

PROPUESTA DE CREACIÓN DEL LABORATORIO DE YACIMIENTOS NO
CONVENCIONALES EN LA ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS DE LA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - FASE I: DETERMINACIÓN DE
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE COMPONENTES PUROS.

VALENTINA ACEVEDO ACOSTA

LAURA PATRICIA SANTOS ORTIZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2018

PROPUESTA DE CREACIÓN DEL LABORATORIO DE YACIMIENTOS NO
CONVENCIONALES EN LA ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS DE LA
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - FASE I: DETERMINACIÓN DE
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE COMPONENTES PUROS.

VALENTINA ACEVEDO ACOSTA

LAURA PATRICIA SANTOS ORTIZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:

INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director:

OLGA PATRICIA ORTIZ CANCINO

Ingeniera de Petróleos, PhD.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

*A Dios, mis padres y mis hermanas, quienes han sido la guía
y el camino para poder llegar a este punto de mi carrera,
que con su ejemplo, dedicación y palabras de aliento
nunca bajaron los brazos para que yo tampoco lo hiciera,
aún cuando todo se complicaba.*

Los amo,

Valentina A

DEDICATORIA

*A mi mamá, Olga Patricia, y a mi papá, Nicolás,
por ser mi mayor apoyo, mi más valioso tesoro,
mi ejemplo a seguir y mis ganas de ser cada día mejor.*

*A mis hermanos, Nicolás y José, y a mi abuela, Luz Marina,
por guiarme y encontrar siempre en ellos amor incondicional y sostén.*

A mi familia por ser el motor de mi vida.

*A Valentina y a Carlos, por su invaluable compañía, amistad,
y cariño durante toda la carrera.*

*A mis amigos, sin los cuales estos años no hubieran sido lo mismo,
por sus palabras de apoyo y por los buenos momentos.*

To Dr. Yucel Akkutlu, for all the opportunities and support.

Laura Santos

AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Industrial de Santander y a todos los profesores
que fueron parte de nuestra formación profesional.*

*A la profesora Olga Patricia Ortiz por su acompañamiento a lo largo de la
realización de este trabajo, por su tiempo, dedicación y apoyo.*

Al ingeniero Giobani Serrano por brindarnos su tiempo y asesoría.

TABLA DE CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	18
1. YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES	20
1.1. TIPOS DE YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES	22
1.1.1. Gas apretado.....	22
1.1.2. Metano en mantos de carbón.....	23
1.1.3. Hidratos de gas	24
1.1.4. Shale gas	25
1.2. CONCEPTOS	25
1.2.1. Kerógeno.....	25
1.2.2. Madurez térmica.....	28
1.2.3. Reflectancia a la vitrinita.....	29
1.2.4. Carbón Orgánico Total	30
1.3. YACIMIENTOS TIPO SHALE	32
1.3.1. Yacimientos de Shale Gas en Colombia	34
2. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE LA ADSORCIÓN	39
2.1. DEFINICIONES GENERALES Y TERMINOLOGÍA	39
2.1.1. Adsorción	39
2.1.2. Tipos de adsorción	39
2.1.3. Isotermas de adsorción	41
2.1.4. Tipos de isotermas de adsorción.....	42
2.1.5. Termodinámica de adsorción en la interfaz gas-sólido	44
3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	50
3.1. MÉTODO MANOMÉTRICO	51
3.1.1. Hasta la presión atmosférica	53
3.1.2. Por encima de la presión atmosférica	59
3.1.3. Ventajas del método manométrico	60
3.1.4. Desventajas del método manométrico	61
3.2. MÉTODO GRAVIMÉTRICO	62
3.2.1. Hasta la presión atmosférica	63

3.2.2. Por encima de la presión atmosférica	66
3.2.3. Ventajas del método gravimétrico	68
3.2.4. Desventajas del método gravimétrico	69
3.3. MÉTODO CON CONTROL DE FLUJO DE GAS.....	70
3.3.1. Adsorción de gas con control de flujo de gas por una boquilla sónica	70
3.3.2. Adsorción de gas con un medidor de flujo de gas térmico (medidor de flujo másico)	71
3.3.3. Desorción bajo gas portador, con análisis de flujo de gas saliente	73
3.3.4. Cromatografía de gas inversa	74
3.4. PROCEDIMIENTOS DE CALIBRACIÓN Y CORRECCIONES	75
3.4.1. Calibración de volúmenes de dosis	75
3.4.2. Determinación de volúmenes de espacio muerto.....	75
3.4.3. Otros aspectos críticos.....	76
3.5. DESGASIFICACIÓN DEL ADSORBENTE	78
3.5.1. Objetivo de la desgasificación	78
3.5.2. Desgasificación al vacío convencional	78
3.5.3. Desgasificación con un Gas Portador	79
3.6. PRESENTACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	80
3.6.1. Unidades	80
3.6.2. Condiciones experimentales	80
3.6.3. Cantidades adsorbidas.....	80
3.7. PARAMETRIZACIÓN	81
3.7.1. Teoría de Langmuir (monocapa).....	81
3.7.2. Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	83
4. COMPARACIÓN Y SELECCIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	86
4.1. COMPARACIÓN DE COSTOS DE MÉTODOS PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	86
4.1.1. Cotización para el método manométrico	86
4.1.2. Cotización para el método gravimétrico	88
4.2. SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	89
5. PROCEDIMIENTOS Y UBICACIÓN DEL LABORATORIO	90
5.1. PROCEDIMIENTOS.....	90
5.1.1. Principio de medición para la obtención de una isoterma de adsorción	90

5.1.2. Procedimiento para la obtención de una isoterma de adsorción teniendo en cuenta presiones de confinamiento con efectos en el volumen poroso	91
5.2. UBICACIÓN DEL LABORATORIO	94
6. SEGURIDAD EN EL LABORATORIO.....	98
6.1. NORMAS GENERALES	98
6.2. MANEJO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS EN EL LABORATORIO	100
6.3. COMO ACTUAR EN CASO DE INCENDIO	101
6.4. ELEMENTOS DE SEGURIDAD.....	102
6.5. SEÑALIZACIÓN DE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO	103
6.5.1. Señales de prohibición	103
6.5.2. Señales de advertencia	104
6.5.3. Señales de obligación	104
6.5.4. Señales de equipos de lucha contra incendios	105
6.5.5. Señales de salvamento o socorro	105
7. PROPUESTA DIRIGIDA A LA OFICINA DE PLANEACION UIS	107
7.1. FICHAS EBI	107
7.2. FORMATOS PROYECTOS TIPO A	114
8. CONCLUSIONES	130
9. RECOMENDACIONES.....	132
BIBLIOGRAFÍA.....	133
ANEXOS.....	145

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Yacimientos no convencionales de gas	21
Figura 2. Esquema de yacimientos convencionales y no convencionales	22
Figura 3. Diagrama Van Krevelen.....	27
Figura 4. Esquema de las ventanas termogénicas de petróleo y gas en relación con la reflectancia a la vitrinita.	30
Figura 5. Cuencas con potencial de shale gas en Colombia	35
Figura 6. Tipos de Isotermas de adsorción.....	42
Figura 7. El modelo de capa y la representación de Gibbs de la cantidad de exceso	45
Figura 8. Efecto de una máxima superficie en exceso (Rouquerol et al., 2014)	49
Figura 9. Esquema general del Método manométrico	52
Figura 10. Configuración para la realización del método volumétrico.....	54
Figura 11. Equipo manométrico básico de adsorción de gas.	55
Figura 12. Configuración para la adsorción de gas con un depósito y dos medidores de presión.	56
Figura 13. Configuración de un Manómetro de adsorción diferencial con doble almacenamiento y tres medidores de presión.....	58
Figura 14. Balanza de resorte.....	64
Figura 15. Características esenciales de una Microbalanza electrónica.....	65
Figura 16. Principio de una balanza suspensión magnética de alta presión. Peso sucesivo de (a) equipo vacío, (b) equipo vacío+ muestra y (c) equipo vacío + muestra + pesa de plomo.	67
Figura 17. Configuración de adsorción de gas con una boquilla sónica.	71
Figura 18. Configuración de adsorción de gas con un medidor de flujo de gas térmico.	72

Figura 19. Técnica de desorción bajo gas portador	74
Figura 20. Desgasificación al vacío de un bulbo para el método de adsorción manométrico.	79
Figura 21. Inicio de la multicapa de una isoterma de adsorción tipo II.....	85
Figura 22. Esquema del equipo de medición	92
Figura 23. Entrada al laboratorio 108.....	96
Figura 24. Plano completo del laboratorio 108.....	97

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Ventanas de hidrocarburos en relación con la reflectancia a la vitrinita...	30
Tabla 2. Interpretación de la riqueza de una roca fuente teniendo en cuenta el TOC.	31
Tabla 3. Cotización equipos para el método manométrico.	87
Tabla 4. Cotización equipos para el método gravimétrico.	88
Tabla 5. Listado de elementos de seguridad que requiere el Laboratorio de yacimientos no convencionales fase I: determinación de isothermas de adsorción de componentes puros.	102

LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A. Mediciones de laboratorio de isothermas de adsorción teniendo en cuenta presiones de confinamiento con efectos en el volumen poroso.....	142
Anexo B. Cotización de equipo manométrico por partes para determinar isothermas de adsorción.....	151
Anexo C. Cotización de equipo manométrico completo para determinar isothermas de adsorción.....	152

RESUMEN

TÍTULO: PROPUESTA DE CREACIÓN DEL LABORATORIO DE YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES EN LA ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - FASE I: DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE COMPONENTES PUROS.*

AUTORES: VALENTINA ACEVEDO ACOSTA
LAURA PATRICIA SANTOS ORTIZ**

PALABRAS CLAVE: Adsorción, isotermas de adsorción, shale gas.

DESCRIPCIÓN:

Partiendo de la relevancia que ha tenido a lo largo de las décadas la adsorción y la indispensabilidad de su entendimiento para el adecuado desarrollo de los yacimientos de shale gas, es de suma importancia la creación de un laboratorio de yacimientos no convencionales con el fin de obtener información requerida para avanzar en el estudio y posible explotación futura de este tipo de yacimientos, calculando datos propios que permitan obtener las reservas que posee Colombia, y fortaleciendo igualmente la investigación de la comunidad estudiantil y docente de la región.

Para esto, en el presente proyecto se elabora una propuesta para la creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander – Fase I: determinación de isotermas de adsorción de componentes puros. Con este fin, se estudian los diferentes métodos existentes para la determinación de las isotermas de adsorción con el objetivo de seleccionar el más adecuado para el laboratorio. A su vez, se determina el costo que conllevaría la implementación de este laboratorio, se establece la mejor ubicación para este teniendo en cuenta los requisitos de seguridad industrial establecidos por la universidad y se diligencian los documentos requeridos por Planeación UIS para matricular esta propuesta en el banco de proyectos con el fin de solicitar los recursos requeridos para su implementación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino. Ingeniera de Petróleos.

ABSTRACT

TITLE: CREATION PROPOSAL OF THE UNCONVENTIONAL-RESERVOIRS LABORATORY OF THE SCHOOL OF PETROLEUM ENGINEERING AT THE UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER – STAGE I: DETERMINATION OF ADSORPTION ISOTHERMS FOR PURE COMPONENTS.*

AUTHORS: VALENTINA ACEVEDO ACOSTA
LAURA PATRICIA SANTOS ORTIZ**

KEYWORDS: Adsorption, adsorption isotherms, shale gas.

DESCRIPTION:

Starting from the relevance that the adsorption has had through the previous decades and the indispensability of its understanding in the appropriate development of the shale gas reservoirs, it is truly important the creation of an unconventional-reservoirs laboratory in order to obtain the required data for going forward in the study and possible exploitation of this type of reservoirs, calculating own data that allow getting the reserves of Colombia, and reinforcing as well, the research in the student and professorial community in the region.

Accordingly, a creation proposal of the unconventional-reservoirs laboratory in the School of Petroleum Engineering at the Universidad Industrial de Santander – Stage I: determination of adsorption isotherm for pure components is presented. For this purpose, the different existing methods for the determination of adsorption isotherms are studied with the aim of selecting the most suitable for the laboratory. At the same time, the cost of the implementation of this laboratory is determined, the best location for it is selected, taking into account the industrial safety requirements established by the university, and the documents required by Planeación UIS to register this proposal in the bank of projects in order to request the resources required for its implementation are filled.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino. Petroleum Engineer.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los yacimientos de shale gas son de alta relevancia en la industria de los hidrocarburos debido a la cantidad de reservas disponibles de estos y al notable decaimiento de las reservas convencionales en el mundo. Según estudios realizados por la Energy Information Administration, EIA, Colombia cuenta con 55 TPC de reservas recuperables de este gas, la cual es una suma considerable si se compara con las reservas de gas convencional, las cuales son de 4.8 TPC, según la Revisión Estadística de la Energía Mundial por parte de BP.

El gas natural proveniente de yacimientos de lutitas es comúnmente conocido como Shale Gas y sus reservas técnicamente recuperables a nivel mundial son de 7795 TPC. La cantidad total de este gas natural proviene de tres diferentes fuentes: el gas adsorbido, el gas libre y el gas disuelto. Este último es generalmente despreciable por lo que el contenido total de shale gas es considerado como la suma del gas adsorbido y el libre. Tanto las reservas de gas natural como las tasas de producción provienen del gas adsorbido en un rango entre el 20% y el 80% por lo que el fenómeno de adsorción juega un papel fundamental en el desarrollo de un yacimiento de este tipo.

El fenómeno de adsorción es de gran importancia en la industria de los hidrocarburos y es conocido desde la antigüedad, los antiguos egipcios, griegos y romanos utilizaban las propiedades adsorbentes de materiales tales como arcilla, arena y carbón. Los primeros estudios cuantitativos parecen haber sido realizados por Scheele en 1773. Sin embargo, no fue hasta 1879-1881 cuando Chappuis y Kayser hicieron los primeros intentos para relacionar la cantidad de gas adsorbido a la presión. Fue entonces cuando Kayser introdujo el término de adsorción y en los siguientes años los términos isoterma y curva isotérmica se aplicaron a los resultados de las mediciones de adsorción realizadas a temperatura constante.

Las primeras isotermas de adsorción registradas fueron probablemente aquellas reportadas por van Bemmelen en 1881. Los avances más importantes en la interpretación teórica de los datos de adsorción de gas fueron hechos por Zsigmondy, Polanyi y Langmuir: sus ideas constituyeron el escenario de gran parte de la investigación realizada durante la primera mitad del siglo veinte. Otra etapa fundamental en la historia de este fenómeno fue el trabajo de Brunauer y Emmett, que precedió a la publicación de la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) en 1938.

En este contexto, partiendo de la relevancia que ha tenido a lo largo de las décadas la adsorción y que su investigación puede proporcionar ideas críticas para la evaluación del desempeño del pozo, la caracterización del shale e incluso la optimización del diseño de las fracturas en los yacimientos de gas, es de suma importancia la creación de un laboratorio de yacimientos no convencionales con el fin de obtener información requerida para avanzar en el estudio y posible explotación futura de este tipo de yacimientos, calculando datos propios que permitan obtener las reservas que posee Colombia, y fortaleciendo igualmente la investigación de la comunidad estudiantil y docente de la región.

Para esto, en el presente trabajo se elabora una propuesta para la creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander – Fase I: determinación de isotermas de adsorción de componentes puros. Con este fin, se estudian los diferentes métodos existentes para la determinación de las isotermas de adsorción con el objetivo de seleccionar el más adecuado para el laboratorio. A su vez, se determina el costo que conllevaría la implementación de este laboratorio, se establece la mejor ubicación para este teniendo en cuenta los requisitos de seguridad industrial establecidos por la universidad y se diligencian los documentos requeridos por Planeación UIS para matricular esta propuesta en el banco de proyectos con el fin de solicitar los recursos requeridos para su implementación.

1. YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES

Los sistemas de yacimientos convencionales consisten en una serie de elementos que se tienen que encontrar en una línea de tiempo. Estos elementos son: la roca madre, la roca almacén, la roca sello, la columna de roca (que ejerce presión sobre el sistema), una trampa, los procesos (generación-migración-acumulación) y la preservación del hidrocarburo generado, migrado y acumulado en la roca almacén. Si se carece de alguno de los elementos anteriormente mencionados se debe hacer referencia a los yacimientos no convencionales ¹

Estos yacimientos como su nombre lo indica, no poseen las mismas características típicas de los yacimientos que comúnmente se han observado en la industria, ya sea a nivel de yacimiento o de su forma de extracción.

Los yacimientos no convencionales pueden proporcionar tanto gas como petróleo. Un gas no convencional se refiere al gas que necesita métodos no convencionales para su extracción y técnicas específicas con el fin de que pueda ser producido comercialmente. Los depósitos de gas no convencional hacen referencia a yacimientos con baja porosidad y permeabilidad ultra baja. Gas apretado, Metano en mantos de carbón (CBM) y gas de lutitas (Shale gas) son tres tipos de gases no convencionales. En este trabajo se ahondará más a fondo en los yacimientos de este último tipo.²

La **Figura 1** muestra la agrupación de los tipos de yacimientos de gas teniendo en cuenta la permeabilidad, la calidad, cantidad y precios del gas, y las tecnologías

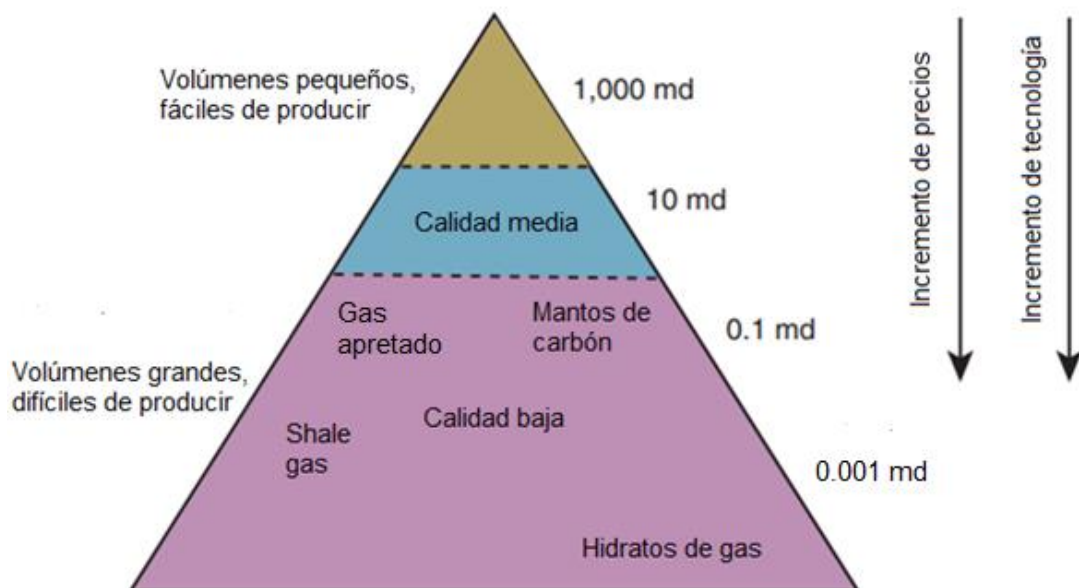
¹ GALLEGOS, E. ¿Qué son los yacimientos No Convencionales? Independencia energética. YP. 2014. Disponible en web: www.ypf.com/energiaypf/Novidades/Paginas/Que-son-los-yacimientos-no-convencionales.aspx

² MOGHADDAM, Rasoul, AGHABOZORGI, Shokoufeh, FOROOZESH, Jalal. Numerical Simulation of Gas Production from Tight, Ultratight and Shale Gas Reservoirs: Flow Regimes and Geomechanical Effects. En Society of Petroleum Engineers. Vol. 2 (2015); p. 2

necesarias para su extracción. En esta se puede observar que en la parte inferior del triángulo, los yacimientos disminuyen su calidad, lo cual usualmente está relacionado con la disminución de la permeabilidad de la roca. Sin embargo, estos yacimientos con baja permeabilidad tienen un tamaño mucho más grande que los yacimientos de alta calidad. La escala en la parte derecha de la figura ilustra los valores típicos de la permeabilidad de las formaciones de shale gas, así como de gas apretado, mantos de carbón e hidratos de gas, teniendo en común que estos depósitos de baja calidad requieren tecnología avanzada y precios de gas adecuados antes de que puedan ser desarrollados y producidos económicamente.

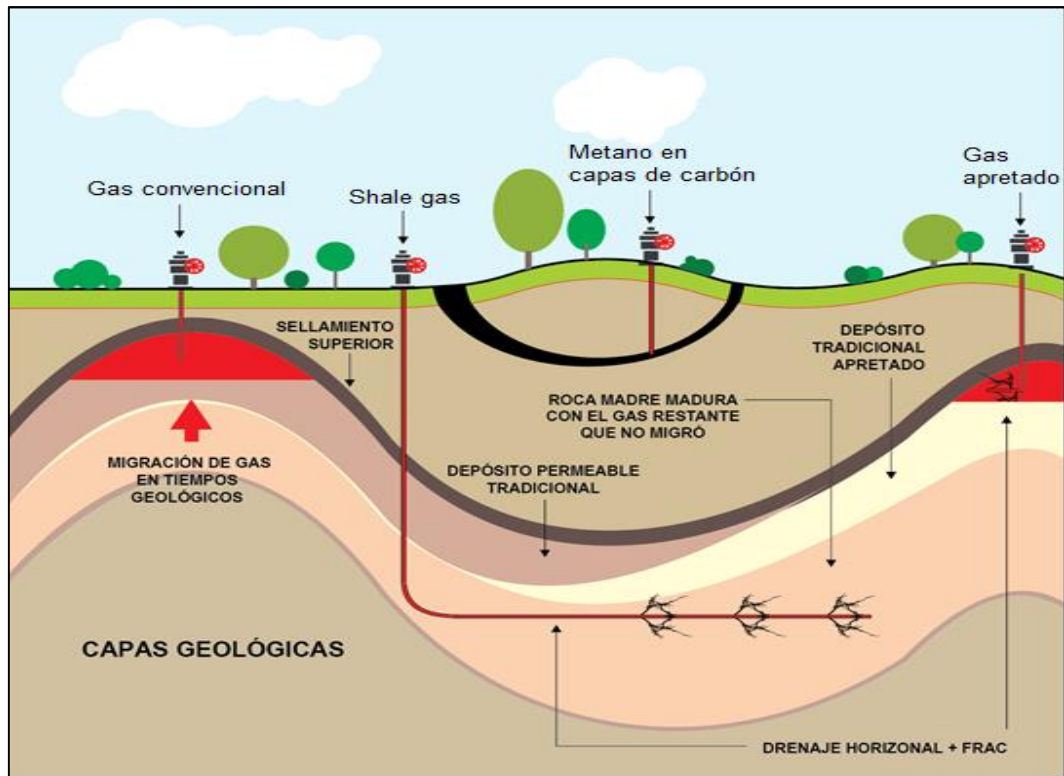
En la **Figura 2** se muestran igualmente los diferentes tipos de yacimientos de gas, tanto convencionales como no convencionales. A continuación, se hablará brevemente de los diferentes tipos de yacimientos no convencionales de gas, antes de ahondar en el yacimiento de estudio, las formaciones de shale gas.

Figura 1. Yacimientos no convencionales de gas



Tomado y modificado de HOLDITCH, Stephen. Tight Gas Sands. En Journal of Petroleum Engineering. Vol. 58, No. 6 (Junio, 2006): p. 86

Figura 2. Esquema de yacimientos convencionales y no convencionales



Tomado y modificado de Yacimientos no convencionales. Agencia Colombiana de Hidrocarburos. Disponible en web: www.anh.gov.co/Seguridad-comunidades-y-medio-ambiente/Estrategia%20Ambiental/Proyectos/Yacimientos-no-convencionales/Paginas/default.aspx

1.1. TIPOS DE YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES

1.1.1. Gas apretado. El gas apretado o tight gas es un término comúnmente usado para referirse a yacimientos que producen principalmente gas seco y poseen una permeabilidad menor a 0,1 md. Debido a esta baja permeabilidad, el fracturamiento hidráulico es generalmente utilizado con el fin de crear una producción comercial.^{3,4}

³ HOLDITCH, Stephen. Tight Gas Sands. En Journal of Petroleum Engineering. Vol. 58, No. 6(Junio, 2006); p. 86.

⁴ JAHABANI, Ashkan, AGUILERA, Roberto. Well Testing of Tight Gas Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. En Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 48, No. 10(Oct. 2009); p. 64

A pesar de que la definición “tight” esté basada en la permeabilidad, estos yacimientos también son frecuentemente asociados con porosidades muy bajas, generalmente entre 10 y 12%. Igualmente, estas formaciones son caracterizadas por tener pequeñas gargantas de poro, las cuales van de 0,03 a 2 μm y por las interconexiones tipo grieta entre los poros.⁵ Dichas gargantas de poro representan una pequeña porción de la porosidad total del yacimiento pero ejercen un fuerte control en la permeabilidad.⁶

Se estima que las reservas totales de gas apretado en el mundo son de 10.950 TPC. Los lugares con mayor concentración de este recurso son Norte América, Rusia y China.

1.1.2. Metano en mantos de carbón. La mayor diferencia entre los yacimientos de metano en mantos de carbón y los yacimientos convencionales es el mecanismo en el que el gas es almacenado y producido. En un yacimiento convencional el gas es almacenado como gas libre en el espacio poral y fluye a través de los poros y las gargantas de poros hacia las fracturas hidráulicas y/o el pozo como tal. Los también llamados mantos de carbón o coal bed methane, por su parte, no poseen trampas “convencionales” como fallas, anticlinales o trampas estratigráficas, sino que el metano es adsorbido a la estructura molecular del carbón y mantenido allí por la presión. Para producir el gas, la presión de yacimiento debe ser reducida de forma que el gas se pueda desorber.⁷ La mayor parte del metano en los mantos de carbón es gas adsorbido. El carbón puede adsorber hasta 2.000 PCS de metano por tonelada.

⁵ NELSON, Philip. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales. En AAPG Bulletin. Vol. 93, No. 3(Mar.2009); p. 329.

⁶ CASTILLO, Patricia, OU, Liwei., PRASAD, Manika. Petrophysical Description of Tight Gas Sands. En Society of Exploration Geophysicists. SEG Annual Meeting(Nov 4-9, 2012: Las Vegas, NV, USA) p.1

⁷ DONG, Zhenzhen, et al. Probabilistic Estimate of Global Coalbed Methane Recoverable Resources. En SPE Economics & Management, Vol. 7, No. 4 (Octubre, 2015) p. 148.

El carbón es una roca sensible a los esfuerzos en comparación con las rocas siliciclásticas y carbonatadas. La permeabilidad del carbón decrece exponencialmente con la profundidad. Cerca de la superficie el carbón puede presentar permeabilidad tipo Darcy y una porosidad total mayor al 5% (Thakur et al. 2014). Sin embargo, a profundidades mayores a 610m (aproximadamente 2000 ft), muchos yacimientos de este tipo pueden mostrar permeabilidades del orden de 1 mD y porosidad menor al 0,1%.

Se estima que las reservas de gas en los mantos de carbón sean de 5.050 TPC. Los países con la mayor cantidad de reservas son Rusia, Canadá, Australia y Estados Unidos.⁸

1.1.3. Hidratos de gas. Los hidratos de gas son soluciones sólidas en las que el agua es el disolvente. Las moléculas de agua son atadas por enlaces de hidrógeno y forman una red llena de espacios, en las que las moléculas móviles de gases son adsorbidas.⁹

Dichas moléculas poseen un tamaño entre 0,35 nm y 0,95 nm. Los hidratos de gas son un mineral metaestable, cuya formación, existencia estable y descompresión dependen de la presión, temperatura, composición y otras propiedades del gas y del agua. Su formación es un proceso exotérmico, por lo tanto, durante su formación liberan calor y adsorben calor durante la disociación.

Los depósitos están localizados generalmente en rocas sedimentarias tanto onshore como offshore, sin embargo, este último tipo representa casi un 98% de las reservas localizadas. Estos yacimientos pueden tener un espesor de formación de

⁸ THAKUR, Pramod, SCHATZEL, Steve, AMINIAN, Kashy. Coal Bed Methane, From Prospect to Pipeline. First Edition, Elsevier. 2014. p. 31

⁹MAKOGON, Yuri, DUNLAP, Wayne, y HOLDITCH, Stephen. Recent Research on Properties of Gas Hydrates. En Offshore Technology Conference (Mayo 5-8, 1997: Houston, TX, USA). p.1

200m a 600m o más, y se estima que las reservas de hidratos de metano alrededor del mundo son de alrededor de 700.000 TPC. ^{10 11}

1.1.4. Shale gas. El shale gas es un recurso de gas natural no convencional en el que la lutita es tanto roca generadora como roca almacén de gas, su permeabilidad es mínima y para su extracción es necesario el uso de tecnologías tales como el fracturamiento hidráulico. Este tipo de yacimientos incrementalmente ha atraído más y más atención en la industria petrolera debido a la gran cantidad de reservas presentes a lo largo del mundo, incluyendo a Colombia por lo que será el yacimiento en el que se enfocará este trabajo. ¹²

1.2. CONCEPTOS

1.2.1. Kerógeno. El kerógeno es considerado como la materia orgánica a nivel nanoporal, finamente dispersa entre una matriz inorgánica.¹³ Esta fracción hace referencia a la materia orgánica restante tras la extracción de roca pulverizada con solventes orgánicos, debido a su condición de insolubilidad en solventes orgánicos, a comparación del bitumen, la cual es la parte soluble. ¹⁴

El kerógeno presenta alteraciones conforme el calor aumenta, lo cual ocasiona la liberación de los compuestos de petróleo que son generados subsiguientemente. El

¹⁰ MAKOGON, Yuri, et al. Gas Hydrate Deposits: Formation and Development. En Offshore Technology Conference. (Mayo 3-6, 2004: Houston, TX, USA). p.1

¹¹ Energy Resource Potential of Methane Hydrate: an introduction to the science and energy potential of a unique resource. NETL the Energy Lab. 2011. Disponible en web: www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Oil-Gas/methane%20hydrates/MH-Primer2011.pdf

¹² ROSS, Daniel, BUSTIN, Marc. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member northeastern British Columbia, Canada. Bulletin of Canadian Petroleum Geology. Vol. 55, No. 1 (Marzo, 2007); p. 52

¹³ AKKUTLU, Yucel, FATHI, Ebrahim. Multiscale Gas Transport in Shales with Local Kerogen Heterogeneities. En SPE Journal, Vol. 17, No. 4 (Diciembre, 2012); p. 1002

¹⁴ PETERS, Kenneth, CASSA, Mary. Chapter 5: Applied Source Rock Geochemistry. The petroleum system-from source to trap. En AAPG memoir 60. (1994); p. 93

calentamiento posterior convierte el kerógeno en bitumen y petróleo, y a medida que se libera el petróleo, el kerógeno se vuelve más pobre en contenido de hidrógeno. El incremento de la madurez también hace que los compuestos de petróleo, inicialmente complejos, sean sometidos a un proceso de simplificación estructural, en donde generalmente se comienza con petróleo, luego con gas húmedo y finalmente con gas seco.¹⁵ Debido a toda esta serie de factores, el kerógeno se puede presentar en cuatro diferentes tipos, tal y como se muestra en la **Figura 3**.

1.2.1.1. Tipos de kerógeno:

Tipo I: Hace referencia a un kerógeno con un alto contenido inicial de H/C (razón hidrógeno-carbono) y una relación baja inicial O/C (razón oxígeno-carbono). Proviene principalmente de algas y lípidos microbiales. Es raramente encontrado en comparación con los otros tipos de kerógeno. Su potencial para generación de petróleo y gas es alto.

Tipo II: Es frecuentemente encontrado en diversas rocas generadoras de petróleo. Posee una relación H/C relativamente alta y una relación de O/C baja. Es comúnmente relacionado con sedimentos marinos, donde la materia orgánica proveniente de fitoplancton, zooplancton y microorganismos ha sido depositada.

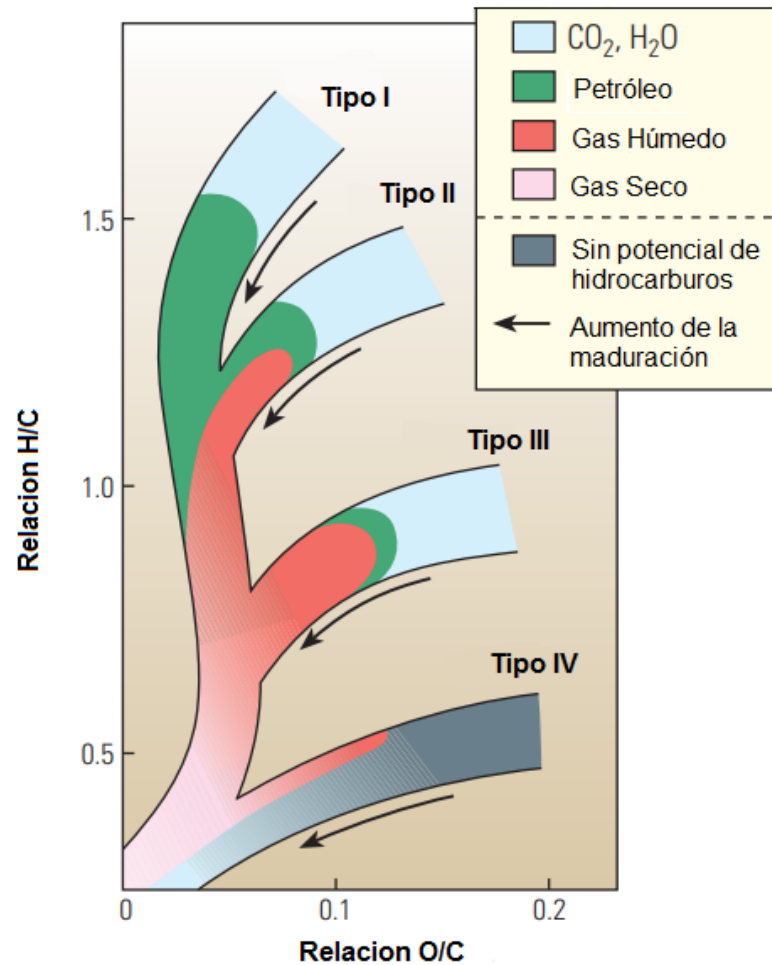
Tipo III: Hace referencia a un kerógeno con una relación inicial H/C relativamente baja (usualmente menor a 1) y una relación atómica inicial O/C alta. Proviene principalmente de plantas continentales. Su potencial de crudo es moderado, sin embargo, este tipo de kerógeno puede generar cantidades significativas de gas a grandes profundidades.¹⁶

¹⁵ MCCARTHY, Kevin., et al. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. En Oilfield Review. Vol. 23, No. 2 (2011); p. 37

¹⁶ TISSOT, Bernard, WELTE, Dietrich. Petroleum Formation and Occurrence. (1985); p. 154

Tipo IV: Contiene restos orgánicos y material altamente oxidado durante la deposición de diversos orígenes.¹⁷ Se considera que no es una fuente potencial de hidrocarburos.¹⁸

Figura 3. Diagrama Van Krevelen.



Tomado y modificado de. Allix et al. Coaxing Oil from Shale. En Oilfield Review Winter Schlumberger 2010/2011, Vol. 22, No. 4 (2011); p. 6

¹⁷ PETERS, Kenneth., CURRY David, KACEWICZ Marek. An overview of basin and petroleum system modeling: Definitions and concepts. En AAPG Hedberg Serie No. 4(2012); p. 3

¹⁸ WAPLES, Douglas. Geochemistry in Petroleum Exploration. Reidel Publishing Company. Boston, 1985. p. 33

1.2.2. Madurez térmica. Hace referencia a las consecuencias de las reacciones impulsadas por el calor que alteran la composición de la materia orgánica, por ejemplo, la conversión de materia orgánica en petróleo.¹⁹

La madurez térmica es importante a la hora de determinar si los shales que contienen materia orgánica han producido hidrocarburos y si dichos hidrocarburos son crudo o gas.²⁰ Existen diversos métodos para determinar el nivel de madurez de las rocas sedimentarias y de la materia orgánica. La madurez de la materia orgánica comúnmente se identifica con la reflectancia a la vitrinita.

Se dice que una roca generadora es inmadura térmicamente cuando la reflectancia a la vitrinita (R_o) es inferior a 0,6%, mientras que la materia orgánica térmicamente madura se encuentra en la ventana de crudo, la cual comprende de valores de R_o entre 0,6% y 1,35%. La materia orgánica postmadura se encuentra en las zonas de gas húmedo y seco (ventana de gas) y ha sido calentada a tan altas temperaturas que ha sido reducida a un residuo pobre de hidrógeno capaz de generar sólo pequeñas cantidades de gases hidrocarburos.²¹ Una mayor claridad acerca de la reflectancia a la vitrinita se dará en la siguiente sección 1.2.3.

Cuando no se tiene acceso a la reflectancia a la vitrinita, el nivel de maduración térmica se puede obtener del valor de T_{max} , el cuál es la temperatura a la que la mayor cantidad de hidrocarburos degradados del kerógeno fueron generados, y depende de la naturaleza y la madurez del kerogeno.²² De acuerdo con Peters (1986), los valores de T_{max} inferiores a 708 K (815°F) son correspondientes a

¹⁹ PETERS, Kenneth, CURRY David., KACEWICZ Marek. Op. cit., p. 3

²⁰ CURTIS, Mark, et al. Investigation of the Relationship Between Organic Porosity and Thermal Maturity in The Marcellus Shale. North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. (Junio 14-16, 2011: The Woodlands, TX, USA) p.1

²¹ PETERS, Kenneth, CASSA, Mary. Op. cit., p. 93

²² WUST, Raphael, et al. Vitrinite reflectance versus pyrolysis T_{max} data: Assessing thermal maturity in shale plays with special reference to the Duvernay shale play of the Western Canadian Sedimentary Basin, Alberta, Canada. En SPE Unconventional Resources Conference and Exhibition-Asia Pacific. (Noviembre 11-13, 2013: Brisbane, Australia) p. 1

materia orgánica inmadura, los valores entre 708-728 K (815-851°F) indican condiciones de ventana de aceite, es decir, materia orgánica madura. Los valores que se encuentran en el rango de 728-743 K (851-878°F) son considerados como transicionales y aquellos que sean mayores a 743 K (878°F) hacen referencia a la zona de gas húmedo (materia orgánica postmadura). Entre más madura es la roca, mayor es la temperatura (Tmax) requerida para generar hidrocarburos del kerógeno.²³

1.2.3. Reflectancia a la vitrinita. La reflectancia a la vitrinita es usada comúnmente como un indicador de madurez térmica.²⁴ La vitrinita es un tipo de maceral que es formado cuando los biopolímeros de plantas son sometidos a alteraciones físicas y químicas debido a un incremento de la temperatura y presión a través del tiempo geológico. Los macerales son los restos de varios tipos de materia orgánica de plantas y animales que pueden ser distinguidos por su química, morfología y reflectancia usando un microscopio petrográfico.

La reflectancia a la vitrinita por su parte se define como la proporción de luz incidente reflejada por una superficie plana y pulida de vitrinita. Dicha proporción cambia de acuerdo al nivel de maduración.²⁵

Jarvie et al. (2015) establecieron los rangos de reflectancia a la vitrinita para los diferentes tipos de hidrocarburos, tal y como se puede observar en la **Tabla 1**. A su vez, un esquema de las ventanas termogénicas de petróleo y gas en relación con la reflectancia a la vitrinita se puede encontrar **Figura 4**, teniendo en cuenta los rangos presentados por Curtis et al., (2011).

²³ ORTIZ CANCINO, Olga Patricia. Etude Expérimentale de l'adsorption Du Méthane Dans des Gaz de Schiste Colombiens et de la Séparation Méthane/Dioxyde Carbone. Pau, 2018. Trabajo de grado (Doctor). L'Université de Pau et des Pays de l'Adour. p. 82

²⁴ CARDOTT, Brian. Introduction to Vitrinite Reflectance as a Thermal Maturity Indicator. En AAPG (2012) p.1

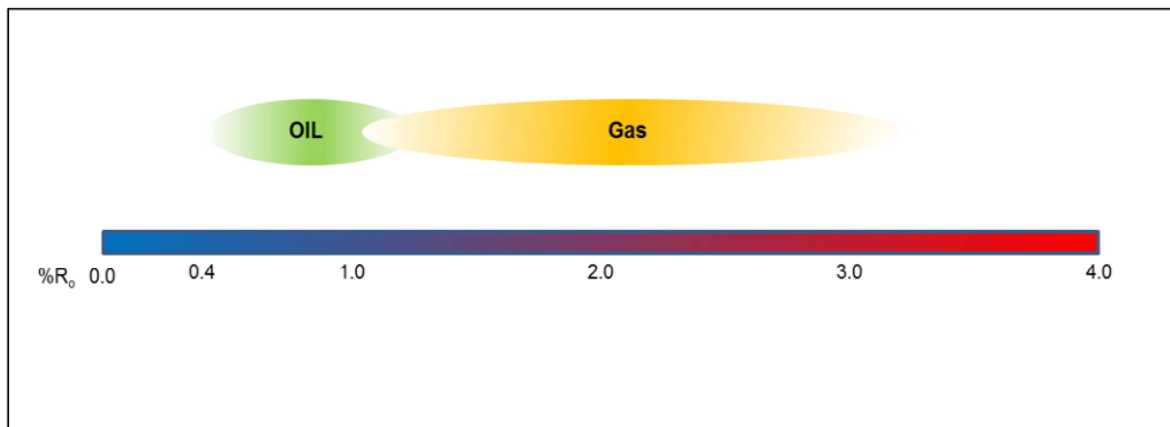
²⁵ STACH, E., et al. 1982. Coal Petrology: Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1982. p.98

Tabla 1. Ventanas de hidrocarburos en relación con la reflectancia a la vitrinita

Generación temprana de Petróleo	0,5 – 0,6% Ro
Ventana de Black Oil	0,7 – 0,95% Ro
Ventana de Petróleo Volátil	0,95 – 1,2% Ro
Ventana de Gas Húmedo a Gas Seco	1,2 – 1,45% Ro

Tomado de JARVIE, Daniel, JARVIE, Brian, WELDON, David. y MAENDE, Albert. Geochemical Assessment of In Situ Petroleum in Conventional Resource Systems. En Unconventional Resources Technology Conference (Julio 20-22, 2015: San Antonio, TX, USA); p.7

Figura 4. Esquema de las ventanas termogénicas de petróleo y gas en relación con la reflectancia a la vitrinita.



Tomado y modificado de CURTIS, Mark, AMBROSE, Raymond, SONDERGELD, Carl, y RAI, Chandra. Investigation of the Relationship Between Organic Porosity and Thermal Maturity in The Marcellus Shale. North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. (Junio 14-16, 2011: The Woodlands, TX, USA) p.2

1.2.4. Carbón Orgánico Total. Este término mundialmente conocido como TOC (Total Organic Carbon) se define como la masa del carbón orgánico en una unidad de masa de roca. Este contenido es expresado como un porcentaje de masa y es un indicador de la cantidad total de materia orgánica presente en el sedimento.²⁶ El

²⁶ RONOVA, A., 1958. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). En Geochemistry, Vol. 5, (1958); p. 498

TOC es un parámetro crítico para determinar la calidad del yacimiento de cualquier roca generadora.²⁷ Sin embargo, aunque una buena roca fuente debe tener un TOC alto, esto no es necesariamente un buen indicador de cuanto hidrocarburo puede generar un sedimento.²⁸

Este parámetro es comúnmente asociado a la madurez térmica, debido a que entre mayor sea la madurez térmica presente en la roca, mayor es el contenido de carbono en ella.²⁹

Cuando se usa el TOC, el potencial de generación de hidrocarburos es comúnmente interpretado usando una escala semicuantitativa tal y como se muestra en la **Tabla 2**. En los shales, un TOC entre 2-5% es considerado bueno y mayor de 5% muy bueno (Pozo et al., 2017).

Tabla 2. Interpretación de la riqueza de una roca fuente teniendo en cuenta el TOC.

Riqueza	TOC (wt. %)
Pobre	0,0 – 0,5
Aceptable	0,5 – 1,0
Buena	1,0 – 2,0
Muy buena	>2,0

Tomado de PETERS, Kenneth. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. En AAPG Bulletin, Vol. 80, (1986); p. 318.

²⁷ STEINER, Stefan, et al. Interpreting Total Organic Carbon TOC in Source Rock Oil Plays. En Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference (Noviembre 7-10, 2016: Abu Dhabi, UAE); p.1

²⁸ DEMBICKI, Harry. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospector play appraisals. En AAPG Bulletin, Vol. 93, No. 3 (Marzo, 2009), p. 341

²⁹ RIEWCHOTISAKUL, Sansarng, y AKKUTLU, Yucel. Adsorption-Enhanced Transport of Hydrocarbons in Organic Nanopores. En SPE Journal, Vol. 21, No. 6 (Diciembre, 2016) p.1961

1.3. YACIMIENTOS TIPO SHALE

Los yacimientos tipo shale, son rocas sedimentarias de grano fino compuestas por lodo, una mezcla de trazas de minerales arcillosos y pequeños fragmentos de otros minerales, principalmente cuarzo y calcita. Estas rocas también conocidas como roca madre, debido a su condición de roca generadora y almacén, pueden tener un alto contenido de materia orgánica, también conocida como kerógeno.³⁰

Es decir, en el caso de los hidrocarburos asociados a lutitas, el almacenador, es el mismo elemento roca generadora o fuente del sistema petrolífero, que no ha liberado o expulsado todo el hidrocarburo en ella generado, a partir de la transformación primaria de la materia orgánica, por temperatura, secundariamente por el fraccionamiento termogénico de aceite ya generado, o por la degradación biogénica de la materia orgánica. De hecho las rocas madres que son apretadas e ineficientes para la expulsión de hidrocarburos, representan los mejores prospectos como potencial de hidrocarburos asociados a ellas.³¹

Por lo tanto, cuando se habla de hidrocarburos (gas y aceite) asociados a lutitas (gas shale o shale oil) se refiere a hidrocarburos encontrados en este tipo de roca, de grano muy fino y rico en materia orgánica. Una estricta definición de lutita es, cualquier roca laminada, fisible, dura (consolidada) con un porcentaje mayor al 67% de material de tamaño arcilla (<0,002 mm) o limo (0,002 – 0,006 mm).

Las lutitas son depositadas en ambientes de baja energía donde las partículas de arcilla o limo se encuentran en suspensión. Otra característica de las lutitas son las laminaciones (<1 mm), típicamente paralelas a la estratificación. Estas

³⁰ KANG, Seungmo, SHINN, Young, AKKUTLU, Yucel. Gas Storage Capacity of Iljik and Hasandong Shales in Gyongsang Basin, South Korea. En Unconventional Resources Technology Conference (Agosto 25-27, 2014: Denver, CO, USA); p. 1

³¹. Integración geológica de la digitalización y análisis de núcleos. CUENCA VALLE MEDIO DEL MAGDALENA. AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. (2012); p. 22

laminaciones, que se deben a la orientación paralela preferencial de los minerales de arcilla, se desarrollan durante la compactación y frecuentemente hacen la roca fisible. Si la roca tiene granos de tamaño arcilla o limo, pero no presenta laminaciones no se clasifica como lutita, sino como arcillolita o limolita.

En cuanto al color, los shales presentan un tono que va de gris a negro dependiendo de su contenido de materia orgánica. Muchas veces, entre más oscuro sea el shale, mayor es su contenido de materia orgánica.³²

La exploración y explotación de este tipo de yacimientos ha creado un boom desde que los métodos de fracturamiento hidráulico fueron aplicados en shales alrededor de los años 90s.³³ A pesar de su importancia comercial, la explotación de este tipo de recursos trae consigo desafíos tecnológicos. La productividad de estos pozos de gas está influenciada principalmente por la baja permeabilidad de la formación. La porosidad y la permeabilidad absoluta de las matrices son significativamente menores a las de un yacimiento de gas convencional, teniendo valores típicamente en el rango de milidarcy en las áreas productoras. Debido a las grandes áreas superficiales de las matrices, las formaciones de shale gas que poseen cantidades significativas de materia orgánica, retienen una gran porción del gas natural en estado adsorbido. Este último es un mecanismo físico que juega un rol importante durante la estimación del gas-in-place y en las futuras predicciones del yacimiento por lo que su análisis es de gran importancia.³⁴

También existen desafíos relacionados con los análisis de riesgo y económicos de estos recursos. Se dice que los yacimientos de shale gas requieren un valor mínimo de 2% en su TOC para ser económicamente factibles para inversión.²⁹

³² BELYADI, Hoss, FATHI, Ebrahim, y BELYADI Fatemeh. Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs. First Edition. Gulf Professional Publishing. 2017. p. 8

³³ MONTGOMERY, Scott, et al. Mississippian Barnett Shale, Forth Worth basin, North-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. En AAPG bulletin, Vol. 89, No. 2 (2005); p. 155

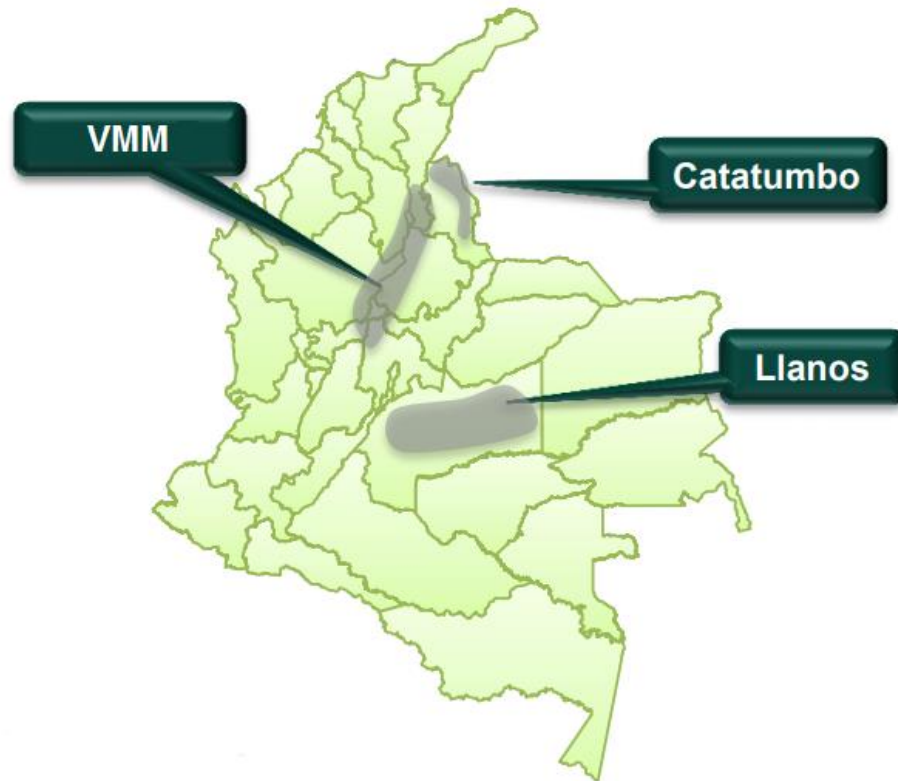
³⁴ FATHI, Ebrahim, AKKUTLU, Yucel. Matrix Heterogeneity Effects on Gas Transport and Adsorption in Coalbed and Shale Gas Reservoirs. En Transport in Porous Media, Vol. 80 (2009); p. 281.

Sin embargo, en los últimos 10 años, el shale gas ha emergido como una fuente alternativa debido a su contribución a las reservas de petróleo y crudo. La Energy Information Administration (EIA) predice que la producción de shale gas para el 2035 crecerá un 49%. Colombia tiene un alto potencial de hidrocarburos en depósitos no convencionales de shale gas, por lo cual se ha convertido en uno de los principales objetivos de la industria petrolera nacional.³⁵

1.3.1. Yacimientos de Shale Gas en Colombia. Los shale plays en Colombia se encuentran principalmente en 3 cuencas: Cuenca del Valle Medio del Magdalena, Cuenca de los Llanos Orientales y Cuenca del Catatumbo. Teniendo en cuenta que las reservas de shale gas en el país son de alrededor de 55 TPC según la EIA (2013), dichos shale plays son de alta relevancia para la industria petrolera en el país.

³⁵ PÉREZ, E., PACHÓN, Z., GÓMEZ, J., y MARIN, M. Integrated Methodology for Laboratory Evaluation of Shale Plays Cores. En SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference (Mayo 21-23, 2014: Maracaibo, Venezuela)

Figura 5. Cuencas con potencial de shale gas en Colombia



Tomado y modificado de Investor Presentation. ECOPEPETROL, March, 2014. Disponible en web: http://www.ecopetrol.com.co/documentos/81043_Presentacion_Ecopetrol_IR_Mar_2014_V5.pdf

1.3.1.1. Cuenca del Valle Medio del Magdalena. Esta cuenca cuya extensión es de aproximadamente 33.670 km^2 ($83,2 \times 10^5$ acres) se encuentra ubicada entre las cordilleras central y oriental a 241 kilómetros de Bogotá.

Es una cuenca madura en términos de exploración y producción de hidrocarburos. Su actividad ha sido enfocada principalmente en los yacimientos de hidrocarburos convencionales del Terciario.³⁶

³⁶ GALVIS-PORTILLA, H., et al. 2014. Regional Sequence Stratigraphy of the Upper Cretaceous La Luna Formation in the Magdalena Valley Basin, Colombia. En Unconventional Resources Technology Conference (Agosto 25-27, 2014: Denver, CO, USA); p. 2

En cuanto a sus formaciones, la más llamativa en el ámbito de los yacimientos de roca generadora, es La Luna, cuyas reservas son de 18 TPC de gas (EIA 2013). Esta formación es equivalente en tiempo a Niobrara Shale en Estados Unidos y comprende de 3 partes: Salada, Pujamana y Galembó. La parte más rica de materia orgánica es la Salada, cuyo espesor de 150 m presenta un TOC entre 3 y 12% y consiste en lutitas calcáreas, duras, negras y finamente estratificadas y laminadas (40% CaCO₂) junto con delgadas capas de caliza de grano fino negro. La sección con el menor TOC es Pujamana la cual consiste en shale calcáreo (43% CaCO₂) gris a negro, escasamente estratificado. La sección Galembó por su parte posee un TOC entre 1-4% y consiste igualmente en shale calcáreo negro.

El shale de la formación La Luna es rico en materia orgánica, teniendo un TOC promedio de 5%, y principalmente kerógeno tipo II.

Las formaciones inferiores Tablazo/Rosablanca poseen un espesor de aproximadamente 146,3 - 280,4 m (480 - 920 ft) y contiene un TOC alto de 2 - 8% el cual se encuentra entre las ventanas de crudo y gas húmedo (Ro 0,6% - 1,2%).³⁷

La formación Tablazo comprende de shales arcillosos a calcáreos, compuestos por un aproximado de 20% arcilla, 25% silicatos y 50% carbonatos. Esta formación contiene material lípido correspondiente a kerógeno tipo II.³⁸

1.3.1.2. Cuenca Llanos. Es una de las cuencas sedimentarias más prolíferas y grandes en Colombia. Está localizada en el este de Colombia, entre la Cordillera oriental y el Escudo Guayanés, con una extensión de aproximadamente 200.000 km². Durante el Cretáceo temprano, la cuenca de los Llanos estuvo dominada por

³⁷ Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Northern South America. US Energy Information Administration. (Septiembre, 2015) p. 4

³⁸ JIMÉNEZ, Miguel, ROJAS, Cesar, y VALDERRAMA, Yahir. Initial Analysis of Hydrocarbon Potential in the Tablazo Formation; Center and Northern Areas of Middle Magdalena Valley,-MMV-Colombia. En Unconventional Resources Technology Conference (Julio 20-22, 2015: San Antonio, TX, USA); p. 2

una sedimentación marina la cual dio origen a una excelente roca generadora, la cual hace referencia a la formación Gachetá.³⁹ Esta formación es equivalente en tiempo a la formación La Luna en la cuenca del Valle Medio del Magdalena y es la principal de la cuenca.

Su espesor va de 46 a 91m (aproximadamente 150-300 ft) con un promedio de 64m netos (210 ft), cuenta con un TOC que va de 1% a 3% y consiste principalmente en kerógeno tipo II y III. La madurez térmica de Gachetá comprende de las ventanas de crudo a gas húmedo, con una reflectancia a la vitrinita entre 0,3% a 1,1%. El gradiente de presión de esta formación es de 0,5 psi/ft. En cuanto a su profundidad esta cuenca alcanza profundidades de hasta 4.572 km (15.000 ft) a lo largo de su límite al oeste, mientras que al este presenta profundidades de tan solo 610 m (aproximadamente 2.000 ft). En cuanto a la formación Gachetá, esta presenta profundidades desde 366 a 914 m (1.200-3.000 ft).⁴⁰ La formación Gachetá se encuentra debajo de la formación Carbonera y consiste en una secuencia de shales oscuros con intercalaciones de arenas finas.⁴¹

La cuenca posee unas reservas técnicamente recuperables de shale gas de 2 TPC.³⁴

1.3.1.3. Catatumbo. Esta cuenca contiene secuencias de shale cretáceos, ricos en materia orgánica de depositación marina. La formación La Luna en esta cuenca ha sido identificada como potencial fuente de hidrocarburos no convencionales a profundidades desde 1.237m a 2.533m (4.057- 8.310 ft). Las

³⁹ VAYSSAIRE, André, ABDALLAH, Hussein, HERMOZA, Wilber, y FIGARI, Eduardo. Regional Study and Petroleum System Modeling of the Eastern Llanos Basin. En AAPG International Conference & Exhibition (Septiembre 8-11, 2013: Cartagena, Colombia) p. 4

⁴⁰ GOMEZ, M., REBAY, G., ROBLES, F., y HURTADO, M. Predictability, Distribution, and Characteristics of the Unconventional Resources in Latin America. En SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering (Noviembre 18, 2015: Quito, Ecuador); p. 8

⁴¹ PICO, Antonio, et al. Practical Analysis of Strike-Slip Faults Using Multi Attributes 3D Seismic Data: A Case Study in Eastern Colombia. En SEG International Exposition and 84th Annual Meeting (Octubre 26-31, 2013: Denver, CO, USA) p. 2

rocas de dicha formación presentan una gama de colores negros y grises y una estructura laminada con un espesor promedio de 61 m (200 ft). Posee un alto TOC (8,1%) con kerógeno tipo II principalmente. En cuanto a la madurez térmica, la reflectancia a la vitrinita se encuentra entre 0,6 a 2% Ro.⁴²

⁴² GOMEZ, M., REBAY, G., ROBLES, F., y HURTADO, M. Op. Cit., p. 8

2. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE LA ADSORCIÓN

2.1. DEFINICIONES GENERALES Y TERMINOLOGÍA

2.1.1. Adsorción. La adsorción es un fenómeno general que ocurre cuando las moléculas de un fluido (gas o líquido), que están en contacto con un sólido poroso, se unen a la superficie de dicho sólido provocando así un aumento en la concentración del fluido en las proximidades del mismo. Este fenómeno de superficie en principio puede ocurrir a cualquier presión y temperatura.⁴³ El sólido sobre el que se produce la adsorción se denomina adsorbente y el fluido que se adsorbe se conoce como el adsorbato.⁴⁴ La adsorción se expresa así como un proceso de llenado de poros, cuyo factor de control son los volúmenes de poro.⁴⁵ Este proceso no debe confundirse con el fenómeno de absorción, donde las moléculas de gases o líquidos se disuelven en otro líquido o material sólido.

2.1.2. Tipos de adsorción. La adsorción es provocada por las interacciones entre el sólido y las moléculas del fluido. Hay dos tipos de fuerzas involucradas, las cuales dan lugar a la adsorción física (fisorción) o química (quimisorción). Las fuerzas de fisorción son las responsables de la condensación de los vapores y las desviaciones del comportamiento del gas ideal, mientras que las interacciones de quimisorción son esencialmente las responsables de la formación de compuestos

⁴³ KELLER, Jurgén., STAUDT, Reiner. GAS ADSORPTION EQUILIBRIA Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer US. Boston. 2005. p. 18

⁴⁴ ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 3

⁴⁵ MOUAHID, Adil. MEASURE DES EFFETS D'ADSORPTION DANS DES FLUIDES CONFINES SOUS DES CONDITIONS ELEVEES DE PRESSION ET DE LA TEMPERATURE. Pau, 2017. Trabajo de grado (Doctor). l'Université de Pau et des Pays de l'Audor. p. 6

químicos, es decir, las fuerzas intermoleculares presentes conllevan a la formación de dichos enlaces químicos.^{46, 47}

2.1.2.1. Fisorción. La adsorción física, o fisorción, no implica ninguna reacción química entre el adsorbente y la sustancia adsorbida. Es un proceso exotérmico y ocurre sin generar modificaciones en la estructura molecular, es decir, las moléculas mantienen su identidad, lo cual permite que el proceso sea reversible: las moléculas adsorbidas pueden desorberse y regresar a la fase fluida en su forma original. Las fuerzas de los enlaces que se generan en la fisorción son las de Van der Waals y las electrostáticas. Dichas fuerzas son débiles por lo cual pueden romperse fácilmente, dando así lugar a la posibilidad de que el proceso sea reversible. El rango de la energía involucrada generalmente no es mucho mayor que la energía de condensación del adsorbente y varía entre 5 y 40 KJmol⁻¹. En la fisorción, la adsorción puede variar desde unas pocas moléculas atrapadas en la superficie (hasta completar una monocapa) hasta varias capas que pueden formar una fase líquida.⁴⁸

2.1.2.2. Quimisorción. La adsorción química, o quimisorción, implica reacciones que generan la formación de enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente. La energía de activación siempre es necesaria en la quimisorción y, a baja temperatura, el sistema no tiene suficiente energía térmica para alcanzar el equilibrio termodinámico. La energía de enlace es más intensa que en la fisorción y el proceso es irreversible, es decir las moléculas pierden su identidad y no pueden recuperarla. La energía es del mismo orden de magnitud que el intercambio de energía obtenido durante una reacción química, por

⁴⁶ ROUQUEROL, Françoise, et al. Op. cit., p.3

⁴⁷ THOMMES, Matthias, KANEKO, Katsumi, NEIMARK, Alexander, OLIVIER, James, RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco, ROUQUEROL, Jean y SWING, Kenneth. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). En Pure and Applied Chemistry. (2015) ; p.1053

⁴⁸ MOUAHID, Adil. Op, cit., p.7

lo que varía entre 40 y 800 KJmol⁻¹. La adsorción es necesariamente en forma de monocapa.⁴⁹

2.1.3. Isotermas de adsorción. Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido y la presión del gas o concentración de equilibrio a temperatura constante. Algunas veces las curvas de adsorción y desorción difieren en su trayectoria y a este fenómeno se le conoce como histéresis.⁵⁰

Las isotermas de adsorción permiten caracterizar un adsorbente dado, lo cual posibilita entre otras cosas, conocer sus características estructurales, incluida la porosidad y el área superficial específica. La cantidad adsorbida se puede expresar en moles por gramo de sólido adsorbente y se determina experimentalmente. Su evolución en función de la presión varía según la naturaleza del sólido adsorbente, por lo que las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos según la clasificación IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).⁵¹ En la **Figura 6** se presenta la clasificación de los tipos principales de isotermas. Existen otros tipos de isotermas, las cuales son la combinación de dos o más de las isotermas principales, estas se denominan “compuestas”⁵²

⁴⁹ Ibid., p. 7.

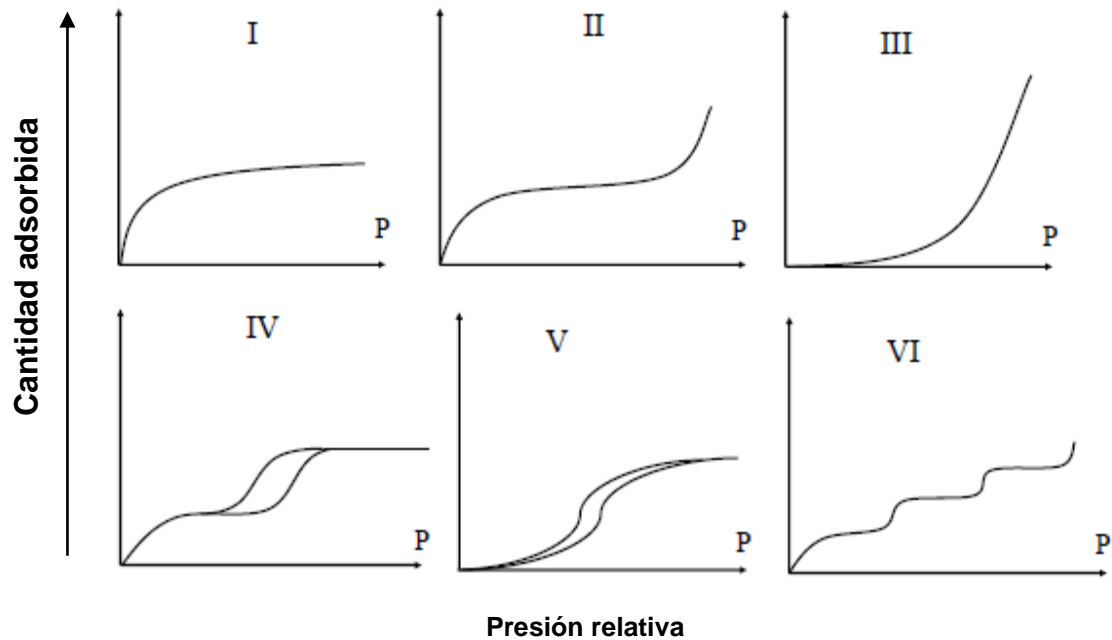
⁵⁰ ROUQUEROL, Françoise., et al. Op. cit., p. 20

⁵¹ MOUAHID, Adil. Op. cit., p. 12

⁵² ROUQUEROL, Françoise., et al. Op. cit., p. 12

2.1.4. Tipos de isothermas de adsorción.

Figura 6. Tipos de Isothermas de adsorción.



Tomado y modificado de SANGWICHEN, Chayanoot., ARANOVICH, G., y DONOHUE, Marc. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. En *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 206. (2002) p. 314.

- La isoterma tipo I es reversible y cóncava al eje de presión. Se conoce como la isoterma de adsorción de Langmuir.⁵³ Generalmente se usa para describir la adsorción en adsorbentes microporosos. La cantidad adsorbida aumenta bastante rápido a bajas presiones y luego alcanza una meseta. La pequeña diferencia de presión relativa requerida para obtener la meseta indica una baja diversidad en el tamaño de poro y la aparición de una meseta casi horizontal indica un área superficial externa muy pequeña.

⁵³ BRUNAUER, Stephen, DEMING, Lola., DEMING, Edwards., y TELLER, Edward. Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. En *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 62, No. 7. (1940); p. 1723

- La isoterma tipo II es cóncava al eje de presión, luego casi lineal y finalmente convexa. Esta isoterma indica un cambio gradual en el espesor de la capa adsorbida, luego, se puede observar una transición continua desde la adsorción de monocapa a la adsorción multicapa. Se obtienen con adsorbentes no porosos o macroporosos, los cuales permiten una adsorción multimolecular a altas presiones y poseen una fuerte interacción con el adsorbato.⁵⁴
- La isoterma de tipo III es convexa al eje de presión en todo el rango. Describe la adsorción en adsorbentes no porosos o macroporosos que poseen interacciones débiles con el adsorbato.⁵⁵ Este tipo de isoterma no es muy común.
- La isoterma tipo IV, cuya región inicial está estrechamente relacionada con la isoterma tipo II, se estabiliza a presiones altas con una meseta de saturación característica, aunque esta puede ser corta y reducida a un punto de inflexión. Se obtiene con adsorbentes mesoporosos y representa una isoterma de adsorción con histéresis, al igual que la isoterma tipo V.⁵⁶
- La isoterma tipo V es inicialmente convexa y se estabiliza a presiones relativas altas. Es rara y posee interacciones débiles entre adsorbente-adsorbato. Una isoterma de este tipo generalmente muestra un ciclo de histéresis que está asociado con el llenado y vaciado del poro.

⁵⁴ DONOHUE, Marc., y ARANOVICH, Gregory. 1. Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. En *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 76 (1998);p 138.

⁵⁵ SANGWICHEN, Chayanoot, ARANOVICH, Gregory, y DONOHUE, Marc. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. En *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 206 (2002) p. 314

⁵⁶ ARANOVICH, Gregory., y DONOHUE, Marc. 1997. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. En *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 200, No.2 (1997); p. 274

- La isoterma tipo VI es una isoterma escalonada o paso a paso, por lo que ilustra que las isotermas de adsorción pueden tener uno o más pasos.⁵⁷ Al igual que el tipo IV, es poco frecuente y es característica de la adsorción en una superficie uniforme. La definición de los pasos depende del sistema adsorbato-adsorbente y de la temperatura.

2.1.5. Termodinámica de adsorción en la interfaz gas-sólido. El objetivo de esta sección es simplemente introducir las cantidades termodinámicas involucradas en la interpretación de la isoterma de adsorción, las cuales se obtienen mediante los métodos experimentales que se van a describir en la sección 2.4. Siguiendo el trabajo de Rouquerol et al. (2014), se adoptaron las siguientes convenciones y suposiciones:

- (a) El caso de un solo gas adsorbido en un adsorbente sólido.
- (b) El adsorbente se supone inerte.
- (c) Mediante el uso de "superficie divisoria de Gibbs" (GDS), se definen las propiedades de la superficie de exceso asociadas.

2.1.5.1. Adsorción de gas hasta 14,7 psi. Se parte del hecho que no se cuenta con ninguna información sobre la estructura de la capa adsorbida y que la concentración local $c = dn/dV$ disminuye progresivamente con z (z es la distancia desde la superficie del adsorbente); en $z=t$ (t , espesor de la capa adsorbida) la concentración de gas alcanza un valor constante, c^g . Esta variación hipotética de la concentración local se puede observar en la **Figura 7** en donde también se identifican tres zonas (I, II, III).

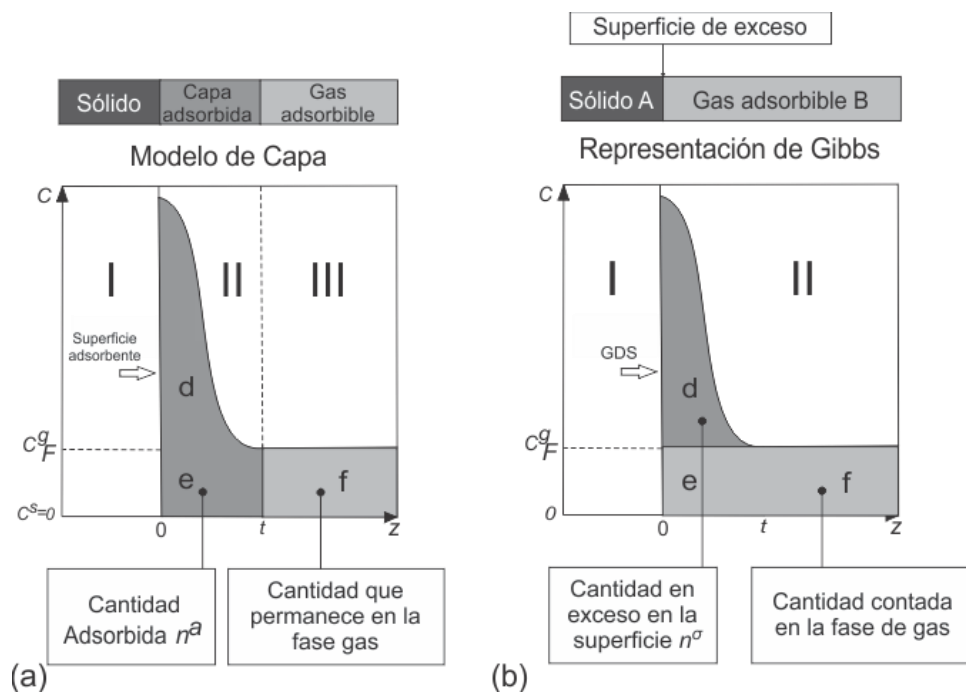
La zona I está ocupada únicamente por el adsorbente, es decir que no hay penetración del gas en el sólido (es decir, no hay adsorción) por lo tanto, la concentración de adsorción en el sólido es cero ($C^S = 0$).

⁵⁷ SANGWICHIAN, Chayanoot, ARANOVICH, Gregory., y DONOHUE, Marc. Op. cit., p. 314

La zona II es la “capa adsorbida”, es una región intermedia que se encuentra entre $z=0$ y $z=t$. Aquí la concentración local, c , es más alta que la concentración de gas, c^g , en la zona III y depende de z .

La zona III representa el gas no adsorbido, está ubicada en $z>t$, y el gas adsorbido está a una distancia suficiente de la superficie sólida por lo cual tiene una concentración uniforme, c^g . En esta zona, la concentración solo depende de la presión y temperatura de equilibrio.

Figura 7. El modelo de capa y la representación de Gibbs de la cantidad de exceso



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise., et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 27

De acuerdo con la figura anterior, el volumen de la capa adsorbida, V^a , se puede expresar por medio de la siguiente expresión:

$$V^a = At \tag{2.1}$$

Donde A es el área interfacial y t , el espesor.

La cantidad adsorbida, n^a , de sustancia en la capa adsorbida, que corresponde al área $(d + e)$ en la **Figura 7(a)** es:

$$n^a = \int_0^{V^a} c \, dV = A \int_0^t c \, dz \quad (2.2)$$

La cantidad total de la sustancia adsorbible en el sistema total, n , es la suma de la cantidad adsorbida, n^a , y la cantidad que permanece en la fase gaseosa, $c^g V^g$, por lo tanto n^a es:

$$n^a = n - c^g V^g \quad (2.3)$$

Donde V^g es el volumen ocupado por el gas en la concentración c^g .

Para tener el valor exacto de n^a , es necesario conocer los valores de V^g o la variación de c con z , lo cual es muy difícil. Por esta razón, Gibbs propuso un enfoque alternativo; haciendo uso del concepto de "superficie de exceso" para cuantificar la cantidad adsorbida.

La Figura 7(b) muestra un sistema de referencia, que está dividido en dos zonas por una superficie imaginaria llamada GDS (Gibbs Dividing Surface) ubicada cerca de la superficie del adsorbente. Este sistema tiene el mismo volumen total que el real, de modo que:

$$V = V^{s,o} + V^{g,o} = V^s + V^a + V^g \quad (2.4)$$

Donde $V^{s,o}$ y $V^{g,o}$ son los volúmenes de la zona I y la zona II respectivamente, (Figura 7.b).

En este sistema, n^σ , es la cantidad de exceso, (área d en la **Figura 7** (b)), que se puede expresar como:

$$n^\sigma = n - c^g V^{g,o} \quad (2.5)$$

Donde n es la cantidad total del adsorbente (áreas d + e + f) y $c^g V^{g,o}$ es la cantidad que estaría presente en el volumen $V^{g,o}$ si la concentración de equilibrio final, c^g , fuera constante hasta el GDS (áreas e + f).

Para mayor comodidad, GDS se encuentra en la superficie accesible para el adsorbente utilizado, de modo que $V^{g,o} \approx V^a + V^g$, por lo tanto:

$$n^\sigma = n - c^g (V^a + V^g) \quad (2.6)$$

Para obtener n^a , se puede combinar las ecuaciones (2.3) y (2.6)

$$n^a = n^\sigma + c^g V^a \quad (2.7)$$

A presiones de hasta 1 bar, la cantidad de $c^g V^a$ es insignificante en comparación con n^σ , así que $n^a \approx n^\sigma$. Sin embargo a presiones más altas estas cantidades son diferentes.⁵⁸

2.1.5.2. Adsorción de gas por encima de 14,7 psi. El proceso de adsorción es más eficiente a temperaturas mucho más bajas que la temperatura ambiente, de hecho cuando se incrementa la temperatura la cantidad adsorbida decrece.⁵⁹ Sin embargo, trabajar a dichas temperaturas es más costoso. Por esta razón se prefiere realizar la adsorción a temperaturas altas ($T > T_{amb}$) y para compensar la falta de

⁵⁸ ORTIZ CANCINO, Olga Patricia. Op. cit., p. 42

⁵⁹ SHARMA, B. 2010. Objective Question Bank in Chemistry. KRISHNA Prakashan Media Ltd. 2010. India. P. 341

eficiencia en estas temperaturas es normal usar presiones más altas, generalmente entre el rango de 5-50 bares (73-725 psi) e incluso superiores. En estas condiciones, la concentración del adsorbible en la fase gaseosa no es despreciable en comparación con su concentración en la fase adsorbida.

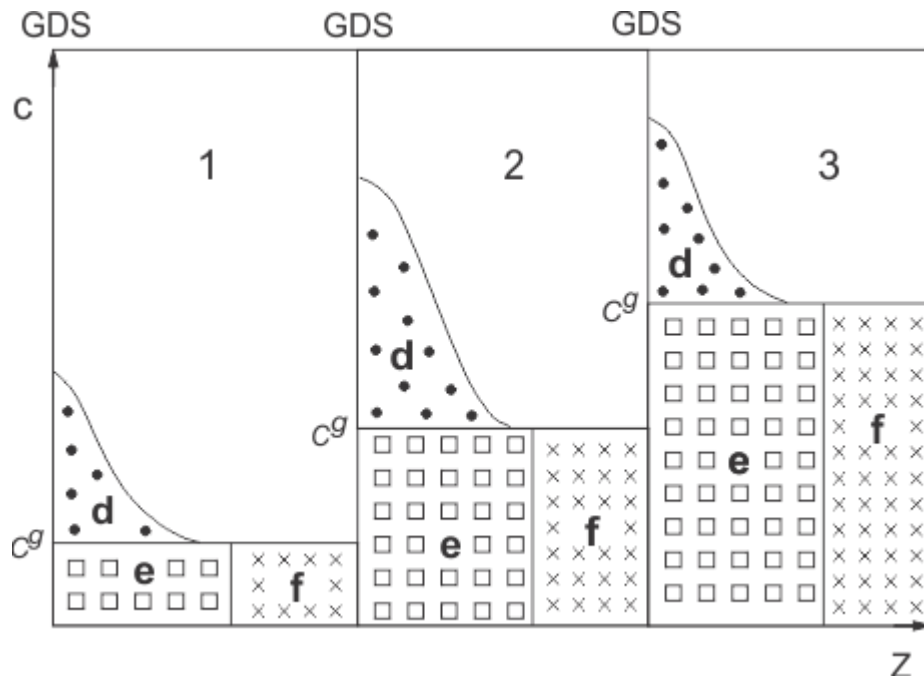
En la **Figura 8** se observa el efecto de la cantidad adsorbida en exceso, en la gráfica hay tres perfiles de concentraciones a diferentes presiones ($p_3 > p_2 > p_1$). A presiones más altas, la cantidad total adsorbida (área d + e) aumenta, pero la cantidad en exceso (área d) primero aumenta y luego disminuye. La principal importancia de esta cantidad en exceso es que evita cualquier incertidumbre e hipótesis experimental (por ejemplo, con respecto al volumen V^g de la fase gaseosa). Para comprender e interpretar los datos experimentales, es necesario evaluar la cantidad real adsorbida y el espacio ocupado por la fase adsorbida. Para obtener la cantidad adsorbida es necesario conocer el volumen que contiene la capa adsorbida V^a ; algunas veces V^a es igual al volumen microporoso. Este valor puede evaluarse a partir de una isoterma de adsorción estándar de N_2 a 77 K. Con V^a y V^s (obtenidos por datos experimentales o por evaluación teórica) es posible tener V^g a partir de la siguiente ecuación:

$$V = V^{s,o} + V^{g,o} = V^s + V^a + V^g \quad (2.8)$$

Luego, con la ecuación siguiente, se determina la cantidad adsorbida:

$$n^a = n - c^g V^g \quad (2.9)$$

Figura 8. Efecto de una máxima superficie en exceso (Rouquerol et al., 2014)



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise., et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 32

3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En este capítulo se presentan los principales procedimientos experimentales para la determinación de las isotermas de adsorción de gas y las energías de adsorción. Estas mediciones proporcionan los datos esenciales de fisorción. Es importante reservar la expresión "isoterma de adsorción" para la relación entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio, enfatizando así su carácter básico.

Las mediciones de adsorción de gas no son difíciles de lograr, especialmente con los numerosos instrumentos automatizados disponibles actualmente en el mercado, siempre y cuando se tenga cuidado en su elección y en la selección o diseño del procedimiento operativo completo, el cual comienza con la desgasificación del adsorbente. Antes de realizar cualquier medición, es útil plantear las siguientes preguntas: ¿Cuál es el propósito del trabajo? ¿Qué técnica es la más adecuada para el sistema gas-sólido que se tiene? ¿Cuáles son las condiciones requeridas (es decir, la temperatura y el rango de presión)? y ¿Qué procedimiento operativo se debe seguir para obtener los datos con la precisión deseada y la consistencia termodinámica?

La elección de la técnica y de las condiciones experimentales (que a menudo influyen directamente en la duración del experimento) dependerá de si las mediciones se usarán para la determinación rutinaria del área superficial y tamaño de poro, para una investigación fundamental, o para la adquisición de datos de ingeniería.

Las tres cantidades físicas que pueden utilizarse para determinar una isoterma de adsorción de gas son la presión, la masa y el flujo de gas. Sea cual sea la cantidad física seleccionada para determinar la cantidad adsorbida, se debe seleccionar uno de los dos procedimientos experimentales: el discontinuo (punto por punto) o el continuo (registro continuo de la isoterma de adsorción).

Para evaluar la energía de adsorción, también es necesario determinar un flujo de calor o un cambio de temperatura. Otro tema crucial que a menudo se omite es la desgasificación del adsorbente.

3.1. MÉTODO MANOMÉTRICO

También llamado volumétrico, es el método más antiguo utilizado para investigar la adsorción de gases en sólidos.⁶⁰ Es empleado para determinar las capacidades de adsorción, y se basa en el principio de balance de masa.⁶¹ Esta técnica proporciona una medición indirecta de la cantidad de gas adsorbida.⁶² La cantidad de gas se mide monitoreando la caída de presión de un volumen conocido y fijo que contiene la muestra adsorbente. Este método se conoce a veces como el método Sieverts. El dispositivo de medición consta de una celda de referencia (RC) y una celda de muestra (SC) con volúmenes calibrados, equipado con un registrador de presión de alta precisión. Todo el sistema se debe mantener a condiciones de temperatura constante.⁶³

Un esquema general de este método se muestra en la **Figura 9**:

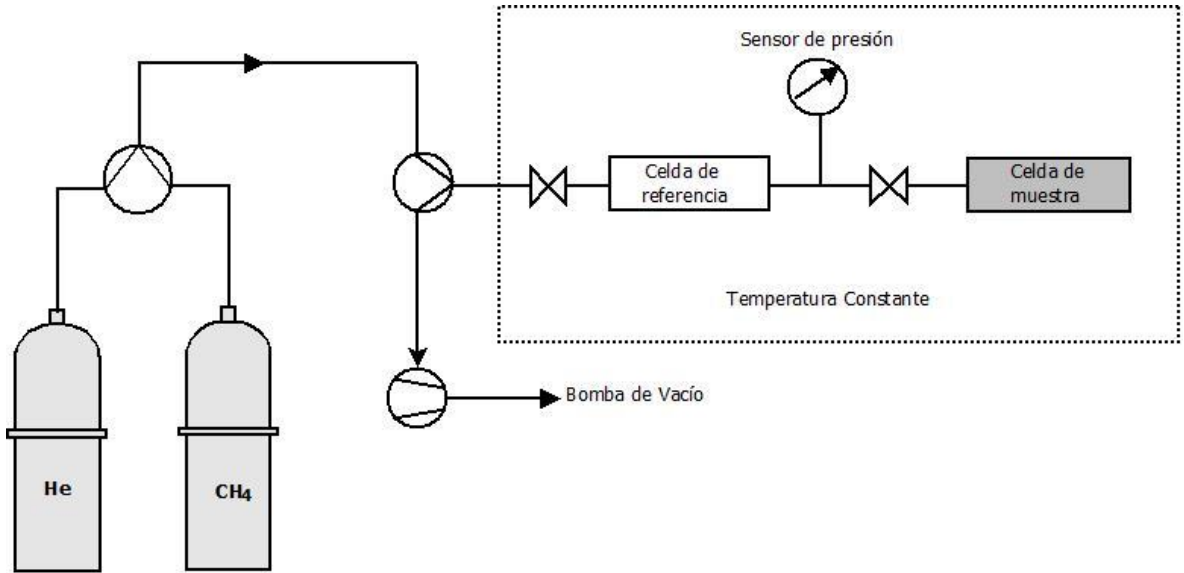
⁶⁰ KELLER, Jurgen, STAUDT, Reiner. Op. cit., p. 79

⁶¹ KHOSROKHAVAR, Roozbeh., WOLF, Karl-Heinz, BRUINING, Hans. Sorption of CH₄ and CO₂ on a carboniferous shale from Belgium using a manometric setup. En International Journal of Coal Geology, Vol. 128 (2004) p. 154

⁶² BELMABKHOUT, Youseff., FRERE. Marc, y DE WEIRELD, Guy. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. En Measurement Science and Technology, Vol. 15, No. 5 (2004)

⁶³ ROUQUEROL, Françoise., et al. Op. cit., p. 17

Figura 9. Esquema general del Método manométrico



Tomado y modificado de ORTIZ CANCINO, Olga Patricia. Etude Expérimentale de l'adsorption Du Méthane Dans des Gaz de Schiste Colombiens et de la Séparation Méthane/Dioxyde Carbone. Pau, 2018. Trabajo de grado (Doctor). L'Université de Pau et des Pays de l'Adour. p. 86

La medición se realiza mediante la transferencia sucesiva de gas a través de la celda de referencia hacia la celda de muestra (SC) que contiene la muestra adsorbente.⁶⁴ La masa adsorbida se calcula como la diferencia entre la masa total transferida (m_{total}) y la masa de gas no adsorbida:

$$m_{adsorbida}(p, T) = m_{total}(p, T) - m_{no\ adsorbida}(p, T) \quad (3.1)$$

$$m_{adsorbida}(p, T) = m_{total}(p, T) - \rho_g(p, T)V_{vacío}^{He,0} \quad (3.2)$$

⁶⁴ GASPARIK, Matus, et al. First International Inter-Laboratory Comparison of High-Pressure CH₄, CO₂ and C₂H₆ Sorption Isotherms on Carbonaceous Shales. En International Journal of Coal Geology. Vol. 132(2014); p. 133

Para obtener la cantidad de gas adsorbida se requiere, además de la presión de equilibrio, la determinación del volumen vacío ($V_{vacío}^{He,0}$) con exclusión del volumen de muestra. La medición del volumen vacío se basa en una introducción escalonada de Helio en la celda de referencia y posteriormente se permite que el Helio se expanda en la celda de muestra. Luego de esto, usando junto con la presión antes y después de la expansión la ecuación de estado para el Helio (McCarty y Arp, 1990)⁶⁵, se puede determinar el volumen vacío, ya que la adsorción de Helio en la muestra se considera insignificante.⁶⁶

Por razones prácticas e históricas el método manométrico se divide en dos tipos dependiendo del rango de presión de operación, uno es el método hasta la presión atmosférica y el otro es el método a una presión por encima de esta.

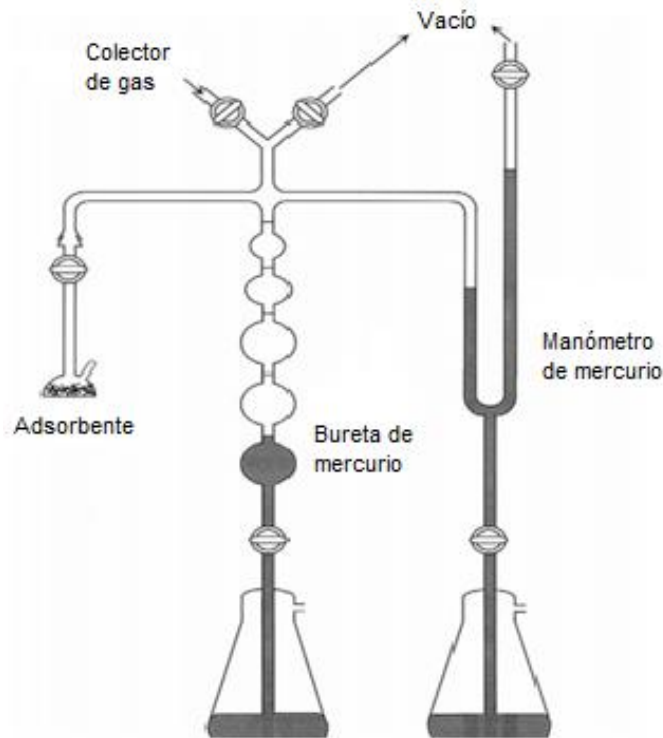
3.1.1. Hasta la presión atmosférica. El rango de presión de hasta 1 bar (14,7 psi) es en el cual se estudió por primera vez la adsorción de gas y también donde se realizan la mayoría de las caracterizaciones por adsorción (especialmente para la determinación del área superficial y la distribución del tamaño de poro) incluso hoy en día.

3.1.1.1. Método Volumétrico. Este método se remonta al momento en que las mediciones de adsorción se realizaban con una bureta de mercurio y un manómetro como se observa en la **Figura 10**. Esta técnica a menudo se conoce con el nombre de "método de BET" ya que fue desarrollada por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller. Sin embargo, en la actualidad las buretas de mercurio ya no se utilizan y, por lo tanto, resulta inapropiado referirse a un procedimiento volumétrico cuando la cantidad adsorbida se evalúa únicamente por el cambio de la presión del gas.

⁶⁵ MCCARTY, Robert, ARP, Vicent. A new wide range equation of state for helium. En *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 35(1990) p.1467

⁶⁶ KHOSROKHAVAR, Roozbeh., WOLF, Karl-Heinz, BRUINING, Hans. Op. cit., p. 154

Figura 10. Configuración para la realización del método volumétrico.

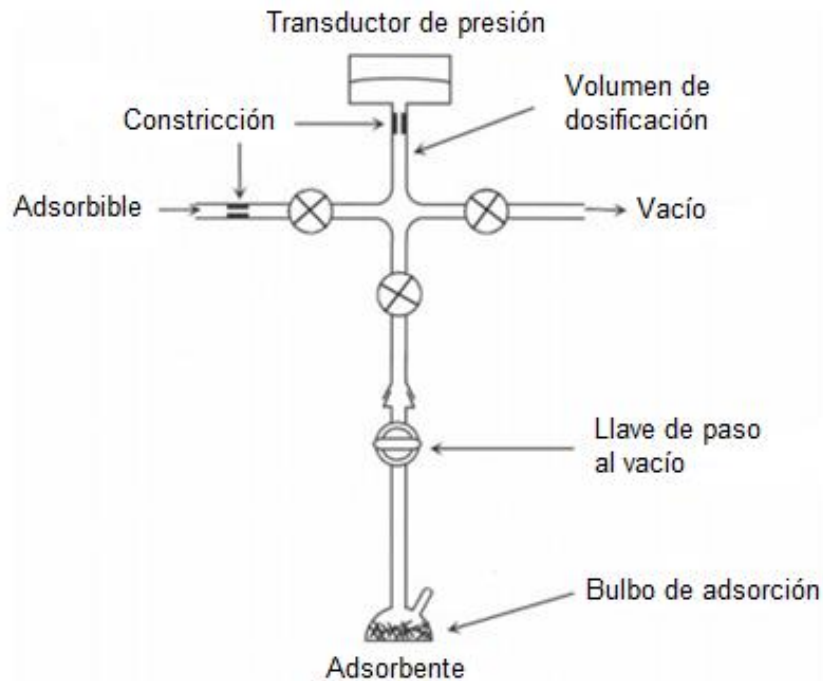


Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise., et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 60

3.1.1.2. Método manométrico de adsorción de gas. Consta de una instalación simple y moderna hecha de acero inoxidable (excepto el bulbo de adsorción y su llave de paso, que a menudo están hechos de vidrio) con tres válvulas y un transductor de presión como se muestra en la **Figura 11**.

Esta técnica permite la aplicación de un procedimiento discontinuo (punto por punto). Se mide la presión y la temperatura de cada dosis de gas antes de que se permita su ingreso al bulbo de adsorción. Después de que se establece el equilibrio de adsorción, la cantidad adsorbida se calcula a partir del cambio de presión y de la aplicación de una ecuación de estado.

Figura 11. Equipo manométrico básico de adsorción de gas.



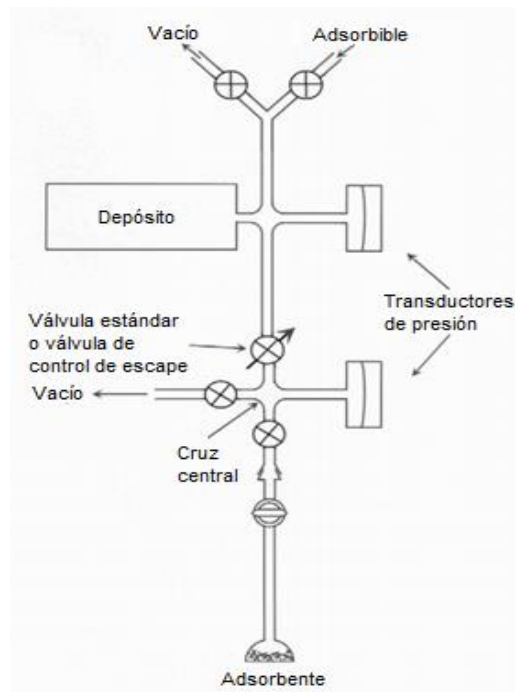
Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise., et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 61

La configuración de este método es relativamente fácil de construir en el laboratorio, la mayoría de los instrumentos comerciales de adsorción de gas no están lejos de este diseño simple, ya que su simplicidad hace que su construcción, hermeticidad y mantenimiento sean más fáciles y económicos a la vez.

3.1.1.3. Método manométrico de Adsorción de Gas con Almacenamiento y Medición de Gas Intermedios. La configuración anterior tiene un inconveniente que se genera a partir de la suma de los errores cometidos en la determinación de la cantidad independiente de cada dosis adsorbida. Cuanto mayor sea el número de puntos experimentales, mayor será el error final. Tal error se detecta fácilmente, por ejemplo, en el caso de una isoterma completa de adsorción-desorción la cual muestra una histéresis. La precisión de los equipos comerciales más modernos suele abordar este problema. Ahora, en configuraciones específicas, especialmente

las hechas en laboratorio, donde otras restricciones limitan la precisión con la que se determina cada dosis, una solución podría ser la configuración mostrada en la **Figura 12**.

Figura 12. Configuración para la adsorción de gas con un depósito y dos medidores de presión.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 62

Como se muestra en la **Figura 12**, la configuración presenta los mismos elementos que en la **Figura 11** y simplemente requiere que se agregue un depósito y su correspondiente transductor de presión. Uno de los transductores de presión se usa para determinar la cantidad de adsorción restante en el depósito, cuyo volumen se calibró previamente, mientras que el otro transductor se usa para determinar la presión de equilibrio de adsorción y también la cantidad de gas no adsorbido en la cruz central y en el bulbo de adsorción. Esta disposición proporciona una medición

integral de la cantidad adsorbida y evita la adición de errores sucesivos resultantes de un dispositivo de dosificación.

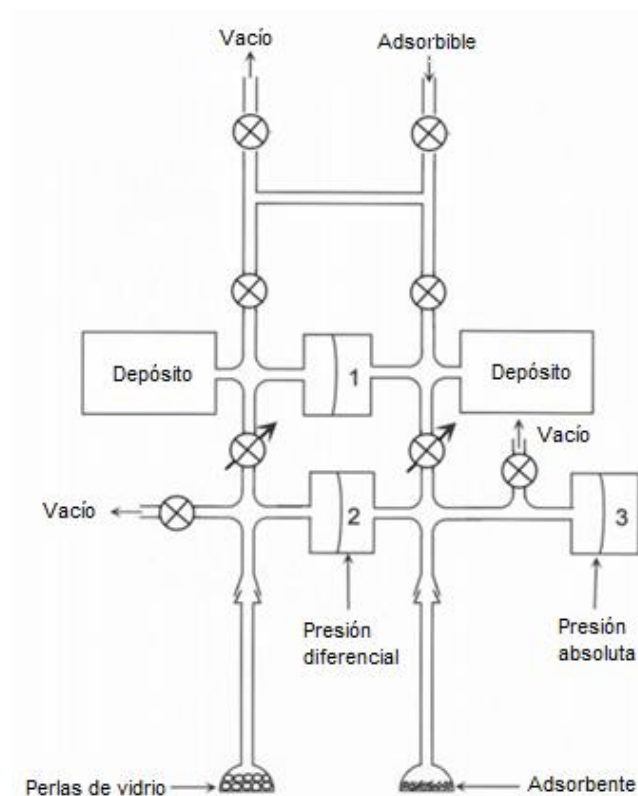
3.1.1.4. Método Manométrico diferencial de adsorción de gas. Esta técnica hace uso de dos bulbos similares (uno con el adsorbente, el otro con perlas de vidrio para igualar el volumen muerto del bulbo anterior). En las dos formas que se comercializaron en el pasado, la cantidad adsorbida se derivó directamente de la diferencia de presión entre los dos bulbos. Esta diferencia de presión se midió:

- Solo una vez, después de alimentar los dos bulbos con la misma cantidad de adsorbente a temperatura ambiente, y luego sumergirlas en nitrógeno líquido para realizar la adsorción en el lado de la muestra, que proporciona un punto único de la isoterma de adsorción (Haul y Dümbgen, 1960, 1963) suficiente para una determinación rápida del área superficial.
- De forma continua, ya que el adsorbente alimenta los dos bulbos a través de dos capilares idénticos, a un flujo lento y casi constante. A medida que avanza la adsorción, la diferencia de presión entre los dos bulbos aumenta y proporciona una determinación continua de la cantidad adsorbida (Schlosser, 1959).

En la **Figura 13** se muestra una forma moderna y más sofisticada de este método. Esta combina las mejores características de las dos antiguas configuraciones recién mencionadas y hace uso del procedimiento continuo. El ensamblaje diferencial permite eliminar la corrección del volumen muerto, siempre que el volumen muerto del lado de referencia esté ajustado adecuadamente y sea igual al del lado adsorbente por medio del uso perlas de vidrio, lo que requiere conocer el volumen específico del adsorbente (y también, por supuesto, el de las perlas). El transductor diferencial de presión 1, ubicado entre los dos depósitos, proporciona directamente en cualquier momento la diferencia de consumo de gas entre el lado de la muestra y el lado de referencia, con una precisión que es independiente del punto alcanzado

en la isoterma de adsorción. La válvula ubicada sobre el lado de referencia (a la izquierda) se usa para proporcionar un flujo de gas continuo y estable hacia el bulbo de referencia. El transductor diferencial de presión 2 se utiliza para mantener permanentemente idénticas las presiones sobre las perlas y la muestra, gracias a una apertura apropiada de la válvula (a la derecha). El transductor de presión absoluta 3, proporciona la presión cuasi-equilibrada por encima de la muestra y también se utiliza para controlar la apertura de la válvula del lado izquierdo con el fin de obtener un aumento lineal de esa presión en función del tiempo.

Figura 13. Configuración de un Manómetro de adsorción diferencial con doble almacenamiento y tres medidores de presión.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise., et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 64

3.1.2. Por encima de la presión atmosférica. Inicialmente, se idearon algunas configuraciones ingeniosas para permitir el uso de equipos hechos de vidrio, a pesar de las altas presiones que se debían alcanzar. Durante las últimas décadas, se han desarrollado equipos hechos totalmente de acero inoxidable, los cuales son fáciles de construir con conectores de alta presión, tubos y transductores, y esto ha hecho posible volver al mismo diseño básico que se utilizaba para presiones inferiores a 1 bar (14,7 psi). Los accesorios utilizados para alto vacío también se pueden usar hasta para presiones de 150 bar (aproximadamente 2176 psi). La principal diferencia radica en el diámetro interno de la tubería, que, para altas presiones, suele estar en el rango de 2-4 mm para minimizar el volumen de la fase gaseosa. La mayoría de los experimentos de adsorción a "alta presión" no se llevan a cabo por encima de 50 bar (725 psi), debido a que este rango posee más aplicaciones y es más aceptable en la industria. Para presiones de hasta 1500 bar (21756 psi), también se encuentran disponibles en el mercado conexiones especiales y transductores de presión.

Además del valor de la presión, las siguientes características son específicas de los experimentos de adsorción llevados a cabo por encima de la presión atmosférica:

- Es necesario utilizar celdas de muestra metálicas, las cuales son menos convenientes para limpiar, llenar, observar y someter a desgasificación a alta temperatura que los hechos de sílice o de vidrio.
- Dificultades en la desgasificación de la muestra, debido a la celda de muestra metálica y a la tubería de diámetro pequeño, lo que hace difícil alcanzar un buen vacío en la muestra.
- Necesidad de algunos dispositivos de seguridad contra los riesgos de explosión y también de fugas, en el caso de que se manipulen gases nocivos o peligrosos, como H₂, CO, CH₄ y H₂S.

- Mayor incidencia del volumen vacío o 'espacio muerto' de la muestra sobre la isoterma de adsorción final.

- Finalmente, puede suceder que el fenómeno estudiado sea la sorción (que abarca la adsorción y la absorción) en lugar de la mera adsorción, especialmente en el caso del almacenamiento de H₂ por hidruros.

3.1.3. Ventajas del método manométrico

1. Las mediciones manométricas se reducen a mediciones de presiones y temperaturas en fases gaseosas, si se ha determinado la masa de la muestra de adsorbente a utilizar. Para esto, hoy en día, se encuentran disponibles una variedad de instrumentos de medición de alta precisión que operan en un rango bastante amplio y en parte también en ambientes corrosivos. Por supuesto, estos instrumentos antes de la medición deben calibrarse con cuidado meticuloso que puede ser laborioso e incluso engorroso.
2. Los instrumentos manométricos de adsorción de gas son bastante simples y no requieren sofisticados equipos de alta tecnología. Además, el experimento en sí mismo es simple: apertura de una válvula entre el almacenamiento de gas y la celda de adsorción. Por lo tanto, los instrumentos volumétricos pueden automatizarse fácilmente y ejecutarse sin supervisión permanente durante horas y días. Para lograr esto, se recomienda que cada instrumento esté equipado con su propia computadora personal (PC) para el manejo, almacenamiento y transmisión de datos. Para operación y control basados en pantalla, el programa "Lab View" (Versión 6.1) ha demostrado ser muy útil. Combinado con el programa "PC Anywhere" podría permitir el

funcionamiento remoto del instrumento de medición desde casi cualquier lugar del mundo.⁶⁷

3. La mayor ventaja de esta técnica es la optimización de recursos: para la determinación de una isoterma de adsorción de gas, la cual se hace trazando la cantidad adsorbida versus la presión de equilibrio, se requiere por cualquier otro tipo de método medir por separado y con diferentes dispositivos la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio. La técnica manométrica de adsorción de gas lleva a cabo ambas determinaciones con un solo registrador de presión. Debido a esta simplicidad, esta técnica es la más utilizada y la recomendable para ser implementada en el laboratorio de yacimientos no convencionales de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander.

3.1.4. Desventajas del método manométrico

1. Para mediciones manométricas se necesita una cierta cantidad de material adsorbente, generalmente varios gramos. Esto es causado por el hecho de que solo así se pueden observar cambios considerables en la presión del gas que se deben a la adsorción. El valor mínimo recomendado corresponde a un área superficial de 30 m².⁶⁸
2. En experimentos de aumento de presión, por ejemplo, en procesos de expansión y adsorción de gas con gas remanente en la celda de adsorción, las incertidumbres de la masa adsorbida se acumulan debido a la estructura algebraica de la ecuación del balance de masas del gas adsorbente.

⁶⁷ KELLER, Jurgen, STAUDT, Reiner. Op. cit., p. 109

⁶⁸ ORTIZ et al. Effect of Organic Matter and Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity on Shales from the Middle Magdalena Vally Basin in Colombia. En Energy & Fuels, Vol. 3, No. 11(2017); p. 11701

3.2. MÉTODO GRAVIMÉTRICO

El método gravimétrico hace uso de una medición directa del cambio de masa de una muestra que está siendo expuesta a un gas que se adsorbe a temperatura constante y presión variable. Esta técnica surgió debido a la necesidad de obtener mediciones que tengan en cuenta los pequeños cambios de masa durante el proceso.⁶⁹ Los dispositivos gravimétricos modernos utilizan ya sea una microbalanza de alta precisión o una balanza de suspensión magnética para obtener resoluciones del orden de micro gramos. Los datos publicados utilizando la técnica gravimétrica se obtuvieron casi exclusivamente en dispositivos comerciales (por ejemplo, Rubotherm, Mettler-Toledo). Algunos laboratorios han hecho modificaciones a estos dispositivos para adaptarlos a condiciones experimentales específicas – por ejemplo, altas temperaturas (De Weireld et al., 1999; Dreisbach et al., 2002). La reciente disponibilidad de ecuaciones de estado precisas para gases puros en línea, ha evitado la necesidad de una celda de referencia en sistemas gravimétricos que estudian la adsorción de un solo gas, pero requieren mediciones de temperatura y presión más precisas en estos sistemas de lo que era necesario hasta ahora.

Durante la medición gravimétrica de la adsorción, el aparente cambio de masa observado, es el resultado neto del aumento de masa debido a las moléculas de gas que son adsorbidas en la muestra adsorbente a una presión y temperatura dada, y a la fuerza de boyanza que actúa sobre el volumen adsorbente que desplaza el gas adsorbido. La "masa reducida" (Ω) se obtiene a partir de la lectura de la balanza, corregida por la boyanza del toma muestras (determinado en una prueba

⁶⁹ KELLER, Jurgen, STAUDT, Reiner. Op. cit., p. 117

de calibración con el toma muestras vacío). A partir de Ω se puede calcular la masa adsorbida, considerando la boyanza que actúa sobre el volumen adsorbente (V):⁷⁰

$$m(p, T) = \Omega(p, T) + \rho_g(p, T) \quad (3.3)$$

Típicamente, el volumen del adsorbente (V) es aproximado por volumen medido con helio ($V_S^{He,0}$). Esto se realiza midiendo la denominada "isoterma de helio". La cantidad adsorbida se puede obtener a partir de:

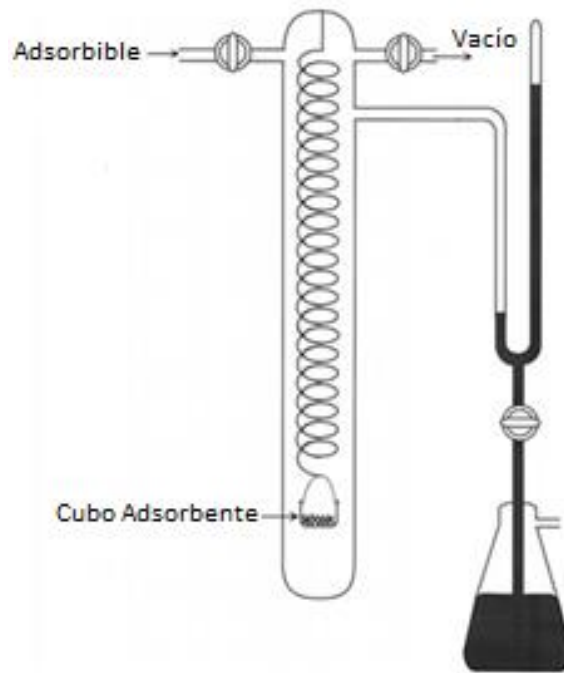
$$m_{adsorbida}(p, T) = \Omega(p, T) + \rho_g(p, T) V_{vacío}^{He,0} \quad (3.4)$$

Este método también se divide en dos tipos:

3.2.1. Hasta la presión atmosférica. En el pasado, la balanza de resorte fue utilizada por primera vez por McBain y Bakr para determinar la cantidad adsorbida (1926). En su forma más simple, el aparato consiste en un cubo adsorbente unido al extremo inferior de un resorte de sílice fundido, que está suspendido dentro de un tubo de vidrio vertical como se muestra en la **Figura 14**. Estas balanzas todavía se usan en ciertas investigaciones, cuando el equilibrio de adsorción es muy lento, por ejemplo, para el estudio de fenómenos de histéresis, o cuando la naturaleza del adsorbible (como H_2S , NH_3 , Cl_2 y varios solventes orgánicos) hace que sea mejor utilizar un equipo de vidrio completo para evitar la interacción con aislantes orgánicos o juntas tóricas. Para este propósito, es aconsejable reemplazar el manómetro de mercurio con un manómetro moderno.

⁷⁰ DREISBACH, Frieder, LÖSCH, H., y HARTING, P. Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume. En Journal of the International Adsorption Society, Vol. 8 (2002) p. 97

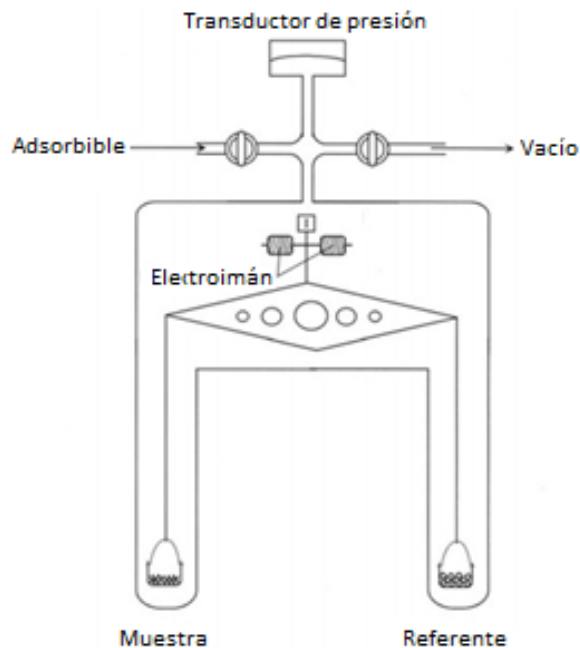
Figura 14. Balanza de resorte.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise., et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 67

En los últimos años, las balanzas de resorte han sido ampliamente reemplazadas por microbalanzas electrónicas de vacío. Las características esenciales de una microbalanza electrónica nula se indican en la **Figura 15**.

Figura 15. Características esenciales de una Microbalanza electrónica.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 68

En el método gravimétrico se requieren dos conjuntos paralelos de mediciones: la cantidad adsorbida (del aumento de la masa) y la presión de equilibrio. El método gravimétrico es la primera técnica que permite el registro automático de una isoterma de adsorción-desorción de gas. La primera propuesta utilizó un procedimiento discontinuo, por pasos, con un equipo completamente gravimétrico con dos balanzas de vacío electrónicas idénticas: una para medir el peso del adsorbente y la otra para medir la presión del gas después de la flotabilidad en una platina (Sandstede y Robens, 1970). Una segunda propuesta se basó en el uso del procedimiento continuo, introduciendo el adsorbente a través de una válvula de alta estabilidad, la cual permitió determinar isotermas de adsorción-desorción de alta resolución, simplemente registrando la captación de masa versus la presión de cuasiequilibrio (Rouquerol y Davy, 1978). La técnica gravimétrica es particularmente útil para estudiar la adsorción de un vapor condensable, ya que cualquier

condensación descontrolada en la pared de la balanza no afecta la medición de la cantidad adsorbida, sin embargo, se debe evitar la condensación en las partes móviles de la balanza, manteniendo esta porción del equilibrio a una temperatura superior a la del adsorbente.

Hay una serie de posibles fuentes de error en el método gravimétrico y se debe prestar especial atención a lo siguiente:

- La medición directa de masa no elimina el problema de la evaluación del espacio muerto. La corrección del volumen del adsorbente ahora se transforma en una corrección de flotabilidad.

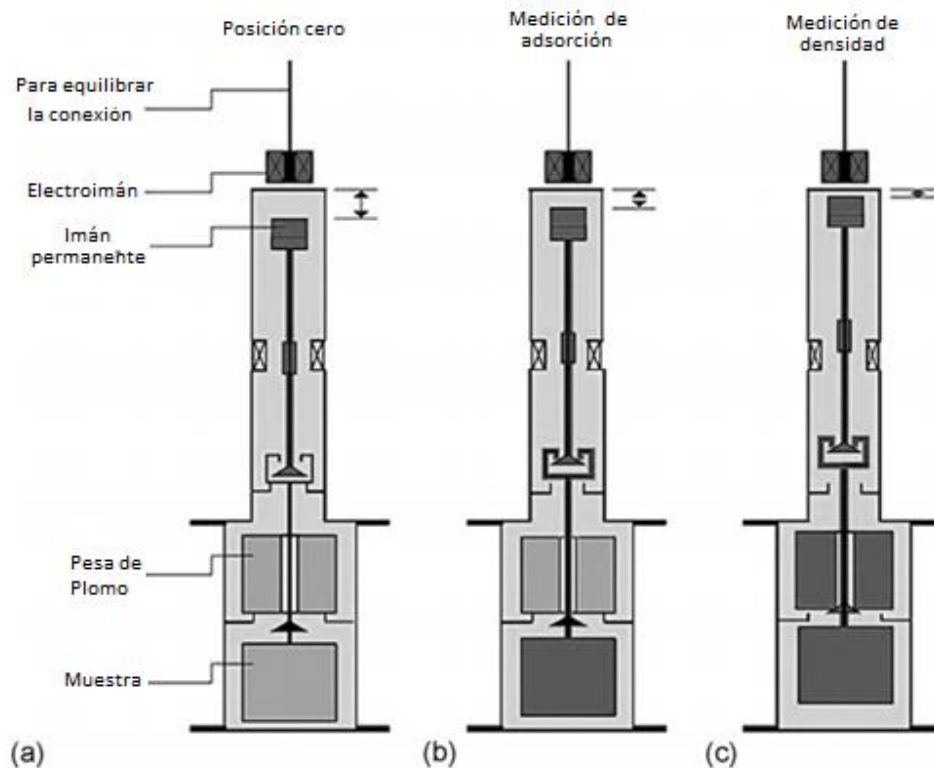
- En el rango de baja presión siempre hay un transporte térmico deficiente entre el adsorbente y el termostato circundante. Por lo tanto, a baja temperatura (por ejemplo, 77 K (-321°F)) y presión por debajo de 0,1 mbar (0,00147 psi), la temperatura del adsorbente probablemente sea sensiblemente superior a la del baño de criostato.

- Después de la etapa de desgasificación, la cubeta de muestra a menudo está cargada electrostáticamente, junto con el tubo de vidrio o de sílice colgante al que tiende a adherirse. Este problema se ha solucionado algunas veces mediante el uso de una pequeña fuente radiactiva en el fondo del tubo o una red conductora conectada a tierra dentro de dicho tubo. Una forma eficiente es conectar a tierra la muestra (a través de una cuchara metálica, gancho, cable de suspensión, barra de equilibrio y cables de torsión) y utilizar un tubo metálico.

3.2.2. Por encima de la presión atmosférica. Ya hace algunas décadas era posible realizar el método gravimétrico por encima de la presión atmosférica a partir de acero inoxidable, con microbalanzas de vacío que habían sido diseñadas para la presión atmosférica, las cuales fueron transformadas en balanzas capaces de

soportar presiones de hasta 1 bar (14,7 psi) o incluso mayores. Estas balanzas permitieron llevar a cabo buenos experimentos sobre la adsorción de gases puros. Más recientemente, las balanzas de suspensión magnética demostraron ser adecuadas para este tipo de trabajo, ya que podían asociar el rendimiento de las mejores microbalanzas analíticas estándar disponibles, con la robustez de un cilindro de metal de tamaño relativamente pequeño que contiene la bandeja de muestras y el imán de suspensión. Estas también son adecuadas para el estudio de la adsorción conjunta. La **Figura 16** muestra los detalles de dicha balanza de suspensión magnética.

Figura 16. Principio de una balanza suspensión magnética de alta presión. Peso sucesivo de (a) equipo vacío, (b) equipo vacío+ muestra y (c) equipo vacío + muestra + pesa de plomo.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 71

3.2.3. Ventajas del método gravimétrico

1. Todas las microbalanzas que están disponibles comercialmente en la actualidad, normalmente exhiben alta reproducibilidad, sensibilidad y precisión (hasta 10^{-8}) de las mediciones. Por lo tanto, permiten determinar masas de gas adsorbidas en sólidos porosos con mucha más precisión que las mediciones manométricas. La ganancia en precisión a menudo es de aproximadamente un orden de magnitud, a presiones muy bajas puede ser de dos órdenes de magnitud o incluso más.
2. Para microbalanzas altamente sensibles, solo se necesitan pequeñas cantidades de materiales absorbentes para medir los equilibrios de adsorción de gas. Esto es ventajoso para las investigaciones en materiales sorbentes recientemente desarrollados, donde a menudo solo están disponibles pequeñas cantidades. Sin embargo, los resultados pueden ser engañosos ya que la muestra de adsorbente utilizada no representa una muestra "estadísticamente promedio" de un adsorbente técnico y, por lo tanto, puede exhibir considerables desviaciones estadísticas.
3. Contrariamente a la manometría, las presiones muy altas y muy bajas del gas de adsorción no representan un problema grave en las mediciones de adsorción gravimétrica. Esto se debe a que, en la gravimetría, la masa adsorbida está determinada por su peso, una cantidad que en principio es físicamente independiente de la presión del gas.
4. Las microbalanzas modernas permiten tomar datos de peso cada décima de segundo. Si la cinética de un proceso de adsorción de gas puro es lenta en comparación con este momento, se puede registrar fácilmente.

3.2.4. Desventajas del método gravimétrico

1. Las microbalanzas modernas, especialmente las balanzas de suspensión magnética, son sistemas bastante complejos que a menudo son sensibles a perturbaciones electromagnéticas o mecánicas. Los campos electromagnéticos que se emiten desde los sistemas de calefacción eléctrica u otros cables dentro de un laboratorio pueden ocasionar serios problemas en el funcionamiento de la balanza o del sistema de registro de datos.
2. Las microbalanzas tienen un alto costo económico y requieren cierta experiencia y, sobre todo, paciencia en el manejo para obtener resultados precisos y confiables.
3. Las mediciones gravimétricas son laboriosas ya que requieren la detección de varias cantidades termofísicas como presión, temperatura y, a veces, concentraciones de mezclas de gases absorbentes, diversos experimentos de calibración, manejo cuidadoso de material adsorbente y software sofisticado para el manejo de datos.
4. La medición de la temperatura del material adsorbente no es tan fácil como en experimentos volumétricos como, por ejemplo, que un termopar solo se puede colocar cerca de la muestra, pero no dentro de ella.
5. La automatización de los instrumentos de adsorción gravimétrica no es una tarea fácil y para mediciones de precisión se recomienda la supervisión permanente del proceso de adsorción / desorción por parte de un compañero de trabajo experimentado.⁷¹

⁷¹ KELLER, Jurgen, STAUDT, Reiner. Op. cit., p. 170

3.3. MÉTODO CON CONTROL DE FLUJO DE GAS

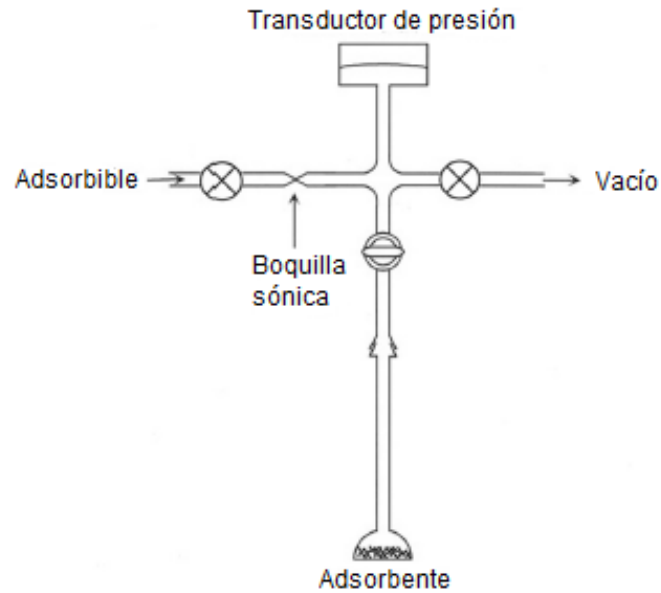
En estas técnicas, la medición de la cantidad adsorbida es obtenida del conocimiento de una tasa de flujo de gas, la cual no necesariamente involucra una adsorción lenta y continua. En las primeras dos técnicas que se van a mencionar a continuación se establece un procedimiento de adsorción continuo, y si las condiciones de cuasi-equilibrio son cumplidas, estas proporcionarán una isoterma de adsorción con una infinidad de puntos de adsorción y una muy alta resolución. Por otra parte, la tercera técnica hace uso de una tasa de flujo de gas constante, pero con un procedimiento discontinuo, dando lugar así a un número limitado de puntos de adsorción, mientras que el procedimiento usado con cromatografía de gas inversa (IGC) el cual inicialmente fue discontinuo, hoy en día está más cerca a ser uno continuo.

3.3.1. Adsorción de gas con control de flujo de gas por una boquilla sónica. En esta técnica la boquilla sónica asegura que la tasa de flujo de gas sea constante a pesar de un aumento en la presión aguas abajo (la cual sucede en un experimento de adsorción cuando la cantidad adsorbida se hace mayor), siempre y cuando la presión aguas arriba permanezca constante y más alta que la presión aguas abajo. Este principio anteriormente mencionado se empleó para diseñar el montaje de adsorción simple que se puede observar en la **Figura 17** (Rouquerol, 1972; Grillet et al., 1977).

Con una presión aguas arriba de 3 bar (43,5 psi), la tasa de flujo de gas se mantiene constante dentro de un 1% para una presión aguas abajo de hasta 0,4 bar (5,8 psi).

Esta técnica se puede adecuar de manera exitosa para una toma de datos continua. La experiencia ha mostrado que las tasas de flujo necesarias son tan bajas como 50-500 $\mu\text{mol h}^{-1}$ (principalmente menores a 200 $\mu\text{mol h}^{-1}$), tasa que puede ser fácilmente alcanzada con la boquilla sónica.

Figura 17. Configuración de adsorción de gas con una boquilla sónica.

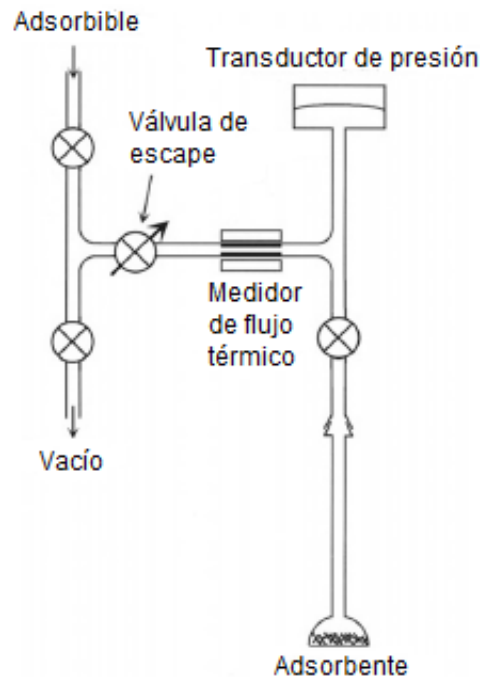


Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 72

3.3.2. Adsorción de gas con un medidor de flujo de gas térmico (medidor de flujo másico). Una alternativa es usar un medidor de flujo de gas térmico junto con una válvula de aguja automatizada, con el fin de mantener el caudal constante, tal y como se muestra en la **Figura 18**.⁷²

⁷² PIETERS, W., GATES, W. Method and apparatus for determining the amount of gas adsorbed or desorbed from a solid. 1984 United States Patent 4489593

Figura 18. Configuración de adsorción de gas con un medidor de flujo de gas térmico.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 73

Dicho medidor de flujo de gas térmico proporciona una señal, la cual es dependiente de la capacidad calorífica, conductividad térmica y flujo de masa del gas. Usualmente es conocido como medidor de flujo másico, aunque no hay una medición directa de masa.

Esta configuración tiene la ventaja de poder escoger libremente el caudal de gas, sin embargo, tiene la deficiencia de no presentar una estabilidad aceptable para caudales menores a $250 \mu\text{mol h}^{-1}$. Tal y como se experimentó con el control de flujo de gas con una boquilla sónica, es preferible poder establecer un caudal lo suficientemente bajo, que garantice buenas condiciones de casi equilibrio, que tener la opción de ajuste a expensas de la estabilidad.

3.3.3. Desorción bajo gas portador, con análisis de flujo de gas saliente. Esta técnica propuesta por Nelsen y Eggerstsen (1958) y modificada por Atkins (1964) y Karp et al. (1972) se muestra en la **Figura 19**.

En este caso, la muestra que es ubicada en un tubo en forma de U, primero es desgasificada bajo una corriente de gas portador, el cual puede ser por ejemplo helio. Posterior a esto, la muestra es llevada a una temperatura de adsorción (normalmente 77K (-321°F)) bajo una corriente de mezcla de gas compuesta por un gas portador junto con un adsorbible, a una presión parcial capaz de proporcionar un punto dado en la isoterma de adsorción. A la salida del tubo en forma de U, la conductividad térmica del gas es comparada con la de la mezcla de gas inicial, con la ayuda de un catarómetro (detector de conductividad térmica). Cuando el equilibrio es alcanzado, es decir la señal del catarómetro es estable, la muestra es calentada por medio de la inmersión del tubo en forma de U en agua. Con lo anterior, la desorción rápidamente toma lugar y produce en los registros del catarómetro un pico que puede ser fácilmente utilizado para indicar la cantidad de gas desorbido. Si se requieren puntos adicionales, la composición del gas se debe cambiar y el procedimiento en su totalidad se debe repetir.

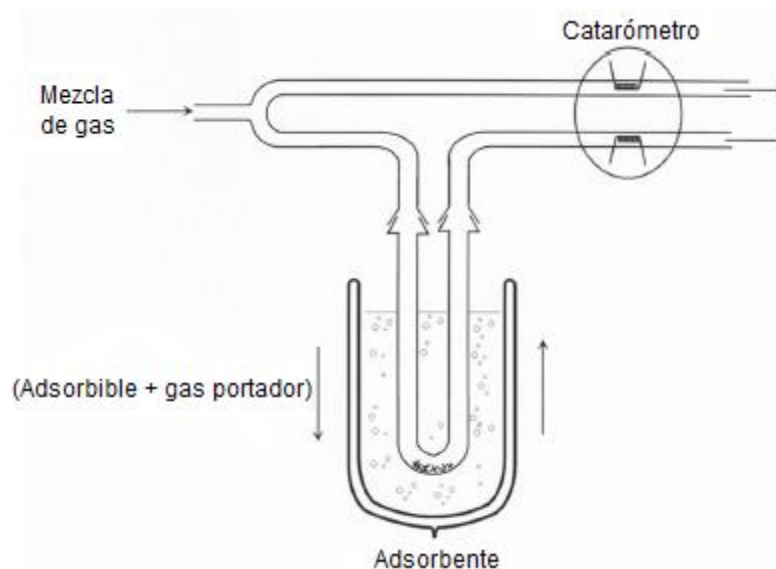
Las ventajas de este procedimiento radican en la rapidez, sensibilidad y simplicidad. La rapidez hace referencia a que los intercambios de calor son favorecidos por el flujo de la mezcla de gas a presión atmosférica, especialmente cuando el gas portador es helio. En cuanto a la sensibilidad se tiene que áreas superficiales tan pequeñas como 0,5 m² pueden ser medidas con adsorción de nitrógeno, y la simplicidad por su parte, está relacionada a que esta técnica no requiere ningún aparato de vacío ni calibración de volumen.

El principal interés de este procedimiento es proporcionar un punto experimental para la determinación del área superficial (BET de punto único).

Por otra parte, entre las limitaciones de esta técnica se tiene que el gas portador, el cual es usualmente helio, puede ser adsorbido en los microporos estrechos a 77K (-321°F) produciendo así un incremento aparente de la cantidad considerada para ser adsorbida y del área superficial BET resultante. También se tiene que en presencia de microporos más grandes, el adsorbible puede no desorberse completamente e inmediatamente a la temperatura del baño de agua, ocasionando en consecuencia, una aparente disminución de la cantidad adsorbida.

Otras desventajas de este procedimiento radican en que la determinación sucesiva de puntos experimentales trae consigo a su vez ciclos sucesivos de enfriamiento, de descarga con nueva mezcla y de calentamiento, y que no siempre es fácil de establecer un punto de equilibrio de adsorción.

Figura 19. Técnica de desorción bajo gas portador



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 74

3.3.4. Cromatografía de gas inversa. Esta técnica hace uso tanto del equipo como del procedimiento cromatográfico. Es llamada inversa debido a que en vez de

estudiar la composición de una mezcla de gas con la ayuda de un adsorbente cromatográfico conocido (como normalmente se hace en cromatografía), lo desconocido en este caso es el adsorbente, mientras que la composición de la mezcla de gas, la cual generalmente es gas portador y un adsorbible, es conocida y controlada.

3.4. PROCEDIMIENTOS DE CALIBRACIÓN Y CORRECCIONES

3.4.1. Calibración de volúmenes de dosis. Todas las mediciones de adsorción de gas con el método manométrico dependen del uso de un volumen calibrado. Esa calibración puede ser realizada en dos formas diferentes: directa o indirectamente.

En la calibración directa, parte del equipo debe aislarse, removerse y pesarse, llenarse con un líquido desgasificado de densidad conocida y luego pesarse nuevamente. La desventaja que posee este procedimiento es que es difícil encontrar una balanza cuya sensibilidad sea de 0,1 mg y su capacidad de carga sea mayor a 300 g. Esto significa que los recipientes modernos de acero inoxidable utilizados en los equipos modernos son demasiado pesados para tener mediciones precisas.

La calibración indirecta por su parte, requiere el uso de un volumen calibrado externo, en lugar del bulbo de adsorción. Si existe una diferencia en la temperatura, se debe realizar una corrección por expansión térmica.

3.4.2. Determinación de volúmenes de espacio muerto. Las técnicas de adsorción en su mayoría necesitan conocer el volumen total de espacio muerto, es decir, conocer el espacio real accesible para el gas en el bulbo de adsorción llenado con la muestra, el cual es un valor necesario para calcular la cantidad adsorbida. Una forma de determinarlo es expandir un gas dentro del bulbo de adsorción que contiene la muestra adsorbente. Dicho bulbo de adsorción es mantenido a la

temperatura de la muestra durante el subsecuente experimento de adsorción, mientras que los demás volúmenes de la configuración pueden permanecer a una temperatura ambiente controlada.

3.4.3. Otros aspectos críticos.

3.4.3.1. Masa de la muestra. El primer problema que se tiene es cuanta cantidad de adsorbente debe ser usada para el experimento de adsorción. Esto depende de la sensibilidad del equipo de medición y de la textura y las propiedades de superficie del adsorbente.

Con un equipo moderno se obtienen generalmente mediciones confiables de áreas totales que varían entre 20 y 50 m² en el bulbo de adsorción. Para materiales con áreas de superficie específicas menores a 1 m² g⁻¹, puede ser necesaria una masa de 10 g o más, sin embargo, la mejora en la sensibilidad se compensa con los inevitables gradientes de presión y temperatura dentro de la muestra. En el otro extremo, con materiales cuya área de superficie específica sea mayor a 500 m² g⁻¹, se debe tener precaución de no reducir excesivamente la masa de la muestra, debido a que esta debe ser representativa del lote de adsorbente y debe pesarse con una precisión acorde a la proporcionada por la medición de adsorción. Por estas dos razones, no es aconsejable usar una muestra cuya masa sea, por ejemplo, de 50 mg.

Si se quiere determinar la isoterma de adsorción-desorción completa se puede tener una limitación por la capacidad del depósito de adsorción, por el volumen de dosificación o por el rango de control automático de la microbalanza electrónica (típicamente entre 50 y 100 mg con sensibilidad de 1 mg). Por lo tanto, es usual que la medición de una isoterma no pueda proporcionar, al mismo tiempo, la mejor determinación del área superficial específica y la isoterma de adsorción-desorción completa.

El segundo problema es obtener una medición de masa significativa en el caso de un adsorbente reactivo. Esto requiere una medición cuidadosa de la masa del adsorbente en su estado inicial y del cambio de masa experimentado en la desgasificación, ya que la masa de referencia será la de la muestra desgasificada. Este cambio de masa incluye la masa de aire inicial presente en el bulbo de adsorción. Esta puede ser calculada del volumen muerto del bulbo de adsorción y de la densidad absoluta del aire (a una temperatura ambiente, presión y humedad dada). El bulbo adsorbente también se puede evacuar a temperatura ambiente antes de ser pesado, pero se debe tener precaución de no cambiar la masa de la muestra por alguna desorción. Por consiguiente, esta evacuación debe ser breve y no severa: la presión en el bulbo no debe ser menor a unos pocos mbar para limitar la desorción de agua. Esto debe dar como resultado un error menor al 1% en el término de corrección de la masa de aire.

3.4.3.2. Temperatura. La temperatura de adsorción es el primer dato básico de una isoterma de adsorción. Esta debe ser estable durante todo el experimento (generalmente con una variación menor a 0.1K). En el método manométrico los bulbos de adsorción son comúnmente sumergidos en un termostato o criostato con los cuales están en buen contacto térmico. En el caso del método gravimétrico, la situación es más compleja debido al pobre contacto térmico entre la bandeja de muestras y el entorno.

3.4.3.3. Equilibrio de adsorción. Por convención, se considera generalmente que las isotermas de adsorción corresponden a un equilibrio termodinámico, por lo que tener dicho equilibrio es de gran importancia, no se puede hablar de isotermas de adsorción si no se logra un equilibrio termodinámico durante su medición. En el caso del procedimiento discontinuo, el equilibrio termodinámico está limitado por las fluctuaciones de la temperatura del adsorbente, de la temperatura del gas residual y de la línea base del transductor de presión. Como consecuencia, después de cierto tiempo, el sistema está lo más cerca posible del equilibrio verdadero. Sin

embargo, esto puede tomar mucho tiempo, por lo que un procedimiento conveniente es el siguiente:

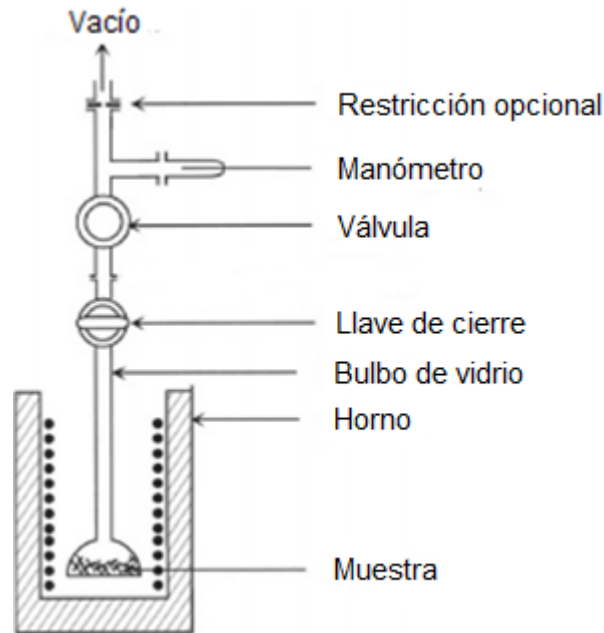
1. Determinar el valor del paso de presión mínima que se puede detectar de forma segura (por ejemplo, 3 o 5 veces la amplitud de fluctuación observada para la señal de presión)
2. Seleccionar un periodo de observación en el cual se considerará que el equilibrio ha sido alcanzado si durante dicho tiempo el cambio de presión es menor al paso de presión mínimo anteriormente determinado.
3. Si esto se cumple, leer y almacenar los datos (presión y temperatura de equilibrio).

3.5. DESGASIFICACIÓN DEL ADSORBENTE

3.5.1. Objetivo de la desgasificación. Con la desgasificación se busca: eliminar la mayor parte de las especies fisisorbidas durante el almacenamiento de la muestra; evitar cualquier cambio drástico como resultado del envejecimiento; la sinterización o modificación de la superficie; y alcanzar un estado intermedio bien definido y reproducible que sea adecuado para los experimentos propuestos. Es decir, lograr que la muestra tenga sus condiciones iniciales.

3.5.2. Desgasificación al vacío convencional. Este tipo de desgasificación es atractiva principalmente por tres razones. La primera es que es limpia por definición. La segunda es que permite al operador usar una menor temperatura de desgasificación en comparación a si se trabajara a presión atmosférica y condiciones estáticas; y la tercera es que deja la superficie expuesta a un vacío, lo cual es lo que se requiere precisamente para empezar la mayoría de los experimentos de adsorción. El esquema de este proceso se puede observar en la **Figura 20**.

Figura 20. Desgasificación al vacío de un bulbo para el método de adsorción manométrico.



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 97

En el caso de los shales, las muestras se someten a vacío a 378 K (aprox 221°F) durante 24 horas, con el fin de remover cualquier humedad adquirida antes de realizar la isoterma de adsorción.⁷³

3.5.3. Desgasificación con un Gas Portador. El gas portador puede ser cualquiera que no sea reactivo (como por ejemplo el nitrógeno, el argón o el helio) y que no tenga más de 100 ppm de humedad. Para lograr una buena hermeticidad contra la humedad de aire, se recomienda el uso de tubos de metal, poliamida (nylon) o fluoroelastómero (vitón) entre la botella de gas y el contenedor de la muestra. Este último puede ser en forma de un tubo en U, con la muestra en la parte inferior, o en

⁷³ ORTIZ et al. Op. cit., p. 11701

forma de bulbo de adsorción estándar en la que una aguja larga y hueca se introduce y se utiliza como la entrada de gas.

El calentamiento de la muestra se lleva a cabo de la misma forma que en la desgasificación al vacío. La principal ventaja de este método es la simplicidad de la técnica, la cual no necesita de vacío, la muestra no sale a borbotones y hay una buena temperatura de intercambio (particularmente si el gas portador es He).

3.6. PRESENTACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Los datos de adsorción deben ser presentados de manera que sean fáciles de entender, comparar y trabajar con ellos. Para esto se deben seguir las reglas que se indican posteriormente.

3.6.1. Unidades. Se recomienda el uso de cantidades y unidades estandarizadas y ampliamente aceptadas, esencialmente aquellas propuestas por la IUPAC, y teniendo en cuenta la industria petrolera en Colombia, se recomienda el uso del sistema inglés, indicando a su vez su correspondiente valor en el sistema internacional.

3.6.2. Condiciones experimentales. Los datos de adsorción siempre deben darse junto con una descripción de las condiciones experimentales esenciales que pueden influir en los resultados de la adsorción: orden de magnitud de la masa de la muestra y del tamaño de grano, condiciones de desgasificación, gas utilizado para determinar los volúmenes de espacio muerto, control de temperatura de la celda de la muestra y sus tubos, y los criterios utilizados para verificar el equilibrio de adsorción.

3.6.3. Cantidades adsorbidas. La forma más segura de informar los datos experimentales sobre la adsorción de gas es hacerlo en cantidades de exceso. Sin

embargo, cualquier interpretación de los datos de adsorción, cualquier isoterma de adsorción y cualquier modelado o simulación de adsorción, siempre se refiere a una cantidad adsorbida, es decir, a la cantidad total de adsorbible presente en el “espacio de adsorción”

3.7. PARAMETRIZACIÓN

Debido a que las presiones de los yacimientos son más altas que las experimentales, es necesario extrapolar los datos a las condiciones de presión de los yacimientos (específicamente hablando de muestras de shale). Por tal razón, los datos experimentales se deben parametrizar usando un procedimiento de ajuste. Existe una vasta cantidad de modelos en la literatura que son empleados con dicho propósito⁷⁴ y estos se pueden dividir teniendo en cuenta la cantidad de parámetros que utilizan, pero en este estudio se mencionará únicamente el modelo de Langmuir y la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.7.1. Teoría de Langmuir (monocapa).

3.7.1.1. Langmuir 2 parámetros. Langmuir (1914) propuso que la adsorción en superficies líquidas y sólidas normalmente implicaba la formación de una capa monomolecular.⁷⁵ El modelo se basa en la suposición de que existe un estado de equilibrio dinámico (a temperatura y presión constantes) entre el gas adsorbido y no adsorbido, y que la adsorción está restringida a una única monocapa.⁷⁶ Además, se supone que la superficie adsorbente es energéticamente homogénea con respecto

⁷⁴ MURILLO MARTINEZ, Cristian., GÓMEZ RODRIGUEZ, Ovidio., ORTIZ CANCINO, Olga. Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. En Revista Fuentes el Reventón Energético. Vol 13. No. 2. p. 132

⁷⁵ ROUQUEROL, Françoise, et al. Op. cit., p. 3

⁷⁶ GREGG. S. y SING, K. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second Edition. Academic Press. 1982. New York. 382 p

a la adsorción. La teoría de Langmuir se ha aplicado con frecuencia a la descripción de las isothermas de tipo I, obtenidas para sólidos microporosos, como los carbones activados.⁷⁷ Este modelo es utilizado como modelo estándar para describir las isothermas de vapor en shales (Rexer et al., 2013) y es ampliamente aceptado en la industria del petróleo (Kim et al., 2017). Incluye la densidad de gas adsorbido como un parámetro de ajuste. Para el caso específico del gas adsorbido en muestras de shale gas, cuyo principal componente es el metano y dado que este valor es difícil de evaluar, la mayoría de los estudios han demostrado que existe una buena coincidencia al asumirlo como la densidad del metano líquido en el punto de ebullición normal. (Dresibach et al., 1999; Gasparik et al., 2012; Gensterblum et al., 2014 Yang et al., 2014, 2015).

Según Clarkson et al. (1997) la relación empírica de Langmuir se describe como:

$$n_{ads} = n_L \frac{(bP)}{1 + (bP)} \quad (3.5)$$

Donde

n_{ads} : Cantidad de sustancia adsorbida en moles por kilogramo de adsorbente (Roca).

n_L : Capacidad máxima de adsorción de gas [mol/kg]

b : es la afinidad de adsorción (constante empírica)

P : Presión [MPa].

Además, un valor importante en la isoterma de Langmuir es la presión a la cual se ha adsorbido la mitad de la capacidad máxima de la adsorción n_L , y se denomina presión de Langmuir P_L .⁷⁸

⁷⁷ CLARKSON, Chris, BUSTIN, Robert, y LEVY, Jhon. Application of the mono/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure. En Carbon, Vol. 35, No.12 (1997) p.1690

⁷⁸ MURILLO MARTINEZ, Cristian, GÓMEZ RODRIGUEZ, Ovidio, ORTIZ CANCINO, Olga. Op. cit., p. 132

3.7.1.2. Langmuir de 3 parámetros. Según Gasparik et al. (2012), este modelo modificado de Langmuir emplea tres parámetros para generar mayor exactitud en sus resultados. Dicha ecuación se presenta a continuación:

$$n_{ads}^{exceso} = n_L \frac{p}{p + p_L} \left(1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) = n_{ads}^{absoluto} \left(1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) \quad (3.6)$$

Donde:

n_{ads}^{exceso} : Cantidad adsorbida de gas [mol/kg].

n_L : Capacidad máxima de adsorción o volumen de Langmuir [mol/kg].

p_L : Presión de Langmuir [MPa].

ρ_{ads} : Densidad de la fase adsorbida [kg/m³].

$\rho_g(p, T)$: Es la densidad de la fase gaseosa en función de la p y T del sistema [kg/m³].

Los parámetros n_L , p_L y ρ_{ads} son ajustados a los datos experimentales de adsorción usando el procedimiento de los mínimos cuadrados.

Este modelo presenta un factor de corrección adicional sobre el modelo de dos parámetros al tener en cuenta la razón entre las densidades de las fases total y adsorbida.⁷⁹

3.7.2. Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Brunauer y Emmett, en 1934, determinaron que la terminación de la monocapa se caracterizaba por el comienzo de la sección casi lineal de la isoterma de adsorción (designado como Punto B en la **Figura 21**). En 1938, se publicó la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) la cual es una extensión del modelo de Langmuir y la continuación del trabajo realizado por Brunauer y Emmett. Esta pareció proporcionar una base sólida para la identificación

⁷⁹ GASPARIK, Matus, et al. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. En Energy and Fuels American Chemical Society, Vol. 26 (Julio, 2012); p. 4997

del Punto B como la etapa de terminación de una sola capa y el inicio de la adsorción de múltiples capas.⁸⁰ El modelo fue desarrollado para la interpretación de isothermas de Tipo II y la parte reversible de isothermas de Tipo IV.⁸¹ La ecuación BET tiene la siguiente forma:

$$\frac{n_{ads}}{n_L} = \frac{C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right) \left(1 - \frac{p}{p^\circ} + C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right)} \quad (3.7)$$

Donde p/p° , es la presión relativa, y C es una constante relacionada con el calor neto de adsorción que se define como:

$$C = \frac{a_1}{b_1} g \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (3.8)$$

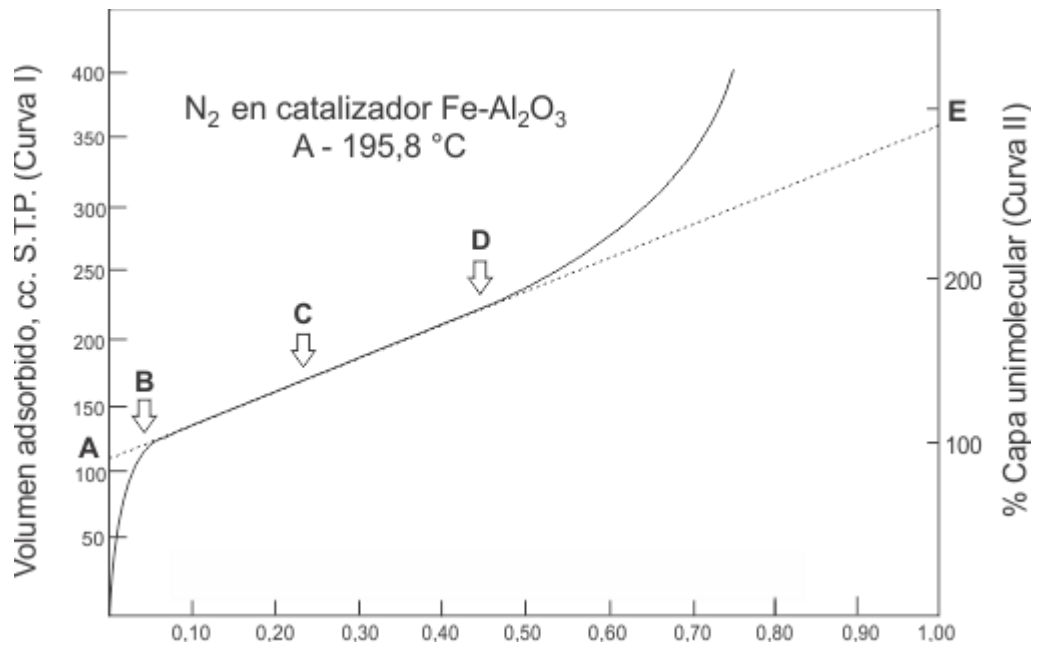
Donde a_1 y b_1 son las constantes de adsorción y desorción de la capa 1, E_1 es una cantidad positiva y definida como el calor de adsorción para la primera capa y E_L es para la segunda, la capa superior, y es igual al calor de licuefacción, R es la constante de los gases y T la temperatura. Las suposiciones en la teoría BET incluyen una superficie homogénea, ninguna interacción lateral entre moléculas, y la capa superior está en equilibrio con la fase gaseosa. La isoterma BET estándar asume que el número de capas de adsorción es infinito.⁸²

⁸⁰ROUQUEROL, Françoise, et al. Op. cit., p. 166

⁸¹ CLARKSON, Chris, BUSTIN, Robert. y LEVY, Jhon. Op. cit., p. 1691

⁸² YU, Wei, SEPEHRNOORI, Kamy, y PATZEK, Tadeusz. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale with Langmuir and BET Isotherms. En SPE Journal, Vol. 21, No. 2 (2016) p 590

Figura 21. Inicio de la multicapa de una isoterma de adsorción tipo II



Tomado y modificado de ROUQUEROL, Françoise, et al. Adsorption by powders and porous solids. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. p. 167

4. COMPARACIÓN Y SELECCIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Con el fin de crear un laboratorio de yacimientos no convencionales, para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander, es fundamental seleccionar el método más adecuado para la determinación de dichas isothermas.

Teniendo en cuenta los diversos métodos mencionados en el capítulo anterior, cabe resaltar que dos de los más usados en la industria de los hidrocarburos para el caso de componentes puros, son el método manométrico y el gravimétrico. El método manométrico es considerado como ventajoso a la hora de hacer las mediciones para obtener las isothermas de adsorción y es relativamente económico.⁸³ De hecho esta técnica es la más utilizada para medir la adsorción de gas en shales.⁸⁴

Para escoger el método más adecuado entre el manométrico y el gravimétrico, los parámetros base son el costo y las ventajas y desventajas de cada método, las cuales fueron mencionadas anteriormente en los capítulos 3.1.3, 3.1.4, 3.2.3 y 3.2.4.

4.1. COMPARACIÓN DE COSTOS DE MÉTODOS PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

4.1.1. Cotización para el método manométrico. El equipo de laboratorio necesario para realizar el método manométrico se puede obtener de dos maneras diferentes, una de ellas es adquiriendo el equipo completo y la otra es adquirirlo por partes y

⁸³ BELMABKHOUT, Youseff, FRERE. Marc, y DE WEIRELD, Guy. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. En Measurement Science and Technology, Vol. 15, No. 5 (2004) p. 2

⁸⁴ ALJAMAAN, Hamza, ROSS, Cynthia, y KOVSCEK, Anthony. Multiscale Imaging of Gas Adsorption in Shales. En SPE Unconventional Resources Conference (Febrero 15-16, 2017: Calgary, Canada) p.1

ensamblarlo. En el anexo B se tiene la cotización del equipo por partes y en el anexo C se tiene una segunda cotización del equipo manométrico que viene completo. En este trabajo se seleccionó como mejor opción el equipo HPVA II-200, Volumetric Sorption Analyzer, el cual ya viene completo y su cotización se encuentra en la **Tabla 3**, este equipo se seleccionó debido a sus múltiples beneficios. Está utiliza el método volumétrico estático para obtener adsorción a alta presión (El sistema puede alcanzar una presión máxima de 200 bar (2900 psi aproximadamente)), e isothermas de desorción con diferentes gases, tales como hidrógeno, metano, y dióxido de carbono. Con este equipo se obtiene una excelente reproducibilidad y precisión, mediante el uso de transductores separados para monitorear presiones bajas y altas. Además de esto, los gráficos de las isothermas y porcentaje de peso son creados automáticamente y se minimiza el problema de fugas, el cual es el mayor problema que se podría presentar en el equipo por partes que es ensamblado. Este factor es muy crítico ya que daña el balance de masa. Por ultimo este equipo viene incluido con la instalación, capacitación, y garantía.

Tabla 3. Cotización equipos para el método manométrico.

CATEGORÍA	DESCRIPCIÓN	CANT.	VALOR UNITARIO COP	VALOR TOTAL COP
EQUIPOS DE LABORATORIO	HPVA II-200, Volumetric Sorption Analyzer	1	\$318.200.000	\$318.200.000
	Vacuum Pump System	1	\$8.687.000	\$8.687.000
	Chiller F25-ME	1	\$12.005.000	\$12.005.000
	Balanza analítica con UNIBLOC marca SHIMADZU.	1	\$5.900.000	\$5.900.000

	Capacidad: 220 GRS. con autocalibración.			
		Subtotal (Antes de IVA)		\$344.792.000
		IVA 19%		\$65.510.480
		Total (después de IVA)		\$410.302.480

4.1.2. Cotización para el método gravimétrico

Tabla 4. Cotización equipos para el método gravimétrico.

CATEGORÍA	DESCRIPCIÓN	CANT.	VALOR UNITARIO EURO	VALOR TOTAL EURO
EQUIPOS DE LABORATORIO	GAS ADSORPTION ISOTHERM SYSTEM - Model: GADIS	1	165.000	165.000
	VACUUM PUMP	1	4.700	4.700
		Subtotal (Antes de IVA)		169.700
		IVA 19%		32.243
		Total (después de IVA)		201.943

El valor total del equipo depende de la tasa internacional de cambio, al día que se mire, suponiendo un valor del euro de \$3.400 pesos colombianos, nos daría como valor total \$686.606.200 pesos colombianos. Si comparamos el precio total del equipo para el método gravimétrico con el del método manométrico se puede

observar una gran diferencia, ya que el equipo del método gravimétrico es mucho más costoso.

4.2. SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA OBTENER ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Teniendo en cuenta la comparación de costos de los equipos para cada método y las ventajas y desventajas de estos, el método más apropiado para medir las isotermas de adsorción es el manométrico, ya que es mucho más económico y además, los instrumentos manométricos son bastante simples y no requieren de equipos sofisticados de alta tecnología. También cabe resaltar que el experimento en sí mismo es simple y fácil de realizar. Por otro lado, el método gravimétrico es mucho más complejo y sensible a perturbaciones electromagnéticas o mecánicas. El funcionamiento de algún tipo de calefacción eléctrica u otros cables dentro del laboratorio pueden ocasionar serios problemas en el funcionamiento de la balanza o del sistema de registro de datos. Como ya lo mencionamos, el método gravimétrico tiene un alto costo económico y requiere que el personal que lo va a utilizar tenga cierta capacitación y experiencia, para que los resultados obtenidos sean precisos y confiables, ya que es un método más laborioso, porque requiere de la detección de varias cantidades termofísicas y de un manejo cuidadoso de material adsorbente y del software sofisticado. Adicionalmente se recomienda la supervisión permanente del proceso de adsorción / desorción por parte de la persona que esté a cargo del experimento, mientras que el manométrico puede automatizarse fácilmente y ejecutarse sin supervisión permanente durante horas y días

5. PROCEDIMIENTOS Y UBICACIÓN DEL LABORATORIO

5.1. PROCEDIMIENTOS

Partiendo del capítulo anterior, en el cual se seleccionó el método manométrico como el método más adecuado para emplear en el laboratorio de no convencionales de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander, a continuación, se presenta la descripción de dos procedimientos para lograr la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros.

5.1.1. Principio de medición para la obtención de una isoterma de adsorción. El procedimiento experimental es basado en el balance de masa, siendo necesaria una determinación precisa de la presión, temperatura y volumen. Esta aproximación es basada en la expansión bajo condiciones isotérmicas de una cantidad de gas contenida en un volumen de dosis V_d al volumen medido V_m que contiene el adsorbente. Este procedimiento es ampliamente descrito en la literatura (ver por ejemplo, Rouquerol et al., 2014), por ende, solo haremos referencia a los pasos más importantes de la metodología usada para obtener las isothermas de adsorción:

- La muestra adsorbente es ubicada en la celda y su masa es medida con alta precisión (la masa es medida antes de la extracción de gas). La muestra es escogida de tal forma que posea un área de adsorción adecuada; el área mínima requerida es de alrededor de 30 m^2 (323 ft^2).
- El adsorbente es primeramente secado bajo la aplicación de vacío (calidad de vacío: Presión $\leq 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (1.45×10^{-6})) durante 12 horas. El procedimiento depende de la naturaleza del adsorbente.

- El volumen poroso accesible en el recipiente de medición es determinado a través de expansiones sucesivas de un gas cuya adsorción sea despreciable, como por ejemplo el Helio (He)⁸⁵. El valor del volumen accesible es independiente de la presión en el intervalo de estudio, la cual es entre 0 y 3 MPa (aproximadamente 0-435 psi).
- Una vez conocido el volumen accesible, se envía una cantidad de gas a la celda de referencia. Posteriormente este volumen de gas (V_d) es llevado a la celda de medición (V_m). Cuando el equilibrio de adsorción es alcanzado, la cantidad de gas que fue adsorbida puede ser calculada por el balance de masa antes y después de la adsorción. El número de moles adsorbidos en el primer paso, n^1_{ads} , puede ser calculado como se muestra a continuación:

$$n^1_{ads}(T, P_1) = \frac{V_d}{V_0(T, P_0)} - \frac{V_d + V_m}{V_1(T, P_1)} \quad (5.1)$$

Donde T es la temperatura para la isoterma de adsorción, P_0 es la presión en V_d antes de la adsorción, P_1 es la presión de equilibrio tras la adsorción, V_0 es el volumen molar del gas a la temperatura T y presión P_0 , y V_1 es el volumen molar del gas a la temperatura T y presión P_1 . Los valores de volúmenes molares de gas a unas condiciones de temperatura y presión dadas son determinados a través del uso de ecuaciones específicas del gas estudiado, recomendadas por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST).

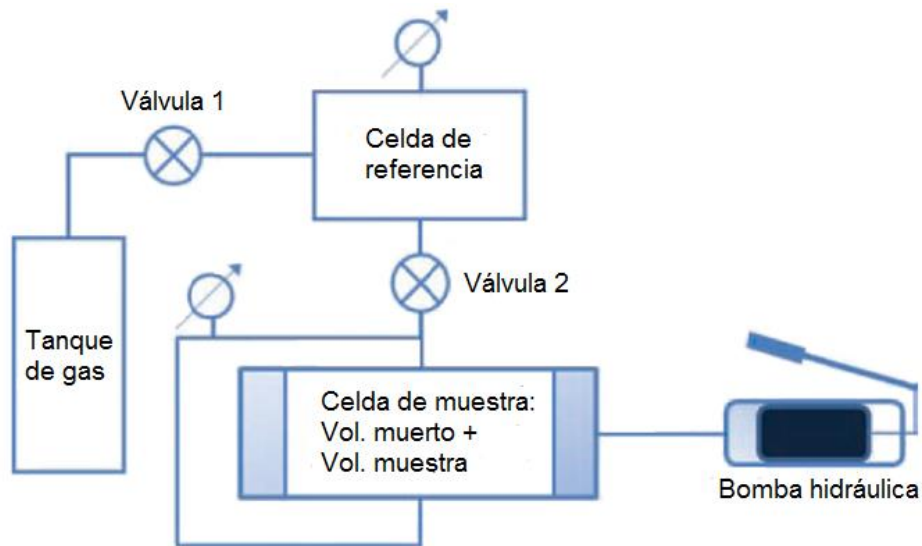
5.1.2. Procedimiento para la obtención de una isoterma de adsorción teniendo en cuenta presiones de confinamiento con efectos en el volumen poroso. Esta metodología fue presentada por Santos y Akkutlu en el 2013 y parte principalmente del modelo de Langmuir, el cual plantea una relación no lineal entre la cantidad

⁸⁵ SANTOS, Jose., y AKKUTLU, Yucel. Laboratory Measurement of Sorption Isotherm under Confining Stress with Pore-Volume Effects. En SPE Journal, Vol. 18, No. 5 (Octubre, 2013) p. 925

adsorbida por la matriz sólida y la presión. Una descripción detallada de Santos y Akkutlu (2013) se puede encontrar en el Anexo A. El fin de este procedimiento es obtener una isoterma de adsorción con un número reducido de mediciones debido a la linealización del modelo de Langmuir, con la fórmula presentada por Mavor et al (1990).⁸⁶

El esquema del equipo de medición se muestra en la **Figura 22** donde el tanque de gas está comunicado con la celda de referencia por medio de la válvula 1. La válvula 2 por su parte, permite el paso de gas de la celda de referencia a la celda de la muestra y un transductor de presión mide la presión cuando se permite dicha comunicación hasta que se alcanza una presión de equilibrio. El volumen muerto hace referencia al volumen de las líneas entre la celda de referencia y celda que contiene la muestra.

Figura 22. Esquema del equipo de medición



Tomado y modificado de SANTOS, Jose., y AKKUTLU, Yucel. Laboratory Measurement of Sorption Isotherm under Confining Stress with Pore-Volume Effects. En SPE Journal, Vol. 18, No. 5 (Octubre, 2013) p. 925

⁸⁶ MAVOR, Matthew, OWEN, Larry, and PRATT, Tim. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. En SPE Annual technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 23-26 (Septiembre 23-26, 1990: New Orleans, LA, USA) p.2

El procedimiento que se sigue en cada etapa es el siguiente:

- Primero, la presión inicial de la muestra es medida. Generalmente para la primera etapa, la muestra se encuentra a presión atmosférica y todas las celdas están cerradas.
- Posteriormente, la Válvula 1 se abre y el gas proveniente del tanque de gas va hasta la celda de referencia hasta que esta alcanza la presión que se necesite. Suficiente tiempo se proporciona para que la presión de la celda de referencia se estabilice.
- Subsecuentemente, la Válvula 2 se abre y la presión del sistema en función del tiempo se registra, hasta que el sistema se estabiliza a una presión de equilibrio.

Para la siguiente etapa, la presión inicial es igual a la presión de equilibrio alcanzada en la etapa anterior y el mismo procedimiento debe ser seguido.

Una vez alcanzada la presión de equilibrio los moles de gas adsorbidos por la muestra, $n_{s, s}$, se pueden calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{n_s - \frac{P_f}{Z_f RT} [V_{p0} (1 + C_p P_f)]}{1 - \frac{P_f}{Z_f RT} \left(\frac{1}{\rho_s}\right)} = n_{s, s} \quad (5.2)$$

Donde n_s hace referencia a los moles totales en la muestra, P_f a la presión de equilibrio, Z_f es el factor de desviación de gas ideal a condiciones de equilibrio, R la constante universal de gas, y T la temperatura constante del sistema. Por otra parte ρ_s , es la densidad de la fase adsorbida, la cual se puede obtener mediante

simulación molecular. C_p y V_{p0} son la compresibilidad de poro y volumen poroso a una presión cero (volumen poroso verdadero), respectivamente. Dichos parámetros son hallados con los datos experimentales del procedimiento anteriormente mencionado con un gas inerte, como el helio. Para esto se utiliza la Ecuación 5.3 en la que las dos incógnitas son dichos valores, por lo que necesitan dos mediciones para poder resolver el sistema.

$$C_p = \frac{V_r \left(\frac{P_{f1}}{Z_{f1}} - \frac{P_{ri1}}{Z_{ri1}} \right) + V_d \left(\frac{P_{f1}}{Z_{f1}} - \frac{P_{di1}}{Z_{di1}} \right) + \frac{P_{f1}}{Z_{f1}} - \frac{P_{si1}}{Z_{si1}}}{\frac{P_{si2}^2}{Z_{si2}} - \frac{P_{f2}^2}{Z_{f2}}} \quad (5.3)$$

Los moles en la muestra por su parte, n_s , se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{V_r}{RT} \left(\frac{P_{ri}}{Z_{ri}} - \frac{P_f}{Z_f} \right) - \frac{V_d}{RT} \left(\frac{P_f}{Z_f} - \frac{P_{di}}{Z_{di}} \right) \quad (5.4)$$

Donde V_r y V_d hacen referencia a los volúmenes de la celda de referencia y el muerto, respectivamente. P_{ri} y P_{di} a las presiones iniciales en dichos volúmenes, y Z_{ri} y Z_{di} a el factor de desviación de gas ideal a condiciones iniciales en dichos puntos del sistema igualmente.

5.2. UBICACIÓN DEL LABORATORIO

El laboratorio de yacimiento no convencionales, para la determinación de isothermas de adsorción de componente puros, se ubicará en la sede del Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, el cual se encuentra localizado en el municipio de Piedecuesta, a 20 minutos de la capital del

departamento de Santander, sobre la vía que parte de la Autopista Bucaramanga – Bogotá, hasta la vereda y valle de Guatiguará.

La selección de este lugar se basó teniendo en cuenta que el parque Tecnológico de Guatiguará es una organización que tiene como propósito generar, apropiar y transferir conocimiento, mediante una serie de procesos, para favorecer la transformación productiva y el incremento de la riqueza de la región y del país, lo cual va acorde con lo que se desea que sea el laboratorio de yacimientos no convencionales. Además de esto, cuenta con la infraestructura necesaria y cumple con todos los requerimientos mínimos para la instalación de los diferentes equipos.

Este tendrá lugar en el Laboratorio 108, el cual podemos observar desde afuera en la **Figura 23**. Se seleccionó el Laboratorio 108 ya que además de poseer disponible el espacio necesario, este es el laboratorio de Petrofísica, lo cual posibilita que los resultados de las pruebas del Laboratorio de Yacimientos No Convencionales puedan ser comparados con aquellos de las otras pruebas desarrolladas en el Laboratorio 108, el cual cuenta con pruebas acreditadas internacionalmente.

Figura 23. Entrada al laboratorio 108.



La **Figura 24** muestra un plano completo del laboratorio 108, se puede observar que cumple con todas las condiciones óptimas, tiene una buena iluminación, espacios en buen estado, cuenta con un sistema de aire acondicionado, el cual garantiza un control de la temperatura ambiente en el laboratorio, además de esto posee campana extractora, la cual es necesaria al momento de realizar la práctica para prevenir cualquier tipo de riesgo.

Figura 24. Plano completo del laboratorio 108.



6. SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

El laboratorio involucra una serie de factores de riesgo relacionados básicamente con las operaciones que allí se realizan y con los productos que se manipulan, debido a esto se pueden provocar accidentes de diversa consideración, como incendios, explosiones, intoxicaciones y quemaduras. Entre los riesgos existentes, cabe resaltar que los riesgos principales son las altas presiones que se manejan y el uso de gases como el metano. Para lograr un desempeño seguro, es necesario la adopción de un conjunto de normas de conducta que deben seguirse estrictamente a manera de protocolo. Es de vital importancia tener en cuenta que la infracción de cualquiera de estas normas o la desatención a las recomendaciones, pondrá en riesgo la salud y la vida tanto para quien realiza el experimento, como para las demás personas que se encuentran trabajando en el laboratorio. Con el propósito de minimizar o evitar accidentes en el laboratorio, a continuación, se presentan un resumen de las normas y recomendaciones básicas para realizar el trabajo experimental en forma eficiente y segura. Se incluyen precauciones y consejos importantes relacionados con el almacenamiento de los productos químicos, la eliminación de residuos y la actuación en casos de emergencia.

6.1. NORMAS GENERALES

El trabajo en el laboratorio requiere del conocimiento de normas de seguridad que eviten posibles accidentes. Estas normas son aplicables a todos los laboratorios en general:

- Apague el celular antes de ingresar al laboratorio.
- Al ingreso del laboratorio debe seguir las indicaciones del profesor a cargo y/o técnico de laboratorio.
- Disponga sus prendas y objetos personales en el lugar destinado para tal fin, NO los deje nunca sobre la mesa de trabajo.

- NO está permitido fumar, comer o beber en el laboratorio.
- NO use pulseras, anillos ni otro tipo de accesorios personales.
- NO haga uso de cosméticos cuando se encuentre en el laboratorio.
- Use calzado cerrado que cubra completamente el pie.
- Si tiene el cabello largo, llévelo recogido.
- Use camisas que cubran el torso y pantalón largo para las actividades que se desarrollen en los laboratorios.
- Utilice siempre bata manga larga y demás elementos de protección personal (gafas, gorro, tapabocas, guantes, entre otros) apropiados.
- Lávese las manos al entrar y salir del laboratorio, y cuando se tenga contacto con algún producto químico y/o biológico.
- En caso de tener alguna herida, cúbrala.
- Mantenga el orden y limpieza en los lugares de trabajo, antes, durante y después de la ejecución de cualquier tarea.
- Mantenga las zonas de paso libre de obstáculos.
- Se recomienda NO trabajar solo en el laboratorio.
- Visualice el lugar donde se encuentra el extintor, el botiquín de primeros auxilios y los sistemas de protección colectiva (duchas, lavaojos)
- Identifique los equipos y materiales del laboratorio con los que va a desarrollar la actividad.
- Investigue las fichas de seguridad de cada sustancia con la que va a trabajar, identificando el tipo de peligro asociado y sus normas de seguridad.
- Inspeccione la metodología y procedimiento de las prácticas en el laboratorio.
- Reconozca los productos peligrosos que existen en el laboratorio.
- NO pipetee sustancias químicas con la boca.
- NO inhale directamente el contenido de ningún recipiente ubicado en el laboratorio.

- Antes de salir del laboratorio quítese los elementos de protección y dispóngalos de manera correcta.
- NO reciba visitas durante el desarrollo de las pruebas de laboratorio.

6.2.MANEJO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS EN EL LABORATORIO

- Use los elementos de protección personal.
- En caso de recibir sustancias químicas diligencie el formato de recepción de sustancias químicas de su laboratorio.
- Revise el estado de las etiquetas de cada sustancia química (solicítelas si es necesario).
- Identifique el tipo de peligro de la sustancia en la etiqueta o en la ficha de seguridad (pictogramas), clasifíquelas y agrúpelas de acuerdo al tipo de peligrosidad.
- Almacene las sustancias o soluciones en zonas específicas con condiciones seguras y estables, aireadas, alejadas de áreas calientes, de la luz del sol, conexiones y fuentes eléctricas.
- No almacene sustancias químicas directamente en el suelo, ni por encima del nivel de los ojos, ni en áreas donde se obstruya la circulación de personas.
- Los reactivos que requieren conservación a bajas temperaturas, deben estar en refrigeradores seguros y libres de alimentos.
- Use los elementos de protección personal.
- Identifique el volumen de las sustancias a trasvasar y disponga del contenedor apropiado, verificando con anterioridad el estado del mismo y la compatibilidad con la sustancia a contener.

6.3. COMO ACTUAR EN CASO DE INCENDIO

- Si la magnitud del incendio no es controlada, evacue el laboratorio de forma ordenada.
- Reporte la emergencia al docente o encargado del laboratorio. Llame inmediatamente a la línea de Seguridad y Salud Ocupacional de la UIS, ext.: 2999 - 1114 – 2617.
- Si el fuego está dentro de un recipiente pequeño, retire de su alrededor los productos y material inflamable, haga uso del extintor o de un paño húmedo apropiadamente.
- Utilice el extintor adecuado, si conoce el manejo correcto y considera que la magnitud de la emergencia puede ser controlada con éste, ubíquese entre el fuego y la salida y combata el fuego desde esa posición, asegurándose que pueda salir del área.
- En lo posible, retire los objetos que sirvan de combustible para el fuego.
- Si no conoce el manejo del extintor, evacue el área y diríjase a una zona segura o al punto de encuentro.
- No se refugie en baños ni rincones donde pueda quedarse atrapado, busque siempre la salida.
- Si la atmósfera es demasiado densa, por el humo y los gases, cubra su nariz y boca con un paño húmedo.
- Si se incendia la ropa debe arrojarse al suelo y rodar sobre sí mismo. No debe correr.
- Si se incendia el cabello, cubra la cabeza prontamente con un trapo húmedo.
- Evacúe la instalación dejando la puerta cerrada a evitar la propagación del incendio.
- Por ningún motivo regrese al área afectada e impida el ingreso de otras personas y espere instrucciones del guía de evacuación, brigadista o vigilante.

6.4. ELEMENTOS DE SEGURIDAD

Un factor muy importante que se debe tener en cuenta es la presencia de los equipos y elementos de seguridad en el laboratorio, los cuales son indispensables en lugares donde se realizan actividades que involucran la manipulación de productos químicos, reactivos y el uso de altas presiones. La Tabla 5 enlista los elementos de seguridad, con los cuales se debe contar el laboratorio de con el objetivo de evitar accidentes o minimizar los danos en caso tal que se produzcan.

Tabla 5. Listado de elementos de seguridad que requiere el Laboratorio de yacimientos no convencionales fase I: determinación de isothermas de adsorción de componentes puros.

Equipos de protección individual
Protección de manos <ul style="list-style-type: none">- Guantes
Protección de ojos <ul style="list-style-type: none">- Gafas de protección
Protección respiratoria <ul style="list-style-type: none">- Máscara de protección para gases y vapores
Equipos de protección colectiva
<ul style="list-style-type: none">- Extractores- Campana extractora- Lavaojos- Botiquín

6.5. SEÑALIZACIÓN DE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

La señalización es el conjunto de medios que se utiliza para mostrar o resaltar una indicación, una obligación, una prohibición, entre otras. Señalizar implica indicar en forma clara y sin lugar a dudas, acciones, lugares y normas. La Señalización es una de las condiciones más importantes de cualquier plan de emergencias y seguridad.

Las señales de seguridad están diseñadas con base en los colores de seguridad y contraste y las formas geométricas y significados, determinados en las Normas Técnicas Colombianas. Se debe señalar todo elemento o situación que pueda constituir un riesgo para la salud o la seguridad, y en especial.

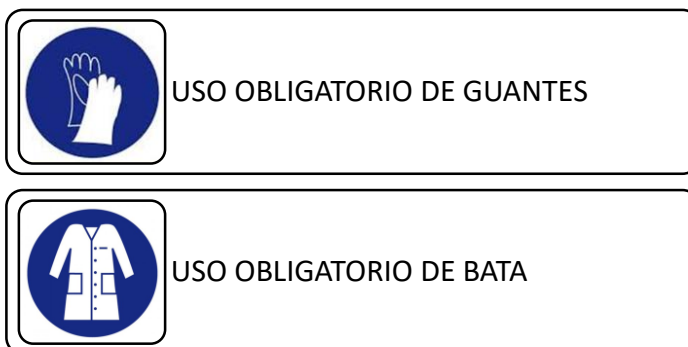
6.5.1. Señales de prohibición. Tienen como objetivo regular el comportamiento de las personas que se encuentran ocupando un espacio particular, también advierten sobre acciones no deseadas que pueden provocar accidentes o incomodar a otros.



6.5.2. Señales de advertencia. Advierten sobre peligros a los que se exponen las personas en un espacio particular, se utilizan para prevenir accidentes.

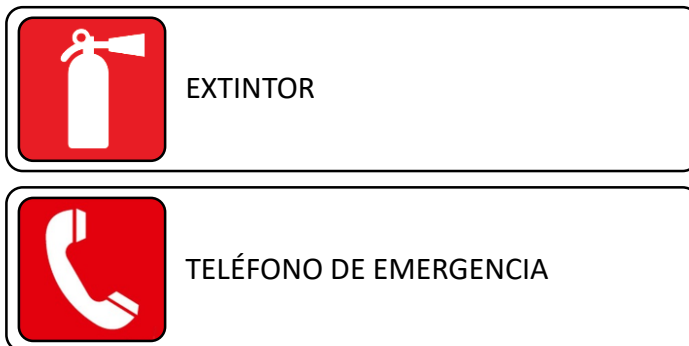


6.5.3. Señales de obligación. Las señales de precaución representan los equipos de protección que deben llevarse puestos dentro del laboratorio para evitar o minimizar el riesgo de accidentes o enfermedades.



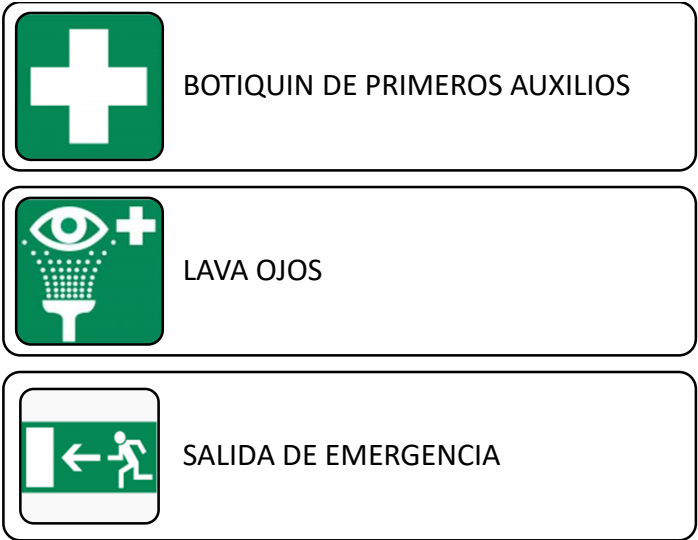


6.5.4. Señales de equipos de lucha contra incendios. Su fin es indicar la ubicación de los dispositivos contra incendios, mangueras, etc.



6.5.5. Señales de salvamento o socorro. Estas señales guían los recorridos de las personas que se encuentran en una situación de emergencia, que exigen la evacuación de una infraestructura en particular, se utilizan para prevenir accidentes y controlar el flujo de las personas hacia las salidas. También existen algunas señales dentro de esta categoría que indican la presencia de algunos servicios

necesarios en estas situaciones como la ubicación de las duchas de seguridad, lava ojos y Botiquín.



7. PROPUESTA DIRIGIDA A LA OFICINA DE PLANEACION UIS

La propuesta de creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la escuela de ingeniería de petróleos de la Universidad Industrial de Santander - fase I: determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, se ha realizado teniendo como base los formatos establecidos por la Universidad Industrial de Santander para la realización de proyectos tipo A, siguiendo cada uno de sus requerimientos y estableciendo las características que debe tener este laboratorio a nivel institucional.

En la propuesta que va a ser presentada a la oficina de Planeación, a través de la ficha EBI (ficha de Estadísticas Básicas de Inversión), se describe paso a paso la necesidad de dotación de este laboratorio.

7.1.FICHAS EBI

FORMATO EBI-01: CLASIFICACION
Nombre del Proyecto: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander - Fase I: determinación de isothermas de adsorción de componentes puros
PERIODO: 2018-II
PROGRAMA: Mejoramiento de la infraestructura de apoyo al desarrollo académico
SUBPROGRAMA: Mejoramiento de la infraestructura tecnológica

FORMATO EBI-02: LOCALIZACIONES

Nombre del Proyecto:

Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander - Fase I: determinación de isothermas de adsorción de componentes puros

DEPARTAMENTO	MUNICIPIO	UAA
SANTANDER	PIEDRECUESTA	ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

El laboratorio de yacimiento no convencionales, para la determinación de isothermas de adsorción de componente puros, se ubicará en la sede del Parque Tecnológico de Guatiguará, el cual se encuentra localizado en el municipio de Piedecuesta, a 20 minutos de la capital del departamento de Santander, sobre la vía que parte de la Autopista Bucaramanga – Bogotá, hasta la vereda y valle de Guatiguará. Este tendrá lugar en el laboratorio 108, el cual podemos observar en las siguientes imágenes.





FORMATO EBI-03: JUSTIFICACION DEL PROYECTO

En la actualidad los yacimientos de shale gas son de alta relevancia en la industria de los hidrocarburos debido a la cantidad de reservas disponibles en estos y al notable decaimiento de las reservas convencionales en el mundo. Según estudios realizados por la EIA [4], Colombia cuenta con 55 [TPC] de reservas recuperables de este gas, lo cual es una suma considerable si se compara con las reservas de gas convencional, las cuales son de 4,8 [TPC], según la Revisión Estadística de la Energía Mundial por parte de BP.

Partiendo del potencial que tiene el país en Shale Gas es conveniente crear un laboratorio de yacimientos no convencionales con el fin de obtener información requerida para avanzar en el estudio y posible explotación futura de estos, calculando datos propios que permitan obtener las reservas que posee Colombia y dando así, un futuro prometedor para el país teniendo en cuenta que con este

tipo de yacimientos se pueda alcanzar una autosuficiencia en la demanda energética, la cual es de vital importancia para su desarrollo. Por otra parte, con este laboratorio, el cual no existe en la región donde se encuentra ubicada la Universidad Industrial de Santander, se puede fortalecer la investigación por parte de la comunidad estudiantil y docente, tanto en pregrado como en posgrado, dando a su vez cabida a la prestación de servicios a las empresas que necesiten determinar capacidades de adsorción de sus yacimientos.

FORMATO EBI-04: DESCRIPCION DE LA ALTERNATIVA

(Este formato es generado por el Sistema)

Nombre del Proyecto:

Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander - Fase i: determinación de isothermas de adsorción de componentes puros

Nombre Alternativa:

Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

Descripción alternativa:

Mediante esta propuesta se pretende llevar a cabo la compra de los equipos necesarios para el laboratorio de yacimientos no convencionales, determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, el cual se ubicara en la sede del Parque Ecológico Guatiguará y consta de diferentes equipos como: High-Pressure Volumetric Analyzer II, balanza analítica con unibloc, equipos de seguridad individual (guantes, gafas de seguridad, máscaras contra gases, etc.) y grupal (extintor, señalización de seguridad, etc.), material e insumos de laboratorio necesarios para el normal desarrollo de las actividades de docencia, extensión e investigación en posgrados.

FORMATO EBI-05: FUENTE DE FINANCIACIÓN DE LA INVERSIÓN DEL PROYECTO						
(Este formato es generado por el Sistema)						
AÑOS CALENDARIO	CENTRO DE COSTOS	EJECUTADO	0	1	SALDO	TOTAL
RECURSOS DE INVERSIÓN INTERNAS						
Fondo Común						
Estampilla ProUIS			\$437.870.000			\$437.870.000
Recursos de funcionamiento						
TOTAL FINANCIACION INVERSIÓN						

FORMATO EBI-06: FUENTE DE FINANCIACIÓN DE LA OPERACION DEL PROYECTO								
(Este formato es generado por el sistema)								
AÑOS CALENDARIO	CENTRO DE COSTOS	EJECUTADO	0	1	2	3	SALDO	TOTAL
Recursos de inversión								
Internas				\$51.234	\$56.287	\$56.287		\$163.808
Fondos especiales								
Total financiación operación								

FORMATO EBI-07: IMPACTO DEL PROYECTO		
AREA DE INFLUENCIA		
REGION	DEPARTAMENTO	MUNICIPIO
CENTRO ORIENTE	SANTANDER	PIEDECUESTA
<p>El impacto del proyecto es positivo, se resalta como población directamente afectada la comunidad estudiantil de posgrados y docentes, de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, así como la Universidad Industrial de Santander y el sector petrolero del país, ya que en la región no existe un laboratorio de no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros en la zona. Se espera que mínimo un estudiante por año esté realizando un trabajo de investigación en el laboratorio, por lo cual se genere mínimo un artículo o ponencia al año.</p> <p>También se incluyen a todos aquellos que estén relacionado o tengan algún interés en el desarrollo investigativo de los yacimientos no convencionales y en la determinación de isothermas de adsorción, ya que podrán contar con equipos especializados y tecnológicamente avanzados.</p> <p>Por otra parte, la industria petrolera de Colombia tiene un alto potencial en shale gas y no cuenta con este tipo de laboratorio con el cual obtendrían la información requerida para avanzar en el estudio y la posible explotación futura de estos. Se espera que mínimo se genere un contrato por prestación de servicios al año.</p>		

FORMATO EBI-08: ESTUDIOS QUE RESPALDAN EL PROYECTO			
NOMBRE	FECHA DD MM AA	ENTIDAD AUDITORA	DIRECCIÓN DE CONSULTA
Cotización	03/05/18	<i>Importechnical</i> S.A.S	Laura Ospina Díaz <i>Importechnical S.A.S</i> Cra 48 No. 48 sur 75 Centro Múltiple las Vegas Interior 148 Tel: (054) 444-43-22 Fax: (054) 288-49-44 Celular: <u>3103862590</u> <u>www.importechnical.com</u>
Cotización	11/05/18	Linde Colombia S.A.S	Beverly Margareth Duarte Durán Ingeniera de Ventas y Asistencia Técnica División Industrial

FORMATO EBI-09: DILIGENCIAMIENTO	
(Este formato es generado por el sistema)	
Funcionario:	
Número de Documento de identidad:	
Tipo de Documento de Identidad:	
Dirección:	
Teléfono:	
Cargo:	

**FORMATO EBI-10: OBSERVACIONES DEL PROYECTO
DILIGENCIAMIENTO**

La presente propuesta solo hace referencia a una única alternativa de ejecución, debido a la forma como se especifica su adecuación y dotación de equipos en el laboratorio.

7.2. FORMATOS PROYECTOS TIPO A

FORMATO ID-01: DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA O NECESIDAD

Nombre del proyecto:

Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander - Fase I: determinación de isotermas de adsorción de componentes puros

En la actualidad, en la región de influencia de la Universidad Industrial de Santander no existe un laboratorio de yacimientos no convencionales orientado a determinar la capacidad de adsorción que posee una roca tipo shale a un fluido de interés, lo cual ha ocasionado que cuando se ha requerido esta información, se ha tenido que recurrir a laboratorios ubicados fuera del país lo que ha conllevado a un alto costo y un desconocimiento de los procedimientos que se llevaron a cabo para realizar dichas mediciones.

Lo anterior puede generar un grado de incertidumbre sobre la veracidad de los resultados al no estar presente durante la realización de los ensayos de laboratorio, dado que por lo general lo único que se conoce es el resultado final. Además de esto los estudiantes de posgrado que deseen realizar su trabajo de grado en el tema no pueden profundizar dado que no se cuenta con los equipos adecuados para obtener dicha información.

FORMATO ID-02: OBJETIVOS DEL PROYECTO

Objetivo general:

Crear el laboratorio de yacimientos no convencionales en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander – Fase 1:
Determinación de isothermas de adsorción de componentes puros.

Objetivos específicos:

- Acondicionar el espacio físico del laboratorio de Guatiguará que se utilizará para ubicar el laboratorio
- Adquirir los equipos adecuados para el desarrollo docente, investigativo y técnico-científico de las líneas de investigación establecidas para el trabajo en el laboratorio
- Aplicar la respectiva normatividad que rige los procedimientos de un laboratorio en aspectos de seguridad industrial e impacto ambiental, para el desarrollo de las prácticas preestablecidas para el desarrollo de las actividades de investigación.
- Fomentar la articulación de las funciones misionales, docencia, investigación y extensión.
- Contribuir a la transformación pedagógica mediante experiencias académicas que integren al proceso educativo acciones de investigación y extensión.

FORMATO ID-03: POBLACIÓN AFECTADA Y/O ZONA AFECTADA Y POBLACIÓN OBJETIVO DEL PROYECTO

Se resalta como población directamente afectada la comunidad estudiantil de posgrados y docentes, de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, así como la Universidad Industrial de Santander y el sector petrolero del país, ya que en la región no existe un laboratorio de no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros.

El cuerpo docente, los estudiantes y los grupos de investigación carecen de estos equipos para la puesta en marcha de actividades académicas e investigativas en los posgrados, para el fortalecimiento del conocimiento y la posibilidad de aprender mediante la experiencia y poner en práctica el método científico. Se espera que mínimo un estudiante por año esté realizando un trabajo de investigación en el laboratorio, por lo cual se genere mínimo un artículo o ponencia al año.

Por otra parte, la industria petrolera de Colombia tiene un alto potencial en shale gas y no cuenta con este tipo de laboratorio con el cual obtendrían la información requerida para avanzar en el estudio y la posible explotación futura de estos. Se espera que mínimo se genere un contrato por prestación de servicios al año.

FORMATO ID-04: DESCRIPCIÓN DE LA SITUACIÓN ACTUAL Y SU EVOLUCIÓN

Actualmente, la Escuela de Ingeniería de Petróleos en colaboración con el Parque Tecnológico de Guatiguará cuenta con el espacio disponible para la ubicación de los equipos que harían parte de este laboratorio, el cual no existe en la región de influencia de la Universidad Industrial de Santander.

Por otra parte, hoy en día los yacimientos de Shale gas son de alta relevancia en la industria de los hidrocarburos debido a la cantidad de reservas disponibles en estos y al notable decaimiento de las reservas convencionales en el mundo, Según estudios realizados por la EIA⁸⁷, Colombia cuenta con 55 [TPC] de reservas recuperables de este gas.

⁸⁷ Energy Information Administration (EIA), "Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries outside the United States". 2013. Disponible en web en: <http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/pdf/>

Partiendo del potencial que tiene el país en Shale Gas es conveniente crear un laboratorio de yacimientos no convencionales con el fin de obtener información requerida para avanzar en el estudio y posible explotación futura de estos, calculando datos propios que permitan obtener las reservas que posee Colombia y dando así, un futuro prometedor para el país teniendo en cuenta que con este tipo de yacimientos se pueda alcanzar una autosuficiencia en la demanda energética, la cual es de vital importancia para su desarrollo.

FORMATO ID-05: DESCRIPCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LA NECESIDAD O PROBLEMA

La Escuela de Ingeniería de Petróleos presta gran interés a la aplicación de los conocimientos mediante pruebas de laboratorio, las cuales se convierten en base fundamental en las investigaciones de los estudiantes de posgrado para culminar sus proyectos.

FORMATO ID-06: CUANTIFICACIÓN DE LA DEMANDA Y OFERTA DEL PRINCIPAL BIEN Y/O SERVICIO

AÑOS CALENDARIO	Año cero (0): 2019		
	Horizonte de evaluación: 5 años		
	Nombre del bien o servicio: servicios de laboratorio		
	Unidad de medida: Proyecto de investigación/año		
	DEMANDA	OFERTA	DÉFICIT
2019	Investigación y trabajos de grado ¹	1	0
	Producción y socialización del conocimiento ²	1	0
	Pruebas de laboratorio ³	1	0
	Servicios generales ⁴	1	0
2020	Investigación y trabajos de grado ¹	1	0

	Producción y socialización del conocimiento ²	1	0
	Pruebas de laboratorio ³	1	0
	Servicios generales ⁴	1	0
2021	Investigación y trabajos de grado ¹	1	0
	Producción y socialización del conocimiento ²	1	0
	Pruebas de laboratorio ³	1	0
	Servicios generales ⁴	1	0
2022	Investigación y trabajos de grado ¹	1	0
	Producción y socialización del conocimiento ²	1	0
	Pruebas de laboratorio ³	1	0
	Servicios generales ⁴	1	0
2023	Investigación y trabajos de grado ¹	1	0
	Producción y socialización del conocimiento ²	1	0
	Pruebas de laboratorio ³	1	0
	Servicios generales ⁴	1	0

Observaciones:

¹ Investigación y trabajos de grado: Número de estudiantes de posgrado en desarrollo de tesis.

² Producción y socialización del conocimiento: Número de artículos o ponencias publicados a nivel nacional o internacional.

³ Pruebas de laboratorio: Numero de servicios de laboratorio (a otras entidades o dependencias)

⁴ Servicios generales: Numero de servicios prestados a otras entidades o dependencias.

FORMATO ID-07 : PRINCIPALES ALTERNATIVAS DEL PROYECTO

ALTERNATIVA No.1

FORMATO ID-08 : DESCRIPCIÓN DE LA ALTERNATIVA No.1

Nombre de la alternativa:

Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isotermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

Descripción de la alternativa:

Mediante esta propuesta se pretende llevar a cabo la compra de los equipos necesarios para el laboratorio de yacimientos no convencionales, determinación de isotermas de adsorción de componentes puros, el cual se ubicara en la sede del Parque Ecológico Guatiguará y consta de diferentes equipos como: High-Pressure Volumetric Analyzer II, balanza analítica con unibloc, equipos de seguridad individual (guantes, gafas de seguridad, máscaras contra gases, etc.) y grupal (extintor, señalización de seguridad, etc.), material e insumos de laboratorio necesarios para el normal desarrollo de las actividades de docencia, extensión e investigación en posgrados.

Nombre:

Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isotermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

FORMATO ID-09: CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

No.	ETAPA	DURACIÓN ESTIMADA*	DURACIÓN REAL*	DIFERENCIA
1.	PREINVERSION	1		
1.1	Formulación	1		
1.2	Identificación del Problema	2		
1.3	Identificación de Objetivos	2		
1.4	Identificación de Alternativas de Solución	3		
1.5	Preparación de las Alternativas	4		
1.6	Viabilización*	6		
1.7	Elegibilidad*	2		
2.	INVERSIÓN			
2.1	Diseños Definitivos	6		
2.2	Preparación de Documentos para Contratación.	5		
2.3	Licitación (Si aplica)	6		
2.4	Ejecución	6		
3.	OPERACIÓN			
3.1	Evaluación Expost*			
3.2	Administración del Proyecto			
3.3	Seguimiento	5 años		

FORMATO PE-01: DESCRIPCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES BENEFICIOS DEL PROYECTO

SECCIÓN A: Descripción de los principales beneficios del proyecto

- Tener la infraestructura requerida para poder realizar las pruebas de laboratorio en muestras de shale gas, para los estudiantes de posgrado y para la industria petrolera.
- Aumentar el número anual de publicaciones de artículos en revistas nacionales e internacionales.
- Aumentar el número de proyectos de investigación, lo cual genera un impacto directo en la solución de problemas regionales y nacionales de ámbito petrolero.
- Aumentar el número de pasantías anuales, investigadores extranjeros en la Universidad

FORMATO PE-01: DESCRIPCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES BENEFICIOS DEL PROYECTO

SECCIÓN B: Cuantificación del principal bien o servicio producido.

Horizonte del proyecto: 5 años				Año cero: 2019
Bien o servicio: Servicio de laboratorio			FACTOR VALOR PRESENTE	VALOR PRESENTE
Unidad de medida: Número de tesis posgrado/año y/o servicios a la industria/año				
Año del proyecto	Año calendario	Cantidad producida		
0	2019	1		
1	2020	1		
2	2021	1	0.7972	0.7972
3	2022	1	0.7118	0.7118

4	2023	1	0.6355	0.6355
			TOTAL	4.0374

FORMATO PE-02: PRESUPUESTO DE OBRA DEL PROYECTO

Sección A: Inversión

Nombre del proyecto: CREACIÓN DEL LABORATORIO DE YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES EN LA ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - FASE I: DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE COMPONENTES PUROS.

Alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isotermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

COMPONENTE	Adquisición de bienes muebles				
CATEGORÍA	DETALLE	CANT.	VLR UNIDAD (miles de pesos)	VLR PARCIAL (miles de pesos)	Observaciones
Equipos de laboratorio	HPVA II-200, Volumetric Sorption Analyzer	1	\$318.200	\$378.658	
	Vacuum Pump System	1	\$8.687.000	\$8.687	
	Chiller F25-ME	1	\$12.005	\$14.286	
	Balanza analítica con UNIBLOC.	1	\$5.900	\$7.021	Marca SHIMADZU Capacidad: 220 GRS. con autocalibración.
Elementos de Laboratorio	Gases (Helio, Metano y CO2)	10	\$1.897	\$22.575	

Muebles y enseres	Escritorio de trabajo se compone: dos bases metálicas, una Superficie de trabajo y una silla ejecutiva.	1	\$2.000	\$2.000	
Equipo de Oficina	Teléfono IP	1	\$150	\$150	
Equipo de Computo	PC de escritorio, Monitor de 25", Disco Duro de 2T, procesador Core i7 de sexta generación	1	\$4.560	\$4.560	
	Impresora láser a color	1	\$1.599	\$1.599	
TOTAL				\$439.536	
TOTAL EN PESOS				\$439.536	

FORMATO PE-02: PRESUPUESTO DE OBRA DEL PROYECTO

Sección B: Operación

Alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

COMPONENTE					
CATEGORÍA	DETALLE	CANT.	VLR UNIDAD (Miles de pesos)	VLR PARCIAL (Miles de pesos)	Observaciones
Personal	Técnico de laboratorio	1	\$1.791*	\$28.659**	
Servicios	Mantenimiento preventivo	1	\$4.246,5	\$5.053,3	Periodo de 4 años

Elementos de Laboratorio	Gases (Helio, Metano y CO2)	10	\$1.897	\$22.575	
			TOTAL	\$56.287,3	

* Salario mensual del técnico a cargo del laboratorio.

** Salario anual del técnico a cargo del laboratorio.

DATO: Estos valores son los necesarios para que el laboratorio opere durante un año.

FORMATO PE-03: COSTOS DE INVERSIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

Alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

(Este formato es generado por el sistema)

FORMATO PE-04: COSTOS DE OPERACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS

Alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

(Este formato es generado por el sistema)

FORMATO PE-05: CAPACIDAD INSTALADA

¿CUÁL ES LA CAPACIDAD INSTALADA POR EL PROYECTO?

Cantidad:

1 Investigación y trabajos de grado

1 Producción y socialización del conocimiento

1 Pruebas de laboratorio
1 Servicios generales
Unidad de medida: número de pruebas/estudiante
Observaciones: Es necesario dotar el laboratorio con los diferentes quipos y materiales especializados con la intención de dar un mayor soporte a los estudios realizados en los diferentes trabajos de los estudiantes de posgrado y también mediante los servicios que se le pueden ofrecer a la industria en el país, generando así un gran desarrollo investigativo.

FORMATO PE-06: RESUMEN DE COSTOS DE LA ALTERNATIVA
Alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isotermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ
(Este formato es generado por el sistema)

FORMATO PE-07: EFECTO AMBIENTAL

Alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

La creación del laboratorio de yacimientos no convencionales, determinación de isothermas de adsorción de componentes puros y la compra de los equipos requeridos no representa ningún daño para el ambiente, puesto que el único componente que podría generar un impacto es el metano y este se va a usar en pequeñas cantidades, va a ser almacenado en un cilindro para su posterior reutilización, siguiendo toda la normatividad respectiva para ello.

Los equipos que se adquieren mediante compra, serán nuevos y de tecnología de punta, garantizando que no se genere una fuga de gases que puedan afectar las condiciones ambientales y de salubridad.

Por otra parte se pretende normalizar el laboratorio de manera que se cumplan las más mínimas exigencias de servicio y control requeridas para un laboratorio de investigación y docencia

FORMATO PE-08: SELECCIÓN DE LA ALTERNATIVA DE MÍNIMO COSTO

Alternativa No: 1

Costo Precio social: (Información generada por el Sistema)

Nombre de la alternativa: Creación del laboratorio de yacimientos no convencionales para la determinación de isothermas de adsorción de componentes puros, en las instalaciones de la sede UIS-GUATIGUARÁ

Observaciones:

Se presenta una única alternativa para así cumplir a cabalidad los objetivos planteados: acondicionar el espacio físico del laboratorio, adquirir los equipos adecuados y aplicar la respectiva normatividad que rige los procedimientos de un laboratorio en aspectos de seguridad industrial e impacto ambiental para así comenzar el desarrollo práctico de los proyectos.

La viabilidad de esta propuesta está sustentada en un número mínimo de requisitos para poner en funcionamiento el laboratorio y de esta manera beneficiar a la comunidad estudiantil de la Universidad Industrial de Santander, así como a la industria petrolera

FORMATO PE-09 : MARCO INSTITUCIONAL

El marco de referencia del proyecto se basa en las políticas, planes y programas derivados de la visión, objetivos y proyecto institucional, como pilar de modernización institucional con la adquisición, montaje, instalación y mantenimiento de equipos y laboratorios para fomentar la publicación de resultados producto de investigación, artículos, libros, revistas, propiedad intelectual, patentes, simposios y difusión de resultados. El proyecto, basándonos en el plan de desarrollo de la universidad, se sitúa en una dimensión académica, donde su objetivo es “Realizar Investigación de Alta Calidad Orientada al Desarrollo Científico y Conducente a Innovaciones Tecnológicas, Sociales, Económicas, Culturales y Políticas Pertinentes con el Desarrollo del País”

Además va acorde con el objetivo de la escuela de ingeniería de petróleos el cual es la preparación integral de profesionales para responder a los retos planteados por la Industria Petrolera Colombiana y su misión de formar, dentro del espacio brindado por la academia y la investigación, profesionales con gran capacidad humana, científica y de gestión, que contribuyan a solucionar los problemas

técnicos y conceptuales de la industria de hidrocarburos, en armonía con el ecosistema y con responsabilidad ética y social.

Por otra parte, la implementación de este laboratorio será de gran peso al momento de realizar la renovación de la acreditación.

FORMATO FS-01: FUENTE DE FINANCIACIÓN DE LA INVERSIÓN DEL PROYECTO

AÑOS CALENDARIO	CENTRO DE COSTOS	EJECUTADO	0	1	SALDO	TOTAL
Recursos de inversión						
Internas						
Fondo Común						
Estampilla ProUIS			\$437.870.000			\$437.870.000
Recursos de funcionamiento						
Total financiación inversión						

FORMATO FS-02: FUENTE DE FINANCIACIÓN DE LA OPERACIÓN DEL PROYECTO

AÑOS CALENDARIO	CENTRO DE COSTOS	EJECUTADO	0	1	2	3	SALDO	TOTAL
Recursos de inversión								
Internas				\$51.234	\$56.287	\$56.287		\$163.808
Fondos especiales								
Total financiación operación								

NOTA: Valor en Miles de pesos

FORMATO FS-03: SOSTENIBILIDAD DEL PROYECTO

Una vez el proyecto sea ejecutado y empiece a funcionar el laboratorio la sostenibilidad de este se dará por parte de la Universidad Industrial de Santander, la cual cuenta con divisiones de Planta Física, Mantenimiento Tecnológico y División de Servicios de Información, los cuales trabajan en el mantenimiento general de los laboratorios de la universidad. Por otra parte, los equipos principales que serían adquiridos tienen un periodo de garantía que ofrece el proveedor de 1 año.

Los recursos que se generen ya sea por convenios institucionales y/o asesorías a empresas del sector petrolero permitirán que el laboratorio adquiera ingresos para invertir en la mejora mediante compra de nuevos equipos y otros accesorios acordados a las necesidades que se tengan.

8. CONCLUSIONES

- El método manométrico es seleccionado para realizar las prácticas en el Laboratorio de Yacimientos No Convencionales, teniendo en cuenta la facilidad del proceso a seguir en este, su costo y sus ventajas en general.
- El costo que conllevaría la implementación y puesta en marcha de la Fase I del Laboratorio de Yacimientos No Convencionales es determinado, presentando una cotización que tiene en cuenta el valor de los diferentes equipos, utensilios y demás requerimientos para dicho laboratorio.
- El laboratorio No. 108 de la Sede de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander es la ubicación óptima para el Laboratorio de Yacimientos No Convencionales ya que en este espacio tiene lugar el laboratorio de Petrofísica lo cual permite que los resultados provenientes de las isothermas de adsorción puedan ser comparados y complementados con las pruebas acreditadas internacionalmente que se realizan en este espacio.
- Los requisitos de seguridad que debe poseer el Laboratorio de Yacimientos No Convencionales son establecidos, partiendo del principio fundamental de velar por la salud e integridad de los seres humanos, cuidar el medio ambiente y evitar accidentes que puedan afectar los equipos presentes.
- Los documentos requeridos por Planeación UIS para matricular la propuesta de creación del laboratorio en el banco de proyectos, con el fin de solicitar los recursos necesarios para su implementación, son diligenciados.
- Como conclusión general, este trabajo presenta una propuesta completa para la creación del Laboratorio de Yacimientos No Convencionales en la Escuela de

Ingeniería de Petróleos el cual permitirá obtener información requerida para avanzar en el estudio y posible explotación futura de las rocas generadoras y fortalecer la investigación por parte de la comunidad estudiantil y docente, tanto de pregrado como en posgrado, dando a su vez cabida a la prestación de servicios a las empresas que necesiten determinar capacidades de adsorción en sus yacimientos.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda proponer y crear la Fase II del laboratorio de yacimientos no convencionales: Determinación de isothermas de adsorción para mezclas.

BIBLIOGRAFÍA

ALLIX, Pierre, BURNHAM, Alan, FOWLER, Tom, HERRON, Michael, KLEINBERG, Robert, SYMINGTON, Bill. Coaxing Oil from Shale. En Oilfield Review Winter 2010/2011, Vol. 22, No. 4 (2011)

AKKUTLU, Yucel, FATHI, Ebrahim. Multiscale Gas Transport in Shales with Local Kerogen Heterogeneities. En SPE Journal, Vol. 17, No. 4 (Diciembre, 2012); p. 1002-1011

ALJAMAAN, Hamza, ROSS, Cynthia, y KOVSCEK, Anthony. Multiscale Imaging of Gas Adsorption in Shales. En SPE Unconventional Resources Conference (Febrero 15-16, 2017: Calgary, Canada)

ARANOVICH, Gregory, y DONOHUE, Marc. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. En Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 200, No.2 (1997); p. 273-290.

BELMABKHOUT, Youseff, FRERE, Marc, y DE WEIRELD, Guy. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. En Measurement Science and Technology, Vol. 15, No. 5 (2004)

BELYADI, Hoss, FATHI, Ebrahim, y BELYADI Fatemeh. Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs. First Edition. Gulf Professional Publishing. 2017. 452 p.

BRUNAUER, Stephen, DEMING, Lola, DEMING, Edwards, y TELLER, Edward. Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. En Journal of the American Chemical Society. Vol. 62, No. 7. (1940); p. 1723-1732.

CARDOTT, Brian. Introduction to Vitrinite Reflectance as a Thermal Maturity Indicator. En AAPG (2012)

CASTILLO, Patricia, OU, Liwei, PRASAD, Manika. Petrophysical Description of Tight Gas Sands. En Society of Exploration Geophysicists. SEG Annual Meeting(Noviembre 4-9, 2012: Las Vegas, NV, USA)

CLARKSON, Chris, BUSTIN, Robert. y LEVY, Jhon. Application of the mono/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure. En Carbon, Vol. 35, No.12 (1997); p.1689-1705.

CURTIS, Mark, AMBROSE, Raymond, SONDERGELD, Carl, y RAI, Chandra. Investigation of the Relationship between Organic Porosity and Thermal Maturity in the Marcellus Shale. North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. (Junio 14-16, 2011: The Woodlands, TX, USA)

DEMBICKI, Harry. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospector play appraisals. En AAPG Bulletin, Vol. 93, No. 3 (Marzo, 2009); p. 341-356.

DE WEIRELD, Guy, FRERE, Marc, y JADOT, Roger. Automated Determination of High-Temperature and High-Pressure Gas Adsorption Isotherms Using a Magnetic Suspension Balance. En Measurement Science and Technology. Vol. 10(1999); p.117-126.

DONG, Zhenzhen, HOLDITCH, Stephen, AYERS, Walter y LEE, Jhon. Probabilistic Estimate of Global Coalbed Methane Recoverable Resources. En SPE Economics & Management, Vol. 7, No. 4 (Octubre, 2015); p. 148-156

DONOHUE, Marc, y ARANOVICH, Gregory. Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. En Advances in Colloid and Interface Science Vol. 76 (1998); p. 137-152.

DREISBACH, Frieder, LÖSCH, H., y HARTING, P. Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume. En Journal of the International Adsorption Society, Vol. 8 (2002); p. 95-109.

Energy Resource Potential of Methane Hydrate: an introduction to the science and energy potential of a unique resource. NETL the Energy Lab. 2011. Disponible en web: www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Oil-Gas/methane%20hydrates/MH-Primer2011.pdf

FATHI, Ebrahim, AKKUTLU, Yucel. Matrix Heterogeneity Effects on Gas Transport and Adsorption in Coalbed and Shale Gas Reservoirs. En Transport in Porous Media, Vol. 80 (2009); p. 281-310.

GALLEGOS, E. ¿Qué son los yacimientos No Convencionales? Independencia energética. YPF. 2014. Disponible en web: www.ypf.com/energiaypf/Novedades/Paginas/Que-son-los-yacimientos-no-convencionales.aspx

GALVIS-PORTILLA, H., HIGUERA, I., CESPEDES, S., BALLESTEROS, C., FORERO, S., MARFISI, N., et al. Regional Sequence Stratigraphy of the Upper

Cretaceous La Luna Formation in the Magdalena Valley Basin, Colombia. En Unconventional Resources Technology Conference (Agosto 25-27, 2014: Denver, CO, USA)

GASPARIK, Matus, REXER, Thomas, APLIN, Andrew, BILLEMONT, Pierre, DE WEIRELD, Guy, GENSTERBLUM, Yves, HENRY, Mathieu, KROSS, Bernhard, LIU, Shaobo, MA, Xingzhi, SAKUROVS, Richard, SONG, Zhiguang, STAIB, Gregory, THOMAS, Mark, WANG, Sibó, y ZHANG, Tongwei. First International Inter-Laboratory Comparison of High-Pressure CH₄, CO₂ and C₂H₆ Sorption Isotherms on Carbonaceous Shales. En International Journal of Coal Geology. Vol. 132(2014); p. 131–146.

GASPARIK, Matus, GHANIZADEH, Amin, BERTIER, Pieter, GENSTERBLUM, Yves, BOUW, Sander, y KROSS, Bernhard. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. En Energy and Fuels American Chemical Society, Vol. 26 (Julio, 2012) p. 4995–5004

GOMEZ, M., REBAY, G., ROBLES, F., y HURTADO, M. Predictability, Distribution, and Characteristics of the Unconventional Resources in Latin America. En SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering (Noviembre 18, 2015: Quito, Ecuador)

GREGG, S. y SING, K. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second Edition. Academic Press. 1982. New York. 382 p.

HAIYAN, Hu. 2014. Methane adsorption comparison of different thermal maturity kerogens in shale gas system Chin.j.Geochem. P: 426

HAUL, R., DÜMBGEN, G. 1960. Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption. Chem. Ing. Tech. 32.

HOLDITCH, Stephen. Tight Gas Sands. En Journal of Petroleum Engineering. Vol. 58, No. 6(Junio, 2006): p. 86-93.

JAHABANI, Ashkan, AGUILERA, Roberto. Well Testing of Tight Gas Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. En Journal of Canadian Petroleum Technology. Vol. 48, No. 10(Oct. 2009); p. 64-70.

JARVIE, Daniel, JARVIE, Brian, WELDON, David. y MAENDE, Albert. Geochemical Assessment of In Situ Petroleum in Conventional Resource Systems. En Unconventional Resources Technology Conference (Julio 20-22, 2015: San Antonio, TX, USA).

JIMÉNEZ, Miguel, ROJAS, Cesar, y VALDERRAMA, Yahir. Initial Analysis of Hydrocarbon Potential in the Tablazo Formation; Center and Northern Areas of Middle Magdalena Valley,-MMV-Colombia. En Unconventional Resources Technology Conference (Julio 20-22, 2015: San Antonio, TX, USA)

KANG, Seungmo, SHINN, Young, y AKKUTLU, Yucel. Gas Storage Capacity of Ilijk and Hasandong Shales in Gyongsang Basin, South Korea. En Unconventional Resources Technology Conference (Agosto 25-27, 2014: Denver, CO, USA)

KARP, S., LOWELL, S., y MUSTACCIUOLO. Continuous flow measurement of desorption isotherms. En Analytical Chemistry, Vol. 44, No. 14 (1972) p. 2395-2397.

KELLER, Jurgen, STAUDT, Reiner. GAS ADSORPTION EQUILIBRIA Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer US. Boston. 2005. 422 p.

KHOSROKHAVAR, Roozbeh, WOLF, Karl-Heinz, BRUINING, Hans. Sorption of CH₄ and CO₂ on a carboniferous shale from Belgium using a manometric setup. En International Journal of Coal Geology, Vol. 128 (2004) p. 153-161

KIM, J., KIM, D., LEE, W., LEE, Y., KIM, H. Impact of total organic carbon and specific surface area on the adsorption capacity in Horn River shale. Vol. 149 (Enero, 2017) p.331-339.

MAKOGON, Yuri, DUNLAP, Wayne, y HOLDITCH, Stephen. Recent Research on Properties of Gas Hydrates. En Offshore Technology Conference (Mayo 5-8, 1997: Houston, TX, USA).

MAKOGON, Yuri, HOLDITCH, Stephen, PERRY, K, HOLSTE, J. Gas Hydrate Deposits: Formation and Development. En Offshore Technology Conference. (Mayo 3-6, 2004: Houston, TX, USA).

MAVOR, Matthew, OWEN, Larry, and PRATT, Tim. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. En SPE Annual technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 23-26 (Septiembre 23-26, 1990: New Orleans, LA, USA)

McCARTHY, Kevin, NIEMANN, Martin, PALMOWSKI, Daniel, PETERS, Kenneth, STANKIEWICZ, Artut. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. En Oilfield Review, Vol. 23, No. 2 (2011) p. 32-43

MCCARTY, Robert, ARP, Vicent. A new wide range equation of state for helium. En *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 35(1990) p.1465–1475

MOGHADDAM, Rasoul, AGHABOZORGI, Shokoufeh, FOROOZESH, Jalal. Numerical Simulation of Gas Production from Tight, Ultratight and Shale Gas Reservoirs: Flow Regimes and Geomechanical Effects. En *Society of Petroleum Engineers*. Vol. 2 (2015); p. 163-179.

MONTGOMERY, Scott, JARVIE, Daniel, BOWKER, Kent, y POLLASTRO, Richard. Mississippian Barnett Shale, Forth Worth basin, North-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. En *AAPG bulletin*, Vol. 89, No. 2 (2005); p. 155-175.

MOUAHID, Adil. MEASURE DES EFFECTS D'ADSORPTION DANS DES FLUIDES CONFINES SOUS DES CONDITIONS ELEVEES DE PRESSION ET DE LA TEMPERATURE. Pau, 2017,139 p. Trabajo de grado (Doctor). l'Université de Pau et des Pays de l'Audor.

MUKHOPADHYAY, Prasanta, y DOW, Wallace. Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter. *ACS Symposium Series*, American Chemical Society. Washington DC. Chapter 1 (1994) p. 1-24

MURILLO MARTINEZ, Cristian., GÓMEZ RODRIGUEZ, Ovidio., ORTIZ CANCINO, Olga. Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. En *Revista Fuentes el Reventón Energético*. Vol 13. No. 2. p. 132

NELSEN, Fred, EGGERTSEN, Frank. Determination of Surface Area. Adsorption Measurements by Continuous Flow Method. Analytical Chemistry, Vol. 30, No. 8 (1958) p. 1387-1390

NELSON, Philip. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales. En AAPG Bulletin. Vol. 93, No. 3(Mar.2009); p. 329-340.

NETL the Energy Lab. 2011. Energy Resource Potential of Methane Hydrate: an introduction to the science and energy potential of a unique resource. Tomado de www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Oil-Gas/methane%20hydrates/MH-Primer2011.pdf

ORTIZ, Olga, PEREDO, Deneb, POZO, Manuel, PÉREZ, Edgar, BESSIERES, David. Effect of Organic Matter and Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity on Shales from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia. En Energy & Fuels, Vol. 3, No. 11(2017) p. 11698-11709

ORTIZ CANCINO, Olga Patricia. Etude Expérimentale de l'adsorption Du Méthane Dans des Gaz de Schiste Colombiens et de la Séparation Méthane/Dioxyde Carbone. Pau, 2018, 190 p. Trabajo de grado (Doctor). L'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

PÉREZ, E., PACHÓN, Z., GÓMEZ, J., y MARIN, M. Integrated Methodology for Laboratory Evaluation of Shale Plays Cores. En SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference (Mayo 21-23, 2014: Maracaibo, Venezuela)

PETERS, Kenneth. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. En AAPG Bulletin, Vol. 80, (1986); p. 318-329.

PETERS, Kenneth, CASSA, Mary. Chapter 5: Applied Source Rock Geochemistry. The petroleum system-from source to trap. En AAPG memoir 60. (1994); p. 93-121.

PETERS, Kenneth, CURRY David, KACEWICZ Marek. An overview of basin and petroleum system modeling: Definitions and concepts. En AAPG Hedberg Serie No. 4(2012); p. 1-16

PICO, Antonio, ABOUD, Jesús, PARRAGA, Felipe, MARTINEZ, Jose y LOPEZ, Gonzalo. Practical Analysis of Strike-Slip Faults Using Multi Attributes 3D Seismic Data: A Case Study in Eastern Colombia. En SEG International Exposition and 84th Annual Meeting (Octubre 26-31, 2013: Denver, CO, USA)

PIETERS, W., GATES, W. Method and apparatus for determining the amount of gas adsorbed or desorbed from a solid. 1984 United States Patent 4489593

POZO, Manuel, PINO, David, y BESSIERES, David, Effect of thermal events on maturation and methane adsorption of ammonium illite-rich Silurian black shales. En Appl. Clay Sci., Vol. 136 (2017); p. 208-218.

REXER, Thomas, BENHAM, Michael, y APLIN, Andrew. 2013. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions. En Energy & Fuels, Vol. 2, No. 6 (2013); p. 3099-3109.

RIEWCHOTISAKUL, Sansarng, y AKKUTLU, Yucel. Adsorption-Enhanced Transport of Hydrocarbons in Organic Nanopores. En SPE Journal, Vol. 21, No. 6 (Diciembre, 2016); p. 1960-1970

RONOV, A., 1958. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). En *Geochemistry*, Vol. 5, (1958); p. 498-508.

ROSS, Daniel, BUSTIN, Marc. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member northeastern British Columbia, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*. Vol. 55, No. 1 (Marzo, 2007); p. 51-75.

ROUQUEROL, Françoise, ROUQUEROL, Jean, SING, Kenneth, LLEWELLYN, Philip, y MAURIN, Guillaume. *Adsorption by powders and porous solids*. Second Edition. Academic Press. 2014. Marseilles. 630 p.

ROUQUEROL, Jean, DAVY, Lou. *Thermochim. Acta* 24 (1978) p. 391-397

SANDSTEADE, G., ROBENS, E. System for automatic control of gas pressure. United States Patent. 1970.

SANGWICHIAN, Chayanoot., ARANOVICH, Gregory., y DONOHUE, Marc. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. En *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 206 (2002) p. 313-320.

SANTOS, Jose, y AKKUTLU, Yucel. Laboratory Measurement of Sorption Isotherm under Confining Stress with Pore-Volume Effects. En *SPE Journal*, Vol. 18, No. 5 (Octubre, 2013) p. 924-931

SHARMA, B. 2010. *Objective Question Bank in Chemistry*. KRISHNA Prakashan Media Ltd. 2010. India. 1872 p.

STACH, Eric, MACKOWSKY, M., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G., CHANDRA, D., y TEICHMÜLLER, R.1982. Coal Petrology: Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1982. 535 p.

STEINER, Stefan, ASIF, Syed, RAINA, Ishan, DASGUPTA, Suvodip, y LIS, Grzegorz. Interpreting Total Organic Carbon TOC in Source Rock Oil Plays. En Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference (Noviembre 7-10, 2016).

Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Northern South America. US Energy Information Administration. (Septiembre, 2015) p. 3-9

THAKUR, Pramod, SCHATZEL, Steve, AMINIAN, Kashy Coal Bed Methane, From Prospect to Pipeline. First Edition, Elsevier. 2014. 440 p.

THOMMES, Matthias, KANEKO, Katsumi, NEIMARK, Alexander, OLIVIER, James, RODRIGUEZ- REINOSO, Francisco, ROUQUEROL, Jean y SWING, Kenneth. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). En Pure and Applied Chemistry. (2015) p.1051-1069.

TISSOT, Bernard, WELTE, Dietrich. Petroleum Formation and Occurrence. (1985); p. 151-159

VAYSSAIRE, André, ABDALLAH, Hussein, HERMOZA, Wilber, y FIGARI, Eduardo. 2014. Regional Study and Petroleum System Modeling of the Eastern Llanos Basin. En AAPG International Conference & Exhibition (Septiembre 8-11, 2013)

WAPLES, Douglas. Geochemistry in Petroleum Exploration. Reidel Publishing Company. Boston, 1985. 203 p.

WUST, Raphael, NASSICHUK, Brent, BREZOVSKI, Ron, HACKLEY, Paul, WILLMENT, Nicole. Vitrinite reflectance versus pyrolysis Tmax data: Assessing thermal maturity in shale plays with special reference to the Duvernay shale play of the Western Canadian Sedimentary Basin, Alberta, Canada. En SPE Unconventional Resources Conference and Exhibition-Asia Pacific. (Noviembre 11-13, 2013: Brisbane, Australia)

YU, Wei, SEPEHRNOORI, Kamy, y PATZEK, Tadeusz. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale with Langmuir and BET Isotherms. En SPE Journal, Vol. 21, No. 2 (2016) p. 589-600

ANEXOS

Anexo A. Mediciones de laboratorio de isothermas de adsorción teniendo en cuenta presiones de confinamiento con efectos en el volumen poroso

Esta metodología fue presentada por Santos y Akkutlu en el 2012 y parte principalmente del modelo de Langmuir, el cual plantea una relación no lineal entre la cantidad adsorbida por la matriz sólida y la presión. La fórmula que representa este modelo es la siguiente:

$$G_s = G_{SL} \frac{P}{P + P_L} \quad (1)$$

Donde G_s hace referencia a la capacidad de almacenamiento de gas adsorbido de un material poroso [scf/ton], G_{SL} es el volumen de Langmuir el cual representa la cantidad máxima adsorbida por el sólido [scf/ton], P_L es la presión de Langmuir [psi], es decir, la presión a la cual la mitad del máximo número de moléculas es adsorbida por la muestra y P hace referencia a la presión de poro [psi].

Una forma interesante y útil de la fórmula del modelo de Langmuir fue presentada por Mavor et al (1990) en la que a ambos lados de la igualdad se tienen los recíprocos de los términos:

$$\frac{1}{G_s} = \frac{1}{G_{SL}} + \left(\frac{P_L}{G_{SL}} \right) \frac{1}{P} \quad (2)$$

En este caso, el modelo de Langmuir puede ser representado de forma lineal. Por ende, si se genera experimentalmente una gráfica de $1/G_s$ en función $1/P$, los dos parámetros de Langmuir (P_L y G_{SL}) pueden ser estimados con el intercepto y la

pendiente de la línea recta generada con los datos experimentales, respectivamente.

Ahora bien, con el fin de llegar a dichas expresiones hay que partir de los moles en cada punto del sistema. Los moles iniciales de gas en la celda de referencia n_{ri} , pueden ser calculados de la ecuación de estado de gases reales:

$$n_{ri} = \frac{V_{ri}P_{ri}}{Z_{ri}RT} \quad (3)$$

Donde Z_{ri} representa el factor de desviación de gas ideal a condiciones iniciales, R a la constante universal de gases y T es la temperatura absoluta del sistema, la cual se considera constante. De igual forma los moles iniciales de gas en el volumen muerto (n_{di}) y en la muestra (n_{si}) están dados por:

$$n_{di} = \frac{V_{di}P_{di}}{Z_{di}RT} \quad (4)$$

$$n_{si} = \frac{V_{si}P_{si}}{Z_{si}RT} \quad (5)$$

Como se mencionó en la sección 5.2 cuando la Válvula 2 se abre, el gas de la celda de referencia es transferido a los volúmenes muertos y de muestra hasta que el sistema alcanza la presión de equilibrio. Similarmente, el número de moles de gases a condiciones de equilibrio en la celda de referencia (n_{rf}), en el volumen muerto (n_{df}), y en la muestra (n_{sf}), están dados por:

$$n_{rf} = \frac{V_{rf}P_{rf}}{Z_{rf}RT} \quad (6)$$

$$n_{df} = \frac{V_{df}P_{df}}{Z_{df}RT} \quad (7)$$

$$n_{sf} = \frac{V_{sf}P_{sf}}{Z_{sf}RT} \quad (8)$$

Partiendo del balance de masa, se tiene que el número de moles a condiciones iniciales debe ser igual al número de moles a condiciones de equilibrio. En otras palabras, la suma de los cambios de moles en cada volumen del sistema debe ser igual a cero:

$$\Delta n_r + \Delta n_d + \Delta n_s = 0 \quad (9)$$

Donde Δn_r , Δn_d y Δn_s representan el cambio de moles en la celda de referencia, en el volumen muerto y en la muestra, respectivamente. Reorganizando la Ec(9) se tiene que:

$$-\Delta n_s = \Delta n_r + \Delta n_d \quad (10)$$

Donde Δn_r y Δn_d se obtienen de las siguientes expresiones:

$$\Delta n_r = \frac{V_r P_f}{Z_f} - \frac{V_r P_{ri}}{Z_{ri}} \quad (11)$$

$$\Delta n_d = \frac{V_d P_f}{Z_f} - \frac{V_d P_{ri}}{Z_{ri}} \quad (12)$$

El número de moles de gas en la muestra, n_s , debe ser dividido en dos constituyentes: la cantidad de gas libre en el espacio poral, $n_{s,free}$ y la cantidad de gas adsorbido por la matriz, $n_{s,s}$, tal y como se muestra a continuación:

$$n_s = n_{s,free} + n_{s,s} \quad (13)$$

La cantidad de moles adsorbidos $n_{s,s}$ a cualquier presión de equilibrio P_f será representada por la isoterma de Langmuir:

$$n_{s,s} = n_{s,max} \frac{P_f}{P_f + P_L} \quad (14)$$

El parámetro P_L hace referencia a la presión de Langmuir la cual fue presentada anteriormente. Mientras que $n_{s,max}$ representa el número máximo de moles adsorbidos a una presión infinita. Por otra parte, la cantidad de gas presente en el material poroso como gas libre puede ser representada por la ecuación de estado de gas ideal:

$$n_{s,free} = \frac{P_f V_{eff}}{Z_f RT} \quad (15)$$

Donde V_{eff} es el volumen poroso efectivo asociado con el gas libre; esta cantidad debe ser ajustada para los efectos de la compresibilidad de poro y de la fase adsorbida presentes en la muestra: ΔV_{Cp} y ΔV_{ads} , respectivamente. Por lo que V_{eff} se puede definir como:

$$V_{eff} = V_{p0} + \Delta V_{Cp} - \Delta V_{ads} \quad (16)$$

Bajo una presión de confinamiento constante un aumento en la presión puede generar una expansión volumétrica de los poros y por lo tanto, del volumen poroso. El cambio en el volumen poroso puede ser capturado bajo condiciones isotérmicas por medio de las siguientes expresiones:

$$C_p = \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (17)$$

$$C_p = \frac{1}{V_{ref}} \frac{\Delta V}{P - P_{ref}} \quad (18)$$

Donde C_p es el coeficiente de compresibilidad del volumen poroso, V_{ref} y P_{ref} son el volumen y presión de referencia, respectivamente. Por conveniencia la presión de referencia es asumida como cero. Por ende la Ec (18) se reduce a:

$$C_p = \frac{1}{V_{p0}} \frac{\Delta V}{P} \quad (19)$$

En conclusión, considerando una compresibilidad de volumen de poro constante, el cambio en el volumen poroso asociado al efecto de la compresibilidad puede ser expresado como:

$$\Delta V_{C_p} = C_p V_{p0} P_f \quad (20)$$

En esta ecuación C_p y V_{p0} son la compresibilidad de poro y volumen poroso a una presión cero (volumen poroso verdadero), respectivamente. El volumen ocupado por la fase adsorbida $V_{s,s}$, es capturado con la ecuación de Langmuir, aplicando el concepto de la densidad máxima de la fase adsorbida a una capacidad de almacenamiento total ($\rho_s = n_{s,max}/V_{s,s,max}$), donde $V_{s,s,max}$ es el máximo

volumen ocupado por la fase adsorbida. Esto se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta V_{ads} = V_{s,s max} \frac{P}{P + P_L} = \left(\frac{n_{s,s max}}{\rho_s} \right) \frac{P_f}{P_f + P_L} \quad (21)$$

Remplazando la Ec (20) y la Ec (21) en la Ec (16) se obtiene la expresión que representa el volumen poroso efectivo:

$$V_{eff} = V_{p0} + C_p V_{p0} P_f - \left(\frac{n_{s,s max}}{\rho_s} \right) \frac{P_f}{P_f + P_L} \quad (22)$$

La Ec (19) se debe substituir en la Ec (16) con el fin de hallar los moles de gas libre en la muestra:

$$n_{s, free} = \frac{P_f}{Z_f RT} \left[V_{p0} + C_p V_{p0} P_f - \left(\frac{n_{s,s max}}{\rho_s} \right) \frac{P_f}{P_f + P_L} \right] \quad (23)$$

Ahora bien, los moles totales en la muestra se pueden representar reemplazando la Ec (14) y la Ec (23) en la Ec (13):

$$n_s = \frac{P_f}{Z_f RT} \left[V_{p0} + C_p V_{p0} P_f - \left(\frac{n_{s,s max}}{\rho_s} \right) \frac{P_f}{P_f + P_L} \right] + n_{s max} \frac{P_f}{P_f + P_L} \quad (24)$$

Con el fin de ajustar los moles debido al efecto de la compresibilidad del poro se tiene:

$$n_s - \frac{P_f}{Z_f RT} \left[V_{p0}(1 + C_p P_f) \right] = n_{s max} \frac{P_f}{P_f + P_L} - \frac{P_f}{Z_f RT} \left[\left(\frac{n_{s,s max}}{\rho_s} \right) \frac{P_f}{P_f + P_L} \right] \quad (25)$$

Ahora, el ajuste adicional que se debe realiza al tener en cuenta el efecto de fase adsorbida se puede realizar obteniendo:

$$\frac{n_s - \frac{P_f}{Z_f RT} [V_{p0} (1 + C_p P_f)]}{1 - \frac{P_f}{Z_f RT} \left(\frac{1}{\rho_s}\right)} = n_{s, max} \frac{P_f}{P_f + P_L} \quad (26)$$

Partiendo de la Ec (14) la Eq (26) se convierte en:

$$\frac{n_s - \frac{P_f}{Z_f RT} [V_{p0} (1 + C_p P_f)]}{1 - \frac{P_f}{Z_f RT} \left(\frac{1}{\rho_s}\right)} = n_{s,s} \quad (27)$$

En esta última expresión $n_{s,s}$ es la cantidad de gas adsorbida en moles en la muestra, a una presión de equilibrio P_f , corregida teniendo en cuenta la compresibilidad poral y los efectos de la adsorción. Cabe resaltar que en este caso, si los valores de volumen poroso verdadero, compresibilidad del poro y la densidad de la fase adsorbida son conocidos, la cantidad de gas adsorbido puede ser predecida usando los datos experimentales:

$$\frac{1}{n_{s,s}} = \frac{1}{n_{s,max}} + \left(\frac{P_L}{n_{s,max}}\right) \frac{1}{P_f} \quad (28)$$

Por lo tanto, si se realiza la gráfica de $1/n_{s,s}$ en función de $1/P$, los datos experimentales corregidos deben seguir una tendencia de línea recta, y con esto, se pueden estimar los parámetros de adsorción utilizando la pendiente y el intercepto de la línea como se muestra a continuación:

$$n_{s,max} = \frac{1}{intercepto} \quad (29)$$

$$P_L = \frac{\text{pendiente}}{\text{intercepto}} \quad (30)$$

Los moles de gas adsorbidos en la muestra están relacionados con la capacidad de adsorción G_s por medio de la siguiente expresión:

$$G_s = \frac{n_{s,s} M}{\rho_s w} \quad (31)$$

Donde M representa el peso molecular del gas utilizado y w es el peso de la muestra. En conclusión la Ec (28) puede ser transformada en la Ec (2). El procedimiento a seguir corresponde al planteado en la sección 5.2. Con el fin de utilizar la Ec (28) para mediciones de almacenamiento, la compresibilidad poral y el volumen poroso verdadero deben ser estimados independientemente con el mismo procedimiento. Sin embargo, en este caso es necesario que el fluido de medición sea un gas con adsorción despreciable, tal y como lo es el helio.

Partiendo de la Ec(10) y en si del balance de masa, se tiene que:

$$\left(\frac{V_{si} P_{si}}{Z_{si}} - \frac{V_{sf} P_{sf}}{Z_f} \right) = \left(\frac{V_r P_f}{Z_f} - \frac{V_r P_{ri}}{Z_{ri}} \right) + \left(\frac{V_d P_f}{Z_f} - \frac{V_d P_{ri}}{Z_{ri}} \right) \quad (32)$$

Al utilizarse helio como gas de medición, el cambio en el volumen de la muestra es debido al efecto de la compresibilidad poral. Dicho efecto puede describirse utilizando el factor de compresibilidad del volumen poroso C_p . Por conveniencia la presión de referencia es tomada como cero y por ende, el volumen de referencia es el volumen poroso de la muestra a presión cero, V_{p0} :

$$V_{si} = V_{p0} + V_{p0} C_p P_{si} \quad (33)$$

$$V_{sf} = V_{p0} + V_{p0}C_pP_{sf} \quad (34)$$

Ahora bien, combinando las Ec(33) y Ec(34) con la Ec(32) se obtiene:

$$\left(\frac{V_{p0} (1 + C_p P_{si}) P_{si}}{Z_{si}} - \frac{V_{p0} (1 + C_p P_{sf}) P_{sf}}{Z_f} \right) = \left(\frac{V_r P_f}{Z_f} - \frac{V_r P_{ri}}{Z_{ri}} \right) + \left(\frac{V_d P_f}{Z_f} - \frac{V_d P_{ri}}{Z_{ri}} \right) \quad (35)$$

En la Ec(35) V_{p0} y C_p son las únicas incógnitas. Por lo tanto, con el fin de encontrar dichos valores un mínimo de dos etapas experimentales son necesarias, como resultado, el sistema se convierte en un problema de dos ecuaciones con dos incógnitas. La solución del sistema asumiendo condiciones isotérmicas durante las mediciones esta dado por:

$$C_p = \frac{V_r \left(\frac{P_{f1}}{Z_{f1}} - \frac{P_{ri1}}{Z_{ri1}} \right) + V_d \left(\frac{P_{f1}}{Z_{f1}} - \frac{P_{di1}}{Z_{di1}} \right) + \frac{P_{f1}}{Z_{f1}} - \frac{P_{si1}}{Z_{si1}}}{\frac{P_{si2}^2}{Z_{si2}} - \frac{P_{f2}^2}{Z_{f2}}} \quad (36)$$

Los subíndices 1 y 2 en la Ec(36) representan la primera y segunda etapa de las mediciones, respectivamente.

Anexo B. Cotización de equipo manométrico por partes para determinar isotermas de adsorción.

CATEGORÍA	DESCRIPCIÓN	UNIDAD	CANTIDAD	VALOR UNITARIO COP	VALOR TOTAL COP
EQUIPOS DE LABORATORIO	GYROLOK 2C316 CRUZ	EA	6	\$ 225.000	\$ 1.350.000,000
	GYROLOK 2P316 TAPON	EA	6	\$ 36.000	\$ 216.000,000
	GYROLOK 2CM2316 CONECTOR TUBO A MACHO DE 1/8"	EA	6	\$ 39.000	\$ 234.000,000
	GYROLOK 2SCNF316 FERRULES AND NUTS SET	SET	4	\$ 136.000	\$ 544.000,000
	GYROLOK 2TTT316 ALL TE 1/8" OD	EA	6	\$ 125.000	\$ 750.000,000
	HOKE 7142G2Y NEEDLE VALVE	EA	14	\$ 430.000	\$ 6.020.000,000
	HOKE 7165G2Y THREE WAY VALVE	EA	2	\$ 748.000	\$ 1.496.000,000
	EUROTHERM TEMPERATURE PROCESS CONTROLLER 3208 WITH Regulator Termal SINGLE PHASE TE10A THYRISTOR	SET	1	\$ 7.500.000	\$ 7.500.000,000
	Manometro MKS type 121AA-25000B INCLUDING P/N PR4000BS2V2 DISPLAY AND CONNECTOR CABLE CB112S-14-10	SET	1	\$ 32.000.000	\$ 32.000.000,000
	TERMOMETRO PARA DOS SONDAS TIPO K.. OFRECEMOS OMEGA CN1507TC , 7 INPUTS	EA	1	\$ 4.900.000	\$ 4.900.000,000
	CABLE DE CALENTAMIENTO CHROMALOX	FT	60	\$ 80.000	\$ 4.800.000,000
	TUBNG 1/8" OD X 0.028 THICKNESS	FT	20	\$ 60.000	\$ 1.200.000,000
	HOKE 4HD75 CYLINDER 75 ML 316SS DOUBLE END 1/4" NPT . ESTOS CILINDROS SERVIRIAN COMO CELDAS	EA	2	\$ 900.000	\$ 1.800.000,000
	Bomba de Vacio Edwrds	EA	1	\$ 22.000.000	\$ 22.000.000,000
				Subtotal (Antes de IVA)	\$ 84.810.000,000
				Iva 19%	\$ 16.113.900,000
				Total (Despues de IVA)	\$ 100.923.900,000

Anexo C. Cotización de equipo manométrico completo para determinar isotermas de adsorción

CATEGORÍA	DESCRIPCIÓN	CANT.	VALOR UNITARIO EURO	VALOR TOTAL EURO
EQUIPOS DE LABORATORIO	LOW PRESSURE GAS ADSORPTION ISOTHERM SYSTEM Model: LP-GADIS	1	61.000	61.000
	CRATING & CIP TO DESTINATION CHARGES	1	2.000	2.000
	INSTALLATION AND COMMISSIONING AND TRAINING	1	8.000	8.000
	VACUUM PUMP	1	4.700	4.700
		Subtotal (Antes de IVA)		75.700
		IVA 19%		14.383
		Total (después de IVA)		90.083