

CUANTIFICACIÓN DEL VOLUMEN DE GAS ORIGINAL EN SITIO
CONSIDERANDO EL GAS ADSORBIDO EN YACIMIENTOS NO
CONVENCIONALES TIPO *GAS-SHALE*

ANGEE MARCELA MORENO HENRÍQUEZ

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

2021

CUANTIFICACIÓN DEL VOLUMEN DE GAS ORIGINAL EN SITIO
CONSIDERANDO EL GAS ADSORBIDO EN YACIMIENTOS NO
CONVENCIONALES TIPO *GAS-SHALE*

ANGEE MARCELA MORENO HENRÍQUEZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERA DE
PETRÓLEOS

Director:

MAIKA KAREN GAMBÚS ORDAZ

Ingeniera de Petróleos, PhD. en Ingeniería de Petróleos.

Codirector

Emmanuel Robles Albarracín

Ingeniero de Petróleos, M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos.

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

2021

DEDICATORIA

*En primer lugar, a Dios quien siempre ha estado a mi lado y mi vida es gracias a
Él.*

*A mi abuela, Juana Henríquez, quien desde el cielo debe estar disfrutando de este
triunfo. Gracias mi seño Titi, por ti soy quien soy.*

*A mi madre, Ella Henríquez, quien ha trabajado desde el día que nací por mí y para
mí. Mami, espero enorgullecerte hoy y siempre.*

*A mi tía/madrina, María Elena Henríquez, quien me ha acompañado durante etapa
de mi vida y me ha enseñado que es posible alcanzar los sueños cuando se es
perseverante.*

*A mi hermana, Luna Sofía, por ser mi motor día a día y la razón por la que quiero
salir adelante. Trabajo siempre para brindarte el mejor ejemplo.*

*A Helder Caraballo, por amarme y acogerme como su propia hija. Gracias por
nunca abandonarnos.*

*A mis amigos y demás familiares que participaron y me brindaron todo su apoyo
durante este proceso.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por brindar una formación integral a estudiantes de todo Colombia, para convertirse en profesionales éticos, capaces de aportar a esta sociedad.

A la Ph.D. Maika Karen Gambús Ordaz, por su acompañamiento, comprensión, educación y confianza durante este proceso.

Al M.Sc. Emmanuel Robles Albarracín, por haber sido una guía indispensable para la finalización de esta investigación al compartir sus conocimientos conmigo.

Al M.Sc. Diego Armando Vargas Silva, por presentarme este reto e impulsarme a dar lo mejor de mí enfrentando mis más grandes miedos.

Al grupo de investigación Estabilidad de Pozo y al semillero de investigación Evaluación de Formaciones, por permitirme ser parte de estas comunidades enfocadas en la investigación, desarrollo e innovación.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	21
1.1. OBJETIVO GENERAL	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. GENERALIDADES.....	22
2.1. YACIMIENTOS TIPO SHALE	22
2.2. TIPOS DE KERÓGENO.....	23
2.3. CONTENIDO TOTAL DE CARBONO ORGÁNICO – TOC	26
2.4. MADUREZ TÉRMICA DEL KERÓGENO.....	26
2.5. PIRÓLISIS ROCK-EVAL.....	26
2.6. REFLECTANCIA A LA VITRINITA.....	28
2.7. FENÓMENO DE SORCIÓN.....	28
3. FENÓMENO DE ADSORCIÓN.....	30
3.1. FISISORCIÓN.....	31
3.2. QUIMISORCIÓN	32
3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	33
4. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	37
4.1. ISOTERMA DE UN PARÁMETRO.....	37
4.1.1. Isoterma de Henry.....	37
4.2. ISOTERMAS DE DOS PARÁMETROS	37
4.2.1. Isoterma de Fowler – Guggenheim	37
4.2.2. Isoterma de Hill – De Boer	39
4.2.3. Isoterma de Freundlich	39
4.2.4. Isoterma de Langmuir	41
4.2.5. Isoterma de Elovich.....	44

4.2.6.	Isoterma de Temkin	45
4.2.7.	Isoterma de Jovanovic	46
4.2.8.	Isoterma de Flory – Huggins	47
4.2.9.	Isoterma de Halsey	48
4.2.10.	Isoterma de Harkins – Jura	49
4.2.11.	Isoterma de Kiselev	49
4.3.	ISOTERMAS DE TRES PARÁMETROS	51
4.3.1.	Isoterma de Hill	51
4.3.2.	Isoterma de Dubinin-Radushkevich	52
4.3.3.	Isoterma de Langmuir	53
4.3.4.	Isoterma de Redlich – Peterson	54
4.3.5.	Isoterma de Sips	56
4.3.6.	Isoterma de Toth	57
4.3.7.	Isoterma de Khan	58
4.3.8.	Isoterma de Radke – Prausnitz	58
4.3.9.	Isoterma de Koble – Corrigan	60
4.4.	ISOTERMAS DE CUATRO PARÁMETROS	61
4.4.1.	Isoterma de Fritz – Schlunder	61
4.4.2.	Isoterma de Baudu	62
4.4.3.	Isoterma de Weber – Van Vliet	63
4.4.4.	Isoterma de Dubinin – Astakhov	63
4.4.5.	Isoterma de Marczewski – Jaroniec	64
4.5.	ISOTERMA DE CINCO PARÁMETROS	65
4.5.1.	Isoterma de Fritz Y Schlunder	65
5.	ESTIMACIÓN DEL CONTENIDO DE GAS CON REGISTROS DE POZOS	68
5.1.	DETECCIÓN DE ZONAS POTENCIALMENTE PRODUCTORAS	69
5.2.	ESTIMACIÓN DEL TOC	70
5.2.1.	$\Delta \log R$ vs TOC	71
5.2.2.	Densidad vs. TOC	73

5.2.3.	Método de espectroscopía natural gamma	76
5.3.	DETERMINACIÓN DEL ESPESOR NETO (h)	77
6.	MÉTODOS DIRECTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE VOLUMEN ADSORBIDO	78
6.1.	MÉTODO MANOMÉTRICO	78
6.1.1.	Aparato volumétrico	80
6.2.	MÉTODO GRAVIMÉTRICO.....	81
6.2.1.	Aparato gravimétrico	84
7.	DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN ORIGINAL EN SITIO A PARTIR DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	86
7.1.	METODOLOGÍA	86
7.1.1.	Estimación de los parámetros	86
7.1.2.	Función Error Relativo Promedio (Average Relative Error Function)	87
7.1.3.	Información experimental	87
7.1.4.	Cálculo del Gas Original en Sitio (GOES).....	90
7.2.	RESULTADOS.....	93
7.2.1.	Posidonia	93
7.2.2.	Sleen.....	99
7.2.3.	Geverik.....	105
7.2.4.	Aalburg.....	110
7.3.	ANALOGÍA FORMACIÓN LA LUNA	117
8.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	121
8.1.	MODELO DE FREUNDLICH.....	121
8.2.	MODELO DE TEMKIN	123
8.3.	MODELO DE LANGMUIR (DOS PARÁMETROS).....	124
8.4.	MODELO DE JOVANOVIC	125
8.5.	MODELO DE DUBININ – RADUSHKEVICH	127
8.6.	MODELO DE LANGMUIR DE TRES PARÁMETROS	129

8.7.	MODELO DE REDLICH – PETERSON	131
8.8.	MODELO DE SIPS	133
8.9.	MODELO DE TOTH.....	135
8.10.	MODELO DE KHAN	137
8.11.	MODELO DE FRITZ – SCHLUNDER (CUATRO PARÁMETROS)	139
8.12.	MODELO DE BAUDU.....	141
8.13.	MODELO DE DUBININ – ASTAKHOV	144
8.14.	MODELO DE MARCZEWSKI – JARONIEC.....	146
8.15.	MODELO DE FRITZ – SCHLUNDER (CINCO PARÁMETROS)	149
9.	CONCLUSIONES	153
10.	RECOMENDACIONES	154
	BIBLIOGRAFÍA.....	155

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de Kerógeno.....	24
Tabla 2. Resumen isotermas de uno y dos parámetros.....	50
Tabla 3. Resumen isotermas de tres parámetros.	61
Tabla 4. Resumen isotermas de cuatro y cinco parámetros.	66
Tabla 5. Información litoestratigráfica de las muestras.	88
Tabla 6. Datos experimentales reportados de la muestra Posidonia.	93
Tabla 7. Tabla resumen modelos de adsorción Posidonia.	96
Tabla 8. Datos de la formación Posidonia requeridos para el cálculo del GOES. .	97
Tabla 9. Resultados cálculo del GOES Posidonia.	98
Tabla 10. Datos experimentales reportados de la muestra Sleen 1.....	99
Tabla 11. Tabla resumen modelos de adsorción Sleen 1.	102
Tabla 12. Datos de la formación Sleen requeridos para el cálculo del GOES.	103
Tabla 13. Resultados cálculo del GOES (Sleen).	104
Tabla 14. Datos experimentales reportados de la muestra Geverik.	105
Tabla 15. Tabla resumen modelos de adsorción (Geverik).	108
Tabla 16. Datos de la formación Geverik requeridos para el cálculo del GOES. .	109
Tabla 17. Resultados cálculo del GOES (Geverik).	109
Tabla 18. Datos experimentales reportados de la muestra Aalburg 1.	110
Tabla 19. Tabla resumen modelos de adsorción (Aalburg).	114
Tabla 20. Datos de la formación Aalburg requeridos para el cálculo del GOES. .	115
Tabla 21. Resultados cálculo del GOES (Aalburg).	116
Tabla 22. Propiedades la formación La Luna.	119
Tabla 23. Resultados cálculo del GOES (Analogía La Luna).	120

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Parametrización modelo de Freundlich.	121
Cuadro 2. Modificaciones al modelo de Freundlich.	121
Cuadro 3. Parametrización modelo de Temkin.	123
Cuadro 4. Modificaciones al modelo de Freundlich.	123
Cuadro 5. Parametrización modelo de Langmuir de dos parámetros.	124
Cuadro 6. Modificaciones al modelo de Langmuir de dos parámetros.	124
Cuadro 7. Parametrización modelo de Jovanovic.	126
Cuadro 8. Modificaciones al modelo de Jovanovic.	126
Cuadro 9. Parametrización modelo de Dubinin – Radushkevich.	127
Cuadro 10. Modificaciones al modelo de Dubinin – Radushkevich.	127
Cuadro 11. Parametrización Modelo de Langmuir de tres parámetros.	129
Cuadro 12. Modificaciones al modelo de Langmuir de tres parámetros.	129
Cuadro 13. Parametrización Modelo de Redlich – Peterson.	131
Cuadro 14. Modificaciones al modelo de Redlich – Peterson.	131
Cuadro 15. Parametrización Modelo de Sips.	133
Cuadro 16. Modificaciones al modelo de Sips.	133
Cuadro 17. Parametrización Modelo de Toth.	135
Cuadro 18. Modificaciones al modelo de Toth.	135
Cuadro 19. Parametrización Modelo de Toth.	137
Cuadro 20. Modificaciones al modelo de Toth.	137
Cuadro 21. Parametrización Modelo de Fritz – Schlunder de cuatro parámetros.	139
Cuadro 22. Modificaciones al modelo de Fritz – Schlunder de cuatro parámetros.	139
Cuadro 23. Parametrización Modelo de Baudu.	141
Cuadro 24. Modificaciones al modelo de Baudu.	142
Cuadro 25. Parametrización Modelo de Dubinin – Astakhov.	144
Cuadro 26. Modificaciones al modelo de Dubinin – Astakhov.	144

Cuadro 27. Parametrización Modelo de Marczewski – Jaroniec..... 146

Cuadro 28. Modificaciones al modelo de Marczewski – Jaroniec..... 147

Cuadro 29. Parametrización Modelo de Fritz – Schlunder de cinco parámetros. 149

Cuadro 30. Modificaciones al modelo de Fritz – Schlunder de cinco parámetros.
..... 149

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas de Hidrocarburos.....	23
Figura 2. Relaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno obtenidas durante un análisis geoquímico.	25
Figura 3. (a) Absorción gas-líquido y (b) adsorción líquido-sólido.	30
Figura 4. Geometría de poros.	34
Figura 5. Ilustración esquemática del potencial de adsorción, en (a) superficie no porosa, plana; (b) mesoporos; (c) microporos.	35
Figura 6. Clasificación de las isotermas de adsorción de vapor propuestas por la IUPAC.....	36
Figura 7. Isotherma de Langmuir para gas metano.	44
Figura 8. Respuestas de registro de algunas regiones, en yacimientos de <i>shale gas</i> con alto nivel de kerógeno maduro.	70
Figura 9. Ajuste de las curvas del registro resistivo y el sónico para la estimación del $\Delta\log R$	72
Figura 10. Relación entre Ro/LOM con $\Delta\log R$ para determinar el TOC.....	73
Figura 11. Densidad vs. TOC.....	75
Figura 12. Principio general del método volumétrico.	79
Figura 13. Diagrama esquemático del aparato volumétrico.....	81
Figura 14. Diagrama esquemático del principio del método gravimétrico.	82
Figura 15. Aparato gravimétrico.....	84
Figura 16. Ubicación de las muestras y principales cuencas sedimentarias en Los Países Bajos.	89
Figura 17. Comparación entre la metodología antigua y la nueva.	92
Figura 18. (A) Isotherma de Freundlich (Posidonia). (B) Isotherma de Temkin (Posidonia). (C) Isotherma de Langmuir dos parámetros (Posidonia). (D) Isotherma de Jovanovic (Posidonia).	94

Figura 19. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Posidonia). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Posidonia). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Posidonia). (D) Isoterma de Sips (Posidonia).....	95
Figura 20. (A) Isoterma de Toth (Posidonia). Isoterma de Khan (Posidonia). Isoterma de Fritz–Schlunder cuatro parámetros (Posidonia). Isoterma de Baudu (Posidonia).	95
Figura 21. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Posidonia). (B) Isoterma de Marczewski – Jaroniec (Posidonia). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Posidonia).....	96
Figura 22. (A) Isoterma de Freundlich (Sleen 1). (B) Isoterma de Temkin (Sleen 1). (C) Isoterma de Langmuir dos parámetros (Sleen 1). (D) Isoterma de Jovanovic (Sleen 1).	100
Figura 23. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Sleen 1). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Sleen 1). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Sleen 1). (D) Isoterma de Sips (Sleen 1).....	101
Figura 24. (A) Isoterma de Toth (Sleen 1). (B) Isoterma de Khan (Sleen 1). (C) Isoterma de Fritz–Schlunder cuatro parámetros (Sleen 1). (D) Isoterma de Baudu (Sleen 1).	101
Figura 25. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Sleen 1). (B) Isoterma de Marczewski–Jaroniec (Sleen 1). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Sleen 1).	102
Figura 26. (A) Isoterma de Freundlich (Geverik). (B) Isoterma de Temkin (Geverik). (C) Isoterma de Langmuir dos parámetros (Geverik). (D) Isoterma de Jovanovic (Geverik).	106
Figura 27. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Geverik). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Geverik). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Geverik). (D) Isoterma de Sips (Geverik).	106
Figura 28. (A) Isoterma de Toth (Geverik). (B) Isoterma de Khan (Geverik). (C) Isoterma de Fritz–Schlunder cuatro parámetros (Geverik). (D) Isoterma de Baudu (Geverik).	107

Figura 29. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Geverik). (B) Isoterma de Marczewski–Jaroniec (Geverik). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Geverik).	107
Figura 30. (A) Isoterma de Freundlich (Aalborg). (B) Isoterma de Temkin (Aalborg). (C) Isoterma de Langmuir dos parámetros (Aalborg). (D) Isoterma de Jovanovic (Aalborg).	112
Figura 31. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Aalborg). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Aalborg). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Aalborg). (D) Isoterma de Sips (Aalborg).	113
Figura 32. (A) Isoterma de Toth (Aalborg). (B) Isoterma de Khan (Aalborg). (C) Isoterma de Fritz–Schlunder cuatro parámetros (Aalborg). (D) Isoterma de Baudu (Aalborg).	113
Figura 33. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Aalborg). (B) Isoterma de Marczewski–Jaroniec (Aalborg). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Aalborg).	114
Figura 34. Cuencas sedimentarias con potencial de <i>shale gas</i> y <i>shale oil</i> en el norte de Sudamérica.	118
Figura 35. Análisis de sensibilidad modelo de Freundlich.	122
Figura 36. Análisis de sensibilidad modelo de Temkin.	123
Figura 37. Análisis de sensibilidad modelo de Langmuir (dos parámetros).	125
Figura 38. Análisis de sensibilidad modelo de Jovanovic.	126
Figura 39. Análisis de sensibilidad modelo de Dubinin – Radushkevich.	128
Figura 40. Análisis de sensibilidad modelo de Langmuir (tres parámetros).	130
Figura 41. Análisis de sensibilidad modelo de Redlich – Peterson.	132
Figura 42. Análisis de sensibilidad modelo de Sips.	134
Figura 43. Análisis de sensibilidad modelo de Toth.	136
Figura 44. Análisis de sensibilidad modelo de Khan.	138
Figura 45. Análisis de sensibilidad modelo de Fritz – Schlunder (cuatro parámetros).	140
Figura 46. Análisis de sensibilidad modelo Baudu.	143

Figura 47. Análisis de sensibilidad modelo de Dubinin - Astakhov.	145
Figura 48. Análisis de sensibilidad modelo de Marczewski - Jaroniec.....	148
Figura 49. Análisis de sensibilidad modelo de Fritz - Schlunder (cinco parámetros).	150

RESUMEN

TÍTULO: CUANTIFICACIÓN DEL VOLUMEN DE GAS ORIGINAL EN SITIO CONSIDERANDO EL GAS ADSORBIDO EN YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES TIPO *GAS-SHALE**.

AUTOR: ANGEE MARCELA MORENO HENRÍQUEZ**.

PALABRAS CLAVE: SHALE, GAS, ADSORCIÓN, ISOTERMA.

DESCRIPCIÓN:

El gas puede estar presente en la roca ya sea como gas libre en el medio poroso, gas libre en las fracturas naturales o el gas que se encuentra adsorbido, y que este último puede llegar a representar hasta el 85% del volumen total presente. Se han generado cuestionamientos sobre si todos los parámetros necesarios se están teniendo en cuenta a la hora de cuantificar el volumen de gas original en sitio, evitando así, una posible equivocada estimación de este.

El objetivo de esta investigación fue estudiar los principales métodos, tanto directos (el método volumétrico y el método gravimétrico), como indirectos (modelos de isotermas de adsorción y el uso de registros de pozos) empleados para la cuantificación de gas adsorbido por la roca. De esta manera, se aplicaron los modelos de adsorción en cuatro formaciones diferentes ubicadas en países bajos y se compararon con los datos experimentales, con el fin de determinar cuáles modelos presentaban menor desviación. Seleccionando la formación más cercana a las características de la formación La Luna en Colombia, se realizó una analogía con el fin de estimar las posibles reservas de esta formación.

Los resultados demostraron que los modelos con mayor número de parámetros involucrados presentaban mejor ajuste con los datos de laboratorio, sin embargo, modelos como el de Langmuir de tres parámetros (2009) o el de Jovanovic (1969) se acercaron mucho a la realidad.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Maika Karen Gambús Ordaz, Ingeniera de Petróleos. Codirector: M.Sc. Emmanuel Robles Albarracín, Ingeniero de Petróleos.

ABSTRACT

TITLE: QUANTIFICATION OF THE VOLUME OF ORIGINAL GAS IN SITU CONSIDERING THE ADSORBED GAS IN UNCONVENTIONAL GAS-SHALE RESERVOIRS*.

AUTHOR: ANGEE MARCELA MORENO HENRÍQUEZ**.

KEY WORDS: SHALE, GAS, ADSORPTION, ISOTHERM.

DESCRIPTION:

Considering that the gas can be present in the rock either as free gas in the porous medium, free gas in natural fractures or the gas that is adsorbed, and that the latter can represent up to 85% of the total volume present, questions are raised about whether all the necessary parameters are being considered when quantifying the original gas volume on site, thus avoiding a possible over-estimation of it.

The objective of this research was to study the main methods, both direct (the volumetric method and the manometric method and the gravimetric method), and indirect (adsorption isotherm models and the use of well logs information) used for the quantification of the gas absorbed by the rock. In order to achieve this objective, the adsorption models were applied in four different formations located in the Netherlands and compared with the experimental data, to determine which models had the lowest average relative error. By selecting the formation closest to the characteristics of La Luna formation in Colombia, an analogy was made to estimate the possible original gas in place for this formation.

The results showed that the models with a greater number of parameters involved presented a better fit with the laboratory data, however, models such as Langmuir's three-parameter model (2009) or Jovanovic's (1969) were very close to reality.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: PhD. Maika Karen Gambús Ordaz, Petroleum Engineer. Co-director: M.Sc. Emmanuel Robles Albarracín, Petroleum Engineer.

INTRODUCCIÓN

La industria de hidrocarburos en Colombia se encuentra actualmente en una carrera por intentar incrementar las reservas. A través del reporte “*Statistical Review of World Energy*” publicado por BP en junio de 2018, se presentan que las reservas probadas en el país están alrededor de 1,7 millones de barriles de petróleo y 3,9 trillones de pies cúbicos de gas, equivalentes a una vida media alrededor de 6,3 y 11,1 años respectivamente. Todo esto representa, entonces, la necesidad de buscar alternativas y el enfoque está, en su mayoría, en la explotación de yacimientos no convencionales.

Los mencionados anteriormente son conocidos por su baja porosidad y permeabilidad, así mismo como por los retos que representa su producción, la cual incluye estimulación a través de fracturamiento hidráulico masivo y la presencia de pozos horizontales con el fin mejorarla, sin embargo, han venido siendo explotados a nivel mundial aumentando considerablemente la producción en los países en los cuales se extraen. El shale gas ha tomado fuerza en regiones como América del Norte representando gran parte de su producción de gas hoy en día. En estos yacimientos no convencionales, los volúmenes de gas en sitio se estiman mediante el uso de una combinación de análisis geoquímico y técnicas de interpretación de registros. Teniendo en cuenta variables como el TOC, el contenido total de gas adsorbido, la madurez del kerógeno, las isotermas de adsorción, entre otras cosas, las cuales pueden ser medidas el laboratorio.

Consideran que el gas puede estar presente en la roca ya sea como gas libre en el medio poroso, gas libre en las fracturas naturales o el gas que se encuentra adsorbido, y que este último puede llegar a representar hasta el 85% del volumen total presente, se generan cuestionamientos sobre si se están teniendo en cuenta todos los parámetros necesarios a la hora de cuantificar el volumen de gas original en sitio, configurando así una sobre estimación del mismo. Una propiedad característica de los shales es su baja porosidad debido a que su volumen poroso está en su mayoría conformado por microporos y mesoporos, los cuales son

condiciones perfectas para la acumulación de gas adsorbido, como resultado, los shales cuentan con cantidades significativas de este.

En el pasado se establecieron diferentes métodos para la estimación del gas adsorbido presente en la roca, ya sea de forma directa o indirecta respectivamente, basados en su mayoría en el uso de isothermas y el conocido método volumétrico. Este trabajo de investigación tiene como finalidad, estudiar estos métodos a fondo, para, de esa manera, lograr estimar de la forma más acertada posible el volumen original en sitio en este tipo de yacimientos, y finalmente evaluar los resultados obtenidos y la influencia de cada variable presente mediante un análisis de sensibilidad.

En el capítulo dos de este trabajo de investigación se abordan las generalidades asociadas a los yacimientos no convencionales, específicamente, los conceptos y definiciones básicas de las características y fenómenos presentes en un yacimiento tipo *Gas-shale*.

Continuando, en el capítulo tres, se profundiza a detalle en el fenómeno de adsorción, sus tipos, y su importancia en los yacimientos anteriormente mencionados. De la misma manera, se presenta de forma general las isothermas de adsorción, su uso y relevancia.

Posteriormente, en el capítulo cuatro se presentan a detalle diferentes modelos de isothermas de adsorción clasificadas según el número de parámetros involucrados en sus ecuaciones.

Siguiendo con los métodos indirectos, el capítulo cinco corresponde a un estudio de la estimación del contenido de gas adsorbido mediante el uso de registros de pozo, tales como, de resistividad, densidad, sísmico, neutrónico, SP y *gamma ray*, cuyos objetivos son la detección de zonas potencialmente productoras, la estimación del TOC y la determinación del espesor neto y las propiedades de la roca.

Los métodos directos para la obtención de isothermas de adsorción de gas más conocidos son abordados en el capítulo seis, los cuales corresponden al método volumétrico y el método gravimétrico, estudiando el fenómeno físico detrás de cada uno y los respectivos aparatos.

El capítulo siete corresponde a la aplicación de los modelos estudiados en el capítulo cuatro en cuatro diferentes formaciones de Países bajos, así mismo, presenta una analogía con la formación La Luna y el respectivo análisis de los resultados.

Finalmente, el capítulo ocho es el análisis de sensibilidad de las variables involucradas en los modelos anteriormente presentados, con el fin de determinar la influencia de cada una de estas sobre las curvas.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Cuantificar el volumen de gas original en sitio en yacimientos no convencionales tipo *gas-shale* considerando el gas que se encuentra adsorbido en la roca.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el fenómeno de adsorción y su influencia en yacimientos tipo *gas-shale*.
- Analizar los diferentes métodos que se emplean para la cuantificación del gas adsorbido en yacimientos no convencionales tipo *gas-shale*.
- Cuantificar la cantidad de gas adsorbido en los yacimientos no convencionales tipo *gas-shale* mediante el uso de métodos indirectos con el fin de obtener el volumen original en sitio.
- Realizar un análisis de sensibilidad para determinar el impacto de las variables sobre la estimación del recurso in situ.

2. GENERALIDADES

2.1. YACIMIENTOS TIPO SHALE

Los yacimientos tipo shale consisten en rocas sedimentarias de grano fino en su mayoría caracterizadas por la presencia de minerales arcillosos, fragmentos delgados de cuarzo y un contenido orgánico total (TOC) alrededor del 5%¹. Este tipo de rocas poseen una estructura laminar y físil. El término *shale* también se emplea para describir rocas detríticas de grano muy fino compuestas por limos y arcillas. Su principal característica es que cuentan con bajas porosidades y muy bajas permeabilidades.

En el ámbito petrofísico, los shales han sido utilizados generalmente para distinguir componentes clásticos medianos a gruesos como arenas y conglomerados de facies más finas como limolitas y arcillas, que a menudo forman la matriz de las rocas, independientemente de su textura. Las lutitas que forman láminas delgadas e interstratificadas con areniscas también son consideradas shales, de la misma forma, aquellas que están presentes en los nódulos que forman parte de la matriz de la roca. y los shales dentro del espacio poroso intersticial².

Estos yacimientos se comportan como roca fuente, roca almacén y roca sello al mismo tiempo como se aprecia en la Figura 1, razón por la cual, el hidrocarburo generado en un yacimiento tipo *shale*, puede ser líquido o gaseoso, derivando los términos de *shale-oil* y *shale-gas*, no migra, sino que permanece almacenado en microporos y/o fracturas naturales de la misma roca. Debido a la baja permeabilidad

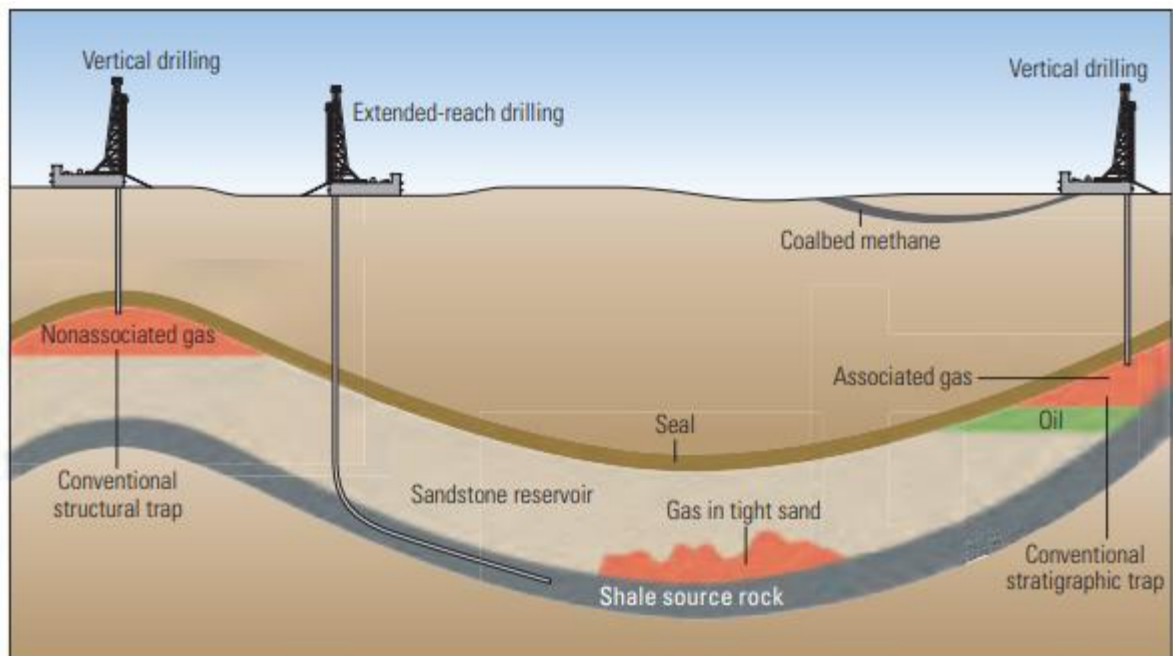
¹ McCARTHY, Kevin, et al. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. [Base de datos en línea]. 2011. Oilfield Review. Vol. 23, no. 2, p. 32. (Recuperado 15 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/>

² GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 4. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

de la matriz, (0,1 – 10 microdarcys), se necesita una red de fracturas naturales o artificiales muy extensas³.

La diferencia entre *shale-oil* y *shale-gas* está dada gracias a propiedades como la madurez térmica y el tipo de kerógeno generado. Con respecto al ambiente geológico, Los sedimentos que conforman los yacimientos de *shale-gas* generalmente tienen orígenes marinos o lacustres.

Figura 1. Sistemas de Hidrocarburos.



Tomado de: McARTHUR, K., *et al.* Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. [Base de datos en línea]. 2011. Oilfield Review. Vol. 23, no. 2, p. 32. (Recuperado 15 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/>.

2.2. TIPOS DE KERÓGENO

Los yacimientos tipo *gas-shale* pueden generar y almacenar hidrocarburos, ya que contienen kerógeno. El kerógeno es una mezcla de compuestos orgánicos que forman la materia orgánica de algunas rocas sedimentarias y es insoluble en solventes orgánicos normales dado al peso molecular masivo de sus compuestos

³ *Ibíd.*, p. 33.

complejos. Los elementos solubles son conocidos como bitumen. Cuando se someten a calor intenso, algunos tipos de kerógeno liberan petróleo crudo o gas natural, juntos conocidos como combustibles fósiles⁴.

Con el fin de establecer el tipo de kerógeno presente en la roca así mismo como su potencial de generación de hidrocarburos, se requiere un análisis de laboratorio de las muestras de formación presentes; este proceso se centra en los métodos de combustión, pirólisis, degradación química, fluorescencia espectral o petrografía. La tabla 1 representa una breve descripción de los tipos de kerógeno.

Tabla 1. Tipos de Kerógeno.

Tipo de Kerógeno	Material Fuente	Ambiente de Depositación
I	En su mayoría algas	Entorno lacustre
II	En su mayoría plancton con algunas contribuciones de algas.	Entorno marino
III	En su mayoría plantas superiores.	Entorno terrestre
IV	Material oxidado y transformado por erosión.	Entornos variados

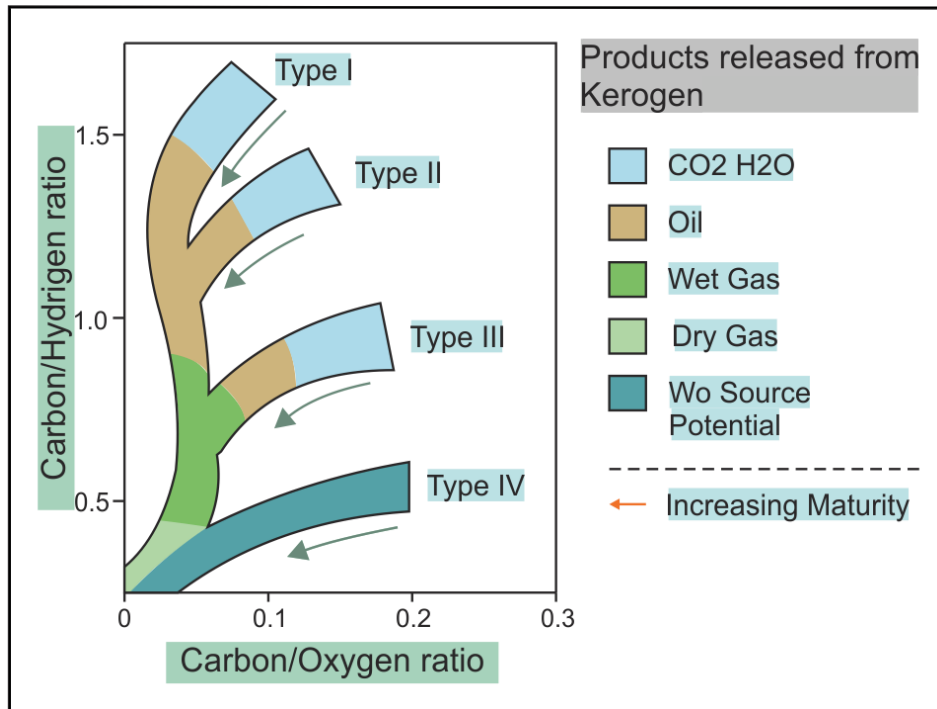
Tomado y modificado de: McCARTHY, K., *et al.* Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. [Base de datos en línea]. 2011. Oilfield Review. Vol. 23, no. 2, p. 35. (Recuperado 15 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/>.

El kerógeno tipo I es generado principalmente en ambientes lacustres y, en algunos casos, ambientes marinos. Se deriva de las algas, plancton y demás materia que ha sido modificada por bacterias y microorganismos. Es rico en hidrógeno y pobre en oxígeno, es propenso a la generación de crudo, sin embargo, es capaz de producir gas dependiendo de su etapa de evolución térmica⁵.

⁴ GLORIOSO, J. C., Op. cit., p. 4.

⁵ McCARTHY, K., Op. cit., p. 35.

Figura 2. Relaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno obtenidas durante un análisis geoquímico.



Tomado y modificado de: GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 4. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

El kerógeno tipo II es comúnmente generado en ambientes moderadamente profundos. Es derivado en su mayoría por residuos de plancton que han sido transformados o modificados por la presencia de bacterias. Este tipo de kerógeno es rico en hidrógeno y pobre en carbono. Puede generar aceite o gas con el debido calentamiento y maduración.

El kerógeno tipo III se deriva principalmente de plantas superiores depositadas en ambientes marinos poco profundos o ambientes terrestres, caracterizadas por su bajo contenido de hidrógeno y alto contenido de oxígeno comparado con los tipos I y II. Tiende a generar gas seco.

El kerógeno tipo IV es derivado de la materia orgánica residual encontrada en sedimentos más antiguos que han sido modificados después de la erosión.

2.3. CONTENIDO TOTAL DE CARBONO ORGÁNICO – TOC

Con el fin de establecer el potencial de generación de una roca, es necesario conocer su contenido de kerógeno. El carbono total (TOC) en una roca representa la concentración de material orgánico en la misma; es el remanente de la vida orgánica conserva en rocas sedimentarias que han sido sometidas a degradación química y bacteriana que posteriormente han sido modificadas por la presión y temperatura a lo largo del tiempo⁶. Un valor alto de TOC indica que la roca posee gran cantidad de kerógeno y aumenta su probabilidad de generar hidrocarburos. Para obtener el valor de TOC en yacimientos tipo *gas-shale*, es necesario tener en cuenta el fenómeno de adsorción que ocurre en este tipo de rocas.

2.4. MADUREZ TÉRMICA DEL KERÓGENO

Inicialmente, durante el proceso conocido como diagénesis, la materia orgánica se convierte en kerógeno. Posterior a esto, el kerógeno entra en la ventana de generación de hidrocarburo, dependiendo del tipo de kerógeno, proceso llamado catagénesis. Esto ocurre en durante el enterramiento y maduración. A mayor enterramiento, empieza el proceso de metagénesis con la generación de gas seco⁷. El proceso de maduración gradualmente disminuye el contenido de kerógeno en las rocas, pero esto, sólo produce cambios en el TOC cuando ocurre la expulsión.

2.5. PIRÓLISIS ROCK-EVAL

El método de pirólisis Rock-Eval permite identificar el tipo de materia orgánica, así mismo como su madurez, con el objetivo de detectar las potenciales zonas de

⁶ *Ibíd.*, p. 5.

⁷ ALEXANDER, T, *et al.* Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 43. Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

interés⁸. Esta técnica se define como un sistema de pirólisis FID/TCD en el que los productos son separados y enviados, por una parte, al detector de ionización de llama (FID) y por otra, al detector de conductividad térmica (TCD)⁹.

La pirólisis Rock-Eval consiste en un calentamiento de temperatura programada (en un horno de pirólisis) en una atmósfera inerte (helio) de una pequeña muestra (alrededor de 100 mg) para determinar cuantitativa y selectivamente los hidrocarburos libres contenidos en la muestra y los compuestos que contienen hidrocarburos y oxígeno que se volatizan durante el craqueo de la materia orgánica inextraíble en la muestra (kerógeno)¹⁰.

El horno de pirólisis es mantenido isotérmicamente a 300°C por 3 minutos, los hidrocarburos son volatizados y medidos como el pico S₁ (detectado por FID). Posteriormente, la temperatura es elevada a 550°C a una tasa de 25°C/min. Esta es la fase de volatización de los componentes más pesados (>C₄₀), así mismo como el craqueo de la materia orgánica no volátil. Los hidrocarburos liberados de este craqueo termal son medidos como el pico S₂ (detectado por FID). La temperatura a la cual S₂ alcanza su máximo depende de la naturaleza y madurez del kerógeno y es llamada T_{max}. El CO₂ emitido por el craqueo del kerógeno está atrapado en el rango de 300°-390°C. La trampa es calentada, y el CO₂ es liberado y detectado por TCD durante el enfriamiento del horno (pico S₃).

- S₁ es la cantidad de hidrocarburos libres (gas y aceite) en la muestra en miligramos de hidrocarburo por gramo de roca. Si S₁>1 mg/g puede ser

⁸ PETERS, K. E. Rock-eval pyrolysis. *Geochemistry*. [Base de datos en línea]. *Encyclopedia of Earth Science*, Springer, Dordrecht. 1998. (Recuperado en 14 de febrero 2019). DOI: <https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8>

⁹ DORRONSORO, C., GONZALEZ, A. Aplicación de los métodos de pirólisis Rock-Eval y Fischer al estudio de la materia orgánica contenida en rocas sedimentarias de Guipúzcoa y Vizcaya. [Base de datos en línea]. 1987. *Estudios geológicos*. Vol. 43, no. 3-4, p. 197-207. (Recuperado 15 de febrero de 2019). Disponible en: <http://estudiosgeol.revistas.csic.es/index.php/estudiosgeol/article/view/589>

¹⁰ TISSOT, B. P., WELTE, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. Segunda edición. ISBN: 978-3-642-87813-8.

traducirse como presencia de aceite. S_1 normalmente aumenta con la profundidad. Este valor puede ser alterado por los fluidos de perforación.

- S_2 es la cantidad de hidrocarburos generados a través del craqueo térmico de materia orgánica no volátil. S_2 indica la cantidad de hidrocarburos que la roca tiene el potencial de generar si continúa el entierro y la maduración. Este parámetro suele disminuir con profundidades de enterramiento menores a 1km.
- S_3 es la cantidad de CO_2 , en miligramos de CO_2 por gramo de roca, producidos durante la pirólisis del kerógeno. S_3 indica la cantidad de oxígeno en el kerógeno y es utilizado para calcular el índice de oxígeno. Se debe sospechar que la muestra está contaminada si se obtienen valores anormalmente altos de S_3 ¹¹.

2.6. REFLECTANCIA A LA VITRINITA

La reflectancia a la vitrinita es clave para la estimación del nivel de maduración térmica a la que ha sido expuesta la materia orgánica y puede ser medida en laboratorio. La vitrinita se deriva de la alteración térmica del lignito y la celulosa de las plantas, se encuentra como partículas dispersas en las rocas fuente de hidrocarburos. Al aumentar la presión y la temperatura en la de red de la vitrinita se logran reacciones químicas irreversibles que incrementan la reflectancia¹².

2.7. FENÓMENO DE SORCIÓN

La sorción se define como todos los procesos químicos y físicos por los que una sustancia queda unida a otra. Se puede clasificar en diferentes tipos, los principales

¹¹ OCEAN DRILLING PROGRAM. [Sitio Web]. Rock-Eval Pyrolysis. (Recuperado en 15 de febrero de 2019). Disponible en: http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_11.htm

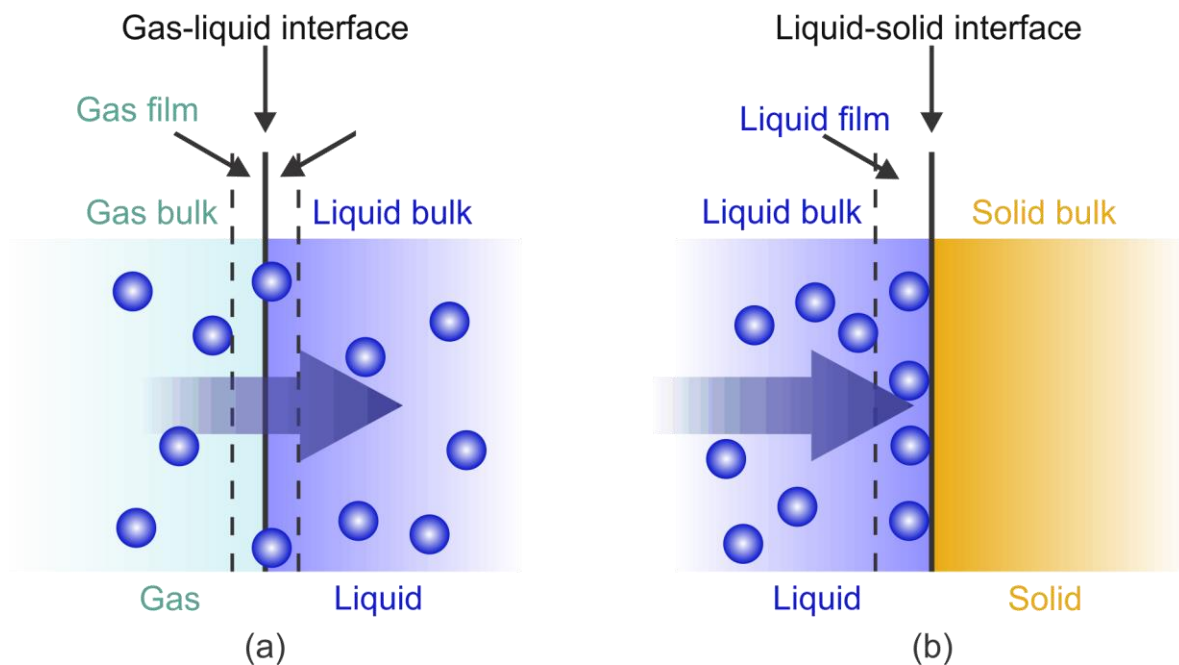
¹² MUKHOPADHYAY, P. K. Petrographic and Molecular Characterization and Its Applications to Basin Modeling. En: Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter. Canada, American Chemical Society, 1994. p.1.

son: Absorción y Adsorción. En la absorción existe transferencia de masa y volumen, mientras que en la Adsorción las dos fases permanecen separadas, es decir, se trata de un fenómeno superficial.

3. FENÓMENO DE ADSORCIÓN

La adsorción se puede definir como el fenómeno de sorción en el que un material (adsorbato) viaja desde una fase gaseosa o líquida y forma una capa mono molecular superficial sobre una fase sólida (adsorbente)¹³. No existe transferencia de masa entre las fases, sino que el adsorbato crea una capa superficial sobre el adsorbente. En la Figura 2 se muestra gráficamente la diferencia entre adsorción y absorción, las esferas azules son las moléculas de soluto.

Figura 3. (a) Absorción gas-líquido y (b) adsorción líquido-sólido.



Tomado y modificado de: QUORA, et al. What is the difference between adsorption and absorption?. [En línea] 2016. (Recuperado en 10 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-adsorption-and-absorption>.

¹³ CRAWFORD, C. B., QUINN, B. The interactions of microplastics and chemical pollutants. [Base de datos en línea]. 2017. Microplastic Pollutants, 131-157. (Recuperado en 10 febrero 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/>

En la industria de los hidrocarburos es definida como el proceso exotérmico en el que las moléculas o átomos de un gas quedan adheridos a la superficie de una roca debido al desequilibrio en la energía superficial¹⁴.

El gas mencionado puede desorberse de la superficie, especialmente si las condiciones involucran presiones muy bajas o temperaturas muy altas. Este proceso es conocido como desorción. Tanto el proceso de adsorción como el de desorción son reversibles debido a las débiles fuerzas de atracción de Van Der Waals que se producen entre las moléculas de gas y la superficie de la roca.

Según Zhang¹⁵ el fenómeno de adsorción está dada por una adsorción física (fisorción), en la cual se ven involucradas las fuerzas de interacción de Van der Waals, estas fuerzas de fisorción son responsables de la desviación del comportamiento de gas ideal, y una adsorción química (quimisorción), en la cual las moléculas adsorbidas se encuentran atadas mediante enlaces químico, y a su vez responsable de la formación de compuestos químicos.

3.1. FISORCIÓN

La fisorción presenta características que lo hacen más adecuado para las determinaciones de área de superficie, según se indica a continuación:

1. La adsorción física está acompañada por bajas temperaturas de adsorción sin que se produzcan cambios estructurales violentos o perturbadores en la superficie durante la medición de la adsorción.
2. A diferencia de la quimisorción, la adsorción física puede llevar a la cobertura de la superficie por más de una capa de adsorbato.

¹⁴ SENAM FIANU, John. Modelling and Simulation of Gas adsorption in Shale Gas Reservoirs. [En línea]. Tesis de Doctorado en Filosofía, Portsmouth. Universidad de Portsmouth, 2019. p. 4.

¹⁵ ZHANG, Tongwei, *et al.* Effect of Organic Matter Properties, Clay Mineral Type and Thermal Maturity on Gas Adsorption in Organic-Rich Shale Systems. [Base de datos en línea]. Agosto 12-14 de 2013. Unconventional Resources Conference, Denver. Society of Petroleum Engineers. SPE 168862, p. 1-6. Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

3. Los adsorbentes pueden rellenar completamente los poros para medir el volumen de los poros. Tales fenómenos de condensación de poros pueden usarse también para calcular el tamaño de poro y su distribución.
4. El equilibrio de adsorción física se logra rápidamente ya que no se requiere energía de activación, como ocurre generalmente en la quimisorción. Una excepción aquí es la adsorción en pequeños poros donde la difusión puede limitar la tasa de adsorción.
5. La adsorción física es completamente reversible, lo que permite estudiar los procesos de adsorción y desorción.
6. Las moléculas adsorbidas físicamente no están restringidas a sitios específicos y son libres de cubrir toda la superficie. Por esta razón, se pueden calcular las áreas de superficie en lugar del número de sitios¹⁶.

Este tipo de adsorción normalmente tiene una entalpía baja de 25-45 KJ / mol, lo que significa que el adsorbato tiene una energía cinética baja y el proceso puede ocurrir a baja temperatura¹⁷.

3.2. QUIMISORCIÓN

La adsorción irreversible o la quimisorción ocurre cuando existe una atracción química entre el adsorbente y el adsorbato, lo que resulta en un fuerte enlace químico entre las moléculas. A diferencia de la fisorción, es un proceso que ocurre en una sola capa entre dos fases, indicando una adsorción más fuerte en términos

¹⁶ LOWELL, S. *et al.*, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. New York: Springer Science and Business Media, 2010. p. 6. ISBN-13: 978-9048166336.

¹⁷ SING, K.S. *et al.*, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special reference to the determination of surface area and porosity. [Base de datos en línea]. 1985. Pure and Applied Chemistry, 54(11), 2201-2218. (Recuperado en 14 de marzo de 2019). Disponible en: <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.

de fuerzas de atracción. Puede ocurrir a altas temperaturas y requiere una energía de activación para empezar el proceso de adsorción¹⁸.

Se caracteriza principalmente por grandes potenciales de interacción, que conducen a altos niveles de adsorción que a menudo se aproximan al valor de los enlaces químicos. Este hecho, junto con otras mediciones espectroscópicas, de resonancia de espín de electrones y de susceptibilidad magnética, confirma que la quimisorción implica una verdadera unión química del gas o vapor con la superficie. Debido a que la quimisorción ocurre a través de enlaces químicos, a menudo se encuentra que ocurre a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son curvas empleadas con el fin de describir el comportamiento de la adsorción-desorción el gas, así mismo, expresa la variación en la cantidad de gas adsorbido por el adsorbente con los cambios de presión a temperatura constante, y consiste en la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio.¹⁹

La forma de las isotermas de adsorción de los fluidos puros en superficies planas y materiales porosos depende de la interacción entre la fuerza de la pared del fluido y las interacciones fluido-fluido, así mismo, de los efectos del espacio poroso y la estabilidad termodinámica de los fluidos confinados en el mismo. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada propuso clasificar los poros según el ancho del poro interno, definido como el diámetro en caso de ser un poro cilíndrico

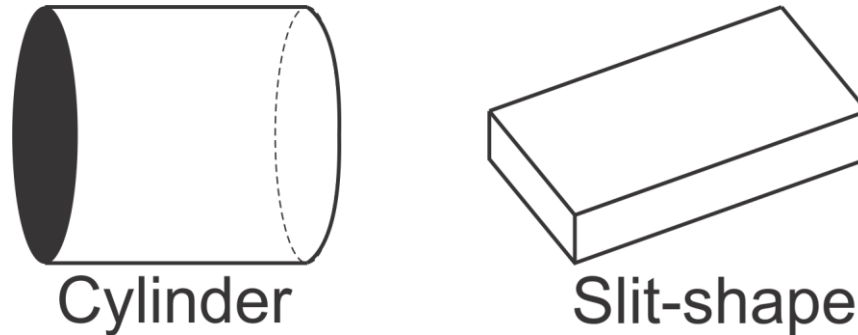
¹⁸ HO, Y.S., MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. [Base de datos en línea]. Noviembre 1998. Institution of Chemical Engineers. Trans IChemE, 3(B), 332-340. (Recuperado en 14 de marzo de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

¹⁹ ROUQUEROL, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2014. Marseilles: Academic Press, 1(2). p.1-626.

o como la distancia entre las paredes opuestas en caso de ser un poro de hendidura (*slit*), como se aprecia en la Figura 4. De esta forma:

- Microporo: ancho de poro interno inferior a 2 nm.
- Mesoporo: ancho de poro interno entre 2 y 50 nm.
- Macroporo: ancho de poro interno superior a 50 nm²⁰.

Figura 4. Geometría de poros.



Tomado y modificado de: ZDRAVKOV B.D. et al. Pore Classification in the Characterization of Porous Materials: A perspective. [Base de datos en línea]. 2007. Central European Journal of Chemistry. 5(2), p. 385-395.

Los *shales* están compuestos en su mayoría por microporos y mesoporos, los cuales, son condiciones perfectas para la acumulación de gas adsorbido, dando como resultado una roca que consta con cantidades significativas de este²¹.

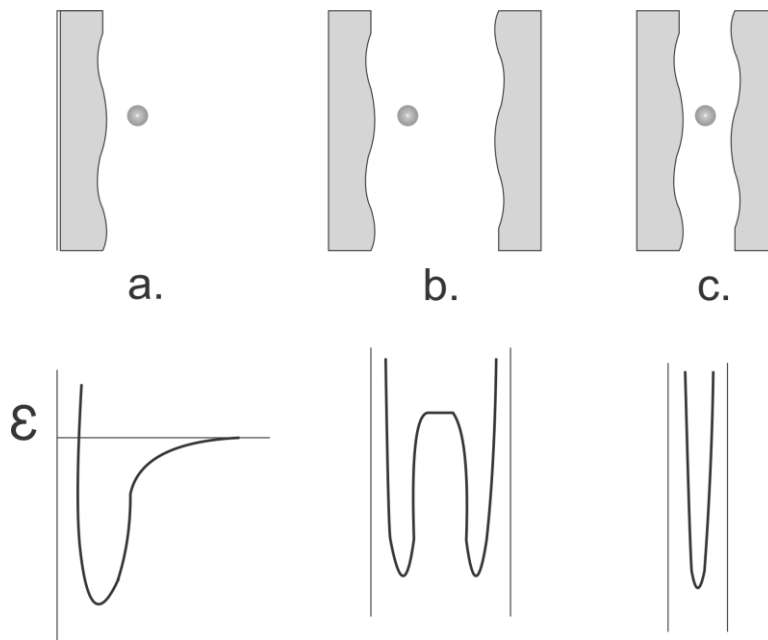
Varios autores describen como el comportamiento de sorción en macroporos es diferente al de los mesoporos y microporos, ya que los macroporos son tan amplios que pueden llegar a ser considerados superficies casi planas (mostrado en la Figura 5), mientras que el comportamiento de los microporos está dominado en su mayoría por las interacciones entre las moléculas del fluido y las paredes de los poros; de

²⁰ ZDRAVKOV B.D. et al. Pore Classification in the Characterization of Porous Materials: A perspective. [Base de datos en línea]. 2007. Central European Journal of Chemistry. 5(2), p. 385-395. (Recuperado en 20 de febrero de 2019).

²¹ YU, W., SEPEHRNOORI, K., & PATZEK, T. W. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale With Langmuir and BET Isotherms. [Base de datos en línea]. Abril 1 de 2016. SPE Journal, 21(2), 589-600. (Recuperado en 20 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

hecho, los potenciales de adsorción de las paredes de poros opuestos se superponen, esto hace entonces que los fenómenos adsorción en microporos sea diferente de los que ocurren en los mesoporos. Como se aprecia en la Figura 5b, el potencial de poros en los mesoporos no es dominante en el núcleo de los poros, por lo tanto, el comportamiento de adsorción en los últimos no depende solo de la atracción de la pared del fluido, sino también de las interacciones atractivas entre las moléculas del fluido, que pueden conducir a la aparición de condensación capilar²².

Figura 5. Ilustración esquemática del potencial de adsorción, en (a) superficie no porosa, plana; (b) mesoporos; (c) microporos.

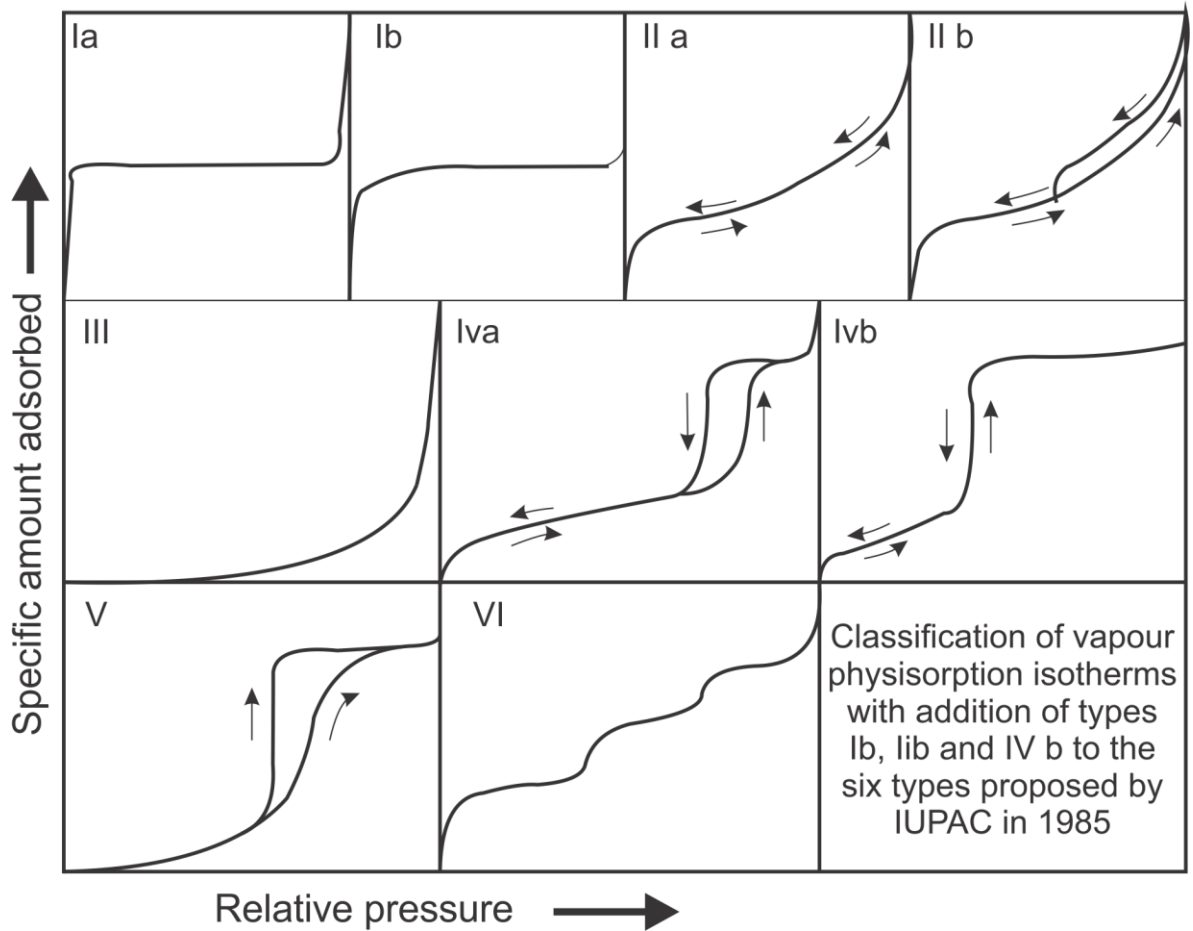


Tomado y modificado de: LOWELL, S. *et al.*, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. New York: Springer Science and Business Media, 2010. p. 8. ISBN-13: 978-9048166336.

La IUPAC ha propuesto una clasificación de las isothermas de adsorción tal como se muestra en la Figura 5.

²² LOWELL, S. *et al.*, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. New York: Springer Science and Business Media, 2010. p. 8. ISBN-13: 978-9048166336.

Figura 6. Clasificación de las isothermas de adsorción de vapor propuestas por la IUPAC.



Tomado y modificado de: ROUQUEROL, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2014. Marseilles: Academic Press, 1(2). p.1-626.

4. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

4.1. ISOTERMA DE UN PARÁMETRO

4.1.1. Isoterma de Henry

El modelo de Henry corresponde a la isoterma de adsorción más simple bajo el principio de que la cantidad de superficie adsorbida es proporcional a la presión parcial del gas adsorbente²³.

El límite termodinámico de adsorción para bajos valores del grado de recubrimiento, siguiendo la ley de Henry, expresa que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Este comportamiento se muestra para muchos modelos de isotermas de adsorción y se expresa mediante la relación:

$$V_{ads} = HC \quad (1)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en la superficie, C es la concentración o presión y H es la constante de Henry²⁴. La constante de Henry puede ser obtenida a partir de información de laboratorio.

4.2. ISOTERMAS DE DOS PARÁMETROS

4.2.1. Isoterma de Fowler – Guggenheim

Fowler y Guggenheim (1965) propusieron esta ecuación que toma en consideración la interacción lateral de las moléculas adsorbidas mediante el estudio de la

²³ AYAWEI, N., EBELEGI, A. N., WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. [Base de datos en línea]. 2017. Journal of Chemistry, 2017. 1-11. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

²⁴ SILVA DA ROCHA, M., *et al.* Henry's Law as a Limit for an Isotherm Model Based on a Statistical Mechanics Approach. [Base de datos en línea]. 6 de abril de 1998. Journal of Colloid and Interface Science, 208(1), 211-215. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

termodinámica estadística de adsorción localizada²⁵. Esta isoterma está dada de forma explícita mediante la siguiente expresión:

$$K_{FG}C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\omega\theta}{RT}\right) \quad (2)$$

La forma lineal de este modelo de isoterma es la siguiente:

$$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] = -\ln K_{FG} + \frac{2\omega\theta}{RT} \quad (3)$$

Donde C_e es la concentración, K_{FG} es la constante de equilibrio de Fowler-Guggenheim [Lmg^{-1}], θ es la cobertura fraccional, R es la constante universal de los gases [$\text{KJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$], T la temperatura [K] y $\tilde{\omega}$ representa la interacción de energía entre las moléculas adsorbidas [KJmol^{-1}].

Este modelo se basa en el hecho de que el calor de adsorción varía de forma lineal con la carga, por lo tanto, si la interacción entre las moléculas adsorbidas es atractiva, entonces, el calor de adsorción decrecerá con la carga debido al aumento de la interacción entre las moléculas adsorbidas con el aumento de la carga ($\tilde{\omega}$ positiva). De forma contraria, si la interacción entre las moléculas es de carácter repulsivo, entonces, el calor de adsorción disminuye con la carga ($\tilde{\omega}$ negativa). Para el caso de $\tilde{\omega} = 0$, no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, y la isoterma de Fowler- Guggenheim se reduce a la isoterma de Langmuir²⁶. Es importante tener en cuenta que esta ecuación es únicamente aplicable a superficies con cobertura menor a 0,6 ($\theta < 0,6$)²⁷.

La ecuación 2 también puede ser encontrada en la literatura en función de la presión:

$$K_{FG}P = \frac{V_{ads}}{1-V_{ads}} \exp\left(\frac{2\omega V_{ads}}{RT}\right) \quad (4)$$

²⁵ FOWLER, R.H, GUGGENHEIM E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, Cambridge, 1965.

²⁶ AYAWEL, N., *et al.* Op. cit., p. 2.

²⁷ *Íbid.*, p. 2.

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P es la presión en [psi].

Si:

$$C = \frac{2\omega}{RT} \quad (5)$$

Entonces:

$$K_{FG}P = \frac{V_{ads}}{1 - V_{ads}} \exp(CV_{ads}) \quad (6)$$

4.2.2. Isoterma de Hill – De Boer

La isoterma propuesta por Hill y De Boer (1953) toma en cuenta las interacciones y la movilidad de la fase adsorbida²⁸. Este modelo está expresado de la siguiente forma:

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{K_2 \theta}{RT}\right) \quad (7)$$

La forma linealizada de esta isoterma es:

$$\ln\left[\frac{C_e(1 - \theta)}{\theta}\right] - \frac{\theta}{1 - \theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2 \theta}{RT} \quad (8)$$

Donde C_e es la concentración, K_1 es la constante de equilibrio de Hill-De Boer [Lmg^{-1}], K_2 es la constante energética de la interacción entre las moléculas adsorbidas [KJmol^{-1}], θ es la cobertura fraccional, R es la constante universal de los gases [$\text{KJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] y T la temperatura [K]²⁹.

Un valor positivo de K_2 significa que existe atracción entre las especies adsorbidas, en el caso contrario, un valor negativo significa repulsión, lo cual se ve reflejado en una afinidad aparente.

4.2.3. Isoterma de Freundlich

²⁸ BENMAAMAR, Z., BENGUEDDACH, A. Correlation with Different Models for Adsorption Isotherms of M-Xylene and Toluene on Zeolites. [Base de datos en línea]. 2007. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 2(2), 43-56. (Recuperado en 23 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

²⁹ AYAWEI, N., *et al.* Op. cit., p. 3.

La ecuación derivada por Freundlich (1906) es a una expresión matemática del equilibrio de adsorción entre un fluido (líquido o gas) y un material sólido. El modelo de Freundlich corresponde a la primera y mejor correlación empírica que representa la variación isotérmica de la adsorción de un líquido o gas en la superficie de un material sólido³⁰. Está expresada como:

$$V_{ads} = KP^{1/m} \quad (9)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P es la presión en [psi], K y m son constantes propias del modelo siendo, el coeficiente de distribución, el cual indica un aproximado de la capacidad de adsorción, y un factor de corrección en función de la fuerza de respectivamente.

El modelo propuesto por Freundlich es a menudo muy utilizado para describir la adsorción en procesos ambientales como la depuración de aguas contaminadas por pesticidas o entre una membrana y una solución de alimentación, esencial para la descripción de fenómenos como el ensuciamiento de la membrana³¹ y los efectos de avance debido a la desorción en soluciones acuosas³².

Si los datos de laboratorio se ajustan a este modelo, es probable, pero no probado que se trate de una superficie heterogénea. Dicha heterogeneidad se puede comprobar con calorimetría. Esto significa entonces que la isoterma de Freundlich es aplicable tanto a un proceso de adsorción monocapa (quimisorción) como a uno

³⁰ FREUNDLICH, H. Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. [Base de datos en línea]. 1992. Verlagsgesellschaft. p. 10. (Recuperado en 18 de febrero del 2020). Disponible en: <https://scholar.google.com/>.

³¹ VAN DER BRUGGEN, B., BRAEKEN, L., VANDECASTEELE, C. Flux Decline In Nanofiltration Due To Adsorption Of Organic Compounds. [Base de datos en línea]. Octubre de 2020. Separation and Purification Technology. 29(1). 23-31. (Recuperado en 18 de febrero del 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

³² MCCALLUM, EA., *et al.* Adsorption, Desorption, And Steady-State Removal Of 17 β -Estradiol By Nanofiltration Membranes. [Base de datos en línea]. Julio de 2008. Journal of Membrane Science, 319.38–43. (Recuperado en 18 de febrero del 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

multicapa (fisisorción), y está a su vez basado en el supuesto de que el adsorbato se adsorbe en la superficie heterogénea de un adsorbente³³.

Por otro lado, está demostrado experimentalmente que el grado de adsorción de gas es directamente proporcional a la presión, es decir, a una potencia elevada a 1/m, varía directamente con la presión hasta que se alcanza la presión de saturación. Por encima de esa presión, el volumen adsorbido se satura, aún después de aplicar una presión mayor, por lo tanto, se concluye que la ecuación de Freundlich falla a presiones altas debido a que la misma no propone un valor límite de volumen adsorbido cuando la presión tiende a infinito³⁴. El modelo propuesto por Freundlich no sigue la ley de Henry para valores bajos de presión³⁵.

4.2.4. Isoterma de Langmuir

La industria de los hidrocarburos comúnmente usa la conocida Isoterma de Langmuir clásica (1916) para medir la cantidad de gas adsorbido en forma de metano adsorbido por la superficie de kerógeno. Lewis³⁶ presentó la expresión general de la isoterma de Langmuir usada en petrofísica:

$$V_{ads} = \frac{V_L P}{(P + P_L)} \quad (10)$$

³³ BOPARAI, H. K., MEERA, J., O'CARROLL, D. M. Kinetics And Thermodynamics Of Cadmium Ion Removal By Adsorption Onto Nano Zerovalent Iron Particles. [Base de datos en línea]. 2011, Journal of Hazardous Materials, 186(1), 458–465. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

³⁴ ROUQUEROL, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2014. Marseilles: Academic Press, 1(2). p.1-626.

³⁵ SILVA DA ROCHA, M., et al. Henry's Law as a Limit for an Isotherm Model Based on a Statistical Mechanics Approach. [Base de datos en línea]. 6 de abril de 1998. Journal of Colloid and Interface Science, 208(1), 211-215. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

³⁶ LEWIS, R., INGRAHAM, D., PEARCY, M. New Evaluation Techniques for Shale Gas Reservoirs. [Base de datos en línea]. 2004. Reservoir Symposium, Schlumberger. p. 3. (Recuperado en 2 de marzo de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P es la presión en [psi], V_L se trata de una constante empírica que expresa la capacidad máxima de adsorción, conocida como el volumen de Langmuir. En este modelo aparece un valor importante correspondiente a la presión a la cual se ha adsorbido la mitad de la capacidad máxima de adsorción, llamado la presión de Langmuir P_L .

La forma de la curva a una temperatura y TOC determinado depende del volumen de Langmuir, el cual es el volumen de gas adsorbido a una presión infinitesimal, y la presión de Langmuir, la cual es la presión donde la mitad del gas a una presión infinitesimal ha sido adsorbida.

Según Lewis³⁷, debido a que la isoterma es medida a una temperatura y TOC determinado, es necesaria hacer una corrección a la temperatura teniendo en cuenta las variaciones en la temperatura y los diferentes TOC encontrados en un yacimiento con el fin de aplicar la ecuación (10) en registros.

Las ecuaciones (11) a la (14) son usadas para corregir la temperatura.

$$V_{Lt} = 10^{(-c3*(T+c4))} \quad (11)$$

$$P_{Lt} = 10^{(-c7*(P+c8))} \quad (12)$$

$$c4 = \log V_L + (c3 * T_i) \quad (13)$$

$$c8 = \log P_L + (c7 * P_i) \quad (14)$$

Con V_{Lt} como el volumen de Langmuir a temperatura de yacimiento [scf/ton], P_{LT} siendo la presión de Langmuir a temperatura de yacimiento [psi], T , la temperatura de yacimiento [°C], $c3$ y $c7$ son 0,0027 y 0,005, respectivamente.

Así mismo, la ecuación (11) representa una corrección al TOC:

$$V_{Lc} = V_{Lt} * \frac{TOC_{log}}{TOC_{iso}} \quad (15)$$

Siendo V_{Lc} el volumen de Langmuir con el TOC corregido a temperatura de yacimiento [sft/ton], TOC_{log} , el TOC determinado por el registro [w%], TOC_{iso} , el TOC usado para medir la isoterma de Langmuir [w%].

³⁷ *Íbid.*, p. 3.

Por lo tanto, la ecuación 16 es la ecuación final para determinar el contenido de gas adsorbido empleando la isoterma de Langmuir es:

$$V_{ads} = \frac{V_{Lc}P}{(P + P_{Lt})} \quad (16)$$

Clarkson et al.³⁸ propone una forma empírica del modelo de Langmuir expresada de la siguiente forma:

$$V_{ads} = V_L \left[\frac{(bP)}{1 + (bP)} \right] \quad (17)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P es la presión en [psi], V_L expresa la capacidad máxima de adsorción y b corresponde a la afinidad de la adsorción.

El modelo de Langmuir es un claro ejemplo de isoterma de adsorción que sigue la Ley de Henry para bajas presiones³⁹. Las suposiciones de este modelo son:

- La energía de adsorción es constante en todos los sitios, la superficie es homogénea y no existe interacción entre las moléculas vecinas.
- La adsorción ocurre en sitios localizados definidos.
- Cada sitio puede acomodar sólo una molécula o átomo de adsorbato,

La suposición (1) resulta ser un concepto muy difícil de aplicar en la realidad, aún si se trata de sistemas tipo *shale*, ya que su materia orgánica es químicamente heterogénea⁴⁰. Esto implicaría entonces que existen limitaciones a la hora de ser

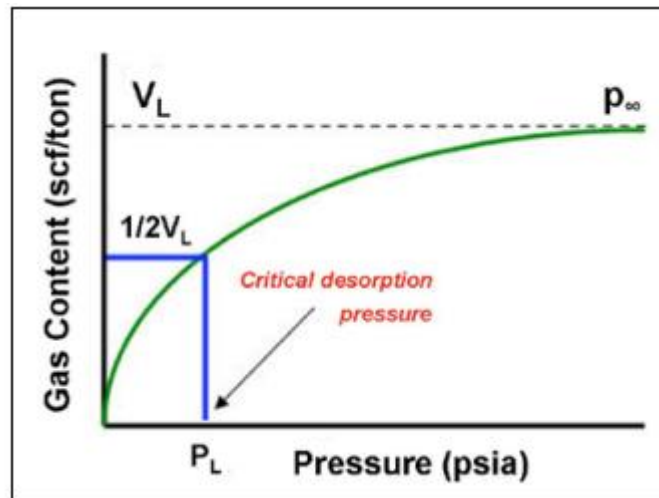
³⁸ CLARKSON, C. R., BUSTIN, R. M., LEVY, J. H. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. [Base de datos en línea]. 1997. Carbon, 35(12), p. 1689- 1705. (Recuperado en 2 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

³⁹ SILVA DA ROCHA, M., et al. Henry's Law as a Limit for an Isotherm Model Based on a Statistical Mechanics Approach. [Base de datos en línea]. 6 de abril de 1998. Journal of Colloid and Interface Science, 208(1), 211-215. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

⁴⁰ CLARKSON, C. R., HAGSHENAS, B. Modeling of supercritical fluid adsorption on organic-rich shales and coal. [Base de datos en línea]. Abtil de 2013. SPE Unconventional Resources Conference. p. 3. (Recuperado en 6 de marzo de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

aplicada en sistemas reales, sin embargo, ha demostrado proveer muy buenas aproximaciones a datos experimentales, y tal vez esta es la razón de su popularidad. Debido a la múltiple presencia de gas en yacimientos tipo *shale*, existe una especie de adsorción competitiva entre los gases por la adherencia en un mismo sitio.

Figura 7. Isotherma de Langmuir para gas metano.



Tomado y modificado de: GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 4. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

4.2.5. Isotherma de Elovich

El modelo propuesto por Elovich (1962) está basado en un principio cinético que supone que los sitios de adsorción aumentan exponencialmente con la adsorción misma, implicando entonces, una adsorción multicapas⁴¹, expresada de la siguiente forma:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_E \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (18)$$

⁴¹ ELOVICH, S.Y., LARINOV, O.G. Theory Of Adsorption From Solutions Of Non Electrolytes On Solid (I) Equation Adsorption From Solutions And The Analysis Of Its Simplest Form, (II) Verification Of The Equation Of Adsorption Isotherm From Solutions. [Base de datos en línea]. 1962. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd, 209–216. (Recuperado en 3 de mayo de 2020).

Con q_e como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en condición de equilibrio [mg g^{-1}], C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}], K_E la constante de equilibrio de Elovich [L mg^{-1}] y q_m , la capacidad máxima de adsorción de Elovich [mg g^{-1}]. La forma linear de esta ecuación es:

$$\ln \frac{q_e}{q_m} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (19)$$

Si el sistema obedece a este modelo, la capacidad máxima de adsorción de Elovich y su constante pueden ser obtenidas a partir de la pendiente y las intersecciones en una gráfica $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e .

Reescribiendo la ecuación 17 en función de la presión:

$$\frac{V_{ads}}{q_m} = K_E P \exp\left(-\frac{V_{ads}}{q_m}\right) \quad (20)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P es la presión en [psi].

4.2.6. Isoterma de Temkin

El modelo propuesto por Temkin considera los efectos de las interacciones indirectas entre el adsorbato y el adsorbente durante el proceso de adsorción, sugiriendo que el calor de todas las moléculas presentes en la capa de adsorción debería disminuir de forma lineal con la cobertura gracias a dichas interacciones⁴².

La ecuación de Temkin es la siguiente:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e) \quad (21)$$

Donde θ es la cobertura fraccional, C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}], R la constante universal de los gases ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T la temperatura (K), $\Delta Q = (-\Delta H)$, la variación de la energía de adsorción (KJ mol^{-1}) y K_0 es la constante de equilibrio de Temkin (L mg^{-1}).

⁴² SUBRAMANYAM, B. ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2011, International Journal of Environmental Research, 6(1), 265-276. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

Si la adsorción obedece a la ecuación de Temkin, la variación de la energía de adsorción y la constante de equilibrio de Temkin se pueden calcular a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica θ versus $\ln C_e$ ⁴³. La isoterma de Temkin es válida solo para un rango intermedio de concentraciones de iones⁴⁴.

La forma lineal de la ecuación de Temkin es:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (22)$$

La ecuación 17 también puede ser encontrada en la literatura en función de la presión:

$$V_{ads} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 P) \quad (23)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P es la presión en [psi], R la constante universal de los gases ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T la temperatura (K), $\Delta Q = (-\Delta H)$, la variación de la energía de adsorción (KJ mol^{-1}) y K_0 es la constante de equilibrio de Temkin (L mg^{-1}).

Si:

$$C = \frac{RT}{\Delta Q} \quad (24)$$

Entonces:

$$V_{ads} = C \ln(K_0 P) \quad (25)$$

4.2.7. Isotherma de Jovanovic

⁴³ HAMDAOUI, O., NAFFRECHOUX, E. Modeling Of Adsorption Isotherms Of Phenol And Chlorophenols Onto Granular Activated Carbon: Part I. Two-Parameter Models And Equations Allowing Determination Of Thermodynamic Parameters. [Base de datos en línea]. 17 DE AGOSTO DE 2007, Journal of Hazardous Materials, 147(1-2), 381-394. (Recuperado en 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁴⁴ SHAHBEIG, H., *et al.* A New Adsorption Isotherm Model of Aqueous Solutions on Granular Activated Carbon. [Base de datos en línea]. Octubre de 2013, World Journal of Modelling and Simulation, 9(4), 243-254. (Recuperado en 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

Este modelo (1969) parte de las mismas suposiciones que el modelo de Langmuir, pero tiene en cuenta la posibilidad de contactos mecánicos entre el adsorbato y el adsorbente⁴⁵.

$$q_e = q_m[1 - \exp(-K_J C_e)] \quad (26)$$

Con q_e como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en condición de equilibrio [mg g^{-1}], C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}], K_J la constante de equilibrio de Jovanovic [L mg^{-1}] y q_m , la capacidad máxima de adsorción de Jovanovic [mg g^{-1}]. La forma linear de esta ecuación es:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_J C_e \quad (27)$$

La ecuación 26 puede ser expresada en función de la presión de la siguiente forma:

$$V_{ads} = q_m[1 - \exp(-K_J P)] \quad (28)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P es la presión en [psi].

4.2.8. Isoterma de Flory – Huggins

La isoterma propuesta por Flory y Huggins describe el grado de cobertura de la superficie del adsorbato sobre el adsorbente⁴⁶. Este modelo, a su vez, es capaz de expresar la viabilidad y espontaneidad de un proceso de adsorción⁴⁷. Su ecuación es la siguiente:

$$\frac{\theta}{C_e} = K_{FH}(1 - \theta)^n \quad (29)$$

⁴⁵ JOVANOVIĆ, D.S. Physical Adsorption Of Gases. I: Isotherms For Monolayer And Multilayer Adsorption. [Base de datos en línea]. 1969, Colloid and Polymer Science, 235, 1203–1214. (Recuperado en 9 de octubre de 2019).

⁴⁶ AMIN, M., ALAZBA, A., SHAFIQ, M. Adsorptive Removal Of Reactive Black 5 From Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics And Thermodynamics. [Base de datos en línea]. 2015, Sustainability, 7(11), 15302–15318. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁴⁷ AYAWEI, N., *et al.* Op. cit., p. 3.

Donde θ es el grado de cobertura de la superficie, C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}], K_{FH} es la constante de equilibrio de Temkin (L mol^{-1}) y n es el número de adsorbentes. La forma lineal de este modelo es:

$$\ln \frac{\theta}{C_e} = \ln K_{FH} + n \ln(1 - \theta) \quad (30)$$

La ecuación 29 reescrita en función de la presión sería entonces:

$$\frac{V_{ads}}{P} = K_{FH}(1 - V_{ads})^n \quad (31)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P es la presión en [psi].

4.2.9. Isoterma de Halsey

Ese modelo (1948) es usualmente empleado para evaluar la adsorción multicapas a distancias relativamente lejanas de la superficie⁴⁸. Se utiliza para aprovechar la naturaleza heteroporosa del adsorbente con una distribución no uniforme de la adsorción de calor. La ecuación está descrita a continuación:

$$q_e = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln C_e \quad (32)$$

Donde K_H y n son las constantes propias del modelo de Halsey, las cuales pueden ser obtenidas a partir de la pendiente y el intercepto en una gráfica $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en condición de equilibrio [mg g^{-1}] y C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}].

La isoterma de Halsey puede llegar a ajustarse bien a los datos experimentales debido al alto coeficiente de correlación, el cual puede atribuirse a la distribución heterogénea de los sitios de adsorción multicapa⁴⁹.

En función de la presión, la ecuación 32 sería entonces:

$$V_{ads} = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln P \quad (33)$$

⁴⁸ AYAWEL, N., *et al.* Op. cit., p. 3.

⁴⁹ *Íbid.*, p. 1315.

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

4.2.10. Isoterma de Harkins – Jura

Este modelo (1948) describe principalmente el fenómeno de adsorción multicapa y la posible existencia de una distribución heterogénea de poros en la superficie del adsorbente⁵⁰. La correlación asociada a esta isoterma es:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad (34)$$

Con A y B como las constantes de Harkins-Jura, las cuales se pueden extraer a partir de la pendiente y la intercepción en una gráfica $1/q_e^2$ versus $\log C_e$, q_e como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en condición de equilibrio [mg g^{-1}] y C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}].

La ecuación 34 se convierte en la siguiente en función de la presión:

$$\frac{1}{V_{ads}^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log P \quad (35)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P es la presión en [psi].

4.2.11. Isoterma de Kiselev

La isoterma propuesta por Kiselev es comúnmente conocida como el modelo de capa monomolecular localizado⁵¹ y sólo es válido para coberturas de superficie $\theta > 0,68$. La ecuación que describe este modelo es:

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{K_i}{\theta} + K_i K_n \quad (36)$$

⁵⁰ FOO, K., HAMEED, B. Insights into the Modelling of Adsorption Isotherm System. [Base de datos en línea]. 2010, Chemical Engineering Journal, 156(1), 2-10. (Recuperado en 8 de febrero 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁵¹ WEBER, T. W., CHAKRAVORTI, R.K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. [Base de datos en línea]. 1974, Journal of American Institute of Chemical Engineers, 20(2), 228-238. (Recuperado en 8 de febrero 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

Donde K_i es la constante de equilibrio de Kiselev (Lmg^{-1}), K_n es la constante de equilibrio de formación entre moléculas adsorbidas, las cuales pueden ser obtenidas a partir de una gráfica $1/C_e(1 - \theta)$ versus $1/\theta$, θ es la cobertura fraccional y C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}].

Reescribiendo la ecuación 36 en función de la presión, se obtiene:

$$\frac{1}{P(1 - V_{ads})} = \frac{K_i}{V_{ads}} + K_i K_n \quad (37)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P es la presión en [psi].

Tabla 2. Resumen isotermas de uno y dos parámetros.

TABLA RESUMEN ISOTERMAS DE UNO DOS PARÁMETROS	
MODELO	ECUACIÓN
Henry	$K_{FG} C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{2\omega\theta}{RT}\right)$
Fowler – Guggenheim	$K_{FG} P = \frac{V_{ads}}{1 - V_{ads}} \exp(CV_{ads})$
Hill – De Boer	$K_1 C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{K_2\theta}{RT}\right)$
Freundlich	$V_{ads} = KP^{1/m}$
Langmuir	$V_{ads} = V_L \left[\frac{(bP)}{1 + (bP)} \right]$
Elovich	$\frac{V_{ads}}{q_m} = K_E P \exp\left(-\frac{V_{ads}}{q_m}\right)$
Temkin	$V_{ads} = C \ln(K_0 P)$
Jovanovic	$V_{ads} = q_m [1 - \exp(-K_J P)]$
Flory – Huggins	$\frac{V_{ads}}{P} = K_{FH} (1 - V_{ads})^n$

Continuación tabla 2.

Halsey	$V_{ads} = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln P$
Harkin - Jura	$\frac{1}{V_{ads}^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log P$
Kiselev	$\frac{1}{P(1 - V_{ads})} = \frac{K_i}{V_{ads}} + K_i K_n$

4.3. ISOTERMAS DE TRES PARÁMETROS

4.3.1. Isoterma de Hill

La isoterma de Hill (1946) busca explicar la unión de diferentes especies en sobre sustratos homogéneos, mediante la asunción de que la adsorción se trata de un fenómeno cooperativo⁵² con adsorbatos en un sitio del adsorbente que influyen a su vez en diferentes sitios de unión de este adsorbente.

$$q_e = \frac{q_H C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (38)$$

Donde K_D es la constante de Hill, n_H el coeficiente de cooperatividad de la interacción, q_H , la adsorción máxima correspondiente a la saturación de los sitios, todas las anteriores son constantes propias del modelo, q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en condición de equilibrio [mg g^{-1}] y C_e la concentración de soluto [mg L^{-1}]⁵³. La forma lineal de esta ecuación es:

$$\log \frac{q_e}{q_H - q_e} = n_H \log(C_e) - \log(K_D) V_{Lc} = V_{Lt} * \frac{TOC_{log}}{TOC_{iso}} \quad (39)$$

⁵² FAROUQ, R., & YOUSEF, N. S. Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. [Base de datos en línea]. Septiembre de 2015, International Journal of Chemical Engineering and Applications, 6(5), 319-324. (Recuperado en 8 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁵³ RINGOT, D., *et al.* In Vitro Biosorption Of Ochratoxin A On The Yeast Industry By-Products: Comparison Of Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2007, Bioresource Technology, 98(9), 1812-1821. (Recuperado en 8 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

Entonces, existen tres posibilidades asociadas a este modelo:

- $n_H > 1$, cooperatividad positiva en la unión
- $n_H = 1$, no cooperativo o unión hiperbólica
- $n_H < 1$, cooperatividad negativa en la unión

La ecuación 38 puede expresarse en función de la presión:

$$V_{ads} = \frac{q_H P^{n_H}}{K_D + P^{n_H}} \quad (40)$$

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

4.3.2. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Se trata de un modelo (1947) de isoterma semionérico en la que la adsorción sigue un mecanismo de llenado de poros y supone un carácter multicapa que involucra las fuerzas de Van Der Waal⁵⁴, aplicable a procesos de fisisorción, que generalmente se emplea para describir efectivamente el mecanismo de adsorción de gases y vapores en superficies heterogéneas con energía Gaussiana⁵⁵. Está representado mediante la siguiente correlación:

$$q_e = Q_{DR} \exp \left\{ -K_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right\} \quad (41)$$

Con q_e como la cantidad iones adsorbidos [mmol g^{-1}], Q_{DR} como la capacidad máxima de adsorción [mmol g^{-1}], K_{DR} como la constante de Dubinin-Radushkevich [mol^2/kJ^2], C_e la concentración [mol dm^{-3}], R la constante universal de los gases ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T la temperatura (K).

⁵⁴ VIJAYARAGHAVAN, K., *et al.* Biosorption Of Nickel (II) Ions Onto Sargassum Wightii: Application Of Two-Parameter And Three-Parameter Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2006, Journal of Hazardous Materials, 133(1-3), 304-308. (Recuperado en 4 de mayo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁵⁵ ÇELEBI, O., *et al.* A Radiotracer Study Of The Adsorption Behavior Of Aqueous Ba²⁺ Ions On Nanoparticles Of Zero-Valent Iron. [Base de datos en línea]. 2007, Journal Of Hazardous Materials, 148(3), 761-767. (Recuperado en 4 de mayo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

En la literatura la ecuación 41 puede encontrarse expresada de en función de la presión, tomando la siguiente forma:

$$V_{ads} = Q_{DR} \exp \left[-D \left(\ln \frac{P_{sat}}{P} \right)^2 \right] \quad (42)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P es la presión en [psi], V_L expresa la capacidad máxima de adsorción, D es la constante de Dubinin-Radushkevich y P_{sat} corresponde a la presión de saturación [psi].

Esta isoterma sólo es aplicable en rangos medios de concentración de adsorbato, debido a que predice un comportamiento asintótico poco realista, además, no sigue la Ley de Henry a presiones bajas⁵⁶. Suele ser aplicada con el fin de diferenciar la fisisorción de la quimisorción en iones metálicos⁵⁷.

Una característica importante de este modelo es su dependencia de la temperatura, por lo tanto, cuando los datos de adsorción a diferentes temperaturas se grafican como una función del logaritmo de la cantidad adsorbida frente al cuadrado de la energía potencial, se pueden obtener todos los datos adecuados⁵⁸.

4.3.3. Isoterma de Langmuir

⁵⁶ THEIVARASU, C., MYLSAMY, S. Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Activated Carbon Developed from Cocoa (*Theobroma Cacao*) Shell - A Kinetic and Equilibrium Studies. [Base de datos en línea]. 2011, E-Journal of Chemistry, 8(1), 363-371. (Recuperado 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁵⁷ VIJAYARAGHAVAN, K., *et al.* Biosorption Of Nickel (II) Ions Onto *Sargassum Wightii*: Application Of Two-Parameter And Three-Parameter Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2006, Journal of Hazardous Materials, 133(1-3), 304-308. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁵⁸ GÜNAY, A., ARSLANKAYA, E., TOSUN, İ. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural And Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium And Kinetics. [Base de datos en línea]. 2007. Journal of Hazardous Materials, 146(1-2), 362-371. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

Gasparik, *et al*⁵⁹. tomaron la modificación propuesta por Gensterblum *et al*⁶⁰. en 2009 a la isoterma clásica de Langmuir, a la cual se le agrega un tercer parámetro para mayor exactitud, el cual relaciona las densidades de la fase total y adsorbida. Este modelo resulta ser una función simple que se deriva del concepto de equilibrio dinámico entre moléculas libres y adsorbidas. La nueva ecuación de Langmuir es entonces:

$$n_{ads} = n_L \frac{P}{P + P_L} \left[1 - \frac{\rho_g(P, T)}{\rho_{ads}} \right] \quad (43)$$

Donde n_{ads} representa la cantidad adsorbida de sustancia [mmol/g], n_L expresa la capacidad máxima de Langmuir [mmol/g], P es la presión [MPa], P_L es la presión de Langmuir [MPa], ρ_{ads} corresponde a la densidad de la fase adsorbida y ρ_{ads} hace referencia a la densidad de la fase gaseosa en función de la presión y temperatura del sistema.

La ecuación 43 también puede ser escrita en función del volumen adsorbido:

$$V_{ads} = V_L \frac{P}{P + P_L} \left[1 - \frac{\rho_g(P, T)}{\rho_{ads}} \right] \quad (44)$$

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P la presión [psi] y V_L el volumen de Langmuir [scf/ton].

4.3.4. Isoterma de Redlich – Peterson

⁵⁹ GASPARIK, M., *et al*. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), 4995-5004. (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

⁶⁰ GENSTERBLUM, Y., *et al*. European Inter-Laboratory Comparison of High Pressure CO2 Sorption Isotherms. I: Activated Carbon. [Base de datos en línea]. Noviembre de 2009, Heriot Watt University, 47(13), 2958-2969. (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://researchportal.hw.ac.uk/>

El modelo de Redlich y Peterson⁶¹ (1959) es el resultado de una mezcla entre las isothermas de Langmuir y Freundlich, aproximándose a la ley de Henry a bajas concentraciones y al modelo de Freundlich a altas concentraciones de adsorbato. Esta isoterma tiene una dependencia lineal de la concentración en el numerador (Langmuir) y una función exponencial en el denominador (Freundlich) y el mecanismo de adsorción es un híbrido y no sigue la adsorción ideal de una monocapa⁶². La adaptabilidad de esta isoterma le permite ser aplicada tanto a sistemas homogéneos como heterogéneos. La ecuación para este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^\beta} \quad (45)$$

Donde A [L g⁻¹] y B [L mg⁻¹] son constantes propias del modelo de Redlich – Peterson, β corresponde a un exponente adimensional que varía entre 0 y 1, C_e es la concentración de adsorbato [mg L⁻¹] y q_e es la cantidad de adsorbato en equilibrio sobre el adsorbente [mg g⁻¹].

Una gráfica de ln(C_e/q_e) versus lnC_e permite la determinación de las constantes de Redlich – Peterson siendo β la pendiente y A el intercepto⁶³.

A altas concentraciones de adsorbato, la ecuación 45 se reduce a la ecuación de Freundlich:

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{1-\beta} \quad (46)$$

⁶¹ REDLICH, O., PETERSON, D.L. A Useful Adsorption Isotherm. [Base de datos en línea]. 1 de junio de 1959, J. Phys. Chem. 1959, 63(6), 1024-1959. [Recuperado en 2 de marzo de 2020]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

⁶² TOTH, J. State Equations Of The Solid-Gas Interface Layers. [Base de datos en línea]. 1971, Acta Chim Acad Sci Hungar, 69(3): 311–317. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁶³ RANIA, F., YOUSEF, N.S. Equilibrium and Kinetics studies of adsorption of copper (II) on natural Biosorbent. [Base de datos en línea]. 2015, International Journal of Chemical/Engineering and Applications, 6(5), 42-45. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

Donde $A/B = K$ y $(1 - \beta) = 1/m$ del modelo de Freundlich.

Cuando $\beta = 1$, la ecuación 45 se reduce a la ecuación de Langmuir con $b = B$ y $A = bV_L$. Cuando $\beta = 0$, se reduce a la ecuación de Henry con $A/(1+B)$ siendo la constante de Henry.

Reescribiendo la ecuación 45 en función de la presión y el volumen adsorbido:

$$V_{ads} = \frac{AP}{1 + BP^\beta} \quad (47)$$

Con V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y V_L el volumen de Langmuir [scf/ton].

4.3.5. Isoterma de Sips

Al igual que el modelo de Redlich y Peterson, la isoterma de Sips (1948) resulta de la combinación entre las isotermas de Langmuir y Freundlich y está dada por la siguiente ecuación⁶⁴:

$$q_e = q_m \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (48)$$

Donde b es la constante de Sips [$L \ g^{-1}$], n es una medida adimensional de la heterogeneidad de la superficie, q_m representa la capacidad máxima de adsorción de Langmuir [$mg \ g^{-1}$], C_e es la concentración de adsorbato [$mg \ L^{-1}$] y q_e es la cantidad de adsorbato en equilibrio sobre el adsorbente [$mg \ g^{-1}$].

Este modelo es adecuado para la predicción del mecanismo de adsorción en superficies heterogéneas, evitando el limitante presentado en el modelo de Freundlich con el aumento de la concentración de adsorbato. Entonces, a bajas concentraciones de adsorbato, la ecuación 46 se reduce a la ecuación de

⁶⁴ LOGANATHAN, S., TIKMANI, M., GHOSHAL, A. Pore-Expanded MCM-41 for CO2 Adsorption: Experimental and Isotherm Modeling Studies. [Base de datos en línea]. 15 de noviembre de 2015, Chemical Engineering Journal, vol. 280, 9 – 17. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

Freundlich, y a altas concentraciones de adsorbato, sigue el comportamiento del modelo de Langmuir⁶⁵.

Los parámetros envueltos en el modelo de Sips dependen del pH, la temperatura y las concentraciones, y las constantes difieren por linealización y regresión no lineal⁶⁶.

La ecuación de Sips en función de la presión sería:

$$V_{ads} = V_L \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (49)$$

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P la presión [psi] y V_L el volumen de Langmuir [scf/ton].

4.3.6. Isoterma de Toth

La isoterma de Toth⁶⁷ (1971) es otra modificación empírica de la ecuación de Langmuir que se deriva de la teoría del potencial y es aplicable a la adsorción heterogénea. Este modelo asume una distribución de energía cuasi-Gaussiana donde la mayoría de los sitios tiene una energía de adsorción menor a la máxima energía de adsorción⁶⁸. Su ecuación está descrita a continuación:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{[1 + (bC_e)^n]^{1/n}} \quad (50)$$

Donde b es la constante de Toth [$L \text{ g}^{-1}$], n es una medida adimensional de la heterogeneidad del sistema de adsorción, q_m representa la capacidad máxima de adsorción de Langmuir [mg g^{-1}], C_e es la concentración de adsorbato [mg L^{-1}] y q_e

⁶⁵ TRAVIS, C. C., ETNIER, E. L. A Survey of Sorption Relationships For Reactive Solute in Soil. [Base de datos en línea]. 1981, Journal of Environmental Quality, 10(1), 8 – 17. . (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁶⁶ AYAWEI, N., *et al.* Op. cit., p. 5. .

⁶⁷ TOTH, J, State Equations of the Solid Gas Interface Layer. [Base de datos en línea]. 1971, Acta Chim. Hung, vol. 69, 311 – 328. (Recuperado en 8 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁶⁸ RINGOT, D., *et al.* In Vitro Biosorption Of Ochratoxin A On The Yeast Industry By-Products: Comparison Of Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2007, Bioresource Technology, 98(9), 1812-1821. (Recuperado en 8 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

es la cantidad de adsorbato en equilibrio sobre el adsorbente [mg g^{-1}]. Está claro que cuando n toma el valor de 1, la ecuación 48 se reduce a la ecuación de Langmuir.

La ecuación 50 en función de la presión y el volumen adsorbido es:

$$V_{ads} = V_L \frac{bP}{[1 + (bP)^n]^{1/n}} \quad (51)$$

Con V_{ads} como el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P como la presión [psi] y V_L como el volumen de Langmuir [scf/ton].

4.3.7. Isoterma de Khan

El modelo de isoterma de Khan (1997) es un modelo general para adsorción de biadsorbato a partir de soluciones de ecuaciones diluidas puras⁶⁹. La ecuación esta expresa de la siguiente forma:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{(1 + bC_e)^{a_K}} \quad (52)$$

Siendo b la constante de Khan [L g^{-1}], a_K el exponente adimensional asociado a la heterogeneidad del sistema de adsorción, q_m la capacidad máxima de adsorción [mg g^{-1}], C_e la concentración de adsorbato [mg L^{-1}] y q_e es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}].

En función de la presión y el volumen adsorbido, la ecuación 52 se convierte en:

$$V_{ads} = V_L \frac{bP}{(1 + bP)^{a_K}} \quad (53)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton], P la presión en [psi] y V_L la capacidad máxima de adsorción.

4.3.8. Isoterma de Radke – Prausnitz

⁶⁹ AMRHAR, O., NASSALI-ELYOUBI, M. S. Two and Three – Parameter Isothermal Modeling for Adsorption of Crystal Violet Dye Onto Natural Illitic Clay: Nonlinear Regression Analysis. [Base de datos en línea]. 2015, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(9), 892 – 903. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

Radke y Prausnitz⁷⁰ propusieron un modelo de isoterma con gran cantidad de propiedades importantes que lo convierten en el preferido en la mayoría de los sistemas de adsorción a baja concentración de adsorbato⁷¹. esta isoterma proporciona un buen ajuste en un amplio rango de concentraciones de adsorbato, El modelo está descrito mediante la ecuación a continuación:

$$q_e = q_{mRP} \frac{K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{MRP}} \quad (54)$$

Donde q_{mRP} es la capacidad máxima de adsorción de Radke – Prausnitz [mg g^{-1}], K_{RP} es la constante de equilibrio de Radke – Prausnitz [L g^{-1}], MRP es el exponente adimensional de Radke – Prausnitz, C_e es la concentración de adsorbato [mg L^{-1}] y q_e es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}].

- A bajas concentraciones de adsorbato, este modelo se reduce a una isoterma lineal.
- A altas concentraciones de adsorbato, se convierte en la isoterma de Freundlich.
- Cuando MRP es igual a cero, se convierte en la isoterma de Langmuir⁷².

La ecuación asociada a este modelo en función de la presión y el volumen adsorbido es la siguiente:

$$V_{ads} = q_{mRP} \frac{K_{RP} P}{(1 + K_{RP} P)^{MRP}} \quad (55)$$

⁷⁰ RADKE, C. J., PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of Organic Solutes From Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon. [Base de datos en línea]. 1 de noviembre de 1972, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 11(4), 445 – 451. (Recuperado en 23 de marzo de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

⁷¹ SUBRAMANYAM, B. ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2011, International Journal of Environmental Research, 6(1), 265 – 276. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁷² AL-JLIL, S. A., LATIF, M. S. Evaluation of Equilibrium Isotherms Models for the Adsorption of Cu and Ni from Wastewater on Benronite Clay. [Base de datos en línea]. 2013, Material and Technology, 47(4). 481 – 486. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

4.3.9. Isotherma de Koble – Corrigan

Esta ecuación (1952) también resulta de la incorporación de los modelos de Langmuir y Freundlich, y a diferencia de la isoterma propuesta por Toth, ésta cuenta con una dependencia exponencial tanto en el numerador como en el denominador. Es usualmente empleada en superficies de adsorción heterogéneas⁷³. La ecuación que describe esta isoterma se muestra a continuación:

$$q_e = \frac{AC_e^D}{1 + BC_e^D} \quad (56)$$

Con A y B como las constantes de Koble – Carrigan [mg g^{-1}], D como el exponente adimensional de Koble – Carrigan en función de la heterogeneidad, C_e como la concentración de adsorbato [mg L^{-1}] y q_e como la cantidad adsorbida [mg g^{-1}]. A altas concentraciones de adsorbato, la ecuación 56 se reduce al modelo de Freundlich. Es importante resaltar que esta isoterma solo es válida cuando D es mayor o igual a 1, en caso tal de no cumplirse tal condición, el modelo es incapaz de definir los datos experimentales aún si se trata de un alto coeficiente de concentración o un bajo valor de error⁷⁴.

Reescribiendo la ecuación 56 en función de la presión y el volumen adsorbido:

$$V_{ads} = \frac{AP^D}{1 + BP^D} \quad (57)$$

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

⁷³ KOBLE, R. A., CORRIGAN, T. E. Adsorption Isotherms for Pure Hydrocarbons. [Base de datos en línea]. 1952, Industrial and Engineering Chemistry, 44(2), 383 – 387. (Recuperado en 28 de marzo de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

⁷⁴ Íbid., p. 384.

Tabla 3. Resumen isotermas de tres parámetros.

TABLA RESUMEN ISOTERMAS DE TRES PARÁMETROS	
MODELO	ECUACIÓN
Hill	$V_{ads} = \frac{q_H P^{n_H}}{K_D + P^{n_H}}$
Dubinin – Radushkevich	$V_{ads} = Q_{DR} \exp \left[-D \left(\ln \frac{P_{sat}}{P} \right)^2 \right]$
Langmuir	$V_{ads} = V_L \frac{P}{P + P_L} \left[1 - \frac{\rho_g(P, T)}{\rho_{ads}} \right]$
Redlich – Peterson	$V_{ads} = \frac{AP}{1 + BP^\beta}$
Sips	$V_{ads} = V_L \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}$
Toth	$V_{ads} = V_L \frac{bP}{[1 + (bP)^n]^{1/n}}$
Khan	$V_{ads} = V_L \frac{bP}{(1 + bP)a_K}$
Radke - Prausnitz	$V_{ads} = q_{mRP} \frac{K_{RP}P}{(1 + K_{RP}P)^{MRP}}$
Koble – Corrigan	$V_{ads} = \frac{AP^D}{1 + BP^D}$

4.4. ISOTERMAS DE CUATRO PARÁMETROS

4.4.1. Isoterma de Fritz – Schlunder

Fritz y Schlunder⁷⁵ (1974) propusieron un modelo de isoterma empírico que posee un amplio rango de operación, el cual proporciona resultados muy similares a los

⁷⁵ FRITZ, W. SCHLUNDER, E. Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. [Base de datos en línea]. Mayo de 1974, Chemical Engineering Science, 29(5), 1279 – 1282. (Recuperado en 3 de enero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

datos experimentales debido a la gran cantidad de parámetros involucrados. La isoterma está descrita a través de la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{mFS} K_{FS} C_e}{1 + q_m C_e^{m_{FS}}} \quad (58)$$

Donde q_{mFS} es la capacidad máxima de adsorción de Fritz – Schlunder [mg g^{-1}], K_{FS} es la constante de equilibrio de Fritz – Schlunder [L g^{-1}], m_{FS} es el exponente adimensional de Radke – Prausnitz, C_e es la concentración de adsorbato [mg L^{-1}] y q_m es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}].

En función de la presión y el volumen adsorbido, la ecuación 57 se convierte en:

$$V_{ads} = \frac{q_{mFS} K_{FS} P}{1 + q_m P^{m_{FS}}} \quad (59)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

4.4.2. Isoterma de Baudu

Baudu⁷⁶ (1990) estudió a detalle la ecuación de Langmuir y concluyó que la estimación de los coeficientes b y q_{mL} , mediante la medición de tangentes a diferentes concentraciones de equilibrios, muestra que no se trata de constantes en un amplio rango. Sus variaciones están descritas a continuación:

$$b = b_0 C_e^x \quad (60)$$

$$q_{mL} = q_{m0} C_e^y \quad (61)$$

Baudu transformó el modelo de Langmuir en la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_{m0} b_0 C_e^{(1+x+y)}}{1 + b_0 C_e^{(1+x)}} \quad (62)$$

Con $(1+x+y)$ y $(1+x) < 1$.

Donde q_e es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}], C_e es la concentración de adsorbato [mg L^{-1}], q_{m0} es la capacidad máxima de adsorción de Baudu [mg g^{-1}], b_0 es la constante de equilibrio de Baudu, y tanto x como y son los parámetros de Baudu.

⁷⁶ BAUDU, M. Étude Des Interactions Solute-Fibres De Charbon Actif. Application Et Regeneration. [En línea]. Tesis de Doctorado en Filosofía, Rennes. Universidad de Rennes 1, 1990. p. 4.

Para los casos de baja cobertura de superficie, la ecuación de Baudu se reduce a la ecuación de Freundlich⁷⁷.

La ecuación 62 puede ser reescrita como:

$$V_{ads} = \frac{q_{m0} b_0 P^{(1+x+y)}}{1 + b_0 P^{(1+x)}} \quad (63)$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

4.4.3. Isoterma de Weber – Van Vliet

Weber y Van Vliet⁷⁸ (1980) postularon una ecuación de carácter empírico con cuatro parámetros capaz de describir de forma excelente los patrones de datos para un amplio rango de sistemas de adsorción. La ecuación asociada a este modelo es:

$$C_e = d_1 q_e^{(d_2 q_e^{d_3 + d_4})} \quad (64)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}], C_e es la concentración de adsorbato [mg L^{-1}], d_1 , d_2 , d_3 y d_4 son los parámetros de Weber – Van Vliet, los cuales pueden ser determinador mediante una regresión no lineal.

La ecuación de Weber – Van Vliet se convierte en la ecuación 63 en función de la presión y el volumen adsorbido:

$$P = d_1 V_{ads}^{(d_2 V_{ads}^{d_3 + d_4})} \quad (65)$$

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

4.4.4. Isoterma de Dubinin – Astakhov

⁷⁷ VIJAYARAGHAVAN, K. Biosorption Of Lan Thamide (Preseodymium) Using Ulva Lactuca: Mechanistic Study And Application Of Two, Three, Four And Five Parameter Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2015, Journal of Environment and Biotechnology Research, 1(1), 1 – 8. (Recuperado en 3 de enero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁷⁸ VAN VLIET, B. M., WEBER JR., W. J., HOZUMI, J. Modeling And Prediction Of Specific Compound Adsorption By Activated Carbon And Synthetic Adsorbents. [Base de datos en línea]. 1980. Water Research, 14(12), 1719 – 1728. (Recuperado en 3 de enero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

El modelo propuesto por Dubinin y Astakhov (1970) está basado en la relación existente entre la fracción adsorbida y el potencial termodinámico de Polanyi⁷⁹, el cual corresponde a la variación de Gibbs que sufre el fluido en el proceso de adsorción. Al introducir un factor empírico J que relaciona la distribución de tamaños de poros, esta ecuación corrige ciertas deficiencias del modelo original de Dubinin y Radushkevich⁸⁰.

$$V_{ads} = V_L \exp \left[-D \left(\ln \frac{P_{sat}}{P} \right)^J \right] \quad (66)$$

Con J entre 2 – 6 según Rouquerol, *et al*⁸¹. y entre 1 – 4 según Clarkson, *et al*⁸². Con V_{ads} como el volumen adsorbido [scf/ton], V_L como la capacidad máxima de adsorción [scf/ton], D como la constante de Dubinin – Radushkevich, P la presión [psi], P_{sat} la presión de saturación [psi] y J el exponente de Dubinin – Astakhov.

4.4.5. Isoterma de Marczewski – Jaroniec

⁷⁹ SATARELLI, S., *et al*. Análisis de un método para la determinación de parámetros de adsorción del modelo de Dubinin – Astakhov. [Base de datos en línea]. Diciembre de 2011, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, vol. 16, p. 08.02. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁸⁰ MURILLO, C. *et al*. Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. [Base de datos en línea]. 2015, Revista Fuentes: E Reventón Energético, 13(2), 131 – 140. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁸¹ ROUQUEROL, F., *et al*. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2014. Marseilles: Academic Press, 1(2). p.1-626.

⁸² CLARKSON, C. R., BUSTIN, R. M., LEVY, J. H. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. [Base de datos en línea]. 1997. Carbon, 35(12), p. 1689- 1705. (Recuperado en 2 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

La isoterma planteada por Marczewski y Jaroniec (1986) también es una modificación a la ecuación de Langmuir basada en la distribución de energías en los sitios activos⁸³. La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$q_e = q_{mMJ} \left[\frac{(K_{MJ}C_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ}C_e)^{n_{MJ}}} \right]^{m_{MJ}/n_{MJ}} \quad (67)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}], C_e la concentración de adsorbato [mg L^{-1}], n_{MJ} y m_{MJ} son los parámetros de Marczewski – Jaroniec que caracterizan la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, el primero describe la propagación de la distribución en la ruta de mayor energía de adsorción y el segundo describe la propagación en la ruta de menor energía de adsorción.

- Cuando n_{MJ} y m_{MJ} son iguales a 1, el modelo se reduce a la isoterma de Langmuir.
- Cuando $n_{MJ} = m_{MJ}$, se reduce al modelo de Sips⁸⁴.

La ecuación de Marczewski – Jaroniec también puede ser encontrada en la literatura de la siguiente forma en función de la presión:

$$V_{ads} = q_{mMJ} \left[\frac{(K_{MJ}P)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ}P)^{n_{MJ}}} \right]^{m_{MJ}/n_{MJ}} \quad (68)$$

Con V_{ads} como el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P como la presión en [psi].

4.5. ISOTERMA DE CINCO PARÁMETROS

4.5.1. Isoterma de Fritz Y Schlunder

Fritz y Schlunder (1974) desarrollaron una relación empírica de cinco parámetros capaz de simular las variaciones de su modelo inicial de una forma más precisa en

⁸³ SIVARAJASEKA, N., BASKAR, R. Adsorption of basic red onto activated carbon derives from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis. [Base de datos en línea]. 2014, Desalination and Water Treatment, vol. 52, 1 – 23. (Recuperado en 17 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁸⁴ AYAWEI, N., *et al.* Op. cit., p. 6.

la aplicación de un amplio rango de datos⁸⁵. La ecuación para esta isoterma está descrita a continuación:

$$q_e = \frac{q_{mFS5} K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad (69)$$

Con m_1 y $m_2 \leq 1$.

Donde q_e es la cantidad adsorbida [mg g^{-1}], C_e la concentración de adsorbato [mg L^{-1}], q_{mFS5} es la capacidad máxima de adsorción de Fritz – Schlunder [mg g^{-1}] y K_1 , K_2 , m_1 y m_2 son los parámetros de Fritz – Schlunder.

El modelo se reduce a:

- La isoterma de Langmuir cuando tanto m_1 como m_2 son iguales a 1.
- La isoterma de Freundlich para valores más altos de concentración de adsorbato⁸⁶.

En función de la presión, la ecuación 67 se convierte en:

$$V_{ads} = \frac{q_{mFS5} K_1 P^{m_1}}{1 + K_2 P^{m_2}} \quad (70)$$

Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente [scf/ton] y P la presión en [psi].

Tabla 4. Resumen isotermas de cuatro y cinco parámetros.

TABLA RESUMEN ISOTERMAS DE CUATRO Y CINCO PARÁMETROS	
MODELO	ECUACIÓN
Fritz – Schlunder (4)	$V_{ads} = \frac{q_{mFS} F_{FS} P}{1 + q_m P^{m_{FS}}}$
Baudu	$V_{ads} = \frac{q_{m0} b_0 P^{(1+x+y)}}{1 + b_0 P^{(1+x)}}$

⁸⁵ HAMDAOUI, O., NAFFRECHOUX, E. Modeling Of Adsorption Isotherms Of Phenol And Chlorophenols Onto Granular Activated Carbon: Part I. Two-Parameter Models And Equations Allowing Determination Of Thermodynamic Parameters. [Base de datos en línea]. 17 DE AGOSTO DE 2007, Journal of Hazardous Materials, 147(1-2), 381-394. (Recuperado en 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

⁸⁶ AYAWEI, N., *et al.* Op. cit., p. 6.

Continuación tabla 4.

Weber y Van Vliet	$P = d_1 V_{ads}^{(d_2 V_{ads}^{d_3} + d_4)}$
Dubinin – Astakhov	$V_{ads} = V_L \exp \left[-D \left(\ln \frac{P_{sat}}{P} \right)^J \right]$
Marczewski – Jaroniec	$V_{ads} = q_{mMJ} \left[\frac{(K_{MJ} P)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} P)^{n_{MJ}}} \right]^{m_{MJ}/n_{MJ}}$
Fritz – Schlunder (4)	$V_{ads} = \frac{q_{mFS5} K_1 P^{m_1}}{1 + K_2 P^{m_2}}$

5. ESTIMACIÓN DEL CONTENIDO DE GAS CON REGISTROS DE POZOS

La interpretación geológica y petrofísica es un aspecto de suma importancia en cualquier marco operativo, sin embargo, la evaluación de formaciones a partir de información de registros de pozos no contribuyó en gran medida a la revolución de los yacimientos tipo *shale*⁸⁷. Se asumió que las reglas petrofísicas aplicadas para la evaluación de formaciones convencionales no podrían ser aplicadas a yacimientos de *shale*, justificado con las muy bajas permeabilidades asociadas a este tipo de yacimientos.

El primer trabajo de interpretación de registros en *shales*⁸⁸ se realizó considerando estas formaciones como sellos y trampas y se centró en la determinación del TOC. Se sabía que esta litología se trataba de rocas generadoras en las que el kerógeno se transformaba termogénicamente, en escalas de tiempo geológicas, en hidrocarburos que migraban a depósitos convencionales cercanos.

Con el inicio del siglo XXI, la industria de los hidrocarburos reconoció el potencial de los yacimientos tipo *shale* no solo como rocas generadoras de yacimientos convencionales, sino también como yacimientos productores, generando una intensa actividad exploratoria y un esfuerzo considerable para el desarrollo de técnicas que permitan predecir las propiedades cuantitativas de estas formaciones. La evaluación petrofísica de los yacimientos no convencionales requiere propiedades como información mineralógica, porosidades, volúmenes de kerógeno, TOC y volúmenes de hidrocarburos. El conocimiento de estas propiedades es de

⁸⁷ FREEDMAN, R., *et al.* Novel Method for Evaluating Shale – Gas and Shale – Tight – Oil Reservoirs Using Advanced Well – Log Data. [Base de datos en línea]. Febrero de 2019, SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 22(1), 282 – 301. (Recuperado 15 de junio de 2020). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

⁸⁸ SCHMOKER, J. W. Determination of Organic Content of Appalachian Devonian Shales From Formation-Density Logs. [Base de datos en línea]. 1 de septiembre de 1979, AAPG Bull. 63 (9): 1504 – 1509. (Recuperado en 3 de junio de 2020). Disponible en: <https://pubs.geoscienceworld.org/>.

suma importancia para la determinación de intervalos de interés⁸⁹. Los principales objetivos de la evaluación de formaciones en yacimientos tipo *shale – gas* son:

- Detección de zonas potencialmente productoras
- Estimación del TOC
- Determinación del espesor neto y las propiedades de la roca⁹⁰.

La construcción de modelos petrofísicos para yacimientos no convencionales inicia con el entendimiento de que los fluidos pueden estar presentes en diferentes niveles de madurez térmica. En yacimientos de *shale – gas*, el Kerógeno suele estar presente en fracciones volumétricas que varían entre 0.2 y 0.10⁹¹

5.1. DETECCIÓN DE ZONAS POTENCIALMENTE PRODUCTORAS

Las respuestas de los registros eléctricos y radiactivos son particulares en los intervalos de *shale gas*. La presencia de kerógeno e hidrocarburos puede provocar alteraciones en las respuestas de los registros de resistividad, densidad, sónico, neutrónico, SP y *gamma ray* en comparación con las respuestas de intervalos en los que no hay presencia significativa de kerógeno.

Los intervalos potencialmente productores pueden ser detectados mediante la interpretación de registros, cortes y análisis de núcleos. Siguiendo el patrón de respuesta que generalmente se obtiene mediante el análisis de kerógeno en registros (figura 8), es posible ubicar la parte superior y la base de los intervalos de interés. Al hacerlo, es recomendable contar con el respaldo de la detección de gas en los registros de lodo y la descripción e inspección visual de los recortes. La extracción de núcleos de paredes laterales puede proporcionar información valiosa incluso antes del análisis de laboratorio⁹².

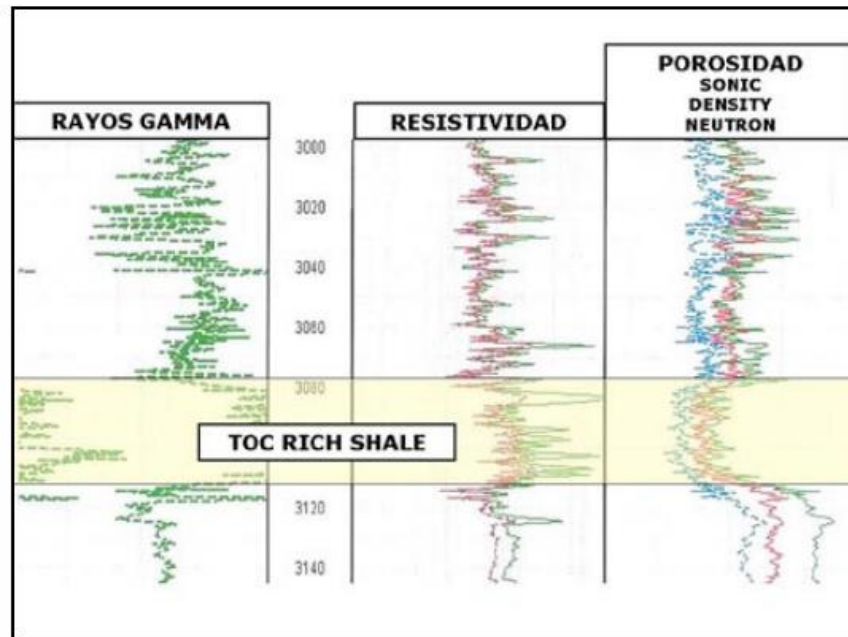
⁸⁹ FREEDMAN, R., Op. cit., p. 2.

⁹⁰ GLORIOSO, J. C., Op. cit., p. 19.

⁹¹ FREEDMAN, R., Op. cit., p. 3.

⁹² GLORIOSO, J. C., Op. cit., p. 20.

Figura 8. Respuestas de registro de algunas regiones, en yacimientos de *shale* gas con alto nivel de kerógeno maduro.



Tomado y modificado de: GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 19. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

5.2. ESTIMACIÓN DEL TOC

Es posible cuantificar la cantidad de gas absorbido sin previamente conocer la porosidad y la saturación de agua de la roca. No obstante establecer la cantidad de gas absorbido no es suficiente para estimar el contenido total de gas, a menos que el gas adsorbido sea el único gas presente en el yacimiento, teniendo en cuenta de que el gas total es la suma del gas absorbido y el gas libre que ocupa los poros. Además de lo planteado, es preciso señalar que para evaluar el contenido de gas absorbido es primordial determinar el porcentaje de TOC presente en la roca, por consiguiente, es necesario analizar claramente las diversas formas de estimación de TOC con registros, con el fin de obtener el gas adsorbido a través de la conocida

isoterma de Langmuir⁹³, sin embargo, cualquier modelo presentado anteriormente puede ser empleado. Para lograr esta estimación, primero es necesario realizar ciertos estudios sobre muestras de formación del intervalo de interés, tales como:

- Índice de madurez de la materia orgánica (Ro, LOM)
- Contenido total de carbono orgánico (TOC) e índice de hidrógeno (HI)
- Correlación entre TOC y otras propiedades petrofísicas.
- la isoterma de Langmuir

Una vez se cuenta con el contenido de TOC, el contenido de gas adsorbido puede ser determinado mediante el uso de cualquier isoterma descrita en los capítulos anteriores.

Se tiene conocimiento de la existencia de por lo menos tres maneras para determinar el porcentaje de TOC mediante el uso de registros de pozos, descritas a continuación:

5.2.1. $\Delta\log R$ vs TOC

Passey, *et al.*⁹⁴ discutió este método con gran detalle y consiste en:

1. Calibrar la diferencia grafica entre las curvas de los registros de porosidad (escala lineal) y resistividad (escala logarítmica) y resaltar la presencia de intervalos ricos en materia orgánica en las rocas generadoras usualmente llamado $\Delta\log R$.
2. Graficar $\Delta\log R$ vs. TOC de acuerdo con el LOM (nivel de madurez). El TOC y LOM deben ser medidos a partir de información de núcleos.
3. Establecer una correlación entre el nivel de madurez y la profundidad o la temperatura en las zonas de interés.
4. Utilizar correlaciones para obtener el TOC a partir del $\Delta\log R$ en pozos donde los núcleos o los recortes no están disponibles.

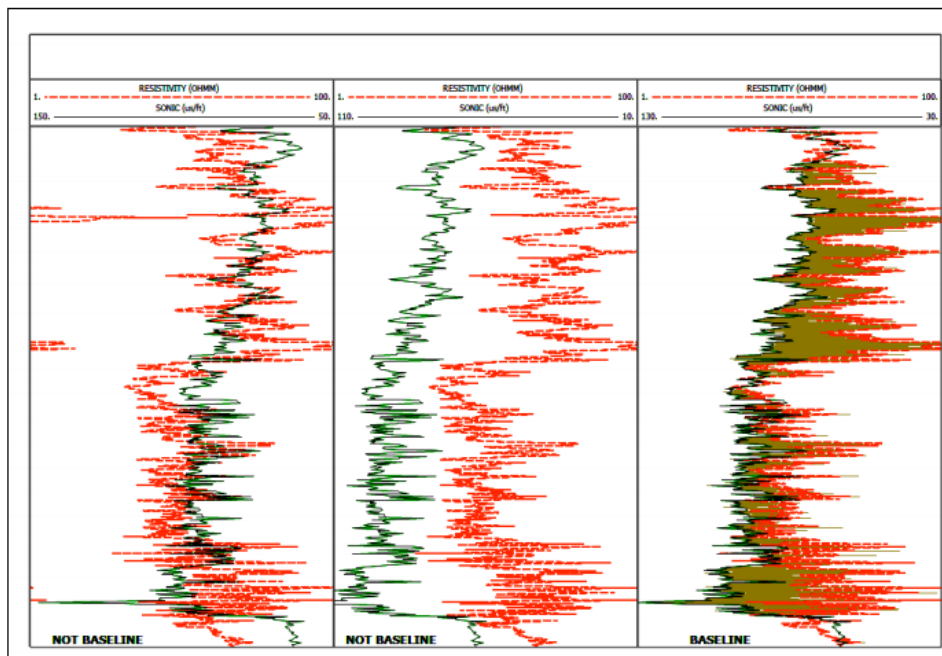
⁹³ *Íbid.*, p. 20.

⁹⁴ PASSEY, Q. R., *et al.* A Practical Model for Organic Richness from Porosity and Resistivity Logs. [Base de datos en línea]. Diciembre de 1990, AAPG, 74(12), 1777 – 1794. (Recuperado en 5 de junio de 2019). Disponible en: <http://archives.datapages.com/>

Este método es aplicable para un rango de LOM entre 6.0 y 10.5 (R_o entre 0.5% y 0.9%). Más allá de este rango, debe ser empleado con prudencia y se corre el riesgo de obtener resultados erróneos. Además, es importante considerar la relación entre TOC y S2 (tipo de kerógeno) del análisis geoquímico. Otros autores han comentado que a veces ha sido necesario ajustar la ecuación de Passey con un factor C, cuyo valor depende de la calibración realizada en el área en estudio. Una razón detrás del fracaso ocasional del método ha sido el alto porcentaje de carbonato que dificulta la presencia de arcilla en las formaciones estudiadas. Sondergeld⁹⁵ establece 4 como un valor C confiable.

En la literatura también se propone el uso del registro sónico con el resistivo debido a que la mayoría de los pozos cuentan con estos.

Figura 9. Ajuste de las curvas del registro resistivo y el sónico para la estimación del $\Delta\log R$.



Tomado de: GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 20. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

⁹⁵ GLORIOSO, J. C., Op. cit., p. 21.

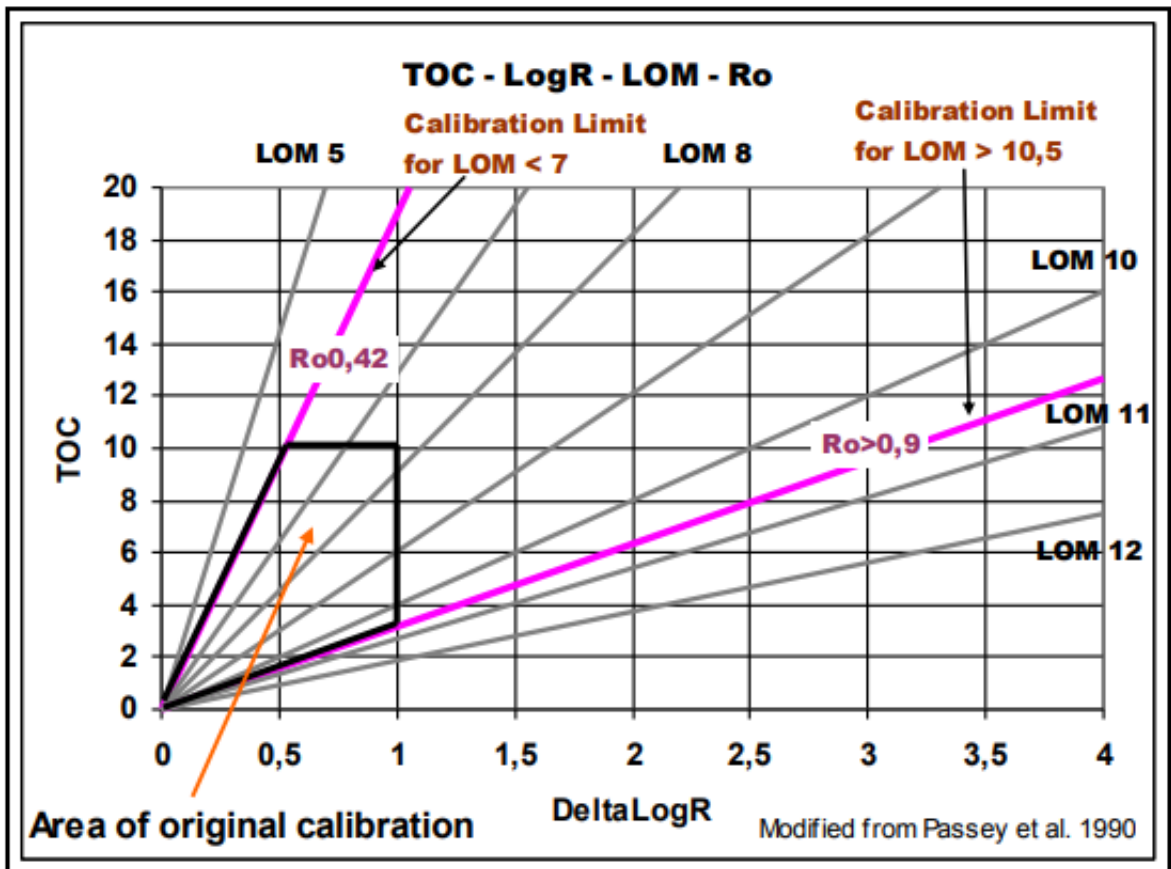
La correlación propuesta por Passey es:

$$\Delta \log R = \log_{10} \left(\frac{R}{R_{baseline}} \right) + [P * (\Delta t - \Delta t_{baseline})] \quad (71)$$

Con P como el ciclo logarítmico de resistividad sobre ciclo de tiempo de tránsito. Normalmente igual a 0.02.

$$TOC(w\%) = (\Delta \log R) * 10^{(2.297 - 0.1688 * LOM)} \quad (72)$$

Figura 10. Relación entre Ro/LOM con $\Delta \log R$ para determinar el TOC.



Tomado de: GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 22. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

5.2.2. Densidad vs. TOC

Mallick, *et al.*⁹⁶ encontró una relación inversamente proporcional entre el TOC y la densidad de la roca durante el estudio de *shales* en la cuenca Assam en India. Por otro lado, Decker *et al.*⁹⁷ demostró la existencia de una relación lineal entre los parámetros anteriores en el *shale* de Antrim, concluyendo que la densidad de la roca disminuye de forma directa con el TOC.

La base teórica de lo anterior es que la densidad de la materia orgánica en *shales* varía entre 1.03 y 1.10 g/cm³ y es significativamente menor a la densidad de la matriz de la roca, la cual varía entre 2.30 y 3.10 g/cm³, dando como resultado, una baja densidad del *shale* como respuesta en los registros de pozos. Para *shales* ricos en materia orgánica, de baja porosidad y permeabilidad, la densidad de la roca varía con la variación en el contenido total de carbono orgánico⁹⁸.

Basado en lo anterior, este método consiste en relacionar la densidad de la roca (ρ_b) con el contenido de TOC, información medida a partir de muestras de formación. Si es posible establecer una fuerte relación mediante el análisis de laboratorio, entonces, se puede utilizar el registro de densidad para establecer el TOC. De manera similar, el último puede ser determinado mediante correlaciones utilizando la densidad de grano de laboratorio (GD), y la densidad de la matriz (ρ_{ma}), las cuales son obtenidas mediante complejas interpretaciones de registros de pozo. También se ha informado el uso de registros de rayos gamma, uranio, sónicos y de neutrones para establecer correlaciones similares.

⁹⁶ MALLICK, R. K., RAJU, S. V. Thermal maturity evaluation by Sonic log and seismic velocity análisis in parts of Upper Assam Basin, India. [Base de datos en línea]. Octubre de 1995, Organic Geochemistry, 23(10), 871 – 879. (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

⁹⁷ DECKER, A. D., HILL, D. G., WICKS, D. E. Log – based gas content and resource estimates for the Antrim shale, Michigan Basin. [Base de datos en línea]. Abril de 1982, SPE Low Permeability Reservoirs Symposium, (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

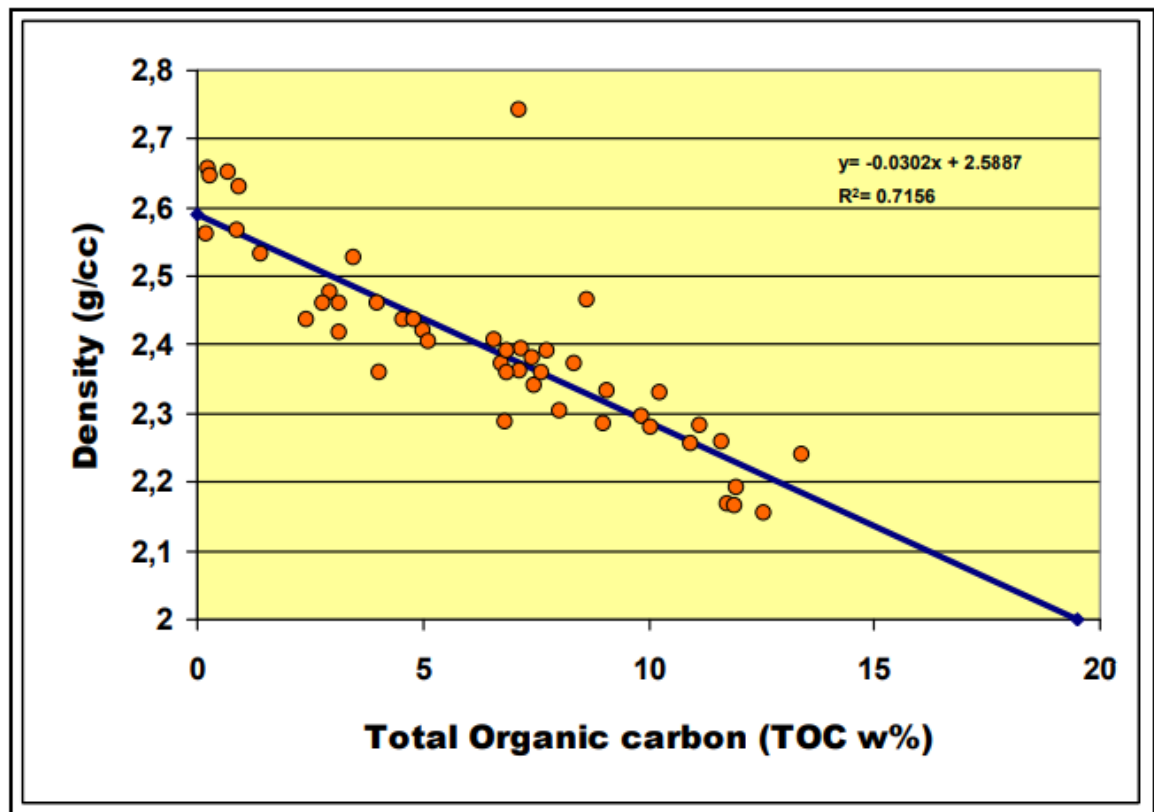
⁹⁸ SCHMOKER, J. W. Determination of organic – matter contenido of Appalachian Devonian shales from gamma – ray logs. [Base de datos en línea]., 1 de julio de 1981, AAPG Bulletin, 65(7), 1285 – 1298. (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://pubs.geoscienceworld.org/>

Durante las operaciones de exploración y desarrollo de un campo, la densidad de la roca es usualmente medida a partir del registro de densidad, por lo tanto, la fórmula para calcular el TOC a partir de estos registros es:

$$TOC = a\rho + b \quad (73)$$

Donde ρ es la densidad obtenida en el registro de densidad (g/cm^3), a y b son factores empíricos regionales.

Figura 11. Densidad vs. TOC.



Tomado y modificado de: GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 6. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

El kerógeno reduce la densidad de rocas para que se pueda establecer una relación entre el contenido de TOC (w%) y la densidad de la roca (ρ_b). Para utilizar la

información obtenida por el registro de densidad, la correlación debe ajustarse si la densidad aparente⁹⁹.

5.2.3. Método de espectroscopía natural gamma

Distintas investigaciones demuestran que la abundancia de materia orgánica puede ser estimada mediante el contenido de uranio (U), así mismo como una relación inversamente proporcional entre el TOC y la relación torio – uranio, por lo tanto, una regresión monódica puede ser empleada para obtener una correlación que permita calcular el TOC mediante espectrometría de rayos gamma.

La base teórica es que la materia orgánica presente en los *shales* normalmente se genera en un entorno reductor de euxínicos en el que el kerógeno es rico en uranio de alta radioactividad, además, con la profundización del color del *shale*, el contenido de uranio aumenta, y el contenido de torio y potasio disminuye¹⁰⁰.

5.2.3.1. Cálculo del contenido de uranio

$$TOC = a * \omega(U) + b \quad (74)$$

Donde $\omega(U)$ es el contenido de uranio a partir del registro ($\times 10^{-6}$), a y b son factores empíricos.

5.2.3.2. Cálculo de la relación torio – uranio

$$TOC = a * R_{Th/U} + b \quad (75)$$

Donde $R_{Th/U}$ es la relación torio – uranio, a y b son factores empíricos.

5.2.3.3. Cálculo de la relación uranio – potasio

$$TOC = a * R_{U/K} + b \quad (76)$$

Donde $R_{U/K}$ es la relación uranio – potasio, a y b son factores empíricos.

5.2.3.4. Cálculo de la diferencia entre el contenido de uranio y la relación uranio – potasio

⁹⁹ RENCHUM, H., *et al.* Selection of logging-based TOC calculation methods for shale reservoirs: A case study of the Jiaoshiba shale gas field in the Sichuan Basin. [Base de datos en línea]. 2015, Natural Gas Industry B., 2(2-3), 155 – 161. (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

¹⁰⁰ *Íbid.*, p. 3.

$$TOC = a * [\omega(U) - R_{U/K}] + b \quad (77)$$

Donde $\omega(U)$ es el contenido de uranio, $R_{U/K}$ es la relación uranio – potasio, a y b son factores empíricos.

5.3. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR NETO (h)

Una vez identificados los intervalos de interés y se han establecido los parámetros principales como el TOC, la porosidad y la saturación de agua, es necesario establecer el espesor neto con el fin de estimar el gas original en sitio. Varios autores emplean la siguiente información con el fin de determinar h:

- Kerógeno / TOC
- Índice de hidrógeno
- Saturación total de gas
- Porosidad
- Densidad de la roca
- Litología¹⁰¹

Mucha de esta información es muy difícil de determinar con exactitud, aun cuando se utilizan las mejores técnicas de muestreos de núcleos o interpretación de registros. Sin embargo, a pesar de las dificultades para estimar espesores netos precisos, la identificación de la parte superior y la base de los intervalos de interés a menudo es posible utilizando registros.

Las zonas más productivas y de mejor calidad se conocen como "puntos dulces". Estas áreas pueden detectarse en pozos mediante cortes y anegamiento de lodo y pruebas y registros de pozos; sin embargo, posteriormente es necesario verificar su continuidad de área o lateral utilizando herramientas de modelado sísmico o geológico, aunque esto a su vez da lugar a una serie de cuestiones técnicas que no se discutirán en este informe. Sin embargo, los resultados de los experimentos sísmicos son muy esperados, ya que pueden tener un impacto enorme en la evaluación de la extensión del área de las propiedades netas del yacimiento.

¹⁰¹ GLORIOSO, J. C., Op. cit., p. 29.

6. MÉTODOS DIRECTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE VOLUMEN ADSORBIDO

El método manométrico y el método gravimétrico corresponden a las técnicas directas más comunes para la determinación de gas adsorbido en materiales porosos.

6.1. MÉTODO MANOMÉTRICO

También es conocido como el método volumétrico para la medición de isothermas de adsorción de gas puro a alta presión, y corresponde al método directo más antiguo para el estudio de los fenómenos de sorción de gases en sólidos¹⁰².

El método volumétrico consiste en expandir un gas desde una celda de presión a una celda de adsorción evacuada que contiene un adsorbente limpio durante un proceso isotérmico. Los volúmenes de ambas celdas son conocidos (V_{prc} y V_{ads}). Cada medición de la cantidad total de gas admitido en el sistema V_{prc} (n_1), y de la cantidad de gas restante en la fase gaseosa ($V_{prc} + V_{ads}$) en el equilibrio de adsorción (n_2) se determina mediante mediciones $P - V - T$ antes y después de la adsorción ($P_1, P_2, T_1 = T_2$) usando una ecuación de estado de gas real¹⁰³. La cantidad de gas adsorbido es calculado mediante un balance de masa en la fase gaseosa antes y después de la adsorción.

El proceso de cálculo es el siguiente:

$$n_1 = \frac{V_{prc}}{v_a(T_1, P_1)} \quad (78)$$

¹⁰² KELLER, J. U., & STAUDT, R. (2006). Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer US, p. 79. Recuperado de: <https://www.springer.com/>.

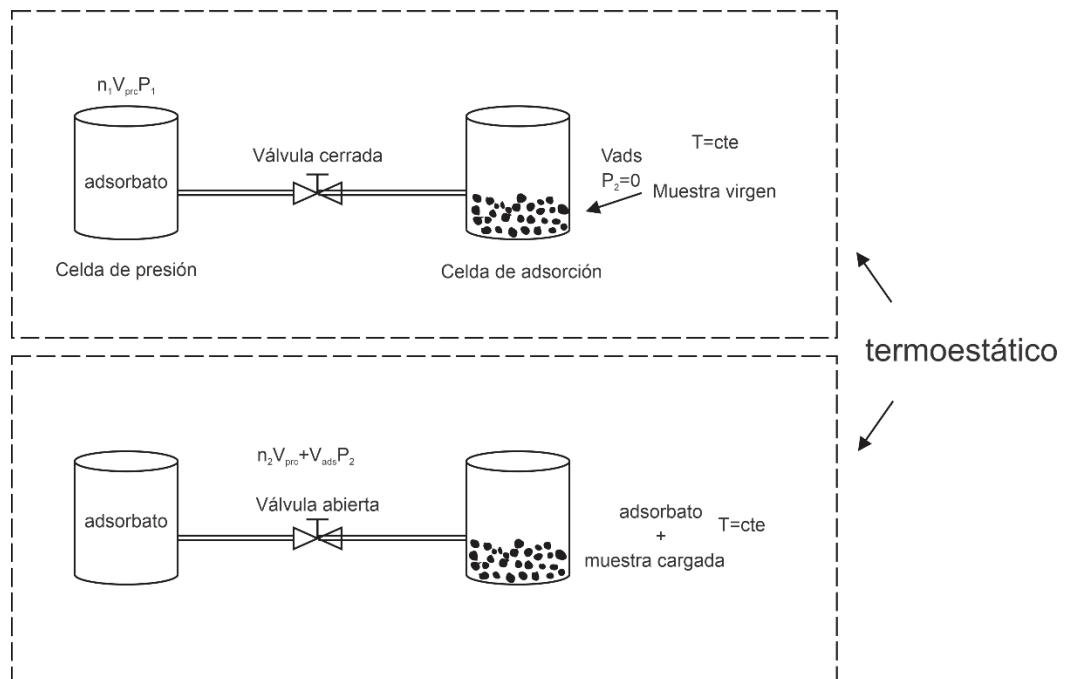
¹⁰³ BELMABKHOUT, Y., FRÉRE, M., DE WEIRELD, G. High – pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. [Base de datos en línea]. 26 de marzo de 2004, Measurement Science and Technology, 15(5), 848 – 858. (Recuperado en 15 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>

$$n_2 = \frac{V_{prc} + V_{ads}}{v_a(T_2, P_2)} \quad (79)$$

$$n_{ads} = \frac{n_1 - n_2}{m_{sample}} \quad (80)$$

Donde n_1 es el número molar del adsorbato en la celda de presión antes de la adsorción, n_2 es el número molar de adsorbato que queda en la fase gaseosa después de la adsorción, $T_1 = T_2$ es la temperatura experimental, P_1 es la presión en la celda de presión antes de la adsorción, P_2 es la presión de equilibrio tanto en la celda de presión como en la celda de adsorción, V_{prc} es el volumen de la celda de presión, V_{ads} es el volumen de la celda de adsorción (el volumen ocupado por el adsorbente no está incluido en V_{ads}), $v_a(T, P)$ es el volumen molar del adsorbato en la fase gaseosa a temperatura T y presión P , y se calcula mediante una ecuación de estado, n_{ads} es el número molar adsorbido por unidad de masa del adsorbente desgasificado, y m_{sample} es la masa del adsorbente desgasificado.

Figura 12. Principio general del método volumétrico.



Tomado de: BELMABKHOUT, Y., FRÈRE, M., DE WEIRELD, G. High – pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. [Base de datos en línea]. 26 de marzo de 2004, Measurement Science and Technology, 15(5), p. 849. (Recuperado en 15 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>

Este método es considerado una forma ventajosa para la medición de isothermas de adsorción debido a su facilidad de uso incluso para mediciones de alta presión y es relativamente económico. La desventaja significativa del método es la estanqueidad al gas y los errores inherentes debido a la determinación indirecta de las cantidades adsorbidas, que pueden influir considerablemente en la precisión de las medidas¹⁰⁴. Las principales fuentes de errores de esta técnica son: el error en la determinación de la celda de presión y los volúmenes de la celda de adsorción, el error en las mediciones de presión y temperatura, el error debido a fugas a alta presión, el error en la muestra masa y el error debido a la ecuación de estado.

- Un volumen de dosificación con tamaño calibrado se presuriza con gas.
- Después de la detección de los valores de presión y temperatura, el gas se expande en un volumen de muestra, incluido el material de muestra.
- La disminución de presión resultante se basa en el aumento de volumen y los efectos de sorción.
- La cantidad de gas sorbido se puede calcular usando un balance de masa de gas.

6.1.1. Aparato volumétrico

Un instrumento para mediciones volumétricas de adsorción de gas puro consiste básicamente en un recipiente de almacenamiento de gas (el volumen y una cámara de adsorción están conectados por un tubo que lleva una válvula). Ambos recipientes deben colocarse completamente dentro de un termostato (agua, aceite, aire, etc.) y provista de tubos para suministro y evacuación de gas, así como termómetros y manómetros para medir la temperatura (T) y la presión (p) dentro de los recipientes¹⁰⁵.

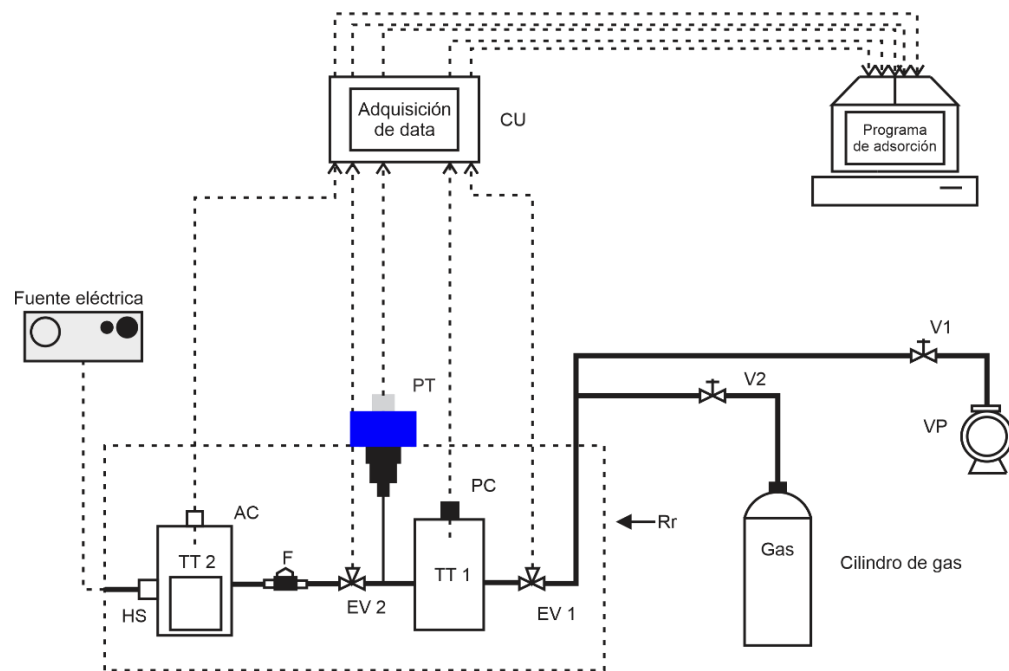
El gas es admitido desde el cilindro de gas (GC) a la celda de presión (PC) utilizando la válvula V_2 y la electroválvula EV_1 . La temperatura T_1 se mide con una sonda de temperatura PT100 (TT1) ubicada en la celda de presión. La presión P_1 se mide mediante un transductor de presión (PT). El gas luego se expande en la celda de

¹⁰⁴ *Íbid.*, p. 849.

¹⁰⁵ KELLER, J. U., *Op. cit.*, p. 80.

adsorción (AC) usando la electroválvula EV_2 . La presión P_2 se mide en equilibrio usando el transductor de presión. La temperatura T_2 se mide con una segunda sonda de temperatura PT100 (TT2) ubicada en el adsorbente. Toda la instalación está controlada por temperatura en una sala refrigerada (Rr). El adsorbente puede desgasificarse in situ utilizando un sistema de calentamiento (HS) y una bomba de vacío (VP).

Figura 13. Diagrama esquemático del aparato volumétrico.



Tomado de: BELMABKHOUT, Y., FRÈRE, M., DE WEIRELD, G. High – pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. [Base de datos en línea]. 26 de marzo de 2004, Measurement Science and Technology, 15(5), p. 850. (Recuperado en 15 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>

6.2. MÉTODO GRAVIMÉTRICO

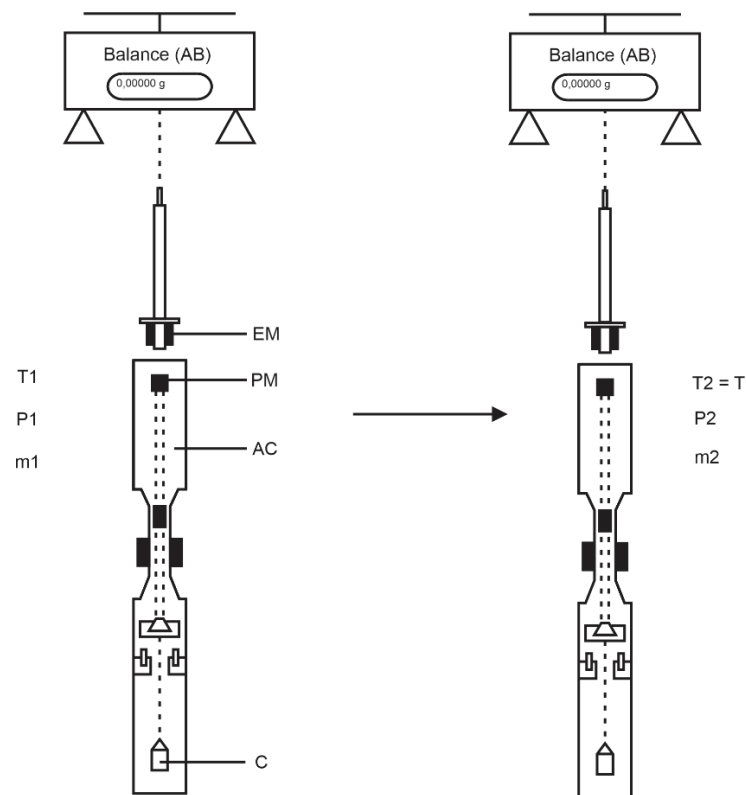
Se trata de un método relativamente nuevo para el estudio de los fenómenos de sorción de gases en sólidos porosos, sin embargo, comparar masas pensándolas en el campo de gravedad de la tierra es una técnica muy antigua¹⁰⁶. La principal razón por la cual se considera un método nuevo es por la falta de balanzas

¹⁰⁶ KELLER, J. U., Op. cit., p. 122.

altamente sensible capaces de medir pequeños cambios relativos en el peso de una muestra de adsorbente de 10^{-6} g/g o incluso menos.

El método gravimétrico consiste en exponer una muestra de adsorbente limpia a un gas puro a temperatura constante. El cambio en el peso de la muestra adsorbente, así como la presión y la temperatura, se miden cuando se alcanza el equilibrio. Este método permite la medición directa de la cantidad adsorbida, que no era el caso del método volumétrico. Se considera como una técnica bien establecida y precisa¹⁰⁷.

Figura 14. Diagrama esquemático del principio del método gravimétrico.



Tomado de: BELMABKHOUT, Y., FRÉRE, M., DE WEIRELD, G. High – pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. [Base de datos en línea]. 26 de marzo de 2004, Measurement Science and Technology, 15(5), p. 854. (Recuperado en 15 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>

¹⁰⁷ BELMABKHOUT, Y., Op. cit., p. 853.

El principio de las mediciones se muestra en la figura 14. Esta figura muestra el principio de un equilibrio magnético. El crisol (C) que contiene el adsorbente cuelga del imán permanente (PM) ubicado en la cámara de adsorción (AC). El cambio de peso se mide mediante una balanza analítica (AB) ubicada fuera de la cámara de adsorción gracias a un acoplamiento magnético entre un electroimán (EM) unido al gancho de la balanza y el imán permanente¹⁰⁸.

Este método permite:

- Evaluar las cantidades de gas que se pueden adsorber o desorber.
- Hacer uso de una medición directa del cambio de masa de una muestra que está siendo expuesta a un gas que se adsorbe en un proceso isotérmico¹⁰⁹.

La masa adsorbida se puede calcular mediante:

$$n_{ads} = \frac{m_2 - m_1}{m_{sample} M_{ads}} \quad (81)$$

Donde P_1 es la presión en la cámara de adsorción antes de la adsorción ($P_1 = 0$ kPa para el primer punto), P_2 es la presión en la cámara de adsorción después de la adsorción, $T_1 = T_2$ es la temperatura experimental, m_1 es la masa del sistema antes adsorción (crisol, muestra), m_2 es la masa del sistema después de la adsorción (crisol, muestra, fase adsorbida), n_{ads} es el número molar adsorbido por unidad de masa del adsorbente desgasificado y M_{ads} es la masa molar del adsorbato.

Debido a que P_1 y P_2 no son iguales, el efecto de flotabilidad en el sistema es diferente antes y después de la adsorción, por lo tanto, el balance no proporciona m_1 y m_2 (masas absolutas) sino Ω_1 y Ω_2 , entonces:

$$\Omega_i = m_i - \rho_i(T_i, P_i)V_{syst} \quad (82)$$

En el que $i = 1$ o 2 , ρ es la densidad de gas calculada por una ecuación de estado, V_{syst} es el volumen del sistema en el que actúa el efecto de flotabilidad. Se estima

¹⁰⁸ *Íbid.*, p. 854.

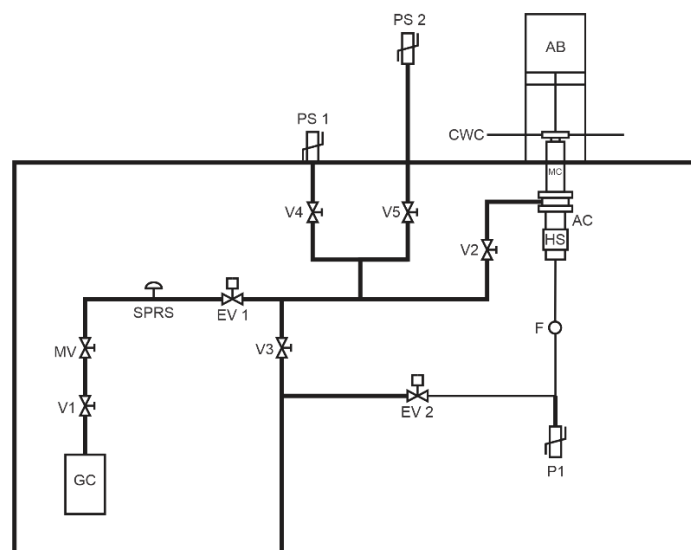
¹⁰⁹ ORSIKOWSKY-SANCHEZ, A., PLANTIER, F., MINQUEU, C. Coupled gravimetric, manometric and calorimetric study of CO₂, N₂ and CH₄ adsorption on zeolites for the assessment of classical equilibrium models. [Base de datos en línea]. Febrero de 2020, Springer Adsorption. p. 8. (Recuperado en 14 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.springerprofessional.de/>.

mediante el método de helio. Como consecuencia, la determinación precisa de n_{ads} requiere valores precisos de ρ , T , P , V_{syst} y m_{sample} . Se puede afirmar que la fuente más importante de errores es la determinación de V_{syst} ¹¹⁰.

6.2.1. Aparato gravimétrico

El aparato gravimétrico, específicamente el sistema RUBOTHERM¹¹¹, está compuesto por una balanza analítica, acoplamiento magnético y cámara de adsorción.

Figura 15. Aparato gravimétrico.



Tomado de: BELMABKHOUT, Y., FRÈRE, M., DE WEIRELD, G. High – pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. [Base de datos en línea]. 26 de marzo de 2004, Measurement Science and Technology, 15(5), p. 855. (Recuperado en 15 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>

Este sistema permite realizar una medición de isoterma de adsorción directa con una microbalanza a medida que aumenta la presión del gas de 0 – 10.000 KPa y para una temperatura que varía de 223 a 383 K.

¹¹⁰ BELMABKHOUT, Y., Op. cit., p. 854.

¹¹¹ DE WEIRELD, G., FRERE, M., JADOT, R. Automated determination of high-temperature and high-pressure gas adsorption isotherms using a magnetic suspension balance. [Base de datos en línea]. 1999, Measurement Science and Technology, vol. 10, 117 – 126. (Recuperado en 31 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>.

La balanza analítica (AB) y la parte superior del acoplamiento magnético (MC) están fuera de la habitación termostaticada. El resto del sistema (cámara de adsorción (AC) y parte inferior del acoplamiento magnético) está dentro de la incubadora, lo que garantiza una temperatura constante en todas las partes de la instalación en contacto con el adsorbato. Una batería de agua de enfriamiento (CWC) mantiene la vecindad del equilibrio analítico a temperatura ambiente, independientemente de la temperatura en la habitación termostaticada. Un sistema de calentamiento eléctrico (HS) que rodea la cámara de adsorción permite alcanzar la temperatura local en el adsorbente hasta 673 K, lo que permite un proceso de desgasificación in situ. El circuito de tuberías incluye válvulas manuales (V1 a V5), electroválvulas (EV1, EV2), una microválvula (MV), un sistema de liberación de presión de seguridad (SPRS) y un filtro (F). Este circuito está conectado a un cilindro de gas (GC) y a una bomba de vacío (VP)¹¹².

¹¹² BELMABKHOUT, Y., Op. cit., p. 855.

7. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN ORIGINAL EN SITIO A PARTIR DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

A lo largo de esta sección serán aplicados los modelos para la determinación de la capacidad de adsorción presentados en el capítulo cuatro, con el fin de discretizar aquellos que demuestran un mejor comportamiento con respecto a los datos experimentales.

7.1. METODOLOGÍA

7.1.1. Estimación de los parámetros

Según Ho (2004)¹¹³, el uso de regresiones no lineales es la mejor forma para la obtención de la isoterma de adsorción óptima, por lo tanto, a lo largo de la historia se han empleado diversas técnicas de regresión no lineal con el fin de determinar parámetros involucrados en los modelos de adsorción. Estas técnicas requieren la minimización del error entre la información experimental y los resultados previstos¹¹⁴.

El método de mínimos cuadrados, el cual es utilizado con el fin de calcular la recta de regresión que minimiza los residuos, es decir, las diferencias entre los valores reales y los estimados por la recta, corresponde al método más empleado a la hora de predecir la isoterma óptima por investigadores.

En este estudio ha sido empleada la herramienta *Solver* de Excel para regresiones no lineales con una función objetivo, la cual fue definida con base a la fórmula de la función de error. Esta predicción depende mucho del valor inicial asumido escogido, por lo tanto, con el objetivo de mejorar la precisión del método y ganar un poco de

¹¹³ HO, Y.S. Selection of optimum sorption isotherm. [Base de datos en línea]. 2004. Carbon N.Y., vol. 42, 2115 – 2116. (Recuperado en 14 de junio de 2020). Disponible en: <https://tmu.pure.elsevier.com/>.

¹¹⁴ SENAM FIANU, John., Op. cit., p. 32.

confianza en la elección de los parámetros, se han realizado múltiples cálculos para el mismo ejercicio.

7.1.2. Función Error Relativo Promedio (Average Relative Error Function)

El error relativo como forma de medida de precisión se refiere a la relación entre el error absoluto de una medición con respecto a la medición que se está tomando¹¹⁵, y a pesar de que se ha demostrado que puede tener una tendencia a sobreestimar o infraestimar la información experimental, minimiza la distribución del error fraccionario en todo el rango de concentración de la muestra, razón por la cual, la desviación absoluta promedio (AAD%) o el error relativo promedio (ARE) ha sido ampliamente utilizada por muchos investigadores para determinar el modelo óptimo de adsorción en carbón y *Shales*¹¹⁶.

La correlación matemática que describe error relativo promedio es:

$$\%AAD = 100 * ABS \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(n_{ical} - n_{iexp})}{n_{iexp}} \right]}{N} \right\} \quad (83)$$

Donde n_{ical} es el volumen adsorbido calculado, n_{iexp} el volumen adsorbido obtenido de forma experimental y N el número de datos para la isoterma.

7.1.3. Información experimental

La baja capacidad de adsorción, los rangos de presiones y temperaturas bajo los cuales se deben realizar las pruebas, los resultados inconsistentes para valores altos de presión y la falta de información de calidad disponible hacen que la

¹¹⁵ STANLEY, C., LAWIE, D. Average Relative Error in Geochemical Determinations: Clasification, Calculation, and a Plea for Consistency. [Base de datos en línea]. 2007. Exploration and Mining Geology. 16(3-4), 265 – 274. (Recuperado en 14 de junio de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

¹¹⁶ SENAM FIANU, John., Op. cit., p. 32.

obtención de datos experimentales para el modelamiento de *shale gas* pueda resultar una tarea difícil¹¹⁷.

La aplicación de los modelos anteriormente mencionados se ha hecho en base a muestras de *shale* de diferentes formaciones localizadas en Los Países Bajos sometidas a pruebas de adsorción de metano por Gasparik *et al* en 2012.

Las muestras pertenecen al Roar Valley Graben, la cuenca central de Los Países Bajos y la cuenca del Oeste de los Países bajos (figura 16). Todas las muestras a excepción de una fueron tomadas de material de núcleos. La siguiente información corresponde a cada una de las muestras.

Tabla 5. Información litoestratigráfica de las muestras.

Muestra	Pozo/afloramiento	Profundidad (m)	Formación
Aalburg 1	AST-01	1609	Aalburg
Aalburg 2	HAG-02	2609	Aalburg
Sleen 1	HAG-02	2658	Sleen
Sleen 2	Winterswijk quarry		Sleen
Geverik	WSK-01	4238	Geverik
Posidonia	LOZ-01	2491	Posidonia

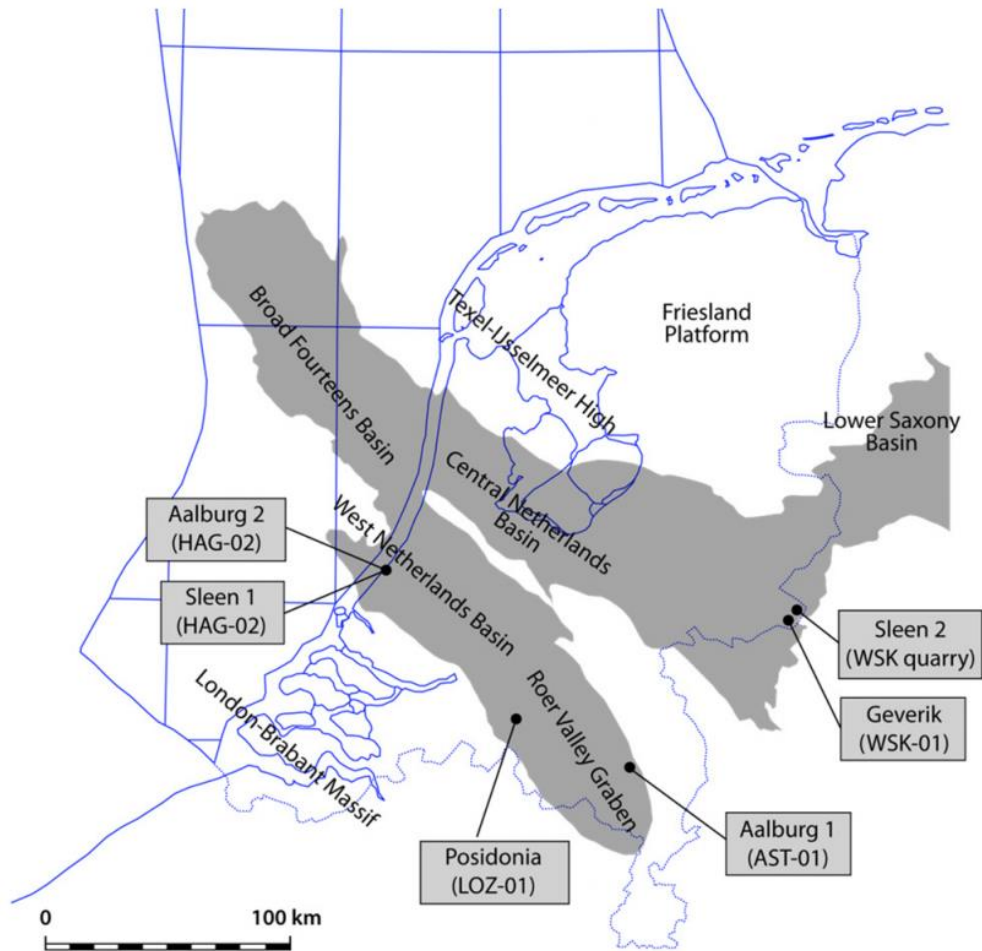
Tomado de: GASPARIK, M., *et al*. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), p. 4996 (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>.

Las mediciones de cantidad de adsorción fueron realizadas en un aparato manométrico a 65°C y 25MPa a muestras anteriormente pulverizadas, sometidas a un proceso de secado al vacío a 105°C durante la noche, y un secado adicional que se realizó en la celda de adsorción bajo las mismas condiciones¹¹⁸.

¹¹⁷ SANDOVAL, D.R., *et al*. Modeling of Shale Gas Adsorption and its Influence on Phase Equilibrium. [Base de datos en línea]. 2018. Industrial Engineering Chemistry Research. Vol. 57, 5736 – 5747. (Recuperado en 2 de abril de 2020). Disponible en: <https://orbit.dtu.dk/>.

¹¹⁸ GASPARIK, M., Op. cit., p. 4997

Figura 16. Ubicación de las muestras y principales cuencas sedimentarias en Los Países Bajos.



Tomado de: GASPARIK, M., *et al.* High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), p. 4996 (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

Las muestras Aalburg 1 y Sleen 1 pueden considerarse *shales* magros con valores de TOC menores a 1,2%, mientras que las demás muestras se tratan de *shales* ricos en materia orgánica con valores de TOC entre 5 y 10%. Los resultados de *Rock-Eval* indican que, por un lado, las muestras Aalburg 1 y Sleen 1 se encuentran

en la ventana de generación de aceite, y por el otro, las muestras Aalburg 2, Sleen 2 y Posidonia son inmaduras¹¹⁹.

7.1.4. Cálculo del Gas Original en Sitio (GOES)

Ambrose, *et al.* En 2010¹²⁰ y posteriormente en 2011¹²¹ propuso una nueva metodología para el cálculo del gas original en sitio para yacimientos tipo *gas-shale*, partiendo del modelo de Langmuir descrito en el capítulo cuatro.

Cuando se trata de *shales*, el gas total almacenado generalmente está dado en términos de:

- Un componente volumétrico (G_f), correspondiente a los hidrocarburos encontrados en el espacio poroso como gas libre, cuantificado por modificaciones del método volumétrico estándar.
- Un componente de superficie (G_a), correspondiente al gas físicamente adsorbido en microporos y mesoporos, usualmente determinado a partir de isothermas de equilibrio.
- Un componente volumétrico (G_{so}), correspondiente al gas disuelto en los hidrocarburos líquidos, y cuyo volumen suele ser combinado con la capacidad de adsorción del gas en yacimientos que contienen una gran fracción de líquidos en el espacio poroso.
- Un componente (G_{sw}), correspondiente al gas disuelto en el agua de formación, estimado a partir de cálculos de solubilidad de grano.

Entonces, el gas total en sitio es:

¹¹⁹ GASPARIK, M., Op. cit., p. 4997.

¹²⁰ AMBROSE, R.J., *et al.* Shale Gas-in-Place Calculations Part I: New Pore-scale Considerations. [Base de datos en línea]. 23 – 25 de febrero de 2010. SPE Journal. 17 (1) p. 219 – 229. (Recuperado en 27 de agosto de 2018). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

¹²¹ AMBROSE, R.J., *et al.* Shale Gas-in-Place Calculations Part II: Multi-component Gas Adsorption Effects. [Base de datos en línea]. 14 – 16 de junio de 2011. North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. (Recuperado en 27 de agosto de 2018). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

$$G_{st} = G_f + G_a + G_{so} + G_{sw} \quad (84)$$

Los términos G_{so} y G_{sw} son considerados despreciables, sin embargo, estos componentes son determinados de forma simultánea mediante el análisis de los modelos de isothermas de adsorción¹²², por lo tanto, la ecuación 83 se reduce a:

$$G_{st} = G_f + G_a \quad (85)$$

la fracción de porosidad consumida por el volumen de gas adsorbido ϕ_a puede ser expresado como:

$$G_f = 32,0368 \left[\frac{\phi(1 - S_w) - \phi_a}{\rho_b B_g} \right] \quad (86)$$

Donde ϕ_a puede ser escrita como:

$$\phi_a = 1.318 \times 10^{-6} M \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right) (G_a) \quad (87)$$

El volumen de la fase adsorbida se calcula usando el modelo de Langmuir:

$$G_a = G_{sL} \frac{P}{P + PL} \quad (88)$$

Con el fin de cuantificar de forma correcta la cantidad total de gas libre en el espacio poroso, la ecuación propuesta por Ambrose es:

$$G_{st} = 32.0368 \left[\frac{\phi(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left(\frac{G_{sL} P}{P + PL} \right)}{\rho_b B_g} \right] + \frac{G_{sL} P}{P + PL} \quad (89)$$

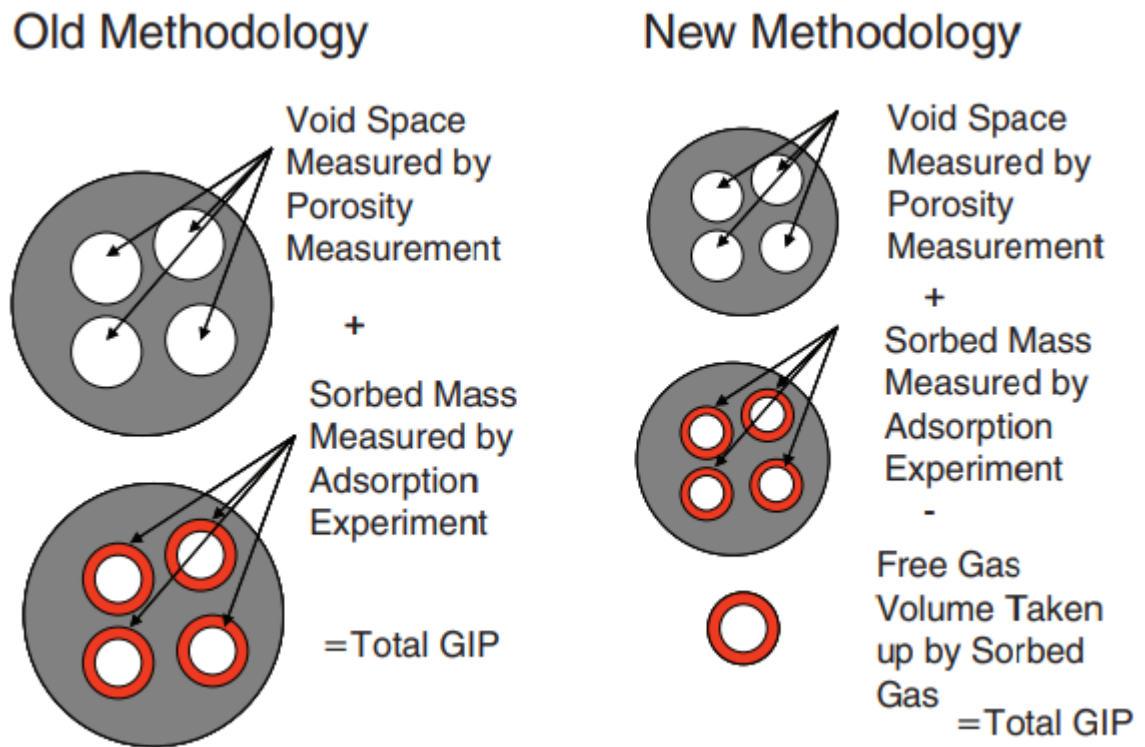
El primer término de la ecuación representa el volumen de gas libre considerando el volumen adsorbido, y el segundo término corresponde al volumen de gas adsorbido¹²³. De igual forma, ϕ y S_w representan la porosidad y la saturación de agua, ambos en fracción, M [lb/lbmol] corresponde al peso molecular, ρ_b [g/cc] la densidad de la roca, ρ_s [g/cc] la densidad de la fase adsorbida, G_{sL} [scf/ton] y PL [psi], los parámetros del modelo de Langmuir, P [psi] la presión del yacimiento y B_g corresponde al factor volumétrico de formación. La figura 17 muestra de forma

¹²² *Íbid.*, p. 2.

¹²³ *Íbid.*, p. 3.

gráfica una comparación entre la metodología antigua y el proceso descrito por Ambrose, *et al.*

Figura 17. Comparación entre la metodología antigua y la nueva.



Tomado de: AMBROSE, R.J., *et al.* Shale Gas-in-Place Calculations Part I: Multi-component Gas Adsorption Effects. [Base de datos en línea]. 14 – 16 de junio de 2011. North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. (Recuperado en 27 de agosto de 2018). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

Con el objetivo de aumentar la precisión de la metodología propuesta por Ambrose, *et al.* en 2010, y estudiar a detalle los modelos anteriormente descritos, se optó por modificar la ecuación 88 sustituyendo el modelo de Langmuir, por cada uno de los modelos mencionados en el capítulo cuatro.

7.2. RESULTADOS

A lo largo de esta sección se presentan los resultados obtenidos para cada una de las formaciones analizadas. Los datos experimentales reportados por Gasparik, *et al.* en 2012 fueron convertidos a unidades del sistema inglés.

7.2.1. Posidonia

Tabla 6. Datos experimentales reportados de la muestra Posidonia.

Presión (MPa)	Densidad CH ₄ (kg/m ³)	V _{ads} (mmol/g)	Presión (psi)	Densidad CH ₄ (lb/ft ³)	V _{ads} (scf/ton)
0,00	0,00		0	0	0
0,75	4,31	0,0151	108,7785	0,2691	11,4636
1,59	9,25	0,0278	230,6104	0,5775	21,1051
2,41	14,10	0,0384	349,5416	0,8802	29,1524
3,20	18,88	0,0466	464,1216	1,1786	35,3777
3,96	23,55	0,0532	574,3505	1,4702	40,3883
4,93	29,54	0,0616	715,0373	1,8441	46,7654
5,86	35,37	0,0679	849,9227	2,2081	51,5482
6,74	41,01	0,0738	977,5561	2,5602	56,0273
7,59	46,48	0,0784	1100,8384	2,9016	59,5196
8,40	51,75	0,0826	1218,3192	3,2306	62,7081
9,54	59,25	0,0872	1383,6625	3,6988	66,2003
10,63	66,39	0,0912	1541,7539	4,1446	69,2370
11,66	73,18	0,0941	1691,1431	4,5685	71,4386
12,63	79,61	0,0965	1831,8299	4,9699	73,2607
13,56	85,70	0,0984	1966,7153	5,3501	74,7031
14,93	94,59	0,1005	2165,4173	5,9050	76,2974
16,17	102,59	0,1024	2345,2645	6,4045	77,7398
17,30	109,73	0,1033	2509,1574	6,8502	78,4231
18,32	116,02	0,1046	2657,0962	7,2429	79,4100
19,23	121,53	0,1048	2789,0807	7,5869	79,5619
20,13	126,89	0,1047	2919,6149	7,9215	79,4859
20,87	131,21	0,1048	3026,9431	8,1912	79,5619
21,48	134,70	0,1052	3115,4162	8,4090	79,8655
21,98	137,53	0,1056	3187,9352	8,5857	80,1692
22,39	139,82	0,1055	3247,4008	8,7287	80,0933
22,71	141,54	0,1054	3293,8130	8,8360	80,0174
22,98	143,05	0,1061	3332,9732	8,9303	80,5488

Continuación tabla 6.

23,21	144,28	0,1058	3366,3320	9,0071	80,3210
23,39	145,27	0,1060	3392,4388	9,0689	80,4729
23,54	146,08	0,1059	3414,1945	9,1195	80,3970
23,66	146,72	0,1061	3431,5991	9,1594	80,5488

Tomado y modificado de: GASPARIK, M., *et al.* High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), p. 4996 (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

A continuación, se muestran las isothermas de adsorción obtenidas para cada uno de los modelos estudiados para la muestra Posidonia.

Figura 18. (A) Isotherma de Freundlich (Posidonia). (B) Isotherma de Temkin (Posidonia). (C) Isotherma de Langmuir dos parámetros (Posidonia). (D) Isotherma de Jovanovic (Posidonia).

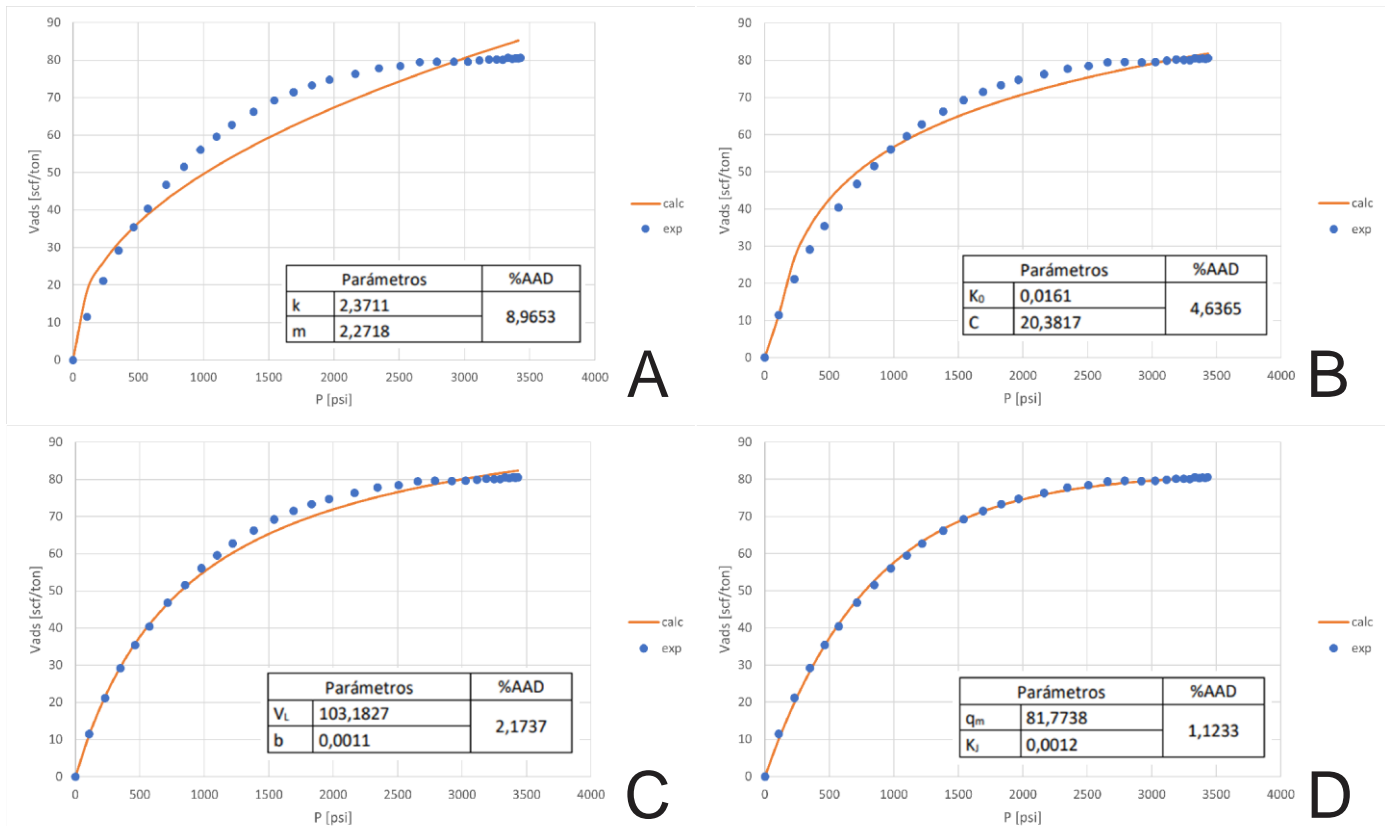


Figura 19. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Posidonia). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Posidonia). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Posidonia). (D) Isoterma de Sips (Posidonia).

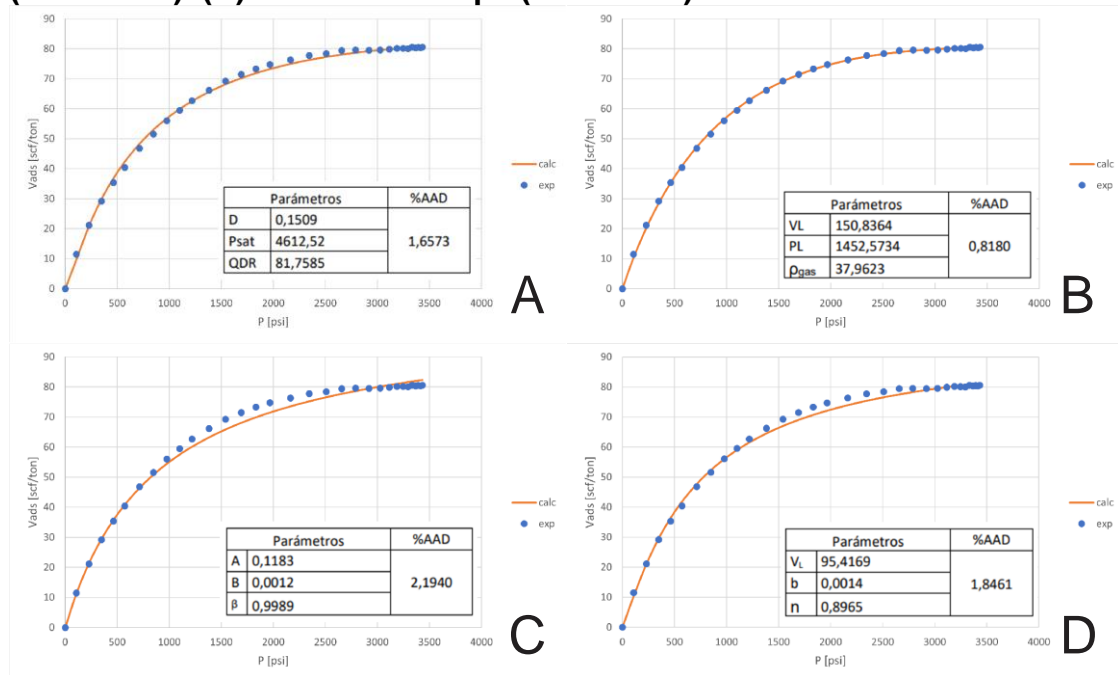


Figura 20. (A) Isoterma de Toth (Posidonia). Isoterma de Khan (Posidonia). Isoterma de Fritz-Schlunder cuatro parámetros (Posidonia). Isoterma de Baudu (Posidonia).

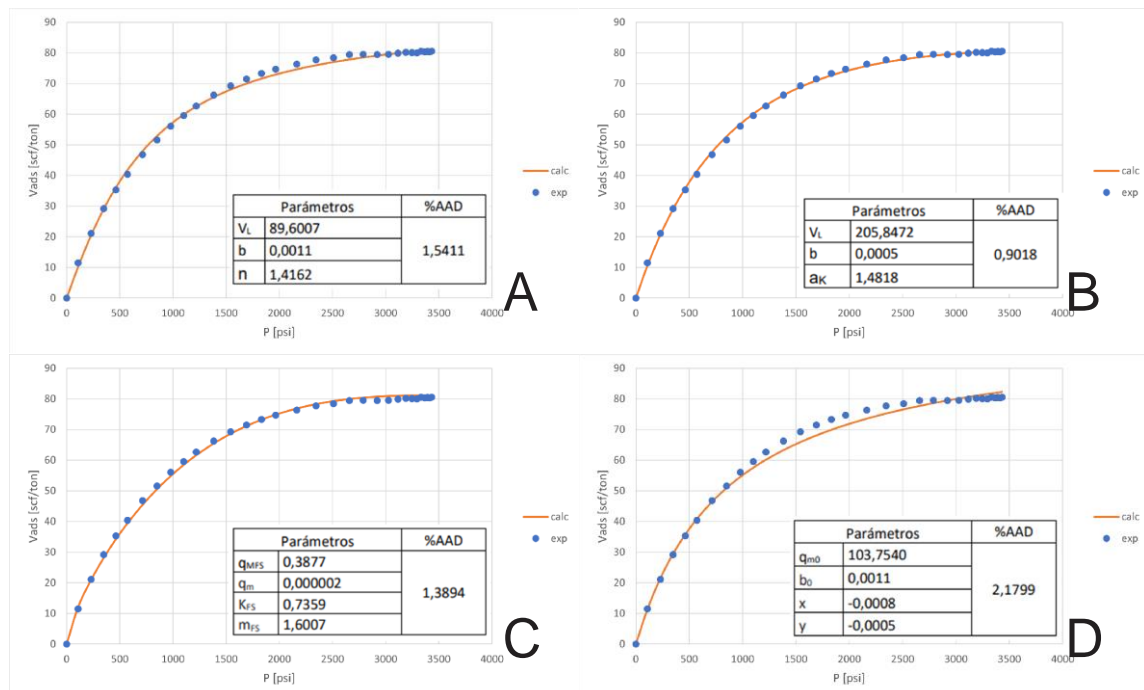
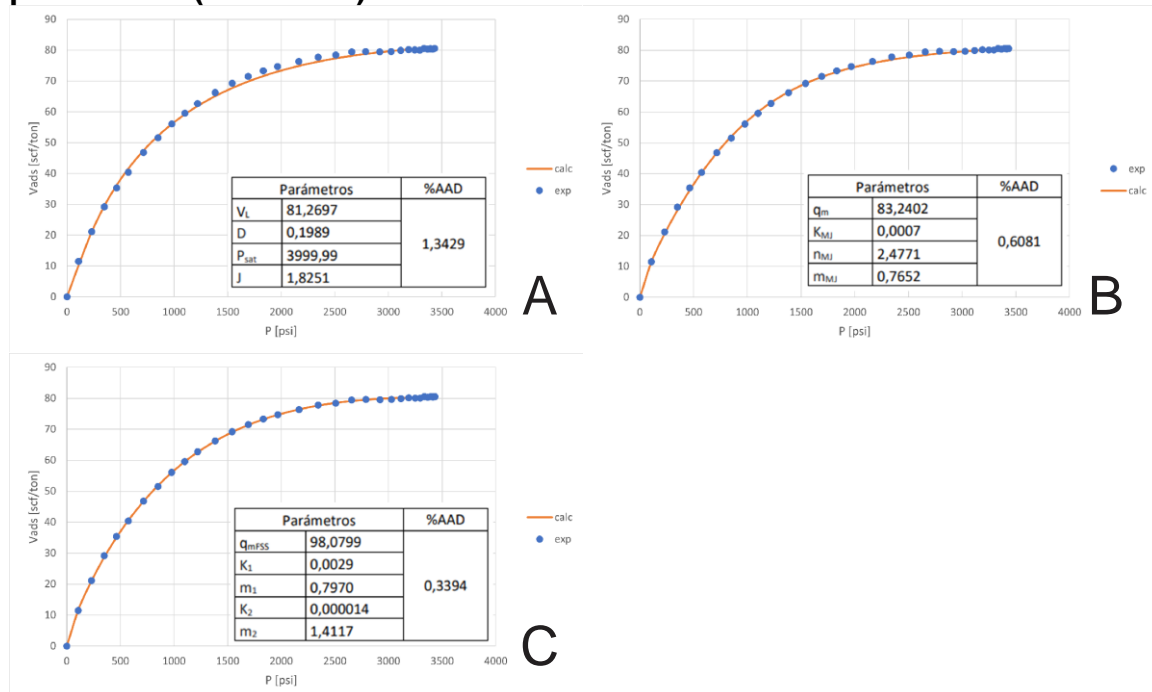


Figura 21. (A) Isotherma de Dubinin-Astakhov (Posidonia). (B) Isotherma de Marczewski – Jaroniec (Posidonia). (C) Isotherma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Posidonia).



La tabla a continuación presenta un resumen de cada uno de los modelos y el error promedio de cada uno de ellos.

Tabla 7. Tabla resumen modelos de adsorción Posidonia.

Modelo de adsorción	%AAD
Freundlich	8,9653
Temkin	4,6365
Langmuir (dos parámetros)	2,1737
Jovanovic	1,1233
Dubinin-Radushkevich	1,6573
Langmuir (tres parámetros)	0,8180
Redlich-Peterson	2,1940
Sips	1,8461
Toth	1,5411
Khan	0,9018
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	1,3894
Baudu	2,1799
Dubinin-Astakhov	1,3429
Marczewski-Jaroniec	0,6081
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	0,3394

A partir de la tabla 7, es posible apreciar una relación directa entre la cantidad de parámetros involucrados y la exactitud del método, siendo el modelo de Fritz-Schlunder de cinco parámetros aquel que presenta un menor error promedio (0.3394%), y el modelo empírico de Freundlich de dos parámetros aquel con mayor porcentaje de error (8.9653%).

Sin embargo, el modelo de Langmuir de tres parámetros muestra un mejor ajuste con los datos experimentales (0.8180%) comparable con aquellos de cuatro y cinco parámetros como los modelos de Marczewski-Jaroniec y Fritz-Schlunder, debido a que tiene en cuenta la relación de densidades entre el gas libre y el gas adsorbido, justificando así, por qué ha sido el favorito de la industria a lo largo de la historia. Por otro lado, el modelo de Baudu, a pesar de contar con cuatro parámetros, presenta una desviación mayor con respecto a incluso aquellos con menos variables involucradas.

El modelo Dubini-Astakhov presenta un mejor comportamiento con respecto a su antecesor (Dubinin-Radushkevich), ya que el factor J, al relacionar la distribución de tamaños de poros, permite corregir ciertas deficiencias del modelo original. Algo similar ocurre con el modelo de Fritz-Schlunder de cinco parámetros y su antecesor. Para el cálculo del GOES se necesitaron los datos mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de la formación Posidonia requeridos para el cálculo del GOES.

Parámetro	Símbolo	Valor
Porosidad, %	\emptyset	17,2 ¹²⁴
Saturación de agua, %	S_w	0,35 ¹²⁵
Saturación de aceite, %	S_o	0

¹²⁴ Tomado de: BOUW, S., LUTGERT, J. Shale plays in the Netherlands. [Base de datos en línea]. 20 – 22 de marzo de 2012. SPE/EAFE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. (Recuperado en 28 de febrero de 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>

¹²⁵ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 8.

Presión de yacimiento, psi	P	1000 – 4000 ¹²⁶
Temperatura de yacimiento, °F	T	180 ¹²⁷
Densidad de la roca, g/cm³	ρ_b	2,5 ¹²⁸
Densidad de la fase adsorbida, g/cm³	ρ_s	0,371 ¹²⁹

Partiendo de la información de la tabla 8, se realizaron modificaciones al método de Ambrose, *et al.*, con el fin de analizar la mayor cantidad de modelos presentados en el capítulo cuatro, ya que esta metodología sólo tiene en cuenta la Isoterma de Langmuir. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 9. Resultados cálculo del GOES Posidonia.

Modelo	Presión [psi]	Gas libre [pce/ton]	Gas adsorbido [pce/ton]	Gas total [pce/ton]	%AAD
Freundlich	1000	79,8078	49,5985	129,4063	8,9653
	4000	363,9153	91,3016	455,2169	
Temkin	1000	79,0412	56,6791	135,7203	4,6365
	4000	367,2472	84,9341	452,1814	
Langmuir (dos parámetros)	1000	79,2048	55,1683	134,3730	2,1737
	4000	367,3467	84,7440	452,0907	
Jovanovic	1000	78,9352	57,6584	136,5935	1,1233
	4000	369,2246	81,1553	450,3799	
Dubinin-Radushkevich	1000	78,9565	57,4610	136,4175	1,6573
	4000	369,0398	81,5085	450,5483	
Langmuir (tres parámetros)	1000	78,5191	61,5013	140,0204	0,8180
	4000	353,7890	110,6534	464,4423	
Redlich-Peterson	1000	79,2120	55,1019	134,3138	2,1940
	4000	367,3296	84,7767	452,1063	
Sips	1000	79,0486	56,6110	135,6596	1,8461
	4000	368,1239	83,2589	451,3828	

¹²⁶ Rango de presiones comunes para yacimientos tipo *gas shale* según Ambrose, *et al.* (2012).

¹²⁷ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹²⁸ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹²⁹ Valor obtenido a partir del modelo propuesto por Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 9.

Toth	1000	78,9686	57,3501	136,3186	1,5411
	4000	368,5120	82,5171	451,0291	
Khan	1000	78,9630	57,4016	136,3646	0,9018
	4000	369,3842	80,8504	450,2345	
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	1000	79,1697	55,4917	134,6615	1,3894
	4000	369,7979	80,0597	449,8576	
Baudu	1000	74,0194	103,0641	177,0835	2,1799
	4000	357,8200	102,9500	460,7699	
Dubinin-Astakhov	1000	79,0456	56,6384	135,6840	1,3429
	4000	369,1648	81,2697	450,4344	
Marczewski- Jaroniec	1000	78,9917	57,1367	136,1284	0,6081
	4000	369,1180	81,3591	450,4771	
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	1000	79,0358	56,7286	135,7644	0,3394
	4000	369,9765	79,7185	449,6950	

A partir de la tabla 9 se puede observar que los modelos que mejor se ajustaron a la información experimental, refieren menores volúmenes de gas adsorbido, por lo tanto, mayores volúmenes de gas libre.

Aquellos modelos de carácter empírico, tales como el propuesto por Freundlich tienden a sobreestimar la capacidad de adsorción de la roca, comportamiento asociado a su falta de fundamentos físicos.

Un caso singular es el del modelo de tres parámetros de Langmuir, ya que estima una cantidad de gas adsorbido de 110, 6453 [pce/ton] para una presión equivalente a 4000 psi, siendo el valor más alto entre todos los modelos.

7.2.2. Sleen

Tabla 10. Datos experimentales reportados de la muestra Sleen 1.

Presión (MPa)	Densidad CH₄ (kg/m³)	V_{ads} (mmol/g)	Presión (psi)	Densidad CH₄ (lb/ft³)	V_{ads} (scf/ton)
0,00	0,00	0	0	0	0
0,76	4,37	0,0236	110,2289	0,2728	17,9166
1,62	9,43	0,0442	234,9616	0,5887	33,5557
2,47	14,44	0,0611	358,2439	0,9015	46,3858
3,28	19,39	0,0739	475,7246	1,2105	56,1033
4,08	24,24	0,0849	591,7550	1,5133	64,4542

Continuación tabla 10.

5,09	30,54	0,0965	738,2434	1,9065	73,2607
6,06	36,66	0,1063	878,9303	2,2886	80,7006
6,99	42,62	0,1133	1013,8156	2,6607	86,0149
7,88	48,40	0,1193	1142,8994	3,0215	90,5699
8,74	54,01	0,1239	1267,6321	3,3717	94,0622
9,96	62,02	0,1287	1444,5785	3,8718	97,7062
11,12	69,66	0,1322	1612,8226	4,3487	100,3633
12,22	76,95	0,1339	1772,3644	4,8038	101,6539
13,27	83,85	0,1348	1924,6543	5,2346	102,3372
14,27	90,38	0,1354	2069,6923	5,6422	102,7927
15,75	99,95	0,1347	2284,3485	6,2397	102,2613

Tomado y modificado de: GASPARIK, M., *et al.* High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), p. 4996 (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

Las figuras 22 a la 25, se presentan las isothermas de adsorción obtenidas para cada uno de los modelos estudiados para la muestra Sleen 1.

Figura 22. (A) Isotherma de Freundlich (Sleen 1). (B) Isotherma de Temkin (Sleen 1). (C) Isotherma de Langmuir dos parámetros (Sleen 1). (D) Isotherma de Jovanovic (Sleen 1).

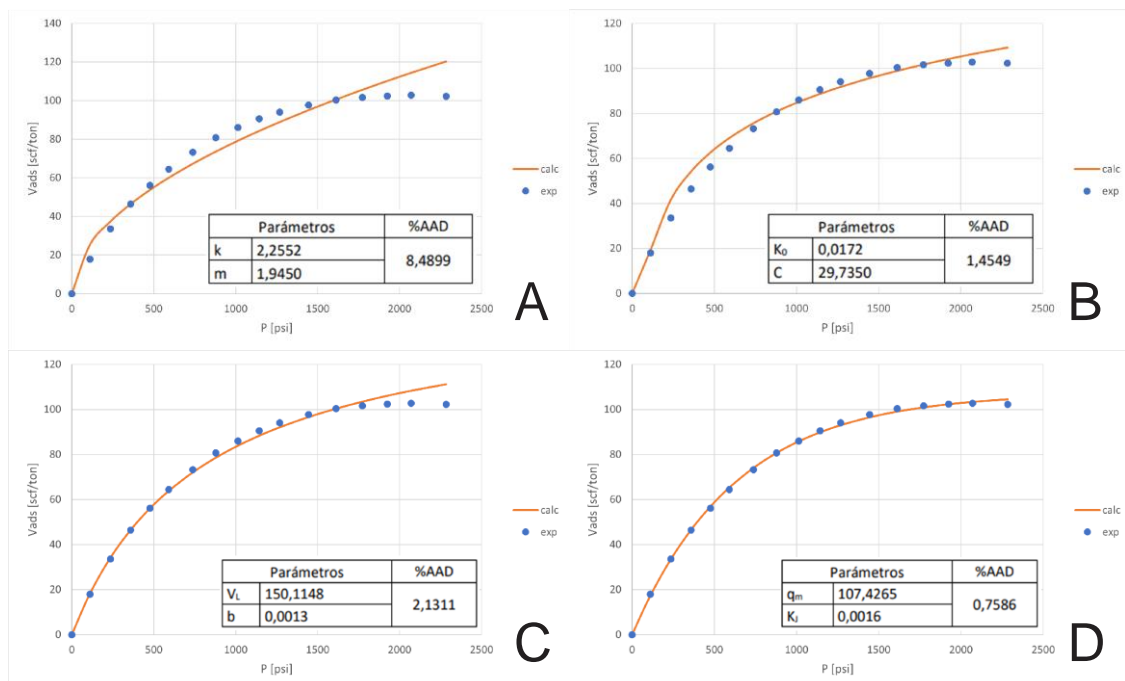


Figura 23. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Sleen 1). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Sleen 1). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Sleen 1). (D) Isoterma de Sips (Sleen 1).

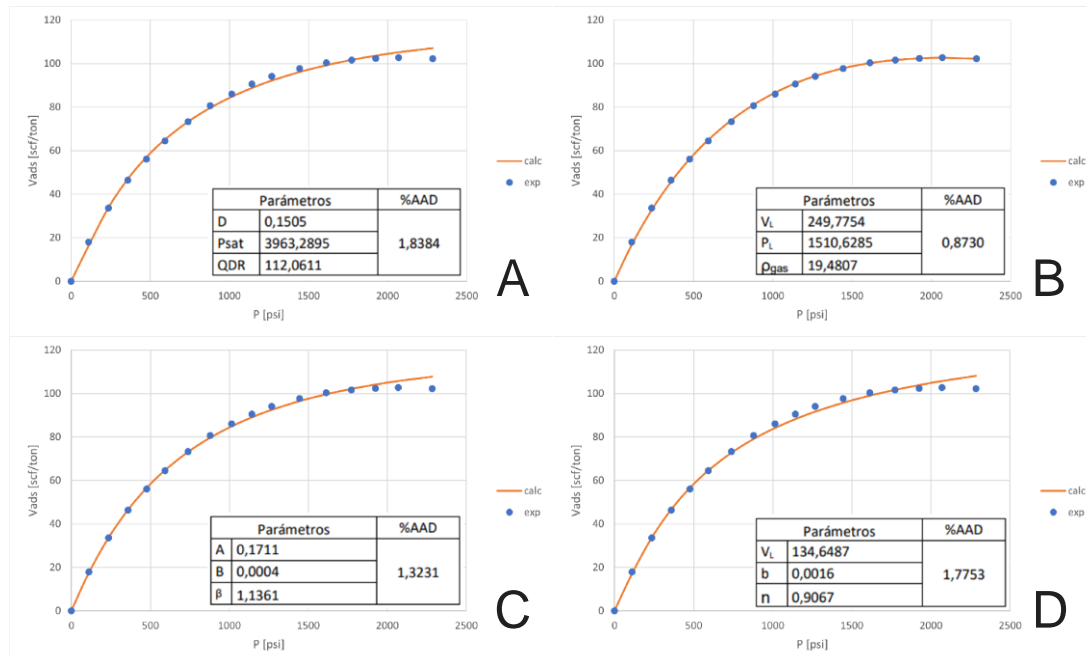


Figura 24. (A) Isoterma de Toth (Sleen 1). (B) Isoterma de Khan (Sleen 1). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cuatro parámetros (Sleen 1). (D) Isoterma de Baudu (Sleen 1).

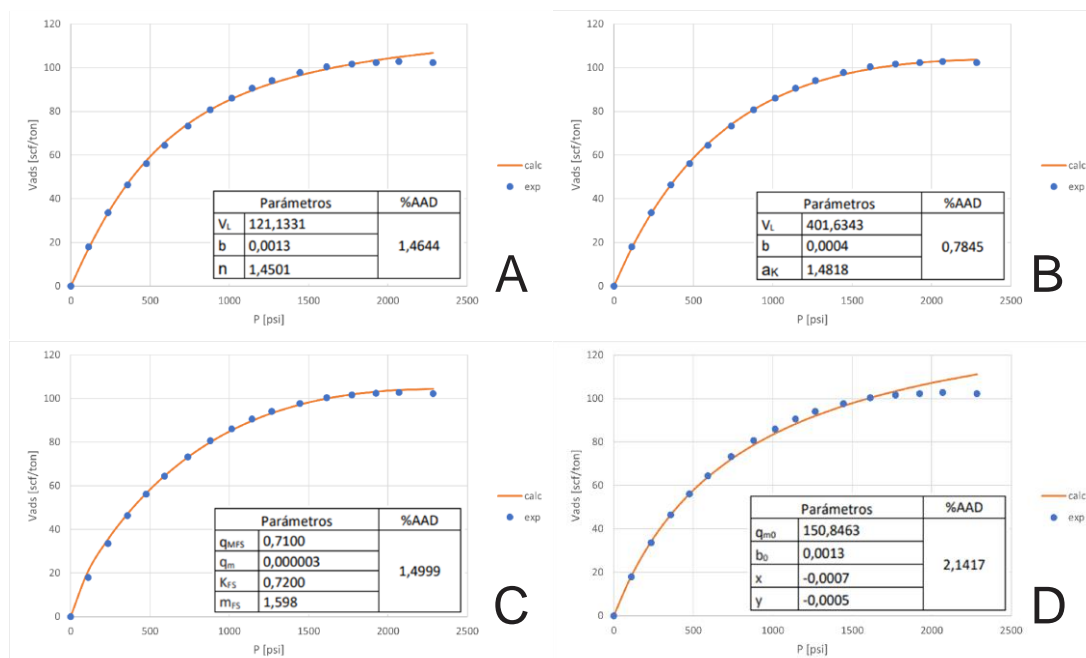
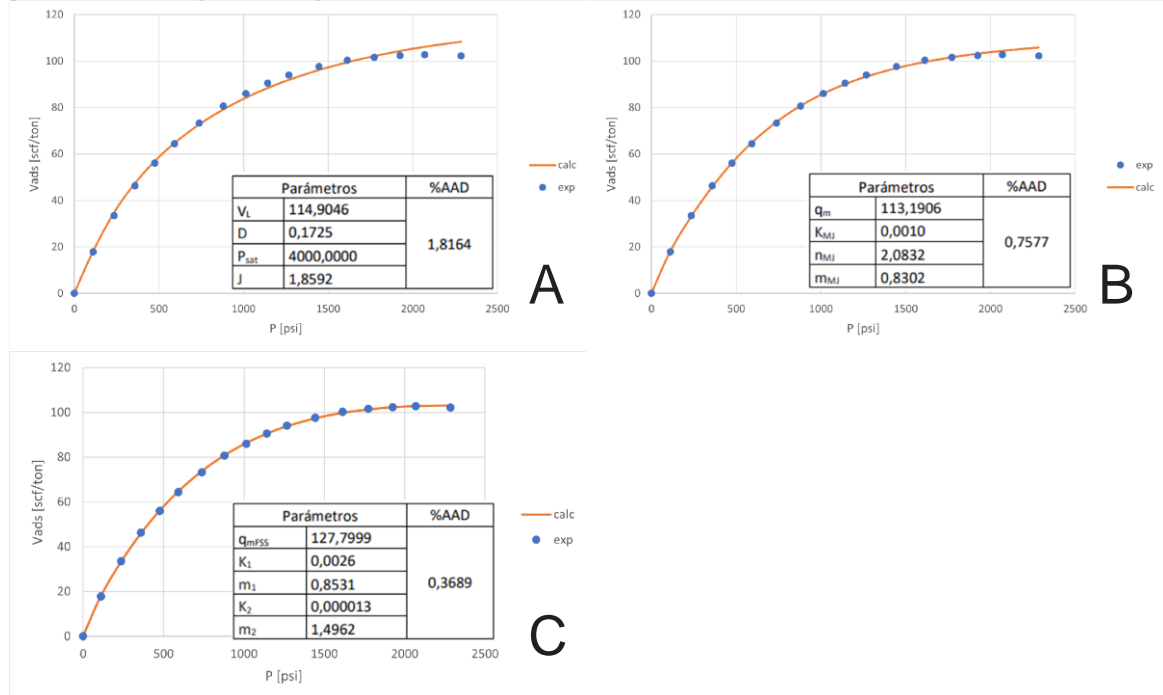


Figura 25. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Sleen 1). (B) Isoterma de Marczewski–Jaroniec (Sleen 1). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Sleen 1).



La tabla a continuación presenta un resumen de cada uno de los modelos y el error promedio de cada uno de ellos.

Tabla 11. Tabla resumen modelos de adsorción Sleen 1.

Modelo de adsorción	%AAD
Freundlich	8,4899
Temkin	1,4549
Langmuir (dos parámetros)	2,1311
Jovanovic	0,7586
Dubinin-Radushkevich	1,8384
Langmuir (tres parámetros)	0,8730
Redlich-Peterson	1,3231
Sips	1,7753
Toth	1,4644
Khan	0,7845
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	1,4999
Baudu	2,1417
Dubinin-Astakhov	1,8164
Marczewski-Jaroniec	0,7577
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	0,3689

Al igual que para el caso de Posidonia, la tabla 11 permite apreciar una relación directa entre la cantidad de parámetros involucrados y la exactitud del modelo, lo que significaría que el modelo de cinco parámetros de Fritz-Schlunder es aquel con menor error promedio (0,3689%), y la isoterma de Freundlich es la que más se aleja de los datos experimentales (8,4899%).

El caso particular de los modelos de Jovanovic y Khan llama mucho la atención ya que, aun tratándose de modelos sencillos de aplicar por el reducido número de parámetros involucrados, presentan desviaciones muy bajas (0,7586% y 0,7845% respectivamente).

Una vez más, el modelo de tres parámetros de Langmuir demuestra por qué es considerado confiable en la industria, ya que presenta una tendencia incluso más cercana a los datos experimentales que algunos con mayor número de parámetros involucrados. De igual forma, El modelo de Baudu, a pesar de contar con cuatro parámetros presenta una mayor desviación que algunos con menor número de variables involucradas.

Tabla 12. Datos de la formación Sleen requeridos para el cálculo del GOES.

Parámetro	Símbolo	Valor
Porosidad, %	\emptyset	11,5 ¹³⁰
Saturación de agua, %	S_w	0,35 ¹³¹
Saturación de aceite, %	S_o	0
Presión de yacimiento, psi	P	1000 – 4000 ¹³²
Temperatura de yacimiento, °F	T	180 ¹³³

¹³⁰ Tomado de: BOUW, S., LUTGERT, J. Shale plays in the Netherlands. [Base de datos en línea]. 20 – 22 de marzo de 2012. SPE/EAFE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. (Recuperado en 28 de febrero de 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>

¹³¹ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹³² Rango de presiones comunes para yacimientos tipo *gas shale* según Ambrose, *et al.* (2012).

¹³³ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 12.

Densidad de la roca, g/cm³	ρ_b	2,5 ¹³⁴
Densidad de la fase adsorbida, g/cm³	ρ_s	0,371 ¹³⁵

Partiendo de la información de la tabla 12, se realizaron modificaciones al método de Ambrose, *et al.*, con el fin de analizar la mayor cantidad de modelos presentados en el capítulo cuatro, ya que esta metodología sólo tiene en cuenta la Isoterma de Langmuir. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 13. Resultados cálculo del GOES (Sleen).

Modelo	Presión [psi]	Gas libre [pce/ton]	Gas adsorbido [pce/ton]	Gas total [pce/ton]	%AAD
Freundlich	1000	48,4371	78,6317	127,0688	8,4899
	4000	191,3378	160,3758	351,7136	
Temkin	1000	47,7870	84,6362	132,4232	1,4549
	4000	209,4004	125,8576	335,2580	
Langmuir (dos parámetros)	1000	47,9186	83,4204	131,3390	2,1311
	4000	209,7922	125,1087	334,9010	
Jovanovic	1000	47,7044	85,3993	133,1037	0,7586
	4000	219,1443	107,2366	326,3809	
Dubinin-Radushkevich	1000	47,8301	84,2379	132,0681	1,8384
	4000	216,6205	112,0596	328,6802	
Langmuir (tres parámetros)	1000	47,6527	85,8769	133,5296	0,8730
	4000	234,0287	78,7920	312,8207	
Redlich-Peterson	1000	47,8140	84,3867	132,2007	1,3231
	4000	215,2182	114,7395	329,9577	
Sips	1000	47,8946	83,6421	131,5367	1,7753
	4000	213,0261	118,9287	331,9548	
Toth	1000	47,7240	85,2187	132,9426	1,4644
	4000	215,4962	114,2082	329,7044	
Khan	1000	47,6906	85,5265	133,2171	0,7845
	4000	223,8399	98,2632	322,1031	
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	1000	47,7576	84,9082	132,6657	1,4999
	4000	225,2282	95,6101	320,8383	

¹³⁴ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹³⁵ Valor obtenido a partir del modelo propuesto por Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 13.

Baudu	1000	47,9179	83,4273	131,3452	2,1417
	4000	209,7998	125,0944	334,8941	
Dubinín-Astakhov	1000	47,8858	83,7235	131,6093	1,8164
	4000	215,1318	114,9046	330,0364	
Marczewski-Jaroniec	1000	47,6936	85,4987	133,1924	0,7577
	4000	217,3209	110,7212	328,0421	
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	1000	47,6576	85,8314	133,4890	0,3689
	4000	225,5810	94,9358	320,5168	

Tal como ocurrió con el caso de Posidonia, la tabla 13 permite apreciar cómo los modelos que mejor se ajustaron a la información experimental, refieren menores volúmenes de gas adsorbido y mayores volúmenes de gas libre.

El modelo propuesto por Freundlich presenta una tendencia a sobreestimar la cantidad de gas adsorbido, lo cual podría ser explicado por su naturaleza empírica. Y falta de fundamentos físicos.

7.2.3. Geverik

Tabla 14. Datos experimentales reportados de la muestra Geverik.

Presión (MPa)	Densidad CH₄ (kg/m³)	V_{ads} (mmol/g)	Presión (psi)	Densidad CH₄ (lb/ft³)	V_{ads} (scf/ton)
0,00	0,00		0	0	0
0,59	3,36	0,0216	85,5724	0,2098	16,3982
1,17	6,75	0,0302	169,6945	0,4214	22,9272
1,73	10,02	0,0366	250,9157	0,6255	27,7859
2,26	13,19	0,0398	327,7859	0,8234	30,2153
2,76	16,19	0,0442	400,3049	1,0107	33,5557
3,31	19,51	0,0456	480,0758	1,2180	34,6185
3,97	23,59	0,0497	575,8009	1,4727	37,7311
4,61	27,52	0,0501	668,6252	1,7180	38,0348
5,20	31,24	0,0520	754,1976	1,9502	39,4773
5,77	34,80	0,0540	836,8693	2,1725	40,9956
6,31	34,23	0,0533	915,1898	2,1369	40,4642
6,81	41,48	0,0538	987,7088	2,5895	40,8438
7,30	44,60	0,0543	1058,7774	2,7843	41,2234

Tomado y modificado de: GASPARIK, M., *et al.* High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio

de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), p. 4996 (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

Las figuras 26 a la 29 muestran las isothermas de adsorción obtenidas para cada uno de los modelos estudiados para la muestra Geverik.

Figura 26. (A) Isotherma de Freundlich (Geverik). (B) Isotherma de Temkin (Geverik). (C) Isotherma de Langmuir dos parámetros (Geverik). (D) Isotherma de Jovanovic (Geverik).

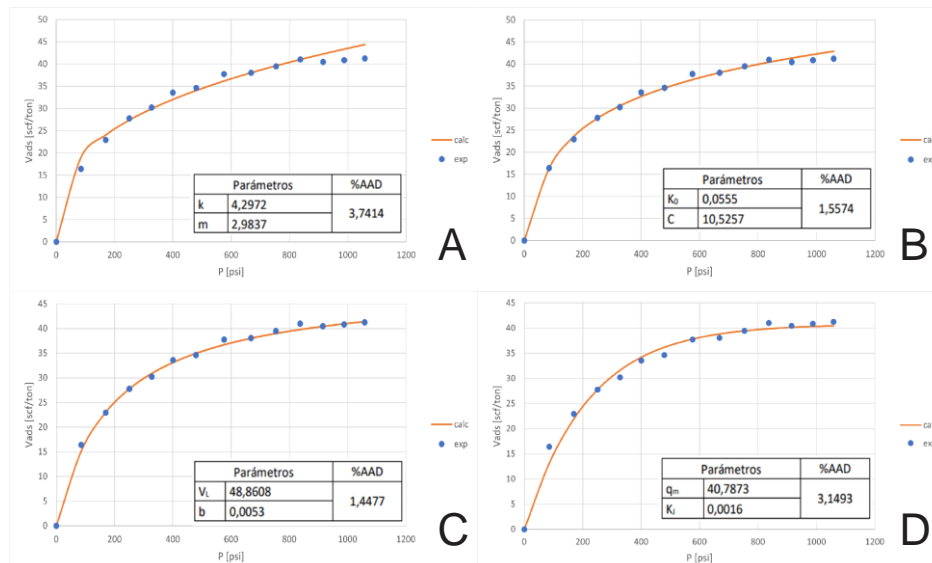


Figura 27. (A) Isotherma de Dubinin-Radushkevich (Geverik). (B) Isotherma de Langmuir tres parámetros (Geverik). (C) Isotherma de Redlich-Peterson (Geverik). (D) Isotherma de Sips (Geverik).

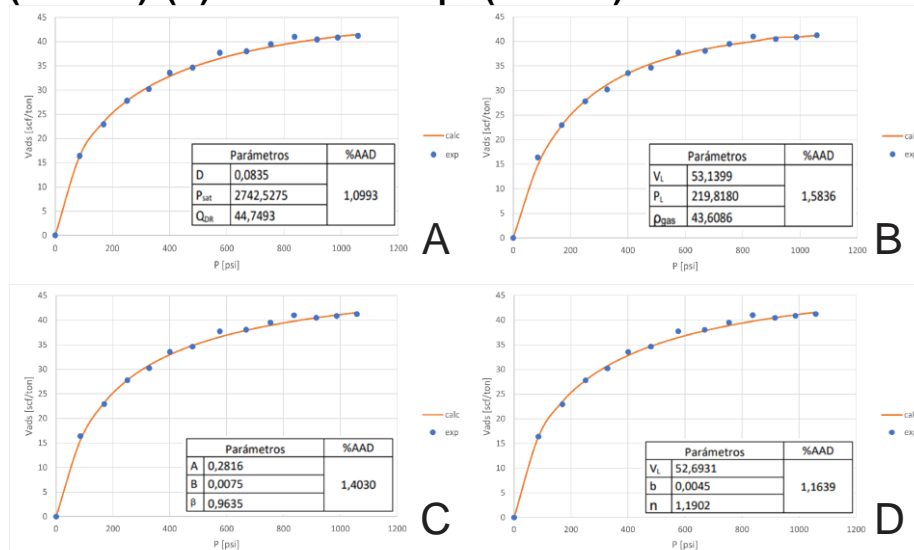


Figura 28. (A) Isoterma de Toth (Geverik). (B) Isoterma de Khan (Geverik). (C) Isoterma de Fritz–Schlunder cuatro parámetros (Geverik). (D) Isoterma de Baudu (Geverik).

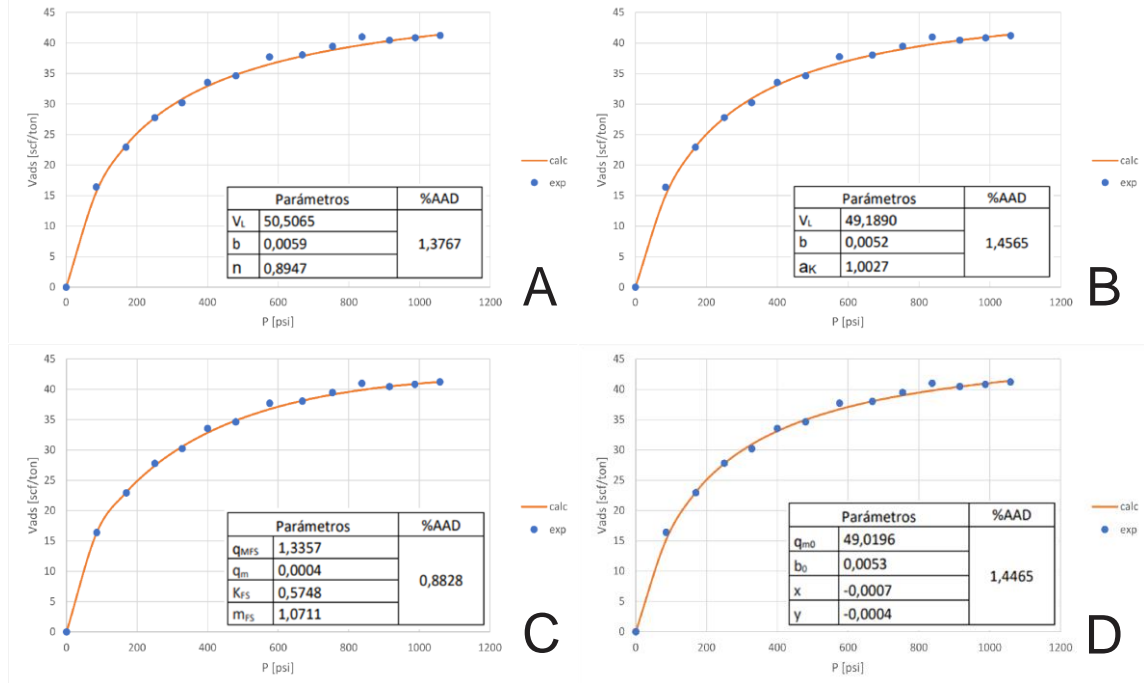
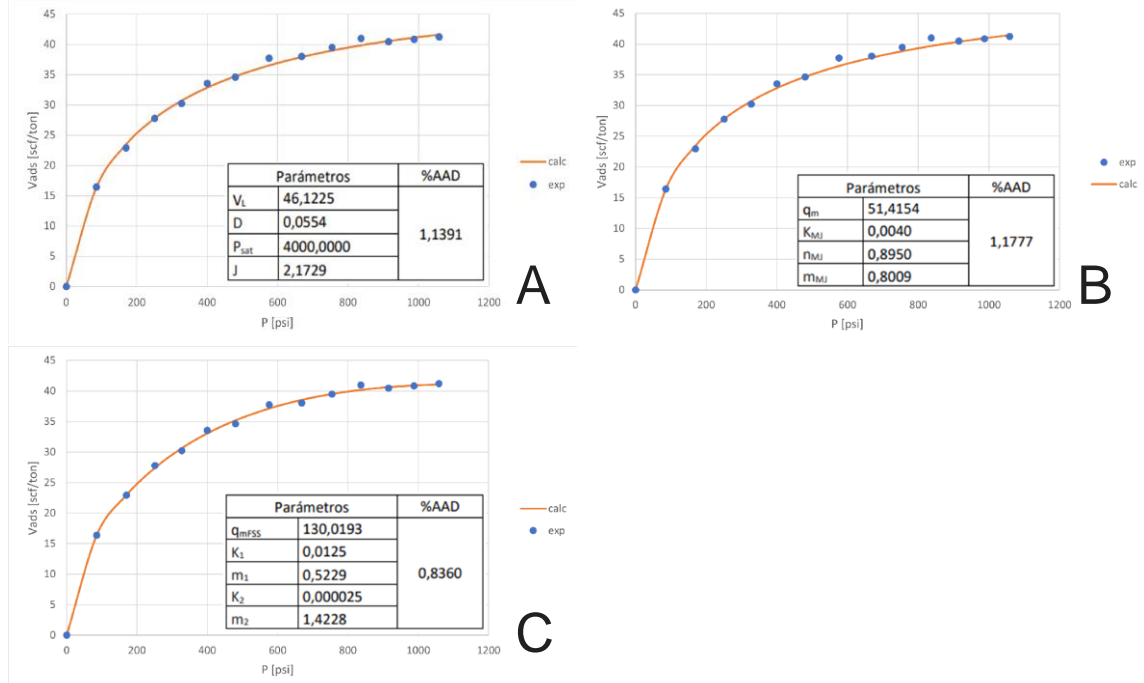


Figura 29. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Geverik). (B) Isoterma de Marczewski–Jaroniec (Geverik). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Geverik).



La tabla a continuación presenta un resumen de cada uno de los modelos y el error promedio de cada uno de ellos.

Tabla 15. Tabla resumen modelos de adsorción (Geverik).

Modelo de adsorción	%AAD
Freundlich	3,7414
Temkin	1,5574
Langmuir (dos parámetros)	1,4477
Jovanovic	3,1493
Dubinin-Radushkevich	1,0993
Langmuir (tres parámetros)	1,5836
Redlich-Peterson	1,4030
Sips	1,1639
Toth	1,3767
Khan	1,4565
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	0,8828
Baudu	1,4465
Dubinin-Astakhov	1,1391
Marczewski-Jaroniec	1,1777
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	0,8360

Analizando los datos de laboratorio se aprecian fluctuaciones en la capacidad de adsorción a medida que aumenta la presión, lo que podría traducirse en una mala manipulación de la muestra, sin embargo, se realizó el respectivo análisis con el fin de evaluar qué tanto podría afectar esta situación a las estimaciones de cada modelo.

De la misma forma que ocurrió con los casos de Posidonia y Sleen, el modelo de cinco parámetros de Fritz-Schlunder presenta el mejor ajuste a la información experimental, sin embargo, no es tan visible la relación directa entre el número de parámetros involucrados y la exactitud del método como lo era en los casos anteriores.

Tabla 16. Datos de la formación Geverik requeridos para el cálculo del GOES.

Parámetro	Símbolo	Valor
Porosidad, %	\emptyset	11,5 ¹³⁶
Saturación de agua, %	S_w	0,35 ¹³⁷
Saturación de aceite, %	S_o	0
Presión de yacimiento, psi	P	1000 – 4000 ¹³⁸
Temperatura de yacimiento, °F	T	180 ¹³⁹
Densidad de la roca, g/cm ³	ρ_b	2,5 ¹⁴⁰
Densidad de la fase adsorbida, g/cm ³	ρ_s	0,371 ¹⁴¹

Los resultados obtenidos para cada uno de los modelos estudiados se presentan en la tabla a continuación.

Tabla 17. Resultados cálculo del GOES (Geverik).

Modelo	Presión [psi]	Gas libre [pce/ton]	Gas adsorbido [pce/ton]	Gas total [pce/ton]	%AAD
Freundlich	1000	52,2387	43,5170	95,7558	3,7414
	4000	239,0197	69,2541	308,2737	
Temkin	1000	52,3736	42,2718	94,6453	1,5574
	4000	245,5034	56,8635	302,3669	
Langmuir (dos parámetros)	1000	52,5060	41,0487	93,5547	1,4477
	4000	250,8522	46,6417	297,4939	
Jovanovic	1000	52,5805	40,3601	92,9407	3,1493
	4000	253,9157	40,7873	294,7030	

¹³⁶ Tomado de: BOUW, S., LUTGERT, J. Shale plays in the Netherlands. [Base de datos en línea]. 20 – 22 de marzo de 2012. SPE/EAFE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. (Recuperado en 28 de febrero de 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>

¹³⁷ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹³⁸ Rango de presiones comunes para yacimientos tipo *gas shale* según Ambrose, *et al.* (2012).

¹³⁹ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹⁴⁰ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹⁴¹ Valor obtenido a partir del modelo propuesto por Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 17.

Dubinin- Radushkevich	1000	52,5001	41,1030	93,6031	1,0993
	4000	252,1193	44,2202	296,3395	
Langmuir (tres parámetros)	1000	52,5174	40,9433	93,4607	1,5836
	4000	255,4555	37,8446	293,3001	
Redlich-Peterson	1000	52,4971	41,1306	93,6277	1,4030
	4000	249,8879	48,4845	298,3724	
Sips	1000	52,4951	41,1495	93,6445	1,1639
	4000	249,9047	48,4525	298,3571	
Toth	1000	52,5115	40,9980	93,5094	1,3767
	4000	250,4794	47,3542	297,8336	
Khan	1000	52,5067	41,0421	93,5488	1,4565
	4000	250,9067	46,5376	297,4443	
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	1000	52,5163	40,9535	93,4698	0,8828
	4000	255,7674	37,2486	293,0160	
Baudu	1000	52,5061	41,0476	93,5537	1,4465
	4000	250,8585	46,6296	297,4881	
Dubinin-Astakhov	1000	52,4889	41,2064	93,6953	1,1391
	4000	251,1239	46,1225	297,2464	
Marczewski- Jaroniec	1000	52,5070	41,0393	93,5463	1,1777
	4000	250,2036	47,8812	298,0848	
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	1000	52,5204	40,9155	93,4359	0,8360
	4000	260,4195	28,3582	288,7778	

La muestra correspondiente al miembro Geverik presenta la menor capacidad de adsorción y fluctuaciones a valores altos de presión, lo cual implica que la información obtenida a partir de los modelos anteriormente mencionados no debería tomarse como certera o confiable, ya que, fueron desarrollados con base a una muestra posiblemente mal manipulada.

7.2.4. Aalburg

Tabla 18. Datos experimentales reportados de la muestra Aalburg 1.

Presión (MPa)	Densidad CH₄ (kg/m³)	V_{ads} (mmol/g)	Presión (psi)	Densidad CH₄ (lb/ft³)	V_{ads} (scf/ton)
0,00	0,00		0	0	0
0,55	3,15	0,0109	79,7709	0,1966	8,2750
1,09	6,28	0,0209	158,0914	0,3920	15,8668

Continuación tabla 18.

1,61	9,34	0,0289	233,5112	0,5831	21,9402
2,11	12,30	0,0360	306,0302	0,7679	27,3304
2,59	15,16	0,0429	375,6484	0,9464	32,5687
3,05	17,95	0,0484	442,3659	1,1206	36,7442
3,49	20,66	0,0532	506,1826	1,2898	40,3883
3,92	23,36	0,0582	568,5490	1,4583	44,1842
4,33	25,78	0,0627	628,0145	1,6094	47,6005
4,72	28,22	0,0666	684,5794	1,7617	50,5613
5,10	30,58	0,0700	739,6938	1,9090	53,1425
5,80	35,05	0,0756	841,2204	2,1881	57,3939
6,49	39,41	0,0809	941,2966	2,4603	61,4175
7,13	43,50	0,0852	1034,1209	2,7156	64,6820
7,72	47,33	0,0888	1119,6934	2,9547	67,4150
8,27	50,92	0,0915	1199,4643	3,1788	69,4648
8,79	54,39	0,0937	1274,8840	3,3954	71,1350
9,27	57,42	0,0962	1344,5023	3,5846	73,0329
9,72	60,38	0,0978	1409,7694	3,7694	74,2476
10,14	63,14	0,0995	1470,6853	3,9417	75,5382
10,53	65,73	0,1009	1527,2501	4,1034	76,6011
10,89	68,14	0,1022	1579,4638	4,2538	77,5880
11,24	70,40	0,1030	1630,2271	4,3949	78,1953
11,56	72,53	0,1034	1676,6393	4,5279	78,4990
12,05	75,77	0,1049	1747,7079	4,7302	79,6378
12,50	78,75	0,1066	1812,9750	4,9162	80,9284
12,93	81,53	0,1073	1875,3413	5,0897	81,4598
13,32	84,12	0,1076	1931,9062	5,2514	81,6876
13,96	86,56	0,1079	2024,7305	5,4038	81,9153
14,04	88,85	0,1080	2036,3335	5,5467	81,9912
14,37	91,00	0,1081	2084,1961	5,6809	82,0671
14,68	93,01	0,1086	2129,1578	5,8064	82,4467
14,97	94,86	0,1087	2171,2189	5,9219	82,5226
15,21	96,40	0,1085	2206,0280	6,0180	82,3708
15,36	97,35	0,1090	2227,7837	6,0773	82,7504
15,45	97,93	0,1088	2240,8371	6,1136	82,5986
15,49	98,22	0,1092	2246,6386	6,1317	82,9022
15,52	98,42	0,1094	2250,9898	6,1441	83,0541
15,54	98,52	0,1092	2253,8905	6,1504	82,9022
15,54	98,54	0,1094	2253,8905	6,1516	83,0541

Continuación tabla 18.

15,98	101,33	0,1104	2317,7072	6,3258	83,8133
16,38	103,91	0,1105	2375,7224	6,4869	83,8892

Tomado y modificado de: GASPARIK, M., *et al.* High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, Energy and Fuels American Chemical Society, 26(8), p. 4996 (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

Las isothermas de adsorción para cada modelo se presentan a continuación.

Figura 30. (A) Isotherma de Freundlich (Aalburg). (B) Isotherma de Temkin (Aalburg). (C) Isotherma de Langmuir dos parámetros (Aalburg). (D) Isotherma de Jovanovic (Aalburg).

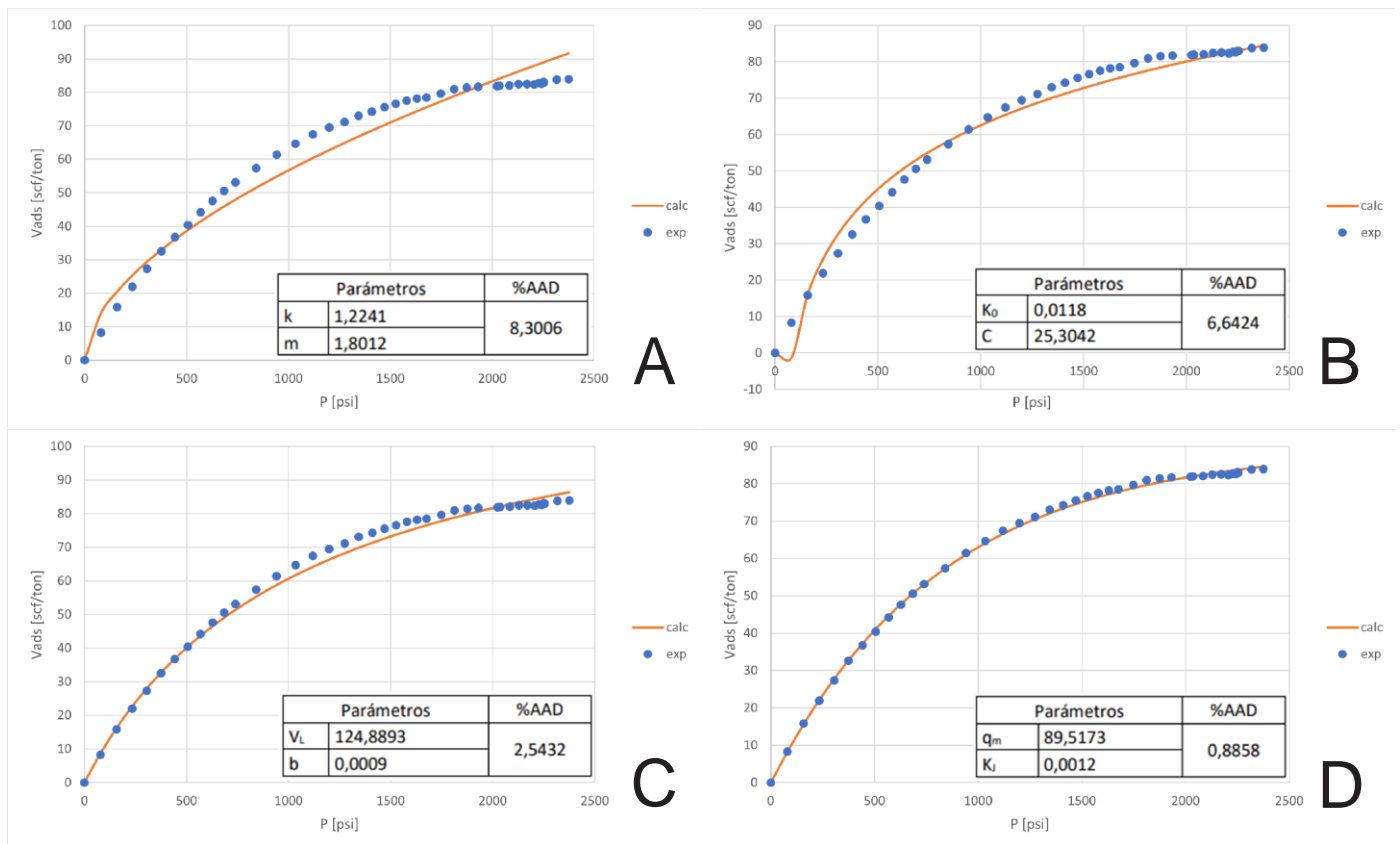


Figura 31. (A) Isoterma de Dubinin-Radushkevich (Aalborg). (B) Isoterma de Langmuir tres parámetros (Aalborg). (C) Isoterma de Redlich-Peterson (Aalborg). (D) Isoterma de Sips (Aalborg).

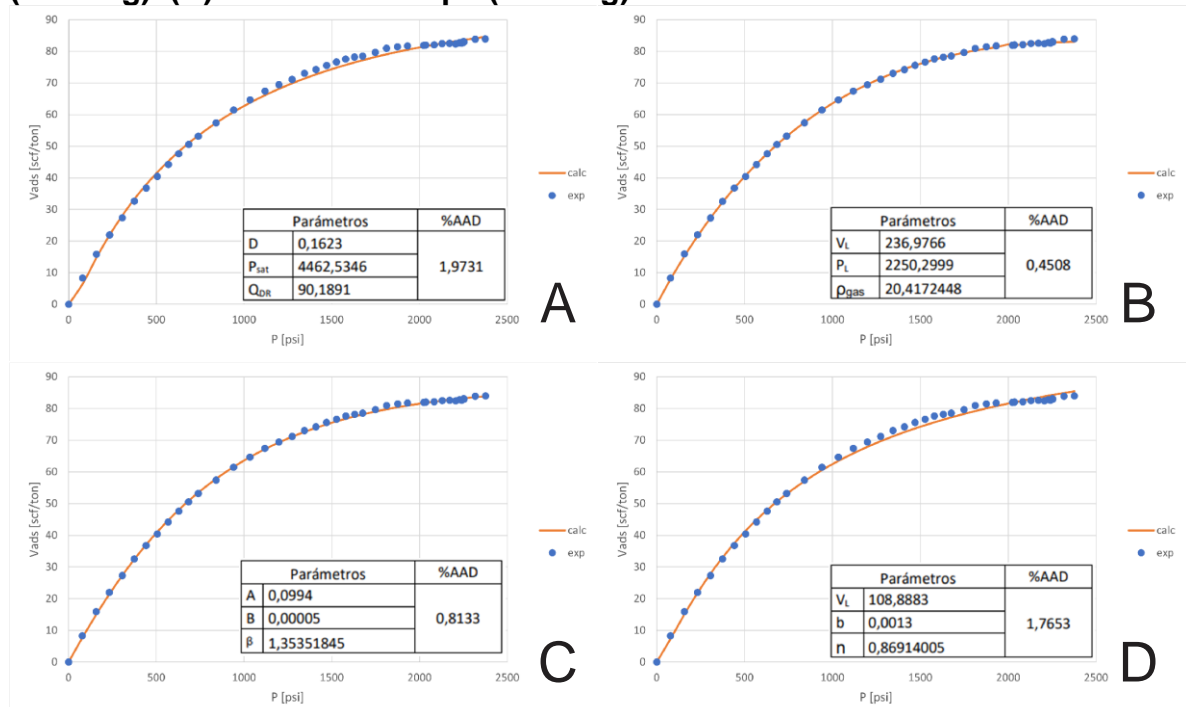


Figura 32. (A) Isoterma de Toth (Aalborg). (B) Isoterma de Khan (Aalborg). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cuatro parámetros (Aalborg). (D) Isoterma de Baudu (Aalborg).

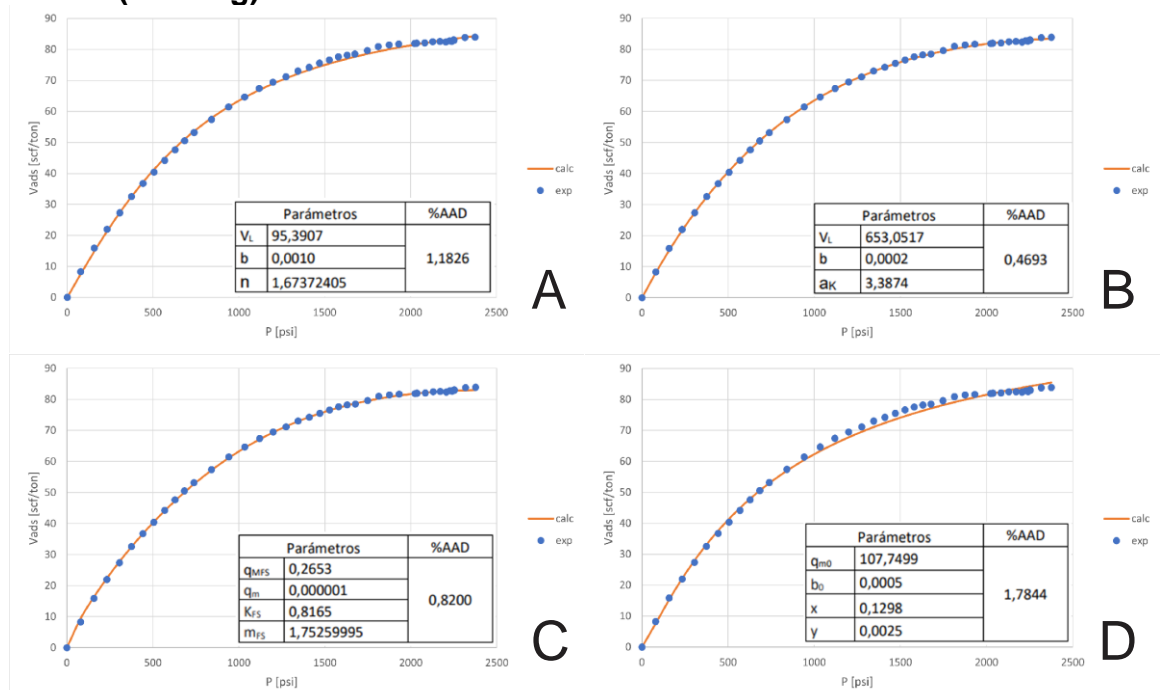
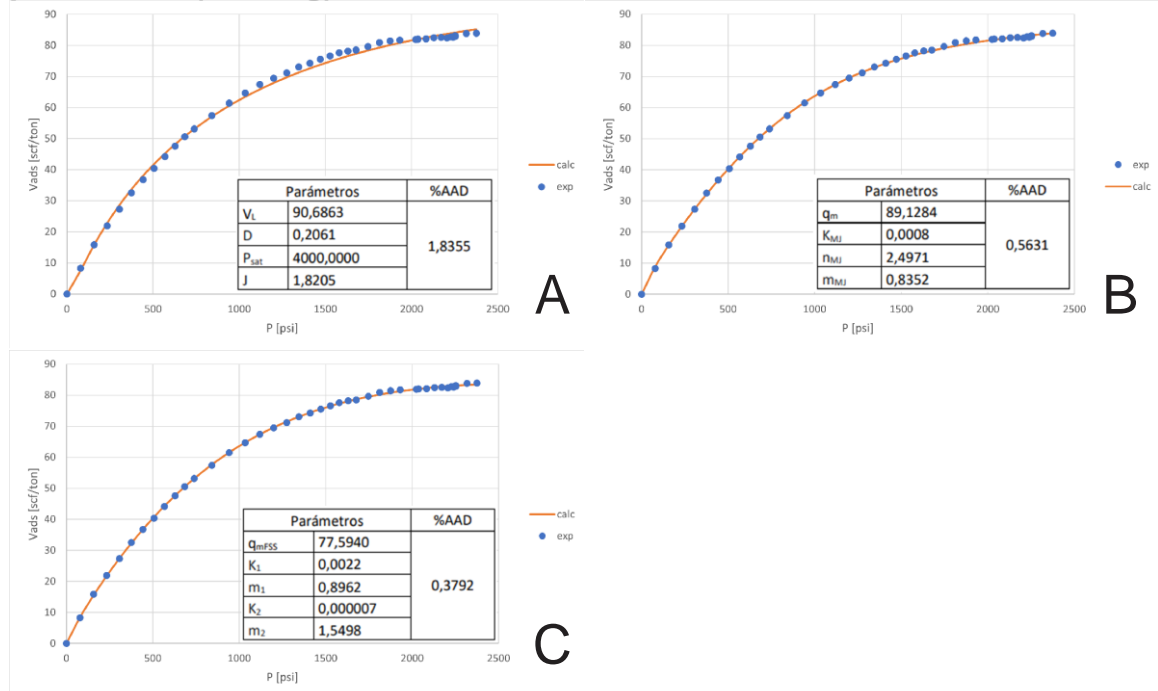


Figura 33. (A) Isoterma de Dubinin-Astakhov (Aalborg). (B) Isoterma de Marczewski–Jaroniec (Aalborg). (C) Isoterma de Fritz-Schlunder cinco parámetros (Aalborg).



La tabla a continuación presenta un resumen de cada uno de los modelos y el error promedio de cada uno de ellos.

Tabla 19. Tabla resumen modelos de adsorción (Aalborg).

Modelo de adsorción	%AAD
Freundlich	8,3006
Temkin	6,6424
Langmuir (dos parámetros)	2,5432
Jovanovic	0,8858
Dubinin-Radushkevich	1,9731
Langmuir (tres parámetros)	0,4508
Redlich-Peterson	0,8133
Sips	1,7653
Toth	1,1826
Khan	0,4693
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	0,8200
Baudu	1,7844
Dubinin-Astakhov	1,8355
Marczewski-Jaroniec	0,5631
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	0,3792

Tal como ocurrió con los casos de Posidonia y Sleen, los modelos que mejor se ajustaron a los datos experimentales fueron el modelo de Fritz-Schlunder, el modelo de tres parámetros de Langmuir, el modelo de Khan y el modelo de Marczewski-Jaroniec, y los modelos que tuvieron más desviación fueron el modelo de Freundlich y el modelo de Temkin.

De igual forma, modelos como el de cinco parámetros de Fritz-Schlunder, el de tres parámetros de Langmuir y el de Dubinin-Astakhov demuestran un mejor comportamiento con respecto a sus antecesores, ya que, al introducir más parámetros, es posible corregir ciertas deficiencias de los modelos originales.

Finalmente, el modelo de Jovanovic, a pesar de contar únicamente con dos parámetros, en tres de los cuatro casos estudiados mostró desviaciones relativamente bajas con respecto a la información de laboratorio.

Para realizar el cálculo del GOES se necesitaron los datos presentados en la tabla 20.

Tabla 20. Datos de la formación Aalburg requeridos para el cálculo del GOES.

Parámetro	Símbolo	Valor
Porosidad, %	\emptyset	7,9 ¹⁴²
Saturación de agua, %	S_w	0,35 ¹⁴³
Saturación de aceite, %	S_o	0
Presión de yacimiento, psi	P	1000 – 4000 ¹⁴⁴
Temperatura de yacimiento, °F	T	180 ¹⁴⁵

¹⁴² Tomado de: TERHEEGE, J.H., *et al.* Upfront predictions of hydraulic fracturing and gas production in underexplored shale gas basins: Example of the Posidonia Shale Formation in the Netherlands. [Base de datos en línea]. 2014. the 48th U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Minneapolis, Minnesota. (Recuperado en 28 de febrero de 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>

¹⁴³ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹⁴⁴ Rango de presiones comunes para yacimientos tipo *gas shale* según Ambrose, *et al.* (2012).

¹⁴⁵ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 20.

Densidad de la roca, g/cm³	ρ_b	2,5 ¹⁴⁶
Densidad de la fase adsorbida, g/cm³	ρ_s	0,371 ¹⁴⁷

Los resultados de las respectivas modificaciones al método de Ambrose, *et al.* para el caso de la formación Aalburg se muestran a continuación.

Tabla 21. Resultados cálculo del GOES (Aalburg).

Modelo	Presión [psi]	Gas libre [pce/ton]	Gas adsorbido [pce/ton]	Gas total [pce/ton]	%AAD
Freundlich	1000	32,9865	56,6736	89,6601	8,3006
	4000	125,0632	122,3590	247,4222	
Temkin	1000	32,3511	62,5430	94,8941	6,6424
	4000	138,0074	97,6222	235,6295	
Langmuir (dos parámetros)	1000	32,5556	60,6540	93,2096	2,5432
	4000	137,4196	98,7454	236,1650	
Jovanovic	1000	32,3036	62,9814	95,2850	0,8858
	4000	142,6102	88,8260	231,4362	
Dubinin-Radushkevich	1000	32,3314	62,7244	95,0558	1,9731
	4000	141,9885	90,0140	232,0025	
Langmuir (tres parámetros)	1000	32,2601	63,3834	95,6435	0,4508
	4000	152,4727	69,9784	222,4511	
Redlich-Peterson	1000	32,2346	63,6184	95,8530	0,8133
	4000	144,5809	85,0599	229,6408	
Sips	1000	32,3603	62,4578	94,8181	1,7653
	4000	139,5801	94,6166	234,1967	
Toth	1000	32,2532	63,4473	95,7005	1,1826
	4000	141,8396	90,2987	232,1382	
Khan	1000	32,2431	63,5400	95,7831	0,4693
	4000	148,2890	77,9736	226,2626	
Fritz-Schlunder (cuatro parámetros)	1000	32,2766	63,2311	95,5077	0,8200
	4000	149,4274	75,7981	225,2255	
Baudu	1000	32,3713	62,3560	94,7273	1,7844
	4000	139,3928	94,9746	234,3674	

¹⁴⁶ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹⁴⁷ Valor obtenido a partir del modelo propuesto por Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 21.

Dubinín-Astakhov	1000	32,3648	62,4161	94,7809	1,8355
	4000	141,6367	90,6863	232,3230	
Marczewski-Jaroniec	1000	32,2257	63,7007	95,9265	0,5631
	4000	143,2691	87,5668	230,8359	
Fritz-Schlunder (cinco parámetros)	1000	32,2371	63,5955	95,8326	0,3792
	4000	147,3112	79,8422	227,1534	

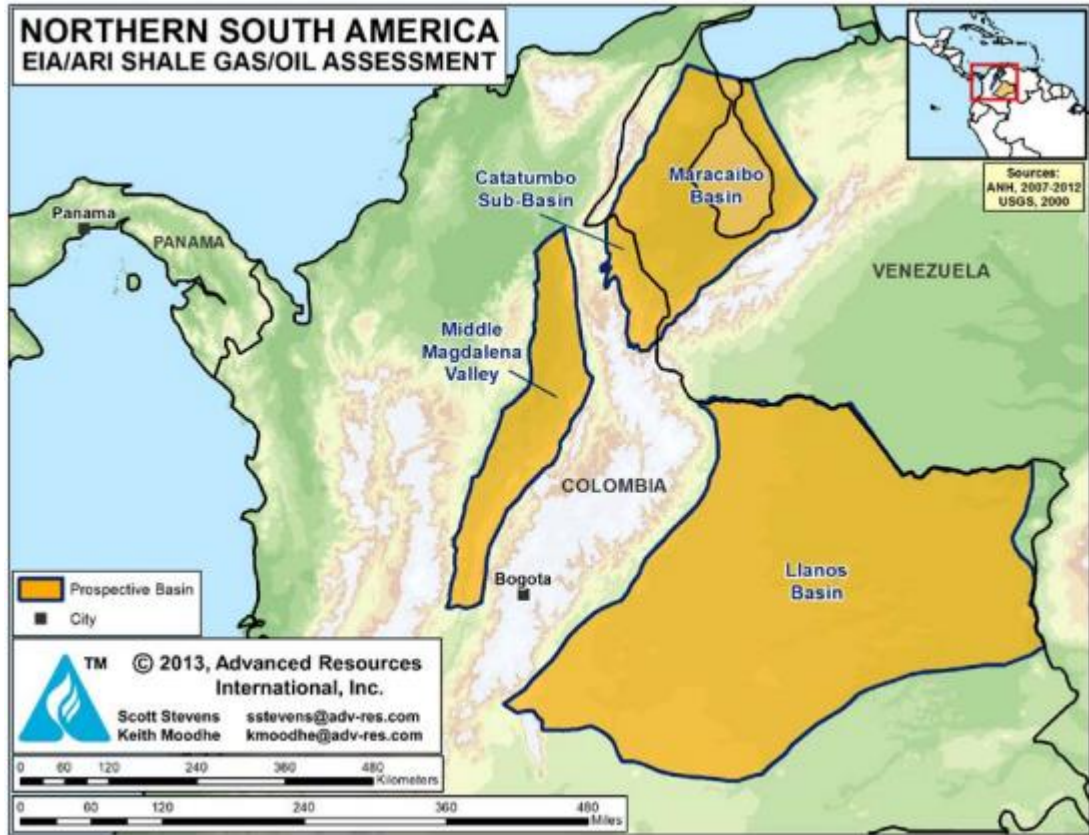
Los resultados obtenidos para la formación Aalborg son consistentes con las formaciones anteriormente presentadas. Es apreciable cómo los modelos con menor desviación refieren mayores capacidades de adsorción, por lo tanto, menores valores de gas libre, mientras que los modelos con mayor desviación presentan una tendencia a sobreestimar la cantidad de gas libre.

7.3. ANALOGÍA FORMACIÓN LA LUNA

Colombia cuenta con un potencial de *shale gas* y *shale oil* en las formaciones del Cretácico en tres cuencas sedimentarias: La cuenca del Valle Medio del Magdalena, la cuenca de los Llanos Orientales y la cuenca del Catatumbo. Las formaciones ricas en materia orgánica son La Luna, localizada en las cuencas del VMM y Catatumbo, y Gachetá, localizada en la cuenca de los Llanos Orientales, las cuales son similares en edad a los *shales plays* de Eagle Ford y Niobrara en Estados Unidos¹⁴⁸.

¹⁴⁸ U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Northern South America. Estados Unidos, Advanced Resources International, Inc. Septiembre del 2015. p. 8.

Figura 34. Cuencas sedimentarias con potencial de *shale gas* y *shale oil* en el norte de Sudamérica.



Tomado de: U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. Estados Unidos, Advanced Resources International, Inc. Junio del 2013. p. 730.

La formación La Luna corresponde a la principal roca fuente en la cuenca del VVM, ubicada entre las cordilleras oriental y central, y es descrita como un *shale* negro rico en materia orgánica de depositación marina y equivalente en tiempo con la formación Niobrara en Estados Unidos. Está compuesta por tres miembros: Salada, Pujamana y Galembó.

El miembro más rico en materia orgánica es Salada (TOC entre 3% y 12%) con un espesor de 150m, que consiste en *shales* calcáreas duras, negras, de capas finas y laminadas, con delgadas intercalaciones de caliza negra de grano fino¹⁴⁹. El

¹⁴⁹ *Ibíd.*, p. 14.

miembro Pujamana consiste en *shales* calcáreas, de capas finas y de color gris a negro. Finalmente, el miembro Galembó tiene un TOC moderado (entre 1 y 4%), de color negro, de capas finas de calizas arcillosas¹⁵⁰.

En este estudio, nos enfocaremos en la parte de la formación la Luna ubicada el VMM, cuya profundidad varía entre 2742 ft a 12405 ft¹⁵¹, sin embargo, se trunca en lugares por una discordancia erosiva que yuxtapone al Paleógeno de la formación La Paz en la parte superior.¹⁵² Los valores promedios de porosidad y permeabilidad de La Luna están alrededor del 6.3% y 920nD, respectivamente. Su contenido de materia orgánica es de 7.7% y los valores de reflectancia de la vitrinita están en el rango de 0.6% a 2.0%, siendo principalmente Querógeno tipo II¹⁵³.

La tabla a continuación muestra las características de la formación La Luna ubicada en el Valle Medio del Magdalena utilizadas para el cálculo del volumen original en sitio considerando el gas adsorbido.

Tabla 22. Propiedades la formación La Luna.

Parámetro	Símbolo	Valor
Profundidad, ft	h	2742 – 12405
Contenido de materia orgánica, %	TOC	7,7
Porosidad, %	Ø	6,3
Permeabilidad, nD	K	920 ¹⁵⁴
Saturación de agua, %	S _w	0,35 ¹⁵⁵
Saturación de aceite, %	S _o	0

¹⁵⁰ *Ibíd.*, p. 15.

¹⁵¹ WALLS, J. D., CERÓN, M. R., ANDERSON, J. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. [Base de datos en línea]. 25-27 de agosto del 2014. Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, USA. p. 1-9. (recuperado en 10 de marzo del 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>.

¹⁵² U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Op. cit.*, p. 16.

¹⁵³ WALLS, J. D., *et al.* *Op. cit.*, p. 6.

¹⁵⁴ Tomado de: WALLS, J. D., *et al.* *Op. cit.*, p. 6.

¹⁵⁵ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

Continuación tabla 22.

Presión	P	1645 – 7443 ¹⁵⁶
Temperatura	T	180 ¹⁵⁷
Densidad de la roca, g/cm³	ρ_b	2,5 ¹⁵⁸
Densidad de la fase adsorbida, g/cm³	ρ_s	0,371 ¹⁵⁹

Debido a la falta de información sobre capacidades de adsorción de La Luna, fue necesario realizar analogías con la formación Aalburg, empleando únicamente el modelo de cinco parámetros de Fritz-Schlunder, ya que fue el que presentó la menor desviación con respecto a los datos experimentales para esa formación, obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 23. Resultados cálculo del GOES (Analogía La Luna).

Modelo	Presión [psi]	Gas libre [pce/ton]	Gas adsorbido [pce/ton]	Gas total [pce/ton]
Fritz-Schlunder	1645	39,0760	78,2179	117,2938
(cinco parámetros)	7443	188,5618	64,2553	252,8171

¹⁵⁶ Valores calculados a partir de un gradiente de presión de 0,6 y los datos de profundidad presentados anteriormente.

¹⁵⁷ Valor propuesto a partir de las propiedades promedio de los yacimientos tipo *gas shale* según Hartman, *et al.* (2011).

¹⁵⁸ Valor obtenido a partir del modelo propuesto por Hartman, *et al.* (2011).

¹⁵⁹ Valor obtenido a partir del modelo propuesto por Hartman, *et al.* (2011)

8. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis de sensibilidad es una técnica o herramienta utilizada en el modelamiento financiero que permite comprender las incertidumbres, limitaciones y alcances de un modelo mediante el estudio del impacto de un set de variables independientes sobre una variable dependiente bajo condiciones específicas. El análisis de sensibilidad es empleado en un amplio rango de campos de estudio, desde biología y geografía hasta economía e ingeniería¹⁶⁰.

Con el objetivo de analizar cómo influye cada uno de los parámetros involucrados en los modelos presentados en el capítulo 4, se realizaron diferentes modificaciones a los resultados obtenidos para la formación Posidonia analizada en el capítulo 7.

8.1. MODELO DE FREUNDLICH

Los cuadros 1 y 2 muestran la parametrización de la isoterma de Freundlich para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 1. Parametrización modelo de Freundlich.

Parámetros		%AAD
k	2,3711	8,9653
m	2,2718	

Cuadro 2. Modificaciones al modelo de Freundlich.

Parámetros		%AAD
k	2,5	9,6528
m	2,2718	
k	2	18,1219
m	2,2718	

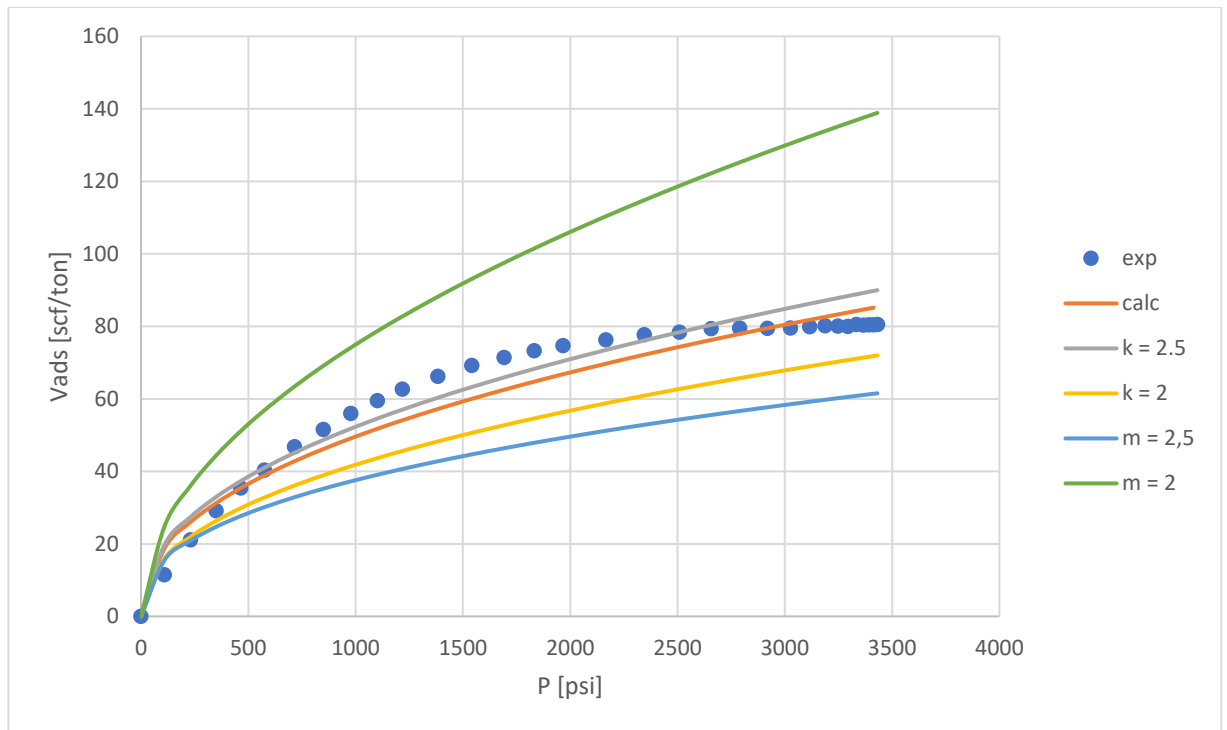
¹⁶⁰ CORPORATE FINANCE INSTITUTE. [Sitio web]. What is Sensitivity Analysis?. Consulta: [15 de marzo del 2021]. Disponible en: <https://corporatefinanceinstitute.com/resources/knowledge/modeling/what-is-sensitivity-analysis/#:-:text=Sensitivity%20Analysis%20is%20a%20tool,variable%20under%20certain%20specific%20conditions>.

Continuación cuadro 2.

k	2,3711	27,0688
m	2,5	
k	2,3711	52,5770
m	2	

Las diferentes isothermas generadas se presentan a continuación.

Figura 35. Análisis de sensibilidad modelo de Freundlich.



A partir de la figura 35 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro k representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro k representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro m representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro m representa un aumento en la capacidad de adsorción.

8.2. MODELO DE TEMKIN

Los cuadros 3 y 4 muestran la parametrización de la isoterma de Temkin para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 3. Parametrización modelo de Temkin.

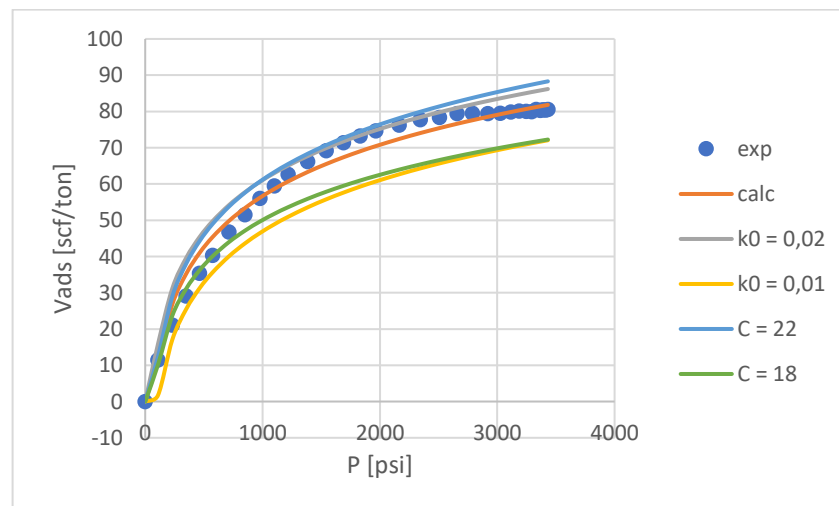
Parámetros		%AAD
K₀	0,0161	4,6365
C	20,3817	

Cuadro 4. Modificaciones al modelo de Freundlich.

Parámetros		%AAD
K₀	0,02	9,3366
C	20,3817	
K₀	0,01	16,4929
C	20,3817	
K₀	0,0161	9,1281
C	22	
K₀	0,0161	11,4760
C	18	

Las diferentes isotermas generadas son presentadas en la figura 36.

Figura 36. Análisis de sensibilidad modelo de Temkin.



A partir de la figura 36 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro k_0 representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro k_0 representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro C representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro C representa una disminución en la capacidad de adsorción.

8.3. MODELO DE LANGMUIR (DOS PARÁMETROS)

Los cuadros 5 y 6 muestran la parametrización de la isoterma de dos parámetros de Langmuir para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

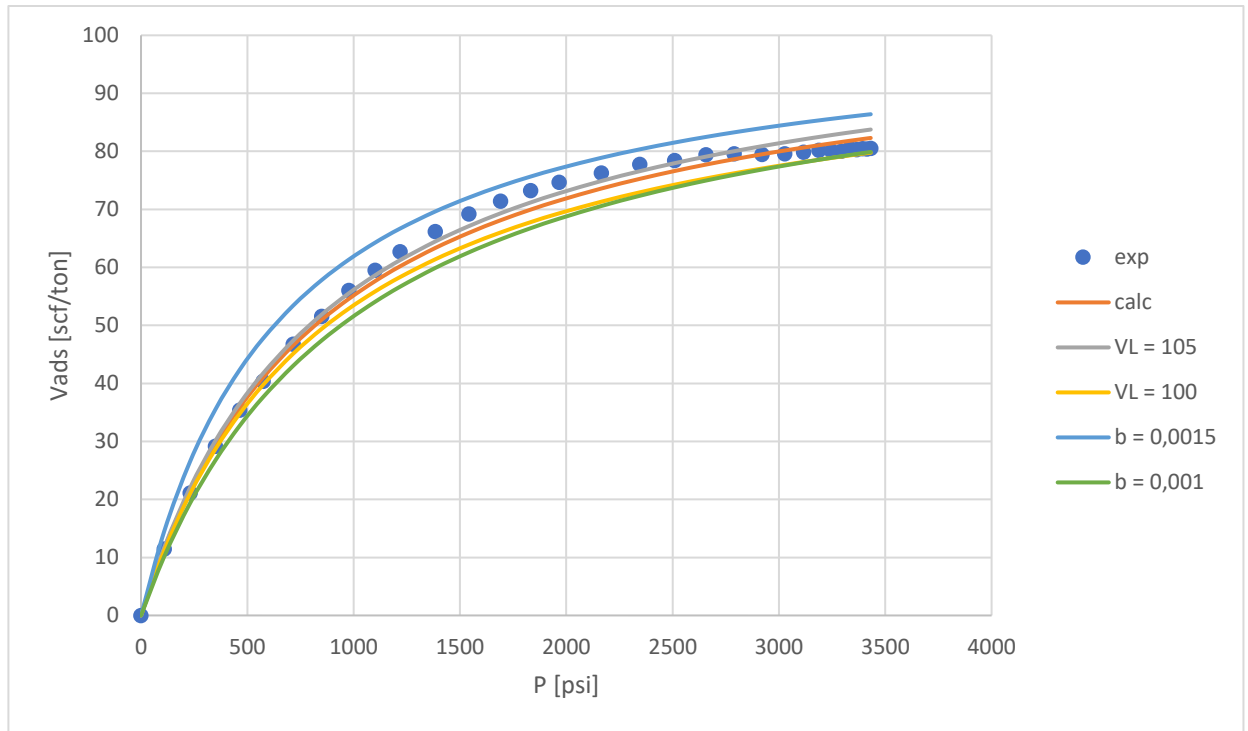
Cuadro 5. Parametrización modelo de Langmuir de dos parámetros.

Parámetros		%AAD
V_L	103,1827	2,1737
b	0,0011	

Cuadro 6. Modificaciones al modelo de Langmuir de dos parámetros.

Parámetros		%AAD
V_L	105	2,4226
b	0,0011	
V_L	100	3,6776
b	0,0011	
V_L	103,1827	8,5939
b	0,0015	
V_L	103,1827	5,6340
b	0,0010	

Figura 37. Análisis de sensibilidad modelo de Langmuir (dos parámetros).



A partir de la figura 37 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro V_L representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro V_L representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro b representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro b representa una disminución en la capacidad de adsorción.

8.4. MODELO DE JOVANOVIC

Los cuadros 7 y 8 muestran la parametrización de la isoterma de Jovanovic para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

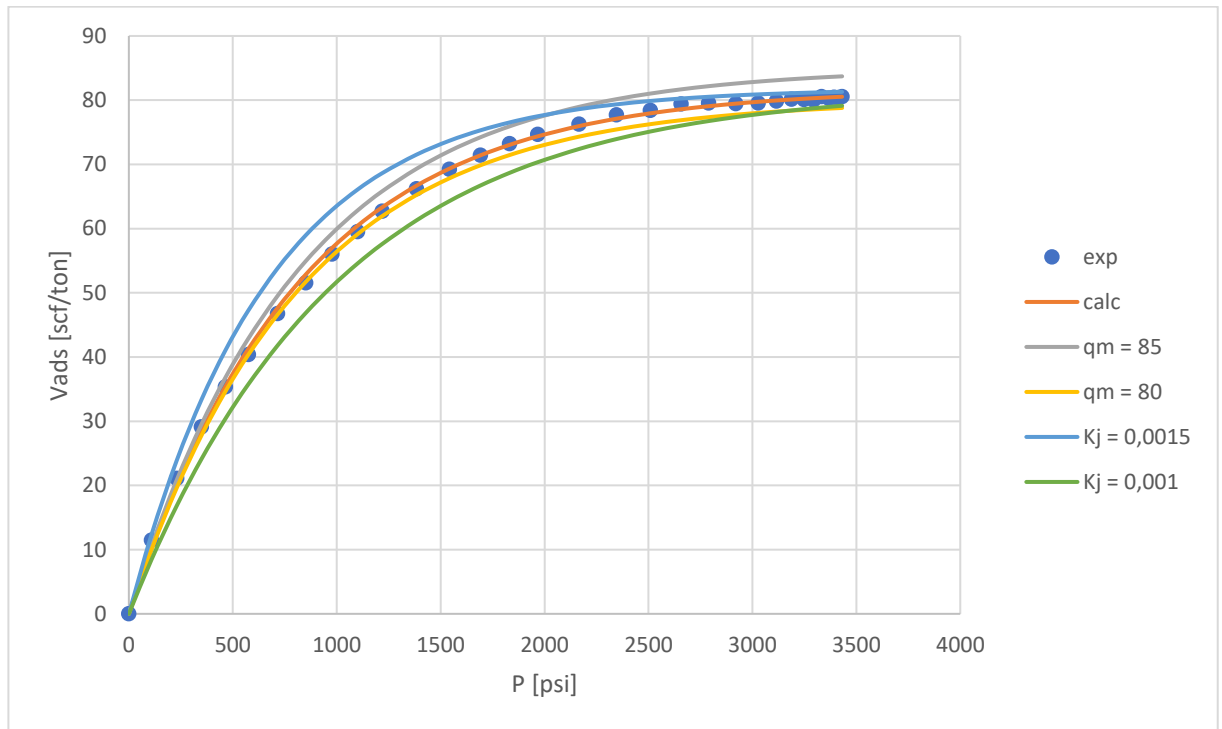
Cuadro 7. Parametrización modelo de Jovanovic.

Parámetros		%AAD
q_m	81,7738	1,1233
K_J	0,0012	

Cuadro 8. Modificaciones al modelo de Jovanovic.

Parámetros		%AAD
q_m	85	4,0287
K_J	0,0012	
q_m	80	2,4458
K_J	0,0012	
q_m	81,7738	5,6561
K_J	0,0015	
q_m	81,7738	6,6237
K_J	0,0010	

Figura 38. Análisis de sensibilidad modelo de Jovanovic.



A partir de la figura 38 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro q_m representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro q_m representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro K_J representa un aumento en la capacidad de adsorción y un aplanamiento de la curva a presiones altas.
- Una disminución en el parámetro K_J representa una disminución en la capacidad de adsorción.

8.5. MODELO DE DUBININ – RADUSHKEVICH

Los cuadros 9 y 10 muestran la parametrización de la isoterma de Dubinin – Radushkevich para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 9. Parametrización modelo de Dubinin – Radushkevich.

Parámetros		%AAD
D	0,1509	1,6573
P _{sat}	4612,52	
Q _{DR}	81,7585	

Cuadro 10. Modificaciones al modelo de Dubinin – Radushkevich.

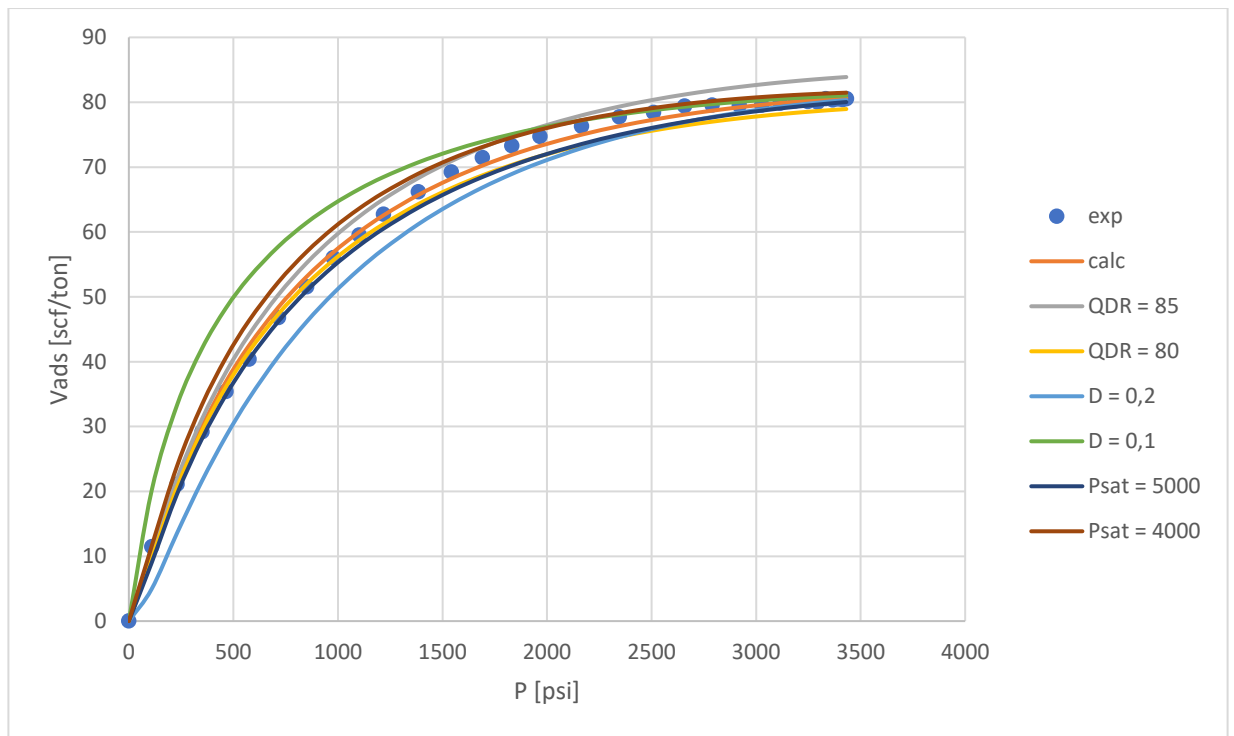
Parámetros		%AAD
D	0,1509	4,2637
P _{sat}	4612,52	
Q _{DR}	85	
D	0,1509	2,7953
P _{sat}	4612,52	
Q _{DR}	80	
D	0,2	8,0861
P _{sat}	4612,52	
Q _{DR}	81,7586	
D	0,1	11,0348
P _{sat}	4612,52	

Continuación cuadro 10.

Q_{DR}	81,7586	
D	0,1509	2,8265
P_{sat}	5000	
Q_{DR}	81,7586	
D	0,1509	4,1054
P_{sat}	4000,0000	
Q_{DR}	81,7586	

Las diferentes isothermas generadas se presentan a continuación.

Figura 39. Análisis de sensibilidad modelo de Dubinin – Radushkevich.



A partir de la figura 39 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro q_{DR} representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro q_{DR} representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro D representa una disminución en la capacidad de adsorción a presiones bajas.

- Una disminución en el parámetro D representa un aumento en la capacidad de adsorción a presiones bajas.
- Un aumento en el parámetro P_{sat} representa una ligera disminución en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro P_{sat} representa un ligero aumento en la capacidad de adsorción.

8.6. MODELO DE LANGMUIR DE TRES PARÁMETROS

Los cuadros 11 y 12 muestran la parametrización de la isoterma de Langmuir de tres parámetros para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 11. Parametrización Modelo de Langmuir de tres parámetros.

Parámetros		%AAD
V_L	150,8364	0,8180
P_L	1452,5734	
ρ_{gas}	37,9623	

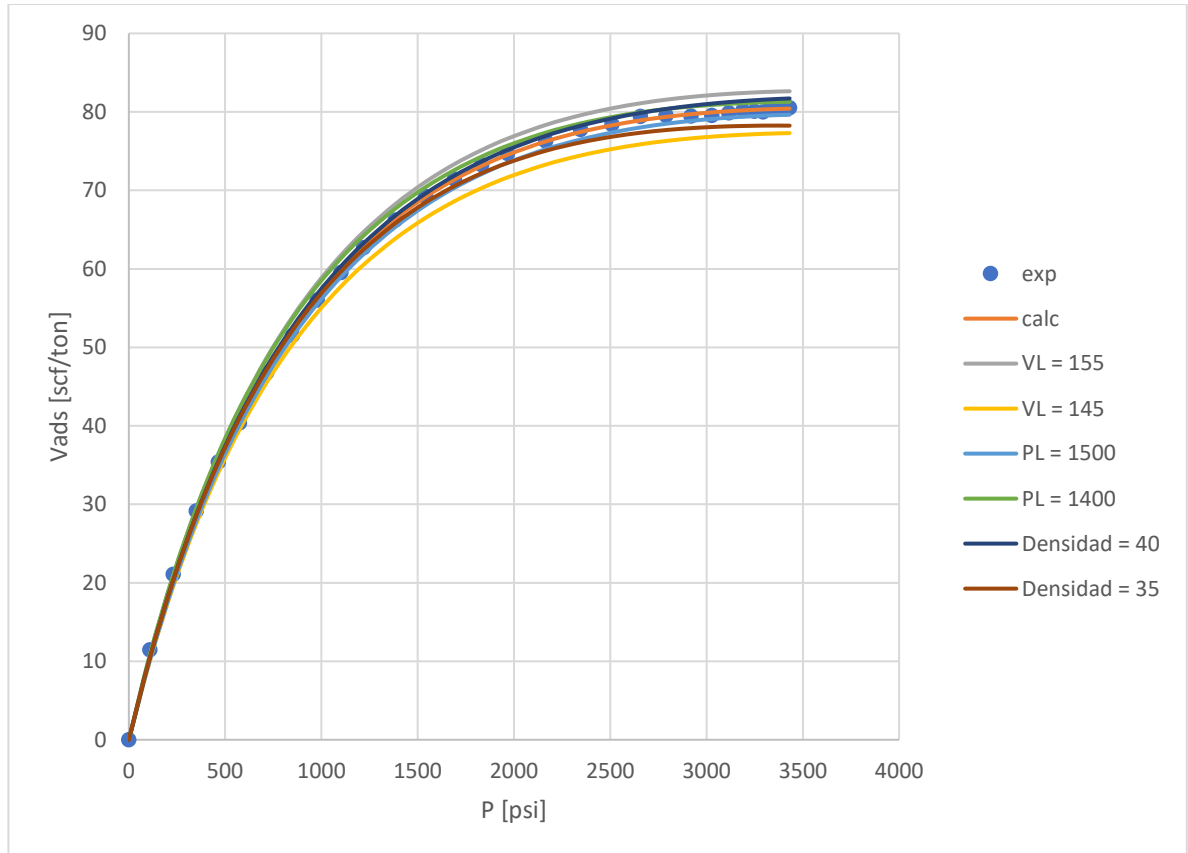
Cuadro 12. Modificaciones al modelo de Langmuir de tres parámetros.

Parámetros		%AAD
V_L	155	2,8725
P_L	1452,5734	
ρ_{gas}	37,9623	
V_L	145,0000	3,9941
P_L	1452,5734	
ρ_{gas}	37,9623	
V_L	150,8364	1,7167
P_L	1500	
ρ_{gas}	37,9623	
V_L	150,8364	1,8177
P_L	1400	
ρ_{gas}	37,9623	
V_L	150,8364	1,5197
P_L	1452,5734	

Continuación cuadro 12.

ρ_{gas}	40	
V_L	150,8364	1,9675
P_L	1452,5734	
ρ_{gas}	35	

Figura 40. Análisis de sensibilidad modelo de Langmuir (tres parámetros).



A partir de la figura 40 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro V_L representa un aumento en la capacidad de adsorción a altas presiones.
- Una disminución en el parámetro V_L representa una disminución en la capacidad de adsorción a altas presiones.
- Un aumento en el parámetro P_L representa una disminución en la capacidad de adsorción a altas presiones.

- Una disminución en el parámetro P_L representa un aumento en la capacidad de adsorción a altas presiones.
- Un aumento en el parámetro ρ_{gas} representa un aumento en la capacidad de adsorción a altas presiones.
- Una disminución en el parámetro ρ_{gas} representa una disminución en la capacidad de adsorción a altas presiones.

8.7. MODELO DE REDLICH – PETERSON

Los cuadros 13 y 14 muestran la parametrización de la isoterma de Redlich – Peterson para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 13. Parametrización Modelo de Redlich – Peterson.

Parámetros		%AAD
A	0,1183	2,1940
B	0,0012	
β	0,9989	

Cuadro 14. Modificaciones al modelo de Redlich – Peterson.

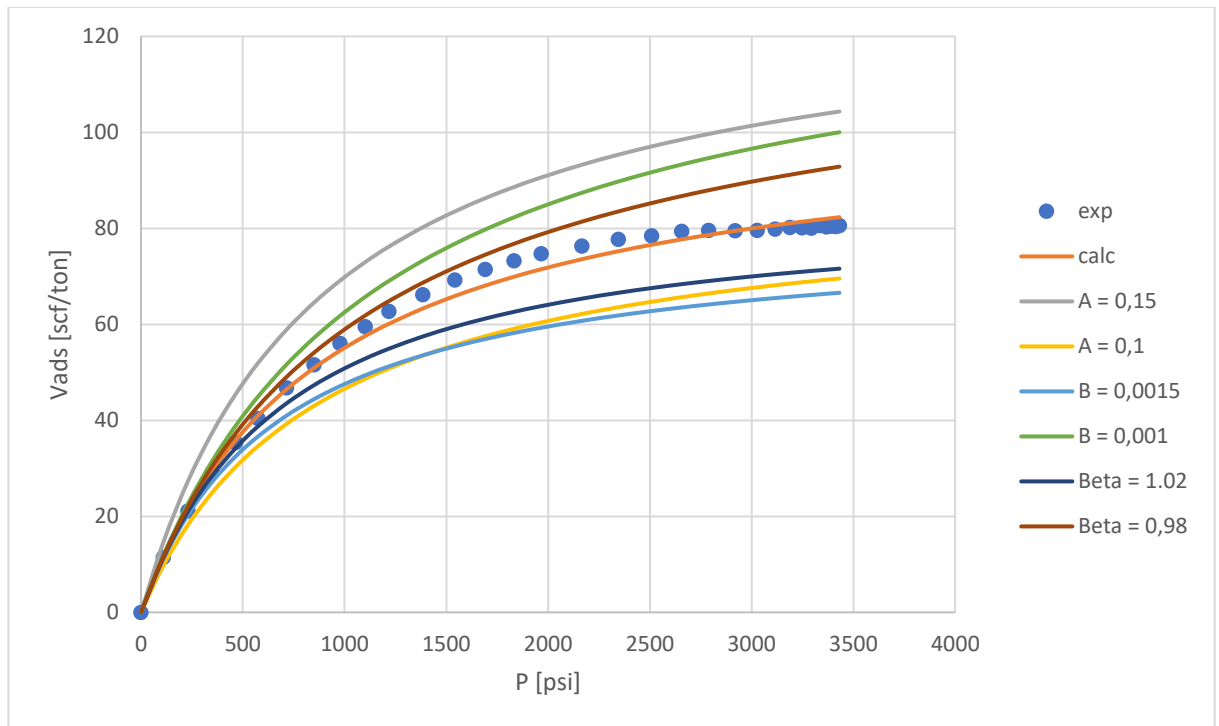
Parámetros		%AAD
A	0,15	24,9351
B	0,0012	
β	0,9989	
A	0,1	15,6683
B	0,0012	
β	0,9989	
A	0,1183	15,7594
B	0,0015	
β	0,9989	
A	0,1183	15,1980
B	0,0009	
β	0,9989	
A	0,1183	10,2199
B	0,0012	

Continuación cuadro 14.

β	1,02	
A	0,1183	8,2346
B	0,0012	
β	0,98	

La figura 41 corresponde a las isotermas generadas.

Figura 41. Análisis de sensibilidad modelo de Redlich – Peterson.



A partir de la figura 41 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro A representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro A representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro B representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro B representa un aumento en la capacidad de adsorción.

- Un aumento en el parámetro β representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro β representa un aumento en la capacidad de adsorción.

8.8. MODELO DE SIPS

Los cuadros 15 y 16 muestran la parametrización de la isoterma de Sips para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

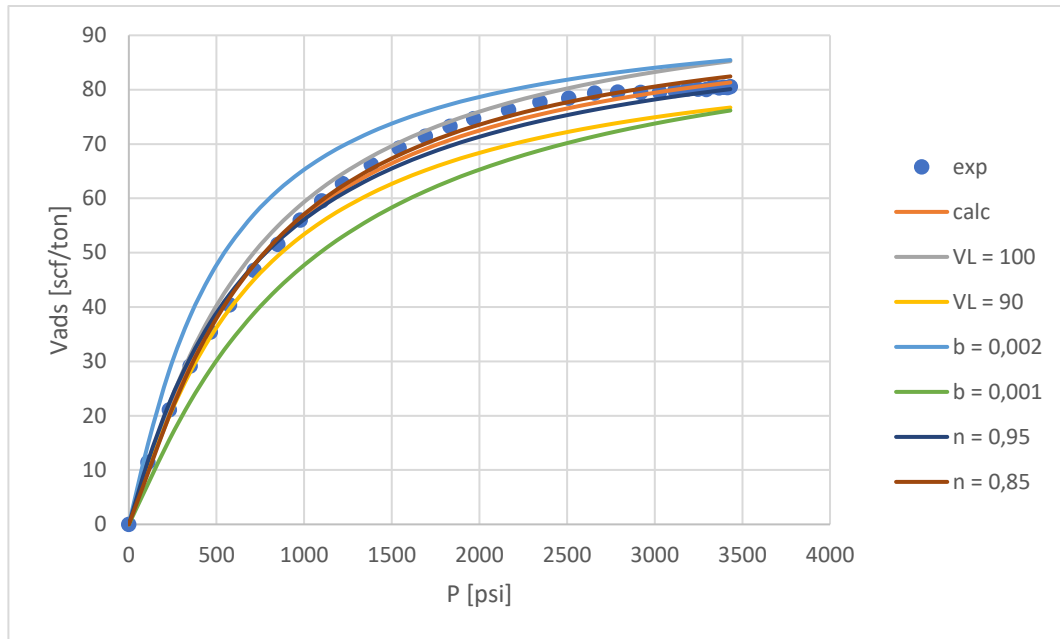
Cuadro 15. Parametrización Modelo de Sips.

Parámetros		%AAD
V_L	95,4169	1,8461
b	0,0014	
n	0,8965	

Cuadro 16. Modificaciones al modelo de Sips.

Parámetros		%AAD
V_L	100	4,2456
b	0,0014	
n	0,8965	
V_L	90	6,1235
b	0,0014	
n	0,8965	
V_L	95,4169	10,9810
b	0,002	
n	0,8965	
V_L	95,4169	12,2810
b	0,001	
n	0,8965	
V_L	95,4169	2,6439
b	0,0014	
n	0,95	
V_L	95,4169	2,1854
b	0,0014	
n	0,85	

Figura 42. Análisis de sensibilidad modelo de Sips.



A partir de la figura 42 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro V_L representa un aumento en la capacidad de adsorción a presiones medias y altas.
- Una disminución en el parámetro V_L representa una disminución en la capacidad de adsorción a presiones medias y altas.
- Un aumento en el parámetro b representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro b representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro n representa una disminución en la capacidad de adsorción a presiones medias y altas.
- Una disminución en el parámetro n representa un aumento en la capacidad de adsorción a presiones medias y altas.

8.9. MODELO DE TOTH

Los cuadros 17 y 18 muestran la parametrización de la isoterma de Toth para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

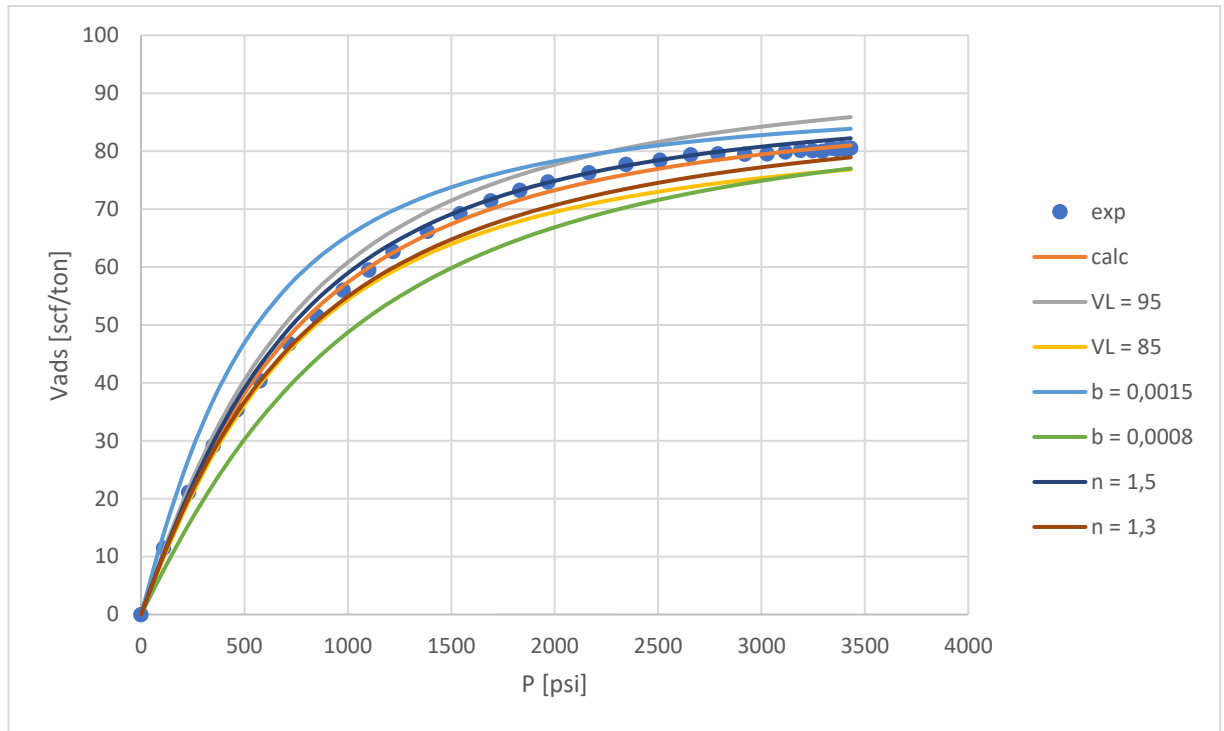
Cuadro 17. Parametrización Modelo de Toth.

Parámetros		%AAD
V_L	89,6007	1,5411
b	0,0011	
n	1,4162	

Cuadro 18. Modificaciones al modelo de Toth.

Parámetros		%AAD
V_L	95	5,6120
b	0,0011	
n	1,4162	
V_L	85	5,4394
b	0,0011	
n	1,4162	
V_L	89,6007	9,4544
b	0,0015	
n	1,4162	
V_L	89,6007	10,9285
b	0,0008	
n	1,4162	
V_L	89,6007	2,1502
b	0,0011	
n	1,5	
V_L	89,6007	3,6016
b	0,0011	
n	1,3	

Figura 43. Análisis de sensibilidad modelo de Toth.



A partir de la figura 43 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro V_L representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro V_L representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro b representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones medias.
- Una disminución en el parámetro b representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones medias.
- Un aumento en el parámetro n representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro n representa una disminución en la capacidad de adsorción.

8.10. MODELO DE KHAN

Los cuadros 19 y 20 muestran la parametrización de la isoterma de Khan para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

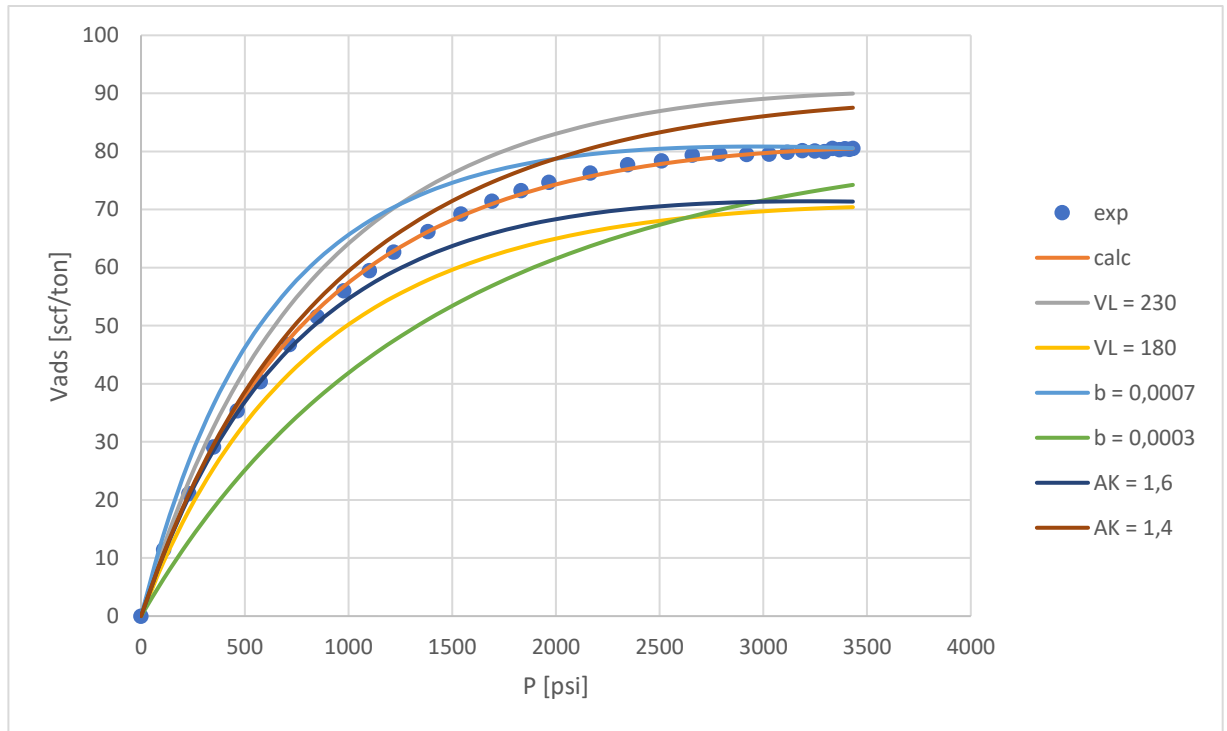
Cuadro 19. Parametrización Modelo de Toth.

Parámetros		%AAD
V_L	205,8472	0,9018
b	0,0005	
a_K	1,4818	

Cuadro 20. Modificaciones al modelo de Toth.

Parámetros		%AAD
V_L	230	11,2505
b	0,0005	
a_K	1,4818	
V_L	180	12,2550
b	0,0005	
a_K	1,4818	
V_L	205,8472	8,2254
b	0,0007	
a_K	1,4818	
V_L	205,8472	18,2841
b	0,0003	
a_K	1,4818	
V_L	205,8472	7,4719
b	0,0005	
a_K	1,6	
V_L	205,8472	5,8677
b	0,0005	
a_K	1,4	

Figura 44. Análisis de sensibilidad modelo de Khan.



A partir de la figura 44 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro V_L representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro V_L representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro b representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones medias, y una disminución a presiones mayores.
- Una disminución en el parámetro b representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Un aumento en el parámetro a_K representa una disminución en la capacidad de adsorción a presiones medias y altas.
- Una disminución en el parámetro a_K representa un aumento en la capacidad de adsorción a presiones medias y altas.

8.11. MODELO DE FRITZ – SCHLUNDER (CUATRO PARÁMETROS)

Los cuadros 21 y 22 muestran la parametrización de la isoterma Fritz – Schlunder de cuatro parámetros para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 21. Parametrización Modelo de Fritz – Schlunder de cuatro parámetros.

Parámetros		%AAD
q_{MFS}	0,3877	1,3894
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,6007	

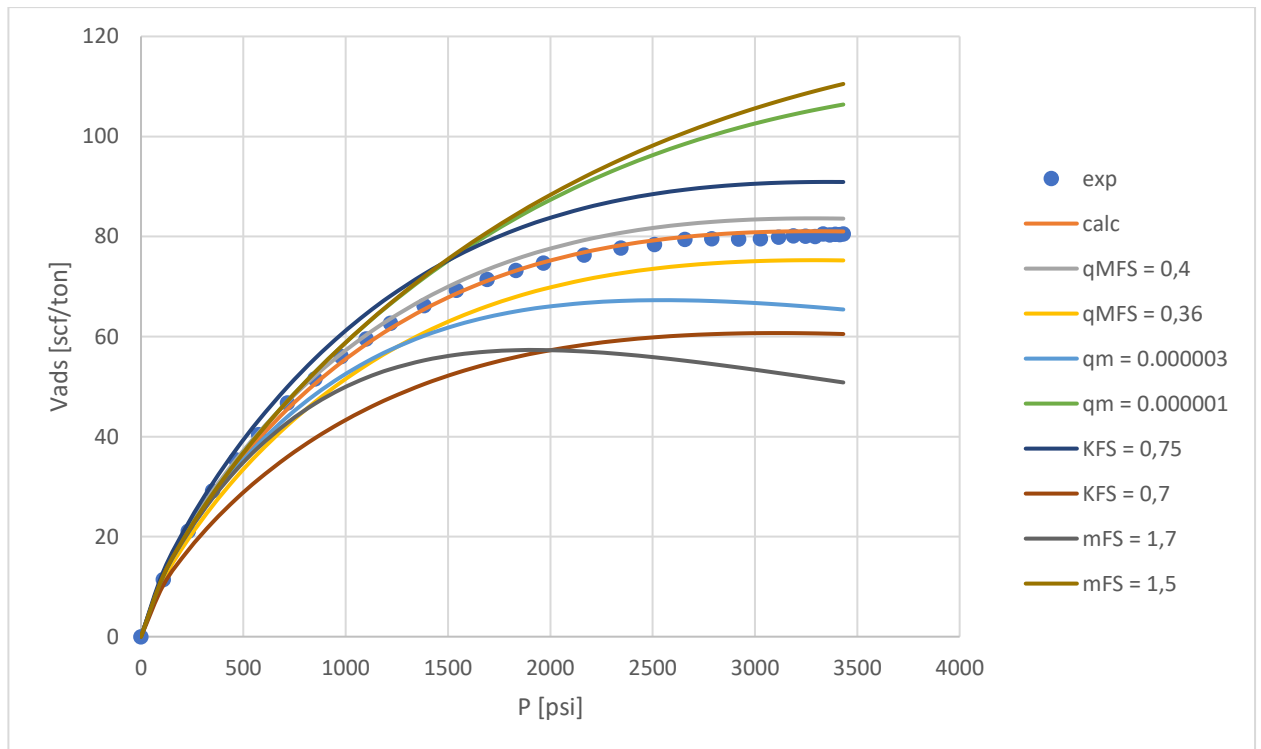
Cuadro 22. Modificaciones al modelo de Fritz – Schlunder de cuatro parámetros.

Parámetros		%AAD
q_{MFS}	0,4	3,0885
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,6007	
q_{MFS}	0,36	6,9252
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,6007	
q_{MFS}	0,3877	11,7179
q_m	0,000003	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,6007	
q_{MFS}	0,3877	16,8975
q_m	0,000001	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,6007	
q_{MFS}	0,3877	10,6344
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,75	

Continuación cuadro 22.

m_{FS}	1,6007	
q_{MFS}	0,3877	22,4175
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,7	
m_{FS}	1,6007	
q_{MFS}	0,3877	22,2966
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,7	
q_{MFS}	0,3877	18,9707
q_m	0,000002	
K_{FS}	0,7359	
m_{FS}	1,5	

Figura 45. Análisis de sensibilidad modelo de Fritz – Schlunder (cuatro parámetros).



A partir de la figura 45 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro q_{MFS} representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro q_{MFS} representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro q_m representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas, así mismo, un pico en la curva.
- Una disminución en el parámetro q_m representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas.
- Un aumento en el parámetro K_{FS} representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro K_{FS} representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro m_{FS} representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas, así mismo, un pico en la curva.
- Una disminución en el parámetro m_{FS} representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas.

8.12. MODELO DE BAUDU

Los cuadros 23 y 24 muestran la parametrización de la isoterma de Baudu para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

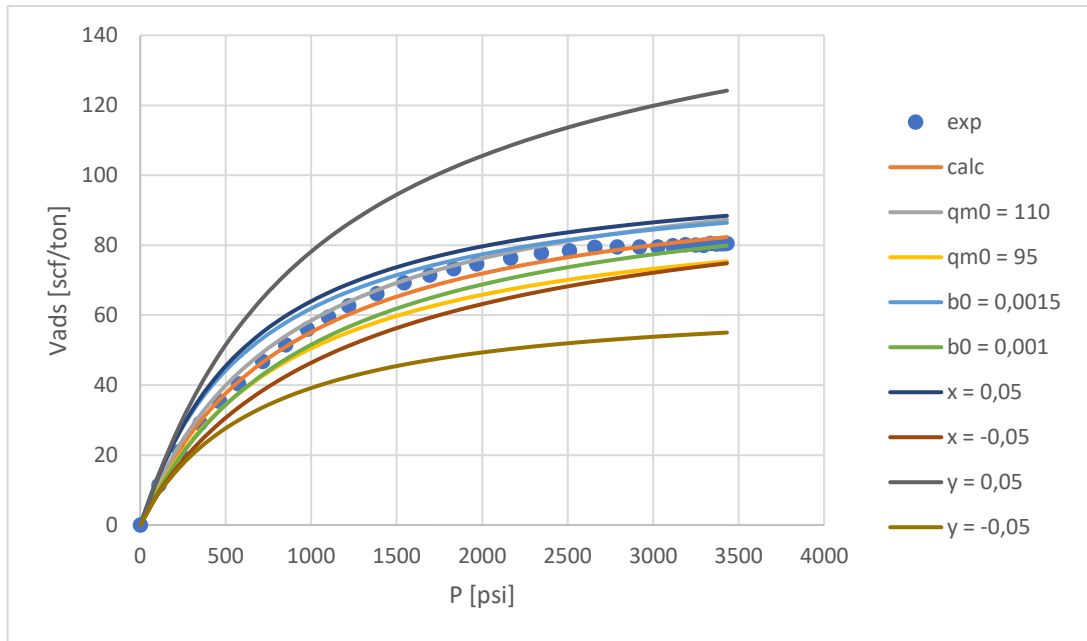
Cuadro 23. Parametrización Modelo de Baudu.

Parámetros		%AAD
q_{m0}	103,7540	2,1799
b_0	0,0011	
x	-0,0008	
y	-0,0005	

Cuadro 24. Modificaciones al modelo de Baudu.

Parámetros		%AAD
q_{m0}	110	5,0656
b₀	0,0011	
x	-0,0008	
y	-0,0005	
q_{m0}	95	8,8354
b₀	0,0011	
x	-0,0008	
y	-0,0005	
q_{m0}	103,7540	8,6041
b₀	0,0015	
x	-0,0008	
y	-0,0005	
q_{m0}	103,7540	5,6650
b₀	0,0010	
x	-0,0008	
y	-0,0005	
q_{m0}	103,7540	11,2015
b₀	0,0011	
x	0,05	
y	-0,0005	
q_{m0}	103,7540	13,0706
b₀	0,0011	
x	-0,05	
y	-0,0005	
q_{m0}	103,7540	42,6441
b₀	0,0011	
x	-0,0008	
y	0,05	
q_{m0}	103,7540	29,9894
b₀	0,0011	
x	-0,0008	
y	-0,05	

Figura 46. Análisis de sensibilidad modelo Baudu.



A partir de la figura 46 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro q_{M0} representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro q_{M0} representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro b_0 representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro b_0 representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro x representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro x representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro y representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas.
- Una disminución en el parámetro y representa una disminución en la capacidad de adsorción y una aplanación de la curva a presiones altas.

8.13. MODELO DE DUBININ – ASTAKHOV

Los cuadros 25 y 26 muestran la parametrización de la isoterma de Dubinin – Astakhov para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 25. Parametrización Modelo de Dubinin – Astakhov.

Parámetros		%AAD
V_L	81,2697	1,3429
D	0,1989	
P_{sat}	3999,99	
J	1,8251	

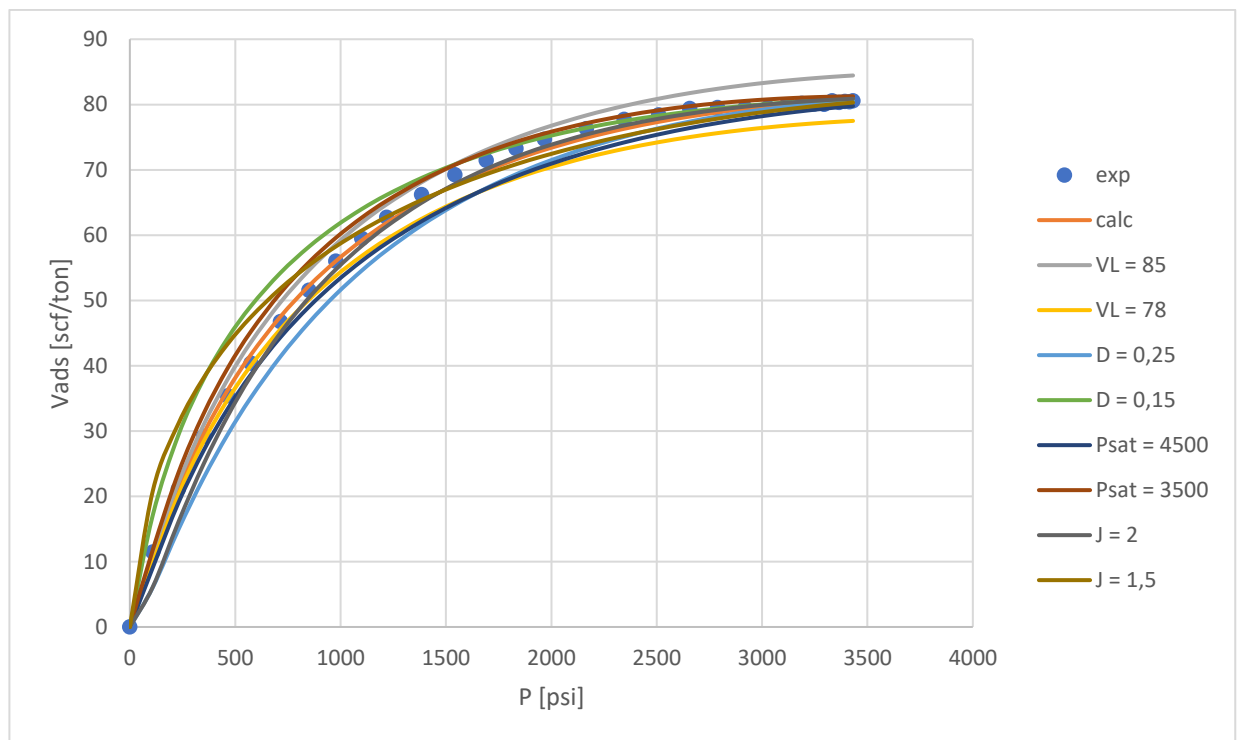
Cuadro 26. Modificaciones al modelo de Dubinin – Astakhov.

Parámetros		%AAD
V_L	85	4,2448
D	0,1989	
P_{sat}	3999,99	
J	1,8251	
V_L	78	4,4286
D	0,1989	
P_{sat}	3999,99	
J	1,8251	
V_L	81,2697	6,9100
D	0,25	
P_{sat}	3999,99	
J	1,8251	
V_L	81,2697	7,2769
D	0,15	
P_{sat}	3999,99	
J	1,8251	
V_L	81,2697	4,3406
D	0,1989	
P_{sat}	4500	
J	1,8251	

Continuación cuadro 26.

V_L	81,2697	3,4727
D	0,1989	
P_{sat}	3500	
J	1,8251	
V_L	81,2697	4,0522
D	0,1989	
P_{sat}	3999,99	
J	2	
V_L	81,2697	8,0633
D	0,1989	
P_{sat}	3999,99	
J	1,5	

Figura 47. Análisis de sensibilidad modelo de Dubinin - Astakhov.



A partir de la figura 47 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro V_L representa un aumento en la capacidad de adsorción.

- Una disminución en el parámetro V_L representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro D representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Una disminución en el parámetro D representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Un aumento en el parámetro P_{sat} representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Una disminución en el parámetro P_{sat} representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Un aumento en el parámetro J representa una disminución en la capacidad de adsorción a presiones bajas y un aumento en la capacidad de adsorción a presiones altas.
- Una disminución en el parámetro J representa un aumento en la capacidad de adsorción a presiones bajas y una disminución en la capacidad de adsorción a presiones altas.

8.14. MODELO DE MARCZEWSKI – JARONIEC

Los cuadros 27 y 28 muestran la parametrización de la isoterma de Marczewski – Jaroniec para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

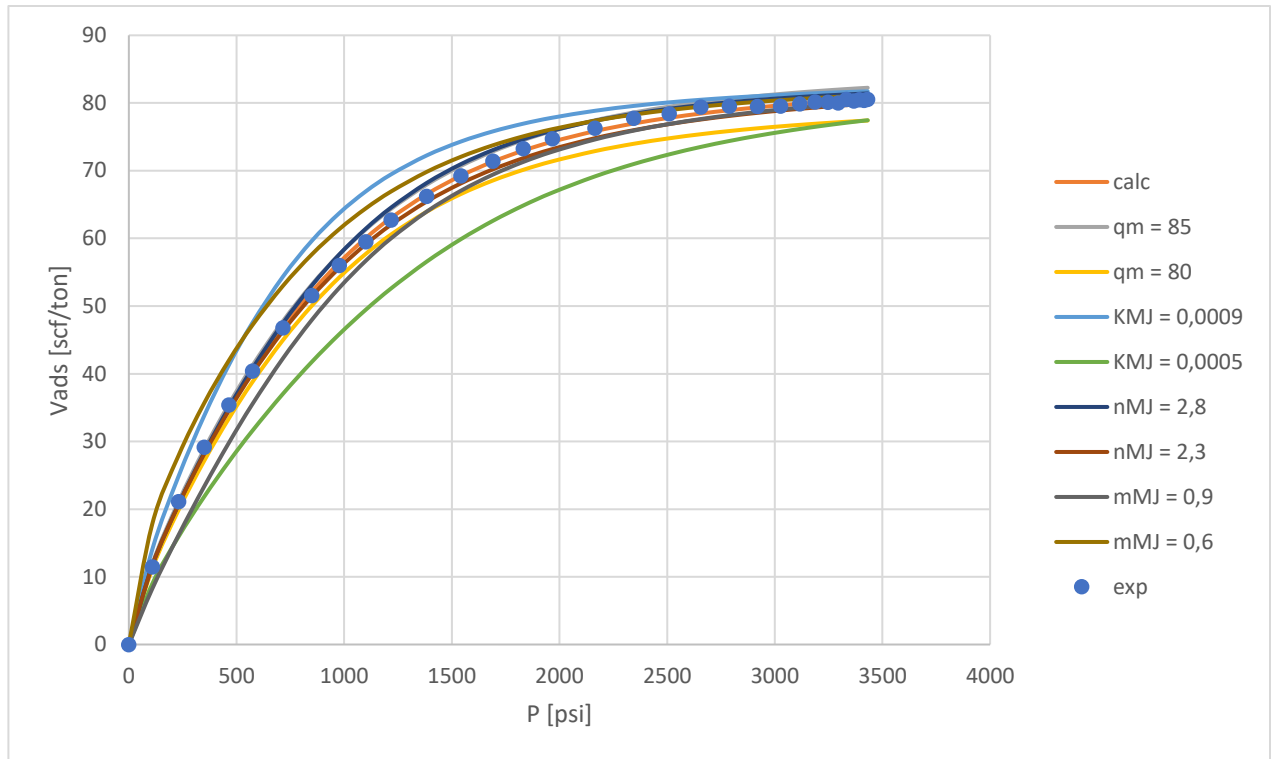
Cuadro 27. Parametrización Modelo de Marczewski – Jaroniec.

Parámetros		%AAD
q_m	83,2402	0,6081
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,7652	

Cuadro 28. Modificaciones al modelo de Marczewski – Jaroniec.

Parámetros		%AAD
q_m	85	1,9036
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,7652	
q_m	80	3,9797
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,7652	
q_m	83,2402	6,8938
K_{MJ}	0,0009	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,7652	
q_m	83,2402	11,1642
K_{MJ}	0,0005	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,7652	
q_m	83,2402	1,5898
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,8	
m_{MJ}	0,7652	
q_m	83,2402	1,3284
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,3	
m_{MJ}	0,7652	
q_m	83,2402	5,0922
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,9	
q_m	83,2402	7,0214
K_{MJ}	0,0007	
n_{MJ}	2,4771	
m_{MJ}	0,6	

Figura 48. Análisis de sensibilidad modelo de Marczewski - Jaroniec.



A partir de la figura 48 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro q_m representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro q_m representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro K_{MJ} representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias, y una aplanación de la curva a presiones altas.
- Una disminución en el parámetro K_{MJ} representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Un aumento en el parámetro n_{MJ} representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro n_{MJ} representa un aumento en la capacidad de adsorción.

- Un aumento en el parámetro m_{MJ} representa una disminución en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.
- Una disminución en el parámetro m_{MJ} representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones bajas y medias.

8.15. MODELO DE FRITZ – SCHLUNDER (CINCO PARÁMETROS)

Los cuadros 29 y 30 muestran la parametrización de la isoterma de Fritz – Schlunder de cinco parámetros para la formación Posidonia presentada en el capítulo 7, y las respectivas modificaciones que se le realizaron a este modelo con el objetivo de estudiar la influencia de cada una de ellas sobre la capacidad de adsorción.

Cuadro 29. Parametrización Modelo de Fritz – Schlunder de cinco parámetros.

Parámetros		%AAD
q_{mFSS}	98,0799	0,3394
K_1	0,0029	
m_1	0,7970	
K_2	0,000014	
m_2	1,4117	

Cuadro 30. Modificaciones al modelo de Fritz – Schlunder de cinco parámetros.

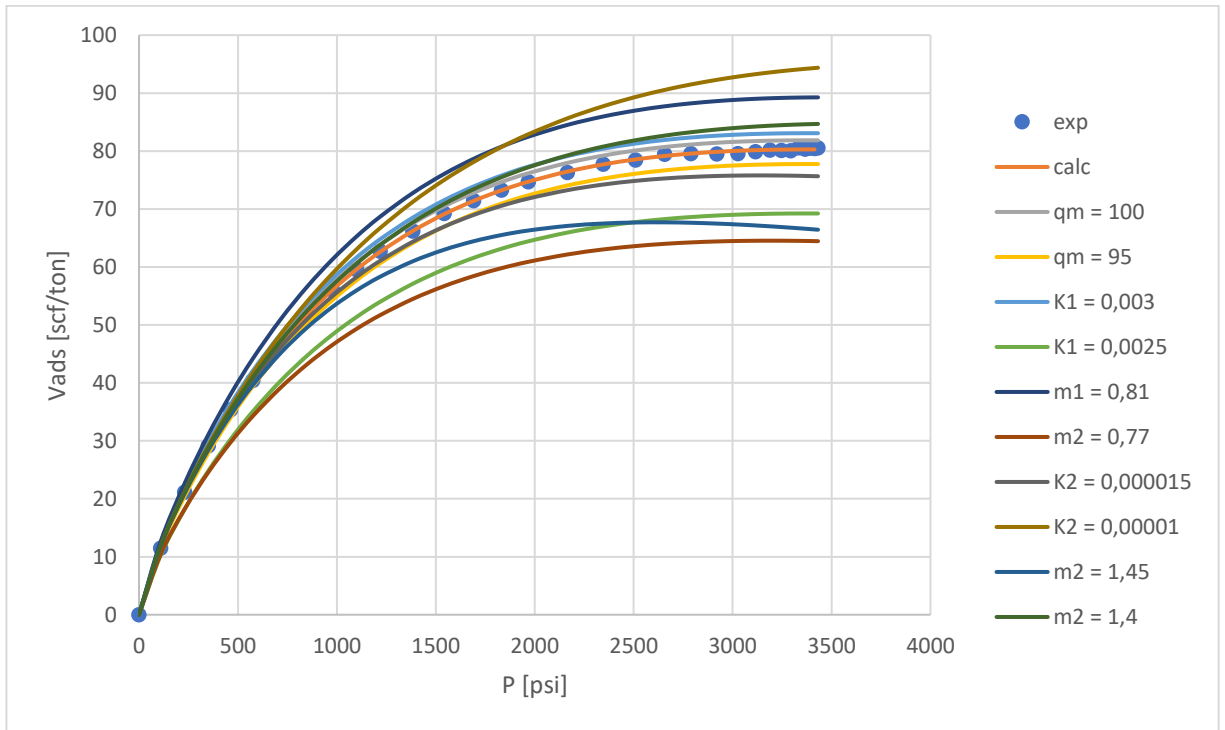
Parámetros		%AAD
q_{mFSS}	100	1,9865
K_1	0,0029	
m_1	0,7970	
K_2	0,000014	
m_2	1,4117	
q_{mFSS}	95	2,9566
K_1	0,0029	
m_1	0,7970	
K_2	0,000014	
m_2	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	3,4694
K_1	0,0030	

Continuación cuadro 30.

m_1	0,7970	
-------	--------	--

K₂	0,000014	
m₂	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	13,2547
K₁	0,0025	
m₁	0,7970	
K₂	0,000014	
m₂	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	
K₁	0,0029	
m₁	0,81	
K₂	0,000014	
m₂	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	17,3236
K₁	0,0029	
m₁	0,77	
K₂	0,000014	
m₂	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	
K₁	0,0029	
m₁	0,7970	
K₂	0,000015	
m₂	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	10,4782
K₁	0,0029	
m₁	0,7970	
K₂	0,000010	
m₂	1,4117	
q_{mFSS}	98,0799	
K₁	0,0029	
m₁	0,7970	
K₂	0,000014	
m₂	1,45	
q_{mFSS}	98,0799	3,3391
K₁	0,0029	
m₁	0,7970	
K₂	0,000014	
m₂	1,4	

Figura 49. Análisis de sensibilidad modelo de Fritz - Schlunder (cinco parámetros).



A partir de la figura 49 es posible concluir que:

- Un aumento en el parámetro q_m representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro q_m representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro K_1 representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro K_1 representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro m_1 representa un aumento en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro m_1 representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro K_2 representa una disminución en la capacidad de adsorción.
- Una disminución en el parámetro K_2 representa un aumento.

- Un aumento en el parámetro m_2 representa una disminución en la capacidad de adsorción, y a su vez, genera un pico en la curva.
- Una disminución en el parámetro m_2 representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas.

9. CONCLUSIONES

El gas original en sitio en yacimientos tipos *gas-shale* es estimado a través de una combinación de análisis geoquímico con técnicas de interpretación de registros, y la determinación de variables tales como el contenido total de carbono (TOC), la cantidad total de gas adsorbido, entre otros. Los *shales* a su vez están caracterizados por la presencia de microporos y mesoporos, los cuales, son condiciones perfectas para la acumulación de gas adsorbido, resultando una roca que consta con cantidades significativas de este, razón por la cual es de suma importancia cuantificar la capacidad de adsorción de la roca en estudio.

La correcta elección del modelo de adsorción a emplearse es esencial para la predicción del potencial de un *shale*, por lo tanto, es recomendable realizar un estudio con la mayor cantidad de modelos posibles, para de esa forma, determinar el que mejor describa el comportamiento de la formación de interés.

Los modelos que mejor se ajustaron a la data experimental fueron aquellos con mayor número de variables involucradas, tales como, el modelo de cinco parámetros de Fritz – Schlunder (1974) y el modelo de Marczewski – Jaroniec (1986), sin embargo, el modelo de tres parámetros de Langmuir (2009) presentó un comportamiento muy cercano a la información experimental en las cuatro formaciones estudiadas en este trabajo, demostrando por qué es el favorito de la industria. Por otro lado, el modelo de Jovanovic (1969), a pesar de contar únicamente con dos parámetros, presentó errores relativos realmente bajos.

En Colombia existen yacimientos de *shales* con gran potencial tales como la formación La Luna localizada en las cuencas del Valle Medio del Magdalena y Catatumbo, y la formación Gachetá en la cuenca de los Llanos Orientales, las cuales son comparables con los *shales plays* de Eagle Ford y Niobrara en Estados Unidos. A través de la analogía con la formación Aalburg en Países Bajos realizada en este estudio, se estimó una posible capacidad de adsorción de la formación la Luna, sin embargo, es necesario realizar mayor investigación y corroborar los datos suministrados por este trabajo

10.RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar con esta investigación mediante la realización de pruebas geoquímicas, petrofísicas y geomecánicas a los *shales plays* colombianos, con el objetivo de caracterizar de forma más acertada dichos yacimientos, generar las isothermas de adsorción con mayor precisión, y de mediante el método volumétrico, determinar el gas original en sitio.

Se recomienda el uso de métodos directos para la determinación de isothermas de adsorción, y a partir de los resultados obtenidos, definir el modelo de adsorción que mejor se ajuste al comportamiento de la formación de interés.

BIBLIOGRAFÍA

- ALEXANDER, T, *et al.* Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 43. Disponible en: <https://www.researchgate.net/>
- AL-JLIL, S. A., LATIF, M. S. Evaluation of Equilibrium Isotherms Models for the Adsorption of Cu and Ni from Wastewater on Benronite Clay. [Base de datos en línea]. 2013, Material and Technology, 47(4). 481 – 486. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>
- AMBROSE, R.J., *et al.* Shale Gas-in-Place Calculations Part I: New Pore-scale Considerations. [Base de datos en línea]. 23 – 25 de febrero de 2010. SPE Journal. 17 (1) p. 219 – 229. (Recuperado en 27 de agosto de 2018). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.
- AMBROSE, R.J., *et al.* Shale Gas-in-Place Calculations Part II: Multi-component Gas Adsorption Effects. [Base de datos en línea]. 14 – 16 de junio de 2011. North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. (Recuperado en 27 de agosto de 2018). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.
- AMIN, M., ALAZBA, A., SHAFIQ, M. Adsorptive Removal Of Reactive Black 5 From Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics And Thermodynamics. [Base de datos en línea]. 2015, Sustainability, 7(11), 15302–15318. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.
- AMRHAR, O., NASSALI-ELYOUBI, M. S. Two and Three – Parameter Isothermal Modeling for Adsorption of Crystal Violet Dye Onto Natural Illitic Clay: Nonlinear Regression Analysis. [Base de datos en línea]. 2015, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(9), 892 – 903. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.
- AYAWEI, N., EBELEGI, A. N., WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. [Base de datos en línea]. 2017. Journal of Chemistry, 2017. 1-11. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

AYAWEI, N., *et al.* Adsorption Of Congo Red By Ni/Al-CO₃: Equilibrium, Thermodynamic And Kinetic Studies. [Base de datos en línea]. 2015, Oriental Journal of Chemistry, 31(30), 1307–1318. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

BAUDU, M. Étude Des Interactions Solute-Fibres De Charbon Actif. Application Et Regeneration. [En línea]. Tesis de Doctorado en Filosofía, Rennes. Universidad de Rennes 1, 1990. p. 4.

BELMABKHOUT, Y., FRÉRE, M., DE WEIRELD, G. High – pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. [Base de datos en línea]. 26 de marzo de 2004, Measurement Science and Technology, 15(5), 848 – 858. (Recuperado en 15 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>.

BENMAAMAR, Z., BENGUEDDACH, A. Correlation with Different Models for Adsorption Isotherms of M-Xylene and Toluene on Zeolites. [Base de datos en línea]. 2007. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 2(2), 43-56. (Recuperado en 23 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

BOPARAI, H. K., MEERA, J., O’CARROLL, D. M. Kinetics And Thermodynamics Of Cadmium Ion Removal By Adsorption Onto Nano Zerovalent Iron Particles. [Base de datos en línea]. 2011, Journal of Hazardous Materials, 186(1), 458–465. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

BOUW, S., LUTGERT, J. Shale plays in the Netherlands. [Base de datos en línea]. 20 – 22 de marzo de 2012. SPE/EAFE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. (Recuperado en 28 de febrero de 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>.

ÇELEBI, O., *et al.* A Radiotracer Study Of The Adsorption Behavior Of Aqueous Ba²⁺ Ions On Nanoparticles Of Zero-Valent Iron. [Base de datos en línea]. 2007, Journal Of Hazardous Materials, 148(3), 761-767. (Recuperado en 4 de mayo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

CLARKSON, C. R., BUSTIN, R. M., LEVY, J. H. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. [Base de datos en línea]. 1997. Carbon, 35(12), p. 1689- 1705. (Recuperado en 2 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

CLARKSON, C. R., HAGHSHENAS, B. Modeling of supercritical fluid adsorption on organic-rich shales and coal. [Base de datos en línea]. Abril de 2013. SPE Unconventional Resources Conference. p. 3. (Recuperado en 6 de marzo de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

CORPORATE FINANCE INSTITUTE. [Sitio web]. What is Sensitivity Analysis?. Consulta: [15 de marzo del 2021]. Disponible en: <https://corporatefinanceinstitute.com/resources/knowledge/modeling/what-is-sensitivity-analysis/#:~:text=Sensitivity%20Analysis%20is%20a%20tool,variable%20under%20certain%20specific%20conditions>.

CRAWFORD, C. B., QUINN, B. The interactions of microplastics and chemical pollutants. [Base de datos en línea]. 2017. Microplastic Pollutants, 131-157. (Recuperado en 10 febrero 2019). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/>

DE WEIRELD, G., FRERE, M., JADOT, R. Automated determination of high-temperature and high-pressure gas adsorption isotherms using a magnetic suspension balance. [Base de datos en línea]. 1999, Measurement Science and Technology, vol. 10, 117 – 126. (Recuperado en 31 de agosto de 2019). Disponible en: <https://iopscience.iop.org/>.

DECKER, A. D., HILL, D. G., WICKS, D. E. Log – based gas content and resource estimates for the Antrim shale, Michigan Basin. [Base de datos en línea]. Abril de 1982, SPE Low Permeability Reservoirs Symposium, (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

DORRONSORO, C., GONZALEZ, A. Aplicación de los métodos de pirólisis Rock-Eval y Fischer al estudio de la materia orgánica contenida en rocas sedimentarias de Guipúzcoa y Vizcaya. [Base de datos en línea]. 1987. Estudios geológicos. Vol.

43, no. 3-4, p. 197-207. (Recuperado 15 de febrero de 2019). Disponible en: <http://estudiosgeol.revistas.csic.es/index.php/estudiosgeol/article/view/589>

ELOVICH, S.Y., LARINOV, O.G. Theory Of Adsorption From Solutions Of Non Electrolytes On Solid (I) Equation Adsorption From Solutions And The Analysis Of Its Simplest Form, (II) Verification Of The Equation Of Adsorption Isotherm From Solutions. [Base de datos en línea]. 1962. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd*, 209–216. (Recuperado en 3 de mayo de 2020).

FAROUC, R., & YOUSEF, N. S. Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent. [Base de datos en línea]. Septiembre de 2015, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(5), 319-324. (Recuperado en 8 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

FOO, K., HAMEED, B. Insights into the Modelling of Adsorption Isotherm System. [Base de datos en línea]. 2010, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. (Recuperado en 8 de febrero 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

FOWLER, R.H, GUGGENHEIM E.A. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1965.

FREEDMAN, R., *et al.* Novel Method for Evaluating Shale – Gas and Shale – Tight – Oil Reservoirs Using Advanced Well – Log Data. [Base de datos en línea]. Febrero de 2019, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 22(1), 282 – 301. (Recuperado 15 de junio de 2020). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

FREUNDLICH, H. *Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete*. [Base de datos en línea]. 1992. Verlagsgesellschaft. p. 10. (Recuperado en 18 de febrero del 2020). Disponible en: <https://scholar.google.com/>.

FRITZ, W. SCHLUNDER, E. Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. [Base de datos en línea]. Mayo de 1974, *Chemical Engineering Science*, 29(5), 1279 – 1282. (Recuperado en 3 de enero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

GASPARIK, M., *et al.* High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. [Base de datos en línea]. 5 de julio de 2012, *Energy and*

Fuels American Chemical Society, 26(8), 4995-5004. (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

GENSTERBLUM, Y., *et al.* European Inter-Laboratory Comparison of High Pressure CO₂ Sorption Isotherms. I: Activated Carbon. [Base de datos en línea]. Noviembre de 2009, Heriot Watt University, 47(13), 2958-2969. (Recuperado en 20 de febrero de 2020). Disponible en: <https://researchportal.hw.ac.uk/>

GLORIOSO, J. C., RATTIA, A. J. Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. [Base de datos en línea]. Marzo de 2012. SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition. p. 4. (Recuperado 17 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>.

GÜNAY, A., ARSLANKAYA, E., TOSUN, İ. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural And Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium And Kinetics. [Base de datos en línea]. 2007. Journal of Hazardous Materials, 146(1-2), 362-371. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

HAMDAOUI, O., NAFFRECHOUX, E. Modeling Of Adsorption Isotherms Of Phenol And Chlorophenols Onto Granular Activated Carbon: Part I. Two-Parameter Models And Equations Allowing Determination Of Thermodynamic Parameters. [Base de datos en línea]. 17 DE AGOSTO DE 2007, Journal of Hazardous Materials, 147(1-2), 381-394. (Recuperado en 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

HO, Y.S. Selection of optimum sorption isotherm. [Base de datos en línea]. 2004. Carbon N.Y., vol. 42, 2115 – 2116. (Recuperado en 14 de junio de 2020). Disponible en: <https://tmu.pure.elsevier.com/>.

HO, Y.S., MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. [Base de datos en línea]. Noviembre 1998. Institution of Chemical Engineers. Trans IChemE, 3(B), 332-340. (Recuperado en 14 de marzo de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

KELLER, J. U., & STAUDT, R. (2006). Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer US, p. 79. Recuperado de: <https://www.springer.com/>.

KOBLE, R. A., CORRIGAN, T. E. Adsorption Isotherms for Pure Hydrocarbons. [Base de datos en línea]. 1952, Industrial and Engineering Chemistry, 44(2), 383 – 387. (Recuperado en 28 de marzo de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

LEWIS, R., INGRAHAM, D., PEARCY, M. New Evaluation Techniques for Shale Gas Reservoirs. [Base de datos en línea]. 2004. Reservoir Symposium, Schlumberger. p. 3. (Recuperado en 2 de marzo de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

LOGANATHAN, S., TIKMANI, M., GHOSHAL, A. Pore-Expanded MCM-41 for CO₂ Adsorption: Experimental and Isotherm Modeling Studies. [Base de datos en línea]. 15 de noviembre de 2015, Chemical Engineering Journal, vol. 280, 9 – 17. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

LOWELL, S. *et al.*, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. New York: Springer Science and Business Media, 2010. p. 6. ISBN-13: 978-9048166336.

MALLICK, R. K., RAJU, S. V. Thermal maturity evaluation by Sonic log and seismic velocity analysis in parts of Upper Assam Basin, India. [Base de datos en línea]. Octubre de 1995, Organic Geochemistry, 23(10), 871 – 879. (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

MCCALLUM, EA., *et al.* Adsorption, Desorption, And Steady-State Removal Of 17 β -Estradiol By Nanofiltration Membranes. [Base de datos en línea]. Julio de 2008. Journal of Membrane Science, 319.38–43. (Recuperado en 18 de febrero del 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

McCARTHY, K., *et al.* Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. [Base de datos en línea]. 2011. Oilfield Review. Vol. 23, no. 2, p. 32. (Recuperado 15 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/>

MUKHOPADHYAY, P. K. Petrographic and Molecular Characterization and Its Applications to Basin Modeling. En: Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter. Canada, American Chemical Society, 1994. p.1.

MURILLO, C. *et al.* Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. [Base de datos en línea]. 2015, Revista Fuentes: E Reventón Energético, 13(2), 131 – 140. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

OCEAN DRILLING PROGRAM. [Sitio Web]. Rock-Eval Pyrolysis. (Recuperado en 15 de febrero de 2019). Disponible en: http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/tn30_11.htm

ORSIKOWSKY-SANCHEZ, A., PLANTIER, F., MINQUEU, C. Coupled gravimetric, manometric and calorimetric study of CO₂, N₂ and CH₄ adsorption on zeolites for the assessment of classical equilibrium models. [Base de datos en línea]. Febrero de 2020, Springer Adsorption. p. 8. (Recuperado en 14 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.springerprofessional.de/>.

PASSEY, Q. R., *et al.* A Practical Model for Organic Richness from Porosity and Resistivity Logs. [Base de datos en línea]. Diciembre de 1990, AAPG, 74(12), 1777 – 1794. (Recuperado en 5 de junio de 2019). Disponible en: <http://archives.datapages.com/>.

PETERS, K. E. Rock-eval pyrolysis. Geochemistry. [Base de datos en línea]. Encyclopedia of Earth Science, Springer, Dordrecht. 1998. (Recuperado en 14 de febrero 2019). DOI: <https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8>

QUORA, et al. What is the difference between adsorption and absorption?. [En línea] 2016. (Recuperado en 10 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-adsorption-and-absorption>.

RADKE, C. J., PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of Organic Solutes From Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon. [Base de datos en línea]. 1 de noviembre de 1972, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 11(4), 445 – 451. (Recuperado en 23 de marzo de 2020). Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

RANIA, F., YOUSEF, N.S. Equilibrium and Kinetics studies of adsorption of copper (II) on natural Biosorbent. [Base de datos en línea]. 2015, International Journal of

Chemical/Engineering and Applications, 6(5), 42-45. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

REDLICH, O., PETERSON, D.L. A Useful Adsorption Isotherm. [Base de datos en línea]. 1 de junio de 1959, J. Phys. Chem. 1959, 63(6), 1024-1959. [Recuperado en 2 de marzo de 2020]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/>

RENCHUM, H., *et al.* Selection of logging-based TOC calculation methods for shale reservoirs: A case study of the Jiaoshiba shale gas field in the Sichuan Basin. [Base de datos en línea]. 2015, Natural Gas Industry B., 2(2-3), 155 – 161. (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

RINGOT, D., *et al.* In Vitro Biosorption Of Ochratoxin A On The Yeast Industry By-Products: Comparison Of Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2007, Bioresource Technology, 98(9), 1812-1821. (Recuperado en 8 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

ROUQUEROL, F., *et al.* Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2014. Marseilles: Academic Press, 1(2). p.1-626.

SANDOVAL, D.R., *et al.* Modeling of Shale Gas Adsorption and its Influence on Phase Equilibrium. [Base de datos en línea]. 2018. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 57, 5736 – 5747. (Recuperado en 2 de abril de 2020). Disponible en: <https://orbit.dtu.dk/>.

SATARELLI, S., *et al.* Análisis de un método para la determinación de parámetros de adsorción del modelo de Dubinin – Astakhov. [Base de datos en línea]. Diciembre de 2011, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, vol. 16, p. 08.02. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

SCHMOKER, J. W. Determination of organic – matter content of Appalachian Devonian shales from gamma – ray logs. [Base de datos en línea]., 1 de julio de 1981, AAPG Bulletin, 65(7), 1285 – 1298. (Recuperado en 20 de junio de 2019). Disponible en: <https://pubs.geoscienceworld.org/>.

SCHMOKER, J. W. Determination of Organic Content of Appalachian Devonian Shales From Formation-Density Logs. [Base de datos en línea]. 1 de septiembre de

1979, AAPG Bull. 63 (9): 1504 – 1509. (Recuperado en 3 de junio de 2020). Disponible en: <https://pubs.geoscienceworld.org/>.

SENAM FIANU, John. Modelling and Simulation of Gas adsorption in Shale Gas Reservoirs. [En línea]. Tesis de Doctorado en Filosofía, Portsmouth. Universidad de Portsmouth, 2019. p. 4.

SHAHBEIG, H., *et al.* A New Adsorption Isotherm Model of Aqueous Solutions on Granular Activated Carbon. [Base de datos en línea]. Octubre de 2013, World Journal of Modelling and Simulation, 9(4), 243-254. (Recuperado en 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

SILVA DA ROCHA, M., *et al.* Henry's Law as a Limit for an Isotherm Model Based on a Statistical Mechanics Approach. [Base de datos en línea]. 6 de abril de 1998. Journal of Colloid and Interface Science, 208(1), 211-215. (Recuperado en 18 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

SING, K.S. *et al.*, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special reference to the determination of surface area and porosity. [Base de datos en línea]. 1985. Pure and Applied Chemistry, 54(11), 2201-2218. (Recuperado en 14 de marzo de 2019). Disponible en: <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.

SIVARAJASEKA, N., BASKAR, R. Adsorption of basic red onto activated carbon derives from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis. [Base de datos en línea]. 2014, Desalination and Water Treatment, vol. 52, 1 – 23. (Recuperado en 17 de febrero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

STANLEY, C., LAWIE, D. Average Relative Error in Geochemical Determinations: Clasification, Calculation, and a Plea for Consistency. [Base de datos en línea]. 2007. Exploration and Mining Geology. 16(3-4), 265 – 274. (Recuperado en 14 de junio de 2020). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>.

SUBRAMANYAM, B. ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2011, International Journal of Environmental Research, 6(1), 265-276. (Recuperado en 6 de junio de 2019). Disponible en: <https://www.researchgate.net/>

TERHEEGE, J.H., *et al.* Upfront predictions of hydraulic fracturing and gas production in underexplored shale gas basins: Example of the Posidonia Shale Formation in the Netherlands. [Base de datos en línea]. 2014. the 48th U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Minneapolis, Minnesota. (Recuperado en 28 de febrero de 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>.

THEIVARASU, C., MYLSAMY, S. Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Activated Carbon Developed from Cocoa (*Theobroma Cacao*) Shell - A Kinetic and Equilibrium Studies. [Base de datos en línea]. 2011, E-Journal of Chemistry, 8(1), 363-371. (Recuperado 6 junio de 2019). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

TISSOT, B. P., WELTE, D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. Segunda edición. ISBN: 978-3-642-87813-8.

TOTH, J. State Equations Of The Solid-Gas Interface Layers. [Base de datos en línea]. 1971, Acta Chim Acad Sci Hungar, 69(3): 311–317. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

TRAVIS, C. C., ETNIER, E. L. A Survey of Sorption Relationships For Reactive Solute in Soil. [Base de datos en línea]. 1981, Journal of Environmental Quality, 10(1), 8 – 17. (Recuperado en 2 de marzo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Northern South America. Estados Unidos, Advanced Resources International, Inc. Septiembre del 2015. p. 8.

VAN DER BRUGGEN, B., BRAEKEN, L., VANDECASTEELE, C. Flux Decline In Nanofiltration Due To Adsorption Of Organic Compounds. [Base de datos en línea]. Octubre de 2020. Separation and Purification Technology. 29(1). 23-31. (Recuperado en 18 de febrero del 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>.

VAN VLIET, B. M., WEBER JR., W. J., HOZUMI, J. Modeling And Prediction Of Specific Compound Adsorption By Activated Carbon And Synthetic Adsorbents.

[Base de datos en línea]. 1980. *Water Research*, 14(12), 1719 – 1728. (Recuperado en 3 de enero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

VIJAYARAGHAVAN, K. Biosorption Of Lan Thamide (Preseodymium) Using Ulva Lactuca: Mechanistic Study And Application Of Two, Three, Four And Five Parameter Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2015, *Journal of Environment and Biotechnology Research*, 1(1), 1 – 8. (Recuperado en 3 de enero de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

VIJAYARAGHAVAN, K., *et al.* Biosorption Of Nickel (II) Ions Onto Sargassum Wightii: Application Of Two-Parameter And Three-Parameter Isotherm Models. [Base de datos en línea]. 2006, *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 304-308. (Recuperado en 4 de mayo de 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

WALLS, J. D., CERÓN, M. R., ANDERSON, J. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. [Base de datos en línea]. 25-27 de agosto del 2014. *Unconventional Resources Technology Conference*, Denver, Colorado, USA. p. 1-9. (recuperado en 10 de marzo del 2021). Disponible en: <https://onepetro.org/>.

WEBER, T. W., CHAKRAVORTI, R.K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. [Base de datos en línea]. 1974, *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, 20(2), 228-238. (Recuperado en 8 de febrero 2020). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

YU, W., SEPEHRNOORI, K., & PATZEK, T. W. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale With Langmuir and BET Isotherms. [Base de datos en línea]. Abril 1 de 2016. *SPE Journal*, 21(2), 589-600. (Recuperado en 20 de febrero de 2019). Disponible en: <https://www.onepetro.org/>

ZDRAVKOV B.D. *et al.* Pore Classification in the Characterization of Porous Materials: A perspective. [Base de datos en línea]. 2007. *Central European Journal of Chemistry*. 5(2), p. 385-395. (Recuperado en 20 de febrero de 2019).

ZHANG, Tongwei, *et al.* Effect of Organic Matter Properties, Clay Mineral Type and Thermal Maturity on Gas Adsorption in Organic-Rich Shale Systems. [Base de datos en línea]. Agosto 12-14 de 2013. *Unconventional Resources Conference*, Denver.

Society of Petroleum Engineers. SPE 168862, p. 1-6. Disponible en:
<https://www.onepetro.org/>