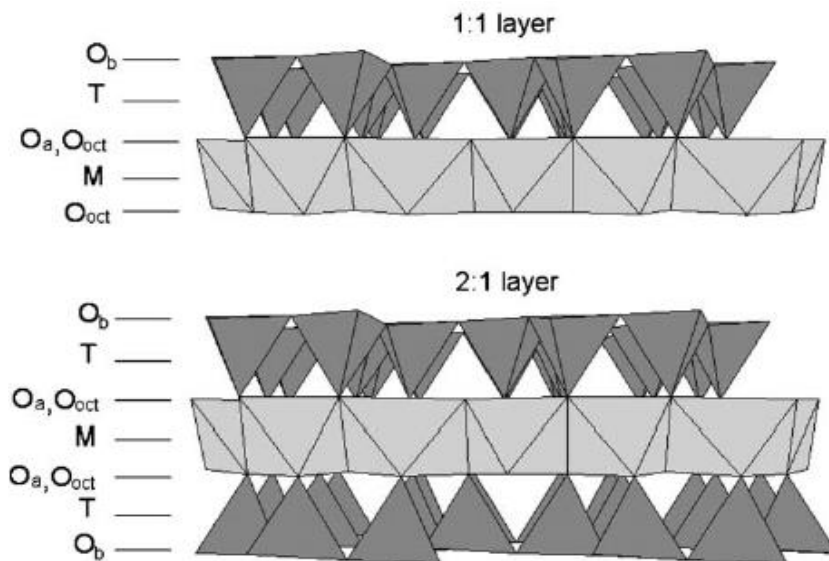
### **3.1.7 Mineralogía De Formaciones De Shale**

Los minerales arcillosos aportan también en el proceso de sorción y almacenamiento del gas (Gasparik et al., 2012). Al estudiar muestras secas, se observa como los materiales arcillosos proveen un área superficial adicional disponible para la adsorción de moléculas de gas y dependiendo de la textura que presentan, pueden influir en la capacidad total de adsorción (Gasparik et al., 2012). En adición, se ha encontrado un efecto del tamaño de partícula en la capacidad de adsorción, siendo este un efecto leve que es inversamente proporcional tanto para arcillas de Montmorillonita como las de Clorita, causado por la interconexión entre microporos (Ji et al., 2012)

Los cristales arcillosos están constituidos básicamente por dos tipos de subestructuras, una tetraédrica o T (formada por un catión, generalmente  $\text{Si}^{4+}$  y cuatro átomos de oxígeno) y otra octaédrica o M (Formada por OH y cationes generalmente de  $\text{Al}^{3+}$ ). Las estructuras arcillosas se organizan de dos maneras, la 1:1 formada por la repetición de un tetraedro y un octaedro, mientras la 2:1 implica que la capa octaédrica está en medio de dos capas tetraédricas, esto es visible en la Figura 21.

### Figura 21

*Estructuras cristalinas de las arcillas 1:1 y 2:1*



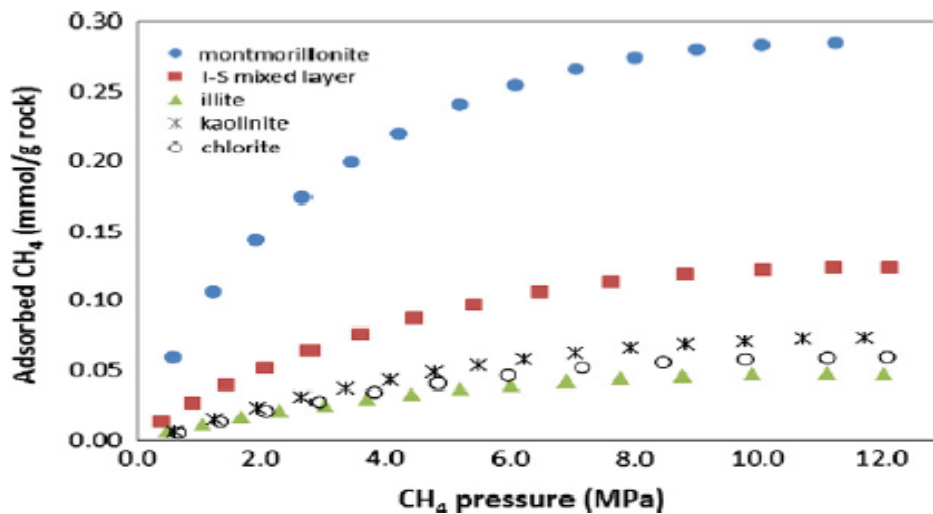
*Nota:* Brigatti M. et al. (2006). *Handbook of Clay Science, Chapter 2, Structures and mineralogy of clay minerals*

Según su estructura, carga y el tipo de material que ocupe los espacios entre láminas puede notarse un efecto en la capacidad de adsorción, para algunos de los minerales arcillosos más comunes y que se encuentran en mayor proporción en los *shale*, es posible clasificarlos de mayor a menor en el siguiente orden:

*Montmorillonita < Mezcla Illita/Esmectita < Caolinita < Clorita < Illita*

**Figura 22**

*Isotermas de adsorción en rocas predominantemente arcillosos a 50°C*



*Nota:* Ji. L. et al. (2012). *Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks*

La Figura 22, evidencia que los cambios en la rigidez de la estructura alteran el área superficial disponible, disminuyendo la capacidad de adsorción con configuraciones más sólidas. Esto puede explicarse así, pues la Montmorillonita presenta una estructura 2:1 contando con un gran espacio entre láminas que es expandible debido a que su carga es levemente negativa; esta situación, evita que estos intersticios se ocupen por otros materiales que puedan obstruir los espacios de adsorción del metano.

En el caso de la Illita y la Esmectita, se ha probado como esta combinación de arcillas con estructura 2:1 tienen algunas interacciones interesantes. Estas, actúan como un dipolo que contrarresta sus cargas, dejando disponibles algunos espacios para que sea adsorbido el metano.

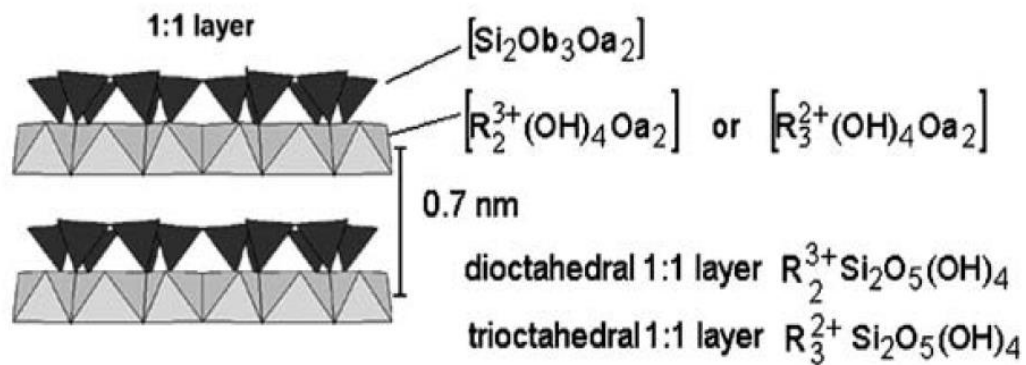
En el caso de la Caolinita, si bien presenta una estructura 1:1 que es más rígida debido a los puentes de hidrógeno débiles que se forman, esta no se hincha, pero tampoco se contrae, dejando así disponibles entre 0,7 y 1 nm de espacio entre capas (Figura 23).

La Clorita por su parte, presenta un gran espacio entre capas en rangos de 1,4 y 1,45 nm, pero, para balancear sus cargas, este espacio está ocupado por otro octaedro que obstruye los espacios de adsorción del metano.

Por último, la Ilita a pesar de poseer una estructura similar a la Montmorillonita, es notoriamente más rígida dado que existe un alto desbalance de carga negativa que se ve compensado por la ocupación de iones  $K^+$  lo cual, reduce el proceso de adsorción al generarse una superficie interna limitada (Brigatti et al., 2006)

**Figura 23**

*Esquema de la distancia entre capas de Caolinita o Serpentinita, de 0,7 nm*



*Nota: Brigatti M. et al. (2006). Handbook of Clay Science, Chapter 2, structures and mineralogy of clay minerals*

Es de resaltar que algunos estudios muestran un efecto casi nulo del contenido de arcilla en la adsorción de gas por el *shale* (Ortiz et al., 2017).

### 3.1.8 Contenido de Agua

En la producción de gas natural sin tener en cuenta el tipo de litología, existe presencia de contenido de agua que reside en los poros de la roca ya sea que esté presente en forma natural o, por el contrario, que esté inducida por las operaciones de producción. En la sección 0 se revisó el efecto del área superficial en poros que presentaban una saturación de agua ( $S_w$ ) relativamente

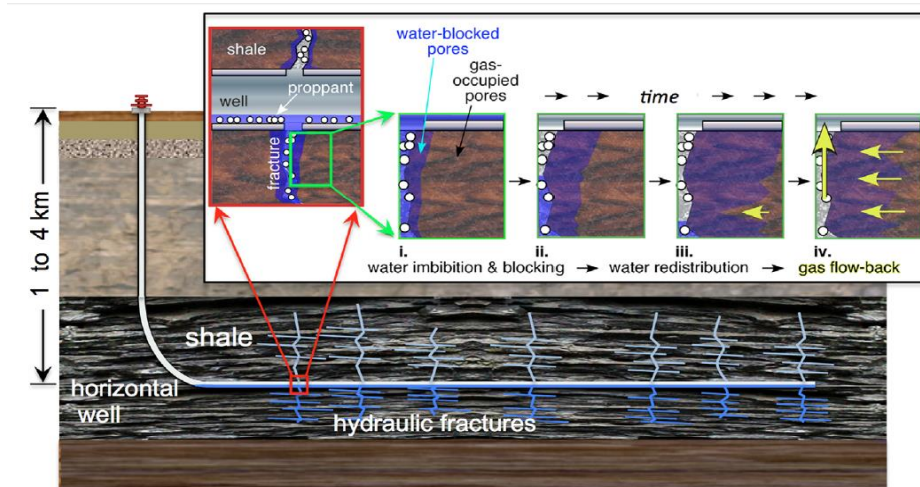
nula. Esta consideración permite entender como la geometría del poro interviene en ciertas circunstancias en la falta de disposición de las moléculas que no aprovechan el área superficial. Si bien este es un factor importante, existe grandes cambios cuando se tiene en cuenta la influencia del agua en el proceso de adsorción.

En rocas como el *shale*, el porcentaje de  $S_w$  presente, tiende a inducir un efecto negativo en la adsorción del metano. Si bien el agua preadsorbida representa un problema al reducir la producción del gas en un 40 -50 % (comparados con muestras secas) (Guo et al., 2017; Zhang Y. et al., 2018), actividades como el fracturamiento hidráulico alteran aún más el proceso de adsorción/desorción al saturar y obstruir los poros del *shale*; esto tiene como consecuencia, la reducción del área superficial efectiva en donde ocurre la fisorción del metano (Ortiz, et al., 2017)

Este proceso de imbibición que sufre la roca por el agua, afecta la capacidad de transporte del gas disminuyendo gradualmente la permeabilidad ( $\approx < 1$  md) (Guo et al., 2017) y manejando coeficientes de difusión en rangos variados de  $9 \times 10^{-9}$  y  $3 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s (típico de rocas de baja permeabilidad y porosidad como los *Shales*) (Tokunaga et al., 2017) y manteniendo una humedad mínima relativa aproximada al 0,31 (Tokunaga et al., 2017; Zhang Y. et al., 2018); adicionalmente a este hecho, si se considera la salinidad de los acuíferos, el efecto de reducción de adsorción de metano es mayor dada que la presencia de sales en el agua limitan aún más la fisorción del metano en comparación con un sistema puro (Capacidades reducidas en aproximadamente un 1,6, 3,4, 5,7 y 6,0% a razón de soluciones salinas calculadas en 2,5, 3,5, 5 y 6 mol /l, respectivamente). (Zhou et al., 2019)

**Figura 24**

*Sistema de fracturamiento hidráulico horizontal de una formación de shale en representación de gargantas de poros y fracturas obstruidas.*



*Nota: Tokunaga et al. (2017). Water Saturation Relations and Their Diffusion-Limited Equilibration in Gas Shale: Implications for Gas Flow in Unconventional Reservoirs*

En esas condiciones, el problema no solo radica en la ausencia de flujo de gas sino en el bloqueo de agua que se presenta en las gargantas de poro generando el así llamado encarcelamiento de permeabilidad. En la Figura 24, se observa un sistema de drenaje de gas por medio de fracturamiento hidráulico horizontal; en ella, la sección superior fracturada con agua logra drenarse sin problema una vez comienza la desorción del metano y conservando solo la  $S_w$  residual; no obstante, la sección inferior presenta retención capilar en sus fracturas que impiden que la desorción y retorno del gas sean efectivos ya sea por efecto de gravedad, o por la presión de yacimiento (Tokunaga et al., 2017). El problema se vuelve más desafiante al considerar que el *shale* presenta un contenido orgánico por presencia de kerógeno (Hidrofóbico), así como inorgánico (Hidrofílico) (Sun et al., 2017), siendo este último de mayor adsorción de agua en la roca al contar con una mayor interacción de las fuerzas de Van der Waals, fuerza electrostática y

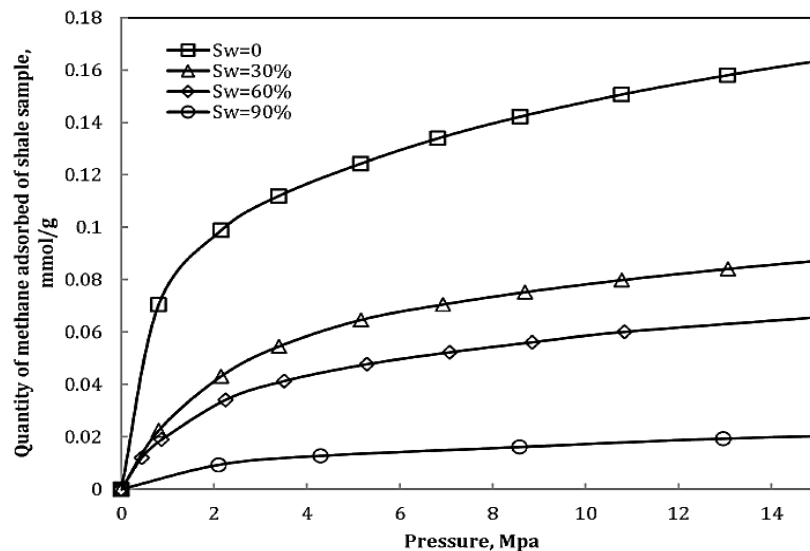
puentes de hidrógeno con los componentes minerales disponibles (Zhang Y. et al., 2018). En esos casos, si la permeabilidad es reducida significativamente, son estudiados métodos de fracturamiento hidráulico sin agua como las espumas, hidrocarburos, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con propantes que mantengan las fisuras abiertas y que dé como resultado mejores producciones de gas natural (Tokunaga et al., 2017).

Para complementar, las isotermas de la Figura 25 establecen los cambios en la adsorción en función de la presión. Al presentar condiciones de laboratorio ( $\approx 6$  MP), es posible detallar los cambios en la adsorción con base a la saturación del agua ya que el sistema no está en condiciones reales y sugiriendo cambios que varían desde la muestra seca, la saturación irreducible del agua ( $S_{wr} = 0,3$ ), hasta la saturación completa del *Shale*. Los resultados son claros al comprobar la disminución de la adsorción en aproximadamente un 50% cuando la muestra tiene una saturación de agua mínima del 30%; así las cosas, el volumen pre adsorbido presente en una formación, ya cuenta con adsorción reducida que al saturarse de agua puede llegar a disminuciones mayores que están en rangos de 54 - 72% (datos confirmados donde el porcentaje de  $S_w$  en un 97% presentaba reducciones del 78% y 68%) (Zhang Y. et al., 2018).

Sin embargo, de acuerdo con estos resultados, aún con un contenido crítico de humedad, no es posible eliminar por completo la desorción del metano. Esto es posible debido a que el *shale* cuenta con su parte hidrófoba de materia orgánica, siendo esta la única que constituye un exceso de adsorción en el metano residual y por ende la única que aporta a la producción del gas sin que un alto porcentaje de  $S_w$  afecte la adsorción del metano (Merkel et al., 2015) Una vez se ha alcanzado un equilibrio de humedad, al aumentar la cantidad de agua la adsorción de metano ya no se ve afectada (Lin et al., 2023).

**Figura 25**

*Isotermas de adsorción de metano en muestras de shale a diferentes porcentajes de saturación*



*Nota: Zhang Y. et al. (2018). Gas adsorption modeling in multi-scale pore structures of shale*

### 3.2 Relaciones entre Propiedades

Aquí se compila la información encontrada sobre la influencia y relación que existe entre las propiedades ya estudiadas en un orden de jerarquía según su influencia en el proceso de adsorción de metano en el *shale*.

#### TOC

En algunos estudios encuentran que el TOC es una variable clave o la más influyente en el proceso de adsorción de metano en los yacimientos tipo *shale gas*, esto pues la materia orgánica termina siendo el factor crítico que controla dicho proceso. (Ortiz et al., 2017; Shi et al., 2022; Song et al., 2019) Esto se da debido a que presenta una relación fuerte con la porosidad, donde al aumentar el TOC aumenta también la porosidad y el SSA o área superficial específica, habilitando espacios disponibles para el almacenamiento de metano (Song et al., 2019).

TOC, Temperatura y Madurez Térmica

Lei Wang et al, propusieron un estudio de las variaciones en la adsorción, consideraron otras variables que completan y modifican los principios de Langmuir, como se muestra en la Ecuación (11):

$$P_L = 2,7523 + 0,04112 * T + 0,02421 * TOC - 1,0351 * Ro \quad (11)$$

Donde  $P_L$  es la presión de Langmuir con dependencia fisicoquímica sobre variables como temperatura, TOC, y reflectancia a la vitrinita ( $R_o$ ) de forma cualitativa.

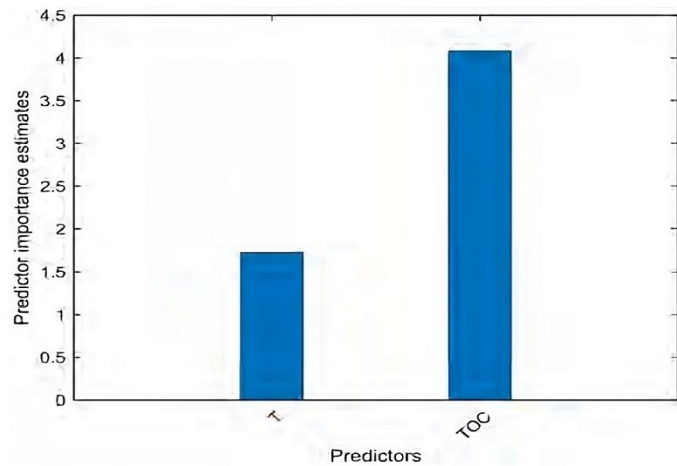
El estudio nota que la regresión hecha solo posee un porcentaje de error no excedente al 47,02% al tener una correlación linear  $R^2 = 0,67$ . En cuanto a sus resultados sobre la preferencia de otras propiedades se concluyó que bajo este modelo:

- $P_L$  aumenta al aumentar la temperatura
- $P_L$  disminuye al aumentar el contenido TOC
- $P_L$  disminuye con un menor %  $R_o$  detectado,

La importancia de esta corrección radica en las preferencias con las que la  $P_L$  resulta alterada. Al hacer las evaluaciones del volumen de gas adsorbido, véase la ecuación (1), al disminuir la  $P_L$  el volumen de gas adsorbido aumenta, pues  $P_L$  es inversa a la constante de Langmuir  $K$  y el volumen adsorbido aumenta con el aumento en  $K$  (dicho efecto se hace evidente en la Figura 11). Así se encuentran menos influyente que la madurez térmica y una mayor relevancia del TOC, incluso mayor que la temperatura como parámetros predictivos del cálculo de la adsorción. Esto refuerza la idea del TOC como variable clave en la adsorción de metano (Figura 26) (Wang L. et al., 2020).

**Figura 26**

*Orden preferente sobre la predicción del volumen de Langmuir*



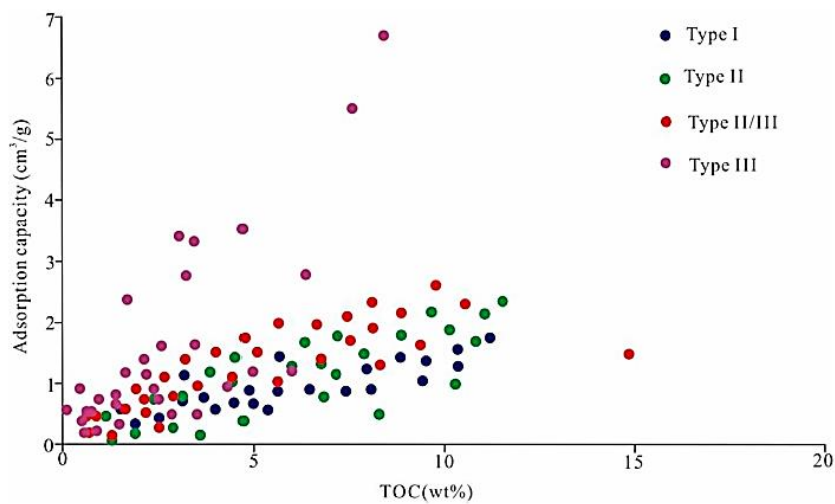
*Nota: Data Driven Machine Learning Models for Shale Gas Adsorption Estimation. Society of Petroleum Engineers - SPE Europec Featured*

TOC y Tipo de kerógeno

Podría encontrarse que un kerógeno tipo I tuviera mayor capacidad de adsorción que un kerógeno tipo III si tiene mayor TOC (Figura 27) (Lin et al., 2023).

**Figura 27**

*Relación entre los tipos de kerógeno, la capacidad de adsorción y el TOC*

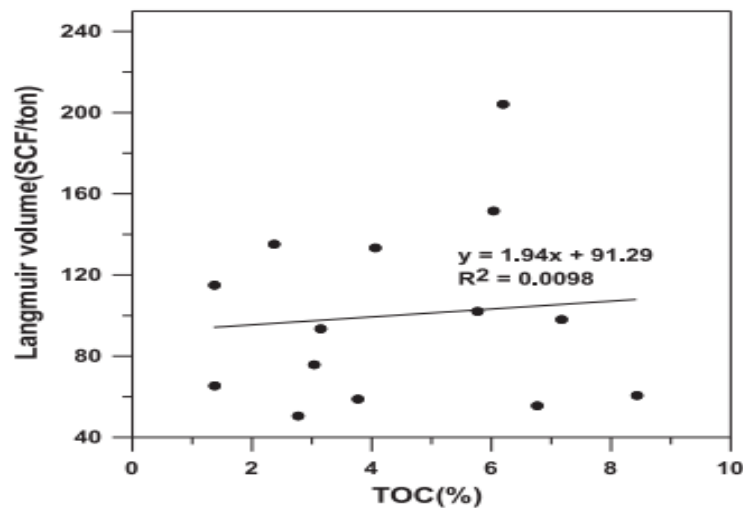


*Nota: Lin et al. (2023). The influencing factors of gas adsorption behaviors in shale gas. Frontiers in Earth Science.*

De forma opuesta existen casos en los cuales la correlación no presenta un comportamiento lineal entre la capacidad de adsorción de gas y el TOC presente en el *shale* (Figura 28). Un ejemplo de este caso es demostrado en los estudios de Juhyun Kim, en los cuales, a pesar de encontrar muestras con un mayor porcentaje de TOC el gas no logra ser adsorbido eficientemente, concluyendo de este modo, que la desviación en la linealidad puede ser consecuencia de interacciones con otras propiedades (dependiendo del caso de estudio) que pueden cambiar positiva o negativamente la capacidad de adsorción del *shale* (Kim et al., 2017). Esto podría deberse a la madurez térmica (aunque disponga de alto contenido de TOC, si es inmaduro, puede afectar en forma adversa la capacidad de adsorción). La profundidad es un factor que puede alterar la influencia del TOC, siendo menor su efecto a grandes profundidades, donde existen mayores temperaturas y donde la mineralogía tiene mayor efecto (Shi et al., 2022).

### Figura 28

*Datos de capacidad de adsorción de Langmuir y TOC, sin una correlación lineal clara*



*Nota: Kim et al. (2017). Impact of total organic carbon and specific surface area on the adsorption capacity in Horn River shale*

### *Temperatura y Agua*

El aumento de temperatura debilita la interacción entre el metano y el *shale* y reduce la capacidad de adsorción debido a la naturaleza exotérmica de la adsorción. El agua reduce la capacidad de adsorción de metano al ocupar sitios de adsorción y bloquear los poros en el sistema *shale*. Aunque la temperatura y el agua reducen la adsorción de metano individualmente, el efecto de estos dos factores se debilita mutuamente. La temperatura tiene un efecto más significativo en la adsorción de metano en *shales* con bajo contenido de agua, mientras que el agua tiene un impacto más notable en la adsorción de metano a baja temperatura. Además, una presión alta debilita la reducción de la adsorción causada por los impactos negativos del agua y la temperatura (Han et al., 2021; Zou et al., 2019).

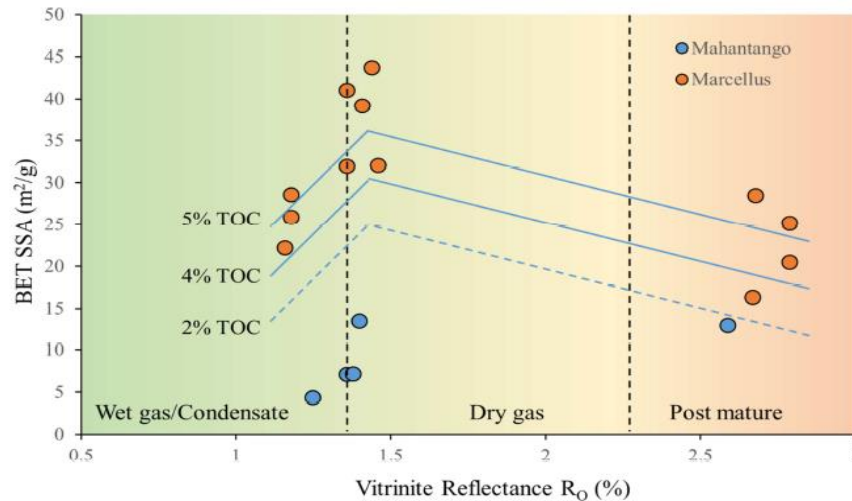
Se ha encontrado relación entre la temperatura y el TOC, donde a medida que aumenta la temperatura, la tasa de disminución de la adsorción de metano en muestras de bajo TOC es menor que la de las muestras con alto contenido de TOC. (Zou et al., 2017) En los estudios de Hu et. Al. del 2014 se evaluó el coeficiente de Langmuir, K, con la variación de la temperatura para dos muestras de kerógeno del *shale* Barnett, una madura y otra inmadura térmicamente. Siendo un indicio de la relación que presenta dicha constante con la temperatura, esta disminuye con el aumento de la temperatura siguiendo una tendencia lineal negativa (Figura 16) (Hu, 2014).

### *Madurez Térmica*

La madurez térmica es de naturaleza compleja, pero cobra gran relevancia pues tiene un efecto directo sobre la materia orgánica, y por ende sobre la porosidad y la generación de lugares activos para la adsorción de metano. Este se hace evidente en la Figura 29 donde se hace notorio el cambio en el SSA con el cambio de la madurez térmica (Song et al., 2019).

**Figura 29**

*Relación entre la madurez térmica (como reflectancia de vitrinita) y el SSA*



*Nota: Song L. et al. (2019). Porosity and storage capacity of Middle Devonian shale: A function of thermal maturity, total organic carbon, and clay content. Fuel, volume 41*

Adicionalmente, se encuentra que las alteraciones inducidas a la madurez térmica por influencia de otras propiedades es baja puesto que el análisis de datos de la muestra inmadura no presenta cambios relevantes en la adsorción del gas (Ortiz, 2018). Como se discutió en la sección 3.1.2, el aumento de los diferenciales de calor concluye en cambios en la superficie de la materia orgánica que, por efecto de degradación, crea nuevos microporos y libera los hidrocarburos del kerógeno residual, catalogando las muestras de poca madurez a madurez promedio (Gasparik et al., 2012).

### *Porosidad*

Los poros orgánicos asociados con kerógeno presentan por su naturaleza, tendencia hidrofóbica por disociación de moléculas, naturalmente, aquellos derivados de las arcillas son hidrofílicas limitando, según el porcentaje de composición, el transporte de HC gaseosos, por ejemplo:

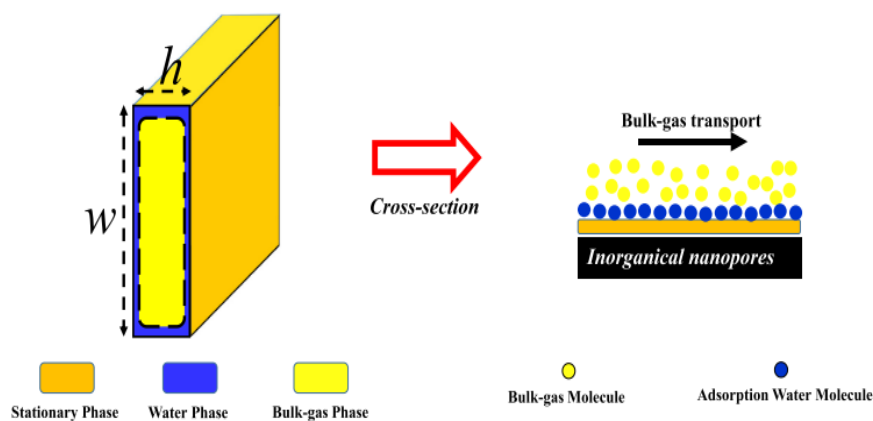
En poros tipo hendidura la capacidad de transporte por poro  $d < 2\text{nm}$ . Esta asociación implica que entre mayor sea el radio del poro mayores serán su posibilidades de transporte ( $> 100\text{nm}$ ) (Sun et al., 2017).

Si se considera el hecho de que la presencia de agua reduce el área superficial del poro como se muestra en la Figura 30, consecuentemente por el exceso de presión, el flujo de gas se limita y no migra en el *shale*. Si la presión de confinamiento es inferior o logra ser reducida parcialmente, la permeabilidad del gas sería ascendente incluso en un medio de alta SW (Figura 31)

La interpretación de la Figura 32 evaluados a *shale* gas, son coherentes con otros estudios asociados con el factor forma del poro que son muy finos por naturaleza. En el caso de tener condiciones parcialmente saturadas, la permeabilidad del agua como potencial hídrico será mínima al estar confinada por presiones capilares altas inhibiendo la migración y que a su vez restringe la adsorción de metano independiente de la forma geométrica que esta tenga (Figura 32).

**Figura 30**

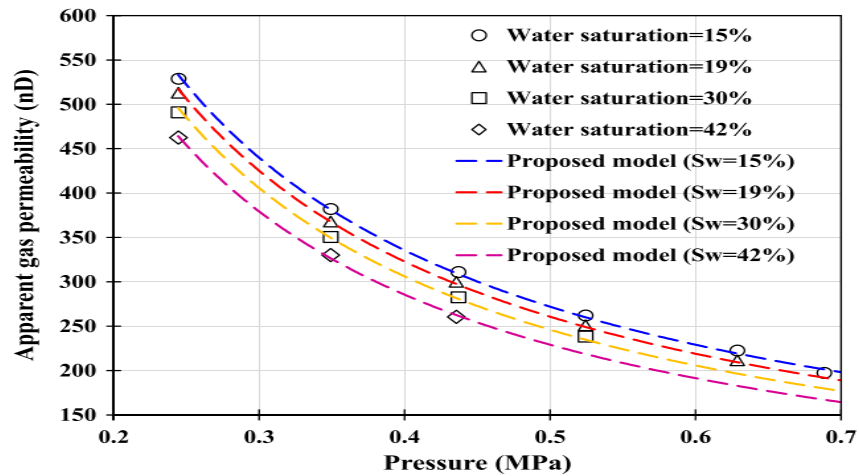
*Diagrama de transporte de nanoporos inorgánicos en una matriz de Shale*



*Nota: Sun et al (2017). Apparent permeability model for real gas transport through shale gas reservoirs considering water distribution characteristic. International Journal of Heat and Mass Transfer*

**Figura 31**

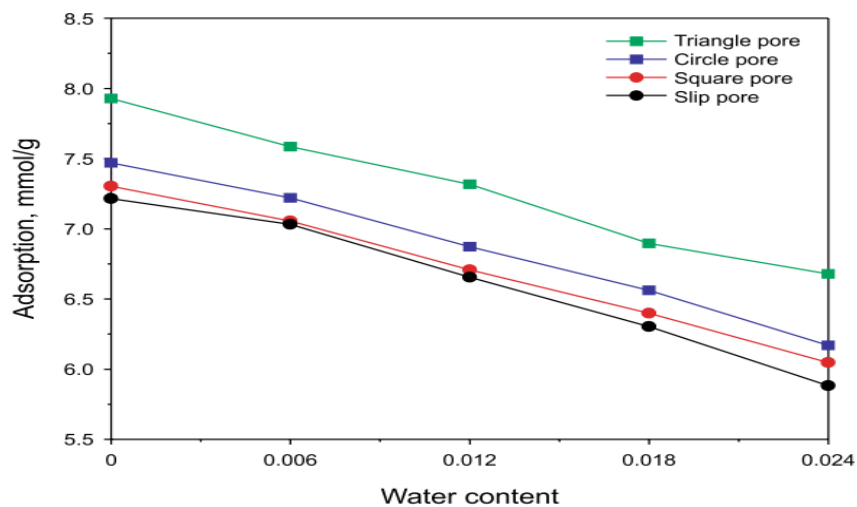
*Comparación entre la permeabilidad aparente de un modelo de poros inorgánicos saturados con datos experimentales*



*Nota: Sun et al. (2017). Apparent permeability model for real gas transport through shale gas reservoirs considering water distribution characteristic. International Journal of Heat and Mass Transfer*

**Figura 32**

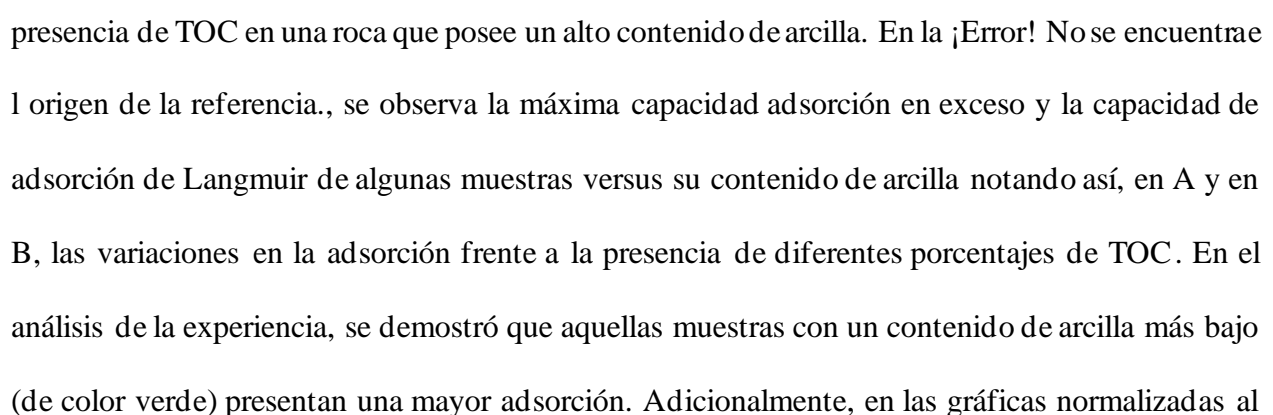
*Efectos de la adsorción del metano vs el contenido de agua según la forma del poro*



*Nota: Wang, T. et al. (2020). Pore structure characterization and its effect on methane adsorption in shale kerogen. Petroleum Science.*

Los estudios de Yizhong Zhang en la formación Longmaxy tienen una alta correlación con los resultados antes descritos (Tian – Yu Wang) al tener patrones similares de adsorción reducidos al 50% con saturaciones que alcanzan el 30% de agua y solo teniendo sorción por las partes orgánicas con alta presencia de TOC (Merkel et al., 2015); sin embargo, dado que esta formación de *shale* posee mesoporos < 50 nm y macroporos mayores a este mismo tamaño, podría darse que solo en los casos donde exista una presencia constante en la distribución del tamaño de poro (PSD), la adsorción de CH<sub>4</sub> podría aumentar puesto que existe una condensación capilar del metano y del agua como lo explica la ecuación de Kelvin y además ser adsorbida por el agua condensada según lo sustenta la ecuación de Gibbs por la presencia de fuerzas de Van der Waals. En estos casos, los poros dominantes resultarían siendo los de tipo hendidura al incrementar bruscamente la adsorción de H<sub>2</sub>O por condensación e incluso, logrando registrar que poros orgánicos que tienen una relación 1/10 con respecto a los inorgánicos (con tamaño de poro < a 4nm). Esta conclusión hecha en el estudio de las formaciones Longmaxy resultan inexactas ya que algunos estudios generales muestran una correlación negativa entre el contenido de arcilla y la capacidad de adsorción (Tan, 2014; Wang y Carr, 2013).

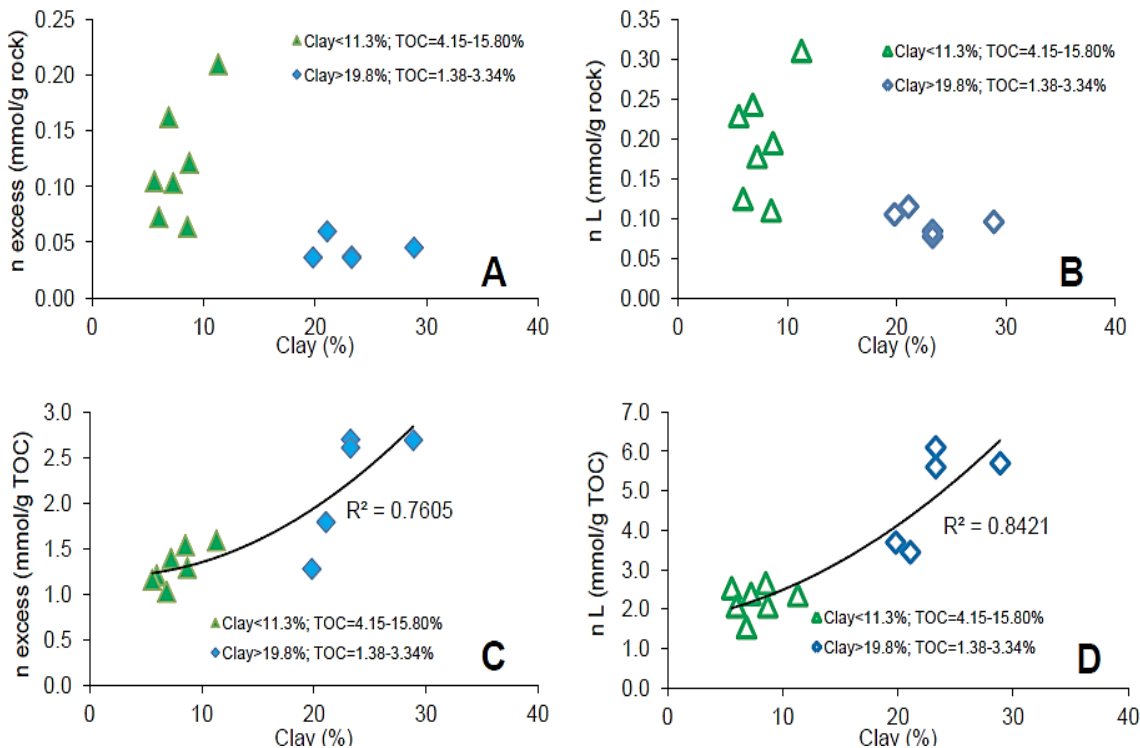
#### *Mineralogía y TOC*

En la detección en el cambio en la adsorción causado por el fuerte efecto que ejerce la presencia de TOC en una roca que posee un alto contenido de arcilla. En la  Error! No se encuentra el origen de la referencia., se observa la máxima capacidad adsorción en exceso y la capacidad de adsorción de Langmuir de algunas muestras versus su contenido de arcilla notando así, en A y en B, las variaciones en la adsorción frente a la presencia de diferentes porcentajes de TOC. En el análisis de la experiencia, se demostró que aquellas muestras con un contenido de arcilla más bajo (de color verde) presentan una mayor adsorción. Adicionalmente, en las gráficas normalizadas al

TOC, se observa una tendencia polinomial cuando el contenido de arcilla aumenta demostrando que, si bien el contenido de arcilla no es más relevante que el contenido de TOC, si afecta la adsorción de gas por el *Shale* y que, por lo tanto, la mineralogía sobresale en la capacidad de adsorción de los *shales* con bajo contenido de TOC (Schettler y Parmely, 1991; Tan, 2014).

**Figura 34**

*Efecto del contenido de arcilla en la máxima capacidad de adsorción en exceso (A y C) y la capacidad de adsorción de Langmuir (B y D). Gráficas normalizadas al TOC y a la roca son presentados*



*Nota: Tan et al. (2014). Shale Gas Potential of the Major Marine Shale Formations in the Upper Yangtze Platform, South China*

*Madurez Térmica y Mineralogía*

La madurez térmica se ve favorecida cuando la formación está a grandes profundidades. La variación de esta propiedad se pudo determinar al encontrar en rocas *shale* poco profundas un

% Ro menor del 1% mientras que con profundidades sustanciales tenían un valor superior al 1.5% (Tan, 2014). adicionalmente, aquellas muestras con mayor madurez provenían de formaciones que datan del periodo jurásico. Esto implica que el confinamiento de la formación con la temperatura y en función del tiempo, pueden alterar la roca creando sitios activos de adsorción que no solo se limitan a la degradación y contenido de la materia orgánica, sino que, sugieren adicionalmente cambios en la estructura de los cristales y su mineralogía que complementan los sitios activos que se liberan con la transformación del kerógeno (Eliebid et al., 2017; Hu, 2014; Tan, 2014).

### **3.3 Análisis Jerárquico de Procesos**

#### **3.3.1 Selección de Metas, Criterios para Estructurar el Modelo**

La meta en este estudio es encontrar la propiedad que mayor influencia presenta sobre la adsorción del gas metano en los yacimientos tipo *Shale* gas. Se aplica este método de selección multicriterio por la complejidad al comparar más de dos propiedades al mismo tiempo. Los criterios seleccionados son las propiedades ya estudiadas en el apartado 0 y 3.2, ya que si bien no son las únicas propiedades que pueden influir en el proceso son las más estudiadas y sobre las cuales hay mayor certeza de su influencia (Esta influencia puede ser tanto positiva como negativa para el proceso de adsorción). Estas serían: presión, temperatura, contenido orgánico total (TOC), madurez térmica, tipo de kerógeno, porosidad, mineralogía y contenido de agua.

#### **3.3.2 Matriz de Comparación de Criterios y Vector Ponderado**

- I. Se listan los ocho criterios en una matriz 8x8 (Tabla 3),
- II. La relación de cada criterio consigo mismos tendrá un valor de 1, generando así una diagonal de unos (Tabla 3).
- III. Se compara cada criterio con los demás criterios (siguiendo la escala de Saaty), en pares, además cumpliendo el axioma de reciprocidad, estos valores están basados en la evidencia

expuesta en los apartados 0 y 3.2, (Tabla 4).

Estos valores fueron escogidos empezando por las variables sobre las cuales se tienen mayor cantidad de datos o información disponible, así:

**TOC** (Tabla 5). Propiedad que ha sido ampliamente desarrollada y cuya influencia sobre el proceso de adsorción se demostró. Se resalta la gran influencia del TOC en el proceso de adsorción sobre la influencia de la mineralogía en la mayoría de los casos (Ortiz, et al., 2017; Shi et al., 2022; Zhang T. et al., 2012). Se ha estudiado su relación con la porosidad y la presión, el aumento de estos aporta positivamente al proceso de adsorción; sin embargo, el proceso de adsorción es básicamente controlado por la materia orgánica presente y por esto toma dicho valor, ligeramente mayor para el TOC (Ortiz et al., 2017; Shi et al., 2022). Frente a la temperatura se escoge un valor cercano pues la evidencia arroja que la temperatura afecta fuertemente el proceso y disminuye los beneficios del TOC en el proceso. La jerarquía del TOC sobre la temperatura desaparece con unas temperaturas demasiado altas, haciendo que la cantidad de gas adsorbido sea despreciable comparado con el gas libre (Chalmers y Bustin, 2007). Se escogen unos valores medios para madurez y tipo de kerógeno pues tienen menor efecto sobre la adsorción en comparación con el TOC (Chalmers y Bustin, 2007; Jiang et al., 2016; Lin et al., 2023; T. Zhang T. et al., 2012). Además, si bien se demuestra que el agua interactúa negativamente con la materia orgánica obstruyendo los espacios intersticiales y reduciendo la capacidad de adsorción se puede evidenciar como aún en muestras húmedas, pero con mayor TOC, la adsorción aumenta y no se ve tan afectada, esto debido a que la materia orgánica es de naturaleza hidrófoba, por esto se toma un valor ligeramente mayor del TOC sobre el agua (Merkel et al., 2015; Tan, 2014).

**Temperatura** (Tabla 6). Tal como se mencionó en la sección 3.1.2, la adsorción es un fenómeno exotérmico, por lo que el aumento de la temperatura implica siempre una disminución

de la capacidad de adsorción. Podríamos decir de manera poco desarrollada que en el caso del aumento de la presión se genera primero un aumento en la adsorción en exceso y luego al llegar a un tope genera una reducción de la adsorción (Lin et al., 2023). No obstante, como se analizó en la sección 0, su comportamiento es notablemente más desafiante de describir debido a su complejidad. En condiciones de yacimiento, el metano se encuentra en estado supercrítico, lo que impide una adhesión plena a los postulados del modelo de adsorción monocapa. Por esta razón, se ha sugerido la necesidad de llevar a cabo investigaciones adicionales en este ámbito como de la interacción conjunta de la presión y la temperatura con el aumento de la profundidad, así como los cambios de las características morfológicas del shale, características estructurales y composicionales (Lin et al., 2023). Es debido a la incertidumbre frente al efecto de la presión que se elige un peso estadístico ligeramente mayor para la temperatura frente a la presión. La adsorción de metano en yacimientos de gas de tipo shale se ve negativamente afectada por el contenido de agua, ya que el agua bloquea los sitios activos de adsorción. La relación entre alta temperatura y alto contenido de agua atenúa su influencia, al igual que ocurre con la alta presión (Han et al., 2021; Zou et al., 2019). Sin embargo, es importante destacar que mientras el agua puede mitigar el efecto de la temperatura, su impacto negativo se limita una vez se alcanza el equilibrio de humedad. Un aumento adicional en la humedad no disminuiría la capacidad de adsorción (Lin et al., 2023), a diferencia de un aumento en la temperatura, que siempre resultaría en una disminución de la adsorción. Por lo tanto, debido a esta consideración se opta por otorgar un peso estadístico ligeramente mayor a la temperatura en comparación con el contenido de agua.

En el caso de la madurez térmica y el tipo de kerógeno, estos se ven directamente afectados pues el aumento de la temperatura, pues tiene un efecto negativo más fuerte sobre la materia orgánica y reduce la capacidad de adsorción, es debido a esto que se toman valores de peso

estadístico superiores para la temperatura sobre la madurez térmica y el tipo de kerógeno (Zou et al., 2017, 2019). Respecto a la porosidad, se selecciona un valor cercano, pero ligeramente inferior para la temperatura, al ser elegida la porosidad en varios estudios como parámetro clave para la adsorción, esta puede llegar a compensar bajos TOC sin que se vea tan afectada la adsorción de gas por el *shale* (Chalmers y Bustin, 2008).

**Porosidad** (Tabla 7), esta es muy influyente, se marca un valor ligeramente mayor por encima de la presión. Frente a al contenido de agua se selecciona un valor ligeramente mayor para el contenido de agua, siendo que esta reduce en gran medida la adsorción y ocupa los espacios intersticiales reduciendo los beneficios de la porosidad en el efecto de adsorción. Frente a madurez térmica y tipo de kerógeno se marcan valores de influencia mayor para la porosidad por su influencia directa en el aumento de la adsorción, y que es gracias a esta que las dos propiedades cobran mayor relevancia.

**Contenido de agua** (Tabla 8), al comparar con la presión se selecciona un valor ligeramente mayor para el contenido de agua, esto pues influencia negativamente en la mayoría de los casos al fenómeno de la adsorción (Merkel et al., 2015; Ross y Bustin, 2008; T. Zhang T. et al., 2012; Zhang Y. et al., 2018), incluso atenúa el efecto negativo de la temperatura (Han et al., 2021; Zou et al., 2019), pero posee un límite su afecto al alcanzar el equilibrio de humedad (Lin et al., 2023).

**Presión** (Tabla 9), se asignan valores mayores de esta frente al tipo de kerógeno y a la madurez térmica pues afectan directamente a la adsorción y que puede evidenciarse en la ecuación de Langmuir.

**Madurez Térmica** (Tabla 10), Se asigna un valor mayor a esta frente al tipo de kerógeno, pues la madurez térmica ha demostrado un efecto amplio en la generación de microporos y con estos el aumento de la adsorción.

**Mineralogía** (Tabla 12), esta al ser la que menor impacto llega a tener en el proceso de adsorción, resultado prácticamente nulo su efecto en la adsorción máxima, cuenta con los valores más bajos en la matriz de comparación de criterios (Ortiz, et al., 2017; Song et al., 2019).

IV. Se completa la matriz de comparación de criterios resultando la Tabla 13, nótese que cada columna tiene total o sumatoria requerida para los siguientes pasos.

V. Se procede a realizar la matriz normalizada, los valores de esta matriz corresponden a la división de los valores de la matriz de comparación de criterios dividido por la sumatoria de la correspondiente columna (Tabla 14).

VI. A partir de la matriz normalizada se va a generar el vector ponderado, este es la suma de los valores de las filas, dichos valores pueden representarse en porcentaje para facilitar su análisis y representan el peso o jerarquía de los criterios. Este vector es de gran importancia porque puede servir en el estudio y comparación de diferentes yacimientos. El vector ponderado expuesto en la Tabla 15, muestra la jerarquía de influencia de las diferentes propiedades en adsorción de gas por el *shale*, ordenando de mayor a menor su influencia así:

*TOC > Porosidad > Temperatura > Cont. de agua > Presión > Madurez Térmica*  
*> Tipo de kerógeno > Mineralogía*

VII. Para verificar la correcta ejecución del análisis jerárquico, de los juicios realizados en las comparaciones por pares por parte de los tomadores de decisiones, Saaty sugiere verificar la consistencia. Se emplea el siguiente método para hallar la Razón de consistencia RC (Saaty, 1987),

De la Ecuación (12), IC es el índice de consistencia, IA es el índice de consistencia aleatorio, que para el caso de 8 criterios toma un valor de 1,41. De la Ecuación (13) n es el número de criterios que se compararon, en este caso n es igual a 8 y  $n_{máx}$  es denominado lambda máximo. En la Ecuación (14),  $a_{ij}$  representa los valores totales de la matriz de comparación de criterio y  $w_j$  los valores del vector ponderación.

$$RC = \frac{IC}{IA} \tag{12}$$

$$IC = \frac{n_{máx} - n}{n - 1} \tag{13}$$

$$n_{máx} = \sum a_{ij} \times w_j \tag{14}$$

Los valores de RC, IC e IA para el presente análisis jerárquico se encuentran consignados en la Tabla 16, donde RC tiene un valor de 0,0969, este es menor que 0,1 y por esto se puede afirmar que la inconsistencia es menor al 10%, lo que significa que el modelo presenta una consistencia aceptable.

**Tabla 3**

*Primer paso para la creación de la matriz de comparación de criterios*

Matriz de Comparación de Criterios								
Criterios	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Presión	1							
Temperatura		1						
TOC			1					
Madurez T.				1				
Kerógeno					1			
Porosidad						1		
Mineralogía							1	
Cont. agua								1
Total	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

**Tabla 4**

*Ejemplo del axioma de reciprocidad en la matriz de comparación de criterios*

Matriz de Comparación de Criterios								
Criterios	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Presión	1	1/2	1/5					
Temperatura	2	1						
TOC	5		1					
Madurez T.				1				
Kerógeno					1			
Porosidad						1		
Mineralogía							1	
Cont. agua								1
Total	8.00	1.50	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

**Tabla 5**

*Comparación criterio TOC con los demás criterios*

Matriz de Comparación de Criterios								
Criterios	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
TOC	5	2	1	4	4	2	9	2

**Tabla 6**

*Comparación criterio Temperatura con los demás criterios.*

Matriz de Comparación de Criterios								
Criterios	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Temperatura	2	1	1/2	3	3	1/2	7	2

**Tabla 7**

*Comparación criterio Porosidad con los demás criterios*

Criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Porosidad	2	2	1/2	5	5	1	7	1/2

**Tabla 8**

*Comparación criterio Contenido de agua con los demás criterios.*

Criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Cont. agua	2	1/2	1/2	3	3	2	3	1

**Tabla 9**

*Comparación criterio Presión con los demás criterios.*

Criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Presión	1	1/2	1/5	3	3	1/2	7	1/2

**Tabla 10**

*Comparación criterio Madurez térmica con los demás criterios.*

Criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Madurez T.	1/3	1/3	1/4	1	2	1/5	7	1/3

**Tabla 11**

*Comparación criterio Tipo de Kerógeno con los demás criterios.*

Criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Kerógeno	1/3	1/3	1/4	1/2	1	1/5	7	1/3

**Tabla 12**

*Comparación criterio Mineralogía con los demás criterios.*

criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Mineralogía	1/7	1/7	1/9	1/7	1/7	1/7	1	1/3

**Tabla 13**

*Matriz de comparación de criterios.*

Criterios	Matriz de Comparación de Criterios							
	Presión	Temperatura	TOC	Madurez T.	Kerógeno	Porosidad	Mineralogía	Cont. agua
Presión	1	1/2	1/5	3	3	1/2	7	1/2
Temperatura	2	1	1/2	3	3	1/2	7	2
TOC	5	2	1	4	4	2	9	2
Madurez T.	1/3	1/3	1/4	1	2	1/5	7	1/3
Kerógeno	1/3	1/3	1/4	1/2	1	1/5	7	1/3
Porosidad	2	2	1/2	5	5	1	7	1/2
Mineralogía	1/7	1/7	1/9	1/7	1/7	1/7	1	1/3
Cont. agua	2	1/2	1/2	3	3	2	3	1
TOTAL	12.81	6.81	3.31	19.64	21.14	6.54	48.00	7.00

**Tabla 14**

*Matriz normalizada*

Matriz Normalizada							
0.08	0.07	0.06	0.15	0.14	0.08	0.15	0.07
0.16	0.15	0.15	0.15	0.14	0.08	0.15	0.29
0.39	0.29	0.30	0.20	0.19	0.31	0.19	0.29
0.03	0.05	0.08	0.05	0.09	0.03	0.15	0.05
0.03	0.05	0.08	0.03	0.05	0.03	0.15	0.05
0.16	0.29	0.15	0.25	0.24	0.15	0.15	0.07
0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05
0.16	0.07	0.15	0.15	0.14	0.31	0.06	0.14
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

**Tabla 15**

*Vector ponderación*

Crterios	Sumatoria	Ponderación	Valor porcentual
Presión	0.80	0.100024557	10.00%
Temperatura	1.26	0.157072461	15.71%
TOC	2.16	0.269721373	26.97%
Madurez T.	0.52	0.065000058	6.50%
Kerógeno	0.45	0.055906077	5.59%
Porosidad	1.46	0.182747388	18.27%
Mineralogía	0.17	0.021250551	2.13%
Cont. agua	1.19	0.148277535	14.83%
TOTAL	8.00	1	100.00%

**Tabla 16**

*Valores hallados de nmax, IC, IA y RC del AHP*

<b>n max</b>	8.9564
<b>IC</b>	0.1366
<b>IA</b>	1.4100
<b>RC</b>	<b>0.0969</b>

#### 4. Conclusiones

- Mediante la información disponible en la literatura se determinan las variables que influyen en capacidad de adsorción de gas de los sistemas *shale gas*, presión, temperatura, contenido orgánico total, madurez térmica, tipo de kerógeno, porosidad, mineralogía y contenido de agua.

- Se realiza el análisis de los efectos sobre la adsorción de gas por el shale de los parámetros presión, temperatura, contenido orgánico total, madurez térmica, tipo de kerógeno, porosidad, mineralogía y contenido de agua; de forma individual, y las relaciones existentes entre estas.

- A través de un análisis jerárquico de procesos se genera un vector ponderado que jerarquiza la influencia de ocho propiedades en el proceso de adsorción de gas en los yacimientos tipo *shale gas*, así: TOC>Porosidad>Temperatura>Contenido de agua>Presión>Madurez Térmica>Tipo de kerógeno>Mineralogía. Siendo el TOC el parámetro más influyente en el proceso.

## 5. Recomendaciones

Se recomiendan más estudios comparativos entre propiedades para continuar refinando el presente análisis jerárquico, hacerlo más robusto y preciso.

Se recomienda la aplicación del vector ponderado realizado en esta investigación, se espera que facilite los estudios y comparaciones futuras de diferentes yacimientos tipo *shale* gas; mejore su entendimiento, eficiencia en la explotación. Puede aplicarse teniendo en cuenta los diferentes valores de las propiedades acá estudiadas en cada yacimiento a comparar.

**Referencia Bibliográfica**

- Alafnan, S., Awotunde, A., Glatz, G., Adjei, S., Alrumaih, I., y Gowida, A. (2021). Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109172.  
<https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2021.109172>
- Alafnan, S., Solling, T., y Mahmoud, M. (2020). Effect of Kerogen Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity: A Molecular Modeling Approach. *Molecules*, 25(16), 3764.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25163764>
- Arnold, K., y Stewart, M. (2013). Gas Deshidration Field Manual. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Azizian, S., y Eris, S. (2021). Adsorption isotherms and kinetics. *Interface Science and Technology*, 33, 445–509. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4>
- Bermúdez Irreño, C. A., y Quiñones Aguilar, E. D. (2018). Aplicación Práctica del Proceso de Análisis Jerárquico (Ahp), para la Toma de Decisiones. *Revista Ingeniería, Matemáticas y Ciencias de La Información*, 5(9), 91–100. <https://doi.org/10.21017/rimci.2018.v5.n9.a43>
- Bidner, M. S. (2001). *Propiedades de la roca y los fluidos en reservorios de petróleo*, Buenos Aires, AR, Editorial Universitaria de Buenos aires-Eudeba (p. 231).
- Brigatti, M. F., Galan, E., y Theng, B. K. G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, Issue C, pp. 19–86). Elsevier.  
[https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- Chalmers, G. R. L., y Bustin, R. M. (2007). The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada.

*International Journal of Coal Geology*, 70(1–3), 223–239.

<https://doi.org/10.1016/J.COAL.2006.05.001>

Chalmers, G. R. L., y Bustin, R. M. (2008). Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 56(1), 1–21. <https://doi.org/10.2113/GSCPGBULL.56.1.1>

Chen, G., Lu, S., Liu, K., Xue, Q., Han, T., Xu, C., Tong, M., Pang, X., Ni, B., y Lu, S. (2019). Critical factors controlling shale gas adsorption mechanisms on Different Minerals Investigated Using GCMC simulations. *Marine and Petroleum Geology*, 100(October 2018), 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.10.023>

Chen, J., y Xiao, X. (2014). Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation. *Fuel*, 129, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.058>

Cornford, C. (2004). Petroleum Geology: The petroleum system. In *Encyclopedia of Geology* (pp. 268–294). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00247-1>

Correa G., T. F., Osorio, N. y Restrepo R., D. P. (2009). Yacimientos de gas natural no convencional. *Energética*, 41, 61-72, Universidad Nacional de Colombia.

Curtis, J. (2002). Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86, 18. <https://doi.org/10.1306/61eeddbe-173e-11d7-8645000102c1865d>

Curtis, M. E., Sondergeld, C. H., Ambrose, R. J., y Rai, C. S. (2012). Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging. *AAPG Bulletin*, 96(4), 665–677. <https://doi.org/10.1306/08151110188>

De la Vega, A., y Ramírez, J. (2015). *El Gas de Lutitas (Shale Gas) en México: Recursos, explotación, usos, impactos*. *Journal of Economic Literature (JEL)*. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1665-952X2015000100006](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-952X2015000100006)

- Duan, X., Hu, Z., Cai, C., y Chang, J. (2020). A new method for correcting high-pressure shale adsorption curve based on instantaneous adsorption capacity. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2020-Octob*(June), 1–13.  
<https://doi.org/10.2118/201475-ms>
- Eliebid, M., Mahmoud, M., Elkatatny, S., Abouelresh, M., y Shawabkeh, R. (2017). Adsorption Role in Shale Gas Recovery and the Feasibility of CO<sub>2</sub> in Shale Enhanced Gas Recovery: A Study on Shale Gas from Saudi Arabia. *Society of Petroleum Engineers - SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference 2017*. <https://doi.org/10.2118/187667-MS>
- Escobar, F. (2012). Fundamentos de ingeniería de Yacimientos. *Fundamentos de Ingeniería Yacimientos, 1*, 218. [https://www.u-cursos.cl/usuario/c19094b1ea89f1f08e243796b671e2e5/mi\\_blog/r/Fundamentos\\_de\\_Ingenieria\\_de\\_Yacimientos.pdf](https://www.u-cursos.cl/usuario/c19094b1ea89f1f08e243796b671e2e5/mi_blog/r/Fundamentos_de_Ingenieria_de_Yacimientos.pdf)
- Flórez R, J. (2021). *Modelo analítico para determinar la adsorción de metano en formaciones shale gas*. Universidad Industrial de Santander.  
<https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/9454>
- Gas Processors Suppliers Association. (2004). *GPSA - Engineering Data Book: Vols. I & II* (Twelfth Ed).
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Krooss, B. M., y Littke, R. (2014). Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. *International Journal of Coal Geology, 123*, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.06.010>
- Gasparik, M., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Weniger, P., y Krooss, B. M. (2015). High-Pressure/High-Temperature methane-sorption measurements on carbonaceous shales by the

- manometric method: Experimental and Data- Evaluation considerations for improved accuracy. *SPE Journal*, 20(4), 790–809. <https://doi.org/10.2118/174543-PA>
- Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., Gensterblum, Y., Bouw, S., y Krooss, B. M. (2012). High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands. *Energy and Fuels*, 26(8), 4995–5004. <https://doi.org/10.1021/ef300405g>
- Guo, W., Hu, Z., Zhang, X., Yu, R., y Wang, L. (2017). Shale gas adsorption and desorption characteristics and its effects on shale permeability. *Energy Exploration and Exploitation*, 35(4), 463–481. <https://doi.org/10.1177/0144598716684306>
- Guo, W., Xiong, W., Gao, S., Hu, Z., Liu, H., y Yu, R. (2013). Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption of shale gas. *Petroleum Exploration and Development*, 40(4), 514–519. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(13\)60066-X](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(13)60066-X)
- Han, W., Li, A., Memon, A., y Ma, M. (2021). Synergetic Effect of Water, Temperature, and Pressure on Methane Adsorption in Shale Gas Reservoirs. *ACS Omega*, 6(3), 2215–2229. [https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05490/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C05490\\_0011.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05490/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C05490_0011.JPEG)
- Han, Y., Zhu, Y., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., y Yu, W. (2020). Nanostructure effect on methane adsorption capacity of shale with Type III kerogen. *Energies*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/en13071690>
- Haq, I. U., Padmanabhan, E., Khan, J. A., y Sajid, Z. (2021). Factors Affecting Methane Adsorption and Storage in Black Shales of Varying Maturity and Kerogen Type. *SPE/AAPG/SEG Asia Pacific Unconventional Resources Technology Conference, Asia Pacific URTEC 2021*, 1296–1307. <https://doi.org/10.15530/AP-URTEC-2021-208306>

- Hu, H. (2014). Methane adsorption comparison of different thermal maturity kerogens in shale gas system. *Chinese Journal of Geochemistry*, 33(4), 425–430.  
<https://doi.org/10.1007/s11631-014-0708-9>
- Huerta, J. (2009). *Métodos y herramientas para estimar la presión de formación de yacimiento antes y después de la terminación de un pozo* [Universidad Nacional Autónoma de México].  
<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1082/Tesis.pdf?sequence=1#:~:text=La medici3n conocida com3nmente como,por el fluido del sistema.>
- Hussain, M., Ajmal, M. M., Khan, M., y Saber, H. (2015). Competitive priorities and knowledge management: An empirical investigation of manufacturing companies in UAE. *Journal of Manufacturing Technology Management*, 26(6), 791–806. <https://doi.org/10.1108/JMTM-03-2014-0020>
- Jamshidnezhad, M. (2015). Experimental Design in Petroleum Reservoir Studies. In *Experimental Design in Petroleum Reservoir Studies*. Elsevier Inc.  
<https://doi.org/10.1016/C2014-0-04184-6>
- Ji, L., Zhang, T., Milliken, K. L., Qu, J., y Zhang, X. (2012). Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12), 2533–2545. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.027>
- Jiang, Z., Tang, X., Li, Z., Huang, H., Yang, P., Yang, X., Li, W., y Hao, J. (2016). The whole-aperture pore structure characteristics and its effect on gas content of the Longmaxi Formation shale in the southeastern Sichuan basin. *Earth Science Frontiers*, 23(2), 126.  
<https://doi.org/10.13745/J.ESF.2016.02.013>

- Kim J., Kim D., Lee W., Kim H. (2017). Impact of total organic carbon and specific surface area on the adsorption capacity in Horn River shale. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 331-339, 149
- Kung, L. S. K., Buchanan, L.I., y Sharma, R. (1994). Hybrid-CVFE method for flexible-grid reservoir simulation. In *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)* (Vol. 9, Issue 3). <https://doi.org/10.2118/25266-pa>
- Lane, H. S., Lancaster, D. E., y Watson, A. T. (1995). Estimating gas desorption parameters from devonian shale well-test data. *Energy Sources*, 17(3), 313–336. <https://doi.org/10.1080/00908319508946085>
- Lin, X., Liu, C., y Wang, Z. (2023). The influencing factors of gas adsorption behaviors in shale gas reservoirs. *Frontiers in Earth Science*, 10, 1021983. <https://doi.org/10.3389/FEART.2022.1021983/BIBTEX>
- Lu, X. C., Li, F. C., y Watson, A. T. (1995). Adsorption measurements in Devonian shales. *Fuel*, 74(4), 599–603. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)98364-K](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)98364-K)
- Magoon, L. B., y Dow, W. G. (1994). *The Petroleum System—From Source to Trap*. <https://doi.org/10.1306/M60585>
- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palowski, D., Peters, K., y Stankiewicz, A. (2011). *Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation*. 23, 32–43. <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/basic-petroleum>
- Melikoglu, M. (2014). Shale gas: Analysis of its role in the global energy market. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 460–468. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.05.002>
- Memon, A., Li, A., Memon, B. S., Muther, T., Han, W., Kashif, M., Tahir, M. U., y Akbar, I. (2021). Gas Adsorption and Controlling Factors of Shale: Review, Application, Comparison

and Challenges. *Natural Resources Research*, 30(1), 827–848.

<https://doi.org/10.1007/S11053-020-09738-9>/METRICS

Merkel, A., Fink, R., y Littke, R. (2015). The role of pre-adsorbed water on methane sorption capacity of Bossier and Haynesville shales. *International Journal of Coal Geology*, 147–148, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.003>

Oilfield, G. (s.f.). *Gradiente de temperatura*. Retrieved April 28, 2022, from [https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/t/temperature\\_gradient](https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/t/temperature_gradient)

Ortiz, O. P. (2018). Etude expérimentale de l'adsorption du méthane dans des gaz de schistes colombiens et de la séparation méthane/dioxyde de carbone. *Http://Www.Theses.Fr*. <http://www.theses.fr/2018PAUU3002>

Ortiz, O. P., Peredo, D., Pozo, M., Pérez, E., y Bessieres, D. (2017). Effect of Organic Matter and Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity on Shales from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia. *Energy and Fuels*, 31(11), 11698–11709. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01849>

Osorio, J., y Orejuela, J. (2008). EL Proceso de Análisis Jerárquico (AHP) y la toma de decisiones multicriterio. Ejemplo de aplicación. *Scientia Et Technica*, XIV (39), 247–252. <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=84920503044>

Pan, Z., y Connell, L. D. (2015). Reservoir simulation of free and adsorbed gas production from shale. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 359–370. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2014.12.013>

Pang, X., Shao, X., Li, M., Hu, T., Chen, Z., Zhang, K., Jiang, F., Chen, J., Chen, D., Peng, J., Pang, B., y Wang, W. (2021). Correlation and difference between conventional and

- unconventional reservoirs and their unified genetic classification. *Gondwana Research*, 97, 73–100. <https://doi.org/10.1016/J.GR.2021.04.011>
- Pozo, M., Pino, D., y Bessieres, D. (2017). Effect of thermal events on maturation and methane adsorption of Silurian black shales (Checa, Spain). *Applied Clay Science*, 136, 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.026>
- Ramírez, V. A., López, H., J., y Santana, H., J. (2020). *Yacimientos no convencionales en la cuenca del valle Medio del Magdalena: su impacto en Colombia*. Universidad de los Andes.
- Ross, D. J. K., y Bustin, R. M. (2008). Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 92(1), 87–125. <https://doi.org/10.1306/09040707048>
- Saaty, R. W. (1987). The analytic hierarchy process—what it is and how it is used. *Mathematical Modelling*, 9(3–5), 161–176. [https://doi.org/10.1016/0270-0255\(87\)90473-8](https://doi.org/10.1016/0270-0255(87)90473-8)
- Schettler, P. D., y Parmely, C. R. (1991, April 4). Contributions to Total Storage Capacity in Devonian Shales. *SPE Eastern Regional Meeting*. <https://doi.org/10.2118/23422-MS>
- Selley, R. C. (2004). Sedimentary Rocks: Mineralogy and classification. In *Encyclopedia of Geology* (pp. 25–37). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00304-X>
- Shi, X., Wu, W., Zhou, S., Tian, C., Li, D., Li, D., Li, Y., Cai, C., y Chen, Y. (2022). Adsorption characteristics and controlling factors of marine deep shale gas in southern Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 7(2), 61–72. <https://doi.org/10.1016/J.JNGGS.2022.04.001>
- Shlumberger. (s.f.). *Presión hidrostática | Oilfield Glossary*. Oilfield Glossary. Retrieved October 14, 2021, from [https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/h/hydrostatic\\_pressure](https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/h/hydrostatic_pressure)

- Sigal, R., Yucel Akkutlu, I., Diaz-Campos, M., y Ambrose, R. (2013). The Laboratory Measurement of the Gas-Storage Capacity of Organic Shales. *Petrophysics*, 54(03), 224–235.
- Song, L., Martin, K., Carr, T. R., y Ghahfarokhi, P. K. (2019). Porosity and storage capacity of Middle Devonian shale: A function of thermal maturity, total organic carbon, and clay content. *Fuel*, 241, 1036–1044. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.12.106>
- Speight, J. G. (2013). Shale Gas Production Processes. *Shale Gas Production Processes*, 1–162. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00596-0>
- Stewart, M. (2014). *Surface Production Operations Design of Gas-Handling Systems and Facilities* (Gulf Professional Publishing, Ed.; 3rd Editio). Elsevier.
- Sun, Z., Li, X., Shi, J., Zhang, T., y Sun, F. (2017). Apparent permeability model for real gas transport through shale gas reservoirs considering water distribution characteristic. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 115, 1008–1019. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.123>
- Tan, J. (2014). *Shale Gas Potential of the Major Marine Shale Formations in the Upper Yangtze Platform, South China*. PhD. Thesis Technischen Universität Berlin. [https://www.researchgate.net/publication/272023494\\_PhD\\_thesis\\_-\\_Shale\\_Gas\\_Potential\\_of\\_the\\_Major\\_Marine\\_Shale\\_Formations\\_in\\_the\\_Upper\\_Yangtze\\_Platform\\_South\\_China](https://www.researchgate.net/publication/272023494_PhD_thesis_-_Shale_Gas_Potential_of_the_Major_Marine_Shale_Formations_in_the_Upper_Yangtze_Platform_South_China)
- Tokunaga, T. K., Shen, W., Wan, J., Kim, Y., Cihan, A., Zhang, Y., y Finsterle, S. (2017). Water Saturation Relations and Their Diffusion-Limited Equilibration in Gas Shale: Implications for Gas Flow in Unconventional Reservoirs. *Water Resources Research*, 53(11), 9757–9770. <https://doi.org/10.1002/2017WR021153>

- Toskano, H.G. B. (2005). The Analytic Hierarchy Process (AHP) as a Tool for Making Decisions in the Selection of Suppliers. *Tesis Digitales UNMSM*, 100.  
[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/basic/toskano\\_hg/cap3.pdf%0Ahttp://www.jstor.org/stable/978380?origin=crossref](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/basic/toskano_hg/cap3.pdf%0Ahttp://www.jstor.org/stable/978380?origin=crossref)
- U.S. Energy Information Administration (EIA). (2022). Annual Energy Outlook 2022.  
[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/IIF\\_carbonfee/](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/IIF_carbonfee/)
- Wang, G., y Carr, T. R. (2013). Organic-rich marcellus shale lithofacies modeling and distribution pattern analysis in the appalachian basin. *AAPG Bulletin*, 97(12), 2173–2205.  
<https://doi.org/10.1306/05141312135>
- Wang, L., Liu, M., Altazhanov, A., Syzdykov, B., Yan, J., Meng, X., y Jin, K. (2020). Data Driven Machine Learning Models for Shale Gas Adsorption Estimation. In *Society of Petroleum Engineers - SPE Europec Featured at 82nd EAGE Conference and Exhibition*.  
<https://doi.org/10.2118/200621-ms>
- Wang, T. Y., Tian, S. C., Liu, Q. L., Li, G. S., Sheng, M., Ren, W. X., y Zhang, P. P. (2020). Pore structure characterization and its effect on methane adsorption in shale kerogen. In *Petroleum Science*. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00528-9>
- Wang, X. (2017). Lacustrine Shale Gas Accumulation and Its Influencing Factors. In *Lacustrine Shale Gas*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813300-2.00005-2>
- Xiong, F., Rother, G., Tomasko, D., Pang, W., y Moortgat, J. (2020). On the pressure and temperature dependence of adsorption densities and other thermodynamic properties in gas shales. *Chemical Engineering Journal*, 395(November 2019), 124989.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124989>

- Xiong, H., Wu, X., y Fu, J. (2019). Determination of total organic carbon for organic rich shale reservoirs by means of cores and logs. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2019-Septe*. <https://doi.org/10.2118/196000-ms>
- Zhang, B., Shan, B., Zhao, Y., y Zhang, L. (2020). Review of Formation and Gas Characteristics in Shale Gas Reservoirs. *Energies 2020, Vol. 13, Page 5427, 13(20), 5427*. <https://doi.org/10.3390/EN13205427>
- Zhang, T., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., Milliken, K., Lewan, M., y Sun, X. (2013, August 12). Effect of organic matter properties, clay mineral type and thermal maturity on gas adsorption in organic-rich shale systems. *Unconventional Resources Technology Conference 2013, URTC 2013*. <https://doi.org/10.1190/urtec2013-205>
- Zhang, T., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., Milliken, K., y Yang, R. (2012). Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry, 47*, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.012>
- Zhang, Y., Wang, X., Oilfield, Y., Yao, S., Yuan, Q., y Zeng, F. (2018). Gas adsorption modeling in multi-scale pore structures of shale. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2018-Septe*. <https://doi.org/10.2118/191632-ms>
- Zhong, J., Chen, G., Lv, C., Yang, W., Xu, Y., Yang, S., y Xue, L. (2016). Experimental study of the impact on methane adsorption capacity of continental shales with thermal evolution. *Journal of Natural Gas Geoscience, 1(2)*, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2015.12.001>
- Zhou, J., Mao, Q., y Luo, K. H. (2019). Effects of Moisture and Salinity on Methane Adsorption in Kerogen: A Molecular Simulation Study. *Energy y Fuels, 33(6)*, 5368–5376. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B00392>

- Zhou, S., Xue, H., Ning, Y., Guo, W., y Zhang, Q. (2018). Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: Insights into the density of adsorbed methane. *Fuel*, 211(June 2017), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.065>
- Zou, J., Rezaee, R., y Liu, K. (2017). Effect of Temperature on Methane Adsorption in Shale Gas Reservoirs. *Energy and Fuels*, 31(11), 12081–12092. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02639>
- Zou, J., Rezaee, R., Xie, Q., y You, L. (2019). Characterization of the combined effect of high temperature and moisture on methane adsorption in shale gas reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182, 106353. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106353>