

Influencia de la inyección de CO₂ sobre la recuperación de metano en yacimientos de roca generadora mediante el estudio del fenómeno de adsorción.

Valentina Acevedo Acosta

Trabajo de grado para optar por el título de Magíster

Director

Olga Patricia Ortiz Cancino

Ph.D. Ingeniería De Procesos Profundización En Ingeniería De Petróleos

Codirector

David Bessieres

Ph.D. en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

Bucaramanga

2023

Agradecimientos

Quisiera dedicar un espacio especial para expresar mi profundo agradecimiento a las personas que han sido pilares fundamentales en la realización de este trabajo de tesis.

En primer lugar, mi gratitud eterna va hacia mi familia. Su apoyo incondicional, amor constante y aliento incansable han sido mi roca durante todo este viaje académico. Agradezco sinceramente cada sacrificio que han hecho para que este logro sea posible.

A mi directora de tesis, Olga, le debo un agradecimiento especial. Su orientación, dedicación, conocimiento y apoyo constante han sido cruciales para el desarrollo y la finalización de este trabajo. Aprecio sinceramente sus valiosas sugerencias y la confianza que depositó en mí desde el principio.

También quiero expresar mi agradecimiento a Laura, cuya colaboración y apoyo constante han sido muy valiosos para mí y siento mucha gratitud por su presencia constante durante este proceso. En conjunto, mi familia, la dirección de mi directora de tesis y el apoyo de Laura han sido factores determinantes en el éxito de este proyecto. A todos ustedes, les debo más de lo que las palabras pueden expresar.

Tabla de contenido

	Pág.
1. Objetivos.....	10
1.1. Objetivo general.....	10
1.2. Objetivos específicos	10
2. Generalidades	11
2.1. Yacimientos de Gas de Roca Generadora	11
2.2. Adsorción.....	14
2.2.1. Isotermas de adsorción	15
3. Estudio experimental.....	17
3.1. Muestras.....	17
3.2. Caracterización de la muestra.	17
3.2.1. Difracción de Rayos X.....	17
3.2.2. Análisis Rock-Eval	20
3.3. Medición Adsorción de gas	27
3.3.1. Método manométrico.....	29
4. Ajuste de datos a modelos de adsorción de gas.....	33
4.1. Modelos de Langmuir.....	33
4.1.1. Langmuir de 2 parámetros.	33
4.1.2. Langmuir de 3 parámetros.	35
4.2. Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).	37
4.3. Modelo de Sips.	39

4.4.	Modelo de Tóth.....	41
4.5.	Modelo de BET.....	43
4.6.	Selección del modelo de adsorción de gas.	46
5.	Parámetros que influyen en la adsorción de gas.....	50
5.1.	Influencia de la composición mineralógica.	50
5.2.	Influencia de la materia orgánica.....	52
5.3.	Influencia de la madurez térmica.....	54
5.4.	Influencia del tipo de kerógeno	56
6.	Selectividad de adsorción de la roca	58
6.1.	Medición experimental de adsorción de la mezcla.....	60
6.2.	Cálculo de la selectividad de adsorción de la roca	62
7.	Conclusiones.....	64
8.	Recomendaciones.....	65
	Referencias Bibliográficas.....	67

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Factor de recobro de gas de yacimientos de roca generadora en Estados Unidos.....	13
Tabla 2. Diferencias entre fisisorción y quimisorción.....	15
Tabla 3. Resultados de la difracción de rayos X.....	20
Tabla 4. Parámetros obtenidos del análisis Rock-Eval.....	23
Tabla 5. Análisis Rock-Eval, HI, OI y PI.....	24
Tabla 6. Parámetros calculados para los modelos de adsorción de gas.....	47
Tabla 7. Resultados Suma Residual de Cuadrados (SRC).....	48
Tabla 8. Resultado del ajuste de datos experimentales a los diferentes modelos.....	49
Tabla 9. Relación de adsorción CO ₂ /CH ₄	59
Tabla 10. Resultados de capacidad de adsorción de la mezcla.....	62
Tabla 11. Resultados de cálculo de selectividad.....	64

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Cuencas con potencial de shale gas en Colombia	12
Figura 2. Fenómeno de adsorción y desorción	14
Figura 3. Adsorción en monocapa (A) y en multicapa (B).....	15
Figura 4. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC	16
Figura 5. Resultados del proceso programado de pirolisis	21
Figura 6. Grafica Tmax vs. HI	25
Figura 7. Grafica S2 vs. TOC	26
Figura 8. Esquema general del Método manométrico	29
Figura 9. Capacidad de adsorción de CO ₂	32
Figura 10. Capacidad de adsorción de CH ₄	32
Figura 11. Ajuste de datos de CO ₂ al modelo de Langmuir de 2 parámetros.....	35
Figura 12. Ajuste de datos de CH ₄ al modelo de Langmuir de 2 parámetros.....	35
Figura 13. Ajuste de datos de CO ₂ al modelo de Langmuir de 3 parámetros.....	36
Figura 14. Ajuste de datos de CH ₄ al modelo de Langmuir de 3 parámetros.....	37
Figura 15. Ajuste de datos de CO ₂ al modelo de Dubinin-Radushkevitch.....	38
Figura 16. Ajuste de datos de CH ₄ al modelo de Dubinin-Radushkevitch.....	39
Figura 17. Ajuste de datos de CO ₂ al modelo de Sips	40
Figura 18. Ajuste de datos de CH ₄ al modelo de Sips	41
Figura 19. Ajuste de datos de CO ₂ al modelo de Tóth.....	43
Figura 20. Ajuste de datos de CH ₄ al modelo de Tóth.....	43

Figura 21. Inicio de la multicapa de una isoterma de adsorción..... 45

Figura 22. Ajuste de datos de CO₂ al modelo de BET..... 46

Figura 23. Ajuste de datos de CH₄ al modelo de BET..... 46

Figura 24. Influencia de la composición mineralógica en la adsorción de gas..... 50

Figura 25. Capacidad de adsorción de CO₂ en función del TOC a (a) 0.1 Mpa, (b) 0.3 MPa, (c) 1 MPa and (d) 3 MPa..... 50

Figura 26. Capacidad de adsorción de CO₂ en función de Tmax a presiones de (a) 0.3 MPa y (b) 3 MPa..... 55

Figura 27. Capacidad de adsorción de CO₂ en función de tipo de kerógeno..... 58

Figura 28. Diagrama de equipo experimental para adsorción de mezcla de gases..... 60

Figura 29. Capacidad de adsorción de la mezcla y de los componentes puros 62

Figura 30. Selectividad de adsorción competitiva 64

Resumen

Título: Influencia de la inyección de CO₂ sobre la recuperación de metano en yacimientos de roca generadora mediante el estudio del fenómeno de adsorción*

Autor: Valentina Acevedo Acosta**

Palabras Clave: Adsorción, Roca generadora, Método de recobro, Inyección de gas, CO₂.

Descripción: En los últimos años, la inyección de CO₂ se ha considerado como un método alternativo para recuperar el metano que se encuentra adsorbido en las rocas generadoras y almacenar CO₂. Con el fin de evaluar la influencia de la inyección de CO₂ sobre la recuperación de metano en yacimientos de roca generadora se realizó un estudio experimental del fenómeno de adsorción. Para ello, se emplearon muestras de roca generadora de la cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia y se utilizó el método manométrico, que permite medir las isotermas de adsorción de CO₂ y metano a ciertas condiciones de temperatura y presión. Se realizó el ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos disponibles en la literatura, determinando que el modelo que mejor representa el fenómeno de adsorción en las muestras estudiadas es el Modelo de Sips. Mediante los resultado experimentales obtenidos se analiza la influencia de la composición mineralógica, la materia orgánica, la madurez térmica y el tipo de kerógeno en la capacidad de adsorción de CO₂ en la roca. Se concluye que el contenido de materia orgánica es uno de los parámetros que más influyen en la capacidad de adsorción de CO₂, presentando una correlación positiva moderada, la cual es más significativa a bajas presiones. Además, para determinar la factibilidad del uso de la inyección de CO₂ como método de recuperación de metano se calculó el parámetro de selectividad, obteniéndose resultados mayores a 1, lo que demuestra la mayor afinidad de adsorción del CO₂ en los nanoporos de la roca.

.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Director: Olga Patricia Ortiz Cancino. Ph.D. Ingeniería De Procesos Profundización En Ingeniería De Petróleos. Codirector: David Bessieres. Ph.D. en Física

Abstract

Title: Influence of CO₂ injection on methane recovery in source rock reservoirs through the study of the adsorption phenomenon. *

Author(s): Valentina Acevedo Acosta ¹

Key Words: Adsorption, Shale gas, Enhanced Gas Recovery, Gas injection, CO₂.

Description: In recent years, CO₂ injection is considered an alternative method for recovering shale gas and storing CO₂ permanently into the geological trap. To better understand this field, we carried out an experimental study using shale samples from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia to investigate the adsorption mechanism of CO₂ on shales. It was decided to perform the experiments using the manometric method to measure the excess sorption isotherms of CO₂ at 50°C and pressures up to 3.5 Mpa. The adjustment of the experimental adsorption data to different models available in the literature was carried out, determining that the model that best represents the adsorption phenomenon in the samples studied is the Sips Model. The effect of mineral composition, total organic carbon (TOC) content, and thermal maturity on CO₂ adsorption capacity has been discussed. The results indicate that the effect of clay minerals is not very significant in the adsorption of CO₂. The high content of TOC can cause this; therefore, TOC has a major contribution to the adsorption uptake. In addition, a conclusive effect of maturity could not be determined due to the limitation of the number of samples in the present study. Furthermore, to determine the feasibility of using CO₂ injection as a methane recovery method, the selectivity parameter was calculated, obtaining results greater than 1, which demonstrates the greater adsorption affinity of CO₂ in the nanopores of the rock.

¹Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Master's Degree in Hydrocarbon Engineering. Director: Olga Patricia Ortiz Cancino. Ph.D. Process Engineering. Co-director: David Bessieres. Ph.D. in Physics

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar la influencia de la inyección de CO₂ sobre la recuperación de metano en yacimientos de roca generadora mediante el estudio del fenómeno de adsorción.

1.2. Objetivos específicos

- Detallar un proceso experimental que permita el estudio del fenómeno de adsorción de gas y la caracterización de la roca en un yacimiento de roca generadora.
- Ajustar los datos experimentales de adsorción de metano y CO₂ obtenidos de muestras de roca generadora colombianas a diferentes modelos de adsorción disponibles en la literatura, determinando el que mejor lo represente.
- Analizar los parámetros que más influyen en la capacidad de adsorción de gas en yacimientos de roca generadora y su efecto sobre la recuperación de metano en un proceso de inyección de CO₂.
- Determinar la factibilidad del uso de la inyección de CO₂, como método de recuperación de metano en las muestras estudiadas de roca generadora colombiana mediante el cálculo de la selectividad de adsorción de la roca.

2. Generalidades

2.1. Yacimientos de Gas de Roca Generadora

Los yacimientos de gas de roca generadora son un recurso de gas natural no convencional en el que la lutita es tanto roca generadora como roca almacén, su permeabilidad es mínima y para su extracción es necesario el uso de tecnologías como el fracturamiento hidráulico. Estos yacimientos están formados por 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 pueden tener un alto contenido de materia orgánica, también conocida como kerógeno (Kang et al. 2014). Este tipo de yacimientos ha atraído más y más la atención en la industria petrolera debido a la gran cantidad de reservas presentes a lo largo del mundo, incluyendo a Colombia.

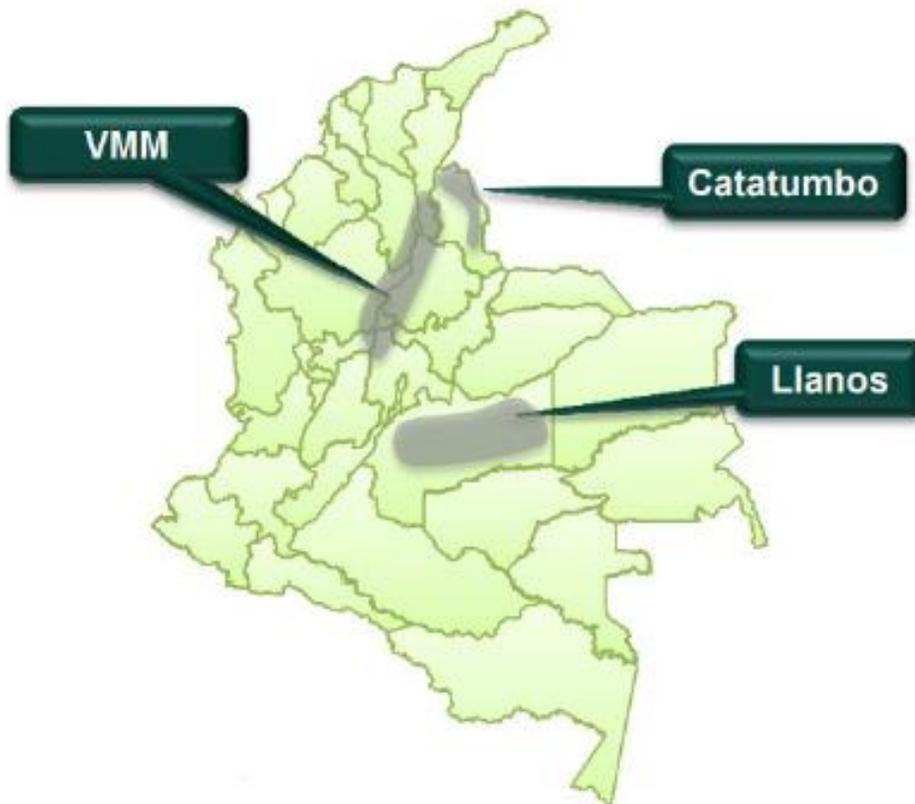
Colombia tiene un alto potencial de hidrocarburos en yacimientos de roca generadora, por lo cual se ha convertido en uno de los principales objetivos de la industria petrolera nacional (Pérez et al., 2014). Estos yacimientos en Colombia se encuentran principalmente en 3 cuencas (Figura 1): Cuenca del Valle Medio del Magdalena, Cuenca de los Llanos Orientales y Cuenca del Catatumbo (EIA, 2015). Teniendo en cuenta que los recursos técnicamente recuperables de este gas en el país son de alrededor de 55 TPC según la EIA (2013), dichos yacimientos son de alta relevancia para la industria petrolera colombiana.

Actualmente la producción de gas de los yacimientos de roca generadora se realiza mediante el uso de la perforación horizontal y el fracturamiento hidráulico (Wu et al., 2019). El factor de recuperación de gas de estos yacimientos varía entre 10% y 35% dependiendo de las condiciones del yacimiento, la complejidad geológica, las propiedades de la matriz de la lutita y la técnica de desarrollo (Tabla 1). Sin embargo, existen diferentes problemas en el desarrollo de estos

yacimientos, como lo son la rápida disminución de la tasa de producción, la cual puede alcanzar hasta un 50% –90% por año (UNCTAD, 2018), los impactos ambientales negativos, el alto consumo de agua, el mayor costo de desarrollo, la mayor profundidad de los yacimientos (más de 3500 m) y las limitaciones establecidas por ciertas condiciones geológicas (Dong et al., 2016b, 2016a; Le, 2018; Xin-Gang y Ya-Hui, 2015). Estos desafíos y limitaciones de la perforación horizontal y del fracturamiento hidráulico generan la necesidad de aumentar el factor de recobro mediante técnicas como la inyección de gas.

Figura 1

Cuencas con potencial de shale gas en Colombia.



Nota. Tomado de Acevedo y Santos, 2018.

Tabla 1

Factor de recobro de gas de yacimientos de roca generadora en Estados Unidos.

Descripción	Ubicación	Factor de recobro	Referencia
Malas condiciones del yacimiento	/	10%	EIA (2013)
Buenas condiciones del yacimiento	/	30%	EIA (2013)
Contenido medio de arcilla, complejidad geológica moderada y presión promedio del yacimiento.	Marcellus	20-35%	Godec et al. (2013)

Nota. Tomado de Iddphonc et al., 2020.

A pesar de su importancia comercial, la explotación de este tipo de recursos trae consigo desafíos tecnológicos. La porosidad y la permeabilidad absoluta son significativamente menores a las de un yacimiento de gas convencional, teniendo permeabilidades ultra bajas, de unos pocos cientos de nano-darcies a unos pocos mili-darcies (EIA, 2013), y porosidades de 6-10% (Jiang et al., 2016). Debido a las grandes áreas superficiales de las matrices, las formaciones de gas de yacimientos de roca generadora que poseen cantidades significativas de materia orgánica, retienen una gran porción del gas natural en estado adsorbido. En estos yacimientos el gas natural está presente de tres formas distintas: a) como gas adsorbido, b) como gas libre y c) como gas en solución, pudiéndose considerar éste como despreciable. En consecuencia, el contenido total de gas es considerado como la sumatoria del gas adsorbido y el gas libre; en donde el gas adsorbido puede representar de un 20 a un 80% de las reservas totales y de las tasas de recuperación, además de mostrar una fuerte influencia en la producción a etapas tardías, y prolongar la vida productiva del yacimiento (Mengal et al., 2011).

2.2. Adsorción

La adsorción es un proceso exotérmico en donde las moléculas de un fluido en estado gaseoso o líquido se acumulan en la superficie de un sólido poroso. El fluido que se adsorbe se denomina adsorbato y el sólido sobre el que se produce la adsorción se denomina adsorbente (Rouquerol et al., 1998). Por otro lado, la desorción es la liberación de las moléculas adsorbidas de la superficie del adsorbente, que es lo opuesto a la adsorción. Este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 2.

La adsorción de las moléculas a la superficie del adsorbente puede ocurrir de dos formas que son: adsorción física, también llamada fisisorción, y adsorción química, también llamada quimisorción. Esto depende de las interacciones entre las moléculas y la superficie.

En la adsorción física, están involucradas fuerzas débiles como las electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals. En la adsorción química se forman enlaces químicos fuertes entre la superficie y las moléculas adsorbidas, como los enlaces covalentes. La adsorción química es más lenta que la adsorción física y generalmente se forma una capa monomolecular (monocapa) en la superficie adsorbente, mientras que la adsorción física generalmente implica la formación de multicapas gruesas en la superficie (Dąbrowski, 2001). En la Figura 3 se muestra una representación esquemática de la adsorción en monocapa y en multicapa. La tabla 2 muestra las diferencias entre la fisisorción y la quimisorción.

Figura 2

Fenómeno de adsorción y desorción.

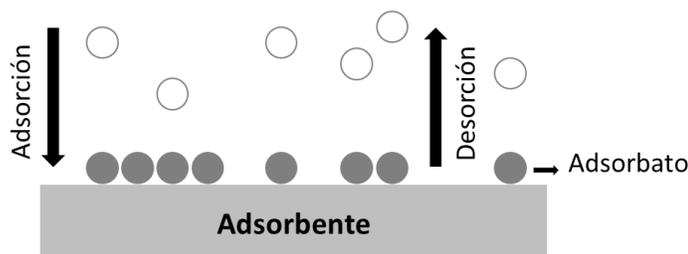


Figura 3

Adsorción en monocapa (A) y en multicapa (B).

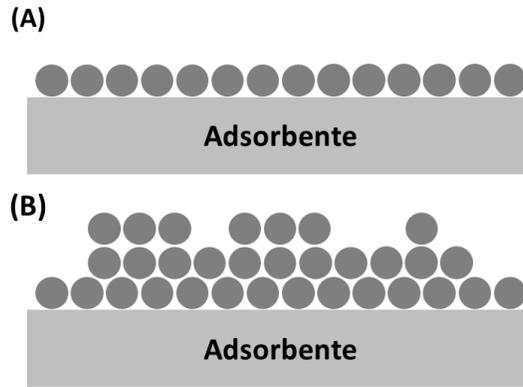


Tabla 2

Diferencias entre fisisorción y quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
Están involucradas fuerzas electrostáticas y de Van der Waals.	Se forman enlaces covalentes entre la superficie y las moléculas adsorbidas.
Proceso rápido.	Proceso lento.
Proceso reversible.	Proceso irreversible.
Se pueden formar multicapas.	Se forma una monocapa.
No se requiere energía de activación.	Se requiere energía de activación.
Suele presentarse a valores de temperatura bajos y disminuye al aumentar la temperatura.	Se necesita de alta temperatura.

2.2.1. Isotermas de adsorción

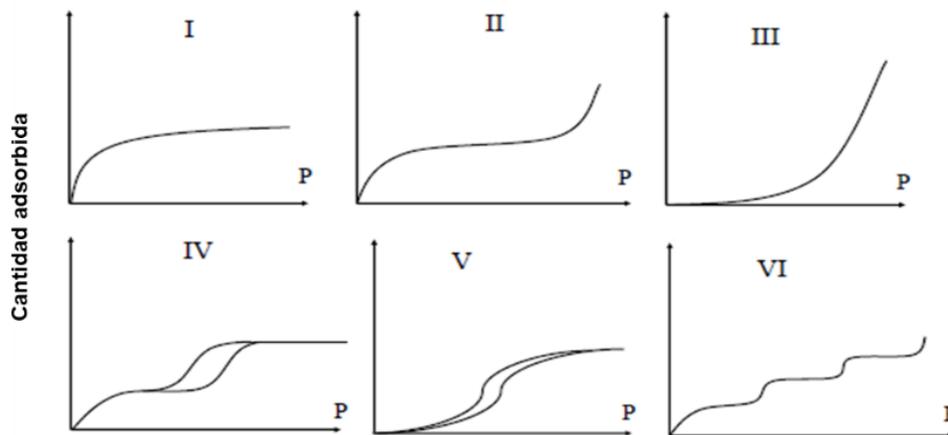
Las isotermas de adsorción representan la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente, en función de la presión parcial o concentración del adsorbato a temperatura constante (Limousin et al., 2007).

Las isothermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Donohue & Aranovich, 1998) como se observa en la Figura 4.

Las isothermas de adsorción de Tipo I describen la adsorción de moléculas de gas en adsorbentes microporosos, tales como el carbón activado; en donde las moléculas adsorbidas forman una monocapa en la superficie del adsorbente. Por otro lado, las isothermas de adsorción de Tipo II describen la adsorción de moléculas de gas en los adsorbentes macroporosos. La isoterma de adsorción de tipo II no muestra ningún punto de saturación, como se ve en la isoterma de tipo I y en esta se forma una multicapa de moléculas adsorbidas después de cubrir la superficie adsorbente con moléculas adsorbidas en monocapa.

Figura 4

Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.



Nota. Tomado de Sangwichien et al., 2002

Las isothermas de adsorción de tipo III describen la adsorción de múltiples capas con interacciones débiles y de baja energía entre las moléculas adsorbidas y el adsorbente, el cual es macroporoso (Sangwichien, 2002). Este tipo de isoterma no es muy común. Las isothermas de

adsorción Tipo IV y Tipo V representan la adsorción multicapa junto con la condensación capilar en los adsorbentes mesoporosos. La isoterma de adsorción de tipo VI describe la formación escalonada de una multicapa en la superficie del adsorbente no poroso (Hussain, 2018).

3. Estudio experimental.

3.1. Muestras

Se obtuvieron tres muestras de roca durante la perforación exploratoria (pozos estratigráficos) de dos pozos ubicados en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia. Por razones de confidencialidad, no se revelan ubicaciones precisas y las muestras se denominan S2A, S2B, S3.

La Cuenca del Valle Medio del Magdalena, cuya extensión es de aproximadamente 33.670 km^2 ($83,2 \times 10^5$ acres), está ubicada entre la Cordillera Central (Andes Centrales) y la Cordillera Oriental (Andes Orientales), a 241 kilómetros de Bogotá. La Cuenca del Valle Medio del Magdalena se limita al norte con el sistema de fallas Espíritu Santo, al nororiente con el sistema de fallas Bucaramanga-Santa Marta, al suroriente por el sistema de fallas Bituima y La Salina, al sur con el cinturón plegado Girardot, y al occidente con la cuenca del Neógeno (Lozano & Zamora, 2014). La Cuenca del Valle Medio del Magdalena es una cuenca madura en términos de exploración y producción de hidrocarburos. Su actividad se ha centrado principalmente en los yacimientos de hidrocarburos convencionales del Terciario (Galvis-Portilla et al., 2014).

Las formaciones Paja, Tablazo, La Luna y Rosa Blanca son la roca madre de la Cuenca del Valle del Magdalena Medio.

3.2. Caracterización de la muestra.

3.2.1. Difracción de Rayos X

Desde el siglo pasado, la difracción de rayos X (DRX) se ha ido convirtiendo en uno de los enfoques analíticos más importantes utilizados en el estudio cualitativo y cuantitativo de muestras geológicas (Zhou et al., 2018).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica en cristalografía en la que se registra el patrón producido por la difracción de los rayos X a través de la red de átomos poco espaciados en un cristal y luego se analiza para revelar la naturaleza de esa red. Esto generalmente conduce a una comprensión del material y la estructura molecular de una sustancia. El espaciado en la red cristalina se puede determinar mediante la ley de Bragg. Los electrones que rodean a los átomos, en lugar de los propios núcleos atómicos, son las entidades que interactúan físicamente con los fotones de rayos X entrantes.

Esta técnica tiene una amplia gama de aplicaciones, una de ellas, es en geología, en donde utilizan este método para realizar un análisis mineralógico semicuantitativo de una muestra de roca mediante la medición de los picos de difracción en los rayos X difractados por la muestra. La técnica es sólo semicuantitativa porque el tamaño y la forma del pico de difracción son afectados intensamente por la geometría de la medición, por ejemplo, la orientación de los minerales, y la preparación de las muestras. Para reducir los errores asociados con la orientación preferida de los minerales, con mucha frecuencia las muestras se pulverizan antes del análisis, técnica que se conoce como difracción de rayos X por el método de polvo. Esta, es la mejor técnica disponible para identificar y cuantificar todos los minerales presentes en la roca rica en arcilla.

Así, en teoría, el método consiste en: a) Obtener los ángulos θ de reflexiones; b) Medir la intensidad reflejada y c) calcular, mediante la ley de Bragg, los espaciados reticulares. La muestra de roca se pulveriza cuidadosamente y se dispone en un portamuestras, este proceso se realiza para obtener un gran número de pequeños cristales, lo cual va a garantizar que en cada plano reticular

exista un cierto número de cristales en la orientación adecuada respecto del haz de rayos X. El instrumento para realizar este procedimiento es un difractor de polvo, el cual consiste en una fuente productora de rayos X, un portamuestras montado sobre un goniómetro giratorio y un detector. El resultado de este proceso es un difractograma, de donde se pueden extraer los datos de difracción de la muestra y con ellos identificar mediante una base de datos los minerales presentes. Actualmente, la mayoría de los laboratorios utilizan la identificación automática, mediante softwares que son proporcionados por los mismos proveedores de los equipos de difracción (Melgarejo et al., 2010).

En este estudio, el análisis DRX de los polvos de lutita se llevó a cabo utilizando un equipo Siemens D-5000 con radiación Cu K α (40kV, 20mA) en el rango angular de 2° - 65° (2 θ) a una velocidad de 1° por minuto. Los estudios de DRX se realizaron tanto en muestras orientadas al azar (muestra a granel) como en muestras de fracciones de arcilla (<2 μ m). Las muestras de roca entera en polvo (molidas y tamizadas en seco a <63 μ m para homogeneización) se escanearon de 2° a 65° 2 θ . El método de los factores de intensidad mineral (MIF) se aplicó a las relaciones de intensidad pico DRX normalizadas al 100% con constantes de calibración para la estimación cuantitativa del contenido mineral (Chung, 1974). La fracción de arcilla (<2 μ m) se separó por centrifugación y las muestras se prepararon a partir de suspensiones orientadas sobre portaobjetos de vidrio. La identificación de los minerales de la fracción de arcilla se realizó en muestras orientadas secadas al aire, solvatadas con etilenglicol y después de calentar a 550 °C.

3.2.1.1. Resultados

Se utilizó DRX para identificar los minerales arcillosos y otros minerales presentes en las muestras de roca generadora. En las muestras se identificaron minerales arcillosos que típicamente

consisten en caolinita, illita y minerales no arcillosos como el cuarzo. Todos estos minerales se identificaron por el hecho de que cada mineral tiene huellas dactilares únicas (Butt, 2012).

Los resultados de DRX, que se presentan en la Tabla 3, evidencian que las muestras están compuestas principalmente de minerales arcillosos (28% a 30%), cuarzo (11% a 32%) y calcita (28% a 50%). También incluyen otros minerales en menor cantidad como pirita (4-9%), apatita (<2%) y trazas de yeso. La muestra S2A presenta el mayor contenido en minerales arcillosos. El contenido de arcilla en las muestras es muy similar y se caracteriza por su mayor contenido de caolinita (15-22%) en comparación con illita (7-13%). La muestra S3 presenta el mayor contenido en caolinita (22%) y cuarzo (23%), mientras que la calcita puede alcanzar el 50% en S2B.

Tabla 3

Resultados de la difracción de rayos X

Muestra	Illita (%)	Caolinita (%)	Cuarzo (%)	Calcita (%)	Pirita (%)	Yeso (%)	Apatita (%)
S2A	9	21	31	33	4	Id	<2
S2B	13	15	11	50	9	Id	<2
S3	7	22	32	28	8	Id	<2

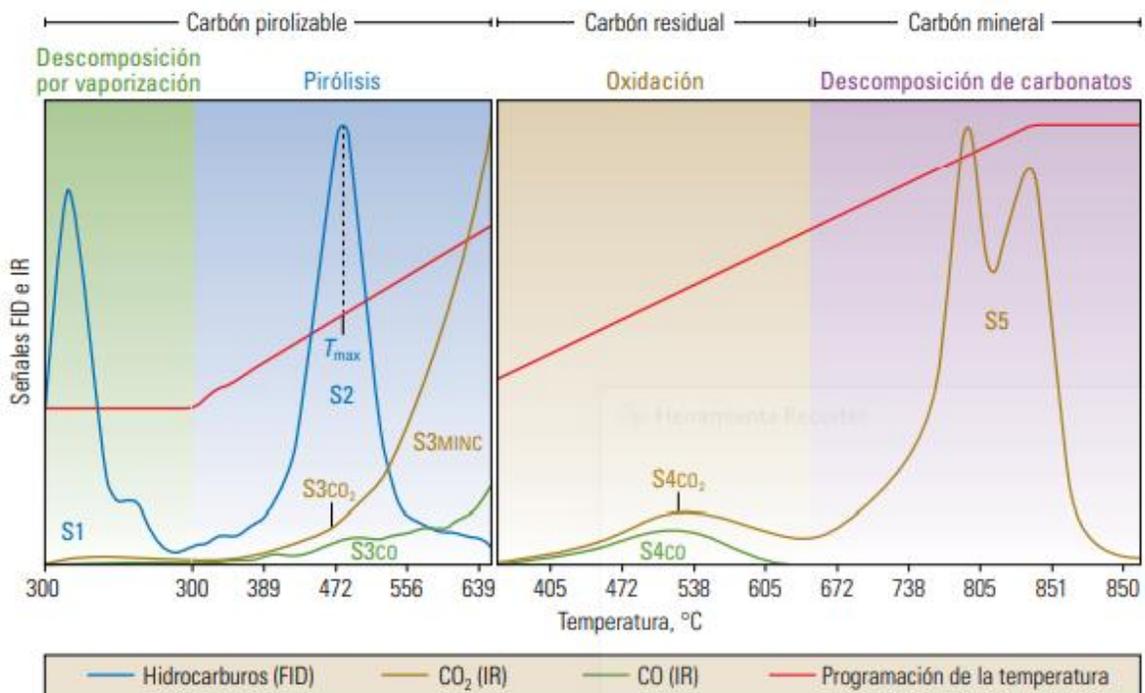
3.2.2. Análisis Rock-Eval

El analizador de pirólisis Rock-Eval fue desarrollado por el Instituto Francés de Petróleo y se ha convertido en un estándar industrial en materia de evaluación de rocas generadoras. Este método permite caracterizar la cantidad, calidad, el tipo y la madurez termal de la materia orgánica en las rocas sedimentarias, así como su potencial de generación de petróleo (Espitalié et al. 1977), a través de la descomposición del kerógeno para formar compuestos de menor peso molecular por craqueo térmico.

En el presente estudio, el procedimiento se llevó a cabo con un Rock-Eval VI. Este utiliza tanto hornos de pirólisis como hornos de oxidación para calentar las muestras en una serie programada de etapas que oscilan entre 100°C y 850°C (McCarthy, 2011). Durante el proceso de pirólisis, se obtienen tres picos denominados S1, S2 y S3 y en el proceso de oxidación o combustión se obtienen dos picos denominados S4 y S5 (Figura 5). Los compuestos orgánicos liberados a través del proceso de calentamiento son medidos con un detector de ionización de llama (FID), mientras que los detectores infrarrojos (IR) sensibles miden el CO y el CO₂ durante los procesos de pirólisis y oxidación.

Figura 5

Resultados del proceso programado de pirólisis.



Nota. Tomado de McCarthy et al. 2011

En la fase de Pirólisis, las muestras pequeñas (~ 100 mg) de roca pulverizada son calentadas en una atmósfera inerte (helio o hidrógeno), en la cual el programa de temperatura es el siguiente:

durante 3 minutos, el horno se mantiene isotérmicamente a 300 °C y los hidrocarburos libres (bitumen) se volatilizan y se miden como el pico S1 (detectado por FID). Luego, la temperatura se aumenta a una velocidad de 25°C por minuto hasta alcanzar los 850 °C (las versiones anteriores alcanzaban un máximo de 550-600 °C), durante el cual todo el kerógeno capaz de generar petróleo se convierte en hidrocarburos. Esta es la fase de volatilización de los compuestos de hidrocarburos muy pesados (>C40) así como el craqueo de la materia orgánica no volátil. Los hidrocarburos liberados de este craqueo térmico se miden como el pico S2 (por FID). La temperatura a la que S2 alcanza su máximo depende de la naturaleza y madurez del kerógeno y se llama T_{max}. A medida que las temperaturas aumentan, el kerógeno libera CO₂ (Peters, 1986) y se mide como el pico S3 (por IR).

La fase de oxidación o combustión se realiza en un ambiente oxidante y se utiliza el kerógeno residual de la fase anterior, pero en este caso en el horno de combustión. En esta fase se tienen dos picos más de gas, el S4 y el S5.

El contenido de carbono orgánico total (TOC) de la roca se determina sumando el carbono pirolizado (PC) y el carbono residual (RC). El carbono pirolizado se calcula a partir de los compuestos de hidrocarburos liberados en los picos S1 y S2, suponiendo que contengan alrededor del 83% del carbono orgánico; el CO liberado durante la pirólisis hasta 500 °C y el CO₂ liberado durante la pirólisis hasta 400 °C (pico S3). El carbono residual se obtiene durante la fase de oxidación (pico S4) (Lafargue et al., 1998).

En resumen, los parámetros básicos obtenidos por pirólisis y oxidación son los siguientes:

- S1: Representa cuantos miligramos de hidrocarburos libres pueden destilarse por efectos de la temperatura a partir de un gramo de la muestra.

- S2: Representa los miligramos de hidrocarburos residuales contenidos en un gramo de roca, por lo que indica la cantidad potencial de hidrocarburos que podría seguir produciendo la roca generadora si continuara el proceso de maduración térmica.
- S3: Representa el CO₂ que se libera a partir del craqueo térmico del kerógeno durante la pirólisis, expresado en miligramos por gramo de roca.
- S4: Representa el CO₂ y CO resultante de la combustión del carbono orgánico residual presente aun en la muestra.
- S5: Representa el CO₂ derivado de la descomposición de los minerales de carbonatos presentes en la muestra.
- Tmax: Representa la temperatura del horno de pirólisis durante el periodo de máxima generación de hidrocarburos.
- TOC: PC+RC.

A partir de los datos de S1, S2, S3, Tmax y TOC se obtienen una serie de parámetros que permiten caracterizar la roca madre analizada, los cuales se muestran en el cuadro siguiente (Canestro, 2017).

Tabla 4

Parámetros obtenidos del análisis Rock-Eval

Parámetro	Notación	Definición	Ecuación	Clasificación
Índice de producción	PI	El PI se utiliza para caracterizar el nivel de evolución de la materia orgánica.	$\frac{S_1}{S_1 + S_2}$	<0,1 inmaduro
				0,1- 0,4 petróleo
				>0,4 gas
Índice de Hidrógeno	HI	El HI es proporcional a la cantidad de hidrógeno	$\frac{S_2 * 100}{TOC}$	50-200 Gas

		contenido en el kerógeno. Un HI alto indica un mayor potencial para la generación de petróleo. El tipo de kerógeno también puede inferirse de este índice.		200-300 Gas/ petróleo
				>300 Petróleo
Índice de Oxígeno	OI	El OI se relaciona con la cantidad de oxígeno contenido en el kerógeno y es útil para el rastreo de la maduración o el tipo de kerógeno.	$\frac{S_3 * 100}{TOC}$	
Potencial de generación de hidrocarburos	PY	Representa la cantidad máxima de hidrocarburos que podría originar una roca generadora suficientemente madura	$S_1 + S_2$	<p><2 pobre</p> <hr/> <p>2-6 regular</p> <hr/> <p>>6 muy bueno</p>

3.2.2.1. Resultados del análisis Rock-Eval.

Los parámetros obtenidos mediante el análisis Rock-Eval se muestran en la Tabla 5. Con base en los resultados, las muestras objeto de este estudio, tienen un contenido de TOC variable, en el rango de 3.12-8.77% Wt, lo que indica que la roca tiene un potencial de generación de hidrocarburos de bueno a muy bueno.

Tabla 5

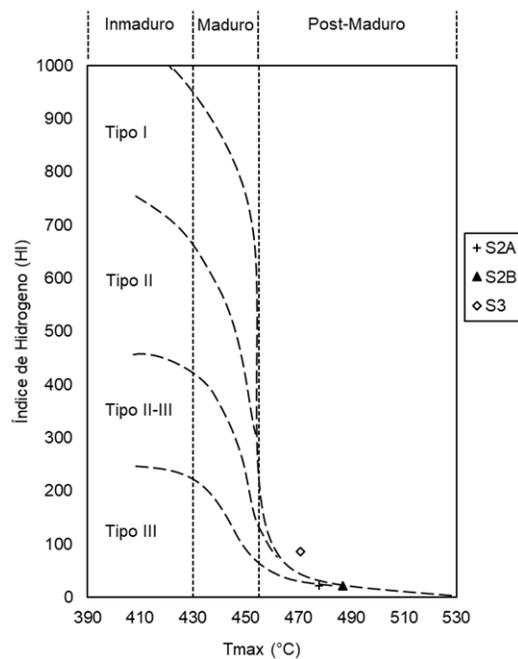
Análisis Rock-Eval, HI, OI y PI.

Muestra	TOC (% Wt)	TMAX (°C)	S1	S2	S3	HI	OI	PI
S2A	3.12	478	0.35	0.70	0.18	22	5.76	0.33
S2B	8.78	487	0.39	1.90	0.42	22	4.79	0.17
S3	5.73	471	2.47	4.96	0.25	87	4.37	0.33

Una roca madre se define como madura cuando alcanza el nivel de generar hidrocarburos. Una roca que no alcanza el nivel de generación de hidrocarburos se define como una fuente inmadura, y una que pasó el tiempo de generación y expulsión se considera una roca sobre madurada (Al-Areeq, 2018). El parámetro comúnmente utilizado para monitorear el nivel de madurez es la temperatura (Tmax) correspondiente al índice máximo de generación y producción (PI) (Brunauer et al., 1938). Las muestras estudiadas tienen valores de Tmax en el rango de 471 °C a 487 °C. Los valores de Tmax por debajo de 435 °C se consideran materia orgánica inmadura, entre 435 °C y 455 °C indican condiciones de “ventana de aceite” (materia orgánica madura) y valores superiores a 455 °C se consideran post-maduros. Hay dos subcategorías dentro de esta última categoría; entre 455 y 470 °C se consideran transitorios, y valores superiores a 470 °C representan la zona de gas húmedo (Peters, 1986). De acuerdo con la gráfica Tmax – HI (Figura 6), todas las muestras se encuentran dentro de la etapa post-madura.

Figura 6

Gráfica HI vs. Tmax

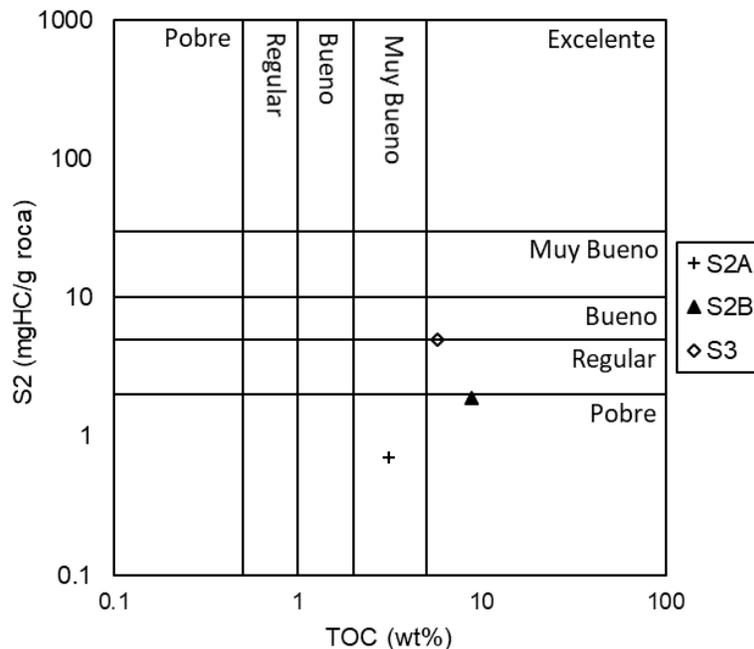


Nota. Modificado de Adegoke et al. 2015.

Las muestras estudiadas tienen bajas concentraciones de hidrocarburos libres (S1), con valores en el rango de 0.35 a 2.47 mg HC/g roca. La cantidad de producción de hidrocarburos (S2) expulsada durante la pirólisis de Rock-Eval es un parámetro útil para evaluar el potencial de generación de hidrocarburos de las rocas generadoras (Bordenave, 1993; Langford y Blanc-Valleron, 1990). Las muestras analizadas tienen valores de S2 en el rango de 0.7 a 4.96 mg de HC/g de roca. El contenido de TOC y el pico S2 (Figura 7) indican que las muestras de roca tienen un potencial de generación de hidrocarburos de pobre a bueno según la clasificación de Peters y Cassa (1994). El parámetro S3 indica el CO₂ liberado del craqueo térmico durante la pirólisis, alcanzando el valor más alto en la muestra S2B (0.42 mg de CO₂ / g de roca) y el valor más bajo en la muestra S2A (0.18 mg de CO₂/g de roca).

Figura 7

Gráfica S2 vs. TOC



Nota. Modificado de Peters y Cassa (1994).

Los índices de hidrógeno (HI) se derivan de la relación $(S2/TOC) \times 100$ y se obtuvieron valores de 22 en las muestras S2A y S2B y 87 en la muestra S3. Esto significa que el tipo de producto en

las muestras es gas. Por otro lado, los índices de oxígeno (OI) se derivan de la relación $(S3/TOC) \times 100$, y se obtuvieron valores que van desde 4.37 (muestra S3) a 5.76 (muestra S2A). El índice de producción (PI) se deriva de la relación $S1/(S1+S2)$ y se define como la relación entre la cantidad de hidrocarburos generados en la cantidad total de materia orgánica. Los valores de PI son 0.33 en las muestras S2A y S3, y 0.17 en la muestra S2B.

De acuerdo con el gráfico HI-Tmax (Figura 6), la materia orgánica de las muestras se caracteriza por un rango desde el kerógeno tipo II-III en la muestra S3, hasta el kerógeno tipo III en las muestras S2A y S2B.

3.3. Medición Adsorción de gas

La adsorción de gas en la matriz de la roca generadora se examina con frecuencia en el laboratorio mediante la construcción de las isotermas de adsorción. Los principales procedimientos experimentales para la determinación de las isotermas de adsorción varían, pero se pueden clasificar en métodos gravimétricos y manométricos:

- **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 (Keller y Staudt, 2005). Los dispositivos gravimétricos modernos utilizan ya sea una microbalanza de alta precisión o una balanza de suspensión magnética para obtener resoluciones del orden de microgramos.
- **Método manométrico:** También llamado volumétrico, es el método más antiguo utilizado para investigar la adsorción de gases en sólidos (Keller y Staudt, 2005). Es empleado para determinar las capacidades de adsorción, y se basa en el principio de balance de masa

(Khosrokhavar et al., 2014). Esta técnica proporciona una medición indirecta de la cantidad de gas adsorbida. (Belmabkhout et al., 2004). La cantidad de gas se mide monitoreando la caída de presión de un volumen conocido y fijo que contiene la muestra adsorbente.

Para poder seleccionar el método más adecuado para obtener isothermas de adsorción es necesario hacer una comparación. El método gravimétrico se limita al uso de tamaños de muestra muy pequeños, mientras que el método manométrico se puede llevar a cabo satisfactoriamente con diferentes tamaños de muestra. El método manométrico es considerado como ventajoso a la hora de hacer las mediciones para obtener las isothermas de adsorción. De hecho, esta técnica es la más utilizada para medir la adsorción de gas en roca generadora, ya que es mucho más económica 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. 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 de 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. Teniendo en cuenta la comparación de los métodos, el más apropiado para medir las isothermas de adsorción es el manométrico.

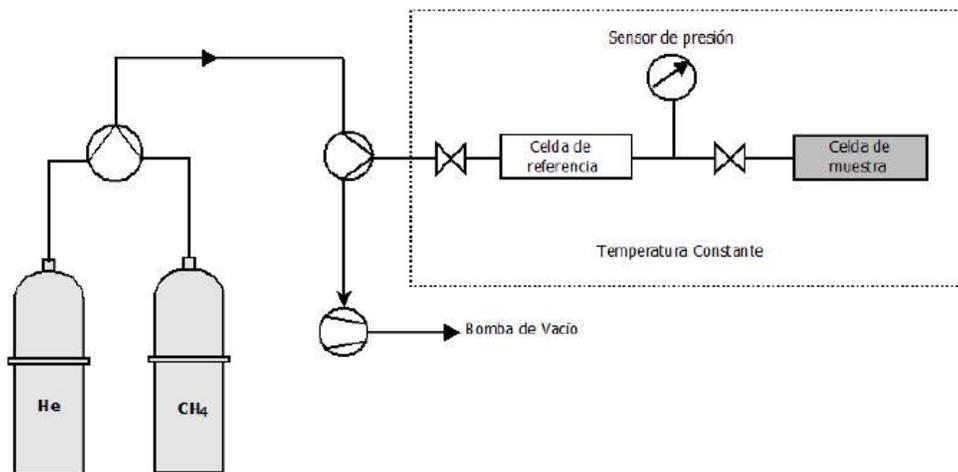
3.3.1. Método manométrico.

Teniendo en cuenta que el método seleccionado es el manométrico debido a las razones mencionadas, a continuación se presenta la descripción del procedimiento experimental para lograr la determinación de isotermas de adsorción de componentes puros.

En la Figura 8 se muestra un esquema general del aparato "hecho en casa". Los elementos principales son la celda de referencia (33.57 cm³), la celda de muestra (16.56 cm³) en la que se coloca el adsorbente y el transductor de presión (MKS Baratron tipo 121 A, con una incertidumbre del 0.01% en el fondo de escala que van desde el vacío a 3.5 (MPa)). Las distintas partes están aisladas con válvulas esféricas, lo que limita el volumen del "espacio muerto". Todo el aparato se regula en condiciones isotérmicas mediante el uso de un cable calefactor controlado por un regulador PID (Eurotherm 3208). Se colocaron cinco termopares (tipo K, precisión de ± 0.1 K.) en diferentes partes del circuito para comprobar las condiciones isotérmicas. La incertidumbre general de la cantidad adsorbida (debido al procedimiento de calibración del helio y la precisión de la presión) es inferior al 1% en todo el rango [P, T] investigado.

Figura 8

Esquema general del Método manométrico



Nota. Tomado de Ortiz Cancino, O. (2017).

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 (Gasparik et al., 2014). La masa adsorbida se calcula como la diferencia entre la masa total transferida (m_{total}) y la masa de gas no adsorbida:

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

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

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., 2013), por ende, solo se hará 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 $\leq 1 \times 10^{-2}\ Pa$ (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) (Santos y Akkutlu, 2013). 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_{ads}^1 , puede ser calculado como se muestra a continuación:

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

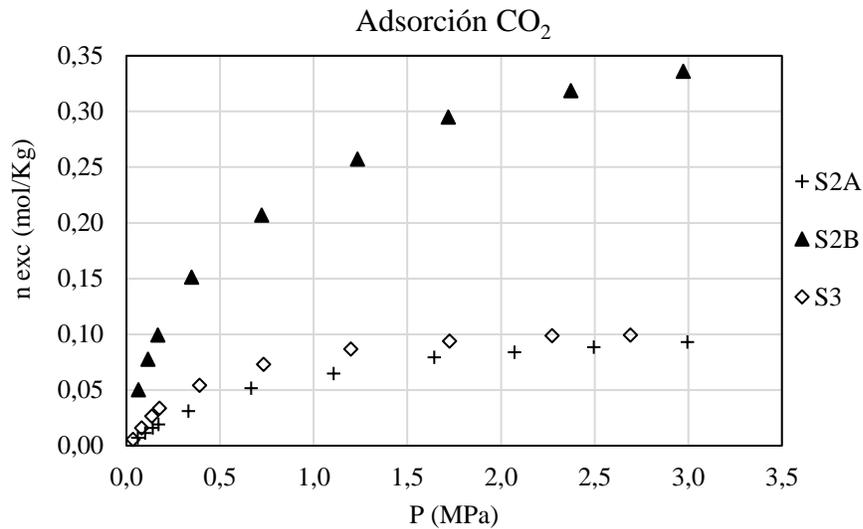
Donde T es la temperatura para la isoterma de adsorción, P_0 es la presión en V_d antes de la adsorción, P_1 es la presión de equilibrio tras la adsorción, V_0 es el volumen molar del gas a la temperatura T y presión P_0 , y V_1 es el volumen molar del gas a la temperatura T y presión P_1 . Los valores 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).

3.3.1.1. Resultados

En esta sección, se presentan los resultados de los experimentos de adsorción en las muestras. Se realizaron tres experimentos de adsorción de CO₂ a una temperatura de 50 °C y presiones de hasta 3.5 MPa. En la Figura 9 se grafica el exceso de adsorción de CO₂ frente a la presión. La muestra S2B tiene la mayor capacidad de adsorción de CO₂ entre las muestras de roca generadora analizadas, y el valor máximo del CO₂ adsorbido asciende a 0.33 mol/kg. Las muestras S2A y S3 tienen capacidades de adsorción de CO₂ similares, con valores de 0.093 mol/kg y 0.099 mol/kg respectivamente.

Figura 9.

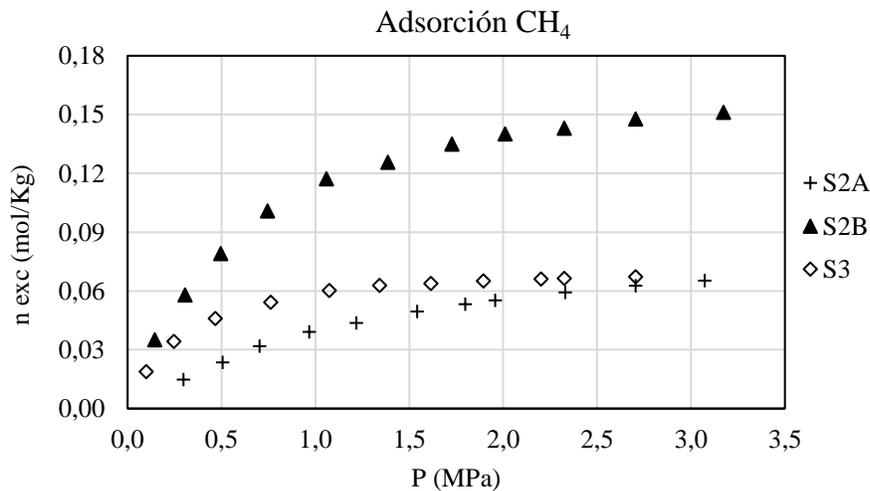
Capacidad de adsorción de CO₂



En la Figura 10 se observan los resultados de los experimentos de adsorción de CH₄ en las muestras, los cuales fueron obtenidos en un trabajo anterior (Ortiz, et al. 2017). Se evidencia que la tendencia de capacidad de adsorción persiste, la muestra S2B tiene una mayor capacidad de adsorción de CH₄ con un valor de 0.151 mol/kg, mientras que las muestras S2A y S3 tienen una capacidad de adsorción de 0.067 mol/kg y 0.065 mol/kg respectivamente.

Figura 10.

Capacidad de adsorción de CH₄



4. Ajuste de datos a modelos de adsorción de gas

Las pruebas experimentales de adsorción se realizan a unas condiciones de presión que no representan la realidad de un yacimiento, por lo que es necesario extrapolar la data a las condiciones deseadas. Para ello, lo primero es identificar el modelo que mejor represente el fenómeno en las muestras de estudio. Una amplia variedad de modelos de isothermas de adsorción (Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips, Tóth, entre otros), se han formulado hasta la fecha para describir el fenómeno de adsorción (Duran et al., 2011). Este capítulo se enfocará en ajustar los datos experimentales de adsorción de metano y CO₂ obtenidos de muestras de roca generadora colombianas a diferentes modelos de adsorción disponibles en la literatura y determinar el que mejor lo represente. Entre los modelos de adsorción teóricos que existen, Langmuir es el más simple para describir la adsorción en una superficie homogénea. Sin embargo, los adsorbentes no son siempre homogéneos. Por lo tanto, para obtener una visión más profunda de la naturaleza de la superficie, se seleccionan modelos que describen fuertemente la heterogeneidad de la superficie, como los modelos Sips, Tóth y Langmuir-multi-sitio para ajustarse a los datos de equilibrio de adsorción de CO₂.

4.1. Modelos de Langmuir

4.1.1. Langmuir de 2 parámetros.

En 1918, Irving Langmuir propuso el modelo de adsorción de Langmuir, este es el modelo más simple de adsorción que produce resultados útiles. Los principales supuestos de este modelo de isoterma son los siguientes:

- Una sola molécula del fluido adsorbido ocupa un único sitio específico en la superficie del adsorbente.

- Todos los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente son idénticos.
- La superficie del adsorbente está cubierta con una monocapa de moléculas adsorbidas.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente.

Según Loganathan et al. 2015, la relación empírica de Langmuir se describe como:

$$q_e = q_m \frac{bP}{1 + bP}$$

Donde

q_e : Cantidad de sustancia adsorbida en moles por kilogramo de adsorbente (Roca).

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

b : Afinidad de adsorción (constante empírica)

P : Presión [MPa].

El modelo de adsorción de Langmuir predice la formación de una monocapa en la superficie a medida que la presión parcial de adsorbato se acerca a la saturación; esta es la isoterma de Tipo I de la Figura 4. El modelo de Langmuir, aunque presenta buenos resultados entre adsorbentes de superficies homogéneas y fluidos con moléculas pequeñas; está muy simplificado para muchos sistemas experimentales. Por ejemplo, muchos adsorbentes comerciales poseen superficies muy irregulares, de modo que se favorece la adsorción en puntos particulares de la superficie. El reconocimiento de este y otros factores ha llevado a la aplicación de otras isotermas de adsorción (Doran, 1995).

No obstante, este modelo es la base sobre la que se construye gran parte de la teoría de la adsorción y, como tal, proporciona una base conceptual útil para comprender el proceso. De hecho, muchos de los otros modelos de adsorción descritos a continuación tratan la primera monocapa como la de Langmuir, luego simplemente agregan términos para describir la adsorción de capas posteriores (Ballantine et al., 1996).

Los resultados del ajuste de datos al modelo de Langmuir de 2 parámetros para CO₂ y CH₄ se grafican en las figuras 11 y 12 respectivamente.

Figura 11

Ajuste de datos de CO₂ al modelo de Langmuir de 2 parámetros

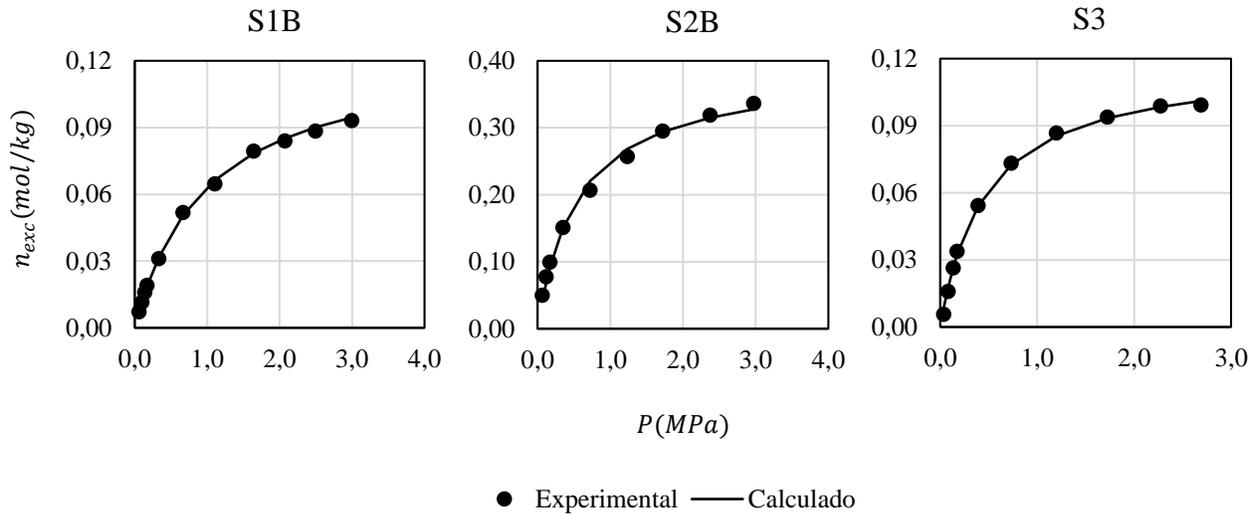
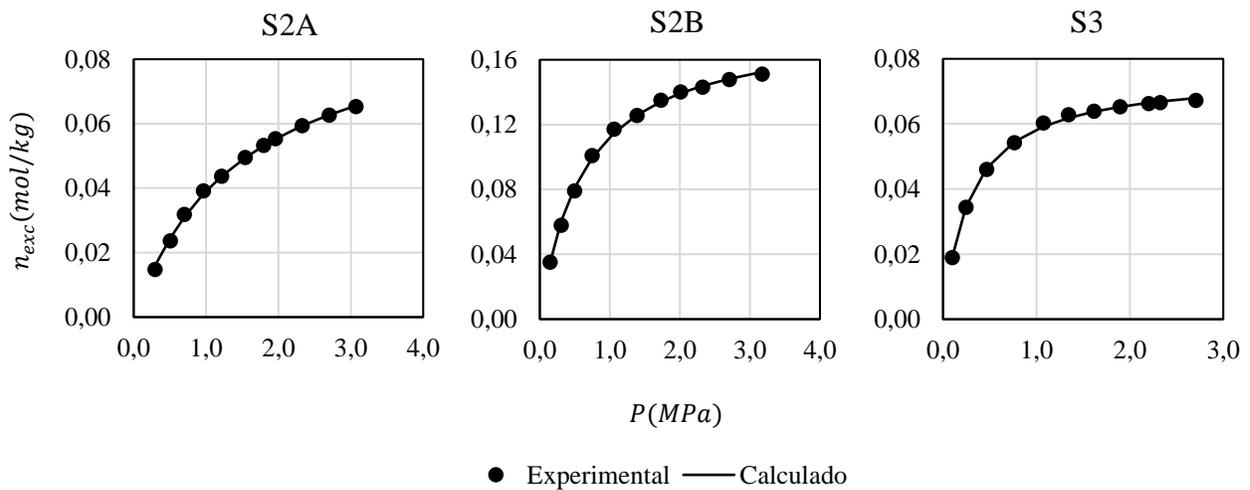


Figura 12

Ajuste de datos de CH₄ al modelo de Langmuir de 2 parámetros



4.1.2. Langmuir de 3 parámetros.

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

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

Donde:

- n_{ads}^{exceso} : Cantidad adsorbida de gas a la presión P [mmol/kg].
- n_L : Capacidad máxima de adsorción o volumen de Langmuir [mol/kg].
- p_L : Presión de Langmuir, correspondiente a la presión a la cual se ha adsorbido la mitad de la capacidad máxima de la adsorción [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 (Gasparik et al. 2012).

Los resultados del ajuste de datos al modelo de Langmuir de 2 parámetros para CO₂ y CH₄ se grafican en las figuras 13 y 14 respectivamente.

Figura 13

Ajuste de datos de CO₂ al modelo de Langmuir de 3 parámetros

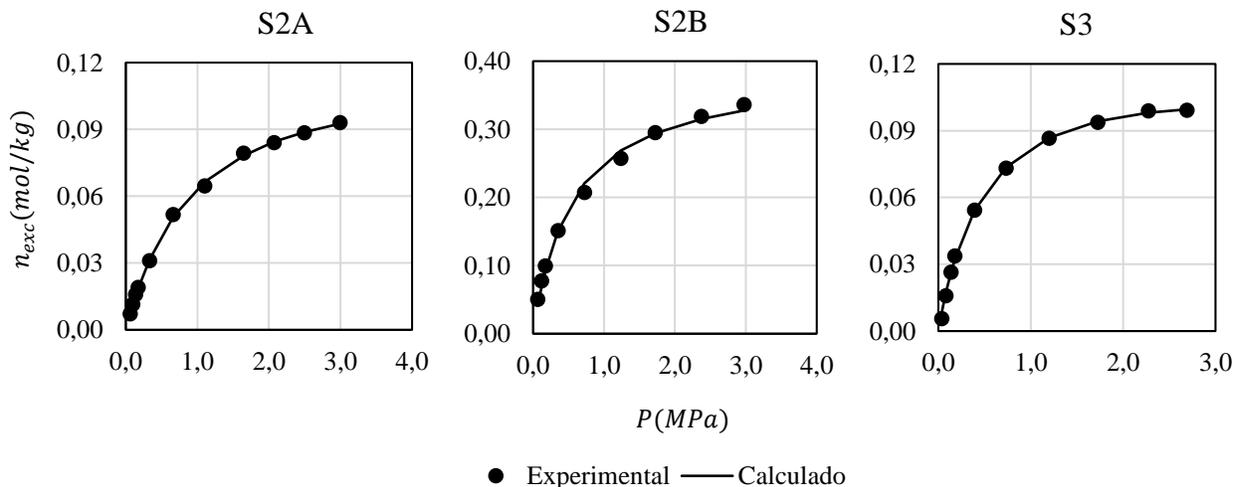
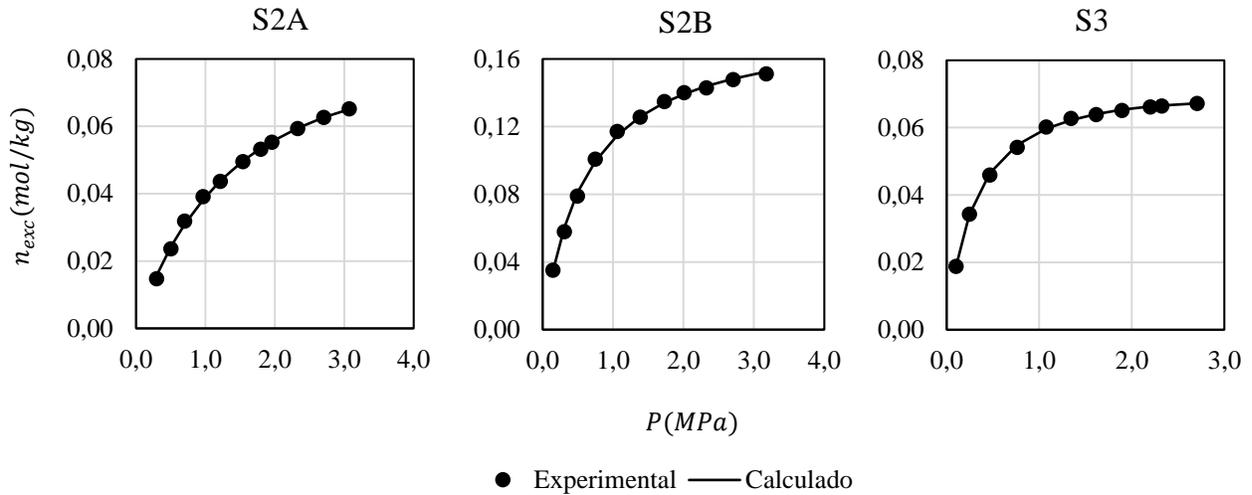


Figura 14

Ajuste de datos de CH₄ al modelo de Langmuir de 3 parámetros



4.2. Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).

El desarrollo de esta ecuación surge debido a que las teorías que gobernaban la adsorción en sólidos no porosos no se podían extender a sólidos porosos reales, como los carbones activos, zeolitas sintéticas y geles inorgánicos deshidratados (Dubinin, 1966, 1975). Esto llevó a Dubinin y sus colaboradores a centrar sus investigaciones en la adsorción física de materiales porosos y dio como resultado la teoría de llenado volumétrico de microporos de Dubinin-Polanyi. Esta teoría se basa en el postulado de que el mecanismo de adsorción en los microporos es el llenado de los poros en lugar de la formación de policapas que formen una película en las paredes de los poros.

La ecuación de Dubinin-Radushkevitch (D-R), se propuso originalmente como una adaptación empírica de la teoría potencial de Polanyi. Esta se ha utilizado ampliamente para describir cuantitativamente la adsorción de gases y vapores en adsorbentes microporosos, generalmente se aplica bien a sistemas de adsorción que involucran solo fuerzas de van der Waals y es

especialmente útil para describir la adsorción en carbón activado (Hutson & Yang, 1997). Está dada por:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

Donde:

- V : volumen adsorbido.
- V_0 : volumen microporoso.
- P : la presión de equilibrio a una temperatura T
- P_0 : presión de saturación.
- E : Es la energía de adsorción.
- β : es el coeficiente de afinidad del adsorbato.
- R : es la constante universal de los gases.

Los resultados del ajuste de datos al modelo Dubinin-Radushkevitch para CO₂ y CH₄ se grafican en las figuras 15 y 16 respectivamente.

Figura 15

Ajuste de datos de CO₂ al modelo de Dubinin-Radushkevitch

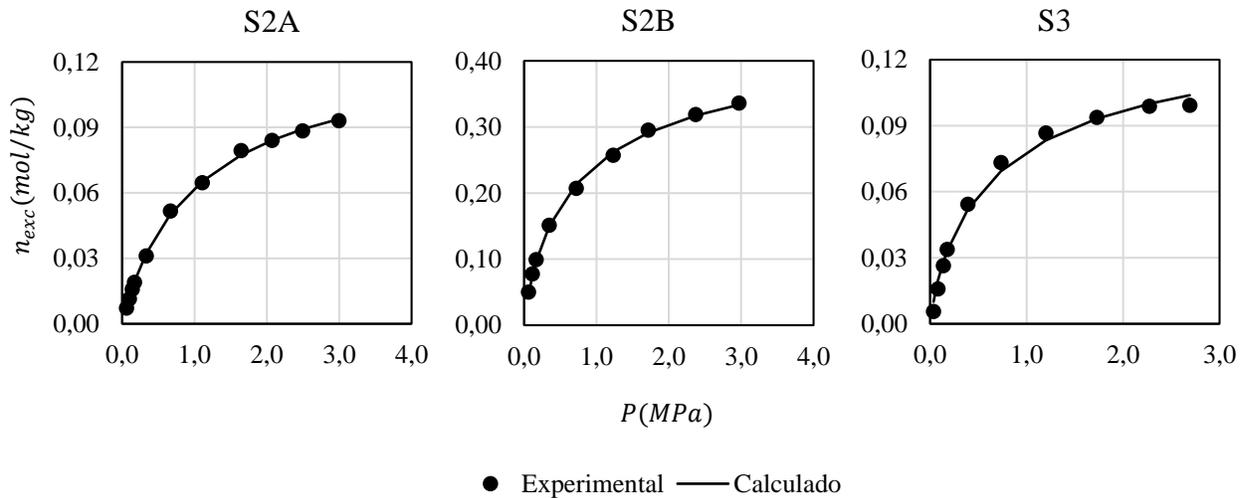
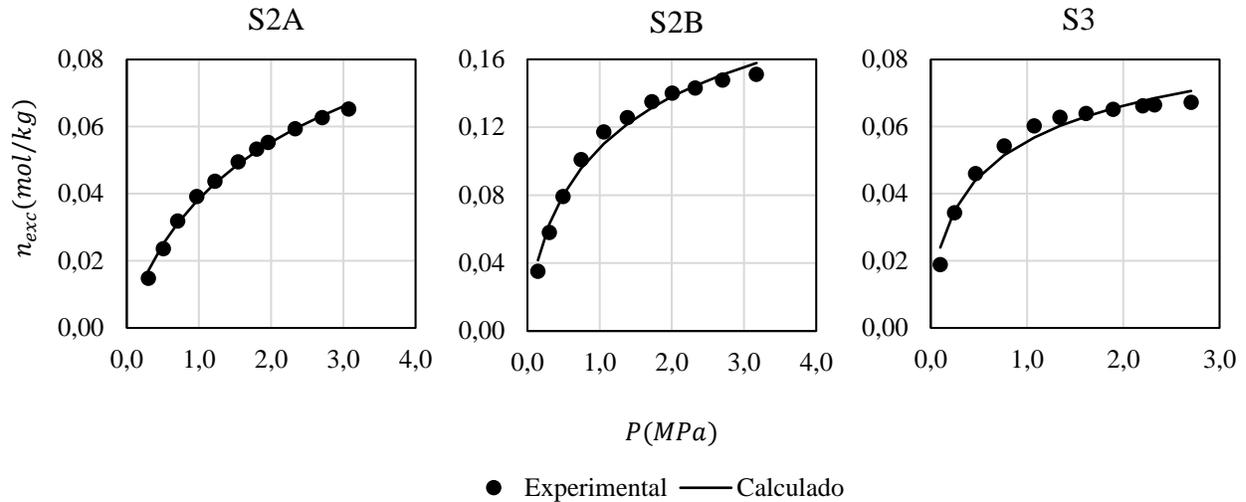


Figura 16
Ajuste de datos de CH₄ al modelo de Dubinin-Radushkevitch


4.3. Modelo de Sips.

El modelo Sips (Sips, 1948) es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich y es adecuado para describir sistemas de adsorción heterogéneos en un amplio rango de presiones (Foo y Hameed, 2010; Casas et al., 2012). Este modelo elude la limitación de la concentración creciente de adsorbato asociada con la isoterma de Freundlich (Travis & Etnier, 1981). A bajas concentraciones de adsorbato se reduce a la isoterma de Freundlich; mientras que a altas concentraciones predice una adsorción en monocapa de manera similar a la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, la isoterma Sips se utilizará para describir solo sistemas de adsorción monocapa. Es evidente que la adsorción multicapa puede ocurrir a altas presiones para los sistemas objeto de este estudio. Por lo tanto, el modelo Sips se utiliza para describir la adsorción en el rango de presión de interés, y el parámetro q_m no se considerará como la adsorción de saturación final (Tzabar & ter Brake, 2016).

Según Loganathan et al. 2015, el modelo de Sips se describe como:

$$q_e = q_m \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}$$

Donde

- q_e : Cantidad de sustancia adsorbida en moles por kilogramo de adsorbente (Roca).
- q_m : Capacidad máxima de adsorción de gas.
- b : Afinidad de adsorción.
- P : Presión.
- n : Heterogeneidad de la superficie

Los parámetros del modelo de Sips dependen de condiciones de operación, como la alteración de la concentración, el pH y la temperatura (Pérez-Marín et al., 2007).

Los resultados del ajuste de datos al modelo Sips para CO₂ y CH₄ se grafican en las figuras 17 y 18 respectivamente.

Figura 17

Ajuste de datos de CO₂ al modelo de Sips

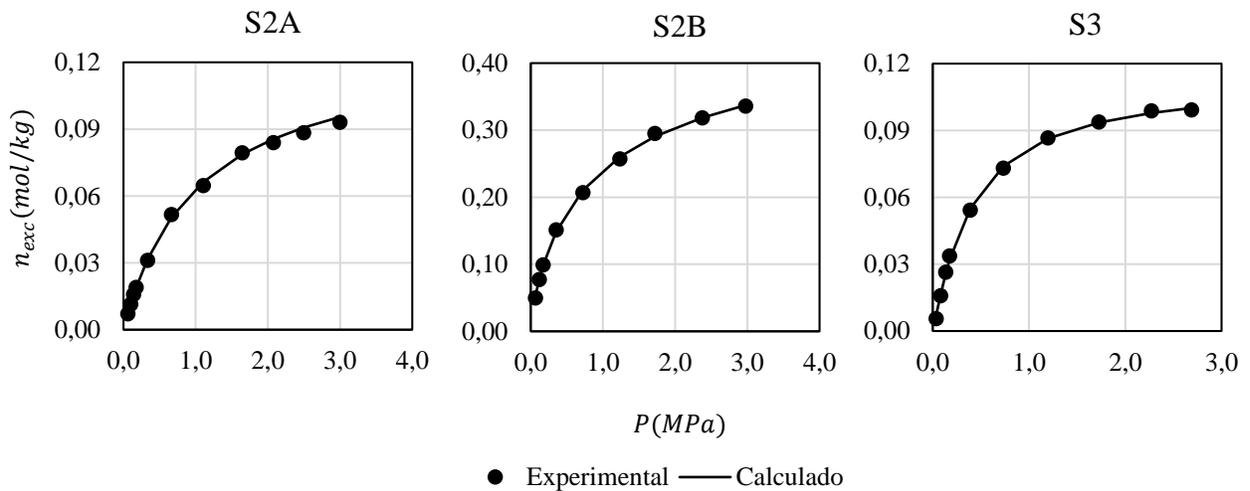
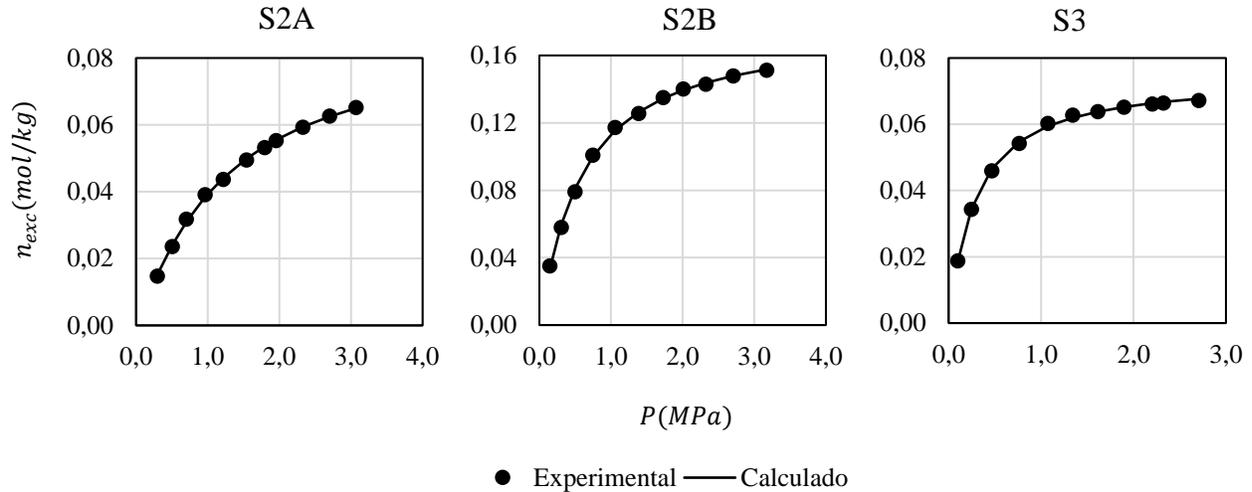


Figura 18
Ajuste de datos de CH₄ al modelo de Sips


4.4. Modelo de Tóth.

La isoterma de adsorción de Tóth fue introducida por József Tóth a principios de los setenta (Tóth, 1971) para la descripción matemática de la adsorción de gas. Este modelo se hizo extremadamente popular, ya que describía muy bien todo el intervalo de presión, sus parámetros se pueden interpretar y las otras ecuaciones de isothermas se pueden deducir de él.

La isoterma de Tóth es una modificación empírica de la ecuación de Langmuir, con el objetivo de reducir el error entre los datos experimentales y el valor predicho de los datos de equilibrio (Behbahani y Behbahani, 2014). Principalmente, este modelo de isoterma se utiliza para la descripción de un sistema de adsorción heterogéneo; satisfaciendo la baja y alta concentración de adsorbato (Podder y Majumder, 2016). Se basa en la observación experimental de que los adsorbentes heterogéneos, de la misma superficie específica, tienden a absorber más adsorbato que un adsorbente homogéneo equivalente a la misma presión (Tóth, 1995).

El modelo de isoterma de Tóth se expresa de la siguiente manera (Loganathan et al. 2015):

$$q_e = \frac{q_m b P}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}$$

Donde

- q_e : Cantidad de sustancia adsorbida en moles por kilogramo de adsorbente (Roca).
- q_m : Capacidad máxima de adsorción de gas.
- b : Afinidad de adsorción.
- P : Presión.
- t : Heterogeneidad de la superficie

En el caso de que el parámetro $t = 1$, las energías relativas de los diferentes sitios de adsorción son las mismas y la isoterma de Tóth se convierte en la isoterma de Langmuir. Por tanto, el parámetro t , caracteriza la heterogeneidad del sistema de adsorción y si se desvía más de la unidad (1), se dice que el sistema es heterogéneo (Terzyk et al., 2003). Si bien la interpretación física exacta de b no está clara, se cree que refleja la heterogeneidad del adsorbente, así como las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Tóth, 1995).

Este modelo de isoterma se ha aplicado para el modelado de varios sistemas de adsorción heterogéneos y multicapa. Debido a las similitudes entre las ecuaciones de Langmuir y Tóth, el modelo de Tóth se utiliza a menudo para correlacionar los datos de equilibrio de adsorción cuando el modelo de Langmuir en sí no produce resultados satisfactorios (Tien, 1994; Valenzuela y Myers, 1989).

Los resultados del ajuste de datos al modelo Sips para CO₂ y CH₄ se grafican en las figuras 19 y 20 respectivamente.

Figura 19

Ajuste de datos de CO₂ al modelo de Tóth

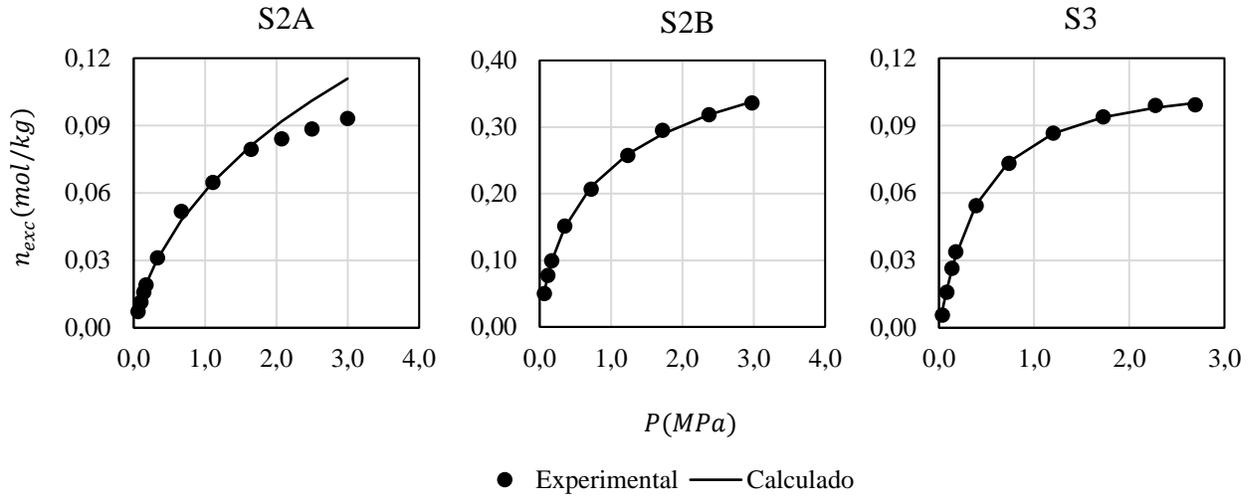
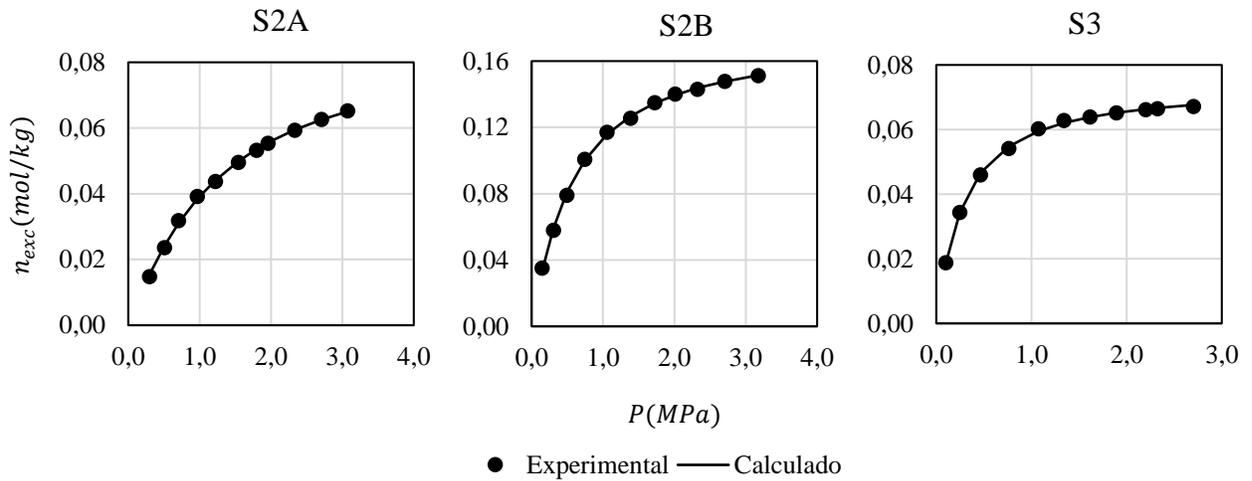


Figura 20

Ajuste de datos de CH₄ al modelo de Tóth



4.5. Modelo de BET.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller publicaron la teoría más conocida como la teoría BET, la cual es la continuación del trabajo realizado por Brunauer y Emmett en 1934. Brunauer y Emmett determinaron que la terminación de la monocapa se caracterizaba por el comienzo de una sección

casi lineal en la isoterma de adsorción (designado como Punto B en la Figura 21). El modelo BET logra proporcionar una base sólida para la identificación del Punto B como la terminación de adsorción de una monocapa y el inicio de la adsorción de múltiples capas (Rouquerol et al., 2013).

El modelo de BET es una extensión del modelo de adsorción de monocapa de Langmuir, a la adsorción multicapa. Los principales supuestos de este modelo son los siguientes (Hammond & Conner, 2013):

- Se puede formar más de una capa sobre la superficie del adsorbente.
- La energía de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie del adsorbente es mayor en la primera capa y disminuye en las siguientes capas.
- La energía de interacción (calor de adsorción) entre las capas N y $N+1$ para $N \geq 2$ y hasta $N \rightarrow \infty$ es igual al calor de condensación.
- Las fuerzas de interacción para la segunda capa y las capas superiores son iguales. Solo las fuerzas de interacción entre la superficie y la primera capa son diferentes en la teoría BET.
- El volumen de cada capa adsorbida es idéntico. Esto equivale a asumir que la superficie es homogénea (plana a escala atómica).

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de medición del área superficial específica de los materiales.

La teoría BET, por lo general, utiliza gases que no reaccionan químicamente con la superficie del material para cuantificar el área superficial. El nitrógeno es el adsorbato gaseoso más utilizado para la medición de superficies mediante métodos BET. Por esta razón, el análisis BET estándar se realiza con mayor frecuencia a la temperatura de ebullición del N₂. También se utilizan otros

adsorbatos, aunque con frecuencias más bajas, lo que permite la medición del área superficial a diferentes temperaturas y escalas de medición. Estos incluyen argón, dióxido de carbono y agua.

(Nasrollahzadeh et al., 2019)

La ecuación BET tiene la siguiente forma:

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

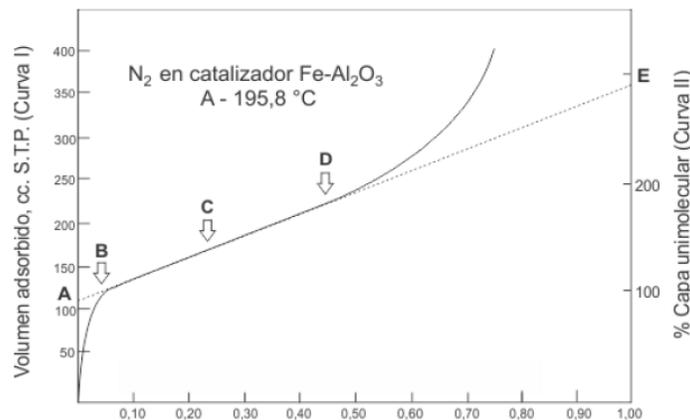
Donde p/p° , es la presión relativa, y C es la constante de BET, relacionada con el calor neto de adsorción que se define como:

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

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 y las capas superiores, y es igual al calor de vaporización, R es la constantes de los gases y T la temperatura.

Figura 21.

Inicio de la multicapa de una isoterma de adsorción



Nota. Tomado de Rouquerol et al. (2013)

Los resultados del ajuste de datos al modelo BET para CO₂ y CH₄ se grafican en las figuras 22 y 23 respectivamente.

Figura 22

Ajuste de datos de CO₂ al modelo de BET

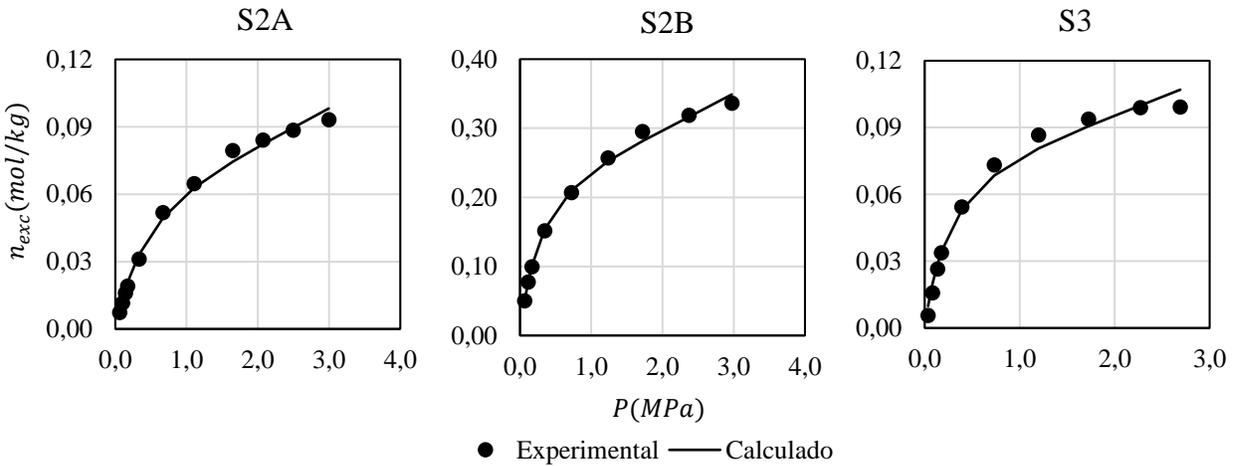
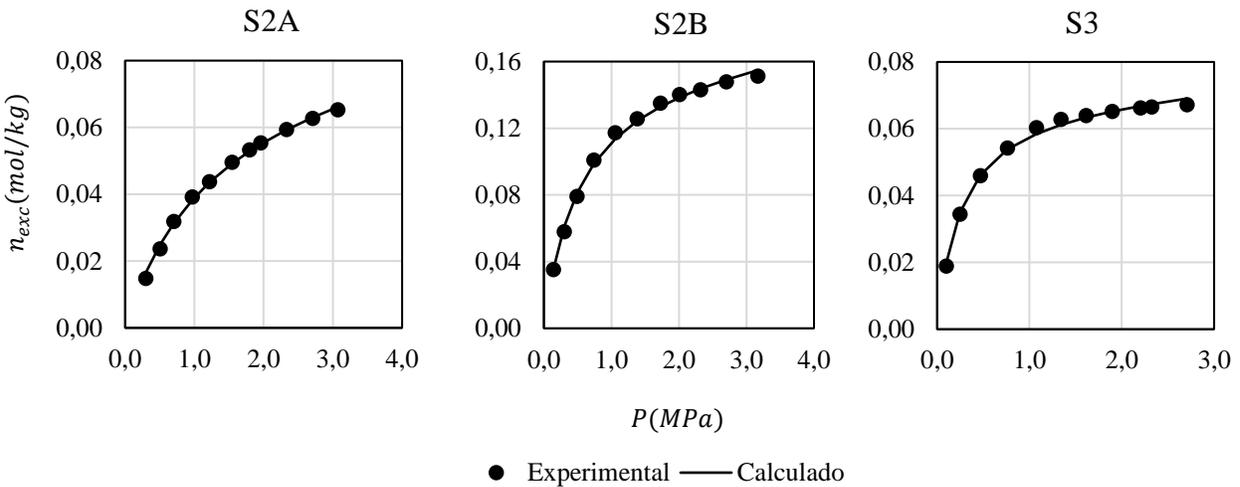


Figura 23

Ajuste de datos de CH₄ al modelo de BET



4.6. Selección del modelo de adsorción de gas.

Para determinar el modelo que mejor representa el fenómeno de adsorción de gas en las muestras de estudio, se realiza el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos de

adsorción seleccionados (Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips, Tóth). En la tabla 6 se evidencian los valores calculados de los parámetros para cada uno de los modelos.

Tabla 6

Parámetros calculados para los modelos de adsorción de gas.

Modelo	Ecuación	Parámetros	CO ₂			CH ₄		
			S2A	S2B	S3	S2A	S2B	S3
Langmuir de 2 parámetros	$q_e = q_m \frac{bP}{1 + bP}$	q_m	0.125	0.388	0.118	0.097	0.182	0.075
		b	1.014	1.820	2.160	0.664	1.610	3.435
Langmuir de 3 parámetros 1 fijo	$n_{ads}^{exceso} = n_L \frac{p}{p + p_L} \cdot \left(1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}}\right)$	n_L	0.132	0.413	0.125	0.105	0.192	0.078
		p_L	1.049	0.610	0.503	1.660	0.679	0.315
		ρ_{ads}	1028	1028	1028	423	423	423
Langmuir de 3 parámetros	$n_{ads}^{exceso} = n_L \frac{p}{p + p_L} \cdot \left(1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}}\right)$	n_L	0.129	0.388	0.129	0.113	0.182	0.079
		p_L	1.023	0.548	0.532	1.823	0.621	0.321
		ρ_{ads}	1286.5	7933	632.16	223.07	7933	337.88
Modelo de D-R	$V = V_0 \exp \left[- \left(D \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$	V_0	0.111	0.380	0.120	0.110	0.220	0.092
		D	0.102	0.079	0.076	0.079	0.053	0.038
		P_0	10.757	10.757	10.757	38.3	38.3	38.3
Modelo de Sips	$q_e = q_m \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}$	q_m	0.130	0.490	0.112	0.088	0.177	0.074
		b	0.940	0.953	2.468	0.824	1.720	3.550
		n	1.023	1.316	0.907	0.896	0.945	0.953

Modelo de Tóth	$q_e = \frac{q_m b P}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}$	q_m	0.885	0.571	0.111	0.085	0.173	0.073
		b	0.346	2.418	2.033	0.673	1.517	3.201
		t	0.330	0.552	1.185	1.244	1.136	1.093
Modelo de BET	$\frac{n_{ads}}{n_L} = \frac{C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right) \left(1 - \frac{p}{p^\circ} + C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right)}$	n_L	0.079	0.270	0.086	0.083	0.163	0.069
		C	21.211	36.507	38.531	31.290	73.689	153.29
		p°	10.757	10.757	10.757	38.3	38.3	38.3

Después de haber realizado el ajuste, se procede a determinar el modelo que mejor lo represente, mediante el cálculo de la desviación estándar (Pozo et al., 2017). Para ello, primero se determina la Suma Residual de Cuadrados (SRC); esta se calcula como la sumatoria de los cuadrados de la diferencia entre los valores observados experimentalmente y los valores estimados por el modelo:

$$SRC = \sum_1^N (n_{exp} - n_{ajuste})^2$$

La tabla 7 muestra los resultados de las SRC para cada una de las tres muestras estudiadas con los diferentes modelos de adsorción utilizados para el ajuste. Este cálculo fue realizado tanto para el CH₄ como para el CO₂.

Tabla 7

Resultados Suma Residual de Cuadrados (SRC)

MODELO	SRC					
	CO ₂			CH ₄		
	S2A	S2B	S3	S2A	S2B	S3
Langmuir de 2 parámetros	1.13E-05	6.49E-04	1.95E-05	4.13E-06	2.01E-05	3.13E-06
Langmuir de 3 parámetros 1 fijo	6.79E-06	8.99E-04	1.39E-05	3.42E-06	1.31E-05	1.46E-06
Langmuir de 3 parámetros	6.49E-06	6.49E-04	1.29E-05	3.20E-06	2.01E-05	1.39E-06
Modelo de D-R	9.32E-06	1.10E-04	9.13E-05	1.34E-05	2.28E-04	7.52E-05

Modelo de Sips	1.82E-05	6.52E-05	9.83E-06	1.98E-06	1.57E-05	2.49E-06
Modelo de Tóth	5.64E-04	5.97E-05	1.20E-05	2.46E-06	1.38E-05	2.29E-06
Modelo de BET	7.88E-05	3.96E-04	1.72E-04	6.84E-06	5.70E-05	1.22E-05

Posteriormente, se calcula el promedio de las SRC para con ello determinar la desviación estándar Δn y el factor de ajuste (FA).

$$\Delta n = \frac{\sqrt{\overline{SRC}}}{N}$$

$$FA = \overline{SRC} * (1 - \Delta n)$$

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos, se evidencia que todos los modelos presentan un buen ajuste, ya que los valores de Δn oscilan entre 0,0019 y 0,0055, lo que indica que estos modelos representan el comportamiento de adsorción de manera exitosa. Sin embargo, se concluye que el modelo que mejor representa el fenómeno de adsorción en las muestras estudiadas es el Modelo de Sips, ya que es el modelo que muestra el mejor factor de ajuste.

Tabla 8

Resultado del ajuste de datos experimentales a los diferentes modelos

MODELO	SRC PROMEDIO	DESV. ESTANDAR	FACTOR DE AJUSTE
Langmuir de 2 parámetros	1.18E-04	4.79E-03	1.17E-04
Langmuir de 3 parámetros 1 fijo	1.56E-04	5.51E-03	1.55E-04
Langmuir de 3 parámetros	1.15E-04	4.74E-03	1.15E-04
Modelo de D-R	8.79E-05	4.13E-03	8.75E-05
Modelo de Sips	1.89E-05	1.92E-03	1.89E-05
Modelo de Tóth	1.09E-04	4.60E-03	1.08E-04
Modelo de BET	1.20E-04	4.84E-03	1.20E-04

5. Parámetros que influyen en la adsorción de gas.

La literatura indica que la capacidad de adsorción de las rocas generadoras se correlaciona directamente con los factores que pueden generar más microporos, e inversamente con los factores que reducen o tapan los microporos. Esto se debe a que los poros pequeños generan un área de superficie más grande y una energía de interacción adsorbato-adsorbente más fuerte que da como resultado una mayor adsorción. Los resultados de los experimentos de adsorción en las muestras se han revisado en este capítulo para obtener una idea de la relación entre la adsorción, la composición de la roca y las características geológicas, para delinear los principales factores que controlan la capacidad de adsorción de gas de las rocas generadoras.

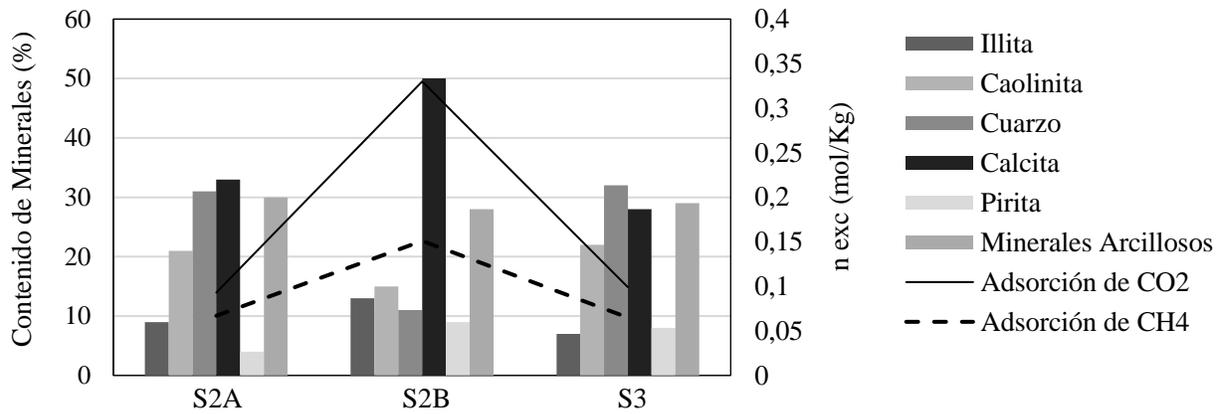
5.1. Influencia de la composición mineralógica.

Las rocas generadoras generalmente contienen minerales de arcilla, cuarzo y carbonato con trazas de piritita y albita. Estos componentes inorgánicos contribuyen a el área de superficie e influyen en el tamaño de los poros, la porosidad total y la capacidad de adsorción.

Para determinar la influencia de la composición mineralógica en la adsorción de CO₂ y CH₄ se graficaron las capacidades de adsorción y el contenido mineral de todas las muestras (Figura 24). El porcentaje del contenido de los minerales presentes en las muestras se presenta en el eje izquierdo de la gráfica y el exceso de adsorción de CO₂ y CH₄ en el eje derecho.

Figura 24

Influencia de la composición mineralógica en la adsorción de gas



De la gráfica se observa que la muestra S2B posee un alto contenido de calcita (50%) en su composición y que en esta muestra se presenta una diferencia mayor entre las capacidades de adsorción de CH₄ y CO₂ en comparación a las otras muestras estudiadas (S2A y S3). La diferencia entre las capacidades de adsorción de los dos gases en la muestra S2B es de 0.179, mientras que en las muestras S2A y S3 son de 0.026 y 0.034 respectivamente. Por lo cual se concluye que la calcita es un mineral que tiene una gran influencia en la adsorción de CO₂, sin embargo, muestra poco efecto en la capacidad de adsorción de CH₄. Esto se debe a la alta afinidad de la calcita hacia el CO₂, debido a la fuerte atracción electrostática entre las moléculas de CO₂ y la calcita (Zhao et al., 2012; Van Cuong et al., 2012).

Por otro lado, los componentes minerales arcillosos (en este caso la illita y caolinita) se han considerado ampliamente como un factor significativo que afecta la capacidad de adsorción de las muestras de roca generadora, ya que contribuyen al volumen de microporos de la roca (Slatt y O'Brien, 2011; Milliken et al., 2013). Sin embargo, se puede observar una discrepancia de esto con los resultados obtenidos, ya que las tres muestras poseen un contenido similar de minerales arcillosos, pero la capacidad de adsorción de la muestra S2B es mucho mayor. Una posible explicación de esto se puede determinar si se analizan los dos minerales arcillosos presentes en las muestras por separado; el contenido de illita es mayor en la muestra S2B por lo que podemos

concluir que la illita tiene una mayor capacidad de adsorción en comparación a la caolinita. Otra explicación de la discrepancia se debe al alto contenido de TOC. Los estudios han informado que la influencia específica de la arcilla en la adsorción de gas es menos evidente en rocas generadoras con alto contenido de TOC (Wang et al., 2013; Gasparik et al., 2014; Tan et al., 2014; Bi et al., 2016).

No existe una correlación visible entre el contenido de piritita y la capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄, y la contribución del cuarzo a la capacidad de adsorción parece ser insignificante para estas muestras.

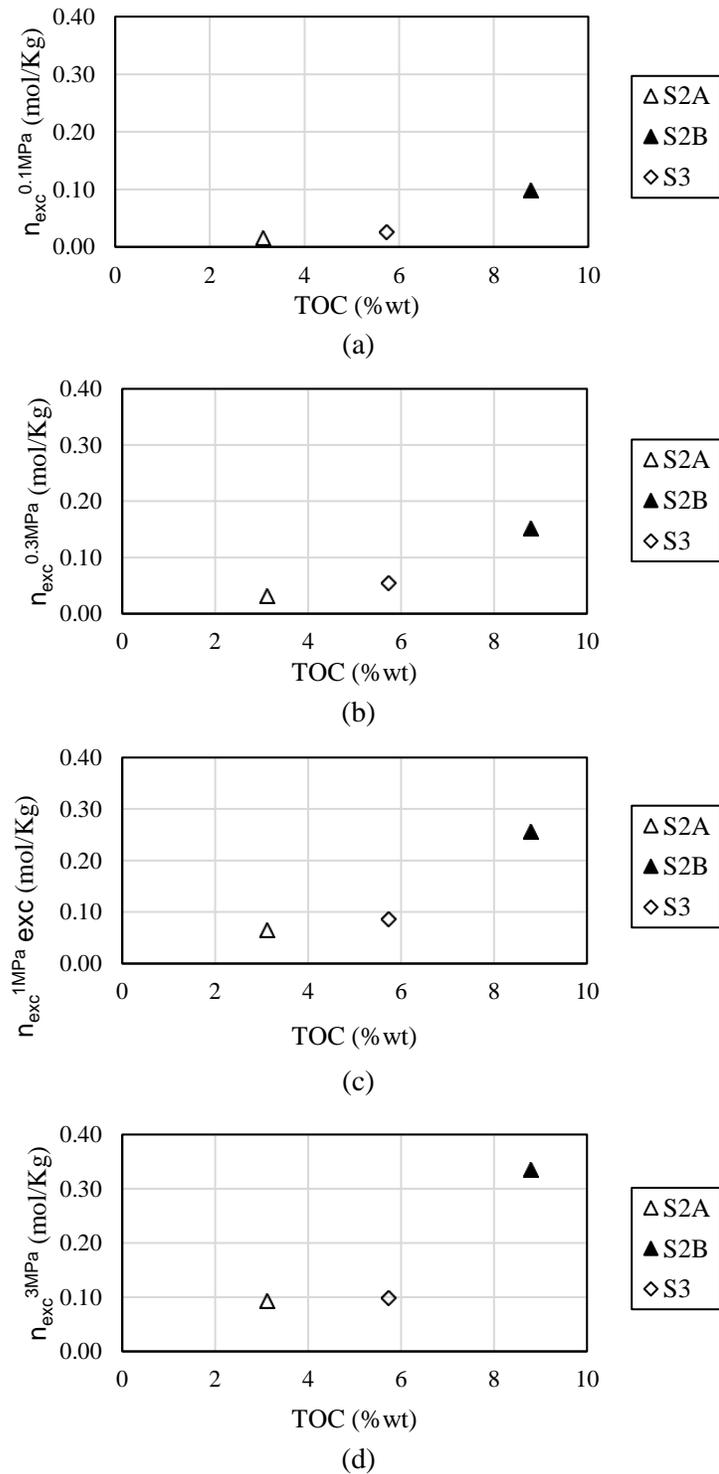
5.2. Influencia de la materia orgánica.

La materia orgánica, también conocida como kerógeno, está asociada con la generación in situ de hidrocarburos. Esta se expresa generalmente como el carbono orgánico total (TOC) y es la principal responsable de la naturaleza microporosa de la roca y también la principal contribuyente al área de superficie y al volumen total de poros (Cao et al., 2015; Zhou et al., 2018b). El contenido de TOC varía sustancialmente entre los yacimientos de roca generadora e incluso dentro de la misma formación y aunque estos valores pueden no ser exactamente grandes, la microporosidad asociada con la fracción orgánica es de las principales características que influyen en la adsorción de CH₄ y CO₂ (Thommes, 2010).

La literatura revisada confirma que la capacidad de adsorción de CH₄ y CO₂ en las rocas generadoras, está fuertemente correlacionada con el TOC. Varios autores muestran una fuerte linealidad positiva para los datos de adsorción de CH₄ y CO₂ obtenidos de mediciones experimentales en una amplia gama de muestras de roca generadora (Ross y Bustin, 2009; Zhang et al., 2012; Wang et al., 2013; Heller y Zoback, 2014; Zhou et al., 2018b). Los factores de

Figura 25

Capacidad de adsorción de CO₂ en función del TOC a (a) 0.1 MPa, (b) 0.3 MPa, (c) 1 MPa and (d) 3 MPa.



regresión para CH₄ y CO₂ son relativamente altos tanto en condiciones secas como húmedas y demuestran que el TOC es uno de los principales parámetros que gobiernan la adsorción de cualquiera de las especies de gas. Sin embargo, existen estudios que han informado poca o ninguna correlación entre el TOC y la capacidad de adsorción (Gasparik et al., 2012; Zou et al., 2017). Esta tendencia se observa principalmente en rocas generadoras con bajo contenido de materia orgánica y alto contenido de arcilla.

El efecto de la materia orgánica sobre la adsorción de CO₂ en las muestras de este estudio se muestra en la figura 7, a presiones de 0.1 MPa, 0.3 MPa, 1 Mpa y 3 MPa. Con los resultados, se puede observar una correlación positiva moderada entre la adsorción de CO₂ y el TOC; sin embargo, no se muestra una relación lineal. También se observa que la correlación es mejor a bajas presiones.

5.3. Influencia de la madurez térmica.

La madurez térmica se puede describir como el grado de transformación alcanzado por la materia orgánica contenida en rocas generadoras hasta convertirse en petróleo, debido al calentamiento principalmente (Peters et al., 2005). En términos generales de evolución diagenética, la materia orgánica puede clasificarse en inmadura, madura y post-madura.

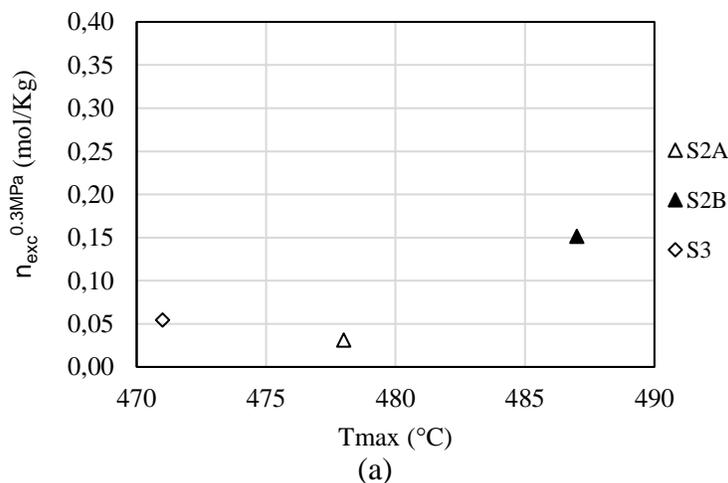
En las rocas generadoras, la madurez térmica de la materia orgánica puede generar microporos adicionales (Chalmers y Bustin, 2008; Ambrose et al., 2010; Curtis et al., 2011; Bernard et al., 2012). Esto se debe a la transformación estructural que sufre la materia orgánica durante la maduración, lo cual genera poros más pequeños (nano y micro escala) a medida que el kerógeno se transforma térmicamente. La generación de más microporos aumenta la capacidad de adsorción.

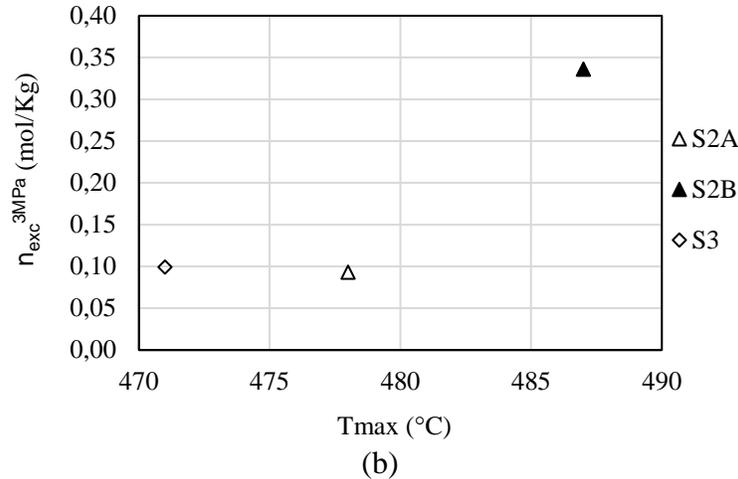
La fuerte correlación entre la adsorción y el TOC va de la mano con la relación entre la capacidad de adsorción y la maduración térmica. Sin embargo, Ross y Bustin (2009) encontraron

que la capacidad de adsorción de muestras de rocas sobremaduras con bajo TOC, era más alta que la de las muestras de rocas inmaduras con alto TOC. Esto se atribuyó a que, debido a la maduración térmica, la materia orgánica sufrió unas transformaciones estructurales que generaron la creación y/o a apertura de microporos en donde el gas podría adsorberse. No obstante, otros investigadores han encontrado una disminución en la capacidad de adsorción de CH₄ asociado con el aumento de la madurez (Chalmers y Bustin, 2007, 2008), ya que la generación de poros en la materia orgánica no solo depende de la madurez térmica, sino también del tipo de materia orgánica Schieber (2010). Debido a esto, las correlaciones establecidas para un sistema de roca generadora en específico, no puede aplicarse directamente a otros lugares, pero, en general, la literatura revisada indica que las muestras demasiado maduras y con alto contenido de TOC muestran una mayor capacidad de adsorción tanto para el CH₄ como para el CO₂ que las muestras con bajo contenido de TOC e inmaduras.

Figura 26

Capacidad de adsorción de CO₂ en función de Tmax a presiones de (a) 0.3 MPa y (b) 3 MPa.





Ahora bien, el efecto de la madurez térmica sobre la adsorción de CO₂ en las muestras en estudio a presiones de 0.3 MPa y 3 MPa se muestra en la figura 26. En este estudio, si bien se observa que la muestra S2B es la más madura y la de mayor capacidad de adsorción, no se puede determinar un efecto concluyente de la madurez debido a la limitación del número de muestras.

5.4. Influencia del tipo de kerógeno

Otro factor clave en el control de la capacidad de adsorción de gas en las rocas es el tipo de kerógeno. El kerógeno es la fracción de materia orgánica en las rocas sedimentarias (en este caso, rocas generadoras) que es insoluble en solventes orgánicos. Se forma a partir de la descomposición de materia orgánica y es el precursor de la generación de hidrocarburos en las rocas generadoras. El kerógeno se clasifica como Tipo I, que proviene principalmente de algas y es un gran potencial generador de hidrocarburos líquidos; Tipo II, el cual se forma a partir de una mezcla de materiales de origen terrestre y marino y puede generar tanto petróleo como gas y Tipo III, el cual proviene principalmente de restos de plantas terrestres y tiende a generar carbón o gas seco. También existe un Tipo IV, pero este no produce aceite o gas, por lo cual no es importante en la generación de hidrocarburos. En esencia, el tipo de kerógeno depende del material fuente y del ambiente de

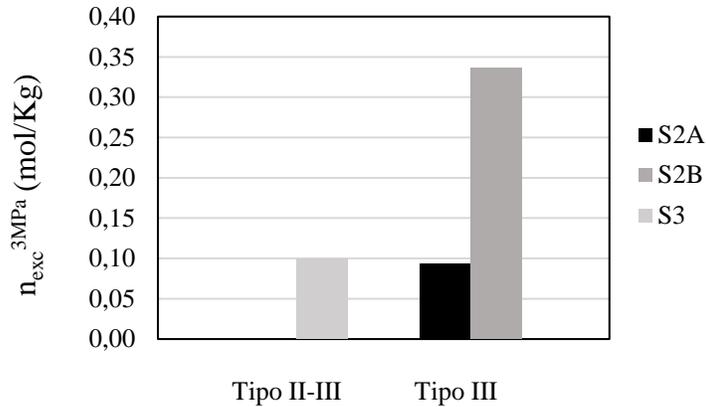
depositación (Seewald, 2003; Boyer et al., 2006; Vandenbroucke y Largeau, 2007; Glorioso y Rattia, 2012).

Chalmers y Bustin (2008) investigaron la capacidad de adsorción de CH₄ para la formación Buckinghorse en Canadá y encontraron que la tendencia en la capacidad de adsorción según el tipo de kerógeno era Tipo II-III > Tipo III > Tipo II > Tipo I. Esta tendencia se atribuyó a que el kerógeno de tipo III es más maduro y genera más hidrocarburos y microporos a una temperatura determinada en comparación con los otros tipos de kerógeno. Zhang et al. (2012) realizaron pruebas de adsorción de metano a altas presiones (0-16 MPa) en muestras de roca generadora ricas en materia orgánica y sus kerógenos aislados, siendo la madurez térmica y el tipo de kerógeno la principal variación en las muestras. En todas las condiciones de temperatura (35, 50, 65 °C), la capacidad de adsorción de CH₄ fue del orden de Tipo III > Tipo II > Tipo I.

De acuerdo con el gráfico HI-Tmax (Figura 6), la materia orgánica de las muestras estudiadas se clasifica como kerógeno tipo II-III en la muestra S3 y kerógeno tipo III en las muestras S2A y S2B. Para visualizar mejor la influencia del tipo de kerógeno en la capacidad de adsorción se graficaron estos, los cuales se observan en la figura 27. Se evidencia que la muestra S2B es la de mayor capacidad de adsorción y contiene un kerógeno tipo III; sin embargo, no se puede determinar un efecto concluyente debido a la limitación del número de muestras. Los detalles y el concepto de los efectos que ejercen los grupos funcionales orgánicos sobre la adsorción de gases, en particular el CO₂, no están bien abordados en la bibliografía y merecen una mayor investigación.

Figura 27

Capacidad de adsorción de CO₂ en función de tipo de kerógeno



6. Selectividad de adsorción de la roca

Algunos estudios han evaluado la adsorción de CO₂ y metano en una misma muestra de roca generadora (Weniger et al., 2010; Kang et al., 2011; Chareonsuppanimit et al., 2012; Heller and Zoback, 2014; Ortiz Cancino et al., 2017; Pozo et al., 2017). La primera investigación de adsorción de CO₂ y metano en el mismo material de roca generadora fue realizada por Nuttal et al., 2005. Los resultados de estas investigaciones han demostrado que las lutitas tienen una mayor afinidad de adsorción por el CO₂ que por el CH₄, y se estima que la adsorción de CO₂ es de 2 a 10 veces mayor que la del CH₄.

La capacidad de adsorción de las rocas generadoras hacia los gases de CO₂ y CH₄ está controlada por la energía de interacción respectiva (fuerzas termodinámicas), el tamaño molecular y la accesibilidad de cada tipo de gas a la red microporosa de la matriz de la roca (fuerzas estéricas). El diámetro dinámico del CO₂ es de aproximadamente 0.33 nm y el diámetro dinámico del CH₄ es de aproximadamente 0.8 nm (Duan et al., 2016). Por lo tanto, el tamaño efectivo del CO₂ es menor

y puede acceder a poros más estrechos en la matriz de la roca y entrar en contacto con un mayor volumen del sistema de lutitas (Kang et al., 2011). Los resultados experimentales revisados en la literatura muestran que los parámetros de control estéricos y termodinámicos favorecen la adsorción de CO₂ sobre CH₄ en las rocas generadoras.

En el presente estudio se evidencia una mayor capacidad de adsorción del CO₂ sobre CH₄ en las muestras estudiadas. Anteriormente, se midió la capacidad de adsorción de CH₄ y CO₂ en estado puro en las muestras, concluyendo que el CO₂ presenta una capacidad de adsorción de aproximadamente 1.5 ~ 2.5 veces mayor que el CH₄. La Tabla 9 presenta la relación de adsorción entre estos dos gases y se evidencia que la muestra S2B tiene una mayor relación CO₂/CH₄ en todas las diferentes presiones medidas.

Tabla 9

Relación de adsorción CO₂/CH₄

Pf (Mpa)	S2A			S2B			S3		
	CH ₄	CO ₂	RELACIÓN	CH ₄	CO ₂	RELACIÓN	CH ₄	CO ₂	RELACIÓN
0.0	0.000	0.000	0.0	0.0000	0.0000	0.0	0.000	0.000	0.0
0.3	0.015	0.029	1.9	0.0587	0.1366	2.3	0.038	0.047	1.2
0.4	0.020	0.036	1.8	0.0712	0.1591	2.2	0.044	0.056	1.3
0.5	0.024	0.042	1.8	0.0814	0.1778	2.2	0.048	0.063	1.3
0.6	0.028	0.047	1.7	0.0899	0.1938	2.2	0.051	0.068	1.3
0.7	0.031	0.052	1.7	0.0971	0.2076	2.1	0.053	0.073	1.4
0.8	0.034	0.056	1.6	0.1033	0.2199	2.1	0.055	0.076	1.4
0.9	0.037	0.060	1.6	0.1086	0.2308	2.1	0.057	0.080	1.4
1.0	0.039	0.063	1.6	0.1132	0.2405	2.1	0.059	0.082	1.4
1.5	0.049	0.076	1.5	0.1294	0.2781	2.1	0.063	0.091	1.4
2.0	0.056	0.085	1.5	0.1393	0.3039	2.2	0.066	0.096	1.5
4.0	0.070	0.102	1.5	0.1566	0.3598	2.3	0.070	0.104	1.5
6.0	0.075	0.110	1.5	0.1631	0.3871	2.4	0.071	0.107	1.5
8.0	0.079	0.114	1.5	0.1666	0.4037	2.4	0.072	0.108	1.5
10.0	0.080	0.117	1.5	0.1686	0.4151	2.5	0.072	0.109	1.5

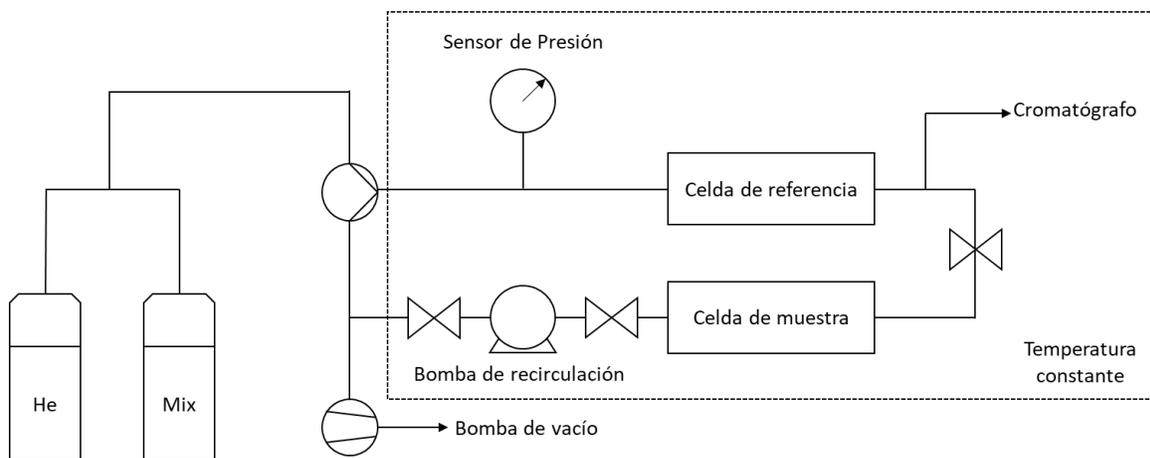
Sin embargo, el CO₂ y el CH₄ no se encuentran en estado puro en el medio poroso, generalmente estos se convierten en una mezcla de gases, por lo cual es necesario realizar el estudio experimental de la mezcla.

6.1. Medición experimental de adsorción de la mezcla

El procedimiento es similar al de adsorción de componentes puros, ya que el principio sigue siendo el mismo. En este trabajo, la adsorción de la mezcla de CO₂-CH₄ se midió utilizando un dispositivo construido para este propósito como se presenta en la Figura 28. En esta configuración se utiliza una bomba de recirculación para homogeneizar la mezcla y reducir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Además de esto, el sistema manométrico está acoplado a un cromatógrafo de gases, el cual permite determinar la fracción molar de gas de cada una de las especies de la mezcla. Todo el sistema se encuentra en condiciones isotérmicas.

Figura 28

Diagrama de equipo experimental para adsorción de mezcla de gases.



Nota. Modificado de Ortiz Cancino, O. (2017).

Una masa de la muestra (alrededor de 2 gr) se coloca en la celda de muestra y se determina su volumen accesible mediante la expansión de helio. La mezcla de gases, previamente analizada en

el cromatógrafo, se introduce en la celda de referencia, sin pasar por la celda de muestra, hasta alcanzar el equilibrio (se miden P_1 y T_1 y se calcula el número de moles iniciales n_1). Posteriormente, la mezcla se expande sobre todo el sistema. Cuando se alcanza el equilibrio térmico y mecánico se miden los valores de P_2 y T_2 ($T_2=T_1$) y se estima el número de moles que quedan en la fase gaseosa n_2 . Después, se extrae una pequeña cantidad de gas ($0,5 \text{ cm}^3$) del volumen de referencia aislado y se analiza con el cromatógrafo. Esta medida proporciona la composición de la fase gaseosa y con ello se deduce la composición de la fase adsorbida. La cantidad total adsorbida se calcula mediante un balance de masas (n_1-n_2). Este procedimiento utilizado para calcular las cantidades de cada componente individual adsorbido se detalló en Pino et al (2014). Básicamente, se espera aproximadamente 60 minutos para lograr el equilibrio; se realizan varios análisis para comprobar la reproducibilidad. La misma operación se repite a través de un proceso acumulativo para describir la isoterma.

En el presente estudio, la muestra de roca S3 se saturó con una relación molar de CO₂ y CH₄ conocida, la cual fue 60% CH₄ - 40% CO₂, a las condiciones experimentales deseadas. La prueba se realizó hasta una presión de 2.7 Mpa. Los resultados de adsorción de la mezcla se muestran en la tabla 10 y en la figura 29 se grafican en conjunto con los datos de adsorción de los componentes puros.

En los resultados se evidencia que el CO₂ en la mezcla de gases se adsorbe de manera preferente que el CH₄. Además, cuando se comparan los resultados de adsorción de los componentes en la mezcla con los de los componentes puros, se identifica que la cantidad de CO₂ adsorbida se ve afectada por la presencia de CH₄ en la fase gaseosa. Es decir, la capacidad de adsorción de un componente en una mezcla de gases es menor que la capacidad de adsorción de equilibrio del

componente puro bajo la misma presión parcial, lo que se denomina efecto de adsorción competitiva.

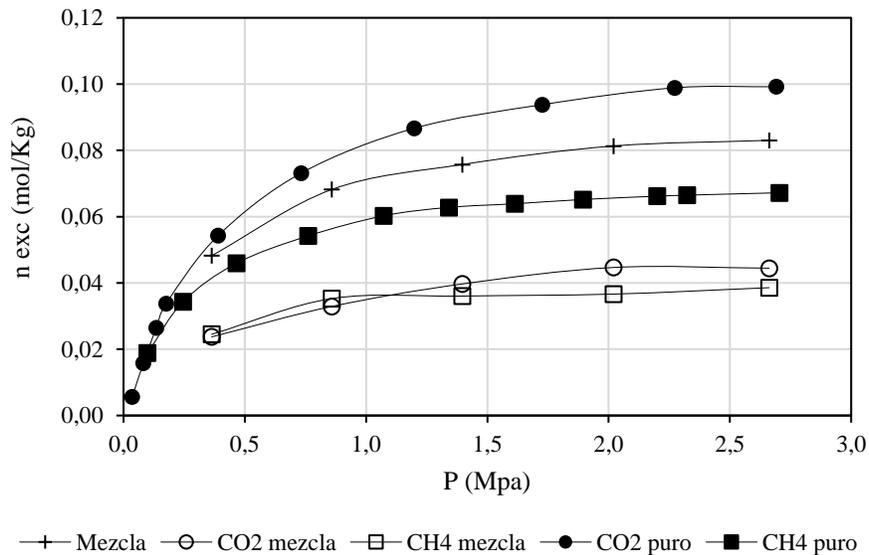
Tabla 10

Resultados de capacidad de adsorción de la mezcla

P(Mpa)	mol MEZCLA/gr	mol CO ₂ /gr	mol CH ₄ /gr
0.4	0.0482	0.0237	0.0245
0.9	0.0682	0.0329	0.0353
1.4	0.0757	0.0397	0.0360
2.0	0.0813	0.0447	0.0366
2.7	0.0830	0.0445	0.0386

Figura 29

Capacidad de adsorción de la mezcla y de los componentes puros



6.2. Cálculo de la selectividad de adsorción de la roca

La técnica de recuperación mejorada de metano mediante la inyección de CO₂ en yacimientos de roca generadora, ha atraído una mayor atención en los últimos años. La inyección de CO₂ es un

proceso geofísico complejo que está controlado por varios parámetros de las propiedades de la roca y el diseño de ingeniería. Este método es un proceso de desplazamiento, que se controla principalmente mediante la presión y la adsorción competitiva entre CH₄ y CO₂. Al inyectar el gas, se produce un fenómeno competitivo de adsorción donde las moléculas de CO₂ comienzan a liberar el CH₄ adsorbido de la superficie de la roca, generando un aumento en el factor de recobro y además un potencial de secuestro del CO₂ inyectado.

Para determinar la factibilidad del uso de la inyección de CO₂, como método de recuperación de metano en las muestras estudiadas de roca generadora colombiana es necesario evaluar la adsorción competitiva de CH₄ y CO₂ en los nanoporos de la roca. Para determinar esta competitividad, se propone el uso del parámetro de selectividad (representado como α), el cual se centra en la adsorción competitiva en la matriz de la roca generadora y excluye el efecto de la disminución de la presión parcial. Este se expresa como (Duan et al., 2016):

$$\alpha \frac{CO_2}{CH_4} = \frac{x_{CO_2}y_{CH_4}}{x_{CH_4}y_{CO_2}} = \frac{V_{LCO_2}/P_{LCO_2}}{V_{LCH_4}/P_{LCH_4}}$$

Donde las variables x y y son las fracciones molares de las especies de gas en la fase adsorbida y en la fase de gas libre respectivamente y V_L , P_L son los parámetros de Langmuir. Un valor de $\alpha \frac{CO_2}{CH_4} > 1$, sugiere que el CH₄ adsorbido puede ser desplazado por el CO₂. Entre el valor de selectividad sea más grande, la capacidad de desplazamiento del CO₂ sobre el CH₄ es mayor. La selectividad del CO₂ sobre el CH₄ depende de la composición de la matriz de la roca y la estructura de los poros.

Utilizando el método de cálculo de selectividad de adsorción competitiva mencionado, se calculó la selectividad de la muestra bajo diferentes presiones y los resultados se muestran en la Tabla 11 y se grafican en la Figura 30. Bajo las diferentes presiones, la selectividad de adsorción

competitiva siempre es mayor que 1, lo que demuestra que la afinidad de adsorción del CO₂ en los nanoporos es siempre más fuerte que la del CH₄.

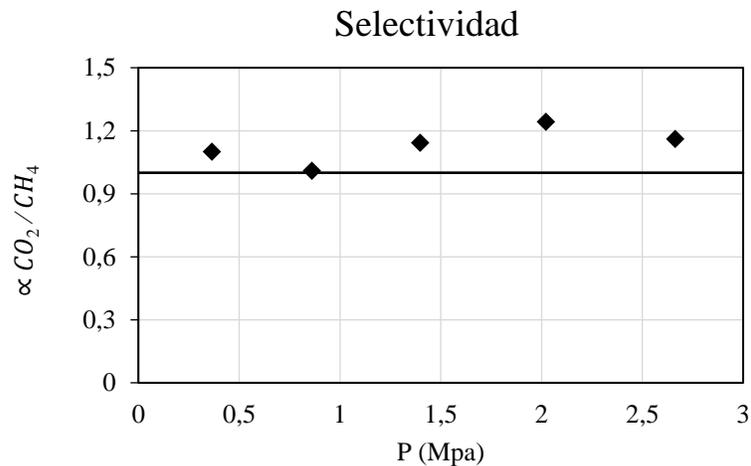
Tabla 11

Resultados de cálculo de selectividad

Presión (Mpa)	Selectividad	y CH ₄	y CO ₂	x CH ₄	x CO ₂
0.4	1.1011	0.5320	0.4680	0.5079	0.4921
0.9	1.0097	0.5198	0.4802	0.5174	0.4826
1.4	1.1428	0.5092	0.4908	0.4759	0.5241
2.0	1.2439	0.5050	0.4950	0.4506	0.5494
2.7	1.1610	0.5019	0.4981	0.4646	0.5354

Figura 30

Selectividad de adsorción competitiva



7. Conclusiones

- Se detallaron los procesos experimentales que permitieron el estudio del fenómeno de adsorción de gas y la caracterización de la roca, estos incluían técnicas como la difracción

de rayos X, el análisis Rock-Eval y la medición de las isothermas de adsorción mediante el método manométrico.

- Se realizó el ajuste de los datos experimentales de adsorción de metano y CO₂ a los diferentes modelos de adsorción (Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips, Tóth), determinando que el modelo que mejor representa el fenómeno de adsorción en las muestras estudiadas es el Modelo de Sips, ya que es el modelo que muestra un mejor factor de ajuste.
- El Carbono Orgánico Total es uno de los parámetros que más influyen en la capacidad de adsorción de CO₂, presentando una correlación positiva moderada, la cual es más significativa a bajas presiones.
- No se determinó un efecto concluyente de la influencia de la madurez térmica y del tipo de kerógeno en la capacidad de adsorción, debido a la limitación en el número de muestras del presente estudio.
- Para determinar la factibilidad del uso de la inyección de CO₂ como método de recuperación de metano se calculó el parámetro de selectividad, obteniéndose resultados mayores a 1, lo que demuestra la mayor afinidad de adsorción del CO₂ en los nanoporos de la roca.

8. Recomendaciones

En base al trabajo realizado se hacen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Realizar pruebas de laboratorio con un mayor número de muestras de roca generadora, con el fin de obtener resultados más representativos y realizar un análisis comparativo para identificar tendencias y factores claves que influyen en la adsorción.
- Realizar pruebas de laboratorio con valores de presión mayor. Esto ayudará a comprender cómo la capacidad de adsorción y la selectividad varían a medida que se modifica la presión.
- Utilizar diferentes porcentajes de mezcla de CO₂ y CH₄ en los experimentos de adsorción. Esto permitirá estudiar cómo varía la selectividad de adsorción en función de la composición del gas.
- Utilizar técnicas adicionales de caracterización de las muestras para obtener una comprensión más profunda de la roca generadora. Por ejemplo, se podrían utilizar técnicas de microscopía avanzada, como microscopía electrónica de transmisión (TEM), para examinar la estructura de la roca a nivel microscópico y analizar la distribución de porosidad.
- Realizar simulaciones numéricas para complementar las pruebas de laboratorio, esto permitiría ayudar a comprender mejor la selectividad de adsorción en diferentes condiciones. Las simulaciones permiten estudiar una amplia gama de parámetros, como la presión, la temperatura y la composición del gas.

Estas recomendaciones ampliarían la comprensión del fenómeno de adsorción de gas en rocas generadoras, proporcionando información más completa y precisa para determinar la factibilidad del uso del CO₂ como método de recuperación de metano. Además, contribuirían al avance científico y tecnológico en el campo de la extracción y producción de gas a partir de yacimientos de roca generadora.

Referencias Bibliográficas

- Adegoke, A. K., Abdullah, W. H., & Hakimi, M. H. (2015). Geochemical and petrographic characterisation of organic matter from the Upper Cretaceous Fika shale succession in the Chad (Bornu) Basin, northeastern Nigeria: Origin and hydrocarbon generation potential. *Marine and Petroleum Geology*, 61, 95-110
- Al-Areeq, N. M. (2018). Petroleum source rocks characterization and hydrocarbon generation. In *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering* (pp. 3-30). IntechOpen.
- Ambrose, R. J., Hartman, R. C., Diaz-Campos, M., Akkutlu, I. Y., & Sondergeld, C. H. (2010, February). New pore-scale considerations for shale gas in place calculations. In *SPE unconventional gas conference*. OnePetro.
- Ballantine Jr, D. S., White, R. M., Martin, S. J., Ricco, A. J., Zellers, E. T., Frye, G. C., & Wohltjen, H. (1996). *Acoustic wave sensors: theory, design and physico-chemical applications*. Elsevier.
- Behbahani, T. J., & Behbahani, Z. J. (2014). A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum and Coal*, 56(5), 459-466.
- Belmabkhout, Y., Frere, M., & De Weireld, G. (2004). High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. *Measurement Science and Technology*, 15(5), 848.
- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H. M., Wirth, R., Schreiber, A., & Sherwood, N. (2012). Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: A STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology*, 31(1), 70-89.

- Bi, H., Jiang, Z., Li, J., Li, P., Chen, L., Pan, Q., & Wu, Y. (2016). The Ono–Kondo model and an experimental study on supercritical adsorption of shale gas: A case study on Longmaxi shale in southeastern Chongqing, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 114-121.
- Bordenave, M. L. (1993). *Applied petroleum geochemistry*. Editions Technip, Paris. pp. 256.
- Boyer, C., Kieschnick, J., Suarez-Rivera, R., Lewis, R. E., & Waters, G. (2006). Producing gas from its source. *Oilfield review*, 18(3), 36-49.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Butt, A. S. (2012). Shale characterization using X-Ray diffraction. Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Engineering. Nova Scotia: Dalhousie University Halifax, August.
- Cancino, O. P. O., Pérez, D. P., Pozo, M., & Bessieres, D. (2017). Adsorption of pure CO₂ and a CO₂/CH₄ mixture on a black shale sample: Manometry and microcalorimetry measurements. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159, 307-313.
- Canestro, M. F. (2017). Caracterización geoquímica de rocas madre y estudio de la Formación Agrio en la zona de Mina San Eduardo, cuenca neuquina, Argentina (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- Cao, T., Song, Z., Wang, S., Cao, X., Li, Y., & Xia, J. (2015). Characterizing the pore structure in the Silurian and Permian shales of the Sichuan Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 61, 140-150.
- Casas, N., Schell, J., Pini, R., & Mazzotti, M. (2012). Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling. *Adsorption*, 18(2), 143-161.

- Chalmers, G. R., & Bustin, R. M. (2007). The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70(1-3), 223-239.
- Chalmers, G. R., & Bustin, R. M. (2008). Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian petroleum geology*, 56(1), 1-21.
- Chareonsuppanimit, P., Mohammad, S. A., Robinson Jr, R. L., & Gasem, K. A. (2012). High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling. *International Journal of Coal Geology*, 95, 34-46.
- Curtis, M. E., Ambrose, R. J., Sondergeld, C. H., & Rai, C. S. (2011, June). Investigation of the relationship between organic porosity and thermal maturity in the Marcellus Shale. In North American unconventional gas conference and exhibition. OnePetro.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- Dong, D., Wang, Y., Li, X., Zou, C., Guan, Q., Zhang, C., ... & Bai, W. (2016a). Breakthrough and prospect of shale gas exploration and development in China. *Natural Gas Industry B*, 3(1), 12-26.
- Dong, D., Zou, C., Dai, J., Huang, S., Zheng, J., Gong, J., ... & Huang, J. (2016b). Suggestions on the development strategy of shale gas in China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 1(6), 413-423.
- Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in colloid and interface science*, 76, 137-152.
- Doran, P. M. (1995). *Bioprocess engineering principles*. Elsevier.

- Duan, S., Gu, M., Du, X., & Xian, X. (2016). Adsorption equilibrium of CO₂ and CH₄ and their mixture on Sichuan Basin shale. *Energy & Fuels*, 30(3), 2248-2256.
- Dubinin, M. I. (1975). Physical adsorption of gases and vapors in micropores. In *Progress in surface and membrane science* (Vol. 9, pp. 1-70). Elsevier.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., & Senturk, H. B. (2011). Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2136-2147.
- Energy Information Administration (EIA). (2013). Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: an Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries outside the United States, 2013. <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/pdf/overview.pdf>.
- Energy Information Administration (EIA). (2015). Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Northern South America. US Department of Energy.
- Espitalié, J., Laporte, J., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Oil & Gas Science and Technology-revue De L Institut Francais Du Petrole*, 32, 23-42
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Galvis-Portilla*, H. A., Higuera-Diaz, I., Cespedes, S., Ballesteros, C., Forero, S., Marfisi, N., ... & Torres, A. (2014, August). Regional Sequence Stratigraphy of the Upper Cretaceous La Luna Formation in the Magdalena Valley Basin, Colombia. In *Unconventional Resources Technology Conference*, Denver, Colorado, 25-27 August 2014 (pp. 2721-2730). Society

of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers.

Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Krooss, B. M., & Littke, R. (2014). Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. *International Journal of Coal Geology*, 123, 34-51.

Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., Gensterblum, Y., Bouw, S., & Krooss, B. M. (2012). High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands. *Energy & fuels*, 26(8), 4995-5004.

Gasparik, M., Rexer, T. F., Aplin, A. C., Billefont, P., De Weireld, G., Gensterblum, Y., ... & Sakurovs, R. (2014). First international inter-laboratory comparison of high-pressure CH₄, CO₂ and C₂H₆ sorption isotherms on carbonaceous shales. *International Journal of Coal Geology*, 132, 131-146.

Glorioso, J. C., & Rattia, A. (2012, March). Unconventional reservoirs: basic petrophysical concepts for shale gas. In *SPE/EAGE European unconventional resources conference & exhibition-from potential to production* (pp. cp-285). European Association of Geoscientists & Engineers.

Godec, M., Koperna, G., Petrusak, R., & Oudinot, A. (2013). Potential for enhanced gas recovery and CO₂ storage in the Marcellus Shale in the Eastern United States. *International Journal of Coal Geology*, 118, 95-104.

Hammond, K. D., & Conner Jr, W. C. (2013). Analysis of catalyst surface structure by physical sorption. *Advances in Catalysis*, 56, 1-101.

Heller, R., & Zoback, M. (2014). Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. *Journal of unconventional oil and gas resources*, 8, 14-24.

- Hussain, C. M. (Ed.). (2018). *Nanomaterials in chromatography: current trends in chromatographic research technology and techniques*. Elsevier.
- Hutson, N. D., & Yang, R. T. (1997). Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (DR) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 3(3), 189-195.
- Iddphonce, R., Wang, J., & Zhao, L. (2020). Review of CO₂ injection techniques for enhanced shale gas recovery: Prospect and challenges. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 103240.
- Jiang, Y., Luo, Y., Lu, Y., Qin, C., & Liu, H. (2016). Effects of supercritical CO₂ treatment time, pressure, and temperature on microstructure of shale. *Energy*, 97, 173-181.
- Kang, S. M., Fathi, E., Ambrose, R. J., Akkutlu, I. Y., & Sigal, R. F. (2011). Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales. *Spe Journal*, 16(04), 842-855.
- Kang, S., Shinn, Y., & Akkutlu*, I. (2014, August). Gas Storage Capacity of Iljik and Hasandong Shales in Gyongsang Basin, South Korea. In *Unconventional Resources Technology Conference*, Denver, Colorado, 25-27 August 2014 (pp. 449-467). Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers.
- Keller, J. U., & Staudt, R. (2005). *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer Science & Business Media.
- Khosrokhavar, R., Wolf, K. H., & Bruining, H. (2014). Sorption of CH₄ and CO₂ on a carboniferous shale from Belgium using a manometric setup. *International Journal of Coal Geology*, 128, 153-161.

- Lafargue, E., Marquis, F., & Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'institut français du pétrole*, 53(4), 421-437.
- Langford, F. F., & Blanc-Valleron, M. M. (1990). Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolizable hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG bulletin*, 74(6), 799-804.
- Le, M. T. (2018). An assessment of the potential for the development of the shale gas industry in countries outside of North America. *Heliyon*, 4(2), e00516.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Loganathan, S., Tikmani, M., & Ghoshal, A. K. (2015). Pore-expanded MCM-41 for CO₂ adsorption: experimental and isotherm modeling studies. *Chemical Engineering Journal*, 280, 9-17.
- Lozano, E., & Zamora, N. (2014). Compilación de la cuenca del Valle Medio del Magdalena. Serv. geológico.*
- McCarthy, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., & Stankiewicz, C. (2011). La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. *Oilfield Review*, 23(2), 36-47.
- Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1-23.

- Mengal, S. A., & Wattenbarger, R. A. (2011, January). Accounting for adsorbed gas in shale gas reservoirs. In SPE middle east oil and gas show and conference. Society of Petroleum Engineers.
- Milliken, K. L., Rudnicki, M., Awwiller, D. N., & Zhang, T. (2013). Organic matter–hosted pore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG bulletin*, 97(2), 177-200.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, M. S., Atarod, M., Sajjadi, M., & Isaabadi, Z. (2019). An introduction to green nanotechnology. Academic Press.
- Nuttal, B. C., Eble, C., Bustin, R. M., & Drahovzal, J. A. (2005). Analysis of Devonian black shales in Kentucky for potential carbon dioxide sequestration and enhanced natural gas production. In *Greenhouse Gas Control Technologies 7* (pp. 2225-2228). Elsevier Science Ltd.
- Ortiz, O. P., Peredo, D., Pozo, M., Pérez, E., & Bessieres, D. (2017). Effect of organic matter and thermal maturity on Methane Adsorption Capacity on shales from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia. *Energy & Fuels*, 31(11), 11698-11709.
- Pérez, E. R., Pachón, Z., Gómez, J. J., & Marin, M. P. (2014, May). Integrated Methodology for Laboratory Evaluation of Shale Plays Cores. In SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Society of Petroleum Engineers.
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 122-131.
- Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG bulletin*, 70(3), 318-329.

- Peters, K. E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2005). Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. *The Biomarker Guide*, 2, 700.
- Pino, D., Plantier, F., & Bessieres, D. (2014). Experimental determination of the adsorption isotherms in gas mixtures under extended pressure and temperature range: Application to the CO₂-CH₄ binary mixture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117, 1469-1477.
- Podder, M. S., & Majumder, C. B. (2016). Studies on the removal of As (III) and As (V) through their adsorption onto granular activated carbon/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis. *Composite Interfaces*, 23(4), 327-372.
- Pozo, M., Pino, D., & Bessieres, D. (2017). Effect of thermal events on maturation and methane adsorption of Silurian black shales (Checa, Spain). *Applied Clay Science*, 136, 208-218.
- Ross, D. J., & Bustin, R. M. (2009). The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and petroleum Geology*, 26(6), 916-927.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., & Sing, K. S. (1998). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.
- Sangwichien, C., Aranovich, G. L., & Donohue, M. D. (2002). Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3), 313-320.
- Santos, J. M., & Akkutlu, I. Y. (2013). Laboratory measurement of sorption isotherm under confining stress with pore-volume effects. *Spe Journal*, 18(05), 924-931.

- Schieber, J. (2010, February). Common themes in the formation and preservation of intrinsic porosity in shales and mudstones—illustrated with examples across the Phanerozoic. In SPE Unconventional Gas Conference. OnePetro.
- Seewald, J. S. (2003). Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426(6964), 327-333.
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The journal of chemical physics*, 16(5), 490-495.
- Slatt, R. M., & O'Brien, N. R. (2011). Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks. *AAPG bulletin*, 95(12), 2017-2030.
- Tan, J., Weniger, P., Krooss, B., Merkel, A., Horsfield, B., Zhang, J., ... & Tocher, B. A. (2014). Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity. *Fuel*, 129, 204-218.
- Terzyk, A. P., Chatlas, J., Gauden, P. A., Rychlicki, G., & Kowalczyk, P. (2003). Developing the solution analogue of the Tóth adsorption isotherm equation. *Journal of colloid and interface science*, 266(2), 473-476.
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7), 1059-1073.
- Tien, C. (1994). *Adsorption calculations and modeling*. Butterworth-Heinemann.
- Tóth, J. (1971). State equation of the solid-gas interface layers. *Acta chim. hung.*, 69, 311-328.
- Tóth, J. (1995). Uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, 55, 1-239.

- Travis, C. C., & Etnier, E. L. (1981). A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, 10(1), 8-17.
- Tzabar, N., & ter Brake, H. J. M. (2016). Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. *Adsorption*, 22(7), 901-914.
- United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD). (2018). *Commodities at A Glance: Special Issue on Shale Gas*. New York and Geneva: United Nations Conference on Trade and Development.
- Valenzuela, D. P., & Myers, A. L. (1989). *Adsorption equilibrium data handbook*. Prentice Hall.
- Van Cuong, P., Kvamme, B., Kuznetsova, T., & Jensen, B. (2012). Molecular dynamics study of calcite, hydrate and the temperature effect on CO₂ transport and adsorption stability in geological formations. *Molecular Physics*, 110(11-12), 1097-1106.
- Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), 719-833.
- Wang, S., Song, Z., Cao, T., & Song, X. (2013). The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 44, 112-119.
- Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., & Krooss, B. M. (2010). High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 84(3-4), 190-205.
- Wu, M., Ding, M., Yao, J., Li, C., Li, X., & Zhu, J. (2019). Development of a multi-continuum quadruple porosity model to estimate CO₂ storage capacity and CO₂ enhanced shale gas recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 178, 964-974.

- Xin-Gang, Z., & Ya-Hui, Y. (2015). The current situation of shale gas in Sichuan, China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 653-664.
- Yang, R. T. (1997). *Gas separation by adsorption processes* (Vol. 1). World Scientific.
- Zhang, T., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., Milliken, K., & Yang, R. (2012). Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic geochemistry*, 47, 120-131.
- Zhao, H., Yan, W., Bian, Z., Hu, J., & Liu, H. (2012). Investigation of Mg modified mesoporous silicas and their CO₂ adsorption capacities. *Solid state sciences*, 14(2), 250-257.
- Zhou, S., Xue, H., Ning, Y., Guo, W., & Zhang, Q. (2018b). Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: Insights into the density of adsorbed methane. *Fuel*, 211, 140-148.
- Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P., ... & Song, H. (2018a). XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*, 3(1), 16-29.
- Zou, J., Rezaee, R., & Liu, K. (2017). Effect of temperature on methane adsorption in shale gas reservoirs. *Energy & Fuels*, 31(11), 12081-12092.