

Modelo analítico para determinar la adsorción de metano en formaciones shale gas

Jhon Michael Antony Florez Roa

Trabajo de grado presentado para optar por el título de Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

José Carlos Cárdenas Montes
MSc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirectora

Olga Patricia Ortiz Cancino
PhD. en Ingeniería de Procesos, Profundización en Ingeniería de Petróleos

Codirector

Emmanuel Robles Albarracín
MSc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga
2021

Dedicatoria

El presente trabajo de investigación está dedicado, en primer Lugar a mi Padre, quien me ha apoyado en todo momento para mejorar, a mi Madre, quien me ha ayudado cuando continuar es difícil, a mis hermanos por el apoyo incondicional, a mi novia Yina por su compañía comprensible y alentarme cada día a mejorar, a mi gran amiga Samara por la ayuda recibida en aquellos momentos difíciles y a mi Alma Mater, Gracias a todos.

Agradecimiento

El autor del presente trabajo de investigación agradece a los directores José Carlos Cárdenas Montes, Olga Patricia Ortiz y Emmanuel Robles Albarracín por el apoyo incondicional en el ámbito académico, a mis compañeros de Maestría, a Javier Guerrero, Diego Pinto, Paula Murcia, Reinel Echavez, la siempre “presente” Karina Andrea, Andrés Vera y al grupo de investigación GMPH.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	13
1.2. Objetivos Específicos:.....	13
2. Análisis bibliométrico	14
3. Marco de referencia	17
3.1. Marco teórico	17
3.1.1. Adsorción de metano en formaciones tipo shale	18
3.1.2. Generalidades de los yacimientos tipo shale	20
3.1.2.1. Sistemas de producción de gas en los sistemas tipo shale.....	22
3.1.3. Análisis de isotermas de adsorción	24
3.1.4. Análisis de modelos de adsorción aplicado a los sistemas tipo shale	26
3.1.5. Parámetros influyentes sobre la adsorción del metano en formaciones tipo shale	27
3.1.5.1. Carbono orgánico total (TOC)	29
3.1.5.2. Madurez térmica	29
3.1.5.3. Porosidad	30
3.1.5.4. Presión	30
3.1.5.5. Temperatura.....	30
3.1.5.6. Contenido de agua.....	30
3.1.5.7. Mineralogía del shale	31
3.1.5.8. Tipo de kerógeno	31

3.1.6. Forma experimental de determinar la adsorción de metano.....	31
3.2. Marco de antecedentes.....	35
3.2.1. Modelo analítico de Li, et al., (2016a).....	35
3.2.2. Modelo analítico de Li, et al., (2016b).....	36
3.2.3. Modelo analítico de Chen, et al., (2017).....	37
3.2.4. Modelo analítico de Zou & Rezaee (2019).....	39
4. Modelo analítico.....	41
4.1. Volumen de Langmuir con Tmax.....	42
4.2. Volumen de Langmuir con reflectancia de la vitrinita.....	48
4.3. Presión de Langmuir.....	51
5. Validación del modelo analítico.....	53
5.1. Reformulación del modelo analítico.....	57
5.1.1. Volumen de Langmuir para TOC inferior o igual a 3.....	57
5.1.1. Volumen de Langmuir para TOC superior a 3.....	59
5.2. Validación del nuevo modelo analítico.....	60
5.3. Delimitación del modelo analítico.....	66
5.4. Análisis de resultados.....	67
5.5. Análisis Comparativo de los modelos analíticos.....	69
6. Conclusiones.....	70
7. Recomendaciones.....	71
Referencias bibliográficas.....	72

Listado de figuras

	Pág.
Figura 1. Cluster Map de palabras claves.....	14
Figura 2. Documentos por territorio	15
Figura 3. Documentos por año de publicación	16
Figura 4. Fuerzas físicas que causan la adsorción	19
Figura 5. Fotografía SEM de un grano fino en un sistema shale gas.....	21
Figura 6. Ilustración del proceso de perforación-fracturamiento hidráulico para formaciones tipo shale.....	23
Figura 7. Tipos de isotermas de adsorción.	24
Figura 8. Diagrama del equipo para determinar la adsorción de metano.....	33
Figura 9. Correlación volumen adsorbido estimado contra calculado para el modelo analítico de Li et al., (2016.b).....	37
Figura 10. Relación (TOC/T) con respecto al V_L con T_{max}	45
Figura 11. Grafica de 45 grados para la ecuación (18).	46
Figura 12. Grafica de 45 grados para la ecuación (19).	47
Figura 13. Relación (TOC/T) con respecto al V_L con R_o	50
Figura 14. Resultados de la validación del modelo analítico	56
Figura 15. Grafica de 45 grados para la validación de los resultados.....	57
Figura 16. V_L vs (TOC/T) y (Clay/T)	58
Figura 17. V_L vs (TOC) y (Clay ² /T)	59
Figura 18. V_L vs (TOC* T_{max} /T) y (Clay)	60
Figura 19. Resultados de la validación modelo analítico caso Colombia.	62

Figura 20. Resultados de la validación del nuevo modelo analítico63

Figura 21. Grafica de 45 grados para la revalidación de los resultados.....63

Figura 22. Aplicacion del modelo analítico a los experimentos de Li et al., (2016.a)64

Figura 23. Grafica de 45 grados para el modelo analítico final.....66

Listado de tablas

	Pág.
Tabla 1. Ecuación de búsqueda general.	14
Tabla 2. Diferencias de los distintos yacimientos no convencionales con contenido de gas.	18
Tabla 3. Datos experimentales de adsorción con T_{max}	42
Tabla 4. Estadísticas de la regresión para el V_L	48
Tabla 5. Datos experimentales de adsorción con R_o	48
Tabla 6. Estadísticas de la regresión para el P_L	51
Tabla 7. Datos para la validación del modelo analítico.	53
Tabla 8. Pruebas experimentales para validar en nuevo modelo analítico.....	60
Tabla 9. Experimentos de Li et al., (2016.a)	64
Tabla 10. Experimentos para TOC entre 3% y 3,5%	65

Resumen

Título: Modelo analítico para determinar la adsorción de metano en formaciones shale gas¹

Autor: Jhon Michael Antony Florez Roa **

Palabras claves: Langmuir, shale gas, adsorción, metano, modelo analítico.

Después analizan las distintas ecuaciones que se han utilizado para determinar la adsorción de metano sobre formaciones tipo shale,

Descripción:

La presente investigación comienza analizando distintos modelos de adsorción que se pueden aplicar para medir la adsorción de gases en superficies sólidas y la teoría de todos ellos, concluyendo que el modelo de adsorción de Langmuir es el más útil para formaciones tipo shale. Después se analiza mediante recapitulación de textos científicos, tesis de maestrías y tesis doctorales las variables que influyen en la adsorción, concluyendo que el contenido de arcilla, TOC, temperatura, presión, porosidad, contenido de agua, madurez térmica y tipo de kerógeno son relevantes.

En la literatura se han creado modelos analíticos para determinar la adsorción de metano en formaciones tipo shale. Sin embargo, en los analizados no se estudia la reflectancia de la vitrinita y el Tmax simultáneamente, situación contraria a la presente investigación, concluyendo que el Tmax es más preciso para la adsorción de metano que la reflectancia de la vitrinita.

Para priorizar las variables que influyen en la adsorción se analiza la forma de realizar pruebas experimentales de adsorción, en donde no participa la porosidad ni humedad, y mediante la recapitulación de una base de datos solidada con pruebas experimentales se advierte que el tipo de kerógeno no participará en la creación del modelo analítico, concluyendo que las variables a usar son el TOC, la madurez térmica (Tmax), la temperatura, el contenido de arcilla y la presión. El volumen de Langmuir tiene dos variables: (1) Volumen de Langmuir (VL), (2) Presión de Langmuir (PL), por ende el modelo determina el VL y la PL, obteniendo una serie de ecuaciones. Mediante comparación de información experimental y calculada con el modelo analítico se concluye que a presiones superiores de 10 MPa el error no suele superar el 12%.

¹ Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Magister en ingeniería de Hidrocarburos José Carlos Cárdenas Montes

Abstract

Title: Analytical model to determine the adsorption of methane on shale gas formations *

Author: Jhon Michael Antony Florez Roa **

Key word: Langmuir, shale gas, adsorption, methane, analytic model.

Description:

This research begins by analyzing different adsorption models that can be applied to measure the adsorption of gases on solid surfaces and the theory of all of them, concluding that the Langmuir adsorption model is the most useful for shale-type formations. Afterwards, the variables that influence adsorption are analyzed through a recapitulation of scientific texts, master's thesis and doctoral thesis, concluding that the clay content, TOC, temperature, pressure, porosity, water content, thermal maturity and type of kerogen are relevant.

In the literature, analytical models have been created to determine methane adsorption in shale-type formations. However, in those analyzed, the reflectance of vitrinite and Tmax are not studied simultaneously, a situation contrary to the present investigation, concluding that the Tmax is more precise for the adsorption of methane than the reflectance of vitrinite.

To prioritize the variables that influence adsorption, the way to carry out experimental adsorption tests is analyzed, in which porosity and humidity do not participate, and by recapitulating a solid database with experimental tests, it is noted that the type of kerogen does not participate in the creation of the analytical model, concluding that the variables to be used are TOC, thermal maturity (Tmax), temperature, clay content and pressure. Langmuir volume has two variables: (1) Langmuir volume (VL), (2) Langmuir pressure (PL), therefore the model determines the VL and PL, obtaining a series of equations. By comparing experimental information and calculated with the analytical model, it is concluded that at pressures greater than 10 MPa the error does not usually exceed 12%.

* Bachelor Thesis

** Faculty of physicochemical engineering. School of Petroleum engineering. Director: Master in Hydrocarbon Engineering José Carlos Cárdenas Montes

Introducción

Los yacimientos tipo shale se caracteriza por disponer de una matriz apretada o ajustada, dicha característica impide el flujo normal de fluidos en fondo, o sea, son formaciones con baja permeabilidad; lo anterior obliga a utilizar un método de estimulación para producir el fluido circundante, advirtiendo, por consiguiente el uso de fracturas inducidas (EIA, 2011). La característica de los sistemas shale gas en cuanto al fenómeno de adsorción es único, ya que el gas se encuentra adsorbido tanto en material orgánico como material inorgánico, esto contrasta ampliamente con los yacimientos tradicionales, pues habitualmente el gas se encuentra libre, mientras en los yacimientos tipo shale se encuentra en una roca generadora y de entrapamiento al mismo tiempo (Martini et al., 1998; Curtis, 2002).

El metano en los yacimientos tipo shale se encuentra en tres formas: gas adsorbido, gas libre y gas disuelto (Martini et al., 1998; Curtis, 2002), llegando el gas de sorción hasta el 80% (Ortiz et al., 2017) y el gas disuelto se encuentra en muy bajas proporciones (Martini et al., 1998; Curtis, 2002). El almacenamiento del gas libre se localiza en el espacio poral, el cual posee un comportamiento equiparable al gas delimitado en yacimientos convencionales. El gas de adsorción se localiza en las paredes de los poroso, o sea, sobre la materia orgánica (kerógeno) y material inorgánico. Ambos (gas libre y de sorción) se producen al mismo tiempo en un pozo productor, pero difiere en sus respectivos caudales (Curtis, 2002), por consiguiente, identificar la cantidad de gas de sorción es indispensable para cuantificar acertadamente el gas original en sitio y su repercusión en la producción.

Como la adsorción ocurre en las paredes de los poros, un aumento de esta propiedad petrofísica propicia mayor cantidad de adsorción, por tal motivo, cualquier factor que tenga relación

proporcional con la porosidad, igualmente afecta la capacidad de adsorción (Chalmers & Bustin, 2007). Características como el incremento del contenido de TOC, aumento en la cantidad de material inorgánico, mayor madurez térmica y reducción de la temperatura del medio, afectan positivamente la capacidad de adsorción (Chalmers & Bustin, 2007; Chalmers & Bustin, 2008; Ross & Bustin, 2009; Zhang et al., 2012; Gasparik et al., 2014).

La materia orgánica suele presentar mayor porosidad que la materia inorgánica, esto es ocasionado por el efecto de la madurez térmica (Prinz & Littke, 2005; Ross y Bustin, 2009), la cual se relaciona proporcionalmente con el estado de craqueo térmico del kerógeno. Nergård (2018) muestra que la materia orgánica forma mayor porosidad que la materia inorgánica, también ilustra que el diámetro poroso es mucho menor; esto significa que hay mayor área superficial, es decir, mayor gas adsorbido y según concluyen Heller & Zoback, (2014), la materia orgánica posee alta capacidad de adsorción, hasta 150 veces más que los minerales arcillosos, explicando así la importancia del kerógeno en el fenómeno de sorción.

Como se ha mencionado, los minerales arcillosos también inciden en la adsorción, ocasionado por las capas cristalinas que estas poseen, ya que dichas capas tienen la particularidad de adsorber metano, incluso mayor que otros minerales (Aringhieri, 2004; Cheng & Huang, 2004; Wang et al., 2004), no obstante, la capacidad de adsorción de la materia inorgánica es muy inferior a la del kerógeno. Factores como la presencia de agua tienen efectos negativos sobre la adsorción, esto debido a la propiedad hinchable que posee los minerales arcillosos, ya que reduce el área efectiva en donde el metano puede experimentar sorción (Krooss et al., 2002).

1.Objetivos

1.1. Objetivo General

Proponer un modelo analítico que determine la adsorción de metano en formaciones shale gas.

1.2. Objetivos Específicos:

- Determinar las variables que influyen en la capacidad de adsorción de metano mediante análisis multicriterio, para su posterior uso en el modelo analítico.
- Desarrollar un modelo analítico a partir de la ecuación de Langmuir e información experimental, el cual determine el metano adsorbido en formaciones shale gas.
- Validar el modelo analítico con pruebas experimentales de adsorción de metano adquiridas de la literatura, obteniendo el grado de exactitud.

2.Análisis bibliométrico

El análisis bibliométrico para la presente investigación busca recopilar una base de datos del tipo científico con la intención de descubrir los factores que influyen en la adsorción de metanos sobre formaciones tipo shale, para ello se utilizará Scopus y Web Of Science con la ecuación de búsqueda general según se muestra en la siguiente Tabla.

Tabla 1

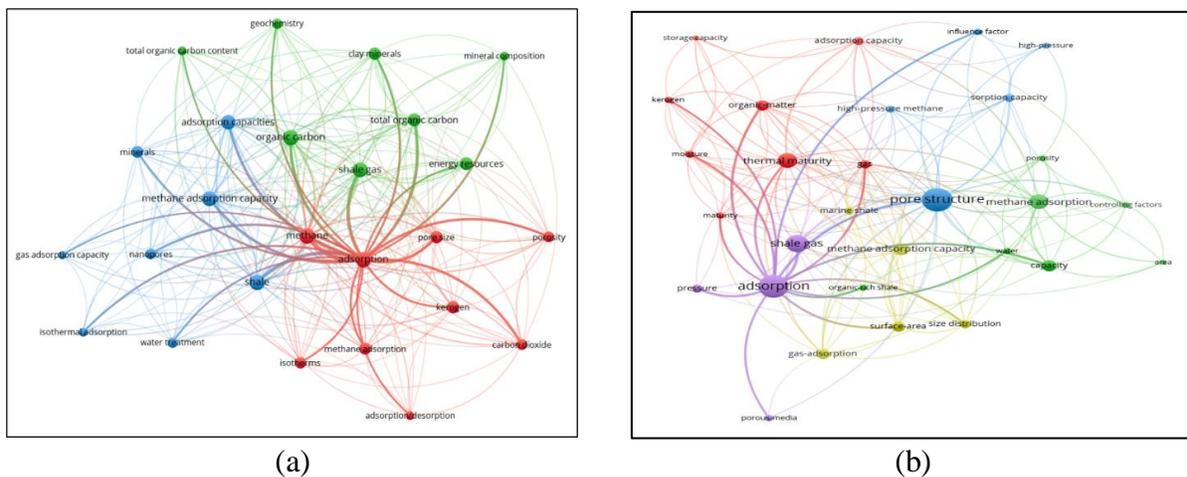
Ecuación de búsqueda general.

<p>TITLE-ABS- KEY (factors AND that AND influence AND the AND adsorption AND of AND methane AND on AND shale) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English"))</p>

La ecuación de búsqueda general genera, entre ambas bases de datos, 133 artículos científicos desde el año 2011, sin embargo, se descarta temas no relacionados con los sistemas shale gas como física, biología y ciencias de la salud, también se aclara que se tendrá presente únicamente artículos en inglés y español, obteniendo los siguientes Cluster Map's (ver **Figura 1**).

Figura 1

Cluster Map de palabras claves



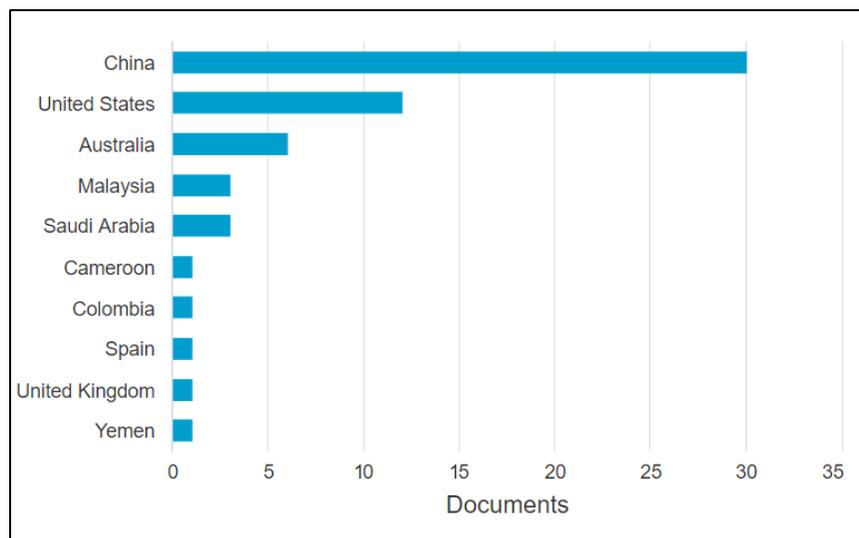
Nota: (a) Bases de datos de Scopus. (b) Base de datos Web Of Science.

La **Figura 1** destaca ciertos factores como relevantes, los cuales son reflectancia de la vitrinita, la porosidad, la temperatura, la presión y la humedad (o contenido de agua), sin embargo, esto es a rasgo general y requiere la lectura crítica de los 133 artículos con la intención de discernir entre los adecuados para la presente investigación.

Analizando los países que mayor investigación se obtiene para la presente investigación se obtiene la **Figura 2**, mostrando a China y Estados Unidos como los principales proveedores de textos científicos, esto se explica para China por la formación shale Longmaxi, la cual dispone de bastante gas por explotar y Estados Unidos aparece en segundo lugar por su amplia experiencia en el pasado sobre la explotación de estos no convencionales, lo que explica su menor peso con respecto a China. Colombia tiene una tímida aparición con un solo artículo realizado en el ICP, el cual analiza la influencia de la porosidad sobre la adsorción de metano.

Figura 2

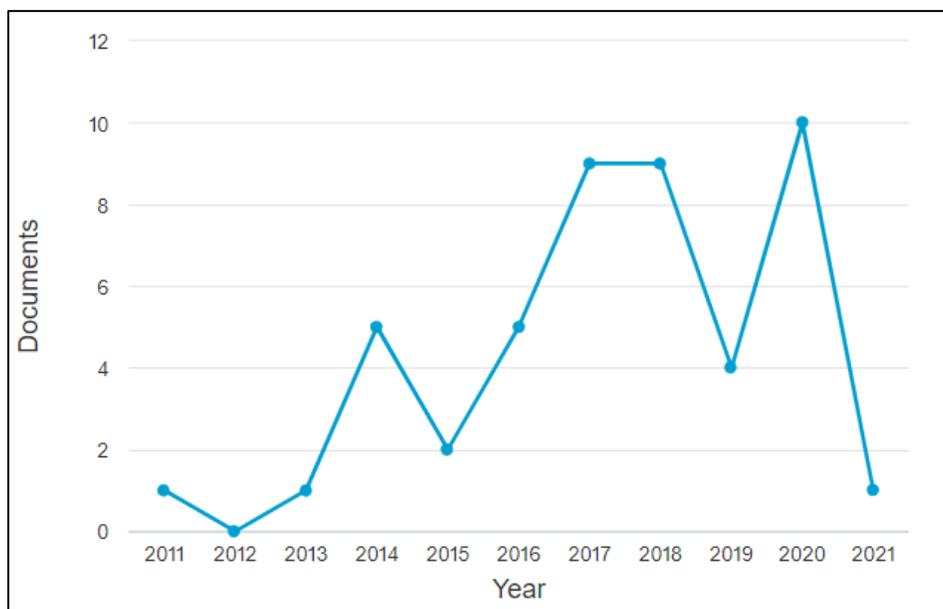
Documentos por territorio



Al analizar las publicaciones por año se obtiene la **Figura 3**, mostrando un comportamiento atípico en el año 2019 (una gran caída de artículos publicados), no obstante, esto se explica por la coyuntura de la pandemia en China, el principal productor de textos científicos sobre el tema. Sin embargo, se muestra una tendencia creciente sobre el tema hasta el 2020, por lo cual se puede concluir que es un tema de gran interés para la ingeniería de petróleos.

Figura 3

Documentos por año de publicación



3.Marco de referencia

3.1.Marco teórico

Existen distintos tipos de recursos no convencionales, los cuales son yacimientos tipo shale, yacimientos de roca apretada, mantos de carbón, aceite pesado, arenas bituminosas e hidratos de gas. Estos suelen considerarse inviables económicamente debido a su muy baja permeabilidad o la alta viscosidad del fluido en yacimiento, lo cual obliga a usar técnicas de extracción diferentes a las tradicionales, explicando con ello el término no convencional (Jadoon 2016).

Un yacimiento tipo shale está compuesto por rocas sedimentarias de grano fino y rica en componentes orgánicos, la cual es roca generadora y no ha liberado el hidrocarburo que posee en su matriz (Zendehboudi & Bahadori, 2016), esto debido a su muy baja permeabilidad, impidiendo el flujo normal de cualquier fluido (Bustin 2006). No obstante, posee porosidad, la cual permite que el hidrocarburo almacenado pueda ser rentable en un proceso de extracción (Schenk 2002).

Hay dos tipos de gases en los yacimientos tipo shale: el biogénico y el termogénico (Jadoon 2016), sin embargo, en formación puede encontrarse una mezcla de ambos (Maritini et al., 2003). Los yacimientos tipo shale con gas biogénico contiene gas húmedo adsorbido en la materia orgánica (como es el caso de Antrim shale, en la cuenca de Michigan). Los yacimientos tipo shale con gas termogénico poseen baja madurez térmica (como New Alabama shale en la cuenca de Illinois) o una mezcla litológica intraformacional en los sistemas tipo shale (como es Bossier Shale al este de Texas) (Jarvie et al., 2005) (Jarvie et al., 2006) (Jarvie et al., 2007). En la Tabla 2 se muestra un análisis comparativo de los distintos yacimientos no convencionales donde predomina el almacenamiento de gas metano.

Tabla 2

Diferencias de los distintos yacimientos no convencionales con contenido de gas.

	Shale gas	Arenas apretadas	Mantos de carbón
Origen	Roca generadora y posee porosidad.	Deposición continua	Yacimiento de roca generadora
Cualidad del gas y/o yacimiento	Gas adsorbido en la materia orgánica.	Baja permeabilidad.	Gas adsorbido en el carbón.
Producción	Requiere una red de fracturas	Producción tradicional y fracturas.	Requiere depleción y deshidratación

Nota: Adaptado de Jadoon, Q. K. (2016). Unconventional shale gas reservoir characterization and modelling of the Permian Roseneath and Murteree shales in the Cooper Basin, Australia (Doctoral dissertation, James Cook University). p. 35.

3.1.1. Adsorción de metano en formaciones tipo shale

La adsorción es definida como el cambio en la concentración de una sustancia (adsorbato o sorbato) sobre una superficie sólida o líquida (adsorbente) con respecto a las fases contiguas, ocasionado por las fuerzas de atracción entre sorbato y adsorbato. La adsorción puede interactuar líquido-líquido, líquido-gas, sólido-líquido y sólido-gas (Thomas & Crittenden, 1998). No obstante, para el fenómeno en yacimiento solo ocurre interacción sólido-gas. Cuando la interacción es sólida-gas, hay unas fuerzas de atracción intermoleculares entre fases. Por consiguiente, para que efectúe la atracción intermolecular descrita, es obligatorio que esta sea mayor que las fuerzas de atracción del adsorbato en fase libre. Este fenómeno también se denomina gas sobre el sólido (Velanki 1995).

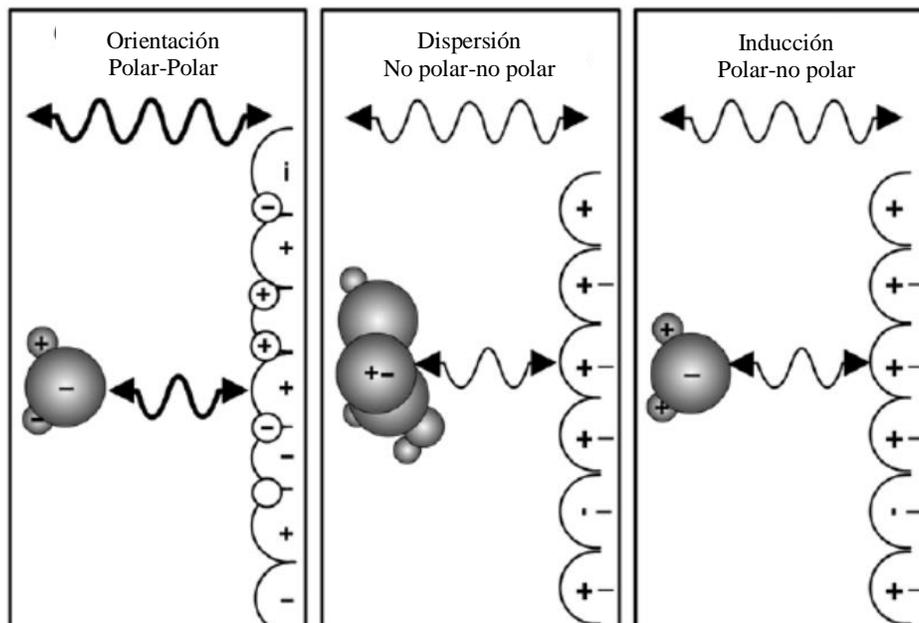
La adsorción es un proceso en la superficie del adsorbente que dirige la transferencia de moléculas del fluido circundante al sólido. Las fuerzas atractivas intermoleculares son, en resumen, quienes efectúan la adsorción. Por tanto, comprender la naturaleza de las fuerzas intermoleculares es indispensable para entender el fenómeno de la adsorción, la cual puede ocurrir en dos vías: adsorción física y adsorción química (Sherwin, 2011), siendo para los yacimientos

tipo shale la adsorción física la que tiene lugar. También denominada fisisorción, dispone de fuerzas moleculares inferiores a la adsorción química, cuya interacción entre el adsorbente y adsorbato se mide en fuerzas de Van der Waals, por lo tanto, la adsorción física también se puede denominar adsorción de Van der Waals (Ruthven, 1984).

La adsorción física es un proceso reversible debido a las bajas fuerzas de Van der Waals. Por incremento térmico o reducción de la presión se puede alcanzar la reversibilidad. El término sorción hace referencia a adsorción o desorción, según el contexto que se use. La adsorción física es un proceso exotérmico (Chen et al., 2019), esto involucra que el fenómeno comienza con el equilibrio del gas libre y posteriormente se genera la adsorción, pues requiere energía externa para que se efectúen los enlaces (interacción polar) entre el adsorbente-adsorbato.

Figura 4

Fuerzas físicas que causan la adsorción.



Nota: Adaptado de Merrey, S., & Sinayuc, C. (2018). Adsorption behaviour of shale gas reservoirs. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 17(2), 172-188.

3.1.2. Generalidades de los yacimientos tipo shale

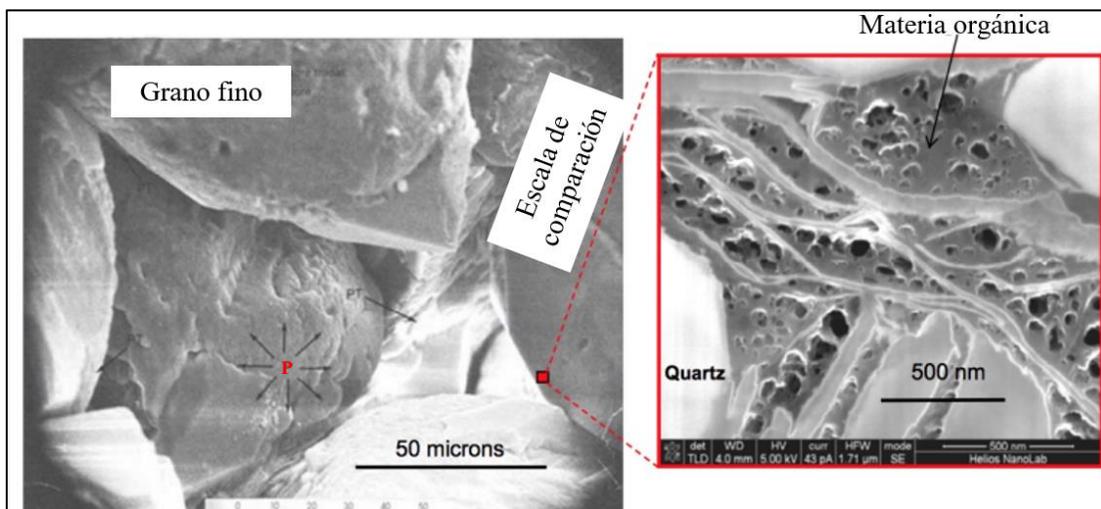
El termino shale es usado para describir una amplia variedad de rocas, las cuales son compuestas mayormente por partículas de granos extremadamente finos, habitualmente inferior a 4 micrones de diámetro. Los yacimientos tipo shale pueden clasificarse también como lutíticos y dispone de un amplio rango de constituyentes minerales arcillosos, cuarzo, feldespato, minerales pesados, etc. Se observa una gran variedad en la matriz mineralógica de las formaciones tipo shale entre yacimientos e incluso en el mismo reservorio (Passey et al. 2010). El gas adsorbido se encuentra mayormente en el kerógeno, seguido de la materia inorgánica, mientras el gas libre se encuentra mayormente en las fracturas naturales del yacimiento (Yu & Sepehrnoori, 2014). La cantidad de gas adsorbida puede alcanzar el 80% (Curtis 2002; Wu et al. 2014), dependiendo de la composición de la roca, presión a la que se encuentra, temperatura del medio circundante y porosidad (Wang et al. 2017). La porosidad normal en un yacimiento tipo shale se encuentra a escala nanométrica y advierte dos funciones: almacenamiento y permeabilidad en la matriz del shale (Wang et al. 2017).

La matriz habitualmente posee muy baja permeabilidad, cuyo valor se encuentra entre nano-Darcy y micro-Darcy, variando según el shale (Wang & Reed, 2009). La porosidad tiene un rango de variación que oscila entre 2% al 15% (Curtis 2002), presentando dos escalas de diámetro: nanoporos y microporo (Curtis 2002; Wang & Reed, 2009). Los componentes de los yacimientos tipo shale se divide en dos: materia orgánica e inorgánica, teniendo alta capacidad de adsorción y fracturas natrales en la matriz del shale respectivamente (Wang et al. 2017). Sin embargo, Loucks et al., (2009) observaron tres formas de los nanoporos en las formaciones tipo shale: poros intraparticulares entre granos de materia orgánica e inorgánica, entre parches de material orgánico

(parches de kerógeno) como poros intraparticulares y granos de matriz fino con material orgánico. Lo anterior se observa mejor en la Figura 5, la cual muestra porosidades separadas: porosidad en la materia orgánica (Figura 5, parte derecha), porosidad en la materia inorgánica (Figura 5, parte izquierda) y porosidad mixta (Figura 5, parte izquierda, sección P). También muestra que el número de poros en la materia orgánica es mayor que en la materia inorgánica. La Figura 5 es de Barnett shale, el cual tiene un rango diametral de porosidad de 5 a 1000 nanómetros en la materia orgánica (Wang & Reed, 2009).

Figura 5

Fotografía SEM de un grano fino en un sistema shale gas.



Nota: Adaptado de Nergård, K. (2018). Investigation of Geomechanical Effects and Other Controlling Parameters on Shale Gas Production (Master's thesis).

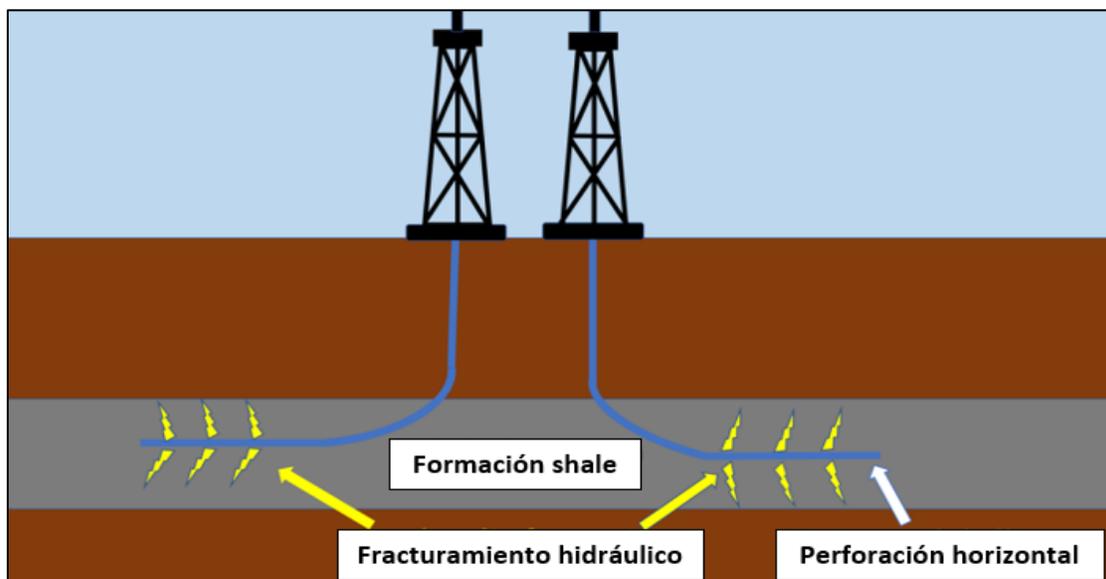
3.1.2.1.Sistemas de producción de gas en los sistemas tipo shale. La producción de gas natural ha obtenido grandes avances en el presente siglo para los yacimientos tipo shale. Sin embargo, el recobro de gas estimado es aún muy bajo, el cual oscila entre 10-30% del gas en sitio. El flujo del gas en yacimiento es muy complejo, ocasionado por la muy baja permeabilidad presente en yacimiento, el fenómeno de sorción, la alta interacción roca-fluido, el efecto Klineberg y los efectos geomecánicos (Yu & Sepehrnoori, 2014). Adicionalmente coexiste en una geometría y composición heterogénea, impactando en el comportamiento del flujo de gas, afectando la producción y su posterior factor de recobro (Yu et al., 2014). El gas asociado a la adsorción se produce después que el gas libre original en sitio se ha reducido en el yacimiento, ya que el gas de sorción es liberado a gas libre, el cual se producirá por depletamiento (Mengal & Wattenbarger, 2011). En etapas tempranas de producción, cuando la presión alrededor del fondo de pozo aún es alta, la contribución del gas de sorción en el factor de recobro es insignificante (Yu & Sepehrnoori, 2014).

La estimulación hidráulica horizontal multietapa es necesaria por dos razones: (1) se requiere crear fracturas con alta permeabilidad para contribuir al flujo del gas en sitio y (2) la fractura obtiene mayor alcance que en pozos verticales, o sea, se efectúa una red de fracturas con mayor alcance (Yu & Sepehrnoori, 2014). Lo anterior se explica gráficamente con la **Figura 6**. En la estimulación hidráulica o fracturamiento hidráulico es frecuente utilizar una sustancia líquida compuesta por surfactantes y otros agregados para inducir y mantener la fractura. Una vez la fractura se ha generado y hay un alivio en la presión, se advierte un sistema apuntalado en el yacimiento para mantener la comunicación entre las fracturas, o sea, disponer de permeabilidad para el flujo, dicha acción es realizada con el propante (Hellmann et al. 2014).

Sin embargo, el propante no mantiene su diámetro en el tiempo, pues factores externos al mismo generan reducción de su tamaño, esto se debe a que puede experimentar sobre esfuerzo por el elevado peso que soporta, degradación mecánica por fricción del fluido circundante; otra contraindicación que puede suceder en el yacimiento es la diagénesis del propante (escalamiento del apuntalante), incrustación del apuntalante en formaciones blandas y triturado del mismo en formaciones más duras (Fan et al. 2010), todo esto resulta en una afectación negativa de la permeabilidad. Los efectos geomecánicos también reducen la permeabilidad de la fractura al afectar los propantes, en zonas donde el esfuerzo unidireccional o multidireccional se vea ampliamente afectado por la caída de presión, puede sobre esforzar el apuntalante, fracturándolo o afectarlo con la reducción del diámetro. Todos los factores mencionados incrementan su impacto al reducir la presión en el yacimiento con el pasar del tiempo, explicando así el bajo valor del factor de recobro (10%-30%) (Yu & Sepehrnoori, 2014).

Figura 6

Ilustración del proceso de perforación-fracturamiento hidráulico para formaciones tipo shale.



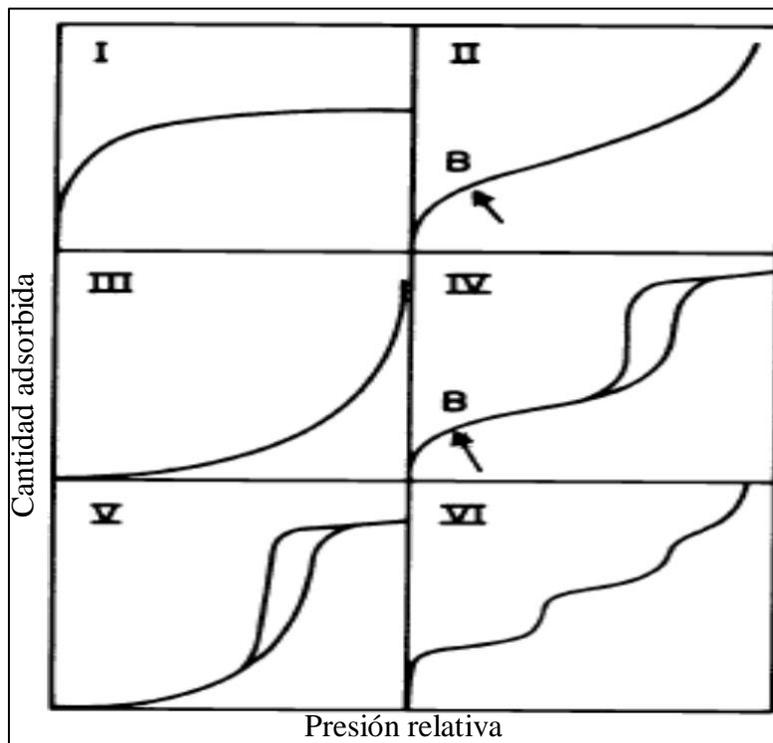
Nota: Adaptado de Nergård, K. (2018). Investigation of Geomechanical Effects and Other Controlling Parameters on Shale Gas Production (Master's thesis).

3.1.3. Análisis de isothermas de adsorción

La adsorción de gas involucra adherencia de moléculas de gases sobre una superficie. Este proceso puede ser representado por distintas isothermas de adsorción. Dichas isothermas se clasifican en 6 grupos según criterios de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés). Debido a las fuerzas de Van Der Waals que caracteriza la interacción roca-gas, se categoriza el presente fenómeno como adsorción física, esto involucra un proceso reversible en la sorción, o sea, en la adsorción-desorción (Fianu 2019). Las isothermas en forma general se ilustran en la **Figura 7**.

Figura 7

Tipos de isothermas de adsorción.



Nota: Adaptado de Fianu, J. S. (2019). Modelling and Simulation of Gas Adsorption in Shale Gas Reservoirs (Doctoral dissertation, University of Portsmouth). p. 13.

La Isoterma de adsorción tipo I describe la adsorción microporosa, cuyo diámetro poroso (porosidad de la formación) puede ser inferior al diámetro de las moléculas de sorbato (gas metano) (Ruthven 1984). Esto se traduce en una superficie relativamente pequeña; teniendo como ejemplo al carbón activado y la zeolita molecular (Fianu 2019).

Las isothermas de adsorción tipo II se asocian a adsorbente no poroso o macroporoso. La función matemática que mejor lo representa es el modelo BET. Para adsorbentes no porosos, el mecanismo de adsorción comienza en forma de una capa y a medida que aumenta el contenido de sorbato, se generan capas adyacentes (Clarkson & Haghshenas, 2013). Lo anterior explica el incremento de la curva a medida que aumenta la presión, sin que alcance una asíntota. A baja presión el comportamiento es similar a las curvas de adsorción tipo I, por la formación de la primera capa de sorbato, pero el incremento de presión aumenta el número de capas. En desorción se muestra un comportamiento cóncavo a baja presión. Sin embargo, llega a un punto donde la curva presenta un comportamiento lineal, dicha anomalía representa el alcance de la adsorción similar al de una capa (Fianu 2019).

Las isothermas de adsorción tipo III presentan un comportamiento convexo sin que llegue a alcanzar un punto de inflexión (punto B). La inflexión indica un comportamiento lineal o sorbato en forma de una capa. Este tipo de curvas son habituales en adsorbentes microporosos o no porosos, indicando en la gráfica un comportamiento estrictamente de multicapa, incluso a bajas presiones; esto es ocasionado por la fuerte interacción entre el adsorbente y el sorbato. Las isothermas de adsorción tipo II y III ocurren en un amplio rango de diámetro poroso. Ruthven (1984) mostró que, a alta temperatura, la capacidad de adsorción aumenta drásticamente con el incremento de la presión por el fenómeno de condensación capilar ocurrida en el sistema poral.

Las isothermas de adsorción tipo IV muestran histéresis en la sorción, más específicamente en la desorción en contraste a la adsorción. Hasta antes del punto de inflexión (punto B), el comportamiento es similar a la curva tipo II, o sea, es de una capa. El comportamiento de esta curva es habitual en adsorbentes industriales con sistemas porales mesoporosos (Fianu 2019). El crecimiento de sorbato en la superficie del adsorbente, o sea aumento de la presión, muestra un incremento drástico de gas adsorbido, el cual tiende a muy alta presión a una recta horizontal, es decir, un comportamiento asintótico.

Las isothermas de adsorción tipo V son poco comunes (Fianu 2019; Sing et al., 1985). Presentan un comportamiento convexo a relativa baja presión, pero luego alcanza una asíntota con el eje de las ordenadas a alta presión. Este comportamiento es común en adsorbentes mesoporosos o microporosos.

Las isothermas de adsorción tipo VI muestra adsorción multicapa paso a paso, aplicado a adsorbentes con superficie porosa no uniforme, cuya longitud en los pasos depende de la temperatura y el sistema circundante (Fianu 2019).

3.1.4. Análisis de modelos de adsorción aplicado a los sistemas tipo shale

En la literatura se ha expuesto tres modelos bases para la adsorción de metano: (1) el modelo de adsorción por Langmuir con sus respectivas variantes, (2) el modelo BET y (3) el modelo de llenado de poro (Tang et al., 2017).

El modelo BET tiene en cuenta las moléculas adsorbidas de múltiples capas de gas subcrítico en la superficie del adsorbente. El modelo está desarrollado para interpretar las isothermas de Tipo II y la parte reversible de las isothermas de Tipo IV. En principio, el modelo de adsorción de BET

solo puede utilizarse para modelar el comportamiento de adsorción de gas subcrítico cuando la presión de saturación del gas todavía existe. Sin embargo, la presión de saturación del gas supercrítico no existe, lo que invalida su aplicación para describir el comportamiento de adsorción del gas supercrítico (Zhou & Zhou, 2009; Zhou & Zhou, 2000).

El modelo de llenado de poro se basa en la teoría del potencial de adsorción de Polanyi, que asume que la atracción del gas hacia la superficie se debe en gran medida a las fuerzas de Van der Waals que pueden determinarse por la posición de la partícula de gas desde la superficie (Dubinin, 1960; Gil & Grange, 1996; Ozawa, Kusumi & Ogino, 1976). Este modelo se ha aplicado ampliamente para caracterizar materiales ricos en microporos como el carbón activado, sin embargo, para la adsorción de metano en formaciones tipo shale presente un gran problema, para aplicarlo se requiere un ajuste de las isothermas, la cual usan valores semiempíricos de la densidad de la fase de metano adsorbida, y diferentes investigadores usan valores diferentes (Luo et al., 2015; Sakurovs et al., 2007; Tang et al., 2017).

Sobre la base del supuesto de adsorción de monocapa, el modelo de Langmuir es el modelo más utilizado debido a su simplicidad, eficacia y la explicación razonable de sus parámetros para la adsorción de metano en formaciones tipo shale (Tang et al., 2017), razón por la cual se va a aplicar en la presente investigación.

3.1.5. Parámetros influyentes sobre la adsorción del metano en formaciones tipo shale

La capacidad de adsorción es un sistema *shale gas* puede llegar hasta el 80% del gas total en sitio (Liu et al., 2016; Ortiz et al., 2017; Zhou et al., 2018), por lo cual es de gran importancia para el cálculo de reservas o prospectos.

La adsorción del gas en roca generadora es un fenómeno físico (Wu, Li, Wang, Yu, & Chen, 2015; Zhao, Yao, Zhang, Sui, & Zhang, 2016) caracterizado por poseer bajas fuerzas de Van Der Waals, teniendo un calor isostérico promedio de 21,06 KJ/Kmol (Chen et al., 2019) y ubicado mayormente en el meso-poro (entre 2 a 50 nm) a micro-poro (menor a 2 nm) (Zhou et al., 2018). La manera más habitual de representar la capacidad de adsorción es con la ecuación de Langmuir (Lewis et al., 2004; Ye et al., 2016), la cual es de una capa; no obstante, dada la naturaleza propia del fenómeno y la complejidad de observarlo, no se puede dar garantía de ello. Sin embargo, (Zhou et al., 2018) afirman que la adsorción es por multicapa, aunque (Mosher, He, Liu, Rupp, & Wilcox, 2013) difieren en ello, pues estos últimos, con ayuda de simulación molecular muestra un aumento en la densidad del gas dentro del poro a medida que incrementa la presión, siendo considerablemente mayor en el microporo en comparación al mesoporo.

La adsorción, como fenómeno físico es dependiente de la superficie, gas de sorción y condiciones termodinámicas del entorno. Los parámetros que influyen en la adsorción son: el carbono orgánico total (TOC) (Ross & Marc Bustin, 2007), madurez térmica (Namburu, Kulkarni, Dandekar, & Das, 2007), presión, temperatura, contenido de agua (Li et al., 2015), porosidad (Aljamaan, Ross, & Kovscek, 2017), mineralogía de la arcilla (Fan, Tang, Zhang, Guo, & Sun, 2014) y tipo de kerógeno (Huang et al., 2018).

3.1.5.1. Carbono orgánico total (TOC). En roca generadora, la cantidad de TOC está íntimamente relacionada con la mineralogía de donde se origina la depositación, siendo normalmente en arcillas y en carbonatos; para el primer caso suele ser inferior al 5% de TOC; mientras que en el segundo caso está en el orden del 10% al 30% de TOC. (McCarthy et al., 2011). El TOC mide tres componentes carbónicos: el carbono presente en la materia orgánica, el carbono residual y el carbono presente en el kerógeno (McCarthy et al., 2011). Hay una relación entre el TOC y la capacidad de adsorción de metano en los sistemas tipo *shale* (Zhang et al., 2013), siendo mayor la adsorción a medida que aumenta el contenido de TOC (Saidian, Godinez, & Prasad, 2016); también hay una relación con la porosidad, mostrando mayor porosidad a medida que incrementa el TOC, y con ello el área superficial (Song, Martin, Carr, & Ghahfarokhi, 2019); y dado que la adsorción es ocasionada por un área superficial que interactúa físicamente con el gas, se explica así el incremento de la adsorción con el incremento del TOC.

3.1.5.2. Madurez térmica. La madurez térmica juega un rol muy importante en la capacidad de adsorción del kerógeno puro, siendo mayor a medida que esta aumenta (Hu, 2014); esto es ocasionado por un incremento en la micro porosidad y nano porosidad orgánica, y por ende, la capacidad de adsorción del kerógeno (Xuan Tang et al., 2015) (J. Chen & Xiao, 2014). El crecimiento de la madurez térmica disminuye la cantidad másica del kerógeno, no obstante, hay un aumento de porosidad orgánica (Chen & Xiao, 2014), lo cual explica por qué a pesar de haber menos kerógeno, este tiene un incremento en la capacidad de adsorción, pues hay mayor área superficial; sin embargo, cuando se encuentra muy maduro el kerógeno, ocurre una reducción de micro porosidad, pues esta se convierte en meso porosidad y a su vez, la meso porosidad en macro porosidad, disminuyendo el área superficial, lo cual genera una caída en la adsorción del kerógeno (J. Chen & Xiao, 2014).

3.1.5.3.Porosidad. Para que ocurra la adsorción de gas en yacimiento es indispensable la porosidad (Bhowmik & Dutta, 2019). Es preciso distinguir entre porosidad orgánica e inorgánica; la primera está relacionada con el kerógeno y es la que mayor capacidad de adsorción tiene y la segunda es referida a todo lo demás y posee poca capacidad de adsorción (Sheng, Javadpour, & Su, 2019). La presión juega un rol importante en el diámetro del poro si se trata de materia orgánica, ya que si la presión disminuye en un proceso de desorción, aumenta levemente su porosidad (Sheng et al., 2019; Sheng, Javadpour, & Su, 2018).

3.1.5.4.Presión. La adsorción de metano en formaciones tipo *shale* es un fenómeno descrito por la ecuación de Langmuir, la cual está en función de la presión, temperatura, presión de Langmuir y volumen de Langmuir, siendo la presión importante para el presente apartado, en donde, a medida que aumenta la presión, hay un incremento en la capacidad de adsorción, por lo cual, una reducción genera desorción (Xu Tang, Ripepi, Stadie, Yu, & Hall, 2016).

3.1.5.5.Temperatura. Una de las variables que se encuentra implícita en la ecuación de Langmuir es la temperatura, pues esta se mide a condiciones isotérmicas (Fan et al., 2014), mostrando mayor capacidad de adsorción a menor temperatura (Lu, Li, & Watson, 1995).

3.1.5.6.Contenido de agua. El contenido de agua existe en condiciones de yacimiento, siendo este un factor negativo, ya que disminuye la capacidad de adsorción de metano de los sistemas tipo *shale* (Ross & Marc Bustin, 2009), llegando a afectar no solo en la arcilla (dada su naturaleza hidrofílica) sino también en el kerógeno. Puede disminuir la capacidad de adsorción hasta en un 60% con una humedad relativa del 75% (Gasparik et al., 2014), esto es debido a que el agua ocupa el área disponible para el metano, obstruyendo incluso el poro entero (para el caso de los microporos) por el fenómeno de condensación capilar (Li et al., 2015).

3.1.5.7. Mineralogía del shale. La mayor parte de la adsorción ocurre en el kerógeno, pero las arcillas también participan en la adsorción (Heller & Zoback, 2014; Ross & Marc Bustin, 2009), mostrando mayor capacidad de adsorción en el siguiente orden: mortmorillonita > kaolinita > clorita > ilita (Ji, Zhang, Milliken, Qu, & Zhang, 2012), este no se ve afectado por la madurez térmica, pues a condiciones extremas hay cambios de minerales, sin que esto afecte de manera considerable la adsorción. Otros elementos como el cuarzo, feldespatos y carbonatos inciden de manera positiva en la adsorción (Sone & Zoback, 2013), pero con menor intensidad que el kerógeno y las arcillas (Yang, Ning, & Liu, 2014).

3.1.5.8. Tipo de kerógeno. Se ha demostrado que el tipo de kerógeno, incide en la capacidad de adsorción, siendo de mayor a menor de la siguiente manera: Tipo1 > Tipo 2 > Tipo 3 (Ross & Bustin, 2008) (Zhang, Ellis, Ruppel, Milliken, & Yang, 2012) (Xuan Tang et al., 2015) (Ortiz et al., 2017).

3.1.6. Forma experimental de determinar la adsorción de metano

El primer paso para medir la adsorción de metano es preparar la muestra, para ello se muele una pequeña sección de muestra (cantidad másica que puede oscilar entre 20 y 200g), se seca y determina la composición mineralógica y de TOC de este, por tal motivo se puede concluir que la **Porosidad** no es un factor tenido en cuenta en los experimentos de adsorción, situación igualmente aplicable al contenido de agua. (Gou et al., 2017).

La adsorción de metano cuantificada experimentalmente se basa en el método volumétrico, el esquema general se muestra en la **Figura 8**. Los detalles principales del método se describen a continuación:

Todo el equipo se mantiene aislado a temperatura constante. La **celda de la muestra** (ver **Figura 8**) se llena con adsorbente. El volumen vacío en la celda (V_0), se determina por el método de expansión del helio. El volumen vacío incluye todo el volumen perteneciente a la celda, excluyendo el adsorbente, el cual es impenetrable al gas de helio. Dado que el helio tiene muy poca o nula adsorción (es un gas inerte), se puede asumir el volumen de vacío (V_0) a partir del método de expansión del gas. Los detalles de la medición de V_0 son así: (1) Primero debe configurarse la temperatura del sistema y abrir la válvula 1, 2 y 4 para vaciar el sistema que incluye la celda de referencia, la celda de la muestra y las líneas de conexión por 120 minutos o hasta que no haya variación significativa de presión y luego se cierra la válvula 2, 4 y registrar la presión de la celda de referencia y la celda de muestra como P_1 . (2) abrir la válvula 3, 6 para permitir que el gas de helio (con pureza superior al 99.99%) fluya hacia la celda de referencia y luego cerrar la válvula 1, 3 y 6. Cuando la presión y temperatura en la celda de referencia se encuentre estabilizada, la presión en el cilindro de referencia (P_2) se utiliza para cuantificar el helio en la celda de referencia. Abrir la válvula 2.

El helio se expande en la celda de referencia y anotar la presión de equilibrio como P_3 . El V_0 se puede calcular mediante la ecuación de balance de materia (ecuación (1)).

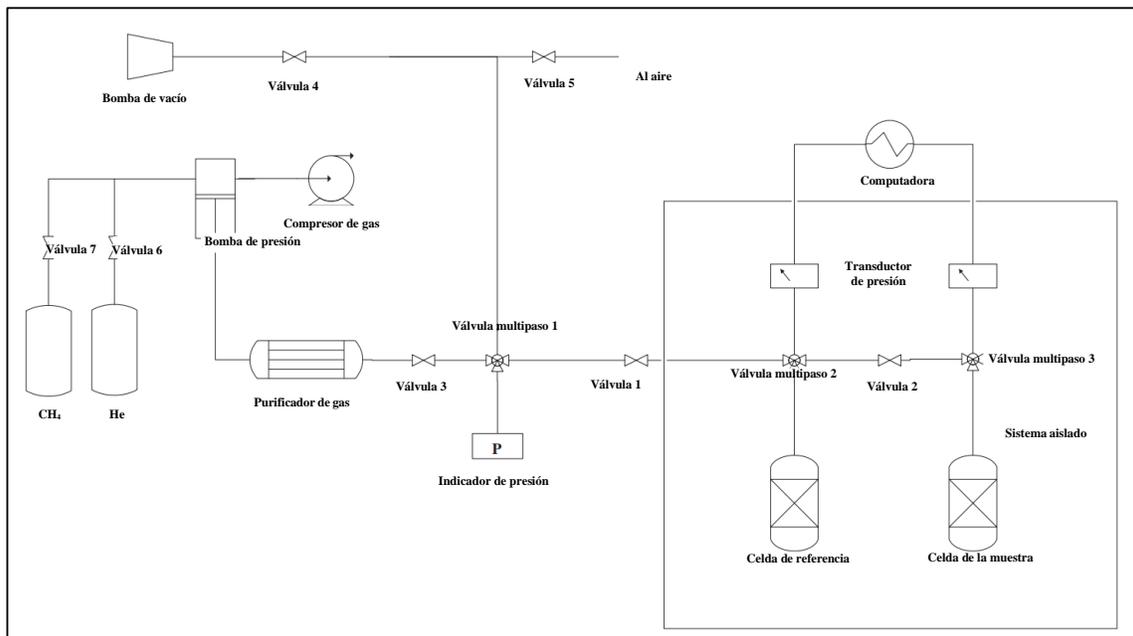
$$V_0 = V_r \left(\frac{p_2 Z_1 Z_3 - p_3 Z_1 Z_2}{p_2 Z_1 Z_2 - p_1 Z_2 Z_3} \right) \quad (1)$$

Donde V_r es el volumen de la celda de referencia con sus respectivas líneas de conexión en (cm^3), p_1 es la presión inicial en la celda de la muestra (Mpa), p_2 es la presión inicial en la celda de referencia (Mpa), p_3 es la presión de equilibrio (Mpa), Z_1 es el factor de compresión del helio a p_1 , Z_2 es el factor de compresión del helio a p_2 , Z_3 es el factor de compresión del helio a p_3 . (3)

Repetir la etapa 2 e incrementar la presión de la celda de referencia hasta 8 Mpa en intervalos de 1 Mpa. Generalmente el error relativo del V_0 con el incremento gradual de la presión es inferior al 1%.

Figura 8

Diagrama del equipo para determinar la adsorción de metano



Nota: Adaptado de Gou et al., (2017).

El experimento de adsorción isotérmica es un progreso de la inyección de gas-equilibrio-inyección de gas. Los detalles de la medición de las curvas de adsorción isotérmica son los siguientes: (1) Después de las mediciones del volumen vacío de la celda de muestra, se abren las válvulas 1, 2, 3, 4 y se aspira el sistema durante 120 min y luego se cierran las válvulas 2 y 4. (2) Abra las válvulas 3 y 7 para dejar que el metano (pureza > 99,99%) fluya hacia la celda de referencia, y luego cierre las válvulas 1 y 7, la presión de la celda de referencia se registra después del equilibrio y la cantidad de CH₄ en la celda de referencia es calculado en aplicación de la ecuación de estado del gas donde T es la temperatura del sistema (K) y Z₀ 1 es el factor de

compresión del metano en la temperatura T y la presión p0 1. (3) Abra la válvula 2 lentamente, la celda de referencia y la celda de muestra están conectados y el metano se expande desde la celda de referencia a la celda de muestra. (4) Para que la lutita adsorba completamente el metano, el tiempo de equilibrio debe ser superior a 12 horas y luego registrar la presión de equilibrio final p1. La cantidad restante de metano libre en el sistema n1, la cantidad de exceso de adsorción de lutita de metano N1 y la cantidad de exceso de adsorción de lutita por gramo de metano Q1 se pueden calcular de la siguiente manera

$$n_1 = \frac{p_1(V_r + V_0)}{Z_1 RT} \quad (2)$$

$$N_1 = \frac{1}{RT} \left(\frac{p_0^1 V_r}{Z_0^1} - \frac{p_1(V_r + V_0)}{Z_1} \right) \quad (3)$$

$$Q_1 = 22.4 * 1000 * \frac{N_1}{G} \quad (4)$$

donde n_1 es la cantidad restante de metano libre en el sistema (mol), Z_1 es el factor de compresión del metano a la temperatura T y presión p_1 , Q_1 es la cantidad de metano de adsorción en exceso de shale por gramo (cm³/g) y G es la masa de la muestra de lutita (g). (5) Cierre la válvula 2, abra las válvulas 1 y 7 y luego se cierran, la celda de referencia se inyecta con metano por segunda vez y luego se registra la presión de equilibrio de la celda de referencia. Abra la válvula 2 lentamente y mantenga el tiempo de equilibrio por más de 12 horas y luego registre la presión de equilibrio final p2. La cantidad de metano de adsorción de exceso en el shale y la cantidad de metano de adsorción de exceso de shale por gramo se pueden calcular de la siguiente manera:

$$N_2 = N_1 + \frac{1}{RT} \left[\frac{p_2^0 V_r}{Z_2^0} + \frac{p_1 V_0}{Z_1} - \frac{p_2 (V_r + V_0)}{Z_2} \right] \quad (5)$$

$$Q_1 = 22.4 * 1000 * \frac{N_2}{G} \quad (6)$$

donde p_2^0 es la presión de llenado de la celda de referencia para la segunda inyección (MPa), p_2 es la presión de equilibrio para la segunda inyección (MPa), Z_2^0 es el factor de compresión del metano en la temperatura T y presión p_2^0 y Z_2 es el factor de compresión del metano en la temperatura T y a presión p_2 . (6) Repita el paso (5) y aumente la presión experimental hasta que alcance la presión más alta requerida (Gou et al., 2017).

3.2. Marco de antecedentes

Para realizar un marco de antecedentes adecuado a la presente investigación, se excluirán los modelos analíticos cuya adsorción de metano se realice sobre sustancias puras, como puede ser kerógeno² o material inorgánico solo; por lo cual, se tratarán los realizados por Li, et al., (2016a), Li, et al., (2016b), Chen, et al., (2017) y Zou & Rezaee (2019).

3.2.1. Modelo analítico de Li, et al., (2016a)

Li, et al., (2016a) determinaron factores dominantes por métodos de optimización y genera un modelo analítico para determinar la cantidad de metano adsorbido en formaciones tipo shale. Para ello tiene presente 22 muestras de la cuenca *Oaidam*, localizada al occidente de China, perteneciente al paleógeno inferior. Las variables presentes fueron el contenido de TOC, presión

² La adsorción ocurre en el kerógeno y la materia inorgánica (como los sedimentos), por tal motivo se excluye modelos analíticos que incluyan estos elementos individualmente.

(P), contenido de cuarzo (Q) y temperatura (T). Los valores del contenido de TOC y el cuarzo (Q) se determinan por análisis Rock-Eval y difracción de rayos X.. La cuantificación del metano adsorbido se realizó por isothermas de adsorción en cámaras de gas al vacío, obteniendo la ecuación (7). Donde V_{ads} es el volumen de metano adsorbido en relación con la cantidad de roca adsorbida, sus unidades son (m^3/t), T es la temperatura medida en grados centígrados ($^{\circ}C$), P es la presión cuantificada en mega pascales (MPa), Q es el porcentaje másico de cuarzo (%) y TOC es el contenido de TOC medido en (%).

$$V_{ads} = \frac{(-0.0015T^2 + 0.1639T + 5.0464) * (-0.0019T + 0.6940) * P}{1 + (-0.0019T + 0.6940) * P} * (0.1815 + 0.0047TOC - 0.0021Q) \quad (7)$$

3.2.2. Modelo analítico de Li, et al., (2016b)

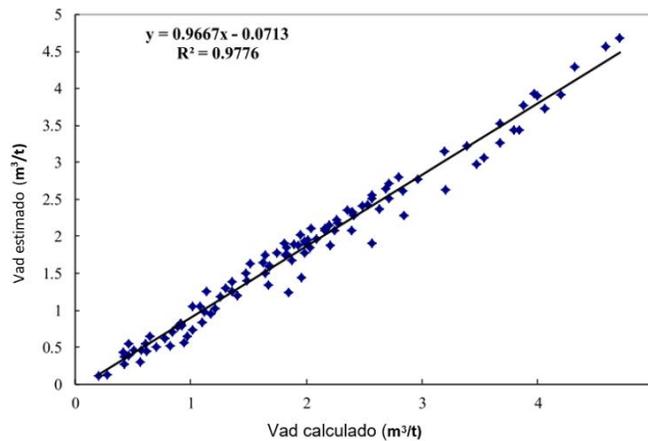
Li, et al., (2016b) utilizan un proceso similar al realizado por Li, et al., (2016a), empieza determinando los factores dominantes por métodos de optimización y genera un modelo analítico para determinar la cantidad de metano adsorbido en formaciones tipo shale. Para ello tiene presente muestras de la formación *Longmaxi*, localizada en la plataforma superior *Yangtze* de China, perteneciente al shale marino *Silurian*. Las variables utilizadas fueron el contenido de TOC, presión (P), Volumen de Langmuir (V_L) y temperatura (T). Los valores del contenido de TOC y el cuarzo (Q) se determinan por análisis Rock-Eval y difracción de rayos X. La cuantificación del metano adsorbido se realizó por isothermas de adsorción en cámaras de gas al vacío, obteniendo la ecuación (8).

$$V_{ads} = V_L \frac{(-0.00714T + 0.8806)P}{1 + (-0.00714T + 0.8806)P} (0.9984 + 0.00056TOC) \quad (8)$$

Donde V_{ads} es el volumen de metano adsorbido en relación con la cantidad de roca adsorbida, sus unidades son (m^3/t), T es la temperatura medida en grados centígrados ($^{\circ}C$), P es la presión cuantificada en mega pascales (MPa), V_L es el volumen de Langmuir (m^3/t) y TOC es el contenido de TOC medido en (%). La gráfica de la (Figura 9) muestra que el modelo analítico presenta un buen comportamiento con respecto a una gráfica de 45 grados, no obstante, el V_L exacto es quien lo permite, explicando así un coeficiente de determinación de 0.9776.

Figura 9

Correlación volumen adsorbido estimado contra calculado para el modelo analítico de Li et al., (2016.b).



Nota: Adaptado de Li, P., Jiang, Z., Zheng, M., Bi, H., & Chen, L. (2016). Estimation of shale gas adsorption capacity of the Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, China. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 34, 1034-1043.

3.2.3. Modelo analítico de Chen, et al., (2017)

Chen, et al., (2017) se basan en la ecuación de Langmuir, para ello divide el modelo en 2 componentes principales: el Volumen de Langmuir (V_L) y presión de Langmuir (P_L). Empieza

captando 301 datos experimentales de la literatura mediante una revisión bibliográfica extensa y posterior utiliza el algoritmo Leave-One-Out para obtener el modelo analítico. Dado la magnitud de los datos experimentales (301 datos), este es considerado “*Big Data*”. La recopilación bibliométrica proviene de formaciones de distintas partes del mundo, como:

“Barnett shale, Haynesville Shale, Marcellus Shale, Utica Shale, Woodford Shale y Eagle Ford Shale en Estados Unidos, Montney Shale, Besa River Formation, Colorado Group Formation, Exshaw Formation, Muskwa Formation y Duvernay Formation en Canadá, Sichuan Basin, Yangtze Platform y Ordos Basin en China, Posidonia Shale en Alemania, Alum Shale en Suecia, Carboniferous Shale en Holanda y Paraná Basin en Brazil” (Chen, et al., 2017. p2).

El algoritmo K-Nearest Neighbour (K-NN) se utilizó para la detección de datos aplicables y el algoritmo Leave-One-Out se aplicó para obtener del modelo analítico, concluyendo en las ecuaciones (9) y (10).

$$\ln P_L = -0.136 \left(\frac{TOC}{4} \right) + 0.715 \ln \left(\frac{\left(\frac{T}{48} \right)}{(R_o/1.75)} \right) + 1.666 \quad (9)$$

$$\ln V_L = 0.421 \left(\frac{TOC}{4} \right) - 0.067 \left(\frac{T}{48} \right)^3 + 0.563 \quad (10)$$

Donde V_L es el volumen de Langmuir (m^3/t), T es la temperatura medida en grados centígrados ($^{\circ}C$), R_o es la reflectancia de la vitrinita medida en (%), TOC es el contenido de TOC medido en (%). Las anteriores ecuaciones se aplican en la ecuación (11), el modelo analítico de Langmuir.

$$V_{ads} = V_L \frac{P}{P + P_L} \quad (11)$$

3.2.4. Modelo analítico de Zou & Rezaee (2019)

Zou & Rezaee (2019) manejaron 66 muestras de 6 cuencas de China y del este de Australia. Para llevar a cabo el modelo analítico se tiene presente cuatro fases: (a) Prueba del volumen de Langmuir a temperatura experimental, (b) relación entre el volumen de Langmuir y la temperatura descrita anteriormente, (c) modelo analítico para la presión de Langmuir y (d) relación temperatura y presión de Langmuir. Para el modelo analítico se tiene presente el contenido de TOC, V_L a temperatura experimental, el contenido de arcilla en porcentaje (%) y la temperatura. Los rangos al cual se recomienda aplicar el presente modelo son:

- TOC ente 0.23 y 24.48%.
- Contenido de arcilla entre 20.1 y 83.5%.
- Tmax entre 424 y 589 °C.

Para obtener la cantidad de metano adsorbida, primero se cuantifica el impacto que tiene el contenido de arcilla en la adsorción, obteniendo las ecuaciones (12), (13) y (14).

$$V_{SH} = 0.76X \quad a \text{ TOC inferior de } 1.5\% \quad (12)$$

$$V_{SH} = 1.17X + 11.67 \quad a \text{ TOC entre } 1.5\% - 3\% \quad (13)$$

$$V_{SH} = 1.73X + 33.48 \quad a \text{ TOC superior de } 3\% \quad (14)$$

Posteriormente se cuantifica el V_L (ft^3/t), el cual se relaciona con el contenido de arcilla, TOC y la temperatura. Para ello se utiliza una temperatura de referencia (T), la cual es a condición de yacimiento, obteniendo la ecuación (15).

$$V_{L(yac)} = (13.87TOC + 0.79V_{SH} - 4) - (T - T_o)(0.35TOC + 0.05) \quad (15)$$

La presión de Langmuir se obtiene mediante sistemas de regresión, concluyendo en la ecuación (16).

$$P_L(oC) = 93.8 \ln(13.87TOC + 0.79V_{SH} - 13.3) * e^{(1215.3TOC^{-0.179}) * (\frac{1}{T_o+273} - \frac{1}{T+273})} \quad (16)$$

Donde T_o es la temperatura experimental ($^{\circ}\text{C}$.), T es la temperatura de yacimiento ($^{\circ}\text{C}$.), TOC es el contenido de TOC medido en (%) y P_L es la presión de Langmuir en psi a una temperatura diferente a la de yacimiento. La ecuación (15) y (16) se aplican en la ecuacion general de Langmuir (11).

4. Modelo analítico

El modelo analítico se obtendrá a partir de la ecuación de Langmuir, la cual se describe en la ecuación (17), aclarando que el volumen de metano adsorbido es medido en absoluto, no en exceso (Chen, et al., 2017).

$$Ad = V_L \frac{P}{P + P_L} \quad (17)$$

Esta ecuación tiene la característica de estar en función de el Volumen de Langmuir (V_L), presión (P) y la presión de Langmuir (P_L). V_L es el volumen máximo teórico que puede adsorber la superficie, P_L es la presión a la cual el volumen adsorbido es igual a la mitad del volumen de Langmuir. Para realizar el modelo analítico se van a determinar el V_L y P_L .

Para la selección de las variables se tiene en cuenta lo descrito en el marco teórico, más específicamente en el capítulo 3.1.5, donde se detallan las variables que influyen en la adsorción de metano, las cuales son: Madurez térmica presión, temperatura, porosidad, TOC, mineralogía y tipo de kerógeno, sin embargo, en el capítulo 3.1.6 se describe que los experimentos de adsorción se hacen con muestras molidas y secas, por lo cual se descartan porosidad y humedad. El tipo de kerógeno suele presentarse en más de un tipo en la misma muestra, por tal motivo cuantificarla es complejo, por ejemplo, en los experimentos de (Wang et al., 2016), la mayoría de las muestras presentan simultáneamente kerógeno tipo 2 y 3, por lo descrito en este párrafo se discierne de esta variable también, obteniendo finalmente a la Madurez térmica, presión, temperatura, TOC y mineralogía. No obstante, como se muestra en la ecuación (17), la presión es una variable

intrínseca en la ecuación de Langmuir, por ende esta no se tiene presente en los sistemas de regresión multivariantes que se van a ejecutar.

Los experimentos tienen los siguientes criterios de selección: Tesis de maestrías, tesis de doctorados y artículos científicos que se encuentren en revistas nivel A1, obteniendo 188 datos provenientes de Canadá, China, Estados Unidos, Canadá, Noruega y Australia, como se muestra en el **Apéndice A**. También se aclara que los modelos analíticos del marco de antecedentes se tienen presente únicamente para extraer información experimental, anexadas en el **Apéndice A**.

Hay distintas maneras de medir la madurez térmica, siendo el Tmax y la reflectancia de la vitrinita (Ro) como los más habituales, no obstante, la presente investigación analizará cual es más precisa para determinar la adsorción de metano, por tal motivo se estudiará el impacto del Tmax y la Ro individualmente en el Volumen de Langmuir y la Presión de Langmuir.

4.1. Volumen de Langmuir con Tmax

Para determinar el Volumen de Langmuir, se tomó información bibliográfica de pruebas experimentales donde están el TOC, la madurez térmica, temperatura y contenido de arcilla, volumen de Langmuir y la presión de Langmuir, obteniendo lo ilustrado en la Tabla 3.

Tabla 3

Datos experimentales de adsorción con Tmax

	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)	PL(psi)	T _{max} (°C)
	3,03	56	25	51,3	218,9	459
	0,64	31,1	25	26	256,1	458
	1,82	40,7	25	46,5	263,8	460
	1,08	27,9	25	34,2	422,1	465
	0,28	76,6	25	87,7	296,1	442

	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)	PL(psi)	T _{max} (°C)
[1]	1,26	83,5	25	87,7	331,3	454
	3,2	74,3	25	89,3	372,4	454
	2,82	67,5	25	80,6	338,2	456
	2,6	54,9	25	80	420,2	453
	1,53	54,2	25	86,2	458,3	441
	1,24	37,1	25	42,6	317,1	453
	2,76	56	25	82,6	455,6	448
	0,75	68,4	25	69	372,5	458
[2]	0,5	26	30	26,1	233,5	589
	0,95	40	30	35	313,3	475
	0,81	42	30	27,5	358,2	533
	0,76	41	30	28,3	243,7	477
	1,05	46	30	51,6	407,6	444
	0,7	42	30	33,9	384,4	424
	0,98	45	30	36	522,1	574
	1,3	47	30	51,6	384,4	460
	5,76	55	30	166,3	742,6	458
	1,55	60	30	84,4	509,1	455
	0,87	33	30	31,1	298,8	494
	2,24	48	30	62,5	375,6	442
	2,57	49	30	75,9	265,4	442
	1,22	36	30	41	264	474
	2,42	43	30	73,5	340,8	441
	2,47	43	30	96,4	385,8	463
	5,35	70	30	163,1	481,5	447
	5,33	70	30	142	465,6	453
	4,59	60	30	108,4	319,1	452
	1,55	55	30	55,1	295,9	469
	1,48	36	30	57,6	446,7	462
	2,39	36	30	59	423,5	460
	1,02	58	30	39,6	319,1	571
1,17	35	30	43,1	449,6	434	
1,38	57	30	43,8	224,8	492	
1,62	52	30	53	239,3	444	
	3,03	51,3	25	51,3	218,9	459
	3,03	51,3	45	46,3	277,8	459
	3,03	51,3	60	40,2	346,9	459
	3,03	51,3	80	37,6	433,8	459
	0,64	26	25	26	256,1	458

	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)	PL(psi)	T _{max} (°C)
[3]	0,64	26	45	23,1	306,7	458
	0,64	26	60	20,6	322,5	458
	0,64	26	80	19,8	429,2	458
	1,82	46,5	25	46,5	263,8	460
	1,82	46,5	45	35,2	352,3	460
	1,82	46,5	60	26	492,2	460
	1,08	34,2	25	34,2	422,1	465
	1,08	34,2	45	29,5	544,6	465
	1,08	34,2	60	22,2	562	465
	1,08	34,2	80	20,5	729,7	465
	3,07	76	25	80,6	338,2	452
	3,07	76	45	63,7	371,7	452
3,07	76	60	50,3	481,4	452	
[4]	3,34	21,08	46	81,7926	710,6862	439
	1,68	28,88	46	68,27904	1000,7622	331
	7,44	7,25	46	125,88948	667,1748	281
	9,41	8,7	46	138,6918	551,1444	565
	2,85	19,81	46	74,6802	2030,532	600

[1] Zou, J., & Rezaee, R. (2020), Methane adsorption capacity of shale samples from Western Australia, Australian Journal of Earth Sciences, 67(1), 107-113.

[2] Guo, S., Lü, X., Song, X., & Liu, Y. (2017), Methane adsorption characteristics and influence factors of Mesozoic shales in the Kuqa Depression, Tarim Basin, China, Journal of Petroleum Science and Engineering, 157, 187-195.

[3] Zou, J., Rezaee, R., & Liu, K. (2017). Effect of temperature on methane adsorption in shale gas reservoirs. Energy & Fuels, 31(11), 12081-12092.

[4] an, 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.

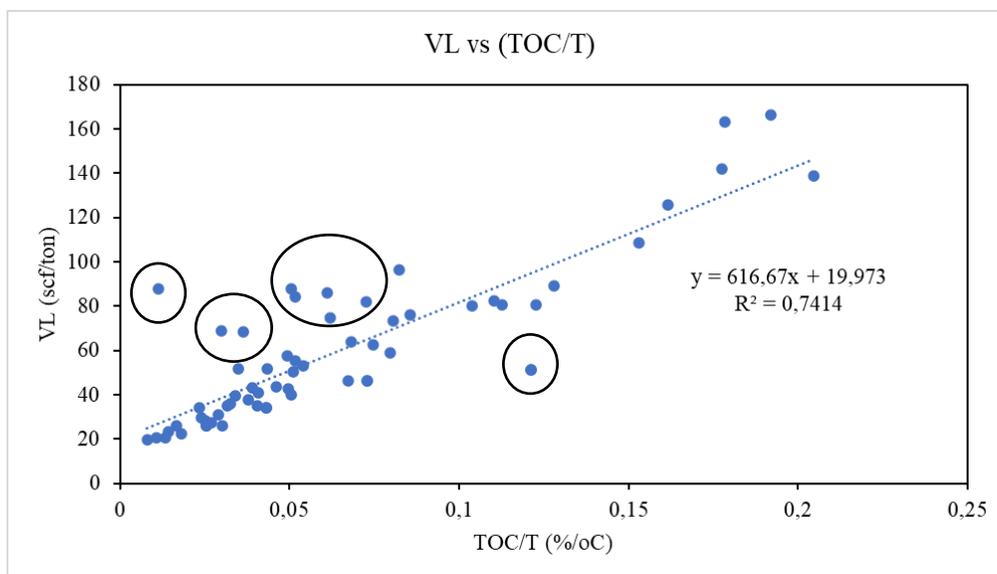
Para efectos del presente modelo analítico, el TOC estará en porcentaje (%), al igual que el contenido de arcilla (Clay), la temperatura y el Tmax en grados Celsius (°C), el volumen de Langmuir en pies cúbicos estándar de metano sobre tonelada de formación (scf/ton) y la Presión de Langmuir en Psi.

Basándose en la teoría descrita en el marco teórico, la adsorción ocurre en el kerógeno (representada por el TOC) y en la materia inorgánico, que según Heller & Zoback (2014), es la arcilla la que tiene alta participación en contraste al cuarzo u otros materiales inorgánicos

presentes, por consiguiente, es esperable que la relación para el volumen de Langmuir sea una ecuación en donde participe el TOC, el contenido de arcilla y la temperatura. Sin embargo, también se ha documentado el impacto en la capacidad de adsorción en función de la madurez térmica, no obstante, este afecta únicamente al TOC. Para lograr visualizar la participación de cada variable, se procede primero a graficar (TOC/T) vs V_L , obteniendo la Figura 10.

Figura 10

Relación (TOC/T) con respecto al V_L con Tmax



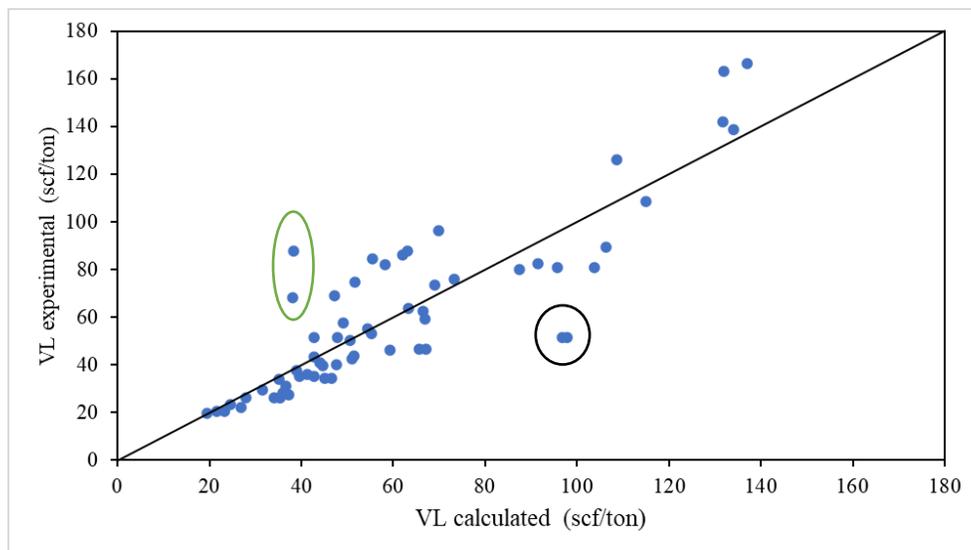
La gráfica de la Figura 10 muestra un coeficiente de determinación de 0.7414, sin embargo, al analizar los valores al interior de los círculos negros, se descubre un común denominador: contenido de arcilla superior al 50%. Lo que explica la lejanía de esos experimentos con respecto a la recta. Por lo mencionado se hace importante tener en cuenta la participación de la arcilla en el modelo analítico; como se menciona en el marco teórico. La temperatura afecta la adsorción cuando hay una superficie, por consiguiente, se agrega la variable (Clay/T) y se realiza una regresión lineal múltiple, obteniendo la ecuación (18).

$$V_L = 12.6435 + 587.874 \frac{TOC}{T} + 6.2171 \frac{Clay}{T} \quad (18)$$

El modelo anterior tiene un coeficiente de determinación (R^2) de 0.758, el cual es mayor que el ilustrado en la Figura 10, sin embargo, al graficar los valores experimentales contra calculados, se obtiene ciertos valores que se alejan de la recta de 45 grados (ver Figura 11). Los experimentos que menos se ajustan a la recta están encerrado en óvalos. Los puntos que presenta mayor desvío con respecto a la línea de 45 grados son los experimentos 41 y 1 (ovalado negro), el cual tienen bajo valor de madurez térmica (459 °C en ambos casos). El ovalo verde posee los experimentos 6 y 60, estos últimos tienen valores de madurez térmica por debajo del promedio (454 °C y 331 °C respectivamente), donde 331 °C es muy inferior al valor promedio, lo que podría indicar que el T_{max} es relevante en la adsorción.

Figura 11

Grafica de 45 grados para la ecuación (18).



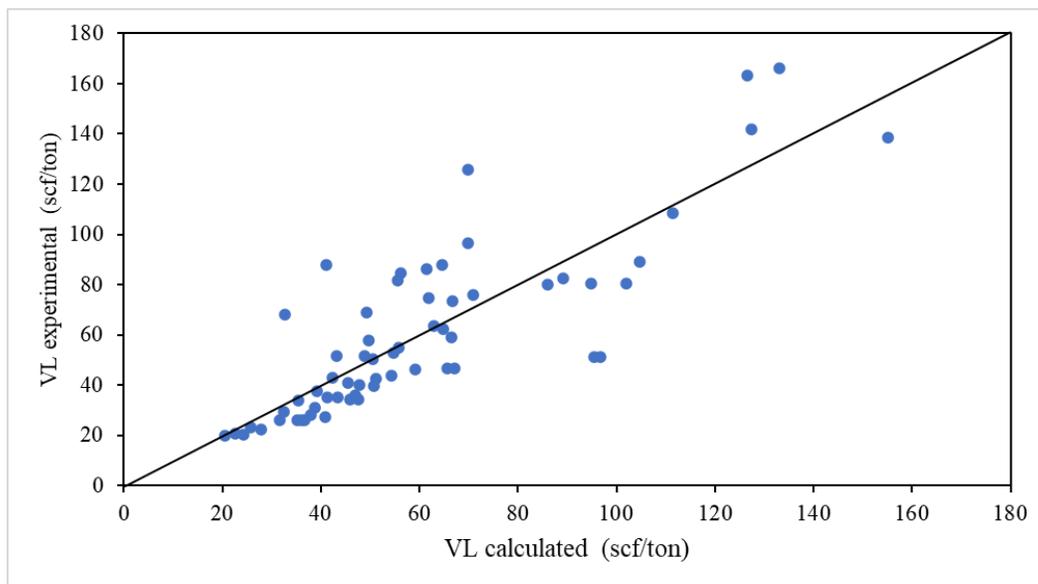
Como se ilustra en el marco teórico, la madurez térmica afecta únicamente al TOC, además, si el Tmax aumenta, la adsorción de metano aumenta, por consiguiente el Tmax debe multiplicar a la relación (TOC/T), obteniendo la ecuación (19).

$$V_L = 13.7447 + 1.211441 \frac{Tmax * TOC}{T} + 6.930245 \frac{Clay}{T} \quad (19)$$

La ecuación anterior posee un coeficiente de determinación (R²) de 0.7080, siendo un menor valor en comparación al obtenido en la ecuación (18). La gráfica de 45 grados para la ecuación (19) se muestra en la Figura 12.

Figura 12

Gráfica de 45 grados para la ecuación (19).



La ecuación (18) es la que mejor R² dispone hasta el momento, por ende es la que se aplicará en la presente investigación. La información estadística de las variables para el cálculo del Volumen de Langmuir se muestra en la Tabla 4, la cual muestra un error típico de 17.2 scf/Ton y

un coeficiente de determinación de 0.75. Analizando independientemente el coeficiente de determinación se obtendría un aceptable modelo predictivo, no obstante, el error típico muestra un porcentaje mayor al 15%, especulando errores de cálculo para el cálculo del Volumen de Langmuir que se podrá corroborar en la validación del modelo analítico, el cual se advierte en el siguiente capítulo.

Tabla 4

Estadísticas de la regresión para el V_L

Coeficiente de correlación múltiple	0,870651405
Coeficiente de determinación R^2	0,758033869
R^2 ajustado	0,749831628
Error típico	17,29255324
Observaciones	62

4.2.Volumen de Langmuir con reflectancia de la vitrinita

Para determinar el Volumen de Langmuir, se tomó información bibliográfica de pruebas experimentales donde están el TOC, la madurez térmica, temperatura y contenido de arcilla, volumen de Langmuir y la presión de Langmuir, obteniendo lo ilustrado en la **Tabla 5**.

Tabla 5

Datos experimentales de adsorción con R_o

	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)	PL(psi)	R_o
	3,34	21,08	46	81,7926	710,6862	2,75
	1,68	28,88	46	68,27904	1000,7622	2,75
	4,15	8,53	46	78,2364	710,6862	2,75
	6,02	5,97	46	88,19376	435,114	3,25
	7,44	7,25	46	125,88948	667,1748	3,25
	9,41	8,7	46	138,6918	551,1444	3,25
	2,85	19,81	46	74,6802	2030,532	3,25
	1,38	23,28	46	59,74416	971,7546	3,25

	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)	PL(psi)	Ro
[1]	1,38	23,28	46	54,76548	899,2356	3,25
	13,2	11,3	46	220,4844	377,0988	3,25
	9,04	5,57	46	162,87396	1725,9522	0,6
	15,8	6,85	46	172,83132	1087,785	0,5
	5,7	59	65	142,95924	426,41172	2,4
[2]	7,1	60,7	65	158,60652	424,96134	2,4
	9	60,2	65	204,12588	461,22084	2,4
	5,6	60,2	65	125,88948	459,77046	2,4
	5,2	60,1	65	115,22088	532,28946	2,4
	4,4	57,9	65	129,44568	475,72464	2,4
	8,1	32,7	65	145,09296	1000,7622	0,5
	7,2	50,2	65	135,84684	967,40346	0,9
	2,4	7,5	65	67,5678	852,82344	2
	14,1	35	65	214,79448	1324,19694	0,5
	11,7	19	65	132,29064	1631,6775	0,5
	9,3	29,9	65	99,5736	1583,81496	0,9
	6,8	39,7	65	104,55228	1593,96762	0,9
	10,9	32,5	65	75,39144	1080,5331	0,9
	6,7	35,9	65	124,467	952,89966	1,5
	7,7	31	65	115,93212	784,65558	1,5
	7,7	15,6	65	115,93212	786,10596	1,5
	10,5	32,1	65	151,49412	920,9913	1,5
	5,5	42,1	65	91,03872	424,96134	4,2
	6,3	35,7	65	36,27324	371,29728	4,2
	5,8	42,7	65	96,0174	352,44234	2,9
	7	75,4	65	115,93212	1050,07512	1,1
	3,5	73,3	65	133,00188	2161,0662	1,3
	1,1	9,1	65	29,87208	2262,5928	1
	0,4	0,6	65	13,51356	2175,57	1
	4,5	43	65	81,08136	1406,8686	1
	2,7	31,3	65	66,85656	2121,90594	1
	3,8	48,1	65	71,124	2175,57	1
	8	56,9	65	160,74024	1325,64732	1
	6,6	56,7	65	111,66468	1042,82322	1
	2,6	13,5	65	59,03292	1440,22734	1
	4,3	36,4	65	82,50384	1518,54786	1
	4,9	40,2	65	114,50964	1840,53222	1
2,8	30,9	65	28,4496	1351,75416	1	
3,5	39	65	96,72864	889,08294	2,2	

	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)	PL(psi)	Ro
	4,4	8,1	65	96,0174	3451,9044	0,9
	3,3	52,9	65	130,86816	796,25862	2,1

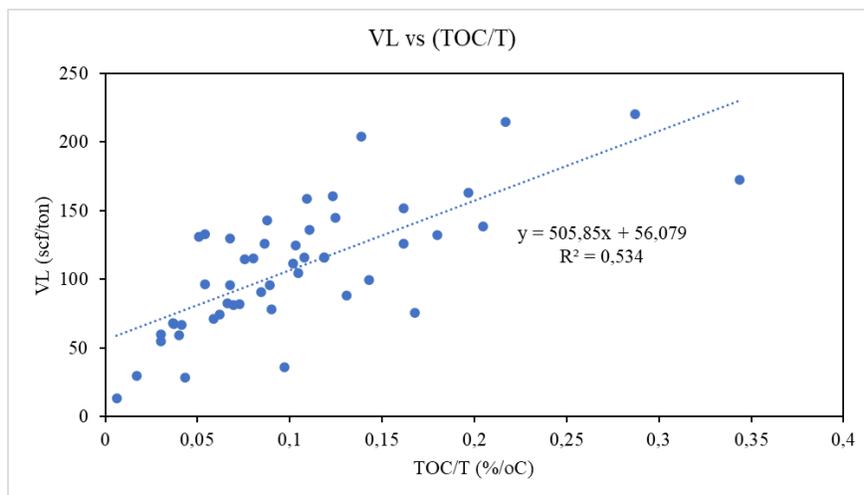
[1] Tan, J., Weniger, P., Krooss, B., Merkel, A., Horsfield, B., Zhang, J., ... & Tocher, B. A. (2014). Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity. Fuel, 129, 204-218.

[2] 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.

Al igual que en la sección del Tmax, se analizará inicialmente el TOC/T, obteniendo lo ilustrado en la **Figura 13**, al igual que con la madurez térmica con Tmax, hay una tendencia de crecer el Volumen de Langmuir con el incremento del TOC/T, sin embargo, muestra bastante dispersión, por tal motivo se procede a determinar la ecuación general multivariable con Ro y el contenido de arcilla, similar al de la sección con Tmax.

Figura 13

Relación (TOC/T) con respecto al VL con Ro



El coeficiente de determinación para la ecuación del tipo $VL=A(TOC/T)+B(Clay/T)$ es de 0.7075, mientras que un modelo analítico del tipo $VL=A(Ro*TOC/T)+B(Clay/T)$ es de 0.27, indicando así que la reflectancia de la vitrinita no es viable para determinar la adsorción de metano.

Por lo mencionado anteriormente se anexan los experimentos sin Tmax ni Ro en una sola base de datos y se determinará una ecuación del tipo $V_L=A(TOC/T)+B(Clay/T)$, obteniendo la ecuación (20) con un coeficiente de determinación de 0.64, sin embargo, la ecuación del tipo $V_L=A(TOC)+B(Clay/T)$ (ver ecuación (22)) tiene un R^2 0.7365 y un error típico de 24.24725 scf/ton.

$$V_L = 33.33 + 619.050 \frac{TOC}{T} - 2.50 \frac{Clay}{T} \tag{20}$$

$$V_L = 14.11 + 13.23(TOC) + 14.75327 \frac{Clay}{T} \tag{21}$$

4.3.Presión de Langmuir

La presión de Langmuir es un parámetro termodinámico, por lo cual es de esperar que se vea altamente afectado por la temperatura y la composición del material adsorbente, es decir, el volumen de Langmuir y/o TOC. A medida que incrementa la T, aumenta la presión de Langmuir (Fan et al., 2014), en otras palabras, es directamente proporcional, situación parecida sucede con el Volumen de Langmuir (Ross & Bustin, 2008; Zhang, Ellis, Ruppel, Milliken, & Yang, 2012; Xuan Tang et al., 2015), es por eso que se puede esperar una relación lineal multivariable. El modelo analítico para la presión de Langmuir es la ecuación (22), la cual presenta un coeficiente de determinación de 0,2844 como se muestra en la Tabla 6

Tabla 6

Estadísticas de la regresión para el P_L

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,533348004

Coefficiente de determinación R ²	0,284460093
R ² ajustado	0,271209354
Error típico	504,5539522
Observaciones	111

$$P_L = -155.867 + 17.5377T + 0.924767V_L \quad (22)$$

La anterior ecuación ilustra una mala predicción, ya que muestra un coeficiente de determinación muy bajo (inferior al 0.7), advirtiendo un comportamiento no lineal entre la presión de Langmuir, Volumen de Langmuir y Temperatura; sin embargo, mediante análisis de distintos modelos analíticos con la herramienta Curve Fitting de Mat-Lab se concluye que la ecuación (23) con un coeficiente de determinación de 0.723 es la más eficiente.

$$P_L = 1.9357 * T * LN(V_L) \quad (23)$$

5. Validación del modelo analítico

Para validar el modelo analítico se tendrá presente la construcción de las curvas de Langmuir a distintas temperaturas y variables contenido de TOC, obteniendo la información de Li et al., (2018) para las muestras CQ1, CQ2, CQ3 y CQ4, ilustrada en la Tabla 7.

Tabla 7

Datos para la validación del modelo analítico.

Muestra	Tmax	T	TOC	CLAY	P(MPa)	Vads(mmol/g)	Exp
CQ1	507	30	2.13	56	1,03		0,024
CQ1	507	30	2.13	56	2.69		0.032
CQ1	507	30	2.13	56	5.75		0.039
CQ1	507	30	2.13	56	10.13		0.044
CQ1	507	30	2.13	56	14.17		0.046
CQ1	507	30	2.13	56	18.69		0.048
CQ1	507	30	2.13	56	23.01		0.049
CQ1	507	30	2.13	56	27.24		0.050
CQ1	507	60	2.13	56	1.41		0.022
CQ1	507	60	2.13	56	2.40		0.028
CQ1	507	60	2.13	56	3.86		0.032
CQ1	507	60	2.13	56	6.69		0.038
CQ1	507	60	2.13	56	13.09		0.043
CQ1	507	60	2.13	56	17.60		0.046
CQ1	507	60	2.13	56	21.69		0.047
CQ1	507	60	2.13	56	26.06		0.048
CQ1	507	90	2.13	56	1.44		0.019
CQ1	507	90	2.13	56	2.47		0.024
CQ1	507	90	2.13	56	5.27		0.032
CQ1	507	90	2.13	56	9.00		0.038
CQ1	507	90	2.13	56	13.24		0.041
CQ1	507	90	2.13	56	15.62		0.043
CQ1	507	90	2.13	56	19.62		0.045
CQ1	507	90	2.13	56	24.42		0.046
CQ2	502	30	2.56	38	0.42		0.026
CQ2	502	30	2.56	38	1.60		0.036
CQ2	502	30	2.56	38	4.02		0.044

Muestra	Tmax	T	TOC	CLAY	P(MPa)	Vads(mmol/g)	Exp
CQ2	502	30	2.56	38	8.49	0.050	
CQ2	502	30	2.56	38	12.48	0.053	
CQ2	502	30	2.56	38	16.81	0.055	
CQ2	502	30	2.56	38	20.70	0.056	
CQ2	502	30	2.56	38	25.08	0.057	
CQ2	502	60	2.56	38	0.87	0.026	
CQ2	502	60	2.56	38	2.24	0.034	
CQ2	502	60	2.56	38	3.82	0.039	
CQ2	502	60	2.56	38	5.64	0.043	
CQ2	502	60	2.56	38	8.00	0.046	
CQ2	502	60	2.56	38	11.50	0.049	
CQ2	502	60	2.56	38	16.27	0.052	
CQ2	502	60	2.56	38	22.13	0.054	
CQ2	502	90	2.56	38	1.01	0.023	
CQ2	502	90	2.56	38	3.23	0.033	
CQ2	502	90	2.56	38	7.02	0.041	
CQ2	502	90	2.56	38	11.45	0.046	
CQ2	502	90	2.56	38	15.48	0.049	
CQ2	502	90	2.56	38	19.57	0.051	
CQ2	502	90	2.56	38	23.45	0.052	
CQ2	502	90	2.56	38	27.44	0.054	
CQ3	496	90	3.37	15	0.87	0.021	
CQ3	496	90	3.37	15	2.12	0.032	
CQ3	496	90	3.37	15	4.16	0.049	
CQ3	496	90	3.37	15	7.93	0.062	
CQ3	496	90	3.37	15	13.79	0.073	
CQ3	496	90	3.37	15	18.28	0.081	
CQ3	496	90	3.37	15	24.93	0.085	
CQ3	496	90	3.37	15	27.18	0.089	
CQ3	496	60	3.37	15	1.03	0.026	
CQ3	496	60	3.37	15	2.49	0.046	
CQ3	496	60	3.37	15	4.63	0.061	
CQ3	496	60	3.37	15	10.13	0.079	
CQ3	496	60	3.37	15	14.73	0.087	
CQ3	496	60	3.37	15	18.70	0.091	
CQ3	496	60	3.37	15	22.57	0.094	
CQ3	496	60	3.37	15	27.02	0.097	
CQ3	496	30	3.37	15	1.44	0.037	

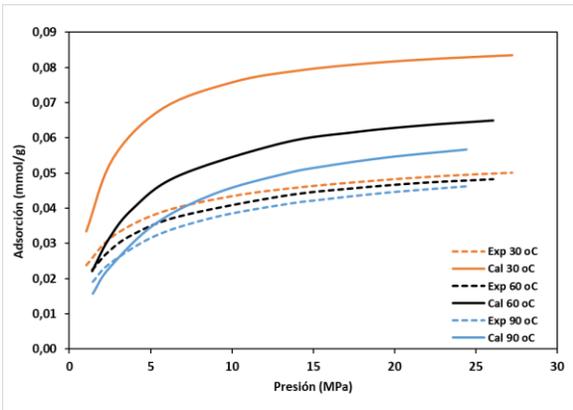
Muestra	Tmax	T	TOC	CLAY	P(MPa)	Vads(mmol/g) Exp
CQ3	496	30	3.37	15	2.38	0.057
CQ3	496	30	3.37	15	4.84	0.073
CQ3	496	30	3.37	15	8.19	0.086
CQ3	496	30	3.37	15	12.64	0.095
CQ3	496	30	3.37	15	18.28	0.099
CQ3	496	30	3.37	15	22.57	0.102
CQ3	496	30	3.37	15	26.97	0.103
CQ4	491	90	4.48	24	1.22	0.025
CQ4	491	90	4.48	24	3.63	0.042
CQ4	491	90	4.48	24	6.50	0.059
CQ4	491	90	4.48	24	11.50	0.076
CQ4	491	90	4.48	24	15.93	0.087
CQ4	491	90	4.48	24	19.74	0.093
CQ4	491	90	4.48	24	22.76	0.096
CQ4	491	90	4.48	24	26.36	0.099
CQ4	491	60	4.48	24	0.74	0.031
CQ4	491	60	4.48	24	1.43	0.043
CQ4	491	60	4.48	24	3.67	0.064
CQ4	491	60	4.48	24	7.33	0.081
CQ4	491	60	4.48	24	10.40	0.089
CQ4	491	60	4.48	24	14.52	0.097
CQ4	491	60	4.48	24	18.69	0.103
CQ4	491	60	4.48	24	22.91	0.107
CQ4	491	30	4.48	24	1.05	0.056
CQ4	491	30	4.48	24	2.67	0.081
CQ4	491	30	4.48	24	5.44	0.094
CQ4	491	30	4.48	24	10.61	0.107
CQ4	491	30	4.48	24	16.29	0.113
CQ4	491	30	4.48	24	20.93	0.117
CQ4	491	30	4.48	24	24.52	0.120
CQ4	491	30	4.48	24	27.23	0.122

Los resultados comparativos del modelo analítico y los datos experimentales se muestran en la Figura 14. El error promedio es del 25.58%, un valor alto. No obstante, también muestra que a TOC superior del 3% tiende a subvalorar la adsorción de metano, mientras que a TOC superior del

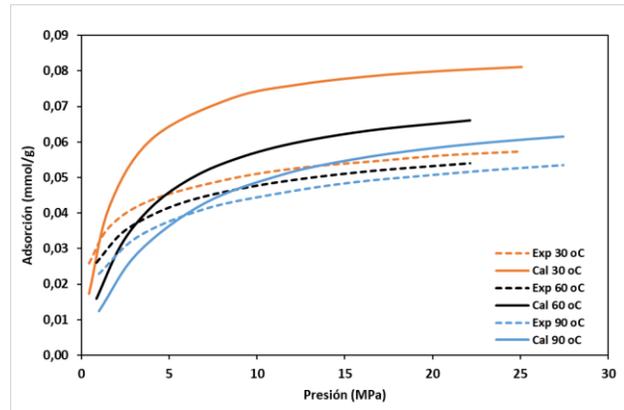
3% ocurre lo contrario con el gas adsorbido (ver **Figura 15**). Razón por la cual el modelo se reformulará para dos condiciones: a TOC superior del 3% y a TOC inferior del 3%.

Figura 14

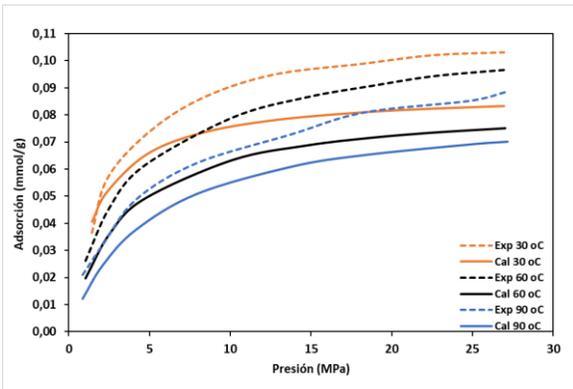
Resultados de la validación del modelo analítico.



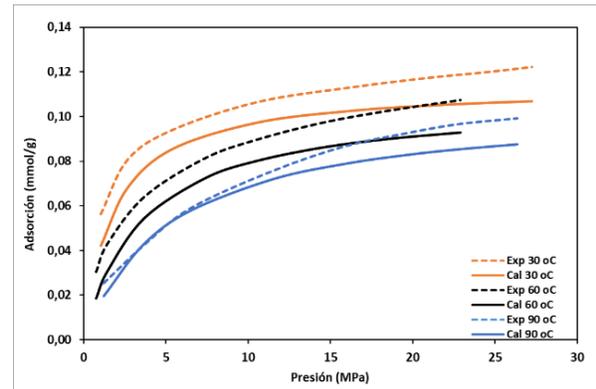
(a)



(b)



(c)

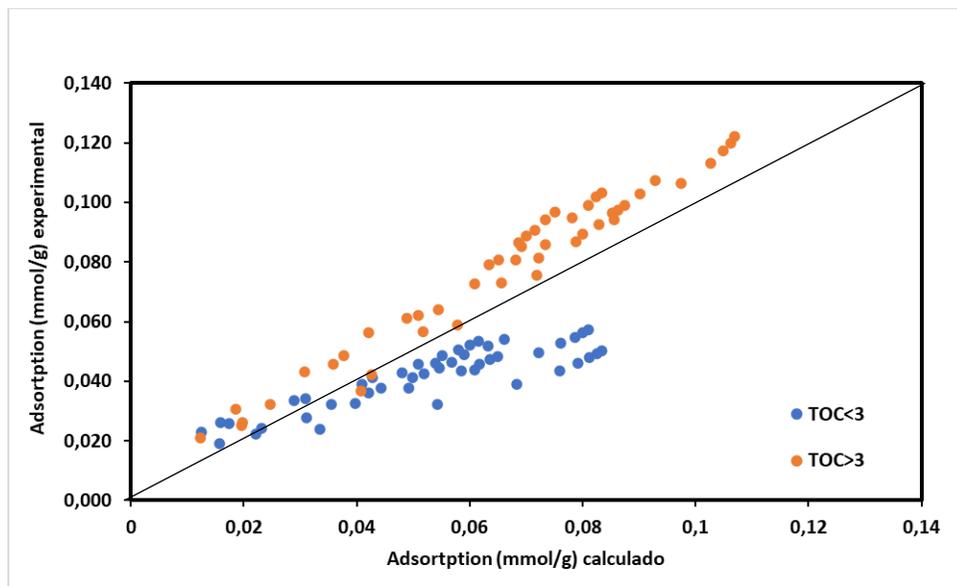


(d)

Nota: CQ-1 (a), CQ-2 (b), CQ-3 (c), CQ-4 (d)

Figura 15

Grafica de 45 grados para la validación de los resultados



5.1.Reformulación del modelo analítico

Para determinar el nuevo modelo analítico se tuvo en cuenta el Volumen de Langmuir en dos modelos analíticos distintos: para TOC superior al 3% y TOC inferior al 3%. Lo anterior obedece a obtener mayor precisión en la adsorción de metano calculada. Para ello se utiliza la herramienta Curve fitting de Mat-Lab, la cual permite obtener múltiples escenarios o modelos analíticos y guardar el más exacto en poco tiempo.

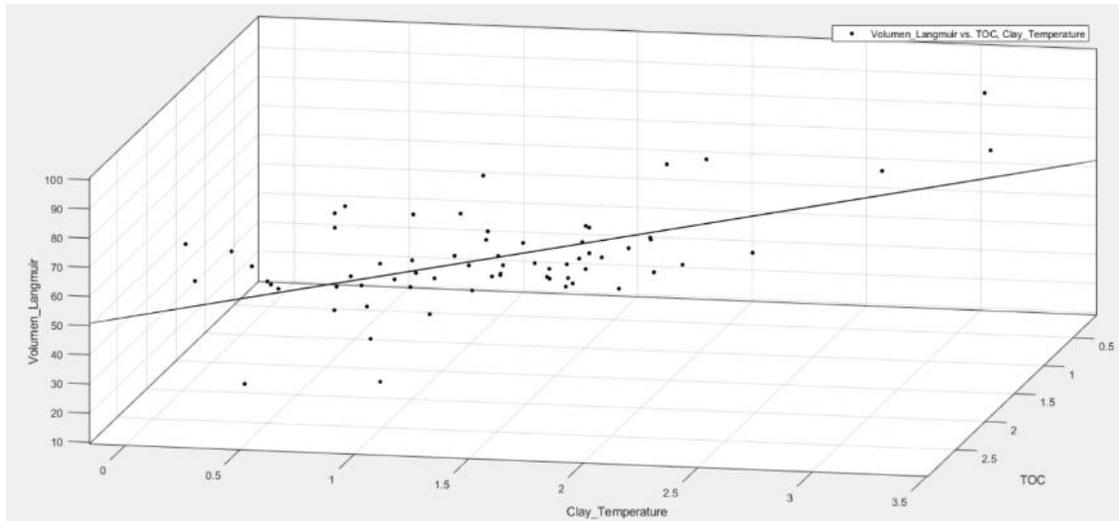
5.1.1.Volumen de Langmuir para TOC inferior o igual a 3

Se procede a determinar el modelo analítico con las mismas variables de la ecuación (21), obteniendo lo ilustrado en la **Figura 16**, este presenta un coeficiente de determinación de 0.63489. Sin embargo, teóricamente hablando, la arcilla juega un papel decisivo cuando el TOC es pequeño,

por consiguiente, se procede a determinar el modelo donde pese más el contenido de arcilla, obteniendo la ecuación (24) con un coeficiente de determinación de 0.6379.

Figura 16

VL vs (TOC/T) y (Clay/T)



$$V_L = 5.785 + (15.91 * TOC) + 15.17 \frac{Clay}{T} \quad (24)$$

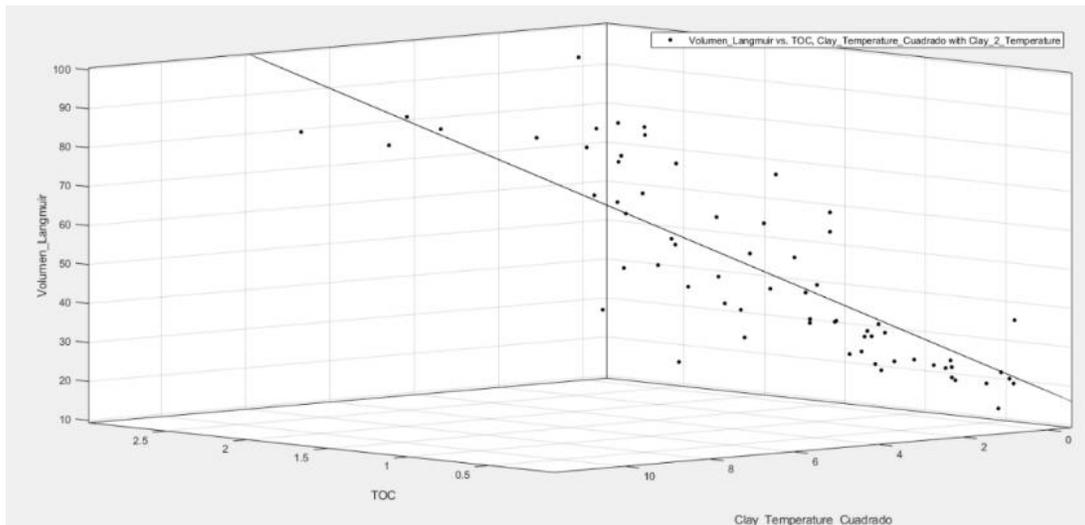
Analizando distintos escenarios con Mat-lab, se consiguen coeficientes de determinación mayores con la relación $(Clay^n/T)$, donde n es mayor a cero, obteniendo que el mejor n es 2, como se observa en la

Figura 17 con la ecuación (25) y un coeficiente de determinación de 0.7193, siendo este valor superior al obtenido en la ecuación (24). También se reduce el error típico a 9.99 scf/Ton, concluyendo que la ecuación (25) respecto a la ecuación (21) es más precisa para determinar el Volumen de Langmuir.

$$V_L = 11.6644 + (16.1 * TOC) + 5.509 \frac{Clay^2}{T} \quad (25)$$

Figura 17

VL vs (TOC) y (Clay²/T)



5.1.1. Volumen de Langmuir para TOC superior a 3

Se procede a determinar el modelo analítico con las mismas variables de la ecuación (21), el cual presenta un coeficiente de determinación de 0.453, un escalar pequeño, sin embargo, con ayuda de la herramienta Mat-Lab en su aplicación Curve Fitting Tool, se logra concluir que la mejor representación es la obtenida en la ecuación (26) con un coeficiente de determinación de 0.6617 cuando se le agrega peso a la relación $\frac{Clay}{T}$, cuya representación gráfica se muestra en la

Figura 18. Sin embargo, en el ovalo azul de la **Figura 18** se destacan dos experimentos con valores de volumen de Langmuir muy pequeños (inferiores a 40scf/Ton) y contenido de TOC superior a 4%, algo atípico, por ende se descartan. Tales experimentos son Carboniferous-S1/27 de Alemania

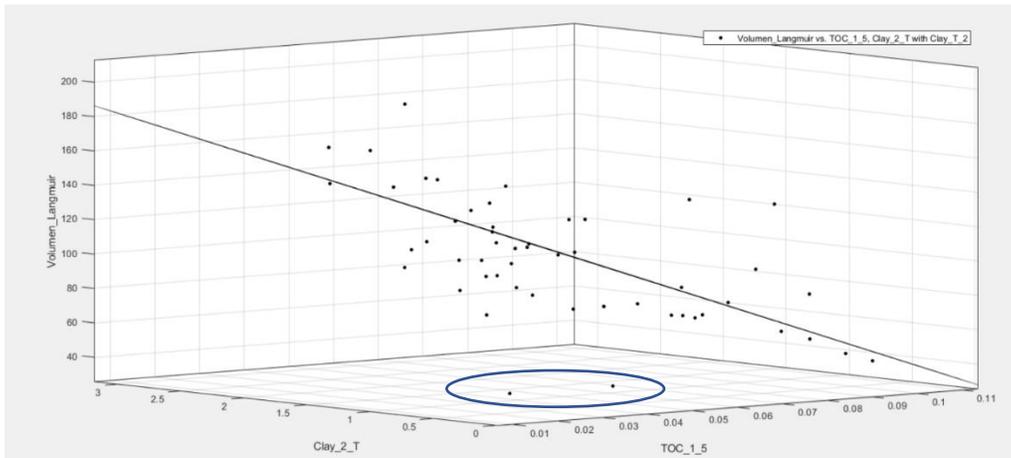
y HW-5 de China, como se puede observar en el Apéndice A. El nuevo modelo analítico obtenido es la ecuación (27), con índice de determinación de 0.6637.

$$V_L = 144.6 - \frac{1022}{TOC^2} + 15.17 \frac{Clay}{T} \tag{26}$$

$$V_L = 143.4 - \frac{997.5}{TOC^2} + 14.58 \frac{Clay}{T} \tag{27}$$

Figura 18

*VL vs (TOC*Tmax/T) y (Clay)*



5.2. Validación del nuevo modelo analítico

Para esta sección se procederá a utilizar las curvas de adsorción de Ortiz, et al., (2017), los cuales provienen del Valle medio del Magdalena, en Colombia, como se muestra en la Tabla 8. También se compararán los experimentos de la **Tabla 7**.

Tabla 8

Pruebas experimentales para validar en nuevo modelo analítico

Muestra	T(°C)	TOC	CLAY
S2B	50	8.8	28

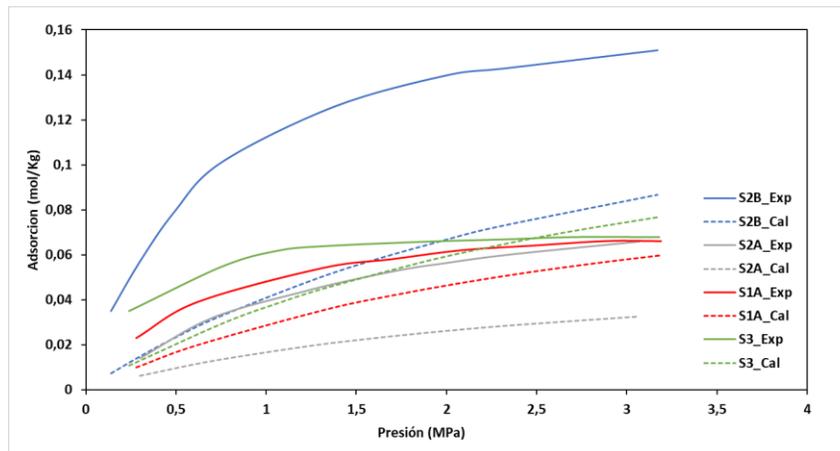
Muestra	T(°C)	TOC	CLAY
S2B	50	8.8	28
S2B	50	8.8	28
S2B	50	8.8	28
S2B	50	8.8	28
S2B	50	8.8	28
S2B	50	8.8	28
S2B	50	8.8	28
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S2A	50	3.1	30
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S1A	50	3.8	60
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29
S3	50	5.7	29

La **Figura 19** muestra el comportamiento de las curvas de adsorción para el modelo analítico final en Colombia, este muestra una tendencia a mejorar la adsorción con el incremento de la presión, presentando un error promedio del 43.17%, reduciendo un 0.76% con respecto al modelo analítico sin tener presente contenido de TOC superior e inferior al 3%. La leve mejoría es causada

por mediciones a bajas presiones (inferior a 5 Mpa), donde el presente modelo analítico presenta leve dificultad para predecir acertadamente la adsorción.

Figura 19

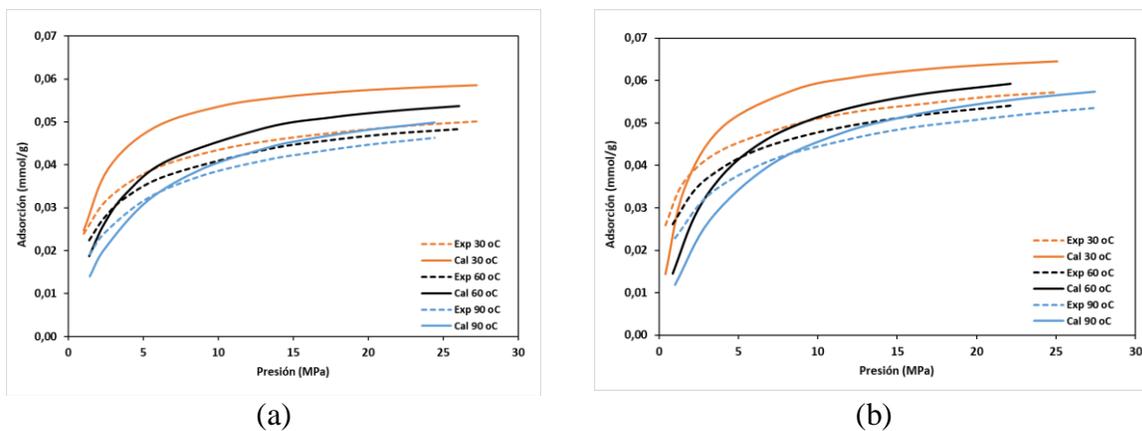
Resultados de la validación modelo analítico caso Colombia.

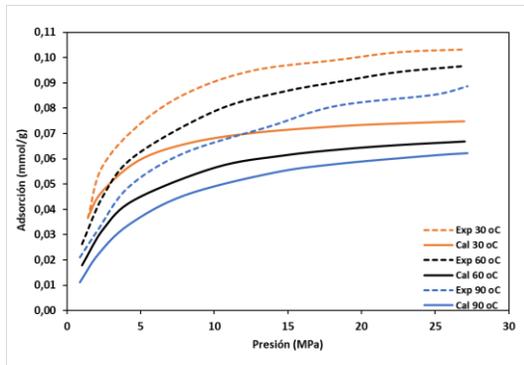


La **Figura 20** muestra que el presente modelo es aceptablemente a alta presión (superior a 5 Mpa) y temperatura superior a los 60 (°C), alcanzando un error promedio de 19.36%, mejorando un 6% con respecto al modelo sin tener presente el contenido de TOC superior e inferior al 3%.

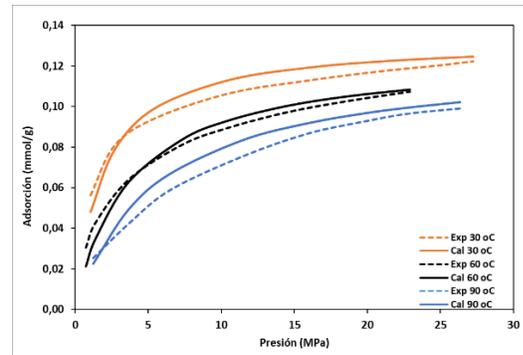
Figura 20

Resultados de la validación del nuevo modelo analítico.





(c)



(d)

Nota: CQ-1 (a), CQ-2 (b), CQ-3 (c), CQ-4 (d)

La **Figura 20-C** muestra una falencia cuando el TOC vale 3.37% (ver ovalo azul de la **Figura 21**), esto podría indicar que entre el TOC de 3% y 4% se debería proponer un modelo, para validar tal teoría se grafican distintas curvas de Langmuir entre TOC de 3% y 4%, para ello se recurre a los experimentos Li et al., (2016.a), obteniendo la **Tabla 9**. Los experimentos de adsorción se realizaron a 30 °C. Al comparar los experimentos con el presente modelo analítico se obtiene la **Figura 22**.

Figura 21

Grafica de 45 grados para la revalidación de los resultados.

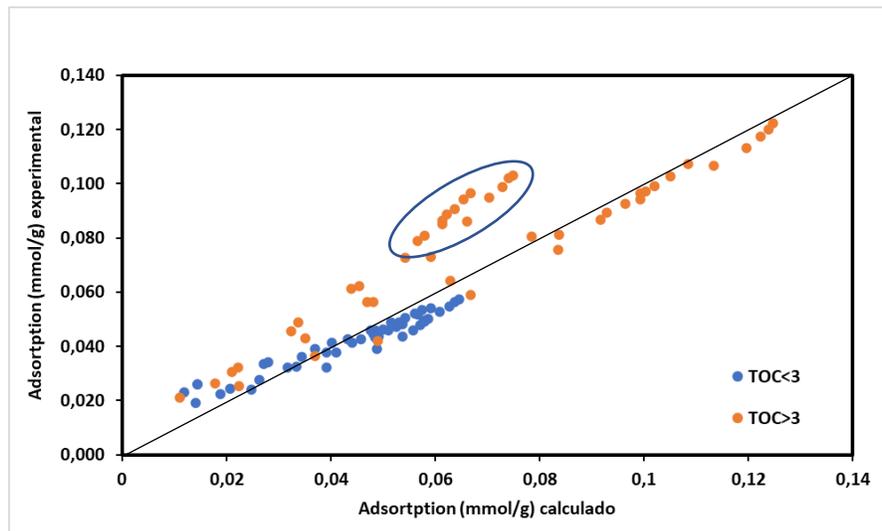


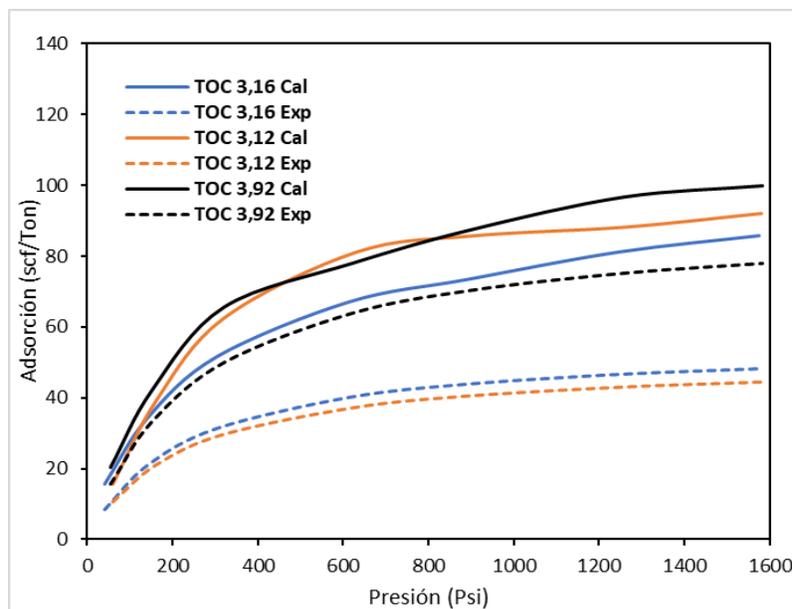
Tabla 9

Experimentos de Li et al., (2016.a)

Arcilla 24.3		Arcilla 20.4		Arcilla 25.2	
TOC 3,16		TOC 3,12		TOC 3,92	
P (Psi)	Ads(scf/T)	P (Psi)	Ads(scf/T)	P (Psi)	Ads(scf/T)
42,06102	15,538468	60,91596	15,538468	55,11444	20,482526
142,13724	34,255259	162,44256	39,199317	150,83952	42,024493
304,5798	51,559462	320,53398	62,507019	320,53398	65,685342
614,96112	67,09793	630,9153	81,22381	620,76264	78,045487
891,9837	73,454576	900,68598	85,814721	900,68598	87,580456
1247,3268	81,22381	1257,47946	88,28675	1257,47946	96,762278
1575,11268	85,814721	1579,46382	92,171367	1582,36458	99,940601

Figura 22

Aplicación del modelo analítico a los experimentos de Li et al., (2016.a)



La anterior grafica muestra que a valores de TOC entre 3% y 3.16% el error es superior al 50% a presiones superiores a 1200 psi, situación similar se observa en la **Figura 20-C**, sin embargo, a TOC de 3.92%, el error es inferior al 20%. Por lo mencionado se plantea un modelo analítico cuando el TOC es inferior a 4%, obteniendo del Apéndice A los datos en la **Tabla 10**

Tabla 10

Experimentos para TOC entre 3% y 3,5%

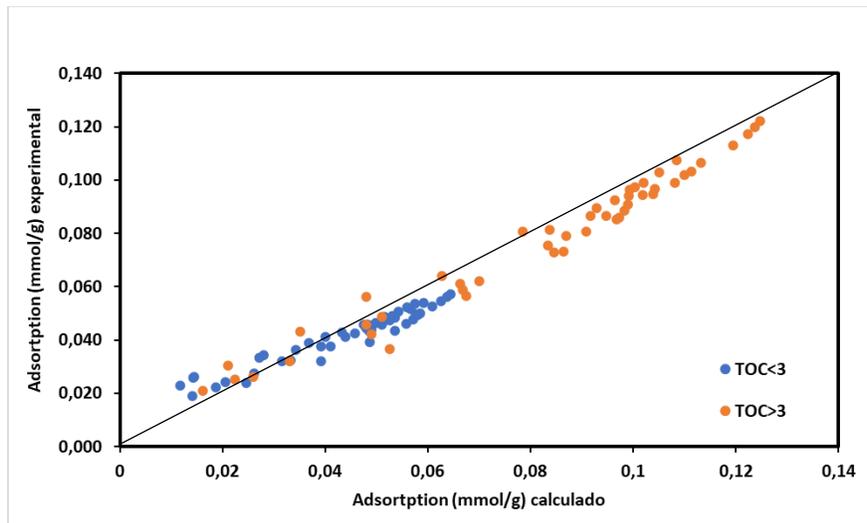
Experimento	TOC (masa %)	Arcilla (masa %)	T (°C)	VL (scf/ton)
AC-1	3,03	56	25	51,3
T-4	3,2	74,3	25	89,3
T-1	3,07	76	25	80,6
T-1	3,07	76	45	63,7
T-1	3,07	76	60	50,3
G009507	3,34	21,08	46	81,7926
Carboniferous-E1/1	3,5	73,3	65	133,00188
Barnett_B1	3,5	39	65	96,72864
Haynesville	3,3	52,9	65	130,86816
AC-1	3,03	51,3	25	51,3
AC-1	3,03	51,3	45	46,3
AC-1	3,03	51,3	60	40,2
AC-1	3,03	51,3	80	37,6

Con ayuda de la herramienta Curve fitting de Mat-Lab se obtiene que el mejor modelo analítico es la ecuación (28), cuyo coeficiente de determinación es de 0.81. Al aplicar los modelos analíticos a la **Figura 20**, se obtiene un error promedio del 12.3%, mostrando una tendencia de reducir el error al incrementar la presión; en una gráfica de 45 grados se obtiene una relación aceptable entre valores calculados y experimentales, como se observa en la **Figura 23**.

$$V_L = 346.98 - \frac{2850}{TOC^2} + 0.135 \frac{Clay^2}{T} \tag{28}$$

Figura 23

Grafica de 45 grados para el modelo analítico final



En conclusión, el modelo analítico obtenido en la presente investigación se aplica según el contenido de TOC, como se detalla a continuación:

$$V_L = 11.6644 + (16.1 * TOC) + 5.509 \frac{Clay^2}{T} \quad TOC \leq 3\%$$

$$V_L = 143.4 - \frac{997.5}{TOC^2} + 14.58 \frac{Clay}{T} \quad 3\% < TOC < 3.5\%$$

$$V_L = 346.98 - \frac{2850}{TOC^2} + 0.135 \frac{Clay^2}{T} \quad TOC \geq 3.5\%$$

$$P_L = 1.9357 * T * LN(V_L) \quad TOC > 0\%$$

5.3. Delimitación del modelo analítico

La delimitación del modelo analítico se divide en tres secciones: Para TOC inferior al 3%, TOC entre 3% y 3.5% y TOC superior a 3.5%.

➤ **TOC inferior o igual a 3%**

Analizando el error que se presenta en el Volumen de Langmuir cuando el TOC es inferior o igual a 3% de la **Figura 20**, se recomienda utilizar el modelo analítico para contenido de arcilla superior al 30% y a cualquier valor de Tmax. Otra característica muy importante es la participación con la Temperatura, mostrando un comportamiento aceptable cuando esta es superior a 60 °C. Para la presión se recomienda aplicarlo a valores superior de los 10 MPa, esto con el fin de obtener errores inferiores al 12%.

➤ **TOC entre 3 y 3.5**

Analizando el error que se presenta en el Volumen de Langmuir cuando el TOC es superior a 3% e inferior a 3.5%, se recomienda utilizar el modelo analítico cuando la temperatura es superior a 60 °C y a presión sobre los 10 MPa, esto con el fin de obtener errores inferiores al 11%.

➤ **TOC superior a 3.5**

Analizando el error que se presenta en el Volumen de Langmuir cuando el TOC es superior a 3.5%, se recomienda utilizar el modelo analítico cuando la temperatura es superior a 60 °C y a presión sobre los 10 MPa, esto con el fin de obtener errores inferiores al 11%.

5.4. Análisis de resultados

El fenómeno de adsorción ocurre por la interacción roca generadora-gas, sin embargo, Nergård (2018) mostró mediante una fotografía a escala nanométrica que es mayor la porosidad en la materia orgánica que en la arcilla, además, de ser en donde mayor capacidad de adsorción se presenta (Wu, Li, Wang, Yu, & Chen, 2015; Zhao, Yao, Zhang, Sui, & Zhang, 2016), llegando a

ser hasta 150 veces más adsorbente que la materia inorgánica (Heller & Zoback, 2014), explicando, por consiguiente la alta actividad del TOC en el presente modelo analítico.

Al validar el modelo analítico sin tener presente el Contenido de TOC superior e inferior al 3%, se mostró que la variación de la temperatura y el contenido de TOC lo afectaba ampliamente, esto es por la participación de estas variables en el fenómeno de adsorción. La temperatura es un parámetro termodinámico altamente influyente en la adsorción (Merey & Sinayuc, 2018; Nergård 2018), ya que el fenómeno en cuestión es de fisisorción, el cual es exotérmico en adsorción, por tal motivo una variación en la temperatura afecta la capacidad de adsorción.

Las gráficas de la **Figura 14** muestra que las curvas de adsorción se encuentran levemente desfazado con el comportamiento real de las curvas de adsorción, dicha desfase se atenúa considerablemente teniendo en cuenta la participación del Volumen de Langmuir a contenido de TOC superior al 3%. También muestra que la temperatura a contenido de TOC inferior al 3% es más influyente en la arcilla que el TOC, debido a que en dicha condición la arcilla tiende a tener un papel más influyente en la adsorción que el TOC. Situación distinta ocurre a contenido de TOC superior a 3%, donde el TOC participa en forma más influyente.

Las curvas de adsorción de la **Figura 19** son núcleos de profundidades que oscilan entre 2835 m a 4430 m provenientes del Valle Medio del Magdalena (Ortiz et al., 2017) de la formación la luna. Tal formación se encuentra entre 27 MPa y 43.5 MPa, advirtiendo la utilidad de la presente investigación, pues con la ecuación (26) y a condición de alta presión (mayor a 10 MPa) el error no supera el 11%, como se puede observar en la **Figura 20-C** y **Figura 20-D**, argumentando, por consiguiente, lo práctico que es el modelo analítico obtenido para el País.

5.5. Análisis Comparativo de los modelos analíticos

Los modelos analíticos tienen cada uno sus procesos de predicción e información experimental, lo que concluye en ecuaciones y variables distintas. En la siguiente Tabla se resume las características de los modelos analíticos analizados en la presente investigación.

Tabla 11

Análisis comparativo de los modelos analíticos.

Modelo analítico	Variables	¿Requiere experimentación previa?	¿Calcula el VL?	¿Calcula la PL?
Li, et al., (2016.a)	Temperatura, TOC, Presión y Cuarzo	No	Si	Si
Li, et al., (2016b)	Temperatura, Presión y TOC.	No	No	Si
Chen, et al., (2017)	Temperatura, TOC, Ro y Presión.	No	Si	Si
Zou & Rezaee (2019)	Temperatura, TOC, Arcilla y Presión.	Si	Si	Si
Florez et al., (2021)	Temperatura, TOC, Arcilla y Presión.	No	Si	Si

El modelo de Zou & Rezaee (2019) requiere previa experimentación, situación poco práctica cuando no se tienen los equipos de adsorción de metano, otro modelo poco útil es el de Li, et al., (2016b), el cual tiene el Volumen de Langmuir como variable de entrada, dicho valor se determina con pruebas de adsorción, es decir, indirectamente necesitas experimentación previa.

Ninguno de los modelos en el marco de antecedentes analiza el Tmax y Ro simultáneamente, por lo cual es un valor agregado para la presente investigación, sin embargo, como se muestra en el desarrollo del modelo analítico, no son imperantes en la adsorción de metano.

6. Conclusiones

Las variables más influyentes en la adsorción son: el carbono orgánico total (TOC), madurez térmica, presión, temperatura, contenido de agua, porosidad, mineralogía de la y tipo de kerógeno, no obstante, los experimentos de adsorción se realizan en seco y muestras cizalladas, indicando así que la porosidad y la humedad no se miden en pruebas de adsorción de metano. La ecuación que mejor representa la adsorción de metano es el modelo de Langmuir, por consiguiente, se utilizará sus variables Presión de Langmuir y Volumen de Langmuir para el modelo analítico final de la presente investigación. La presión de Langmuir es afectada por la temperatura, el TOC y el Volumen de Langmuir, el cual, a su vez se relaciona con la temperatura, el contenido de TOC y el contenido de arcilla.

El modelo analítico de la presente investigación se deriva de la ecuación de Langmuir, obteniendo ecuaciones individuales para la presión de Langmuir y el volumen de Langmuir. Dicho modelo tiene un amplio rango de aplicabilidad: Contenido de TOC inferior a 10%, cualquier valor de Tmax, contenido de arcilla inferior al 84% y temperatura en cualquier rango, aunque se recomienda a valores superiores de 60 °C.

El error que presenta el modelo analítico se divide en dos secciones según la presión, para valores superiores a 10 MPa e inferiores a 10 MPa. Para presiones superiores a 10 MPa el error no suele superar el 12% y para para valores inferiores al 10 MPa el error puede alcanzar el 32%, tendiendo a subvalorar la adsorción de metano en ambos casos. Sin embargo, para formaciones colombianas de yacimientos tipo shale, donde la presión supera los 27 Mpa (dado está sobre los 2835 metros de profundidad) (Ortiz et al, 2017), se puede concluir que el presente modelo analítico es práctico para predecir la adsorción de metano en sitio.

7.Recomendaciones

Una variable que teóricamente impacta en la adsorción es el tipo de kerógeno. No obstante, determinarla con la información bibliométrica para construir una base de datos de experimentos y elaborar un modelo analítico es poco útil, dado no se genera suficiente información experimental, por consiguiente se advierte la siguiente recomendación: Realizar pruebas experimentales de distintas formaciones para determinar el modelo analítico teniendo presente el tipo de kerógeno.

Analizar la participación del Tmax cuando el TOC es superior a 10%, pues podría ser altamente influyente a tal condición.

Referencias bibliográficas

- Aringhieri, R. (2004). Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals y soils. *Clays y clay minerals*, 52(6): 700-704.
- Balazs, A. C., Emrick, T., y Russell, T. P. (2006). Nanoparticle polymer composites: Aljamaan, H., Ross, C. M., y Kovsky, A. R. (2017, febrero 15). Multiscale Imaging of Gas Adsorption in Shales. Presentado en SPE Unconventional Resources Conference. <https://doi.org/10.2118/185054-MS>
- Bhowmik, S., y Dutta, P. (2019). A study on the effect of gas shale composition and pore structure on methane sorption. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 62, 144-156. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.12.009>
- Bustin, M. R. (2006). Geology report: where are the high-potential regions expected to be in Canadá and the US. In *Capturing opportunities in Canadian shale gas: Presented at The Canadian Institute's 2nd Annual Shale-Gas Conference*.
- Chalmers, G.R. y Bustin, R.M. (2007). The organic matter distribution y methane capacity of the Lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canadá. *International Journal of Coal Geology*, 70(1): 223-239.
- Chalmers, G.R.L. y Bustin, R.M. (2008). Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 56(1): 1-21.

- Chen, J., y Xiao, X. (2014). Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation. *Fuel*, 129, 173-181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.058>
- Chen, L., Zuo, L., Jiang, Z., Jiang, S., Liu, K., Tan, J., y Zhang, L. (2019). Mechanisms of shale gas adsorption: Evidence from thermodynamics and kinetics study of methane adsorption on shale. *Chemical Engineering Journal*, 361, 559-570. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.185>
- Chen, Y., Jiang, S., Zhang, D., y Liu, C. (2017). An adsorbed gas estimation model for shale gas reservoirs via statistical learning. *Applied Energy*, 197, 327-341. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.029>
- Cheng, A.-L. y Huang, W.-L. (2004). Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays y organic matter. *Organic Geochemistry*, 35(4): 413-423.
- Clarkson, C.R. y Haghshenas, B. (2013). Modeling of Supercritical Fluid Adsorption on OrganicRich Shales and Coal. *SPE Unconv. Resour. Conf.* 1–24. [doi:10.2118/164532-MS](https://doi.org/10.2118/164532-MS)
- Curtis, J. B. (2002). Fractured shale-gas systems. *AAPG bulletin*, 86 (11), 1921-1938.
- Dubinin, M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235-241.

- EIA. (2011). Review of Emerging Resources: U.S. Shale Gas y Shale Oil Plays U.S. Department of Energy, 2013. Technically Recoverable Shale Oil y Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. U.S. Department of Energy Washington, DC. ent of Energy, Washington, DC.
- Fan L, Thompson J. W., y Robinson J. R. (2010). Understanding Gas Production Mechanism and Effectiveness of Well Stimulation in the Haynesville Shale Through Reservoir Simulation. CSUG/SPE paper presented at the Canadian unconventional resources and international petroleum conference.
- Fan, E., Tang, S., Zhang, C., Guo, Q., y Sun, C. (2014). Methane Sorption Capacity of Organics and Clays in High-Over Matured Shale-Gas Systems. *Energy Exploration y Exploitation*, 32(6), 927-942. <https://doi.org/10.1260/0144-5987.32.6.927>
- Fianu, J. S. (2019). Modelling and Simulation of Gas Adsorption in Shale Gas Reservoirs (Doctoral dissertation, University of Portsmouth).
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Krooss, B. M., y Littke, R. (2014). Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. *International Journal of Coal Geology*, 123, 34-51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.06.010>

- Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., Gensterblum, Y., Bouw, S., y Krooss, B. M. (2012). High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands. *Energy y fuels*, 26(8), 4995-5004.
- Gil, A., & Grange, P. (1996). Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 113(1-2), 39-50.
- Golla, S., y Gerke, S. J. (2018). Primer Estudio para una Transición Energética Completa y Sostenible para Ecuador" El Fin del Petróleo". *Revista Técnica Energía*, (14).
- Guo, W., Hu, Z., Zhang, X., Yu, R., & Wang, L. (2017). Shale gas adsorption and desorption characteristics and its effects on shale permeability. *Energy Exploration & Exploitation*, 35(4), 463-481.
- Heller, R., y 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. <https://doi.org/10.1016/j.juogr.2014.06.001>
- Hellmann, J. R., Scheetz, B. E., Luscher, W. G., Hartwich, D. G. y Koseki, R. P. (2014). Proppants for Shale Gas and Oil Recovery; Engineering Ceramics for Stimulation of Unconventional Energy Resources. *American Ceramic Society Bulletin*, 93(1), 28.

- Huang, L., Ning, Z., Wang, Q., Zhang, W., Cheng, Z., Wu, X., y Qin, H. (2018). Effect of organic type and moisture on CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen with implications for CO₂ sequestration and enhanced CH₄ recovery. *Applied Energy*, 210, 28-43. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.122>
- Jadoon, Q. K. (2016). Unconventional shale gas reservoir characterization and modelling of the Permian Roseneath and Murteree shales in the Cooper Basin, Australia (Doctoral dissertation, James Cook University).
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., y R. M. Pollastro, (2006). Hydrocarbon generation and storage in the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas, in M. A. Raines, ed., *Resource plays in the Permian Basin: Resource to reserves: West Texas Geological Society, CDROM*, p. 850–963.
- Jarvie, D.M., Hill, R.J., y Pollastro, R.M. (2007). Unconventional Shale-gas Systems: the Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin* 91 (4): 475-499.
- Ji, L., Zhang, T., Milliken, K. L., Qu, J., y Zhang, X. (2012). Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12), 2533-2545. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.027>
- Krooss, B., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H., y David, P. (2002). High-pressure methane y carbon dioxide adsorption on dry y moisture-

- equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology*, 51(2): 69-92.
- Lewis, R., Ingraham, D., Pearcy, M., City, O., Williamson, J., Sawyer, W., y Pittsburgh, J. F. (2004). *New Evaluation Techniques for Gas Shale Reservoirs*.
- Li, J., Chen, Z., Wu, K., Wang, K., Luo, J., Feng, D., y Li, X. (2018). A multi-site model to determine supercritical methane adsorption in energetically heterogeneous shales. *Chemical Engineering Journal*, 349, 438-455.
- Li, J., Wu, K., Chen, Z., Wang, W., Yang, B., Wang, K., y Yu, R. (2019). Effects of energetic heterogeneity on gas adsorption and gas storage in geologic shale systems. *Applied Energy*, 251, 113368.
- Li, J., Wu, K., Shi, J., Li, X., Li, Y., Feng, D., Bai, Y. (2015). Water Distribution Characteristic and Effect on Methane Adsorption Capacity in Shale Clays. Presentado en SPE Asia Pacific Unconventional Resources Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.2118/176965-MS>
- Li, P., Jiang, Z., Zheng, M., Bi, H., & Chen, L. (2016.a). Estimation of shale gas adsorption capacity of the Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1034-1043.
- Li, P., Jiang, Z., Zheng, M., Bi, H., Yuan, Y., y Xiong, F. (2016.b). Prediction model for gas adsorption capacity of the Lower Ganchaigou Formation in the Qaidam Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 493-502.

- Liu, G., Huang, Z., Jiang, Z., Chen, J., Chen, F., y Xing, J. (2016). Gas adsorption capacity calculation limitation due to methane adsorption in low thermal maturity shale: A case study from the Yanchang Formation, Ordos Basin. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 30, 106-118. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.01.026>
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., y Jarvie, D. M. (2009). Morphology, Genesis, and Distribution of Nanometer-Scale Pores in Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12), 848-861.
- Lu, X.-C., Li, F.-C., y Watson, A. T. (1995). Adsorption measurements in Devonian shales. *Fuel*, 74(4), 599-603. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)98364-K](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)98364-K)
- Luo, X., Wang, S., Wang, Z., Jing, Z., Lv, M., Zhai, Z., & Han, T. (2015). Adsorption of methane, carbon dioxide and their binary mixtures on Jurassic shale from the Qaidam Basin in China. *International Journal of Coal Geology*, 150, 210-223.
- Martini, A. M., Walter, L. M., Ku, T. C., Budai, J. M., McIntosh, J. C., y Schoell, M. (2003). Microbial production and modification of gases in sedimentary basins: A geochemical case study from a Devonian shale gas play, Michigan basin. *AAPG bulletin*, 87(8), 1355-1375.
- Martini, A., Walter, L., Budai, J., Ku, T., Kaiser, C., y Schoell, M. (1998). Genetic y temporal relations between formation waters y biogenic methane: Upper

McCarthy, K., Palmowsky, D., Peters, K., Niemann, M., y Stankiewicz, C. (2011).

La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras.
Oilfield Review, Schlumberger, 23(2).

Mengal, S.A., y Wattenbarger, R.A. (2011). Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. Paper presented at the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference in Bahrain.

Merey, S., y Sinayuc, C. (2018). Adsorption behaviour of shale gas reservoirs. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 17(2), 172-188.

Mosher, K., He, J., Liu, Y., Rupp, E., y Wilcox, J. (2013). Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems. International Journal of Coal Geology, 109-110, 36-44.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.01.001>

Namburu, P. K., Kulkarni, D. P., Dandekar, A., y Das, D. K. (2007). Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. Micro Letters, 2(3), 67-71. <https://doi.org/10.1049/mnl:20070037>

Nergård, K. (2018). Investigation of Geomechanical Effects and Other Controlling Parameters on Shale Gas Production (Master's thesis).

Ortiz, O. P., Peredo Mancilla, D., Pozo, M., Pérez, E., y Bessieres, D. (2017). Effect of Organic Matter and Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity on

- Shales from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia. *Energy y Fuels*, 31(11), 11698-11709. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01849>
- Ozawa, S., Kusumi, S., & Ogino, Y. (1976). Physical adsorption of gases at high pressure. IV. An improvement of the Dubinin—Astakhov adsorption equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56(1), 83-91.
- Passey, Q. R., Bohacs, K., Esch, W. L., Klimentidis, R., y Sinha, S. (2010). From Oil-Prone Source Rock to Gas-Producing Shale Reservoir – Geologic and Petrophysical Characterization of Unconventional Shale Gas Reservoirs. Paper presented at the CPS/SPE International Oil y Gas Conference and Exhibition in China.
- Prinz, D., y Littke, R. (2005). Development of the micro-y ultramicroporous structure of coals with rank as deduced from the accessibility to water. *Fuel*, 84(12): 1645-1652. Prinz, D., Pyckhout-Hintzen, W. y Littke, R., 2004. Development of the meso-y macroporous structure of coals with rank as analysed with small angle neutron scattering y adsorption experiments. *Fuel*, 83(4): 547-556.
- Ross, D. J. K., y Bustin, R. M. (2008). Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canadá sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation. *AAPG Bulletin*, 92(1), 87-125. <https://doi.org/10.1306/09040707048>

Ross, D. J. K., y Marc Bustin, R. (2007). Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs. *Fuel*, 86(17), 2696-2706. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.036>

Ross, D. J. K., y Marc Bustin, R. (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. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>

Ruthven, D.M. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley y Sons, Inc., New York, USA.

Saidian, M., Godinez, L. J., y Prasad, M. (2016). Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33, 1095-1106. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.064>

Sakurovs, R., Day, S., Weir, S., & Duffy, G. (2007). Application of a modified Dubinin–Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions. *Energy & fuels*, 21(2), 992-997.

Salamanca, L., Mechawar, N., Murai, K. K., Balling, R., Bouvier, D. S., y Skupin, A. (2019). MIC-MAC: An automated pipeline for high-throughput characterization and classification of three-dimensional microglia morphologies in mouse and human postmortem brain samples. *Glia*, 67(8), 1496-1509. <https://doi.org/10.1002/glia.23623>

Schenk, C. J. (2002). Geologic definition and resource assessment of continuous (unconventional) gas accumulations in the United States.

Sheng, G., Javadpour, F., y Su, Y. (2018). Effect of microscale compressibility on apparent porosity and permeability in shale gas reservoirs. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 120, 56-65.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.12.014>

Sheng, G., Javadpour, F., y Su, Y. (2019). Dynamic porosity and apparent permeability in porous organic matter of shale gas reservoirs. *Fuel*, 251, 341-351.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.044>

Sherwin, J.A. (2011) *Langmuir Monolayers in Thin Film Technology*, Nova Science Publishers, Inc., New York, USA.

Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A., Mouscou, L., Piorotti, R., Rouquerol, J., y Siemieniewska. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Int. UNION PURE Comm. COLLOID Surf. Chem. Incl. Catal. * Report. PHYSISORPTION DATA GAS / SOLID Syst. with Spec. Ref. to Determ. Surf. Area Porosity* 57, 603–619

Sone, H., y Zoback, M. D. (2013). Mechanical properties of shale-gas reservoir rocks — Part 1: Static and dynamic elastic properties and anisotropy. *Geophysics*.
<https://doi.org/10.1190/geo2013-0050.1>

- Song, L., Martin, K., Carr, T. R., y Ghahfarokhi, P. K. (2019). Porosity and storage capacity of Middle Devonian shale: A function of thermal maturity, total organic carbon, and clay content. *Fuel*, 241, 1036-1044. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.106>
- Tang, X., Ripepi, N., Luxbacher, K., & Pitcher, E. (2017). Adsorption models for methane in shales: Review, comparison, and application. *Energy & Fuels*, 31(10), 10787-10801.
- Tang, X., Ripepi, N., Stadie, N. P., y Yu, L. (2017). Thermodynamic analysis of high pressure methane adsorption in Longmaxi shale. *Fuel*, 193, 411-418.
- Tang, Xu, Ripepi, N., Stadie, N. P., Yu, L., y Hall, M. R. (2016). A dual-site Langmuir equation for accurate estimation of high pressure deep shale gas resources. *Fuel*, 185, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.088>
- Tang, Xuan, Zhang, J., Jin, Z., Xiong, J., Lin, L., Yu, Y., y Han, S. (2015). Experimental investigation of thermal maturation on shale reservoir properties from hydrous pyrolysis of Chang 7 shale, Ordos Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 64, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.02.046>
- Thomas, W.J., y Crittenden, B. (1998) *Adsorption Technology y Design*, Elsevier Science y Technology Books, Oxford.

Velanki, S.B. (1995) Adsorption of Binary Gas Mixtures on Wet Fruitland Coal and Compressibility Factor Predictions, Master of Science, Oklahoma State University, USA.

Wang F. P., y Reed, R. M. (2009). Pore Networks and Fluid Flow in Gas Shales. Paper presented at the SPE annual technical conference and exhibition.

Wang, C., Juang, L., Lee, C., Hsu, T., Lee, J., y Chao, H. (2004). Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure y adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of colloid y interface science*, 280(1): 27-35.

Wang, J., Luo, H. Liu, H., Cao, F., Li, Z., y Sepehrnoori, K. (2017). An Integrative Model to Simulate Gas Transport and Production Coupled with Gas Adsorption, Non-Darcy Flow, Surface Diffusion, and Stress-Dependence in Organic-Shale Reservoirs. *SPE Journal*, 22(1), 244-264.

Wu, K., Li, X., Wang, C., Yu, W., y Chen, Z. (2015). Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 54(12), 3225-3236. <https://doi.org/10.1021/ie504030v>

Wu, Y. S., Li, J., Ding, D., Wang, C., y Di, Y. (2014). A Generalized Framework for the Simulation of Gas Production in Unconventional Gas Reservoirs. *SPE Journal*, 19(5).

- Yang, F., Ning, Z., y Liu, H. (2014). Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China. *Fuel*, 115, 378-384. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.040>
- Ye, Z., Chen, D., Pan, Z., Zhang, G., Xia, Y., y Ding, X. (2016). An improved Langmuir model for evaluating methane adsorption capacity in shale under various pressures and temperatures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 658-680. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.070>
- Yu, W., Sepehrnoori, K. y Patzek, T. W. (2014). Evaluation of Gas Adsorption in Marcellus Shale. Paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- Yu, W., y Sepehrnoori, K. (2014). Simulation of Gas Desorption and Geomechanics Effect for Unconventional Gas Reservoirs. *Fuel*, 116, 455 – 464.
- Zendehboudi, S., y Bahadori, A. (2016). *Shale oil and gas handbook: theory, technologies, and challenges*. Gulf Professional Publishing.
- Zhang, T., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., Milliken, K., Lewan, M., y Sun, X. (2013). Effect of Organic Matter Properties, Clay Mineral Type and Thermal Maturity on Gas Adsorption in Organic-Rich Shale Systems. En *SEG Global Meeting Abstracts. Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, 12-14 August 2013 (Vols. 1-0, pp. 1996-2001)*. <https://doi.org/10.1190/urtec2013-205>

- Zhang, T., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., Milliken, K., y Yang, R. (2012). Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry*, 47, 120-131.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.012>
- Zhao, J., Yao, J., Zhang, L., Sui, H., y Zhang, M. (2016). Pore-scale simulation of shale gas production considering the adsorption effect. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 103, 1098-1107.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.026>
- Zhou, L., Li, M., & Zhou, Y. (2000). Measurement and theoretical analysis of the adsorption of supercritical methane on superactivated carbon. *Science in China Series B: Chemistry*, 43(2), 143-153.
- Zhou, S., Ning, Y., Wang, H., Liu, H., y Xue, H. (2018). Investigation of methane adsorption mechanism on Longmaxi shale by combining the micropore filling and monolayer coverage theories. *Advances in Geo-Energy Research*, 2(3), 269-281.
- Zhou, Y., & Zhou, L. (2009). Fundamentals of high pressure adsorption. *Langmuir*, 25(23), 13461-13466.
- Zou, J., y Rezaee, R. (2019). A Prediction Model for Methane Adsorption Capacity in Shale Gas Reservoirs. *Energies*, 12(2), 280.
<https://doi.org/10.3390/en12020280>.