

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y FENÓMENOS QUE GOBIERNAN EL  
ALMACENAMIENTO DEL GAS EN YACIMIENTOS DE SHALE

OVIDIO ANDREZ GÓMEZ RODRÍGUEZ  
CRISTIAN ALEXIS MURILLO MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA

2015

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y FENÓMENOS QUE GOBIERNAN EL  
ALMACENAMIENTO DEL GAS EN YACIMIENTOS DE SHALE

OVIDIO ANDREZ GÓMEZ RODRÍGUEZ  
CRISTIAN ALEXIS MURILLO MARTÍNEZ

Trabajo de grado para optar el título de  
Ingeniero de Petróleos

Director

OLGA PATRICIA ORTIZ CANCINO  
Ingeniera de Petróleos. M.Sc.

Codirector

SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO  
Ingeniero de Petróleos. M.Sc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA

2015

## DEDICATORIA

*A Dios, la Virgen y todos los santos que guían e iluminan mi andar.*

*A mis padres, John e Hilda, que me han orientado durante toda mi vida y me han apoyado en cada decisión que he tomado.*

*A todos mis familiares que han contribuido de incontables formas para mi crecimiento integral.*

*A cada una de las personas que he conocido a lo largo de mi vida y han dejado huella por su carácter especial y sus particulares enseñanzas...*

*-Cristian M.*

## DEDICATORIA

*A mis papás Ovidio y Cecilia por guiarme maravillosamente en el camino de la vida. Los amo.*

*A mi hermano Cristian por su apoyo incondicional y su carisma que siempre me dieron un empujón más.*

*-Ovidio G.*

## AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Industrial de Santander por ofrecer un lugar para enriquecer mi vida compartiendo con otras personas y por fortalecer mi amor al conocimiento.*

*A la profesora Olga Ortiz y al profesor Samuel Muñoz que nos acompañaron durante el desarrollo de este proyecto.*

*A mi compañero Ovidio y su familia por su gran acogida y calor humano.*

*A la vida misma y sus oportunidades que han forjado mi carácter de diferentes maneras... llenando mi alma de gozo...*

*A las victorias y derrotas, de las cuales he aprendido a disfrutar los momentos de abundancia y superar los de escasez...*

*-Cristian M.*

## AGRADECIMIENTOS

*A los profesores Olga Ortiz y Samuel Muñoz por brindarnos su tiempo y conocimiento durante estos meses de trabajo.*

*A Edgar Rueda por enriquecer mi vida con su gran amistad.*

*A mi compañero Cristian por acompañarme durante esas largas jornadas de trabajo.*

*A todas las personas que hicieron parte de mi vida universitaria.*

*-Ovidio G.*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	21
1. GENERALIDADES.....	23
1.1 ¿QUÉ ES UN YACIMIENTO TIPO SHALE?.....	23
1.2 TIPOS DE KERÓGENO .....	24
1.3 CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC).....	25
1.4 MADUREZ TÉRMICA.....	25
1.4.1 Reflectancia a la Vitrinita (% <i>R<sub>o</sub></i> ) .....	26
1.5 FENÓMENOS DE SORCIÓN .....	27
1.6 CARACTERÍSTICAS DE LA FISISORCIÓN Y QUIMISORCIÓN .....	27
1.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	28
1.8 QUIMISORCIÓN DE GASES .....	31
2. CARACTERIZACIÓN DE LOS YACIMIENTOS DE SHALE GAS.....	32
2.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS YACIMIENTOS DE SHALE GAS 32	
2.1.1 Carbono Orgánico Total (TOC) .....	32
2.1.2 Reflectancia a la vitrinita (% <i>R<sub>o</sub></i> ).....	33
2.1.3 Capacidad y Contenido de Gas .....	34
2.1.4 Permeabilidad .....	36
2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PRINCIPALES YACIMIENTOS DE SHALE GAS EN ESTADOS UNIDOS .....	36
2.2.1 Yacimiento de shale gas/oil Eagle Ford .....	37
2.2.2 Yacimiento de shale gas Barnett.....	38
2.2.3 Yacimiento de shale gas Ohio.....	39
2.2.4 Yacimiento de shale gas New Albany .....	40
2.2.5 Yacimiento de shale gas Antrim .....	41
2.2.6 Yacimiento de shale gas Lewis .....	42
2.2.7 Yacimiento de shale gas Fayetteville .....	43

2.3	CARACTERÍSTICAS DE LOS SHALE PLAYS EN COLOMBIA .....	44
2.3.1	Cuenca del Valle Medio del Magdalena: Formación la Luna .....	45
2.3.2	Cuenca del Catatumbo: Formación La luna .....	46
2.3.3	Cuenca de los Llanos Orientales: Formación Gachetá .....	47
2.4	COMPARACIÓN ENTRE LAS FORMACIONES COLOMBIANAS Y ESTADOUNIDENSES .....	49
2.5	CONCLUSIONES .....	52
3.	EVOLUCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	54
3.1	LEY DE HENRY: FASE ADSORBIDA IDEAL.....	54
3.2	FASES ADSORBIDAS NO IDEALES .....	54
3.2.1	Ecuaciones Viriales .....	55
3.2.2	Ecuación de Hill de Boer .....	55
3.3	TEORÍA DE LANGMUIR (MONOCAPA) .....	56
3.3.1	Modelo empírico de Langmuir de dos parámetros .....	56
3.4	LANGMUIR DE 3 PARÁMETROS .....	58
3.5	MODELO DE BI-LANGMUIR.....	58
3.6	ADSORCIÓN EN MULTICAPAS .....	59
3.6.1	Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	60
3.6.2	Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	61
3.6.3	Ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) .....	63
3.7	ECUACIONES DE ISOTERMAS EMPÍRICAS .....	64
3.7.1	Ecuación de Freundlich.....	64
3.7.2	Ecuación de Sips (Langmuir-Freundlich) .....	65
3.7.3	Ecuación de Toth .....	65
3.7.4	Ecuación multisitios de Langmuir .....	66
3.7.5	Ecuación de Jensen-Seaton .....	66
3.7.6	Ecuación de Temkin.....	67
3.7.7	Ecuación de Fritz-Schlunder de cuatro parámetros .....	68
3.7.8	Ecuación de Fritz-Schlunder de cinco parámetros .....	68
3.8	APLICACIÓN .....	68
3.8.1	Resultados .....	80

4.	ALMACENAMIENTO DEL GAS EN YACIMIENTOS TIPO SHALE .....	82
4.1	ADSORCIÓN .....	82
4.2	DIFUSIÓN DE KNUDSEN .....	84
4.3	DIFUSIÓN SUPERFICIAL .....	87
4.3.1	Influencia de la presión: .....	88
4.3.2	Influencia de la temperatura: .....	89
4.3.3	Influencia de la heterogeneidad en la superficie: .....	89
4.3.4	Influencia del tipo de gas: .....	89
4.3.5	Influencia de las interacciones gas-superficie: .....	89
4.4	COMPARACIÓN DE LA DIFUSIÓN SUPERFICIAL, EL FLUJO VISCOSO Y LA DIFUSIÓN DE KNUDSEN EN EL FLUJO DE GAS. ....	90
4.5	CARACTERÍSTICAS DE LA ROCA QUE AFECTAN LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO .....	91
4.5.1	Contenido de Carbono Orgánico Total .....	92
4.5.2	Madurez Térmica .....	93
4.5.3	Mineralogía y composición del shale .....	94
4.5.4	Porosidad y estructura porosa del shale .....	95
4.5.5	Humedad .....	98
4.5.6	Temperatura .....	99
4.6	INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS Y PETROFÍSICAS DE LA ROCA SOBRE EL ALMACENAMIENTO DE GAS .....	102
5.	CÁLCULO DEL GOES .....	104
5.1	MODELOS ELEMENTALES .....	104
5.1.1	Método volumétrico. ....	105
5.1.2	Modelo Extendido de Langmuir (EL) .....	107
5.1.3	Métodos basados en el transiente de presión .....	108
5.1.4	Aplicación .....	111
5.1.5	Modificación del método de Ambrose et al. (2010) .....	113
6.	CONCLUSIONES .....	115
7.	RECOMENDACIONES .....	116
	BIBLIOGRAFÍA .....	117
	ANEXOS .....	122

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Sistemas de hidrocarburos .....	24
Figura 2. Etapas de maduración de la materia orgánica.....	26
Figura 3. Clasificación de las isotermas de adsorción de vapor combinando las propuestas por la IUPAC .....	29
Figura 4. Capacidad total de almacenamiento del gas .....	35
Figura 5. Comparación entre los volúmenes de gas libre y gas adsorbido para el shale Barnett.....	36
Figura 6. Cuencas con recursos potenciales de shale gas y shale oil .....	44
Figura 7. Formación La Luna en la cuenca del VMM.....	46
Figura 8. Formación La Luna en la cuenca del Catatumbo .....	47
Figura 9. Formación Gachetá en la cuenca de los Llanos Orientales.....	48
Figura 10. Comparación entre (a) profundidad promedio, (b) espesor bruto, (c) %TOC, (d) porosidad y (e) reflectancia a la vitrinita de las formaciones colombianas y estadounidenses.....	50
Figura 11. Isotherma de Langmuir .....	57
Figura 12. Inicio de la multicapa en una isoterma de adsorción tipo II.....	60
Figura 13. Esquema de curvas características para dos vapores.....	62
Figura 14. Parametrización modelo de Freundlich.....	71
Figura 15. Parametrización modelo de Langmuir dos parámetros.....	72
Figura 16. Parametrización modelo de Temkin.....	73
Figura 17. Parametrización modelo de Langmuir tres parámetros .....	74
Figura 18. Parametrización modelo de Sips (Freundlich-Langmuir) .....	75
Figura 19. Parametrización modelo de Toth .....	76
Figura 20. Parametrización modelo de Dubinin-Radushkevich .....	77
Figura 21. Parametrización modelo de Dubinin- Astakhov .....	78
Figura 22. Parametrización modelo de Fritz-Schlunder de cuatro parámetros .....	79
Figura 23. Parametrización modelo de Fritz-Schlunder de cinco parámetros.....	80
Figura 24. Distribución del gas a lo largo del shale.....	82
Figura 25. Efecto de la adsorción de gas en la permeabilidad de la roca .....	83
Figura 26. Efecto de la difusión de Knudsen en la permeabilidad al gas.....	86
Figura 27. Efecto conjunto de la adsorción y de la difusión de Knudsen en la permeabilidad al gas.....	87
Figura 28. Fenómeno de difusión superficial .....	87
Figura 29. Diagrama esquemático de los mecanismos de transporte en nanoporos de yacimientos de gas shale.....	88

Figura 30. Aporte de los mecanismos de flujo para nanoporos de diferentes radios como función de la presión .....	91
Figura 31. Capacidad de adsorción de gas vs %TOC .....	92
Figura 32. Variación del volumen microporoso con respecto al %TOC .....	96
Figura 33. Valores negativos en los cálculos de adsorción de gas.....	97
Figura 34. Efecto del agua en la adsorción de metano en minerales arcillosos ....	99
Figura 35. Curvas de adsorción y desorción a diferentes temperaturas .....	100
Figura 36. Ajuste de adsorción de gas en muestra de illita pura (Izquierda) y muestra de shale CSW2 (Derecha) .....	101
Figura 37. Distribución volumétrica de una roca típica de gas shale .....	104
Figura 38. Esquema del cálculo del GOES según Ambrose et al.....	106
Figura 39. Gráfico de la raíz del tiempo al cuadrado .....	108
Figura 40. $[m(pi)-m(pwf)]/qg$ vs $tca$ .....	110
Figura 41. Resultados de los modelos modificados de Ambrose et al. (2010) ....	114

## LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Tipos de kerógeno .....	24
Tabla 2. Principales características de las isothermas propuestas por IUPAC.....	30
Tabla 3. Relación entre TOC y el potencial de los recursos .....	32
Tabla 4. Rangos de TOC para un yacimiento de shale gas.....	33
Tabla 5. Valoración de la madurez térmica en rocas tipo shale según Economides et al. (2007).....	34
Tabla 6. Valoración de la madurez térmica según Alexander.....	34
Tabla 7. Principales características de Eagle Ford. ....	37
Tabla 8. Datos reportados por Gasparik et al. De la formación Posidonea .....	69
Tabla 9. Resultados isothermas de adsorción de Metano .....	81
Tabla 10. Clasificación de los tipos de flujo de acuerdo al número de Knudsen ...	85
Tabla 11. Efecto de algunos parámetros sobre la difusión superficial .....	90
Tabla 12. Capacidad de adsorción vs madurez térmica de la roca.....	93
Tabla 13. Capacidad de Adsorción vs Grupo Mineral.....	94
Tabla 14. Impacto de algunas características de los shales sobre el almacenamiento de gas.....	102
Tabla 15. Parámetros necesarios para el cálculo del GOES .....	112
Tabla 16. Resultados de los modelos modificados de Ambrose et al. (2010).....	113

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

<b>Anexo a.</b> Derivación del Método del balance de materia teniendo en cuenta el fenómeno de adsorción. ....	122
<b>Anexo b.</b> Estimación de la densidad de la fase adsorbida.....	123
<b>Anexo c.</b> Modelos modificados de Ambrose et al 2010. ....	124

## **GLOSARIO**

**ADSORBATO:** Sustancia adsorbida.

**ADSORBENTE:** Material solido en el cual ocurre la adsorción.

**ADSORBIBLE:** Sustancia que se puede adsorber (Líquido o gas).

**ADSORCIÓN:** Aumento de la concentración de un fluido en la vecindad de la interface con el adsorbente.

**CAPACIDAD DE LA MONOCAPA:** Cantidad de sustancia máxima requerida para cubrir todos los sitios de adsorción con una única capa de adsorbato.

**COBERTURA SUPERFICIAL:** Relación entra la cantidad de sustancia adsorbida y la capacidad de la monocapa.

**DESORCIÓN:** Proceso por el cual las moléculas de adsorbato abandonan el adsorbente producto de la disminución de la presión en el sistema.

**ISOTERMA DE ADSORCIÓN:** Curva que representa el comportamiento de la adsorción a temperatura constante.

**PERMEABILIDAD INTRÍNSECA:** Propiedad del medio poroso e independiente de las características del fluido.

## RESUMEN

**TITULO:** ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y FENÓMENOS QUE GOBIERNAN EL ALMACENAMIENTO DEL GAS EN YACIMIENTOS DE SHALE \*.

**AUTORES:** OVIDIO ANDREZ GÓMEZ RODRÍGUEZ

CRISTIAN ALEXIS MURILLO MARTÍNEZ \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Shale, adsorción, desorción, isoterma,

### **DESCRIPCIÓN:**

En las formaciones de gas shale se presentan fenómenos tales como adsorción y difusión, que en conjunto con propiedades de la roca como el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC), la madurez térmica, la porosidad y distribución del tamaño de poro, la mineralogía y humedad, afectan en forma directa la capacidad total de almacenamiento de gas del shale. El efecto unificado de estas propiedades se evidencia en el análisis de las isothermas de adsorción, para las cuales existen diferentes modelos que representan el fenómeno, y proporcionan un mejor ajuste a medida que aumenta la complejidad de la ecuación.

El potencial de algunas formaciones de gas shale colombianas fue determinado mediante analogías con formaciones estadounidenses actualmente en explotación; dando un resultado positivo para la formación La Luna en la cuenca del Catatumbo debido a su contenido de TOC (8,1%), su madurez térmica ( $0,6 - 2\%R_o$ ) y su kerógeno tipo II, que la categorizan como una formación con gran potencial para la generación de gas. Existen diversas metodologías para determinar el Gas Original en Sitio (GOES), las cuales van desde los modelos más sencillos que emplean el balance de materia, hasta aquellos que requieren de datos de pruebas de presión en el estado transiente y uso de curvas tipo para lograr un mejor ajuste a los datos de producción; aunque estas últimas tienen una mayor precisión, requieren de una entrada de datos de producción que no se disponen para su desarrollo; razón por la cual se empleó el balance de materia para el cálculo de la capacidad total de almacenamiento de gas.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc Olga Patricia Ortiz Cancino, Ingeniera de Petróleos. Codirector M.Sc Samuel Fernando Muñoz Navarro, Ingeniero de Petróleos.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF THE PROPERTIES AND PHENOMENA GOVERNING GAS STORAGE IN SHALE GAS RESERVOIRS\*.

**AUTHORS:** OVIDIO ANDREZ GÓMEZ RODRÍGUEZ

CRISTIAN ALEXIS MURILLO MARTÍNEZ \*\*

**KEYWORDS:** Shale, adsorption, desorption, isotherm.

### **DESCRIPTION:**

Phenomena such as adsorption and diffusion are present in shale gas formations, which altogether with rock properties such as Total Organic Carbon (TOC) content, thermal maturity, porosity, pore size distribution, mineralogy and moisture, directly affect total gas storage capacity of shale rocks. The unified effect of these properties can be evidenced when analyzing adsorption isotherms, for which there are different types of models describing this phenomenon and fitting better with an increase in equation complexity.

The potential of some Colombian shale gas formations was determined based on analogies with currently exploited American formations; yielding good result for the La Luna formation in the Catatumbo basin due to its TOC content (8,1%), thermal maturity (0,6-2 %Ro) and its type II kerogen is classified as a formation with great potential for gas generation. There exist different methodologies for determining Original Gas In Place (OGIP), which go from the simplest methods that use mass balance, to those that require some transient state pressure data and type curves to better fit production data; even though the latter methodologies have a higher degree of accuracy, they need more detailed and complex input data that is not available to be used; being the reason for which the mass balance method was utilized in total gas storage capacity calculations in this study.

---

\* Graduation Project

\*\* Faculty of Physic-Chemistry Engineering. Petroleum Engineering School. Director: M.Sc Olga Patricia Ortiz Cancino, Petroleum Engineer. Codirector: M.Sc Samuel Fernando Muñoz Navarro, Petroleum Engineer.

## INTRODUCCIÓN

El presente proyecto se enfoca en el estudio de los fenómenos de almacenamiento de gas en formaciones de gas shale, los cuales son indispensables para la comprensión del comportamiento de estos yacimientos no convencionales. La particularidad de los yacimientos tipo shale consiste en que el gas generado se almacena de tres formas diferentes: el gas libre que se encuentra en los microporos y fracturas, el gas adsorbido en la superficie de los minerales y el kerógeno, y el gas disuelto en la materia orgánica, siendo este último despreciable. En consecuencia, el contenido total de gas en shales es considerado como la sumatoria del gas adsorbido y el gas libre; en donde el gas adsorbido representa de un 20 a un 80% de las reservas totales y las tasas de recuperación, además de mostrar una fuerte influencia en la producción a etapas tardías, prolongando la vida productiva del yacimiento. Por esta razón, es necesario entender el fenómeno de adsorción el cual es un criterio que gobierna la producción de gas en shales.

Este trabajo está orientado a recopilar y organizar información relevante sobre los fenómenos mencionados anteriormente, y analizar su importancia en las estimaciones de la capacidad total de almacenamiento de gas; de modo que sea de fácil acceso para el lector que busca conocer de manera eficaz un poco acerca de este tema, y además, servir como base para estudios posteriores.

En el capítulo uno se presentan las generalidades de un yacimiento de gas shale, además de algunos conceptos básicos sobre los fenómenos que participan en la acumulación de gas; con el fin de unificar conceptos que permitan guiar y motivar al lector a continuar con la lectura a lo largo del libro.

Posteriormente, en el capítulo dos se muestran algunas características y propiedades relevantes de algunas formaciones de gas shale en Estados Unidos, las cuales sirven de punto de comparación para las formaciones colombianas que presentan una gran probabilidad de generación de gas en yacimientos no convencionales, y determinar mediante similitudes el potencial que poseen.

A lo largo del capítulo tres se expone el desarrollo de las diferentes metodologías propuestas por los autores a través de los años para la construcción de isotermas de adsorción. En este capítulo se presentan los modelos más relevantes y subsecuentemente se aplican algunos de ellos con el objetivo de comparar sus resultados, resaltando las ventajas y desventajas de cada uno mediante un análisis de sus principales características.

En el capítulo cuatro se estudian en mayor detalle los principales fenómenos que ocurren en los yacimientos de gas shale, el efecto que producen las propiedades de la roca sobre dichos fenómenos y su impacto sobre la capacidad total de almacenamiento de gas. Finalmente, en el capítulo cinco se exponen algunos modelos para el cálculo del Gas Original en Sitio (GOES) y se procede a calcular la capacidad de almacenamiento total de gas en una formación hipotética, basado en datos recopilados en la literatura.

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 ¿QUÉ ES UN YACIMIENTO TIPO SHALE?

Los yacimientos de shale son rocas sedimentarias de grano fino compuestas generalmente de varios minerales arcillosos, delgados fragmentos de cuarzo, calcita, y un moderado contenido orgánico (TOC alrededor del 5%). Poseen una estructura laminar y se caracterizan por ser rocas físciles con baja porosidad y muy baja permeabilidad (Menor a un milidarcy).<sup>1</sup> Las formaciones de shale se generan en ambientes depositacionales de baja energía tales como los deltas de los ríos y lagos, en donde se acumulan partículas de tamaño inferior a 0,0039mm.

Un yacimiento tipo shale se comporta como roca fuente, roca almacén y sello al mismo tiempo (**figura 1**). El hidrocarburo generado en este tipo de sistemas no migra sino que permanece almacenado en los microporos y las fracturas de baja permeabilidad presentes en la roca fuente. Debido a la baja permeabilidad matricial (0,1–10 microdarcys), es necesario una extensa red de fracturas naturales o artificiales, y calor en el caso de shale oil, para mover el hidrocarburo hacia los pozos.<sup>2</sup>

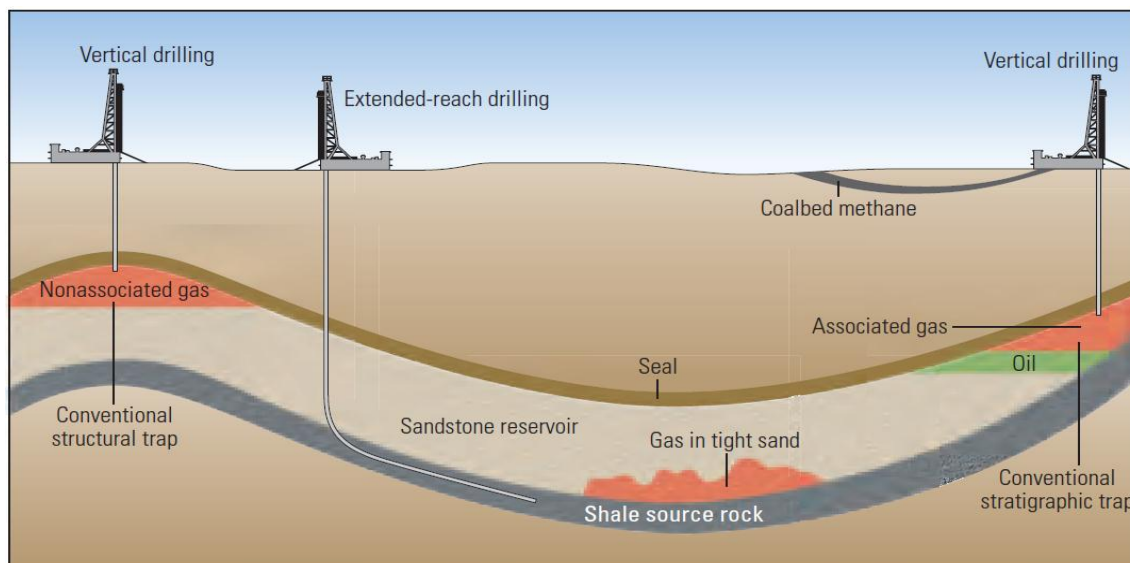
Una formación tipo shale puede almacenar hidrocarburo líquido o gaseoso; derivando en los conceptos de shale oil y shale gas, en donde la diferencia se fundamenta en propiedades de la roca tales como la madurez térmica y el tipo de kerógeno generado.

---

<sup>1</sup> McCARTHY, Kevin, et al Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 2, p. 32.

<sup>2</sup> MADER, Detlef. Hydraulic Proppant Fracturing. En: Hydraulic proppant fracturing and gravel packing. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. 1989. p. 463

Figura 1. Sistemas de hidrocarburos



Tomado de: McCARTHY, Kevin, et al Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 2, p. 1.

## 1.2 TIPOS DE KERÓGENO

El kerógeno se origina producto de la transformación de los sedimentos litificados y la materia orgánica. Este proceso ocurre a medida que los sedimentos son enterrados y la presión y temperatura aumentan. El kerógeno puede ser clasificado según su procedencia en cuatro tipos (**tabla 1**).<sup>3</sup>

Tabla 1. Tipos de kerógeno

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

Traducido y modificado de McCARTHY, Kevin, et al Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 2, p. 32-43.

- El kerógeno tipo I es derivado de algas, plancton u otro material que ha sufrido fuertes transformaciones por bacterias y microorganismos vivos

<sup>3</sup> McCARTHY Op. cit., p. 35.

en el sedimento. Este tipo de kerógeno por su composición rica en hidrógeno y pobre en oxígeno es propenso a la generación de crudo. Sin embargo, dependiendo de su etapa de evolución térmica puede producir gas.<sup>4</sup>

- El kerógeno tipo II es derivado del plancton que ha sufrido transformaciones por bacterias; debido a su composición rica en hidrógeno y baja en carbono puede generar crudo y gas producto de su calentamiento y maduración.
- El kerógeno tipo III es derivado principalmente de plantas superiores depositadas en ambientes terrestres y se caracterizan por su bajo contenido de hidrógeno y alto contenido de oxígeno en comparación con los tipos I y II. Por lo tanto, es propenso a generar gas seco.
- El kerógeno tipo IV es derivado de materia orgánica residual encontrada en sedimentos que han sufrido transformaciones producto de la erosión. Posee alto contenido de carbono y pobre contenido de hidrógeno. Además, es considerado una forma muerta del carbón y no tiene potencial para la generación de crudo o gas.

### 1.3 CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)

El porcentaje en peso de carbono orgánico representa la concentración de material orgánico en las rocas. Un valor alto de TOC indica que la roca posee gran cantidad de kerógeno y aumenta su probabilidad de generar hidrocarburos.<sup>5</sup>

### 1.4 MADUREZ TÉRMICA

Durante el proceso de enterramiento y maduración se generará crudo, gas húmedo, gas seco y productos no hidrocarburos dependiendo del tipo de kerógeno y del rango de presiones y temperaturas al cual se expone. Inicialmente, la materia orgánica se convierte en kerógeno durante la diagénesis. Posteriormente, el kerógeno entra en la ventana de generación de crudo conocida como catagénesis, en la cual, puede ser generado petróleo líquido si se tiene kerógeno tipo I y II o gas húmedo si se posee kerógeno tipo II y III (**Figura 2**). A mayor enterramiento, el kerógeno entra a la ventana de generación de gas seco en un proceso conocido como metagénesis, en el cual se genera gas a partir de la conversión del kerógeno sobrante y la transformación de los hidrocarburos formados durante la

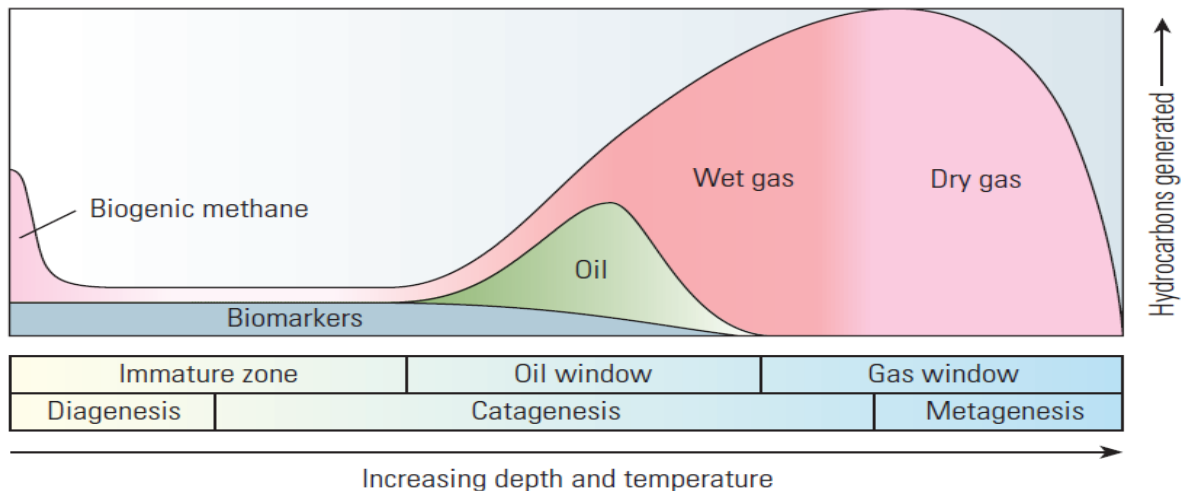
---

<sup>4</sup> Ibid., p. 35.

<sup>5</sup> ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 43.

catagénesis. Las rocas shales ricas en materia orgánica y que han sido sometidas a presiones y temperaturas propias de la ventana de generación de gas seco son las rocas principales para la exploración de gas shale.<sup>6</sup>

Figura 2. Etapas de maduración de la materia orgánica



Tomado de ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 40-55.

#### 1.4.1 Reflectancia a la Vitrinita (% $R_o$ )

La vitrinita se deriva principalmente de la alteración térmica del lignito y la celulosa en las plantas con pared celular; es el maceral principal en el carbón y además existe como partículas orgánicas dispersas en las rocas sedimentarias fuente de hidrocarburos. Con el incremento de presión y temperatura en la red de la vitrinita se logran reacciones químicas irreversibles que incrementan la reflectancia. Este proceso de maduración se divide en diagénesis, catagénesis y metagénesis las cuáles fueron tratadas anteriormente en este capítulo.<sup>7</sup>

La madurez térmica es función del historial depositacional y se cuantifica por medio de la reflectancia a la vitrinita (% $R_o$ ), la cual es la principal manifestación física en el proceso de maduración e indica si una roca fuente ha estado sometida al calor el tiempo suficiente para producir crudo, crudo y gas, o solo gas.

Según Mukhopadhyay (1994), "La reflectancia a la vitrinita es definida como la porción de una luz incidente normal reflejada por una superficie plana pulida de

<sup>6</sup> Ibid., p. 44.

<sup>7</sup> 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.

vitritina, la cual cambia de acuerdo al nivel de maduración”. El valor de reflectancia a la vitritina es obtenido a través de un microscopio con la reflectividad de al menos 30 gramos de vitritina de una muestra de roca (Para mayor información sobre el proceso de obtención de la reflectancia a la vitritina en rocas sedimentarias remitirse a la norma ASTM D7708 – 11).<sup>8</sup>

## 1.5 FENÓMENOS DE SORCIÓN

McBain 1909, citado por Rouquerol, et al, 2014<sup>9</sup>, estudió el consumo de hidrógeno por parte de un carbón y reportó que se lleva a cabo en dos etapas: inicialmente un proceso rápido denominado **adsorción** (definido como un incremento en la concentración de un fluido en la interfase con un sólido), seguido por un proceso lento de **absorción** (penetración del fluido en el interior de la fase sólida). Debido a la dificultad para diferenciar ambos fenómenos, McBain propuso el término **sorción** para referirse a sus efectos conjuntos.

El fenómeno de adsorción se divide en **adsorción física o fisisorción** (en el cual se involucran las fuerzas de interacción de Van der Waals) y **adsorción química o quimisorción**, en el cual las moléculas adsorbidas están atadas mediante enlaces químicos. Además, las fuerzas presentes en la fisisorción son las responsables de la condensación de vapores y la desviación del comportamiento de gas ideal, mientras que las interacciones de la quimisorción son esencialmente responsables de la formación de compuestos químicos<sup>10</sup>.

## 1.6 CARACTERÍSTICAS DE LA FISISORCIÓN Y QUIMISORCIÓN

- Las moléculas quimisorbidas están unidas a partes reactivas de la superficie de adsorción formando una monocapa; mientras que a presiones relativamente más altas, ocurre la fisisorción evidenciada con la aparición de multicapas.
- Una molécula fisisorbida conserva su identidad incluso luego de la desorción; en la cual el gas es liberado del sólido debido a una reducción en la presión. Por otro lado, una molécula quimisorbida sufre cambios en su naturaleza química e identidad.

---

<sup>8</sup> Ibid., p.1.

<sup>9</sup> ROUQUEROL, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. p11.

<sup>10</sup> ZHANG, Tongwei, et al. Effect of Organic Matter Properties, Clay Mineral Type and Thermal Maturity on Gas Adsorption in Organic-Rich Shale Systems. En: Unconventional Resources Conference (12-14 August, 2013, Denver). Society of Petroleum Engineers. SPE 168862, p. 3.

- La quimisorción involucra una energía de activación, por ende un sistema a baja temperatura puede no tener suficiente energía para alcanzar el equilibrio termodinámico. Por otro lado, los sistemas con fisorción alcanzan el equilibrio rápidamente<sup>11</sup>.

Cuando se estudia la adsorción de gas, es imperativo hablar de un área sobre el cual ocurre dicho fenómeno; por lo tanto es necesario introducir el término *área superficial accesible* refiriéndose a la extensión de superficie que puede ser medida por el fluido empleado.

## 1.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son curvas que sirven para describir el comportamiento de la adsorción-desorción del gas y consisten en la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio o concentración del mismo. Algunas veces las curvas de adsorción y desorción difieren en su trayectoria y a este fenómeno se le conoce como *histéresis*<sup>12</sup>.

En la **figura 3** se presenta la clasificación de los tipos principales de isotermas propuesta por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en 1985. Además, es posible encontrar otros tipos de isotermas y se explican como la combinación de dos o más de las isotermas principales, a las cuales se les denomina "*compuestas o composite*"<sup>13</sup>.

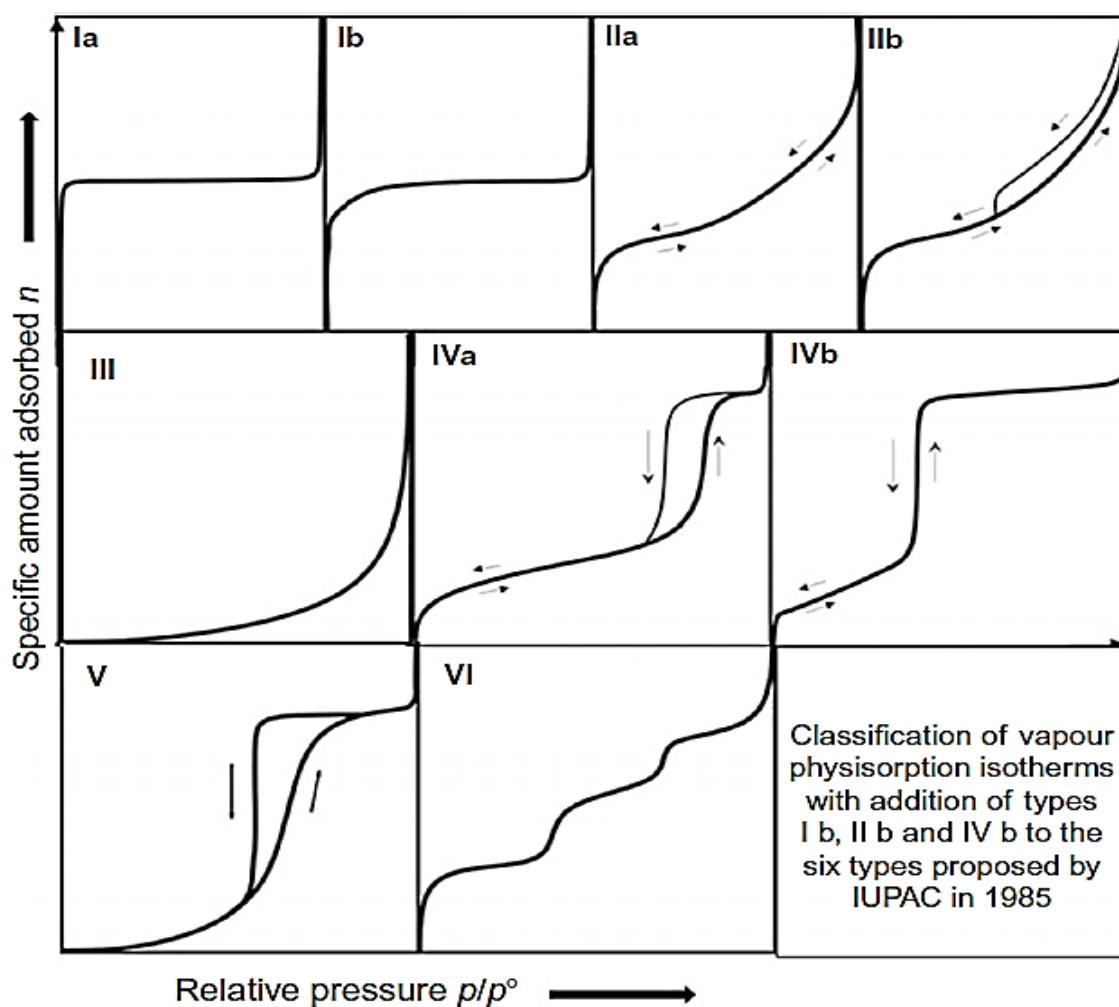
---

<sup>11</sup> ROUQUEROL, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. p20.

<sup>12</sup> Ibid., p.8.

<sup>13</sup> Ibid., p.12.

Figura 3. Clasificación de las isotermas de adsorción de vapor combinando las propuestas por la IUPAC



Fuente: Rouquerol, et al, 2014: Adsorption by Powder and Porous Solids.

Según Rouquerol, et al. (2014)<sup>14</sup>, cada una de las clases de isotermas presentadas en la figura 3 se encuentran en sistemas porosos diferentes y en condiciones específicas, es por esto que cada una posee características especiales que se resumen a continuación en la **tabla 2**.

<sup>14</sup> Ibid., p.12-14.

Tabla 2. Principales características de las isotermas propuestas por IUPAC

<b>Tipo de Isotherma</b>	<b>Ocurre en:</b>	<b>Características</b>
<b>I a</b>	Adsorbentes microporosos	Isotermas Reversibles: Las curvas de adsorción y desorción siguen la misma trayectoria.
<b>I b</b>	Adsorbentes micro-meso porosos.	Aumentan rápidamente con la presión hasta alcanzar una estabilización o plateau.
<b>II a.</b> <b>Carece de Histéresis.</b>	Adsorbente no poroso o macroporoso	Adsorción multimolecular sin restricción. Luego del plateau, la curva inicia un nuevo ascenso, representando la monocapa completa e inicio de la multicapa.
<b>II b.</b> <b>Presenta Histéresis.</b>		
<b>III</b>	Adsorbente no poroso o macroporoso.	Convexa al eje $p/p^\circ$ en todo el rango y no presenta zona de estabilización. Débil interacción entre el adsorbente y adsorbato. Son poco comunes.
<b>IV a</b>	Adsorbentes mesoporosos.	Comportamiento similar a la isoterma tipo II pero con estabilización rápida (plateau).
<b>IV b</b>		Las IV (a) exhiben histéresis y son más comunes que las (b). Por otro lado, las tipo IV (b) son completamente reversibles
<b>V</b>	Adsorbentes microporosos o mesoporosos.	Comportamiento similar a la isoterma tipo III. Débil interacción adsorbente-adsorbato. Presentan histéresis y son relativamente comunes
<b>VI o Escalonada</b>	Superficies altamente uniformes (ej. Carbón grafitizado)	Es poco común. La agudeza de los escalones depende del sistema y la temperatura.

## 1.8 QUIMISORCIÓN DE GASES

A diferencia de la variedad de isothermas para describir la fisisorción, la quimisorción se representa generalmente con una isoterma similar a la tipo I(a) de fisisorción. Bajo ciertas condiciones, la tasa de quimisorción es muy lenta, por lo que es difícil de alcanzar el equilibrio. Por otro lado, el *plateau* de dicha isoterma se debe al completamiento de una monocapa químicamente enlazada; a esta isoterma se le denomina comúnmente *isoterma de Langmuir*, la cual será explicada posteriormente en el capítulo 3<sup>15</sup>.

---

<sup>15</sup> Ibid., p.14.

## 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS YACIMIENTOS DE SHALE GAS

### 2.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS YACIMIENTOS DE SHALE GAS

Para identificar un shale con gran potencial en producción de gas se debe adquirir información geoquímica y petrofísica de la roca, la cual proviene principalmente del análisis de núcleos. El carbono orgánico total (TOC), madurez térmica, capacidad y contenido de gas, permeabilidad, espesor de la formación, gas en sitio, fragilidad y mineralogía son las propiedades necesarias para una caracterización adecuada de una roca shale<sup>16</sup>.

#### 2.1.1 Carbono Orgánico Total (TOC)

Según Alexander, Tom, et al. (2011)<sup>17</sup>, las rocas shale con rangos entre 2% a 10% de TOC son objetivos de exploración con gran potencial de generación de hidrocarburos. Sin embargo, las rocas que tienen valores de TOC por encima de 10%, no poseen la madurez necesaria para el desarrollo de un plan de explotación (Ver **tabla 3**).

*Tabla 3. Relación entre TOC y el potencial de los recursos*

<b>Carbono Orgánico Total, % en Peso</b>	<b>Potencial de los Recursos</b>
< 0,5	Muy pobre
0,5 a 1	Pobre
1 a 2	Relativamente bueno
2 a 4	Bueno
4 a 10	Muy bueno
> 10	Desconocido

Traducido de ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 40-55.

En general, el contenido de TOC mide el porcentaje de roca que está disponible para convertirse en hidrocarburos. SCHEIN y MACK (2007)<sup>18</sup> proponen que un rango de contenido de TOC adecuado para la generación de hidrocarburos

<sup>16</sup> CHOPRA, Satinder, et al. Shale gas reservoir characterization workflows. En: SEG Technical Program Expanded Abstracts 2012. 2012, p. 1.

<sup>17</sup> ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 43.

<sup>18</sup> SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. En: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 386.

gaseosos en shales se encuentra entre 2,5% a 4,5% (En este rango se encuentran la mayoría de sistemas de gas shale actualmente en producción en Estados Unidos). Además, enuncian que las rocas con bajos contenidos de TOC (Cercanos a 2,5%) pueden ser compensadas con otros factores como la reflectancia a la vitrinita ( $\%R_o$ ), presencia de fracturas naturales, espesor del intervalo, porosidad, saturación de agua, entre otros para la producción de gas. En su trabajo investigativo, Soliman, M. Y., et al. (2012)<sup>19</sup> proponen que un yacimiento de gas shale normalmente contiene entre 3% y 10% de carbono orgánico total.

A continuación, la **tabla 4** resume los valores de TOC propuestos por los autores mencionados anteriormente para una formación de shale gas.

*Tabla 4. Rangos de TOC para un yacimiento de shale gas*

<b>Autor</b>	<b>TOC para un yacimiento de shale gas</b>
Economides y Martin (2007)	2,5% - 4,5%
Alexander et al. (2011)	2% - 10%
Soliman et al. (2012)	3% - 10%

### 2.1.2 Reflectancia a la vitrinita ( $\%R_o$ )

La naturaleza orgánica rica de los shale muestra el potencial que la roca tiene para adsorber gas. Así mismo, está directamente relacionada al grado de madurez térmica del shale. La reflectancia a la vitrinita identifica el historial térmico de una roca sedimentaria. Una madurez térmica entre 0,5% - 1% $R_o$  quiere decir que la roca está en el inicio de la generación de hidrocarburos y que el shale tiene una baja madurez. Por otro lado, se ha evidenciado que la generación de aceite ocurre dentro del rango de reflectancia de 0,85% a 1,1%. Un valor entre 1% - 1,8% reflejará grandes tasas de flujo de gas (Ver **tabla 5**)<sup>20</sup>.

<sup>19</sup> SOLIMAN, M. Y., Texas Tech University, DAAL, Johan, EAST, Loyd, SPE, Halliburton. Impact of Fracturing and Fracturing Techniques on Productivity of Unconventional Formations. En: SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition (20-22 March, 2012, Vienna-Austria). Society of Petroleum Engineers, SPE 150949, 2012, p. 1.

<sup>20</sup> SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Op. cit., p. 386.

*Tabla 5. Valoración de la madurez térmica en rocas tipo shale según Economides et al. (2007)*

<b>Madurez Térmica</b>	<b>Valoración de la Roca</b>
$0,5 < \%R_o > 1$	Inicio de generación de hidrocarburos
$0,85 < \%R_o > 1,1$	Generación de aceite
$1 < \%R_o > 1,8$	Altas tasas de flujo de gas
Valores muy altos de $\%R_o$ provocará la destrucción del yacimiento	

Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. En: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

En la **tabla 6** se muestran los valores de reflectancia a la vitrinita para una roca shale propuestos por Alexander, Tom, et al (2011)<sup>21</sup>.

*Tabla 6. Valoración de la madurez térmica según Alexander*

<b>Madurez Térmica</b>	<b>Valoración de la Roca</b>
$\%R_o < 0,6$	Kerógeno inmaduro
$0,6 < \%R_o > 0,8$	Generación de aceite
$0,8 < \%R_o > 1,1$	Generación de gas húmedo
$\%R_o > 1,5$	Generación de gas seco

Datos tomados de ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 40-55.

### 2.1.3 Capacidad y Contenido de Gas

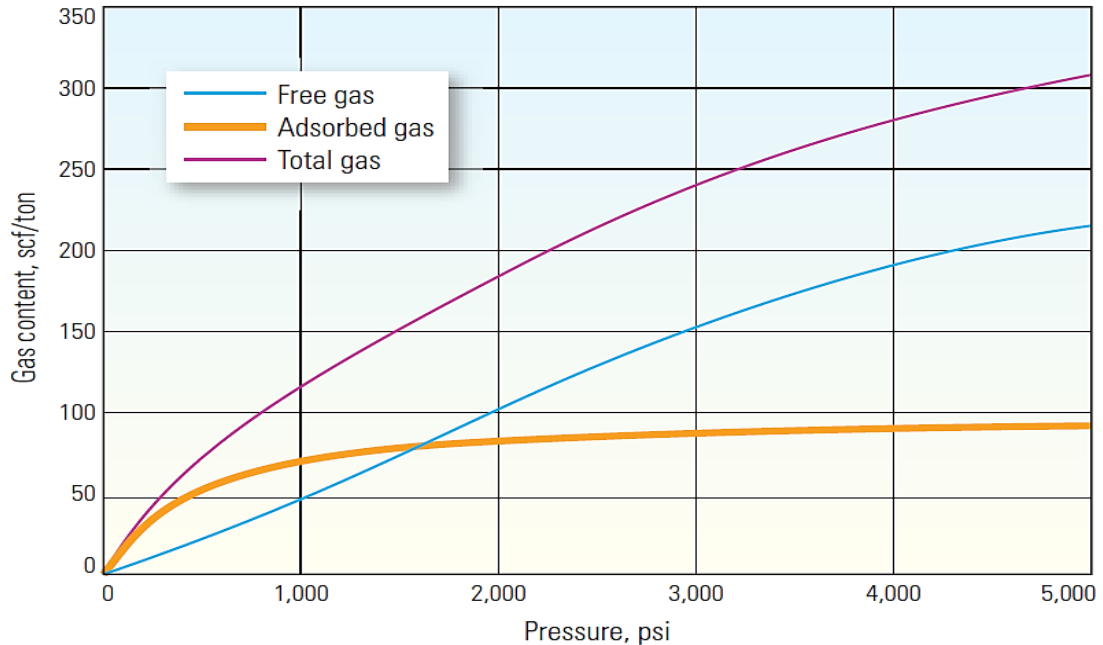
El contenido de gas es la cantidad de gas total adsorbido (Scf/ton) en la superficie de la roca, mientras que la isoterma de adsorción es la capacidad de la roca para mantener el gas adsorbido con respecto a la presión a temperatura constante. La isoterma de Langmuir desarrollada en 1918 es usada para definir la relación entre la presión y la capacidad del mecanismo de adsorción para almacenar gas en la roca<sup>22</sup>.

<sup>21</sup> ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 44.

<sup>22</sup> MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. A. Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. En: SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. (25-28, September, 2011: Manama, Bahrain). Texas A&M University, 2011. p. 2.

El gas en sitio de los yacimientos tipo shale se encuentra almacenado como gas libre en la porosidad primaria, en la red de fracturas naturales que hacen parte de la porosidad secundaria y como gas adsorbido en la superficie del kerógeno. De la suma del gas libre y el gas adsorbido se puede determinar el gas original en sitio (Ver **figura 4**).

*Figura 4. Capacidad total de almacenamiento del gas*



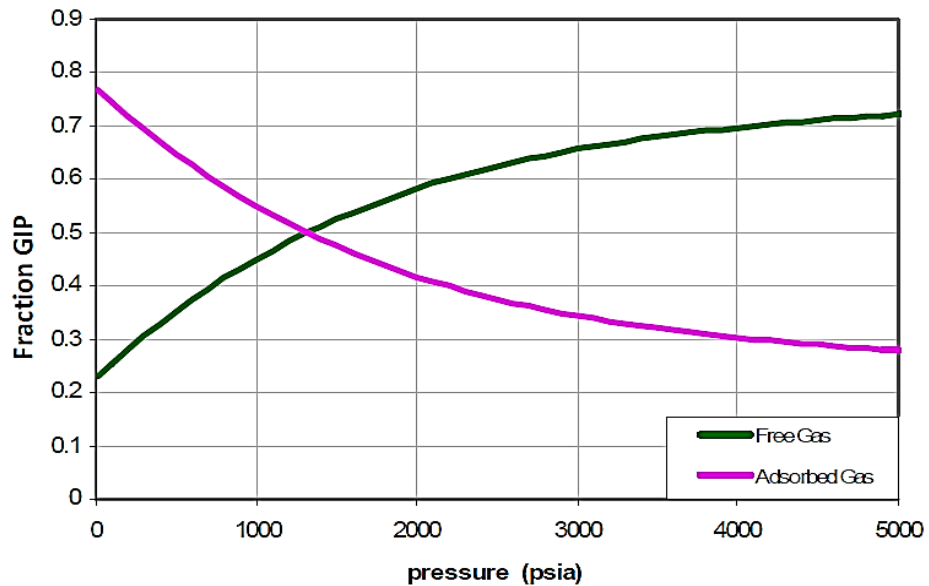
Tomado de ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. *En: Oilfield Review*, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 44.

Durante la explotación del yacimiento, tanto el gas libre como el gas adsorbido van a contribuir en la producción diaria de los pozos. Inicialmente el gas libre es producido mientras se depleta el yacimiento hasta un punto en donde el gas adsorbido es liberado o desorbido de las paredes del kerógeno<sup>23</sup>. Estudios realizados por Mengal y Wattenbarger (2011)<sup>24</sup> muestran que en el shale Barnett el gas desorbido es el principal contribuyente a la producción con presiones por debajo de los 2000 psi (50 a 80% de la producción). De igual forma, contribuye en menor medida a la producción con presiones mayores a 2000 psi (50 a 30%) como se muestra en la **figura 5**.

<sup>23</sup> ALEXANDER, Tom, et al. Op. cit., p. 44.

<sup>24</sup> MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. Op. cit., p. 2.

Figura 5. Comparación entre los volúmenes de gas libre y gas adsorbido para el shale Barnett



Tomado de MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. A. Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. En: Spe Middle East Oil and Gas Show and Conference. (25-28, September, 2011: Manama, Bahrain). Texas A&M University, 2011. p. 1-15.

#### 2.1.4 Permeabilidad

La baja permeabilidad de los yacimientos no convencionales impide que el gas migre grandes distancias. Por lo tanto, factores geológicos como la relación temporal entre la generación y migración de hidrocarburos con el desarrollo de trampas estructurales y estratigráficas no son importantes como en los yacimientos convencionales<sup>25</sup>. Los shales tienen asociada una permeabilidad matricial muy baja del orden de 0,1 a 10 microdarcys; por consiguiente, el gas se puede mover hacia los pozos exclusivamente por la red de fracturas naturales y artificiales. Alexander, Tom, et al. (2011)<sup>26</sup> proponen un rango de permeabilidades para los yacimientos de shale gas que va desde 0,001 a 0,0000001 mD.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PRINCIPALES YACIMIENTOS DE SHALE GAS EN ESTADOS UNIDOS

En este apartado se describen las características de algunos de los yacimientos de gas shale más importantes en los Estados Unidos, con el fin de resaltar sus

<sup>25</sup> MADER, Detlef. Hydraulic Proppant Fracturing. En: Hydraulic proppant fracturing and gravel packing. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. 1989. p. 463.

<sup>26</sup> ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 45.

similitudes y determinar el potencial de las formaciones colombianas. Se estudiarán campos como Eagle Ford, Barnett, Ohio, New Albany, Antrim, Lewis y Fayetteville.

### 2.2.1 Yacimiento de shale gas/oil Eagle Ford

El shale Eagle Ford se localiza en la cuenca de Texas Maverick en Texas. Esta formación se caracteriza por tener un alto contenido de líquidos; dando lugar a tres zonas de generación de hidrocarburos: Una zona de crudo de aproximadamente 2233 mi<sup>2</sup>, una zona de condensados de 890 mi<sup>2</sup> y una zona de gas seco de 200 mi<sup>2</sup>. La unidad puede ser subdividida en tres miembros: Miembro inferior, miembro superior y miembro transicional, los cuales están en el rango de profundidad de 3800 – 13000 pies. El shale de Eagle Ford es descrito como un shale calcáreo de color gris oscuro a negro, interlaminado y físil, que además posee un espesor bruto en el rango de 220 – 420 pies<sup>27</sup>. Otras características de la formación están resumidas en la **tabla 7**.

*Tabla 7. Principales características de Eagle Ford.*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	3800-13000
Espesor Bruto [Pies]	220-420
TOC [%]	4,25
Porosidad Total [%]	7,3
Reflectancia a la vitrinita [%R <sub>o</sub> ]	0,8-1,6
Tipo de kerógeno	I y II
Área zona de crudo [mi <sup>2</sup> ]	2233
Área zona de condensados [mi <sup>2</sup> ]	890
Área zona de gas seco [mi <sup>2</sup> ]	200

Datos tomados de U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. USA, Advanced Resources International. Inc., June, 2013. 730 p. y WALLS, Joel D.; CERÓN, Maria R. and ANDERSON, Juliana. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. En: Unconventional Resources Technology Conference. (25-27, August, 2014: Denver, Colorado, USA). 2014. p. 1-9.

<sup>27</sup> WALLS, Joel D.; CERÓN, Maria R. and ANDERSON, Juliana. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. En: Unconventional Resources Technology Conference. (25-27, August, 2014: Denver, Colorado, USA). 2014. p. 8.

## 2.2.2 Yacimiento de shale gas Barnett

Barnett está localizado entre las cuencas Fort Worth y Permian en Texas y su shale es descrito como negro, rico orgánicamente y de grano fino. Al sur tiene rangos de profundidad de 3500 pies y 150 pies de espesor. Al oeste en Erath Country posee profundidades por encima de los 8000 pies y al Norte en Denton Country cuenta con unos 1000 pies de espesor. Barnett tiene aproximadamente 30 a 39% de arcillas, 29 a 38% de cuarzo, y 25 a 30% de otros minerales como calcita, dolomita, feldespatos y piritas. Este tipo de mineralogía hace del Shale Barnett una roca muy frágil y fácil de fracturar hidráulicamente. La porosidad total de Barnett está entre 4 y 5%, el espesor neto se encuentra en el rango de 150 a 700 pies, el contenido de carbono orgánico total (TOC) es de 4,5% y la madurez térmica ( $\%R_o$ ) de la roca se encuentra entre 0,6 - 1,6%. Al shale Barnett se le asocia un valor de gas original en sitio en el rango de 50 - 150 MMMPCS/Milla cuadrada (Ver **tabla 8**)<sup>28</sup>.

*Tabla 8. Principales características de Barnett.*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	6500 - 8500
Espesor Bruto [Pies]	150 - 700
Espesor Neto [Pies]	100 - 600
Temperatura de Fondo [°F]	200
TOC [%]	4,5
Porosidad Total [%]	4 – 5
Capacidad de Flujo - kh [md-Pie]	0,01 – 2
Contenido de Gas [PCS/Ton]	300 - 350
Gas Adsorbido [%]	25
Presión de Yacimiento [Psi]	3000 – 4000
Espaciamiento entre pozos [Acres]	40 – 160
Factor de Recobro [%]	10 – 20
Gas en Sitio [MMMPC/Milla cuadrada]	50 – 150
Reservas [MMPC]	500 - 4000
Reflectancia a la vitrinita [ $\%R_o$ ]	0,6 - 1,6
Tipo de kerógeno	II

Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. *En*: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>28</sup> SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. *En*: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 386.

### 2.2.3 Yacimiento de shale gas Ohio

El shale Ohio También conocido como el Shale Devonian de Baja Madurez Térmica, pertenece a la cuenca Appalachian y cubre el área de Kentucky, New York, Ohio, Pennsylvania, Tennessee y West Virginia. El shale Ohio tiene una profundidad entre 2000 - 5000 pies, con una porosidad total de 4,7%, un contenido de carbono orgánico total en el rango de 0,0 a 4,7% y una madurez térmica ( $\%R_o$ ) entre 0,4 - 1,3%<sup>29</sup>. El gas original en sitio para el shale Ohio se estima entre 6 y 15 MMMPCS/Milla cuadrada (Ver **tabla 9**).

*Tabla 9. Principales características de Ohio*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	2000 - 5000
Espesor Bruto [Pies]	300 - 1000
Espesor Neto [Pies]	30 - 100
Temperatura de Fondo [°F]	100
TOC [%]	0,0 - 4,7
Porosidad Total [%]	4,7
Capacidad de Flujo - kh [md-Pie]	0,15 - 50
Contenido de Gas [PCS/Ton]	60 - 100
Gas Adsorbido [%]	50
Presión de Yacimiento [Psi]	500 - 2000
Espaciamiento entre pozos [Acres]	40 - 160
Factor de Recobro [%]	10 - 20
Gas en Sitio [MMMPC/Milla cuadrada]	6 - 15
Reservas [MMPC]	150 - 600
Reflectancia a la vitrinita [ $\%R_o$ ]	0,4 - 1,3 <sup>30</sup>
Tipo de kerógeno	II <sup>31</sup>

Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. En: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>29</sup> JARVIE, Dan. Evaluation of Hydrocarbon Generation and Storage in the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas. [Slideshow]. Texas. Humble Geochemical Services. 2004.

<sup>30</sup> Ibid., p. 38.

<sup>31</sup> RYDER, Robert T., et al. Evaluation of Thermal Maturity in the Low Maturity Devonian Shales of the Northern Appalachian Basin. En: AAPG Eastern Section Meeting. (25-29, September, 2010: Kalamazoo, Michigan). 2013. p. 1-67.

## 2.2.4 Yacimiento de shale gas New Albany

El shale New Albany hace parte de la cuenca Illinois y cubre parte de Illinois, Indiana y Kentucky. El shale es descrito como marrón, negro y verde con intercalaciones menores de dolomitas y areniscas. La profundidad de esta roca sedimentaria está en el rango de los 500 pies hasta los 2000 pies, el espesor neto de la formación se encuentra entre 50 a 100 pies, su contenido de carbono orgánico total se determinó de 1 a 25%, la porosidad total de la formación está entre 10% - 14% y la madurez térmica es de 0,4 a 1% $R_o$ . Al shale New Albany se le asocia un valor de gas original en sitio de 7 a 10 MMMPC/Milla cuadrada (Ver **tabla 10**)<sup>32</sup>.

*Tabla 10. Principales características de New Albany*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	500 - 2000
Espesor Bruto [Pies]	180
Espesor Neto [Pies]	50 - 100
Temperatura de Fondo [°F]	80 - 105
TOC [%]	1 - 25
Porosidad Total [%]	10 - 14
Capacidad de Flujo - kh [md-Pie]	6 - 400
Contenido de Gas [PCS/Ton]	40 - 80
Gas Adsorbido [%]	40 - 60
Presión de Yacimiento [Psi]	300 - 600
Espaciamiento entre pozos [Acres]	80
Factor de Recobro [%]	10 -20
Gas en Sitio [MMMPC/Milla cuadrada]	7 - 10
Reservas [MMPC]	150 - 600
Reflectancia a la vitrinita [% $R_o$ ]	0,4 – 1 <sup>33</sup>
Tipo de kerógeno	II

Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. *En*: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>32</sup> SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. *En*: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>33</sup> JARVIE, Dan. Evaluation of Hydrocarbon Generation and Storage in the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas. [Slideshow]. Texas. Humble Geochemical Services. 2004. p. 12.

## 2.2.5 Yacimiento de shale gas Antrim

Ubicado en la cuenca de Michigan en la parte norte del estado de Michigan, el shale Antrim es el treceavo productor de gas natural en los Estados Unidos<sup>34</sup>. Definido como un shale orgánicamente rico, de color marrón a negro altamente laminado. Esta formación posee un espesor neto que va desde 70 pies hasta 120 pies, su contenido de carbono total orgánico varía desde 1% hasta 20%, la porosidad total se evalúa en 9% y el valor de reflectancia a la vitrinita se encuentra entre 0,4% a 0,6%. El gas original en sitio se encuentra en el rango de 6 a 15 MMMPCS/Milla cuadrada (Ver **tabla 11**).

*Tabla 11. Principales características de Antrim*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	600 - 2200
Espesor Bruto [Pies]	160
Espesor Neto [Pies]	70 - 120
Temperatura de Fondo [°F]	75
TOC [%]	1 - 20
Porosidad Total [%]	9
Capacidad de Flujo - kh [md-Pie]	1 - 5000
Contenido de Gas [PCS/Ton]	40 - 100
Gas Adsorbido [%]	70
Presión de Yacimiento [Psi]	400
Espaciamiento entre pozos [Acres]	40 - 160
Factor de Recobro [%]	20 - 60
Gas en Sitio [MMMPC/Milla cuadrada]	6 - 15
Reservas [MMPC]	200 - 1200
Reflectancia a la vitrinita [% $R_o$ ]	0,4 - 0,6 <sup>35</sup>
Tipo de kerógeno	I <sup>36</sup>

Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. En: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>34</sup> EIA, U.S Energy Information Administration. Review of Emerging Resources: U.S Shale Gas and Oil Plays. USA, U.S. Department of Energy, July, 2011. 82 p.

<sup>35</sup> JARVIE, Dan. Op. Cit., p. 12.

<sup>36</sup> ROBERTS, Stephen B. Geologic Assessment of Undiscovered Petroleum Resources in the Wasatch– Green River Composite Total Petroleum System, Southwestern Wyoming Province, Wyoming, Colorado, and Utah En: Petroleum Systems and Geologic Assessment of Oil and Gas in the Southwestern Wyoming Province, Wyoming, Colorado, and Utah. USA. USGS Southwestern Wyoming Province Assessment Team, 2005. p. 1-26.

## 2.2.6 Yacimiento de shale gas Lewis

El yacimiento hace parte de la cuenca de San Juan al noroeste de Nuevo México y al suroeste de Colorado. Su relativo gran espesor bruto (Desde 1000 pies hasta más de 1500 pies) ayuda a compensar su bajo contenido de carbono orgánico total que se encuentra entre 0,45% y 2,5%. El yacimiento consiste de intercalaciones de shale, limolitas y arenas. Debido a que la roca es rica en minerales como sílice y cuarzo, se deja fracturar con relativa facilidad<sup>37</sup>. La porosidad total se encuentra en el rango de 3% a 5,5% y su madurez térmica es de 1,6 a 1,9% $R_o$ . El gas original en sitio varía entre 8 y 50 MMMPCS/Milla cuadrada (Ver **tabla 12**).

*Tabla 12. Principales características de Lewis.*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	3000 - 6000
Espesor Bruto [Pies]	500 – 1900
Espesor Neto [Pies]	200 - 300
Temperatura de Fondo [°F]	130 - 170
TOC [%]	0,45 - 2,5
Porosidad Total [%]	3,0 - 5,5
Contenido de Gas [PCS/Ton]	15 - 40
Gas Adsorbido [%]	60 - 85
Presión de Yacimiento [Psi]	1000 - 1500
Espaciamiento entre pozos [Acres]	80 - 320
Factor de Recobro [%]	5 - 15
Gas en Sitio [MMMPC/Milla cuadrada]	8 - 50
Reservas [MMPC]	600 - 2000
Reflectancia a la vitrinita [% $R_o$ ]	1,6 - 1,9 <sup>38</sup>

Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. *En*: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>37</sup> SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. *En*: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 413.

<sup>38</sup> JARVIE, Dan. Evaluation of Hydrocarbon Generation and Storage in the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas. [Slideshow]. Texas. Humble Geochemical Services. 2004. p. 12.

### 2.2.7 Yacimiento de shale gas Fayetteville

La cuenca de Arkoma es hogar del yacimiento Fayetteville en Arkansas. El shale presenta características tales como color negro, fisilidad, concrecionario e interlaminado con limolitas de grano fino. Su profundidad varía desde 1500 pies a 6500 pies, con un espesor neto en el rango de 20 a 200 pies y una porosidad total entre 2-8%. La roca presenta una mayor madurez térmica que la de Barnett, y ha sido confirmada con la producción de gas seco. El contenido de carbono orgánico total se ha determinado en el rango de 4 a 9,5%, el cual es un valor favorable comparado con Barnett (4,5%). Sin embargo, el espesor total del yacimiento Fayetteville es menor que el visto en la áreas más desarrolladas del shale Barnett y además se encuentra en etapa de desarrollo tecnológico y comercial (Ver **tabla 13**).<sup>39</sup>

*Tabla 13. Principales características de Fayetteville*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Profundidad [Pies]	1500 – 6500
Espesor Bruto [Pies]	50 – 325
Espesor Neto [Pies]	20 – 200
Temperatura de Fondo [°F]	
TOC [%]	4,0 - 9,5
Porosidad Total [%]	2 - 8
Contenido de Gas [PCS/Ton]	
Gas Adsorbido [%]	60 - 220
Presión de Yacimiento [Psi]	50 - 70
Espaciamiento entre pozos [Acres]	600 - 2000
Factor de Recobro [%]	
Gas en Sitio [MMMPC/Milla cuadrada]	
Reservas [MMPC]	25 - 60
Reflectancia a la vitrinita [% $R_o$ ]	

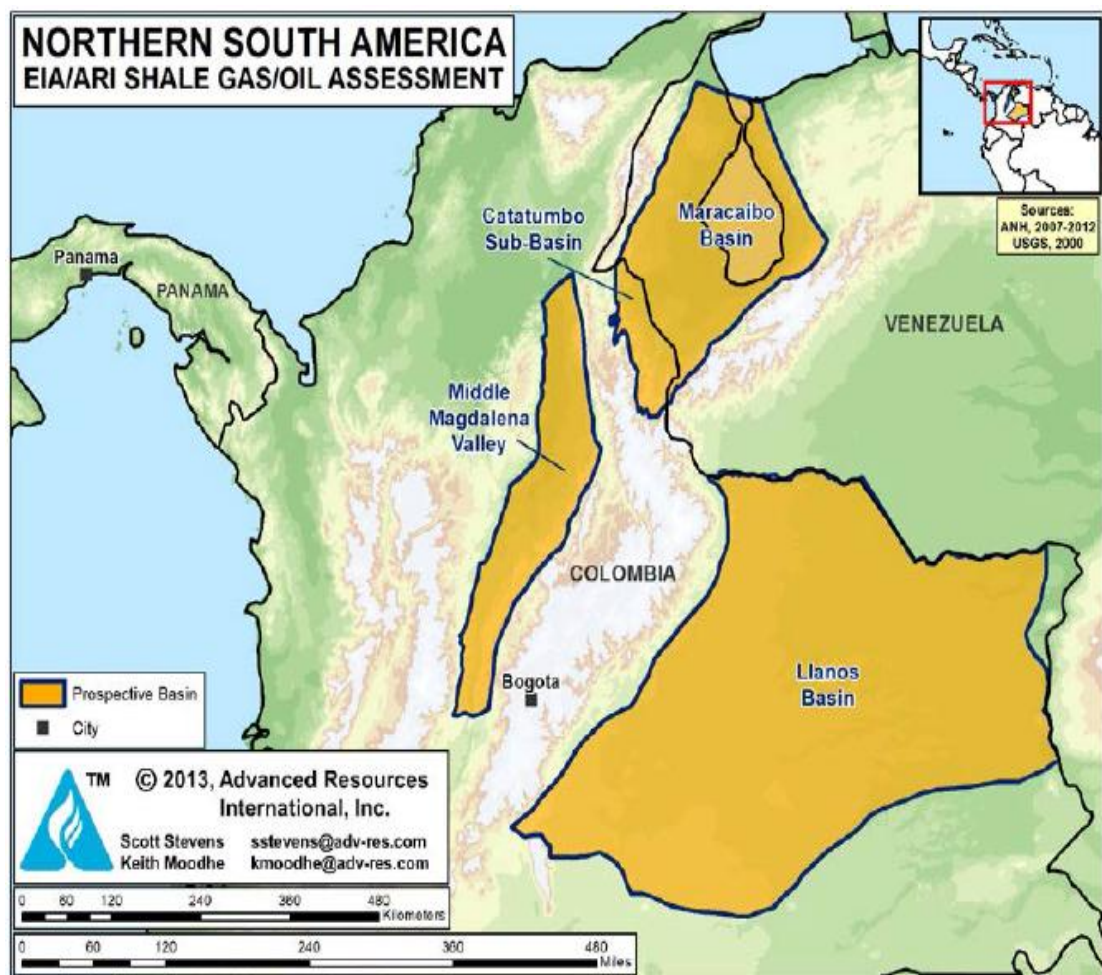
Datos tomados de SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. En: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

<sup>39</sup> SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Op. cit., p. 409.

### 2.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS SHALE PLAYS EN COLOMBIA

Colombia tiene grandes recursos prospectivos de shale gas y shale oil en tres cuencas sedimentarias: La cuenca del Valle Medio del Magdalena, cuenca de los Llanos Orientales y la cuenca del Catatumbo (Ver **figura 6**). Las formaciones de interés (Formación La luna, localizada en las cuencas del VMM y Catatumbo y la formación Gachetá ubicada en la cuenca de los Llanos Orientales) en cada una de estas cuencas son shales Cretáceos ricos orgánicamente y similares en edad geológica a los shales Eagle Ford y Niobara en Estados Unidos<sup>40</sup>.

*Figura 6. Cuencas con recursos potenciales de shale gas y shale oil*



Tomado de U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. USA, Advanced Resources International, Inc., June, 2013. 730 p.

<sup>40</sup> U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. Estados Unidos, Advanced Resources International, Inc., June, 2013. p. 210.

Según estudios realizados por la ANH/EIA/ARI, Colombia cuenta con 55 TPC de gas y 6,8 MMMBIs de recursos técnicamente recuperables asociados a formaciones shale<sup>41</sup>.

### 2.3.1 Cuenca del Valle Medio del Magdalena: Formación la Luna

La cuenca del VMM está situada entre las cordilleras oriental y central y se localiza a 240 km del norte de Bogotá y 120 km de la ciudad de Bucaramanga. La formación La Luna (Ver **figura 7**) es la principal fuente de hidrocarburos en esta cuenca y se describe como un shale negro orgánicamente rico, de depositación marina con laminaciones de biocrita, oolitas y con grandes concreciones calcáreas. El área prospectiva en la ventana de generación de crudo y gas húmedo son 1'529.600 y 128.000 acres respectivamente. La Luna está subdividida en tres miembros denominados Salada, Pujamana y Galembó, cuyas profundidades varían desde los 2742 pies hasta 12405 pies. El espesor de la formación está en el rango de 656 pies a 1000 pies, su riqueza orgánica es de 7,7%TOC con kerógeno tipo II principalmente. La reflectancia a la vitrinita varía entre 0,6% a 1%, la porosidad total está alrededor de 6,3% y la permeabilidad horizontal promedio es de 920 nD. En 2012, se perforó el pozo Mono Araña 1 en la cuenca del VMM, en donde fue necesario una densidad del lodo de perforación de 16,5 lb/gal para atravesar las formaciones shale sobrepresurizadas; arrojando así estimaciones del gradiente de presión de formación de 0,55 – 0,8 psi/pie (Ver **tabla 13**).<sup>42 43</sup>

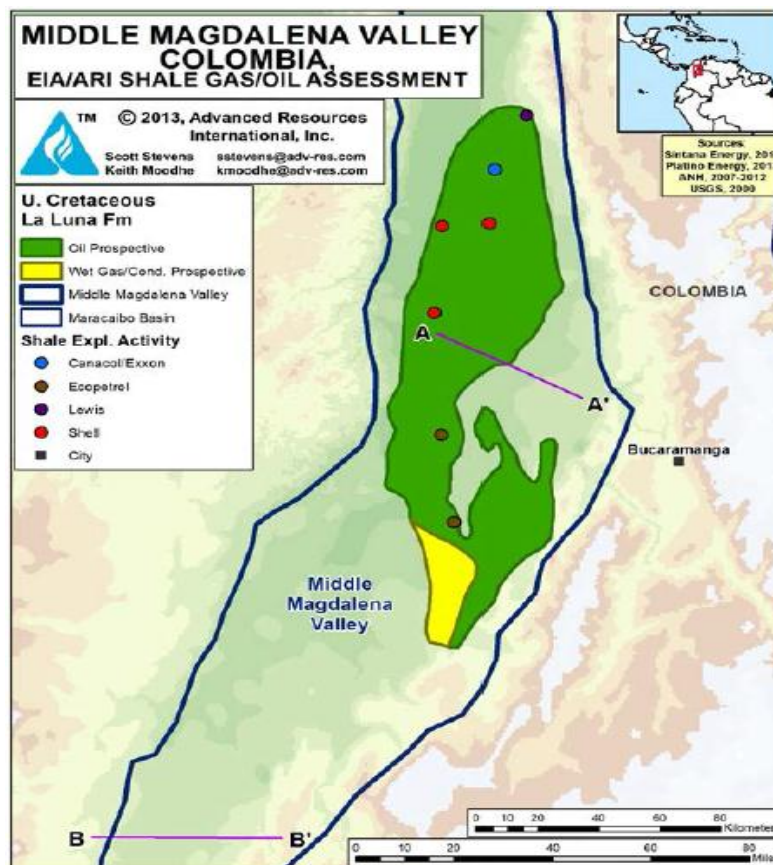
---

<sup>41</sup> Ibid., p. 211.

<sup>42</sup> Ibid., p. 215-219.

<sup>43</sup> WALLS, Joel D.; CERÓN, María R. and ANDERSON, Juliana. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. En: Unconventional Resources Technology Conference. (25-27, August, 2014: Denver, Colorado, USA). 2014. p. 9.

Figura 7. Formación La Luna en la cuenca del VMM



Tomado de U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. USA, Advanced Resources International, Inc., June, 2013. 730 p.

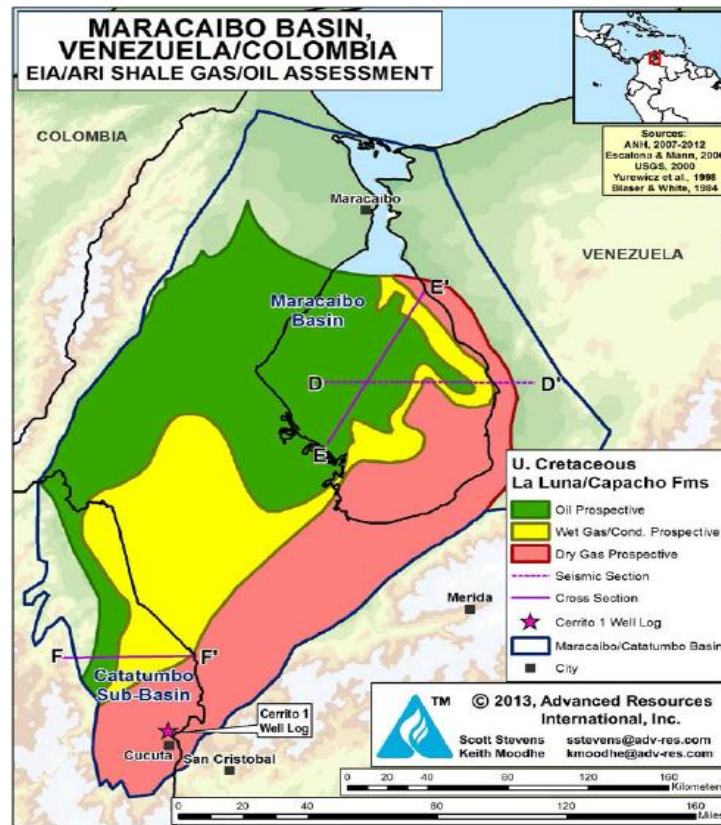
### 2.3.2 Cuenca del Catatumbo: Formación La luna

La subcuenca del Catatumbo hace parte de la cuenca de Maracaibo y se encuentra ubicada en el occidente de Venezuela y al este de Colombia (Ver **figura 8**). La cuenca Maracaibo/Catatumbo contiene secuencias de shale cretáceos ricos en materia orgánica de depositación marina que son las principales rocas fuente de numerosos campos de hidrocarburos convencionales<sup>44</sup>. La formación La Luna en esta cuenca ha sido identificada como potencial fuente de hidrocarburos no convencionales a profundidades que van desde 4057 pies hasta 8310 pies. Las rocas de la formación presentan una gama de colores negros y grises característicos de los minerales presentes. Además de una estructura laminada con un espesor promedio de 200 pies, esta formación posee un alto contenido de

<sup>44</sup> U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. Estados Unidos, Advanced Resources International, Inc., June, 2013. p. 222.

carbono orgánico total (8,1%) con kerógeno tipo II principalmente. Basados en muestras disponibles de vitrinita, se encontró que la madurez térmica está en el rango de 0,6 a 2% a lo largo de toda la formación. Sin embargo, pruebas realizadas en el pozo cerrito 1 al sur de la formación, demostraron que el área más propensa a la generación de gas seco posee una madurez térmica de 0,85 – 1,21%Ro y además se determinó el gradiente de temperatura en la zona (1,7 a 2°F /100 pies) por medio de modelos geológicos. **(Ver tabla 13).**<sup>45 46</sup>

Figura 8. Formación La Luna en la cuenca del Catatumbo



Tomado de U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. USA, Advanced Resources International. Inc., June, 2013. 730 p.

### 2.3.3 Cuenca de los Llanos Orientales: Formación Gachetá

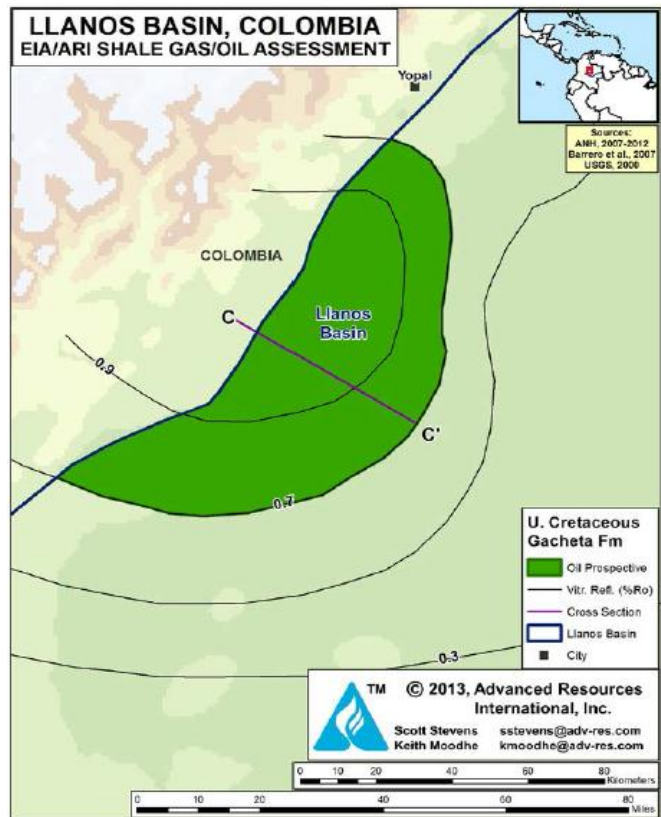
Localizada en el oriente colombiano, la cuenca de los Llanos Orientales se ha convertido recientemente en foco de exploración de sus recursos shale **(Ver**

<sup>45</sup> Ibid., p. 222-229.

<sup>46</sup> WALLS, Joel D.; CERÓN, Maria R. and ANDERSON, Juliana. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. *En: Unconventional Resources Technology Conference.* (25-27, August, 2014: Denver, Colorado, USA). 2014. p. 9.

**figura 9)**, por lo tanto, está menos estudiada que la cuenca del VMM. La formación cretácica Gachetá es de la misma edad geológica que la formación La Luna y tiene un espesor promedio bruto de 600 pies. La formación Gachetá es la principal roca fuente de hidrocarburos en la cuenca de los Llanos Orientales y su eje central posee un rango de profundidades que van desde los 5928 pies hasta 10876 pies. El área prospectiva de shale para explotación es de 1'164.800 acres y está compuesta principalmente de kerógeno tipo III cuya madurez térmica se encuentra en la ventana de generación de aceite con un rango de reflectancia a la vitrinita de 0,5% a 0,8%. Otras características encontradas son el TOC de 4,7%, la permeabilidad horizontal de 982 nD, la porosidad promedio de 5,1% y un valor de gradiente de presión de 0,5 psi/ft lo que indica que la cuenca está levemente sobrepresurizada (Ver **tabla 14**).<sup>47 48</sup>

*Figura 9. Formación Gachetá en la cuenca de los Llanos Orientales*



Tomado de U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. USA, Advanced Resources International, Inc., June, 2013. 730 p.

<sup>47</sup> U.S. Department of Energy. Op. cit., p. 220-222

<sup>48</sup> WALLS, Joel D.; CERÓN, Maria R. and ANDERSON, Juliana. Op. cit., p. 8.

Tabla 14. Propiedades de las formaciones La Luna y Gachetá

Característica	La Luna (VMM)	La Luna (Catatumbo)	Gachetá
Profundidad [Pies]	2742 - 12405	4057 - 8310	5928 - 10876
Espesor Bruto [Pies]	656 – 984	200	600
Gradiente de temperatura [°F/100 pies]		1,7 - 2	
TOC [%]	7,7	8,1	4,7
Porosidad Total [%]	6,3	4,8	5,1
Gradiente de presión [Psi/Pie]	0,55 – 0,8		0,5
Reflectancia a la vitrinita [% $R_o$ ]	0,6 – 1	0,6 – 2	0,5 – 0,8
Tipo de kerógeno	II	II	III
Área prospectiva (Aceite) [Acres]	1'529.600		1'164.800
Área prospectiva (Gas) [Acres]	128.000		

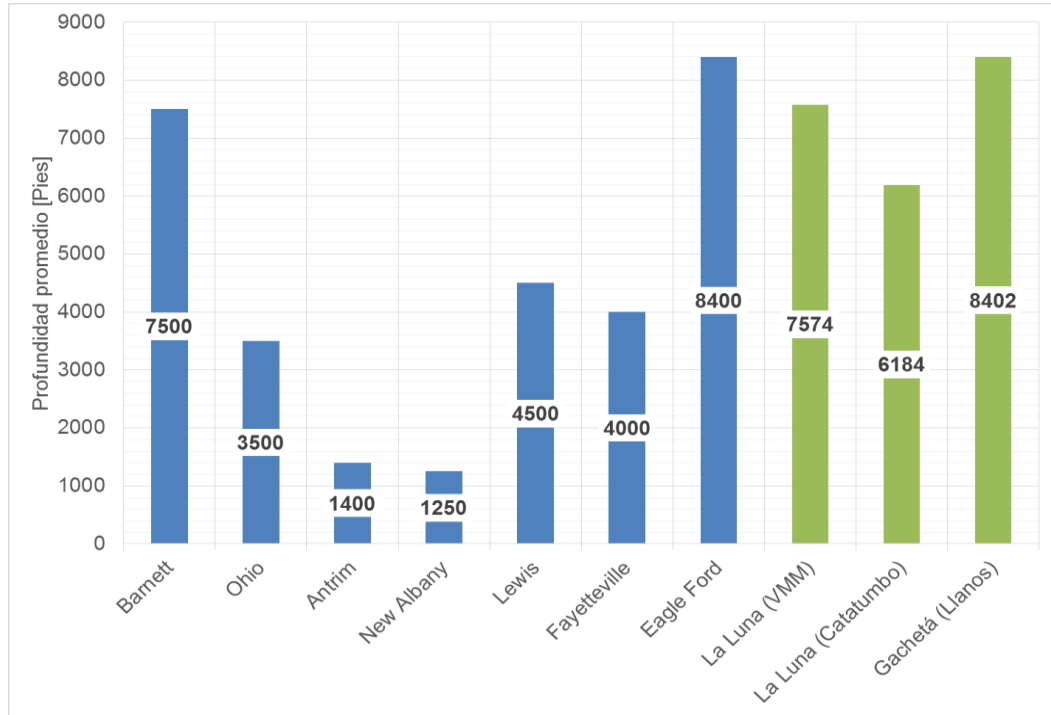
Datos tomados de U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. USA, Advanced Resources International. Inc., June, 2013. 730 p. y WALLS, Joel D.; CERÓN, Maria R. and ANDERSON, Juliana. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. En: Unconventional Resources Technology Conference. (25-27, August, 2014: Denver, Colorado, USA). 2014. p. 1-9.

## 2.4 COMPARACIÓN ENTRE LAS FORMACIONES COLOMBIANAS Y ESTADOUNIDENSES

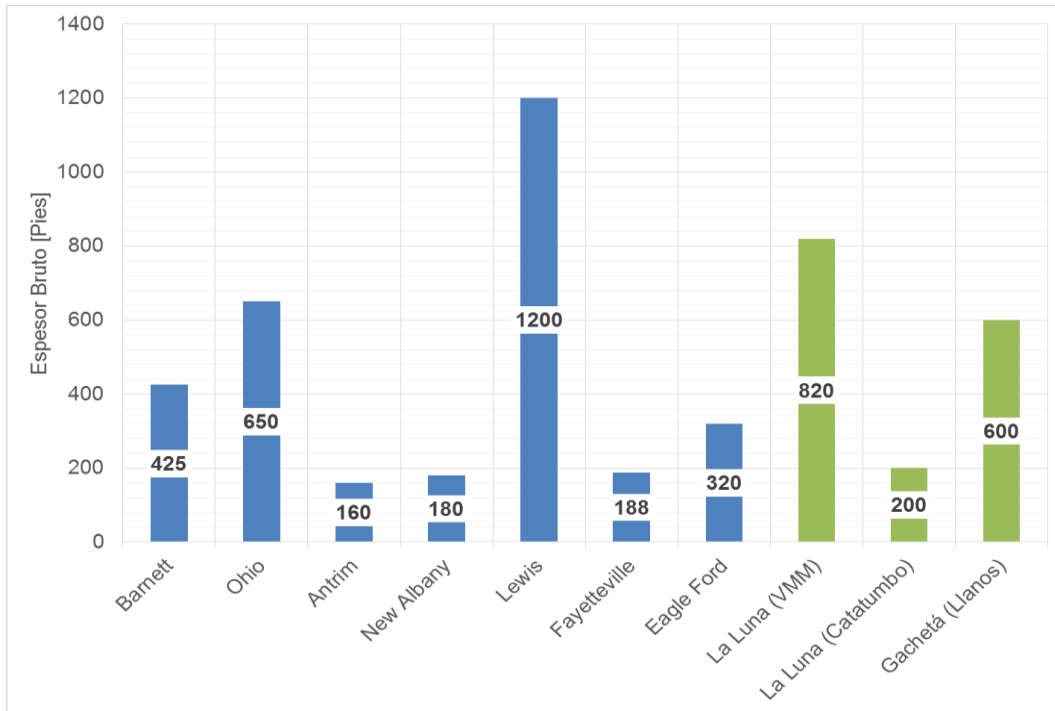
Para evaluar el contexto actual de las formaciones colombianas se decide mostrar la información recopilada en los apartados 2.2 (Características de los principales yacimientos de shale gas en Estados Unidos) y 2.3 (Características de los shale plays en Colombia) mediante gráficos de barras (**Figura 10**).

Figura 10. Comparación entre (a) profundidad promedio, (b) espesor bruto, (c) %TOC, (d) porosidad y (e) reflectancia a la vitrinita de las formaciones colombianas y estadounidenses

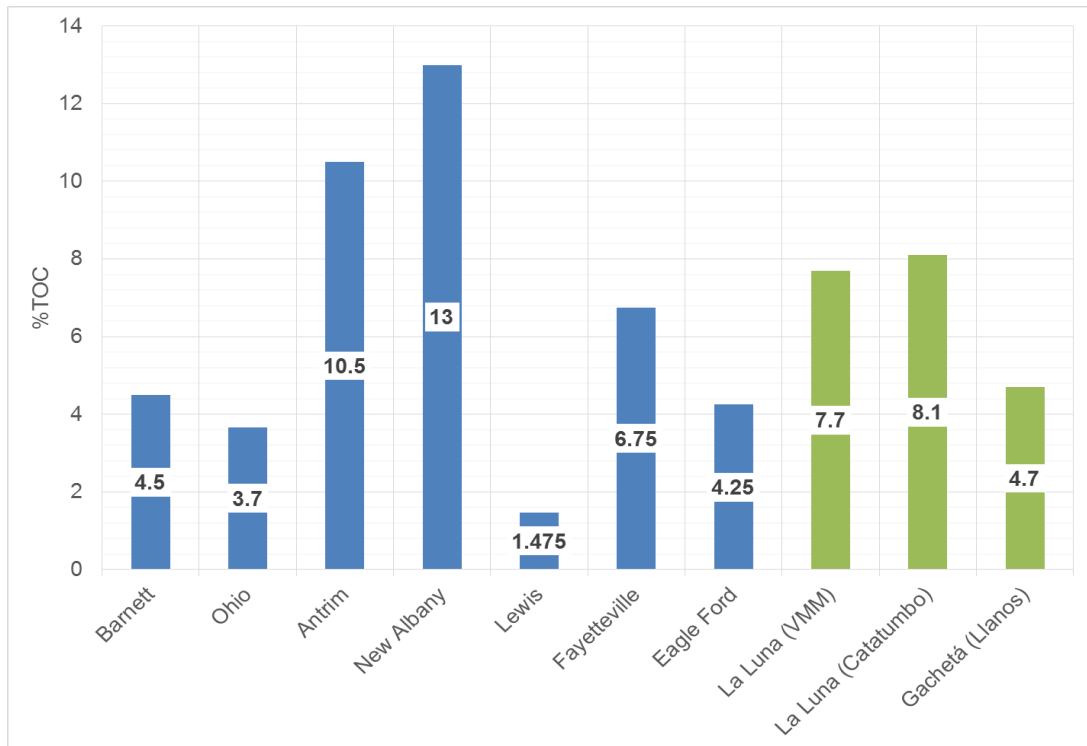
a.



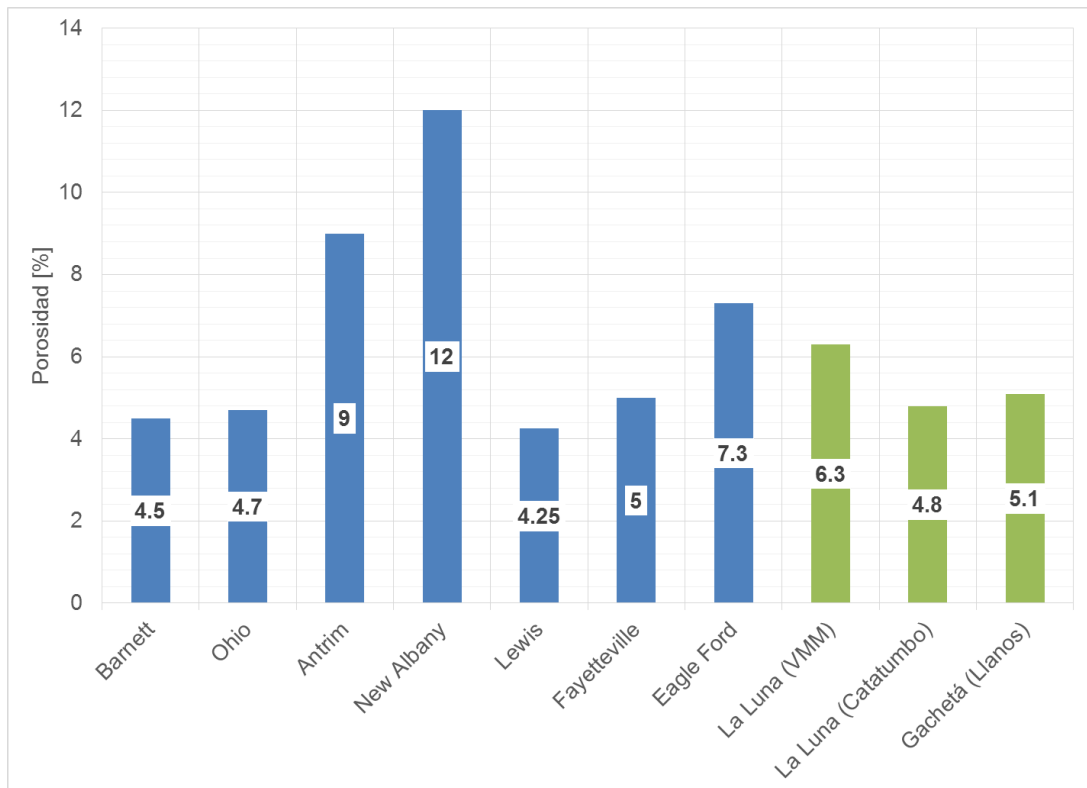
b.



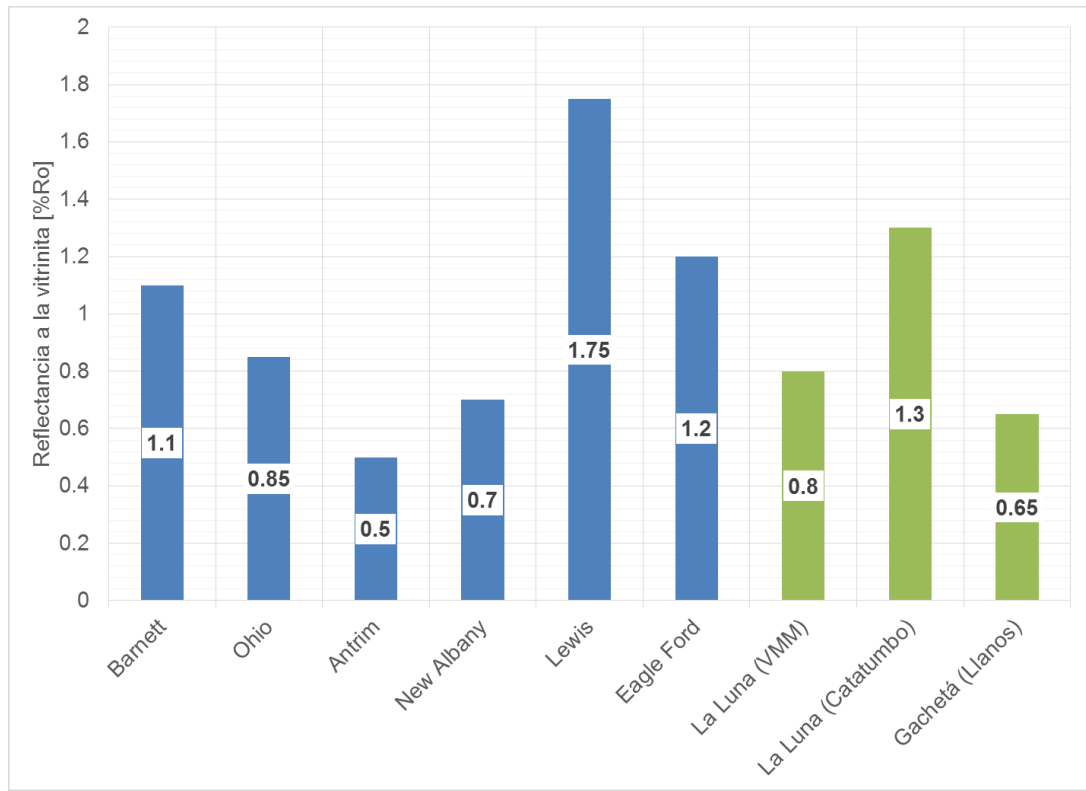
c.



d.



e.



## 2.5 CONCLUSIONES

- La formación la Luna en la cuenca del Valle Medio del Magdalena tiene un contenido de carbono orgánico total alto (7,7%) de kerógeno tipo II, lo que indica que la roca puede generar crudo o gas. Sin embargo, el valor de reflectancia a la vitrinita (0,6 - 1%Ro) refleja la baja madurez térmica de la roca y la condiciona a la generación de hidrocarburos líquidos.
- La formación la Luna en la cuenca del Catatumbo es el principal prospecto para la generación de gas húmedo y/o seco debido a su alto contenido de carbono orgánico total (8,1%) de kerógeno tipo II y su amplio rango de reflectancia a la vitrinita (0,6 - 2%Ro).
- La formación Gachetá en la cuenca de los Llanos Orientales tiene un contenido de carbono orgánico total medio (4,7%) de kerógeno tipo III, lo que indica que la roca puede generar gas. Sin embargo, el valor de reflectancia a la vitrinita (0,6 - 0,8%Ro) refleja la baja madurez térmica de la roca para la generación de hidrocarburos gaseosos y la condiciona a la generación de hidrocarburos líquidos en pequeñas cantidades.

- Basado en el análisis conjunto de las gráficas construidas con las distintas propiedades (%TOC, madurez térmica, espesor, porosidad, etc.) de las formaciones colombianas, se puede concluir que dichas formaciones tienen un buen potencial de generación de hidrocarburos (líquidos o gaseosos) debido a que la mayoría de las características mencionadas anteriormente se encuentran dentro del rango de valores que poseen formaciones desarrolladas y actualmente explotadas en Estados Unidos. Además, podemos inferir que la sección de la formación la Luna perteneciente a la cuenca del Catatumbo es la que tiene mayor probabilidad de ser generadora de gas seco.

### 3. EVOLUCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

#### 3.1 LEY DE HENRY: FASE ADSORBIDA IDEAL

A presiones lo suficientemente bajas, la cantidad de gas adsorbida  $n$  varía linealmente con la presión  $P$ , exhibiendo comportamiento de gas ideal; por lo cual se puede aplicar la ley de Henry<sup>49</sup>:

$$n = k_H P \quad (3.1)$$

Donde  $k_H$  es la constante de la ley de Henry, relacionada con la interacción gas-sólido y cuyo valor depende en las unidades seleccionadas para  $n$  y  $P$ .

$$k_H = \frac{v_p}{RT} \left[ \exp\left(-\frac{\emptyset}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.2)$$

$\emptyset$  es la energía potencial de adsorción asumida constante para cada poro del sistema y  $v_p$  es el volumen poroso específico accesible. Bajo estas condiciones, la ecuación de adsorción de Gibbs se convierte en:

$$\pi a = nRT \quad (3.3)$$

Donde  $a$  es el área específica del adsorbente,  $\pi$  es la presión de difusión y  $R$  es la constante de los gases de Raoult. .

Esta relación debería servir para cualquier sistema de adsorción a muy baja concentración de exceso superficial, y puede ser considerada como la ecuación de estado de un gas adsorbido ideal. Sin embargo, la heterogeneidad energética exhibida por muchos adsorbentes microporosos resulta en curvaturas en la isoterma aun a presiones bajas, por consiguiente, esta solución es de muy poco uso.

#### 3.2 FASES ADSORBIDAS NO IDEALES

Aunque la ley de Henry está bien documentada y funciona con algunas isotermas de fisorción, hay otras con las cuales se desvía de la linealidad aún a presiones

---

<sup>49</sup> ROUQUEROL, F., et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. P160.

muy bajas (Rudzinski and Everett, 1992)<sup>50</sup>. En particular, algunas interacciones específicas entre el adsorbente y adsorbato se asocian con la heterogeneidad energética, y por lo tanto, las isotermas tienden a ser no lineales a baja cobertura superficial, pero posteriormente recuperan su comportamiento lineal a mayores presiones.

### 3.2.1 Ecuaciones Viriales

Se han desarrollado una gran cantidad de ecuaciones viriales a partir de la ley de Henry para explicar las desviaciones en las isotermas de fisisorción del comportamiento ideal. Kiselev y su equipo (Avgul et al., 1973)<sup>51</sup> usaron la forma:

$$p = n \exp(C_1 + C_2 n + C_3 n^2 + \dots) \quad (3.4)$$

Donde  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son constantes características de un sistema gas-sólido dado a una temperatura específica,  $n$  es la cantidad de gas adsorbido y  $p$  es la presión del sistema.

### 3.2.2 Ecuación de Hill de Boer

Modificando la ecuación de Van der Waals en la cual la presión del gas se reemplaza por la presión de difusión y el volumen por el área superficial; y combinando con la ecuación de adsorción de Gibbs, se obtiene la ecuación propuesta por Hill:

$$p = \frac{\theta}{k_H(1-\theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - k_2\theta\right) \quad (3.5)$$

En donde:

$\theta$ : Cobertura de superficie;  $K_H$ : Constante de la ley de Henry;  $K_2$ : Segunda constante empírica. La ecuación anterior puede ser reacomodada, obteniendo una forma lineal:

---

<sup>50</sup> RUDZINSKI, W., EVERETT, D. H., Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press, London, 1992. 578 p.

<sup>51</sup> AVGUL, N.N., et al. The Similarity of Gas Adsorption by Nonporous and Microporous Crystalline Adsorbents. En: Journal of Colloid and Interface Science. March, 1973. Volume 42, Issue 3, p. 486-495.

$$k_2\theta + \ln k_H = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \ln\{p\} \equiv W(p, \theta) \quad (3.6)$$

Los valores de  $K_H$  y  $K_2$  se pueden obtener por medio de una gráfica de  $W$  vs  $\theta$ . Sin embargo, como  $\theta = n/n_L$ , se requiere un conocimiento previo de la capacidad de la monocapa,  $n_L$ . En sólidos homogéneos, la fórmula se ajusta apreciablemente cuando el valor de  $\theta$  es menor a 0,5 (Sing, 1973 citado por Rouquerol, et al. 2014)<sup>52</sup>.

### 3.3 TEORÍA DE LANGMUIR (MONOCAPA)

Langmuir (1918) propone diferentes mecanismos de adsorción basados en un número de sitios de adsorción limitado. Estos mecanismos incluyen casos donde (a) solo hay una clase de sitio de adsorción, (b) hay más de una clase de sitio de adsorción, (c) la superficie de adsorción es amorfa y presenta continuidad en los sitios de adsorción, (d) cada lugar puede acomodar más de una molécula, (e) la adsorción es disociativa y (f) la adsorción multicapa tiene lugar. A pesar de estos mecanismos propuestos, el modelo desarrollado por Langmuir se fundamenta en el caso (a) y se conoce como “Adsorción en una superficie homogénea y cada una reteniendo una única molécula adsorbida”, en el cual no se tienen en cuenta la porosidad ni la fisisorción. Este modelo fue indispensable para el desarrollo de otras isothermas más complejas como la teoría BET.

#### 3.3.1 Modelo empírico de Langmuir de dos parámetros

La relación empírica de Langmuir se escribe como:

$$n = n_L \frac{(bP)}{1 + (bP)} \quad (3.7)$$

Donde

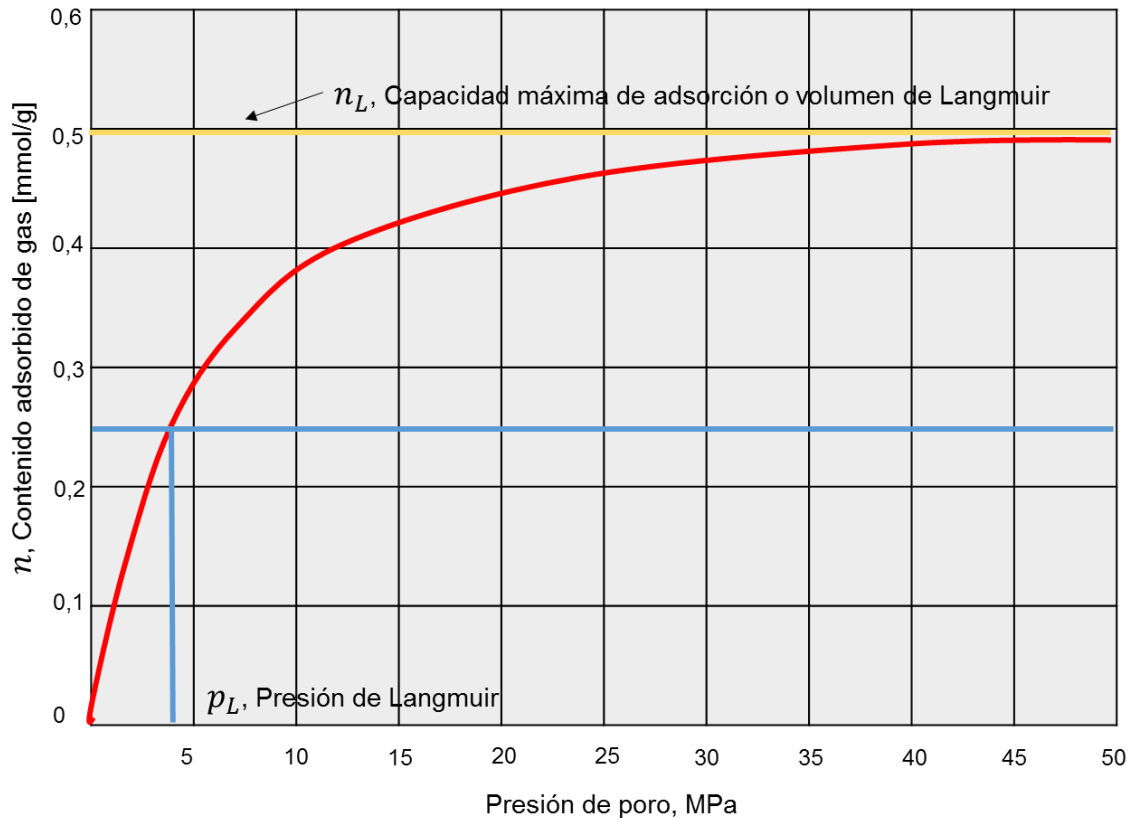
$n$  es la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente (Roca) [mmol/g],  $n_L$  representa la capacidad máxima de adsorción [mmol/g],  $b$  es la afinidad de adsorción (Constante empírica) y  $P$  la presión [MPa]. Además, un valor importante en la isoterma de Langmuir es la presión a la cual se ha adsorbido la mitad de la capacidad máxima de adsorción  $n_L$ , y se denomina la presión de Langmuir  $P_L$ .

---

<sup>52</sup> ROUQUEROL, F. et al. Op. cit., p.163.

La relación empírica de Langmuir de dos parámetros es comparable con una isoterma de fisorción tipo I, caracterizado principalmente por un plateau (estabilización) de larga duración con el aumento en la presión (**Figura 11**).

Figura 11. Isotherma de Langmuir



El modelo de Langmuir asume que existe un estado de equilibrio dinámico (A temperatura y presión constantes) entre las especies adsorbidas y no adsorbidas, y que la adsorción se restringe a una sola capa (Quimisorción). Además, se asume que la superficie adsorbente es homogénea energéticamente. El modelo de Langmuir es aplicado frecuentemente para la descripción de isothermas tipo I obtenidas de sólidos microporosos como el carbón activado<sup>53</sup>.

<sup>53</sup> CLARKSON, C. R.; et al. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. En: Carbon. 1997, vol. 35, no. 12, p. 1689-1705.

### 3.4 LANGMUIR DE 3 PARÁMETROS

Ecuación propuesta por Langmuir que utiliza tres parámetros para generar mayor exactitud en sus resultados. Dicha ecuación se presenta a continuación:

$$n_{ads}^{excess} = n_L \frac{p}{p + p_L} \left( 1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) = n_{ads}^{absolute} \left( 1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) \quad (3.8)$$

Donde:

$n_L$ : Capacidad máxima de adsorción o volumen de Langmuir [ $mmol/g$ ].

$p_L$ : Presión de Langmuir [ $MPa$ ].

$\rho_{ads}$ : Densidad de la fase adsorbida [ $g/cc$ ].

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

El término de la derecha, representa la relación entre la adsorción absoluta  $n_{ads}^{absolute}$  y la adsorción de exceso  $n_{ads}^{excess}$  como función de la razón entre las densidades de las fases total y adsorbida. Por otro lado, los parámetros  $n_L$ ,  $p_L$  y  $\rho_{ads}$  son ajustados a los datos experimentales de adsorción usando el procedimiento de los mínimos cuadrados<sup>54</sup>.

### 3.5 MODELO DE BI-LANGMUIR

Consiste en una extensión del modelo de Langmuir que usa 6 parámetros; desarrollada para tener en cuenta la heterogeneidad de los adsorbentes y ser aplicado a diferentes temperaturas.

Considere una superficie de adsorción con  $n$  tipos de sitios de adsorción. Y denotando  $N_i$  como la cantidad de gas adsorbida en el  $i$ -ésimo sitio con energía de adsorción  $E_i$  [ $Kcal/mol$ ]. La cantidad total de gas adsorbida,  $N_{ads}$ , es la sumatoria de todos los componentes<sup>55</sup>.

---

<sup>54</sup> GASPARIK, M., et al. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. En: Energy and Fuels American Chemical Society. July 5, 2012, vol.26, p. 4997.

<sup>55</sup> LU, Xiao-Chun, et al. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shales. En: SPE Formation Evaluation (June, 1995, Texas). Society of Petroleum Engineers. 1995. SPE 26632, p. 110.

$$N_{ads} = \sum_{i=1}^n N_i \quad (3.9)$$

Posteriormente, luego de arreglos matemáticos, la ecuación de Bi-Langmuir se presenta como:

$$\frac{N_{ads}}{N_L} = f_1 \frac{k_1(T)p}{1 + k_1(T)p} + (1 - f_1) \frac{k_2(T)p}{1 + k_2(T)p} \quad (3.10)$$

Donde:

$N_L$  es la cantidad total adsorbida para cubrir una monocapa completamente.

$f_1$  es la relación entre la cantidad de adsorción del  $i$ -ésimo sitio a cobertura de monocapa ( $N_{Li}$ ) a la cantidad total adsorbida a cobertura de la monocapa ( $N_L$ ).

$k$  es una constante de equilibrio de adsorción [ $\text{psi}^{-1}$ ]

$T$  = Temperatura [ $^{\circ}\text{F}$ ]

En la ecuación anterior, un término tiene en cuenta la contribución de los minerales de arcilla y el otro la contribución del kerógeno.

Si se cuida rigurosamente cada procedimiento durante el experimento tales como medición de los volúmenes de celda, control de temperatura y demás; se espera que la precisión de los datos de la isoterma se encuentre dentro de  $\pm 4\%$  de los valores medidos.

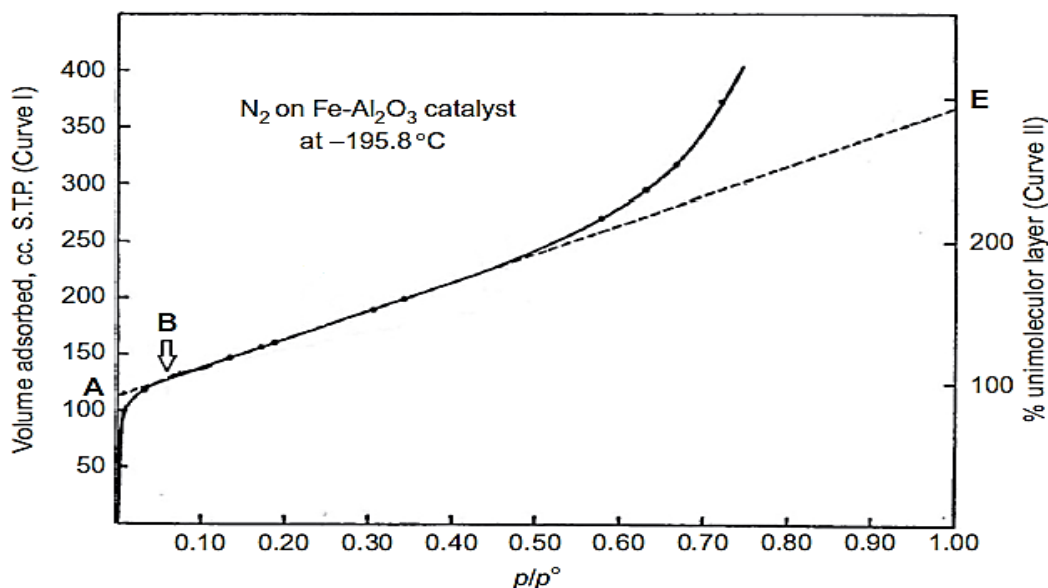
### 3.6 ADSORCIÓN EN MULTICAPAS

A medida que la presión del sistema se incrementa, la adsorción física de un vapor deja de estar restringida a una cobertura superficial en monocapa, por lo tanto se usan enfoques multicapas. Emmett and Brunauer (1937)<sup>56</sup> concluyeron empíricamente que el inicio de una segunda sección semi-lineal de una isoterma tipo II (punto B en la **figura 12**) es el punto con mayor probabilidad de corresponder al completamiento de la monocapa.

---

<sup>56</sup> EMMETT, P. H., BRUNAUER, S. The Use of Low Temperature Van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. En: Journal of the American Chemical Society. August, 1937. p. 1553-1564.

Figura 12. Inicio de la multicapa en una isoterma de adsorción tipo II



Modificado de Rouquerol, et al 2014, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principios, Metodología y Aplicaciones. Second Edition, 2014, p.167.

### 3.6.1 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Brunauer et al. (1938)<sup>57</sup> ampliaron la teoría de Langmuir a adsorción en multicapas y obtuvieron una ecuación de isoterma denominada BET; la cual tiene un carácter tipo II. De acuerdo con el modelo BET, cada capa de moléculas adsorbida puede funcionar como sitio de adsorción para otra capa. Las fracciones de las superficies ( $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ ) son cubiertas por 0, 1, 2, ...,  $i$  capas de moléculas adsorbidas, es decir,  $\theta_0$  representa la fracción de superficie en contacto directo con la fase gaseosa y  $\theta_i$  tendrá  $i$  capas o superficies por encima de ella. Además, las capas de adsorción no tienen espesores uniformes, por el contrario se presentan aglomeraciones de moléculas al azar<sup>58</sup>.

La ecuación BET se muestra a continuación:

$$\frac{n}{n_L} = \frac{C \left( \frac{p}{p^\circ} \right)}{\left( 1 - \frac{p}{p^\circ} \right) \left( 1 - \frac{p}{p^\circ} + C \left( \frac{p}{p^\circ} \right) \right)} \quad (3.11)$$

<sup>57</sup> BRUNAUER, Stephen, EMMETT, P.H., TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: Journal of the American Chemical Society. February 1938. Volume 60, Issue 2, p. 306-388.

<sup>58</sup> ROUQUEROL, F. et al. Op. cit., p.166-172.

Cuando  $n/n_L$  se grafica contra  $p/p^\circ$  con C constante, la ecuación tiene la forma de una isoterma tipo II, siempre que  $C > 2$ . Cuando  $C < 2$ , la curva generada no tiene punto de inflexión y tiene una forma de isoterma tipo III.

La ecuación de BET también puede ser reescrita en su forma lineal, la cual es más usual y puede ser graficada en la forma  $\frac{p}{n(p^\circ - p)}$  vs  $\frac{p}{p^\circ}$ :

$$\frac{p}{n(p^\circ - p)} = \frac{1}{n_L C} + \frac{C - 1}{n_L C} * \frac{p}{p^\circ} \quad (3.12)$$

La constante C, está definida por la ecuación:

$$C = \frac{a_1}{b_1} g \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (3.13)$$

Donde:

$a_1$  y  $b_1$  Son las constantes de adsorción y desorción de la capa 1.

$E_1$  es una cantidad positiva y definida como (citado por Rouquerol, et al 2014 de Brunauer (1945)) “el calor promedio de adsorción en la parte *menos activa* de la superficie de adsorción”<sup>59</sup>.

$E_1 - E_L$ : Es la energía molar neta de adsorción.

R es la constante de los gases y T la temperatura.

### 3.6.2 Modelo de Dubinin-Radushkevich

Dubinin y sus colaboradores evidenciaron que el mecanismo de fisisorción en poros muy estrechos produce el llenado de los mismos a presiones relativamente bajas; introduciendo así el concepto de “llenado de microporos”. Su enfoque se basó en la teoría de potencial propuesta anteriormente por Polanyi, en la cual los datos de la isoterma de fisisorción fueron expresados en la forma de una “curva característica” invariante de temperatura. El parámetro esencial es la cantidad E, definida por la expresión:

$$E = R * T * \ln\left(\frac{p^\circ}{p}\right) \quad (3.14)$$

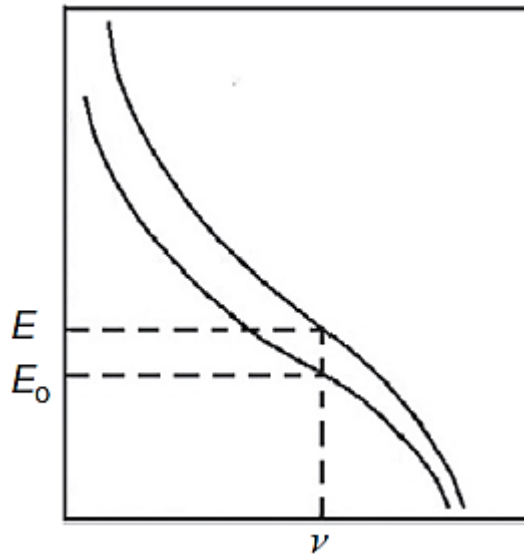
---

<sup>59</sup> ROUQUEROL, F. et al. Op. cit., p.170.

Donde  $E$  fue originalmente llamada como el potencial de adsorción (Brunauer, 1945, citado por Rouquerol et al, 2014); sin embargo según Rouquerol et al 2014,  $E$  debería ser referida más estrictamente como una diferencia en potencial químico<sup>60</sup>.

Dubinin sugirió que  $E$  es función del volumen de líquido adsorbido, asumiendo que el adsorbato tiene la densidad de la fase líquida a la temperatura de operación y que puede determinarse por medio de una gráfica para los diferentes tipos de gas tal como se ilustra en la **figura 13**.

*Figura 13. Esquema de curvas características para dos vapores*



Fuente: Rouquerol, et al 2014, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principios, Metodología y Aplicaciones. Second Edition, 2014, p.175.

Por otro lado, si dos vapores llenan el mismo volumen poroso disponible, se asume que la relación de sus potenciales de adsorción,  $\beta = E/E_0$ , es constante a lo largo de todo el adsorbente. Dicho factor  $\beta$  se denomina “coeficiente de afinidad”, y  $E_0$  tomado como valor de referencia, como se indica en las 2 curvas características hipotéticas (**figura 13**)<sup>61</sup>.

En 1947, Dubinin y Radushkevich propusieron una ecuación para la curva característica en términos del llenado fraccional,  $v/v_p$ , del volumen poroso,  $v_p$ . La

<sup>60</sup> Ibid., p.174.

<sup>61</sup> Ibid., p.175.

base de dicho enfoque fue la suposición de que la distribución de tamaños microporosos es Gaussiana. Obteniendo la ecuación:

$$\frac{v}{v_0} = \exp \left[ -\frac{\left( RT \ln \left( \frac{p^\circ}{p} \right) \right)^2}{(\beta E_0)^2} \right] \quad (3.15)$$

Donde  $E_0$ : Se denomina la “energía característica”.

El parámetro B es una constante estructural definida por:

$$B = 2.303 \left( \frac{R}{E_0} \right) \quad (3.16)$$

Finalmente, reorganizando la ecuación, se obtuvo la forma más común de la correlación de DR.:

$$\log_{10} \left( \frac{v}{v_0} \right) = -D \log_{10}^2 \left( \frac{p^\circ}{p} \right) \quad (3.17)$$

En dónde D está dado por la ecuación:

$$D = 0,434B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \quad (3.18)$$

De acuerdo a la ecuación de D-R se debería obtener una relación lineal entre  $\log_{10}(n)$  y  $\log_{10}^2(p^\circ/p)$ . De hecho, una cantidad de carbones microporosos exhiben un comportamiento lineal en las gráficas de DR en un amplio rango de  $p/p^\circ$ , en muchos otros casos, dicha región lineal es más reducida. Por otro lado, las gráficas de DR obtenidas con zeolitas son generalmente no-lineales a lo largo de casi toda la isoterma (Dubinin, 1975)<sup>62</sup>.

### 3.6.3 Ecuación de Dubinin-Astakhov (DA)

Dubinin y Astakhov (1970) propusieron una forma más generalizada de la ecuación de D-R, que corrige ciertas deficiencias teniendo en cuenta un factor

---

<sup>62</sup> DUBININ, M. M., Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. Institute of Physical Chemistry, Volume 9, Moscow, 1975.

empírico entero  $m$ , el cual relaciona la distribución de tamaños de poros y varía entre 2 - 6 según Rouquerol, et al (2014)<sup>63</sup> y entre 1 – 4 según CLARKSON, et al. (1997)<sup>64</sup>. Esta ecuación ha sido aplicada a una gran variedad de sistemas de adsorción, incluyendo carbón activado.

$$n = n_L \exp \left[ -D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^m \right] \quad (3.19)$$

### 3.7 ECUACIONES DE ISOTERMAS EMPÍRICAS

#### 3.7.1 Ecuación de Freundlich

Este modelo se fundamenta en la sorción multicapa en una superficie heterogénea con energía uniforme<sup>65</sup>. Se considera la primera y mejor conocida ecuación de una isoterma empírica, y está dada por:

$$n = (kp)^{1/m} \quad (3.20)$$

Donde  $k$  es la constante de Freundlich y  $m$  es la intensidad de adsorción ( $m > 1$ ).

La constante  $k$  es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción, mientras que  $1/m$  es función de la fuerza del proceso de adsorción. Si  $1/m$  está por debajo de uno, indica un proceso de adsorción normal. Las constantes  $k$  y  $m$  cambian con un incremento en la temperatura para reflejar que la cantidad adsorbida aumenta de una forma más lenta y se requieren presiones más altas para saturar la superficie de adsorción<sup>66</sup>.

Las isotermas desarrolladas con carbones activados obedecen la ecuación de Freundlich en un rango medio de presiones; sin embargo el modelo falla a altas

---

<sup>63</sup> ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLWELLYN, P. and MAURIN, G.; Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. p. 176.

<sup>64</sup> CLARKSON, C. R.; BUSTING, R. M. and LEVY, J. H. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. En: Carbon. 1997, vol. 35, no. 12, p. 1689-1705.

<sup>65</sup> AKHTAR, Arshia; KHAN, Md. Dilwar Alam and NABI, S.A. Ion Exchange Kinetics and Equilibrium Studies of Metal Ions onto a Hybrid Cation Exchanger: Polyaniline–Sn (Iv) Tungstophosphate. En: International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. January, 2015. vol. 4, no. 1, p. 93.

<sup>66</sup> Ibid., p. 93.

presiones y bajas temperaturas debido a que la isoterma no propone un valor límite de  $n$  cuando la presión tiende a infinito<sup>67</sup>.

### 3.7.2 Ecuación de Sips (Langmuir-Freundlich)

Según LOGANATHAN, et al. (2015)<sup>68</sup> el modelo de Sips describe fuertemente la heterogeneidad de la superficie de adsorción (Es el caso de la matriz de la roca shale) y su ecuación es:

$$n = n_L \frac{(bP)^{1/m}}{1 + (bP)^{1/m}} \quad (3.21)$$

Donde  $m$  cuantifica la heterogeneidad de la superficie de adsorción,  $n_L$  representa la capacidad máxima de adsorción [mmol/g],  $b$  es la afinidad de adsorción,  $n$  es la cantidad de sustancia adsorbida [mmol/g] y  $P$  la presión [MPa].

Esta ecuación alcanza un mejor ajuste a altas presiones ya que combina las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, y ha sido aplicada como una “isoterma de Freundlich generalizada” para la ocupación multisitio por largas cadenas de hidrocarburos<sup>69</sup>.

### 3.7.3 Ecuación de Toth

La isoterma empírica propuesta por Toth en (1971) fue diseñada para tener en cuenta los efectos de la heterogeneidad, medida por medio de sus constantes.

$$\frac{n}{n_L} = \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}} \quad (3.22)$$

Los parámetros  $n_L$ : máxima cantidad adsorbida de Langmuir,  $b$  y  $m$  son constantes ajustables que permiten obtener resultados coherentes mediante el

---

<sup>67</sup> ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLWELLYN, P. and MAURIN, G.; Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. p. 181.

<sup>68</sup> LOGANATHAN, Sravanthi, TIKMANI, mayor, GHOSHAL, Alope Kumar. Pore-expanded MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption: Experimental and isotherm modeling studies. En: Chemical Engineering Journal. June, 2015, no. 280, p. 9-17.

<sup>69</sup> SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. En: The Journal of Chemical Physics, Volume 16, Issue 5, 1948, p.490-495.

uso de valores adecuados para cada parámetro, aun cuando la presión tiende a valores extremos tales como *cero* y  $\infty$ . Para el primer caso ( $p \rightarrow 0$ ), la ecuación se reduce a la ley de Henry, y para el segundo caso ( $p \rightarrow \infty$ ), calcula un valor límite confiable<sup>70</sup>.

De acuerdo a LOGANATHAN, Sravanthi et al 2015<sup>71</sup>, la isoterma de Toth describe adecuadamente los datos de adsorción a lo largo del rango amplio de presión y temperatura, y además tienen en cuenta la heterogeneidad en las superficies de adsorción.

#### 3.7.4 Ecuación multisitios de Langmuir

Entre los modelos existentes de adsorción, el modelo de Langmuir es el más simple porque describe la adsorción en una superficie homogénea. Sin embargo, debido a la naturaleza no homogénea de las superficies adsorbentes, el modelo de Langmuir pierde validez<sup>72</sup>. Debido a esto, se hace necesario el uso de modelos que describan la heterogeneidad de la superficie de adsorción como lo hace el modelo multisitios de Langmuir dado por:

$$n \equiv \sum_{j=1}^N n_{Lj} \frac{b_j P}{1 + b_j P} \quad (3.23)$$

Donde,  $n_{Lj}$  y  $b_j$  representan la capacidad de saturación y la constante de afinidad del sitio  $j$  de adsorción.

#### 3.7.5 Ecuación de Jensen-Seaton

Esta formulación tiene en cuenta el efecto de la compresibilidad de la sustancia adsorbida a presiones altas (> 1450 psi). De este modo, la isoterma no alcanza una estabilización (Plateau) a medida que aumenta la presión del sistema de adsorción, sino que incrementa de forma asintótica reflejando el efecto de la compresibilidad ( $k$ ) de la sustancia adsorbida. Además, a bajas presiones, la ecuación semi-empírica de Jensen-Seaton también muestra un comportamiento asintótico, ya que tiene en cuenta el requerimiento de la ley de Henry. Su ecuación es:

<sup>70</sup> ROUQUEROL, F. et al. Op. cit., p.181.

<sup>71</sup> LOGANATHAN, Sravanthi, et al. Op. cit., p.11.

<sup>72</sup> Ibid., p. 11

$$n^a = Kp \left[ 1 + \left( \frac{Kp}{a(1 + fp)} \right)^c \right]^{-1/c} \quad (3.24)$$

Donde  $K$  es la constante de la ley de Henry y  $c$  es una constante empírica positiva. Si la compresibilidad del adsorbato  $f = 0$ , la ecuación toma la forma de la ecuación de Toth y si, en adición,  $c = 1$ , se convierte en la ecuación empírica de Langmuir.

La formulación de Jensen-Seaton (1996), provee una buena correlación en sistemas adsorbentes microporosos a alta presión<sup>73</sup>.

### 3.7.6 Ecuación de Temkin

El modelo de Temkin considera las interacciones de la sustancia adsorbida con la superficie de adsorción, y sugiere que debido a esas interacciones el calor de todas las moléculas en la capa de adsorción debería disminuir linealmente con la cobertura<sup>74</sup>. La isoterma de Temkin se expresa en la forma siguiente:

$$n = \frac{RT}{b} (\ln A_T P) \quad (3.25)$$

Donde  $b$  es la constante de la isoterma de Temkin y  $A_T$  es la constante de unión de equilibrio.

Si:

$$C = \frac{RT}{b} \quad (3.26)$$

Entonces la ecuación de Temkin toma la forma:

$$n = C * \ln(A_T P) \quad (3.27)$$

---

<sup>73</sup> ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLWELLYN, P. and MAURIN, G.; Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. p. 182.

<sup>74</sup> SUBRAMANYAM, B. and ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. En: International Journal of Environmental Research. 2011, vol. 6, no. 1, p 265-276.

### 3.7.7 Ecuación de Fritz-Schlunder de cuatro parámetros

El modelo de Fritz-Schlunder (1974) de cuatro parámetros es el siguiente:

$$n = \frac{AP^\alpha}{1 + BP^\beta} \quad (3.28)$$

Donde  $A$  y  $B$  son los parámetros de F-S cuyas unidades son volumen de gas sobre masa de adsorbente, y  $\alpha$  y  $\beta$  son los exponentes de la ecuación de F-S y se encuentran en el rango de cero a uno<sup>75</sup>.

### 3.7.8 Ecuación de Fritz-Schlunder de cinco parámetros

Fritz y Schlunder proponen un modelo de cinco parámetros dado por:

$$n = \frac{q_{mFSS}K_1P^{m_1}}{1 + K_2P^{m_2}} \quad (3.29)$$

Donde  $q_{mFSS}$  es la capacidad máxima de adsorción de F-S, y  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $m_1$  y  $m_2$  son los parámetros de Fritz-Schlunder<sup>76</sup>.

## 3.8 APLICACIÓN

En esta sección se usaron algunos de los modelos presentados a lo largo del capítulo tres, para el cálculo de la capacidad de adsorción de gas en una muestra de shale de la formación Posidonia ubicada en Los Países Bajos a una profundidad de 2491m (8173ft), correspondiente a la era Mesozoica, con una composición en (% $^W/W$ ) dada por: 9% contenido de cuarzo y feldespatos, 34% filosilicatos, 49% carbonatos y un %TOC reportado de 7,91. La muestra fue sometida a pruebas de adsorción de metano por Gasparik et al. (2012); además los resultados reportados se convirtieron a las unidades inglesas y se presentan a continuación en la **tabla 8**.

---

<sup>75</sup> HAMD AOUI, et al. Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part II. Models with More Than Two Parameters. En: Journal of Hazardous Materials. 2007, vol. 147, no. 1-2, p. 403.

<sup>76</sup> Ibid., p. 403.

Tabla 8. Datos reportados por Gasparik et al. De la formación Posidonea

Densidad [lb/pc]	Presión [Psi]	Vads[SCF/ton]
0,0000	0,0000	0,0000
0,2691	108,7785	12,6020
0,5775	230,6104	23,2010
0,8802	349,5416	32,0474
1,1786	464,1216	38,8909
1,4702	574,3505	44,3991
1,8441	715,0373	51,4094
2,2081	849,9227	56,6672
2,5602	977,5561	61,5912
2,9017	1100,8384	65,4302
3,2306	1218,3192	68,9354
3,6989	1383,6625	72,7744
4,1446	1541,7539	76,1127
4,5685	1691,1431	78,5329
4,9699	1831,8299	80,5359
5,3501	1966,7153	82,1216
5,9051	2165,4173	83,8742
6,4045	2345,2645	85,4599
6,8502	2509,1574	86,2110
7,2429	2657,0962	87,2959
7,5869	2789,0807	87,4628
7,9215	2919,6149	87,3794
8,1912	3026,9431	87,4628
8,4091	3115,4162	87,7966
8,5857	3187,9352	88,1305
8,7287	3247,4008	88,0470
8,8361	3293,8130	87,9636
8,9303	3332,9732	88,5478
9,0071	3366,3320	88,2974
9,0689	3392,4388	88,4643
9,1195	3414,1945	88,3808
9,1594	3431,5991	88,5478

Datos tomados de GASPARIK, M., et al. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from the Netherlands: Supporting Information. *En: Energy and Fuels* American Chemical Society. July 5, 2012, vol. 26, p. 4995-5004.

La prueba se realizó con una muestra pulverizada, la cual se sometió a un proceso de secado a 105°C (680,67 R) al vacío durante la noche. Posteriormente hubo un proceso de secado adicional que se llevó a cabo en la celda de adsorción a las mismas condiciones descritas anteriormente con una duración superior a cuatro horas. Esta segunda etapa de secado es necesaria debido a la posibilidad de que la muestra adquiriera humedad del aire durante su reubicación dentro de la celda de medición. Las condiciones finales para la prueba de adsorción de metano fueron 65°C (608,67 R) y presiones manométricas de hasta 25 MPa (3625,94 Psi), según como se indica en el artículo de GASPARIK, et al. (2012)<sup>77</sup>.

A continuación se presentan las isothermas generadas mediante el uso del software Excel con su herramienta Solver, el cual minimiza la función error variando los parámetros ajustables en cada modelo (**Figuras 14-23**), y un posterior análisis de resultados.

Las diferentes isothermas obtenidas fueron analizadas por un ajuste no lineal. El criterio de selección del mejor modelo esencialmente se basó en el error porcentual promedio (APE por sus siglas en inglés) dado por<sup>78</sup>:

$$APE (\%) = \frac{\sum_{i=1}^N |((n)_{medido} - (n)_{modelo}) / (n)_{medido}|}{N} * 100$$

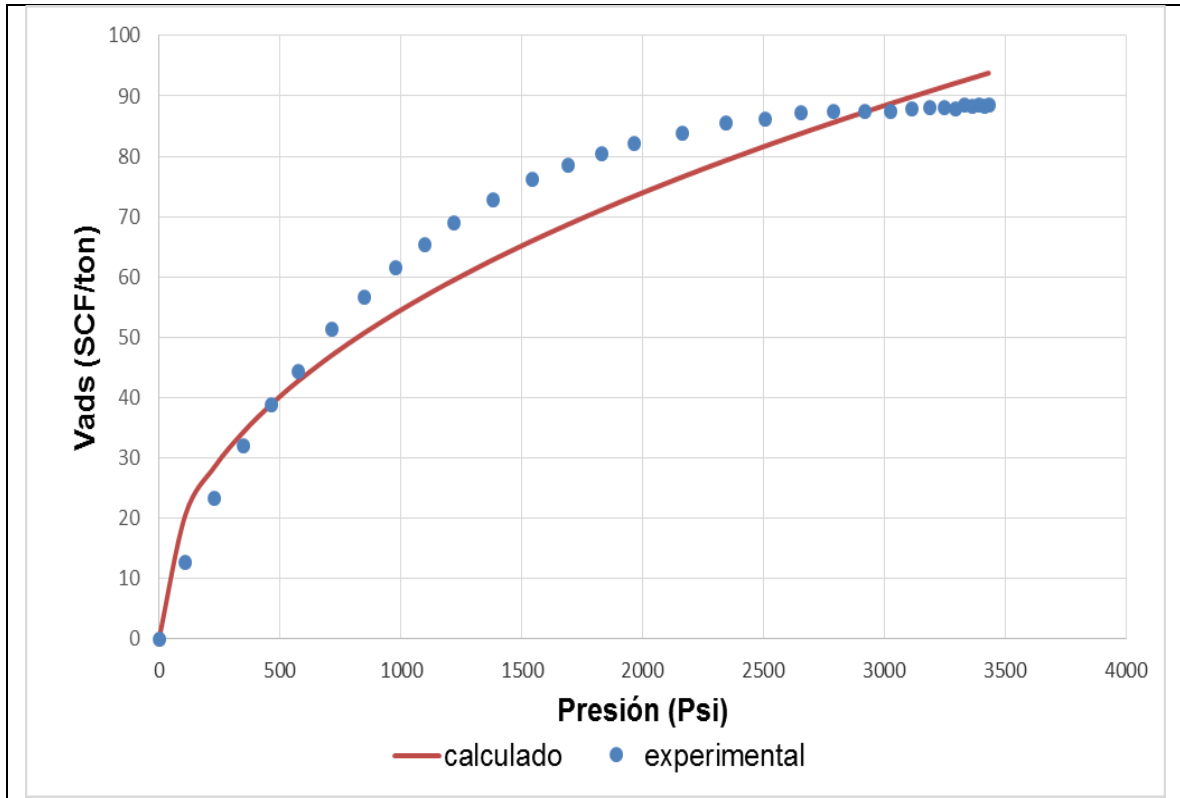
Donde N es el número de datos experimentales.

---

<sup>77</sup> Ibid., p. 4997.

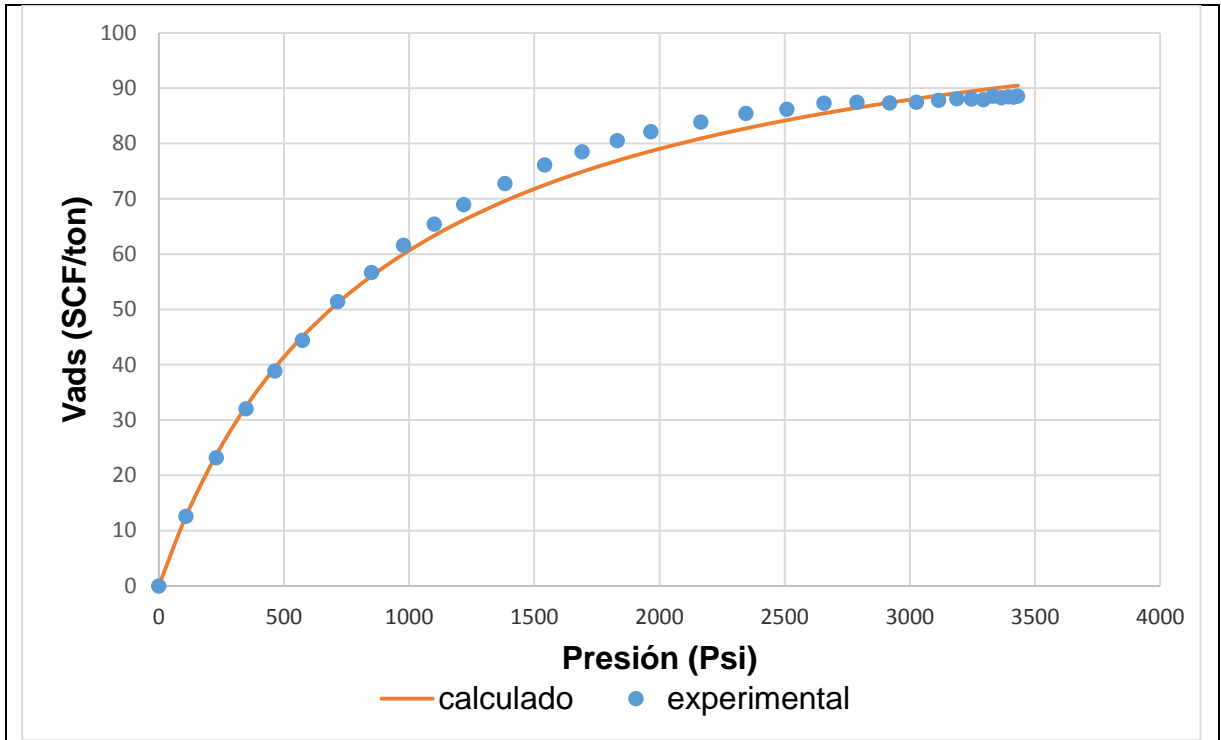
<sup>78</sup> HAMDAOUI, et al. Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part II. Models with More Than Two Parameters. En: Journal of Hazardous Materials. 2007, vol. 147, no. 1-2, p. 405.

Figura 14. Parametrización modelo de Freundlich



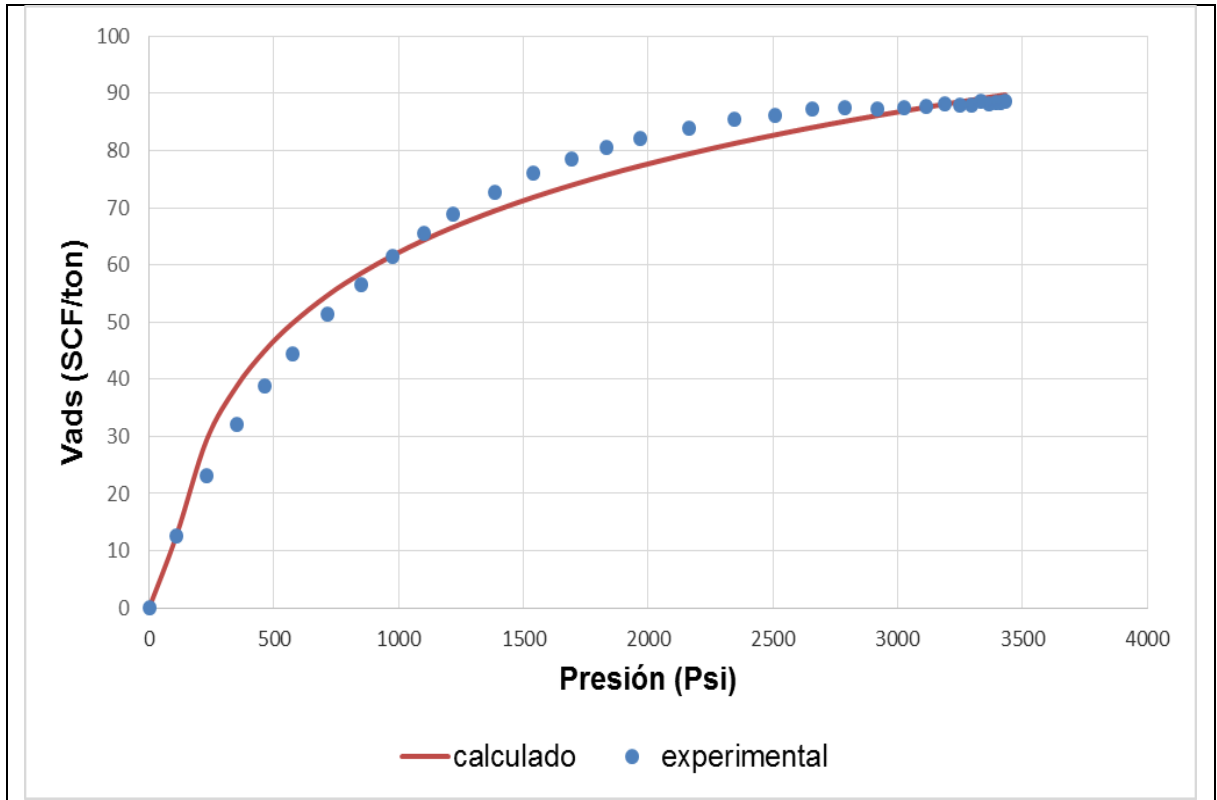
Modelo de Freundlich		% Error
$n = (kp)^{1/m}$		9,25454994
$k$	8,81820264	
$m$	2,27190914	

Figura 15. Parametrización modelo de Langmuir dos parámetros



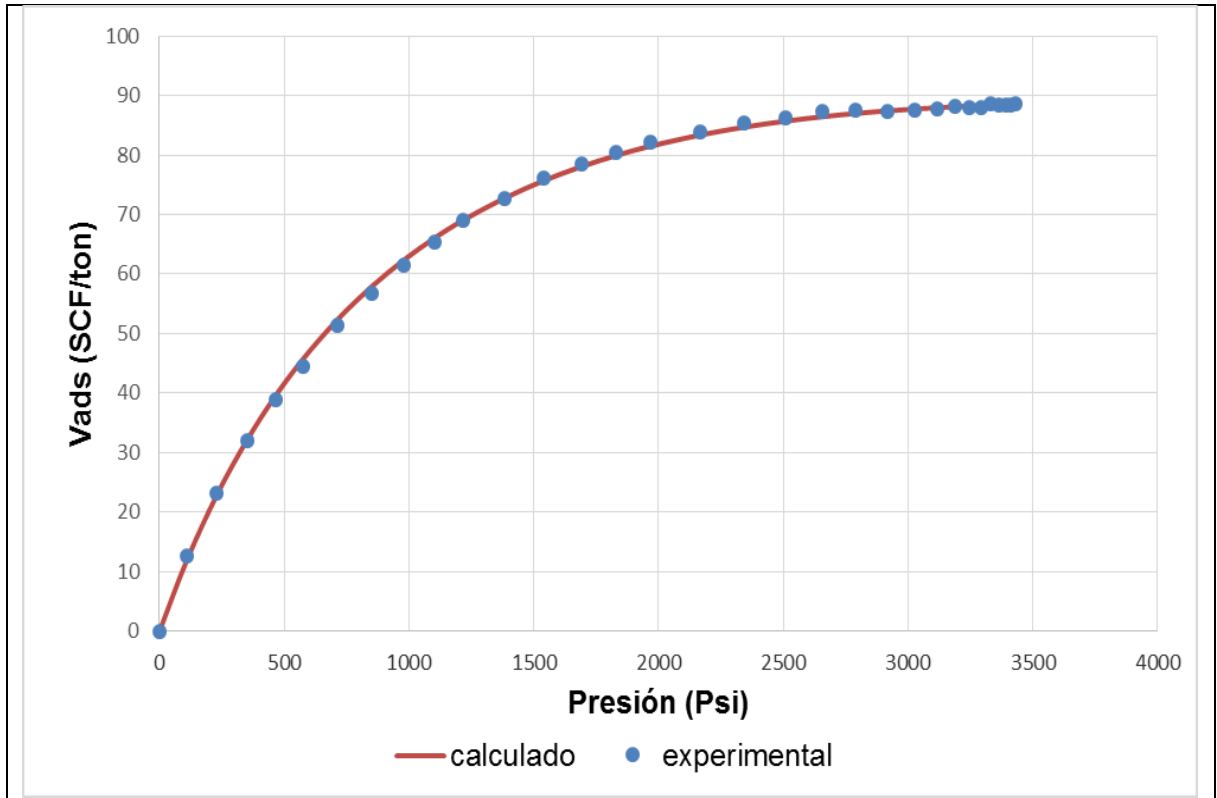
Modelo de Langmuir 2 parámetros		% Error
$n = n_L \frac{(bP)}{1 + (bP)}$		<p>2,24370485</p>
$n_L$	113,42587789	
$b$	0,00114903	

Figura 16. Parametrización modelo de Temkin



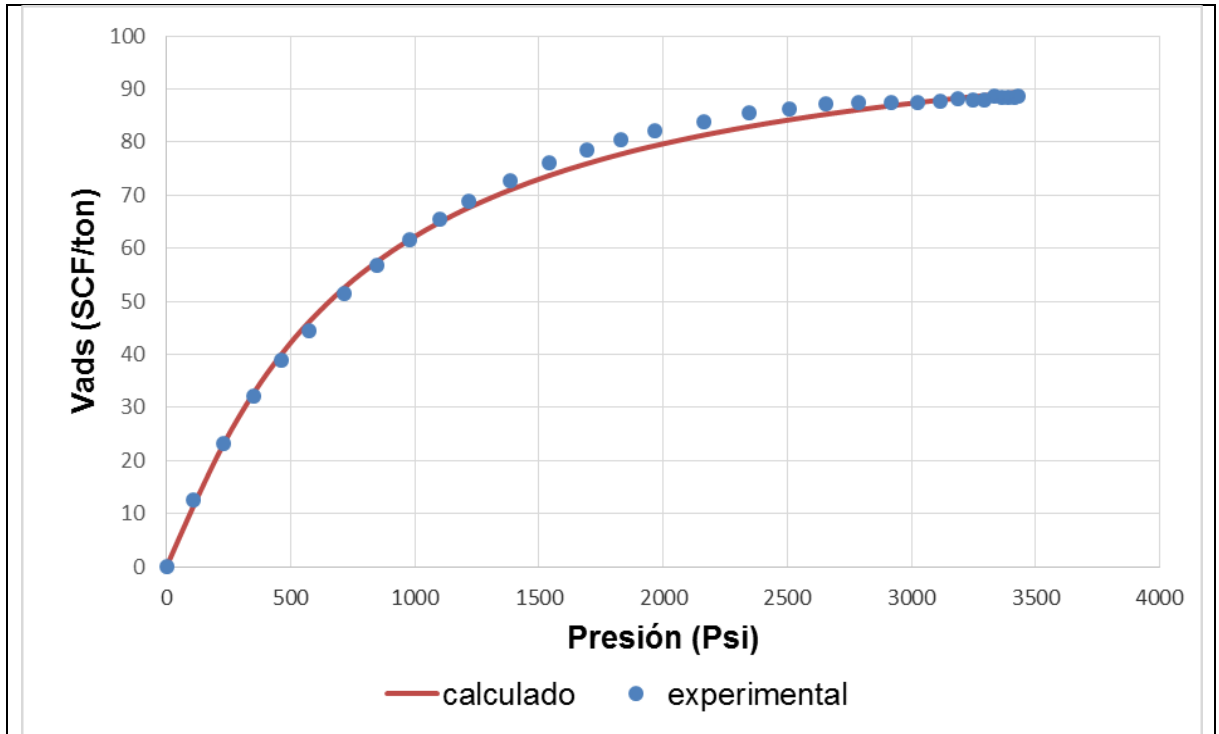
Modelo de Temkin		% Error
$n = C * \ln(A_T P)$		4,78292623
$C$	22,36016992	
$A_T$	0,01615179	

Figura 17. Parametrización modelo de Langmuir tres parámetros



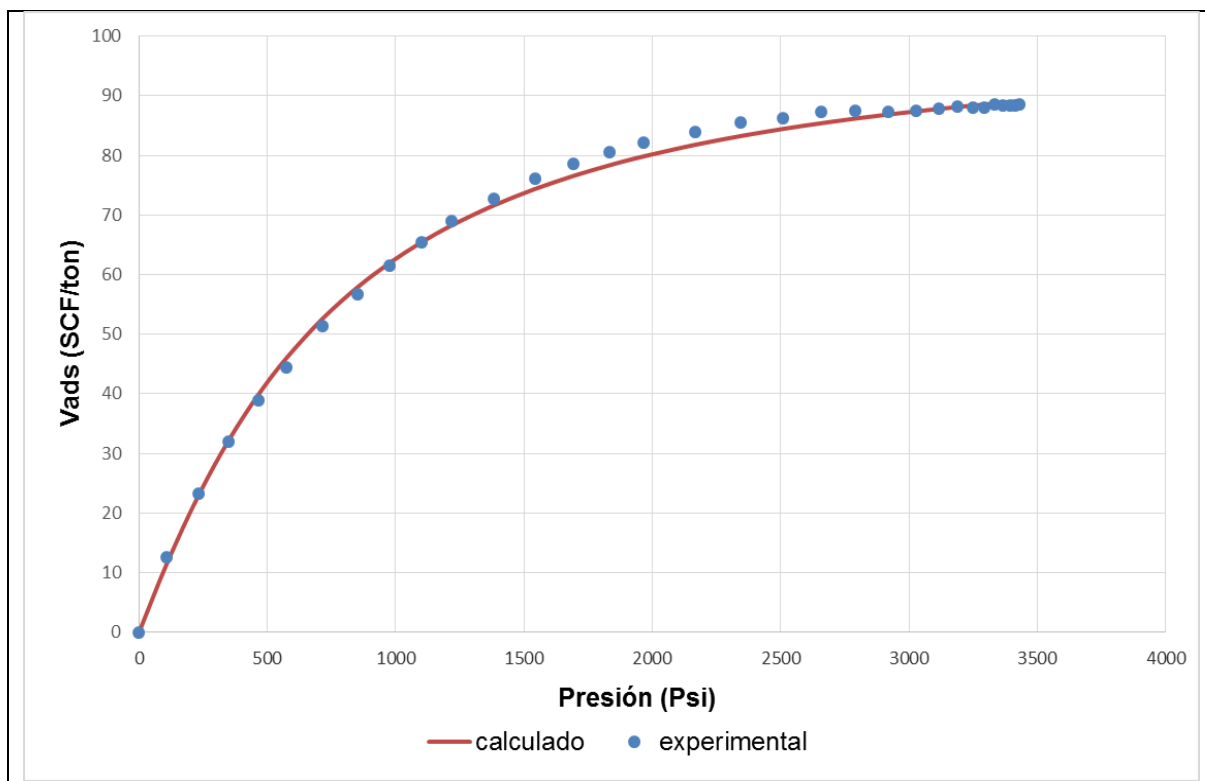
Modelo de Langmuir 3 parámetros		% Error
$n = n_L \frac{p}{p + p_L} \left( 1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right)$		<p>0,83292267</p>
$n_L$	153,48910253	
$p_L$	1291,58306774	
$\rho_{ads}$	44,41388703	

Figura 18. Parametrización modelo de Sips (Freundlich-Langmuir)



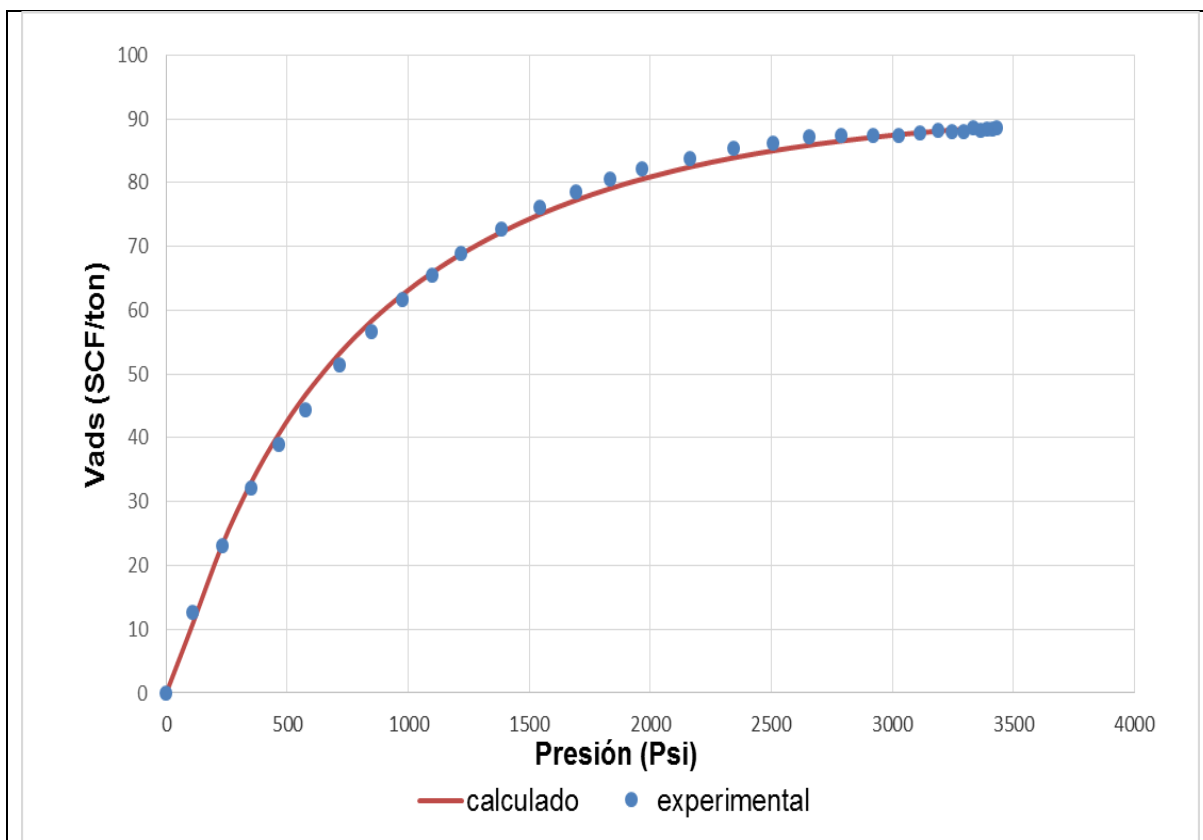
Modelo de Sips		% Error
$n = n_L \frac{(bP)^{1/m}}{1 + (bP)^{1/m}}$		1,90557401
$n_L$	104,88970286	
$b$	0,00140301	
$m$	0,89647307	

Figura 19. Parametrización modelo de Toth



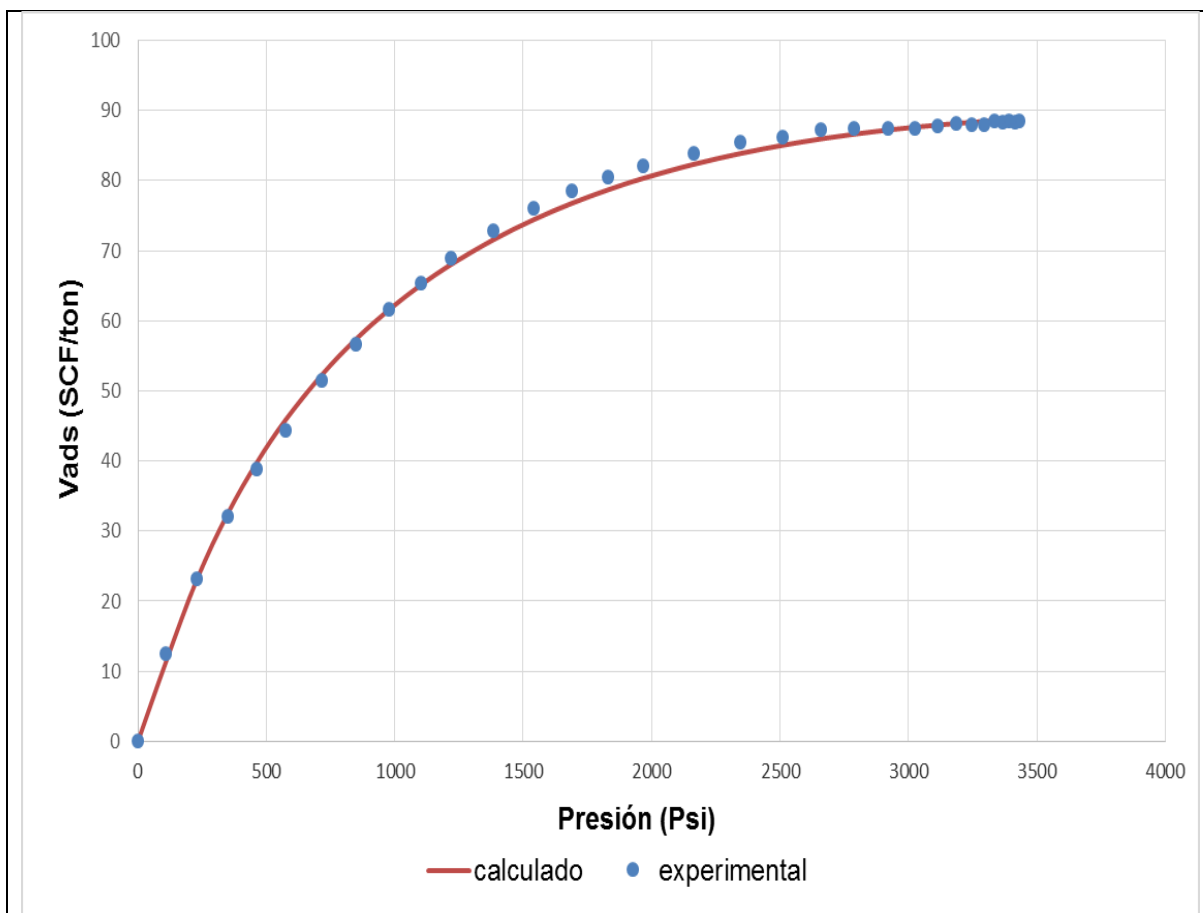
Modelo de Toth		% Error
$n = n_L \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}}$		<p>1,59419152</p>
$n_L$	99,91005016	
$b$	0,00110879	
$m$	1,34289336	

Figura 20. Parametrización modelo de Dubinin-Radushkevich



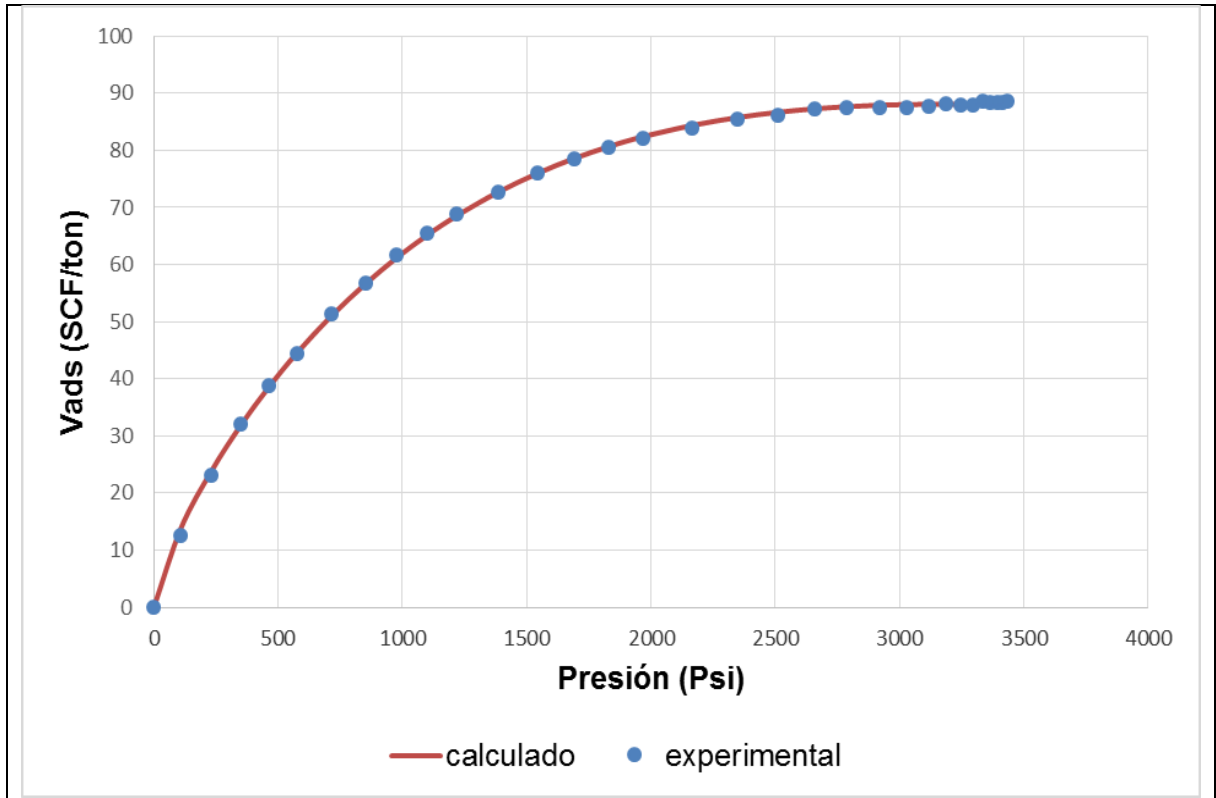
Modelo de Dubinin-Radushkevich		% Error
$\log_{10} \left( \frac{v}{v_0} \right) = -D \log_{10}^2 \left( \frac{p^\circ}{p} \right)$		<p>1,71019618</p>
$v_0$	89,92942633	
$D$	0,15095907	
$p^\circ$	4612,51638551	

Figura 21. Parametrización modelo de Dubinin- Astakhov



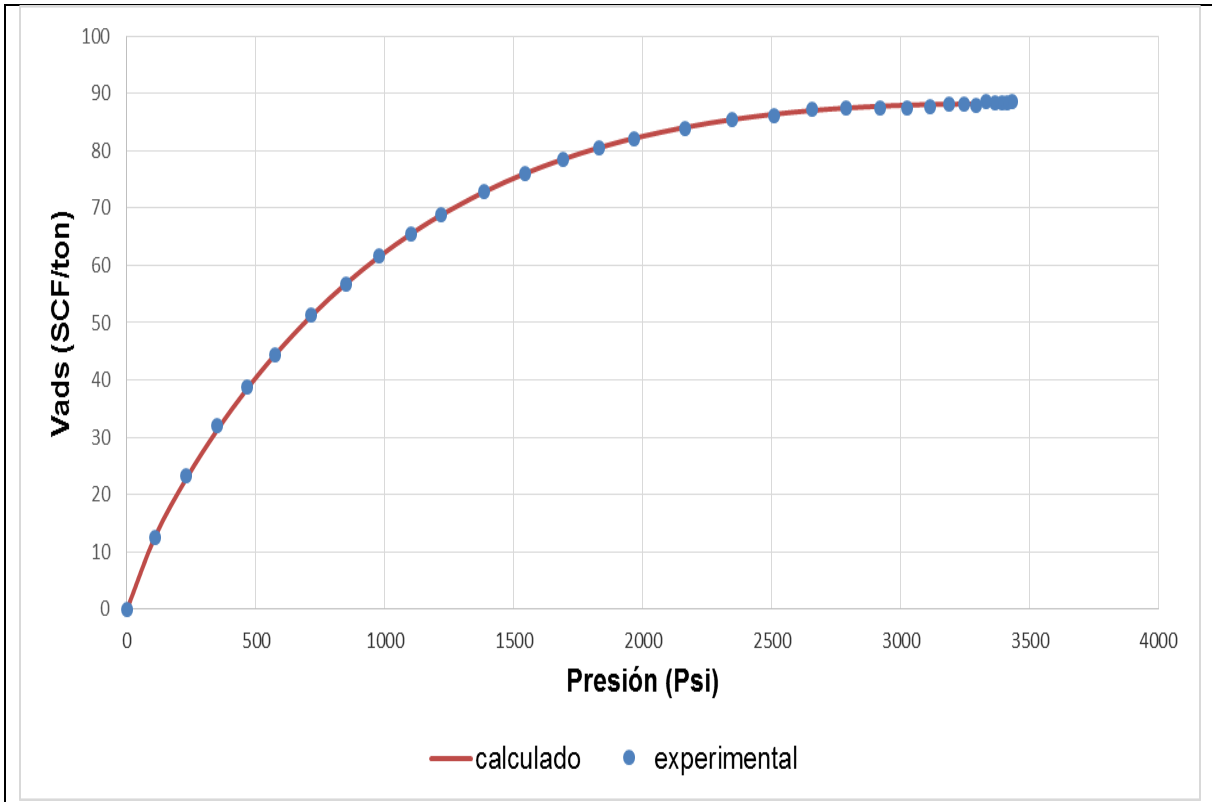
Modelo de Dubinin - Astakhov		% Error
$n = n_L \exp \left[ -D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^m \right]$		1,38620754
$n_L$	89,34050112	
$D$	0,19893558	
$m$	1,82510235	
$P_0$	3999,99455626	

Figura 22. Parametrización modelo de Fritz-Schlunder de cuatro parámetros



Modelo de Fritz-Schlunder		% Error
$n = \frac{AP^\alpha}{1 + BP^\beta}$		<b>0,75735130</b>
<i>A</i>	0,44906948	
<i>B</i>	0,00000244	
$\alpha$	0,73217294	
$\beta$	1,58538099	

Figura 23. Parametrización modelo de Fritz-Schlunder de cinco parámetros



Modelo de Fritz-Schlunder		% Error
$n = \frac{q_{mFSS}K_1P^{m_1}}{1 + K_2P^{m_2}}$		<p>0,37032617</p>
$q_{mFSS}$	96,84090865	
$K_1$	0,00300212	
$m_1$	0,80759534	
$K_2$	0,00001264	
$m_2$	1,42349896	

### 3.8.1 Resultados

En la **tabla 9** se resumen los errores obtenidos con los diferentes modelos para el cálculo de la isoterma de adsorción de gas, en donde se puede observar que los modelos con mayor cantidad de parámetros, generalmente presentan mayor exactitud. Aunque la ecuación que mejor se ajustó a los resultados experimentales fue la de Fritz-Schlunder de cinco parámetros, existen otros modelos de mayor simplicidad matemática tales como Langmuir dos y tres parámetros que arrojan

buenos resultados. Es por esto que aun en la actualidad son algunas de las ecuaciones más usadas en la industria.

*Tabla 9. Resultados isotermas de adsorción de Metano*

<b>Modelo</b>	<b>APE (%)</b>
Freundlich	9,25454994
Temkin	4,78292623
Langmuir (2 parámetros)	2,24370485
Sips	1,90557401
Dubinin-Radushkevich	1,71019618
Toth	1,59419152
Dubinin - Astakhov	1,38620754
Langmuir (3 parámetros)	0,83292267
Fritz-Schlunder (4 parámetros)	0,75735130
Fritz-Schlunder (5 parámetros)	0,37032617

El modelo de Freundlich fue el que presentó el mayor porcentaje de error, debido a que es una ecuación netamente empírica y careciente de fundamentos físicos; por lo tanto se recomienda usar modelos que tengan bases teóricas.

La ecuación de Dubinin-Astakhov tiene un mejor comportamiento que su predecesora Dubinin-Radushkevich debido a la flexibilidad que presenta el exponente  $m$  (El cual tiene en cuenta la distribución del tamaño de poro en el sólido de adsorción) de tomar un valor entre uno y seis para obtener el mejor ajuste posible.

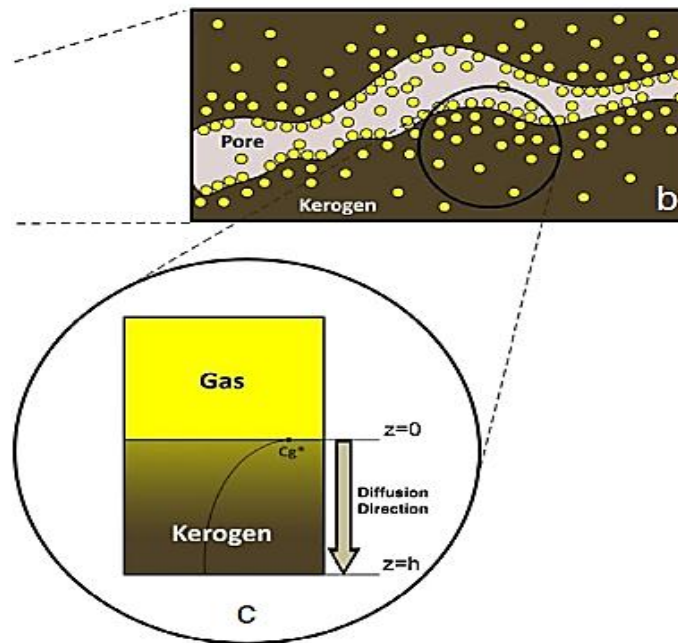
La formulación de Langmuir de tres parámetros brinda un mejor ajuste con los datos experimentales, ya que tiene en cuenta la relación de densidades entre las fases de gas libre y gas adsorbido, obteniendo para esta última un valor de 44,41 lb/pc (El cual tiene sentido físico pues es inferior al del agua); produciendo un factor de corrección adicional con respecto a la formulación de dos parámetros.

Otras formulaciones de tres parámetros como las de Toth y Sips también presentan un buen ajuste a los datos experimentales, ya que tienen en cuenta los efectos de la heterogeneidad energética en la superficie de adsorción en comparación con los modelos de Langmuir dos parámetros y Freundlich que omiten este fenómeno.

#### 4. ALMACENAMIENTO DEL GAS EN YACIMIENTOS TIPO SHALE

Existen varios fenómenos que influyen en el almacenamiento y el flujo de gas en los yacimientos de shale. Entre algunos de ellos se pueden mencionar la adsorción, desorción y difusión que controlan la capacidad de almacenamiento de gas que posee la roca y la tasa a la cual el gas se desplaza dentro de la misma. La **figura 24** muestra un bosquejo de los lugares que ocupan las moléculas de gas dentro del espacio poroso, allí se observa la existencia de gas libre fluyendo a lo largo de las gargantas de poro, gas adsorbido en la superficie de la matriz y gas difundido en el cuerpo de la roca.

*Figura 24. Distribución del gas a lo largo del shale*



Fuente: ETMINAN, S. Reza; et al., 2013: Measurement of gas storage processes in shale and of the molecular diffusion coefficient in kerogen. p. 11.

##### 4.1 ADSORCIÓN

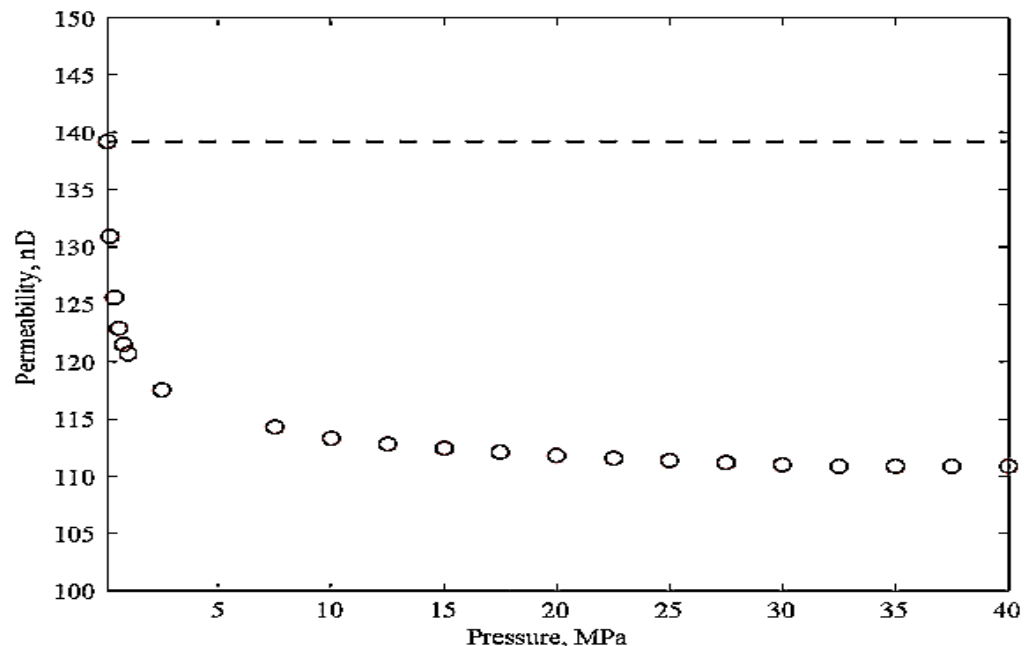
Tal como se explicó en el capítulo 1, la adsorción es un fenómeno de superficie en el cual un fluido aumenta su concentración en la interfase con un sólido. La acumulación del gas en las paredes de los poros de la roca genera un impacto sobre las características propias de la roca; en este apartado se estudiará la influencia del gas adsorbido sobre la permeabilidad de la misma.

Una roca que ha adsorbido gas sufre una reducción en su permeabilidad debido a la presencia de una o varias capas de gas inmóvil que obstruyen el espacio poroso y dificultan el flujo de gas a lo largo del mismo. Esta nueva permeabilidad temporal se conoce con el nombre de permeabilidad aparente<sup>79</sup>.

En la **figura 25** se observa una disminución de la permeabilidad aparente (curva de círculos) con respecto a la permeabilidad intrínseca de la roca (línea discontinua) a medida que aumenta la presión, debido a que el gas adsorbido obstruye el flujo al gas libre.

La desorción es el proceso opuesto a la adsorción y se da por una disminución en la presión o concentración del fluido. Este fenómeno ocurre más fácilmente en espacios porosos de grandes dimensiones y provoca que la permeabilidad aparente tienda al valor de la permeabilidad intrínseca.

*Figura 25. Efecto de la adsorción de gas en la permeabilidad de la roca*



Fuente: Adam M. Allan\* and Gary Mavko, The Effect of Adsorption and Diffusion on the Gas Permeability of Kerogen, pag.3.

Como resultado de la baja permeabilidad aparente de la roca a altas presiones, la producción de gas provocada por la desorción es despreciable. Sin embargo, a

<sup>79</sup> ALLAN, Adam M., and MAVKO, Gary. The Effect of Adsorption and Diffusion on the Gas Permeability of Kerogen. En: SEG Las Vegas Annual Meeting (2012, USA). Stanford University. SEG-2012-0076, p. 1-6.

bajas presiones se producirá gran cantidad de gas proveniente del gas desorbido por la roca.

## 4.2 DIFUSIÓN DE KNUDSEN

Convencionalmente se asume que el movimiento de las moléculas de gas en medios porosos está modelado por un flujo viscoso, producto de la interacción entre las moléculas gas; y además se considera despreciable la velocidad de las moléculas de gas adyacentes a las paredes de los poros. Dichas consideraciones pierden validez en las dimensiones nanométricas que se presentan en los poros de los yacimientos de shale gas, pues son tan pequeños, que su ancho se aproxima al del camino libre promedio de las moléculas de gas, y es incluso de menor dimensión; provocando el aumento de la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros, lo que induce un aumento de velocidad en las moléculas de gas adyacentes a la superficie de adsorción, generando un efecto de deslizamiento del gas que deja de ser despreciable y al cual se denomina “**difusión de Knudsen**”<sup>80</sup>.

Para determinar la influencia de la difusión de Knudsen, se hace uso del *número de Knudsen* ( $Kn$ ), el cual es un parámetro adimensional y está definido como:

$$Kn = \frac{\lambda}{H} \quad (4.1)$$

Donde:

$\lambda$ : Es el camino libre promedio para las moléculas de gas y  $H$  es el ancho característico de poro. El tamaño de poro usado ( $H$ ) es el promedio ponderado de los poros, dando mayor importancia a aquellos con mayor capacidad de flujo. Además, el flujo Knudsen deja de ser despreciable cuando  $Kn \geq 0,001$ .

Según ANEZ, Liz et al (2014)<sup>81</sup>, el número de Knudsen es un parámetro empleado para determinar el tipo de flujo presente en el medio poroso. En la **tabla 10** se presenta la clasificación propuesta por dichos investigadores en su estudio.

---

<sup>80</sup> Ibid., p.1-2.

<sup>81</sup> ANEZ, Liz, et al. Gas and liquid permeability in nano composites gels: Comparison of Knudsen and Klinkenberg correction factors. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2014, volume 200, p.79-80.

Tabla 10. Clasificación de los tipos de flujo de acuerdo al número de Knudsen

Número de Knudsen	Tipo de flujo	Característica
$Kn < 0,001$	Flujo continuo viscoso	Interacciones entre moléculas de gas
$0,001 < Kn < 0,1$	Flujo Klinkenberg: Flujo de deslizamiento.	Interacciones moléculas de gas-superficie de adsorción
$0,1 < Kn < 10$	Flujo-Difusión Knudsen: Flujo de transición.	
$Kn > 10$	Flujo-Difusión Molecular	

- El flujo viscoso es característico de los yacimientos convencionales, en los cuales las dimensiones de los poros son lo suficientemente grandes para que el gas fluya libremente y las colisiones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros tengan un efecto despreciable, por lo tanto es modelado por la ecuación de Darcy<sup>82</sup>.
- Los flujos Klinkenberg y Knudsen hacen referencia a un mismo fenómeno, el cual consiste en el deslizamiento de las moléculas de gas adyacentes a las paredes de los poros, es decir, con velocidad diferente de cero. La diferencia entre ambas está simplemente definida por el número de Knudsen.
- La difusión superficial o molecular es un fenómeno complejo que ocurre en microporos y no está completamente estudiado, por consiguiente se aceptan varios modelos para explicarlo; entre los modelos existentes se pueden encontrar la ley de difusión de Fick y el modelo de salto entre superficies de adsorción del cual se hablará más adelante en el apartado 4.3.

La permeabilidad aparente obtenida por el efecto de la difusión de Knudsen se puede calcular mediante la ecuación presentada por Florence et al (2007)<sup>83</sup>:

$$k_{App} = k_{\infty} [1 + \alpha (Kn)Kn] \left[ 1 + \frac{4Kn}{1 + Kn} \right] \quad (4.2)$$

En donde:

<sup>82</sup> Ibid., p.80.

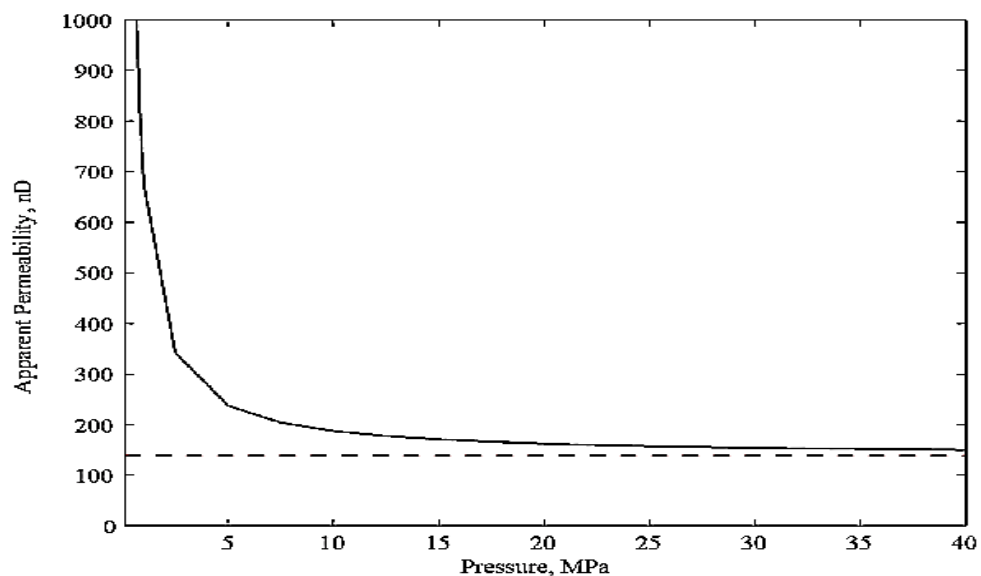
<sup>83</sup> ALLAN, Adam M. and MAVKO, Gary. Op. cit., p.2.

$k_{\infty}$  es la permeabilidad intrínseca de la muestra.

$\alpha$ : Es un coeficiente adimensional que tiene en cuenta los cambios de volumen que sufren las moléculas de gas al dilatarse como respuesta a una reducción en la presión.

El impacto de la difusión de Knudsen en la permeabilidad de la roca y por tanto en la producción de gas, puede ser evidenciado en la **figura 26**. Allí se observa que este fenómeno aumenta la permeabilidad aparente (línea negra) por encima de la permeabilidad intrínseca (línea discontinua roja), y a menor presión, mayor será su influencia, pues las moléculas de gas tendrán mayor libertad.

*Figura 26. Efecto de la difusión de Knudsen en la permeabilidad al gas*

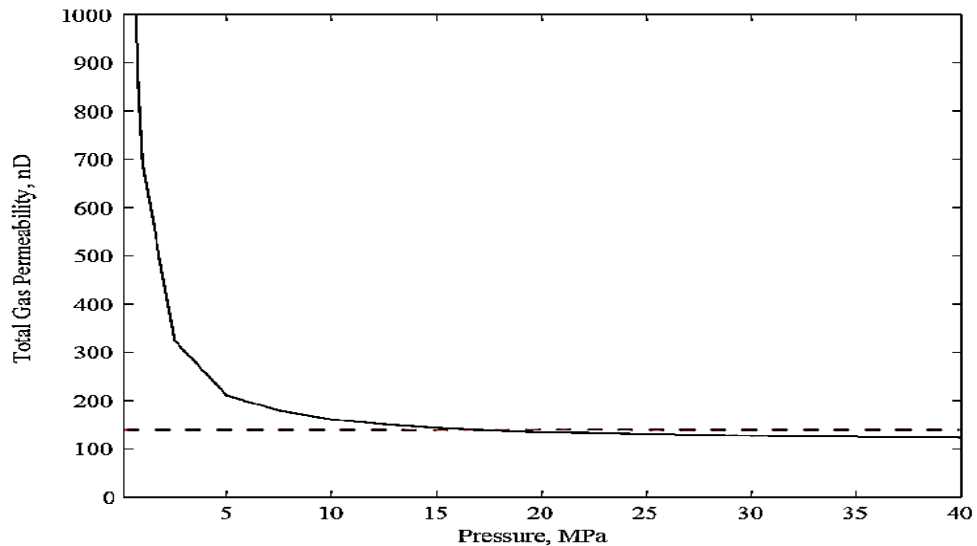


Fuente: Adam M. Allan and Gary Mavko, The Effect of Adsorption and Diffusion on the Gas Permeability of Kerogen, pag.4.

Al analizar conjuntamente los fenómenos de adsorción y difusión de Knudsen, se observa que a presiones bajas la permeabilidad se ve afectada en mayor medida por la difusión generada por el efecto Knudsen comparada con el impacto del descongestionamiento de los poros provocado por la desorción del gas (ver **figura 27**) y como resultado, el metano que llena los poros se dilata aún más y genera valores de permeabilidad mucho mayores que el valor intrínseco de la roca (línea roja discontinua). A altas presiones de poro, hay una gran cantidad de gas adsorbido que restringe el espacio poroso y disminuye la permeabilidad de la muestra, pero la presencia de la difusión de Knudsen compensa parcialmente dichos efectos<sup>84</sup>.

<sup>84</sup> Ibid., p.4.

Figura 27. Efecto conjunto de la adsorción y de la difusión de Knudsen en la permeabilidad al gas

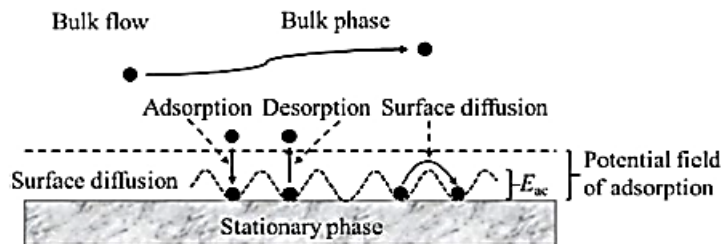


Fuente: Adam M. Allan and Gary Mavko, The Effect of Adsorption and Diffusion on the Gas Permeability of Kerogen, pag.4.

### 4.3 DIFUSIÓN SUPERFICIAL

Este tipo de difusión es causada por la interacción partícula de gas-sólido y partícula-partícula de gas. La difusión superficial es un fenómeno físico muy complejo que consiste en saltos continuos y aleatorios de las partículas de gas entre los sitios de adsorción vecinos y se describe como se muestra en la **figura 28**<sup>85</sup>.

Figura 28. Fenómeno de difusión superficial



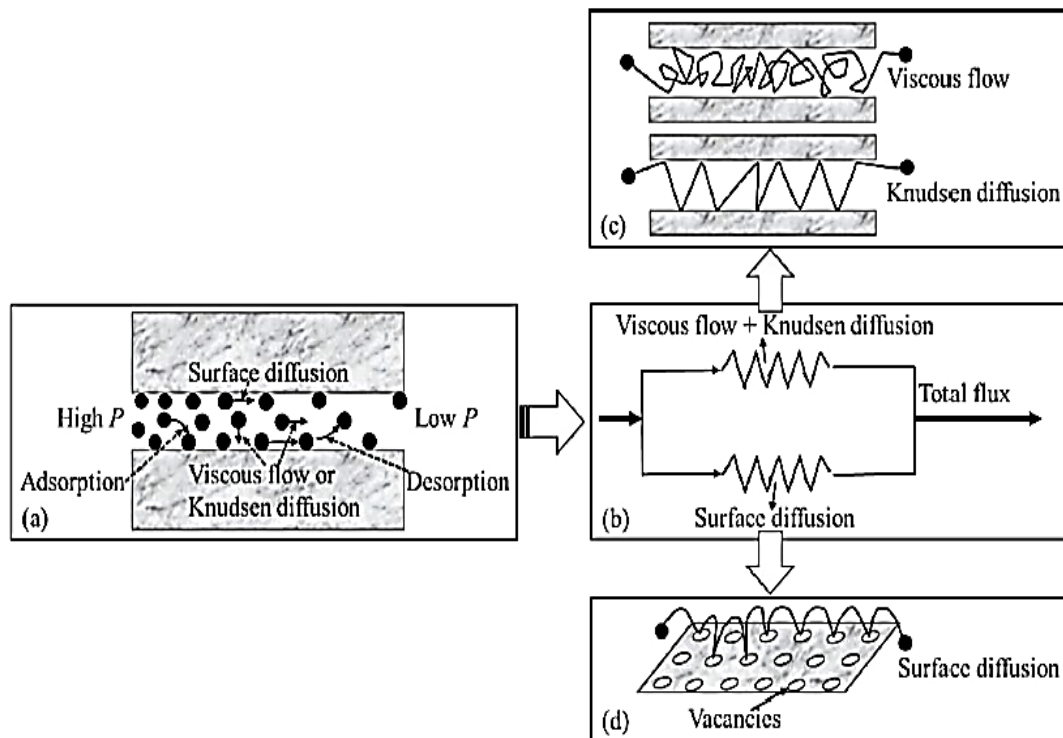
(a) Surface diffusion as an activated process

Fuente: WU, Kellu et al., A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs, OTC 25662, 2015.

<sup>85</sup> WU, Kellu, et al. A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs. *En*: Offshore Technology Conference (4-7 May, 2015, Houston). OTC 25662, p. 1-2.

La difusión superficial no es un fenómeno aislado en el yacimiento, con ella ocurren simultáneamente el flujo viscoso y la difusión de Knudsen. Cada uno de ellos tiene mayor influencia bajo ciertas condiciones. El flujo total de gas es la sumatoria de las contribuciones individuales de los mecanismos tal como se muestra en la **figura 29**, en donde se hace una representación gráfica de los 3 diferentes mecanismos de flujo de gas en el yacimiento.

*Figura 29. Diagrama esquemático de los mecanismos de transporte en nanoporos de yacimientos de gas shale*



Fuente: WU, Kellu et al., A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs, OTC 25662, 2015.

Es necesario destacar el hecho de que la difusión superficial puede ser influenciada por factores tales como la presión del sistema, temperatura, naturaleza del gas, tipo de superficie sólida y la interacción entre el gas y el sólido.

#### 4.3.1 Influencia de la presión:

Un incremento en presión provocará un aumento de la cobertura de superficie y la densidad de la fase adsorbida de acuerdo con la teoría de Langmuir. Además de

esto, también varían las fuerzas de interacción entre moléculas de gas y la superficie sólida, resultando en el aumento de la difusión superficial<sup>86</sup>.

#### 4.3.2 Influencia de la temperatura:

Un aumento en la temperatura provoca un incremento en la difusión superficial debido a que las moléculas de gas tendrán mayor energía para desplazarse.

#### 4.3.3 Influencia de la heterogeneidad en la superficie:

La heterogeneidad de la superficie implica también una heterogeneidad en la energía. Por lo tanto, si se analiza la energía de adsorción, un aumento de la misma provocará una disminución en la difusión del gas.

#### 4.3.4 Influencia del tipo de gas:

Cada tipo de gas posee características bien definidas tales como: estructura molecular, polaridad, tamaño, masa e interacción con el sólido, entre otros; cada una de ellas afecta la difusión del gas a diferentes escalas; por ejemplo, en la literatura se encuentra reportado que el aumento en el peso molecular del gas provocará una reducción en la capacidad de difusión superficial, pues serán más difíciles de transportar y tendrán menos espacio disponible.

#### 4.3.5 Influencia de las interacciones gas-superficie:






Las diferentes combinaciones de moléculas de gas–superficie de adsorción genera diferencias en los niveles de energía de adsorción, por lo tanto la capacidad de difusión superficial también se ve afectada. Un parámetro importante es el calor de adsorción el cual caracteriza la interacción entre el gas adsorbido y la superficie sólida. Una superficie con alta capacidad de adsorción de gas también posee un calor de adsorción grande, por lo que su capacidad de difusión superficial es baja.

En la **tabla 11** se presenta un resumen de los efectos de dichos parámetros sobre la difusión superficial, basados en la información obtenida del estudio de WU, Kellu et al (2015).

---

<sup>86</sup> Ibid., p.2-4.

Tabla 11. Efecto de algunos parámetros sobre la difusión superficial

Parámetro	Si aumenta; la difusión superficial...
Presión	
Temperatura	
Heterogeneidad de la superficie: Energía de adsorción	
Masa molecular del gas	
Interacción gas-superficie: Capacidad de adsorción	

#### 4.4 COMPARACIÓN DE LA DIFUSIÓN SUPERFICIAL, EL FLUJO VISCOSO Y LA DIFUSIÓN DE KNUDSEN EN EL FLUJO DE GAS.

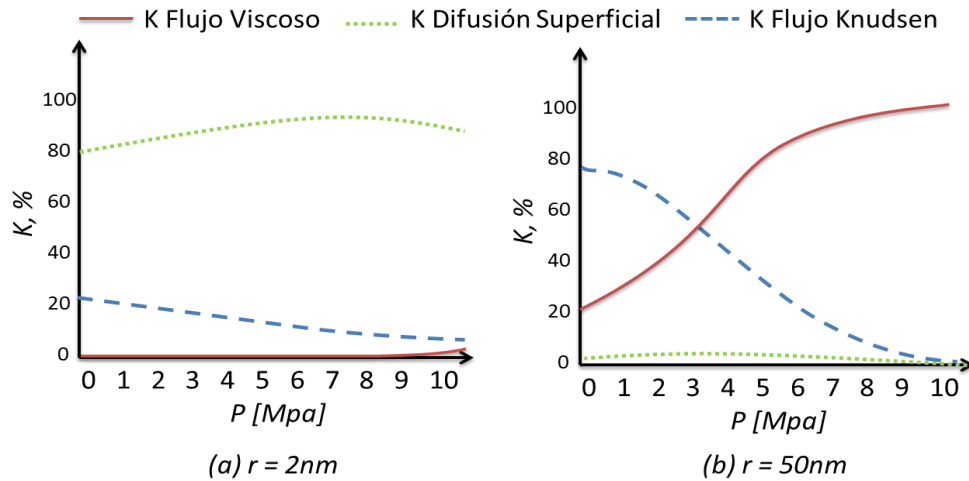
WU, Kellu et al., (2015)<sup>87</sup> realizaron una comparación de la importancia de la difusión superficial, las contribuciones del flujo viscoso y la difusión de Knudsen sobre el flujo de gas en yacimientos de gas shale mediante el cálculo de la permeabilidad aparente por medio de la ecuación de Darcy y obtuvieron los siguiente resultados (**figura 30**):

- **Flujo viscoso:** Se presenta a altas presiones y en sólidos macroporosos y se caracteriza porque la frecuencia de colisión entre las moléculas de gas es mucho mayor que las colisiones entre el gas y la superficie sólida. La permeabilidad aparente del flujo viscoso aumenta con el incremento en la presión y el radio de poro. Su contribución puede llegar a ser tan alta como 99,72% o tan baja en microporos como 2,23%, la cual puede ser ignorada.
- **Difusión de Knudsen:** Se presenta cuando el camino libre para el flujo de moléculas de gas es mayor que el diámetro de poro. Bajo estas condiciones, las colisiones se presentan principalmente entre las moléculas de gas y la superficie del sólido. En un sistema a baja presión, la difusión de Knudsen tiene una gran contribución en la permeabilidad aparente, de hasta 88,12%; por el contrario, en presencia de alta presión, su contribución es menor al 6,62%, lo cual puede ser ignorado.
- **Difusión Superficial:** Se presenta en sólidos microporosos y su permeabilidad aparente aumenta inicialmente pero luego disminuye con el

<sup>87</sup> Ibid., p.15-17.

incremento de la presión, esto debido a que la permeabilidad no es función únicamente del coeficiente de difusión superficial, sino a otros factores que se relacionan de manera inversamente proporcional con la presión. En microporos, su contribución puede ser de hasta 92,95%, mientras que para macroporos puede ser inferior al 4,39%, la cual puede ser ignorada.

*Figura 30. Aporte de los mecanismos de flujo para nanoporos de diferentes radios como función de la presión*



Modificado de WU, Kellu et al., A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs, OTC 25662, 2015.

Como se observa en la **figura 30 (a)** para un radio de poro de 2nm, la transferencia de gas es dominada por la difusión superficial en todos los rangos de presión. A baja presión, la contribución del flujo viscoso es muy pequeña y por tanto despreciable; por otro lado, la difusión de Knudsen se incrementa y no puede ser ignorada. En la **figura 30 (b)**, para un radio de poro de 50nm, la transferencia de masa de gas está dominada por el flujo viscoso a altas presiones y por la difusión de Knudsen a bajas presiones; por otro lado, la contribución de la difusión superficial es muy débil para todos los rangos de presión y puede ser ignorada<sup>88</sup>.

#### 4.5 CARACTERÍSTICAS DE LA ROCA QUE AFECTAN LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO

Las propiedades de cada tipo de roca afectan directamente la capacidad de almacenamiento de gas que esta posee; en el caso de los shales, las características estudiadas son aquellas que pertenecen no solo a la matriz de la roca, sino también a las propias de la materia orgánica; entre ellas, las más

<sup>88</sup> Ibid., p.17-18.

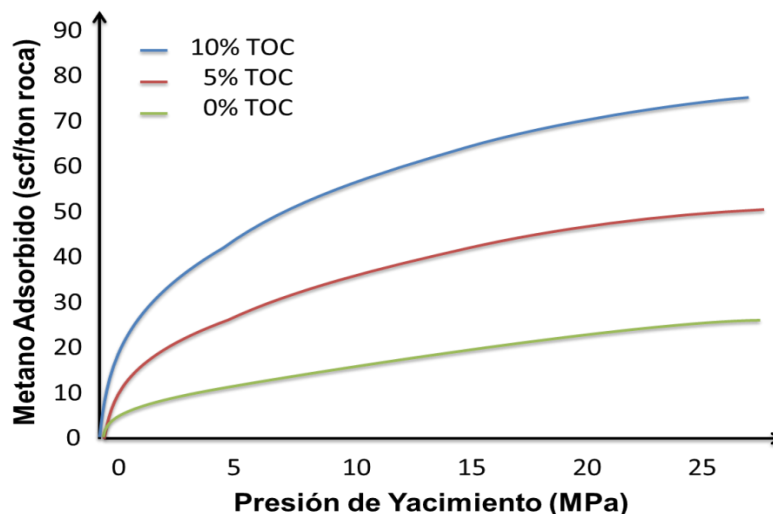
sobresalientes y por tanto de análisis en esta unidad son: el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC), madurez térmica, mineralogía, distribución y tamaño de los poros y el impacto de la temperatura.

#### 4.5.1 Contenido de Carbono Orgánico Total.

Esta característica es vital para determinar la comercialidad de los yacimientos de shale gas. Los shales con mayor contenido de TOC tienen mayor capacidad de adsorción de gas. La presencia de materia orgánica a su vez reduce la densidad total, incrementa la porosidad, genera anisotropía, altera la mojabilidad, facilita la adsorción<sup>89</sup>. Por consiguiente, la materia orgánica es un factor muy importante a tener en cuenta, ya que además se ha encontrado una relación lineal entre esta y la capacidad de adsorción de gas<sup>90</sup>.

En la **figura 31** se muestra la variación de la capacidad de adsorción de CH<sub>4</sub> con respecto al %TOC. La línea verde representa una muestra sin contenido de materia orgánica la cual tiene la menor capacidad de adsorción, seguido de la líneas roja (5%) y azul (10%) que tienen una mayor capacidad de adsorción debido a la afinidad del gas hacia la materia orgánica.

*Figura 31. Capacidad de adsorción de gas vs %TOC*



Modificado de ZHANG, Tongwei et al., 2013: Effect of organic matter properties, clay mineral type and thermal maturity on gas adsorption in organic-rich shale systems.

<sup>89</sup> ZHANG, Tongwei, et al. Op. cit., p.2.

<sup>90</sup> LU, Xiao-Chun, LI, Fan-Chang, and WATSON, A. Ted. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shales. *En*: SPE Formation Evaluation (June, 1995, Texas). Society of Petroleum Engineers. 1995. SPE 26632, p. 109-111.

Aunque el %TOC es un indicio fuerte acerca del potencial de una formación de shale, es necesario tener en cuenta que un valor demasiado alto (>10%) puede indicar que la roca tiene muy baja madurez térmica para producir hidrocarburos.


#### 4.5.2 Madurez Térmica

La capacidad de adsorción de gases aumenta con la madurez térmica de la roca debido a la transformación de la materia orgánica en hidrocarburos. Este fenómeno ocurre principalmente durante la ventana de generación de gas y da cabida a la creación de nanoporos que contribuyen a su vez como nuevas superficies de adsorción para el gas que se está generando.

ZHANG, Tongwei et al., (2013)<sup>91</sup>, reportaron en sus experimentos que las muestras de mayor madurez térmica presentan valores de presión de Langmuir más bajos que las de menor madurez, implicando que tienen mayor capacidad de adsorción. Otra observación presentada en el mismo estudio indica que la presión de Langmuir también se ve afectada por el tipo de kerógeno y se comporta de la siguiente manera: tipo I > tipo II > tipo III; concluyendo que el kerógeno tipo III al tener la presión de Langmuir más baja, presenta a su vez mayor capacidad de adsorción.

Existen gran cantidad de estudios sobre la relación entre la madurez térmica del kerógeno y la capacidad de adsorción de gas. En el estudio de adsorción de metano realizado por ZHANG, Tongwei et al. (2013), se analizaron muestras con 5 niveles diferentes de madurez, clasificándose según su capacidad de adsorción en el siguiente orden (**Tabla 12**):

*Tabla 12. Capacidad de adsorción vs madurez térmica de la roca*

Nivel de Madurez	Capacidad de adsorción
Etapa de máximo aceite	
Craqueo del aceite	
Bitumen – Aceite temprano	
Inmaduro	
Bitumen temprano	

De la **tabla 12** se concluye que el metano tiene mayor afinidad por las muestras térmicamente maduras y decrece a medida que la roca es más inmadura.


<sup>91</sup> ZHANG, Tongwei, et al. Op. cit., p.3.

### 4.5.3 Mineralogía y composición del shale

La adsorción de las moléculas de metano en la materia orgánica es más fuerte que en la mayoría de los minerales, debido a que algunas superficies minerales tienden a bloquearse fácilmente por moléculas de agua<sup>92</sup>. Sin embargo, la presencia de algunos minerales inorgánicos provee una gran superficie de adsorción para las moléculas de gas, y su contribución a la capacidad total de adsorción de gas puede ser significativa debido a su gran abundancia en los shales<sup>93</sup>. Minerales tales como illita, caolinita y montmorillonita tienen un tamaño de poro efectivo predominante entre 1-2nm. Por otro lado, la microporosidad de la caolinita e illita se atribuye únicamente al tamaño de los minerales de arcilla, mientras que para la montmorillonita depende de la saturación de iones intercambiables además del tamaño de los cristales<sup>94</sup>.

En 2013, ZHANG, Tongwei et al<sup>95</sup>, realizaron experimentos de adsorción de metano con algunos minerales arcillosos, determinando que las distintas especies minerales tienen diferentes capacidades de adsorción; clasificando algunas especies comunes en el siguiente orden (**Tabla 13**):

*Tabla 13. Capacidad de Adsorción vs Grupo Mineral*

Grupo Mineral	Capacidad de adsorción
Montmorillonita	
Mezcla illita-esmectita	
Caolinita	
Clorita	
Illita	

Una de las conclusiones alcanzadas en el estudio mencionado anteriormente, fue que la adsorción de CH<sub>4</sub> en minerales de arcilla está dominada por la fisisorción; arrojando una correlación lineal entre la capacidad de adsorción de CH<sub>4</sub> y el área superficial medida.

<sup>92</sup> ZHANG, Tongwei, et al. Op. cit., p.4.

<sup>93</sup> LU, Xiao-Chun, et al. Op. cit., p.109.

<sup>94</sup> ROSS, Daniel J.K.; BUSTIN, R. Marc. Impact of Mass Balance Calculations on Adsorption Capacities in Microporous Shale Gas Reservoirs. En: Fuel 86. ELSEVIER. April, 2007, p. 2696-2697.

<sup>95</sup> ZHANG, Tongwei, et al. Op. cit., p.4.

#### 4.5.4 Porosidad y estructura porosa del shale

La porosidad en las formaciones de shale está compuesto por 3 sistemas que son: la porosidad en la matriz, en la materia orgánica y en la red de fracturas. Además, dichos sistemas pueden tener distribuciones de tamaños de poros en los rangos de microporosidad (< 2nm), mesoporosidad (2-50nm) y macroporosidad (>50nm) que afectan la accesibilidad a los mismos<sup>96</sup>.

Para un mismo valor de porosidad, la estructura y tamaño de poros juegan un papel muy importante. Las formaciones de gas shale presentan un gran volumen de espacio vacío en el rango de los microporos; dicho volumen aumenta la capacidad de adsorción de gas, debido al incremento del área superficial interna accesible y de la energía de adsorción comparado con sistemas meso o macroporosos<sup>97</sup>.

La porosidad es un factor determinante en un sistema de gas shale porque determina el volumen total de recursos; es por esta razón que su medición debe ser realizada con el menor grado de incertidumbre. Uno de los principales inconvenientes que se puede encontrar al determinar el valor de la porosidad y del área interna disponible, es que estos valores dependen del tamaño molecular del fluido con el cual se realizan las mediciones.

En su estudio Daniel J.K. Ross & R. Marc Bustin (2008)<sup>98</sup>, obtuvieron una correlación lineal entre el volumen de microporos y el %TOC para muestras de shales de la cuenca sedimentaria occidental canadiense (WCSB por sus siglas en inglés), la cual se presenta en la **figura 32**. En la gráfica se observa que el aumento en %TOC parece tener relación con una mayor capacidad de adsorción y mayor volumen de microporos medido.

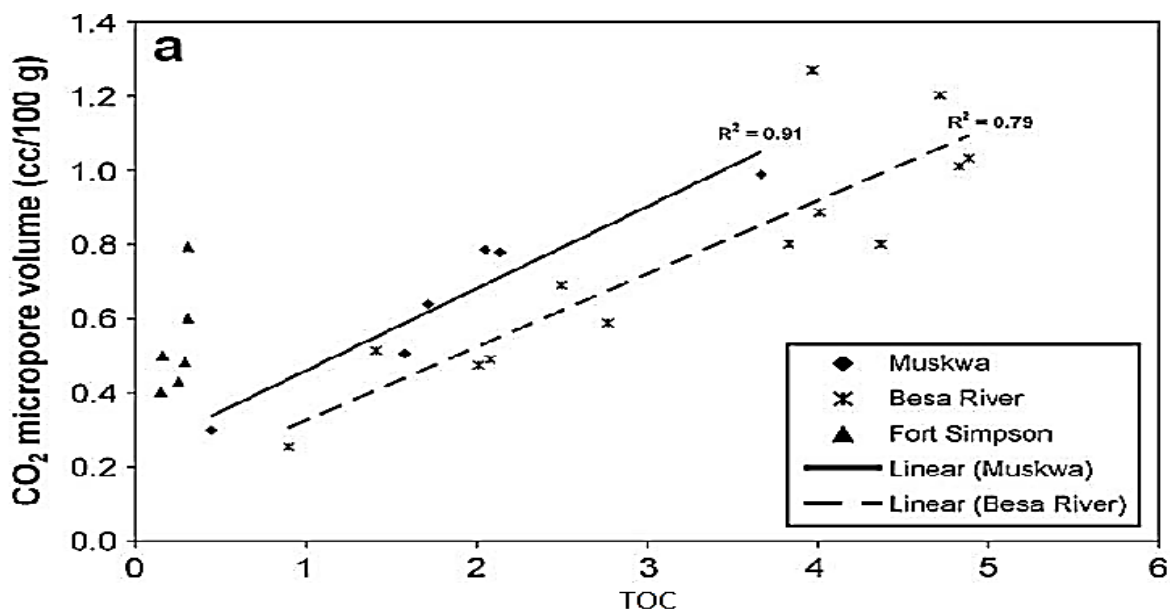
---

<sup>96</sup> SEGATTO, Michele, COLOMBO, Ivan, eni E&P. Use of Reservoir Simulation to Help Gas Shale Reserves Estimation. En: International Petroleum Technology Conference (7-9 February, 2012, Thailand). IPTC 14798, p. 3.

<sup>97</sup> ROSS, Daniel J.K., BUSTIN, R. Marc. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. En: Marine and Petroleum Geology. June, 2008, no. 26, p 918-920.

<sup>98</sup> Ibid., p.918.

Figura 32. Variación del volumen microporoso con respecto al %TOC



Fuente: Daniel J.K. Ross, R. Marc Bustin: The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs, 2008.

La importancia de calcular la porosidad con un alto grado de exactitud radica en que uno de los métodos empleados para determinar el GOES es el balance de materia. El inconveniente reside en que el volumen de espacio vacío medido en muestras de shale varía de acuerdo al gas usado para su medición, producto de la presencia de microporos que permiten el acceso a las moléculas de gas más finas tales como el He y retiene las más grandes como CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.<sup>99</sup>

Las diferencias en la estimación de la porosidad al helio y al metano (o gases bajo estudio) pueden desembocar en cálculos de adsorción de gas negativos, los cuales se evidencian más fácilmente a altas presiones y en rocas con bajo %TOC tal como lo muestra la ecuación propuesta por Gibbs (Ecuación 4.3); pues el helio, que es el gas de medición de porosidad por excelencia, penetra mucho más que el metano generando datos erróneos (**Figura 33**). En muestras con alto %TOC y alta capacidad de adsorción de gas, no se evidenciará adsorción negativa, aun así, el valor calculado estará siendo subestimado.

$$n_{ads} = n_{total} - C_{gas} * V_{vacío} \quad (4.3)$$

Donde:

$n_{ads}$  son las moles de gas adsorbidas por la roca.

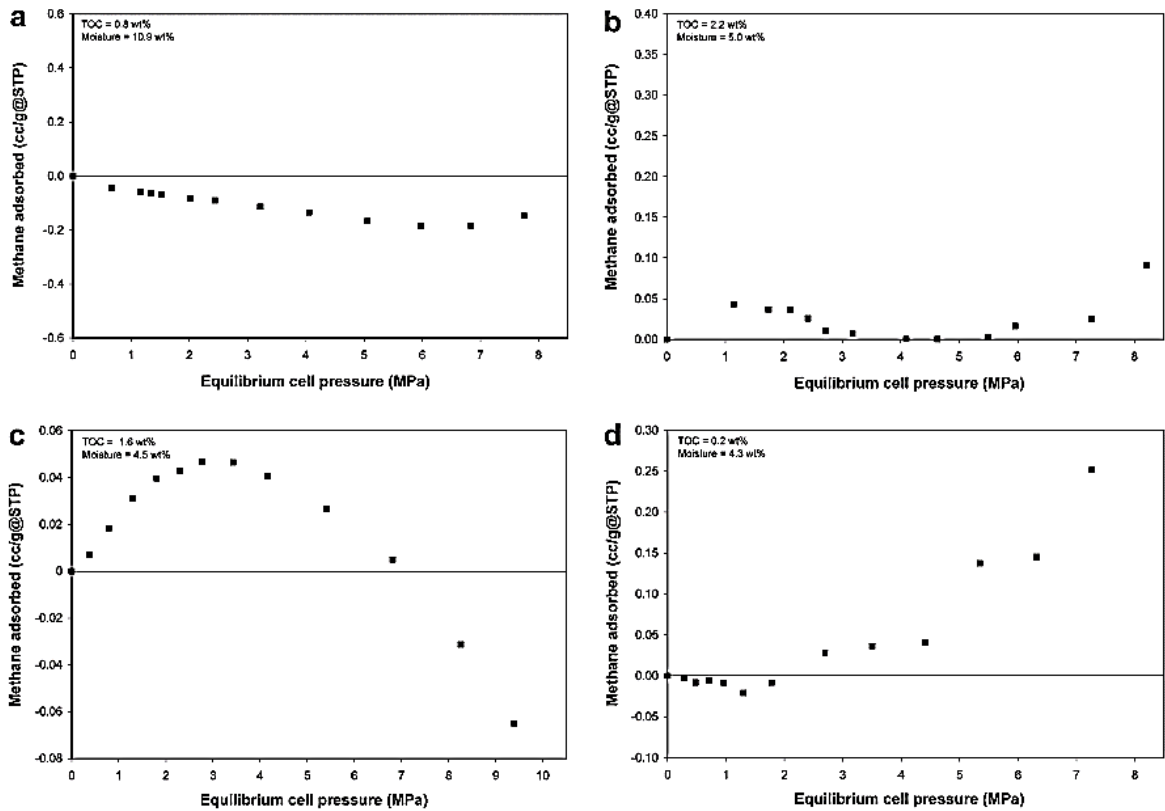
<sup>99</sup> ROSS, Daniel J.K.; BUSTIN, R. Marc. 2007. Op. cit., p. 2697-2698.

$n_{total}$  son las moles totales de gas en el sistema.

$C_{gas}$  es la concentración molar en la fase gaseosa.

$C_{gas} * V_{vacío}$  son las moles de gas que ocupan el volumen vacío.

Figura 33. Valores negativos en los cálculos de adsorción de gas



Fuente: ROSS, Daniel J.K.; BUSTIN, R. Marc. Impact Of Mass Balance Calculations On Adsorption Capacities In Microporous Shale Gas Reservoirs. *En: Fuel* 86. ELSEVIER. April, 2007, p. 2697.

Otro factor que no se debe subestimar al momento de realizar un cálculo apropiado del volumen vacío al helio es el tiempo de la prueba, pues a mayor duración de la misma, las moléculas del gas pueden cubrir mayor superficie y penetrar en los poros de más difícil acceso<sup>100</sup>.

Algunas veces se usa la porosidad promedio medida por varios gases con el fin de tener un valor más adecuado del volumen vacío y calcular el volumen de gas adsorbido. Sin embargo, de esta manera se sobreestima el volumen de gas adsorbido a presiones bajas y se subestima a presiones altas.

<sup>100</sup> Ibid., p. 2699-2700.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en los yacimientos de shale gas se presentarán incrementos en la porosidad total con respecto a la madurez térmica. Este fenómeno se atribuye a la transformación de la materia orgánica en aceite y del aceite en gas, dejando más espacio vacío disponible para ser utilizado como superficies de adsorción<sup>101</sup>.

#### 4.5.5 Humedad

Las rocas tipo shale están compuestas principalmente de materia orgánica e inorgánica; en donde el kerógeno hace parte de la materia orgánica y los minerales arcillosos son el principal constituyente de la materia inorgánica. El kerógeno posee una naturaleza hidrofóbica, y los minerales arcillosos exhiben una naturaleza hidrofílica lo que implica que el agua puede adsorberse fácilmente sobre la superficie de estos últimos, reduciendo así la capacidad de adsorción total de gas del yacimiento puesto que la presencia de agua obstruye las gargantas de poro y reduce la disponibilidad de sitios de adsorción<sup>102</sup>.

El mineral montmorillonita tiene una gran área superficial interna y es uno de los mayores constituyentes de los minerales arcillosos en shales<sup>103</sup>. ZHEHUI y ABBAS (2014)<sup>104</sup> en su estudio sobre el efecto del agua en la sorción de gas en minerales arcillosos, usaron montmorillonita y encontraron que a tamaños de poro de 1nm (En el caso de los shale), la adsorción de metano disminuye significativamente a medida que la densidad de agua promedio aumenta; esto se debe a que la molécula de agua tiene un fuerte momento dipolar, mientras que el metano tiene carga neutra. Por consiguiente, las moléculas de agua tienen una fuerte afinidad a los átomos de la superficie arcillosa reduciendo la adsorción de metano. Como se puede observar en la **figura 34**, cuando el contenido de agua en la roca es de 0,4 g/cm<sup>3</sup> (Curva roja), la capacidad de adsorción de metano se reduce tres veces; y a medida que el contenido de agua aumenta a 0,8 g/cm<sup>3</sup> (Curva azul), la adsorción de metano por parte del mineral se torna despreciable.

---

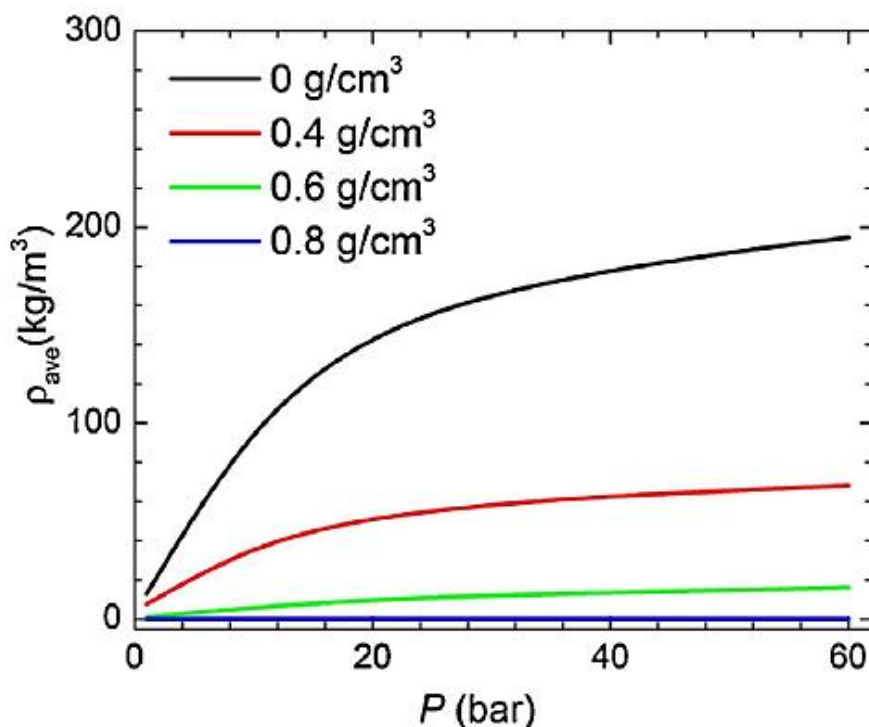
<sup>101</sup> ZHANG, Tongwei, et al. Op. cit., p.5.

<sup>102</sup> ZHEHUI, Jin and ABBAS, Firoozabadia. Effect of water on methane and carbon dioxide sorption in clay minerals by Monte Carlo simulations. En: Fluid Phase Equilibria. 2014, vol. 382, p. 10.

<sup>103</sup> ROSS, Daniel J.K., BUSTIN, R. Marc. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. En: Marine and Petroleum Geology. June, 2008, no. 26, p. 922.

<sup>104</sup> ZHEHUI, Jin and ABBAS, Firoozabadia. Op. cit., p. 11.

Figura 34. Efecto del agua en la adsorción de metano en minerales arcillosos



Tomado de ZHEHUI, Jin and ABBAS, Firoozabadia. Effect of water on methane and carbon dioxide sorption in clay minerals by Monte Carlo simulations. *En: Fluid Phase Equilibria*. 2014, vol. 382, p. 13.

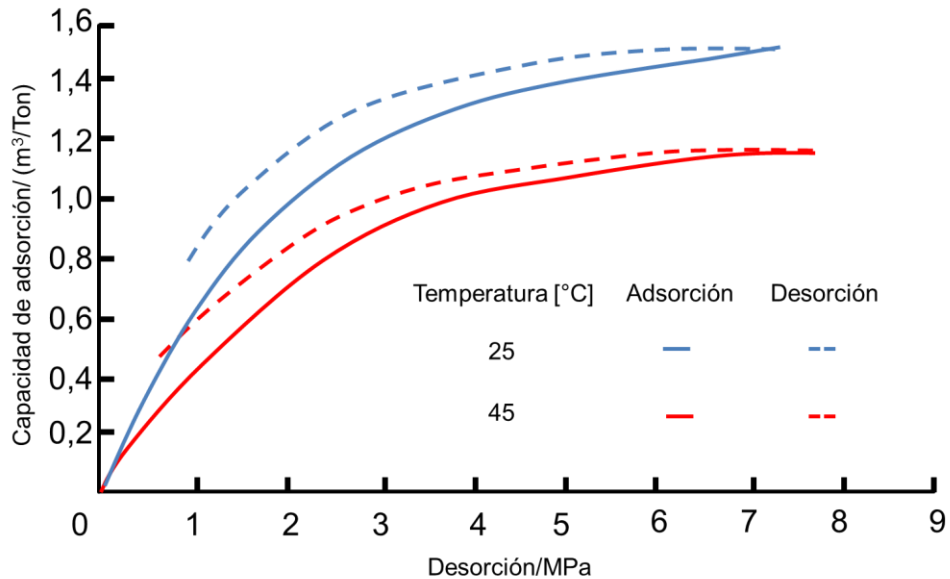
#### 4.5.6 Temperatura

La temperatura es un factor que afecta directamente las isothermas de adsorción/desorción. En los experimentos realizados por GUO, Wei, et al., 2013<sup>105</sup>, reportaron que la capacidad de adsorción del shale se reduce con un incremento de temperatura; además indican que las trayectorias de adsorción y desorción no coinciden producto de la histéresis exhibida por la curva de desorción, la cual surge debido a que el calor isostérico\* del proceso de adsorción en shales es menor que el de desorción, es decir, el calor liberado durante la adsorción (Proceso exotérmico) es menor que el calor captado durante la desorción (Proceso endotérmico) (**figura 35**).

<sup>105</sup> GUO, Wei, et al. Impact of Temperature on the Isothermal adsorption/desorption of shale gas. *En: Petroleum Exploration and Development*. 2013, vol. 40, no 4. p. 514-519.

\* Calor isostérico o calor diferencial de adsorción, es el calor liberado por moléculas de gas infinitamente pequeñas cuando se unen a la superficie de adsorción, GUO Wei et al.

Figura 35. Curvas de adsorción y desorción a diferentes temperaturas



Fuente: GUO, Wei, et al. Impact of Temperature on the Isothermal adsorption/desorption of shale gas. *En*: Petroleum Exploration and Development. 2013, vol. 40, no 4. p. 515.

Los efectos de la temperatura sobre la adsorción de gas en yacimientos tipo shale pueden ser significativos y no ser descritos adecuadamente mediante la isoterma de Langmuir<sup>106</sup>.

Según LU, Xiao-Chun, et al, (1993)<sup>107</sup>, entre algunas de las ventajas que se podrían obtener con un método preciso para tener en cuenta la influencia de la temperatura en la medición de adsorción en shale se encuentran:

- Uso de la estimulación térmica para potenciar la desorción de gas.
- Interpolación o extrapolación de resultados obtenidos en laboratorio a diferentes temperaturas, entre ellas la del yacimiento.
- El nivel de precisión en los cálculos al tener en cuenta los efectos de la presión y temperatura en la adsorción de gas.

Uno de los modelos propuestos para el estudio de la temperatura es el modelo de Bi-Langmuir que tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie adsorbente, considerando a cada lugar con niveles de energía de adsorción diferentes.

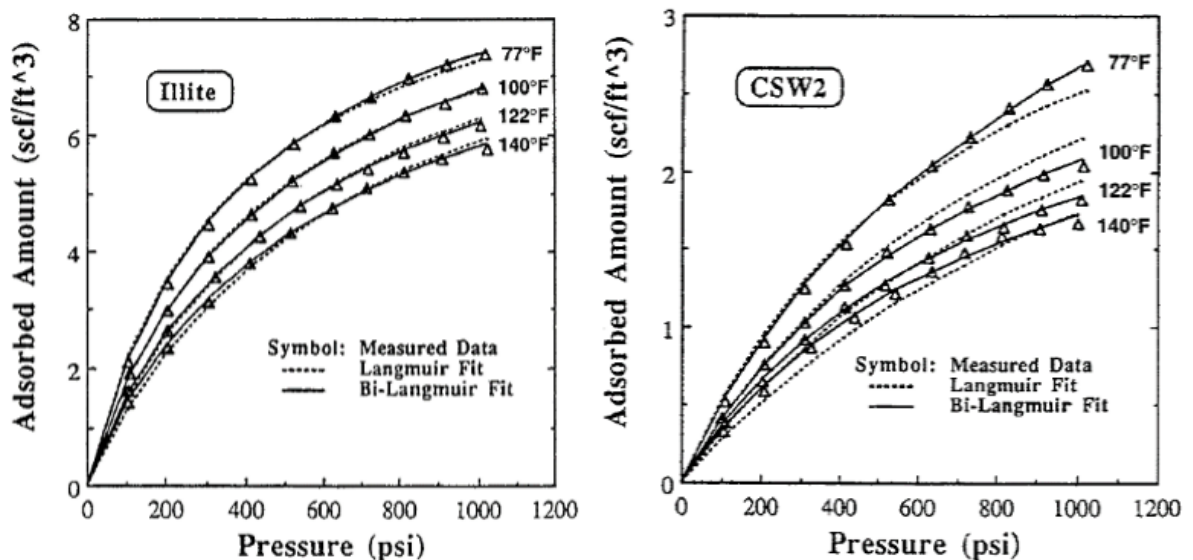
<sup>106</sup> LU, Xiao-Chun; LI, Fan-Chang, and WATSON, A. Ted. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shales. *En*: SPE Formation Evaluation (June, 1995, Texas). Society of Petroleum Engineers. 1995. SPE 26632, p. 109-113.

<sup>107</sup> LU, Xiao-Chun; LI, Fan-Chang, and WATSON, A. Ted. Op. cit., p. 109.

Entre sus estudios, LU Xiao-Chun, et al. (1993), llevaron a cabo experimentos de adsorción en muestras de shale con diferentes composiciones y ajustaron los datos con el modelo de Langmuir y Bi-Langmuir; dichos ajustes se muestran en la **figura 36** para muestras de illita pura y de CSW2 con una composición mineral diferente, la cual puede ser consultada en el artículo mencionado<sup>108</sup>.

Del análisis de la **figura 36** se puede concluir que el modelo de Bi-Langmuir es más acertado al momento de ajustar los efectos de las heterogeneidades de la superficie a diferentes temperaturas.

*Figura 36. Ajuste de adsorción de gas en muestra de illita pura (Izquierda) y muestra de shale CSW2 (Derecha)*



Fuente: LU, Xiao-Chun; LI, Fan-Chang, and WATSON, A. Ted. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shales. *En: SPE Formation Evaluation* (June, 1995, Texas). Society of Petroleum Engineers. 1995. SPE 26632, p. 111.

De las evidencias de este experimento se observa que la temperatura sí tiene un impacto relativamente fuerte en la capacidad de adsorción de las rocas y que el uso de otros modelos diferentes a la isoterma de Langmuir podría generar mayor exactitud al predecir dicho comportamiento. Aun así, el modelo de Langmuir es suficientemente preciso para ser usado debido a su simplicidad. Por otro lado, el uso de Bi-Langmuir es apropiado cuando se requieran estimaciones de una isoterma a temperaturas en las cuales no se tengan datos medidos.

<sup>108</sup> Ibid., p. 110-111.

#### 4.6 INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS Y PETROFÍSICAS DE LA ROCA SOBRE EL ALMACENAMIENTO DE GAS

En la **tabla 14** se ponderan las características que afectan la capacidad de almacenamiento de gas en shales y fue realizada en base a la información presentada anteriormente y el criterio de los autores del presente trabajo.

*Tabla 14. Impacto de algunas características de los shales sobre el almacenamiento de gas*

<b>Parámetro</b>	<b>Ponderación*</b>
TOC	10
Madurez Térmica	9
Porosidad, distribución y tamaño de poro	7
Mineralogía	4
Humedad	3
Temperatura	1

A continuación se exponen brevemente algunas razones por las cuales se clasificaron los parámetros en ese orden específico en la **tabla 14**.

- I. TOC: Su influencia es muy importante debido a que el contenido de carbono orgánico total está relacionado directamente con la capacidad de almacenamiento de gas de la roca. Generalmente, a mayor cantidad de materia orgánica, mayor contenido de gas.
- II. Madurez Térmica: Su impacto es similar al del TOC, pues determina si el kerógeno presente en la roca se transformó en hidrocarburos. Es decir, para un yacimiento de shale gas no es útil únicamente que la roca posea un alto %TOC, sino que también tenga un valor de %Ro superior a 1.
- III. Porosidad, tamaño y geometría de los poros: Es un factor bastante importante, aunque no tanto como el TOC o la madurez térmica, pues en la actualidad se encuentran campos de shale gas produciendo económicamente y con porosidades bajas a moderadas. Es necesario tener en cuenta también la distribución del tamaño de los poros; pues, a mayor tamaño de poros, mayor cantidad de gas libre pero se reduce el gas

---

\* Los valores presentes se encuentran en una escala donde 10 es la característica que más afecta la adsorción de gas y 1 es la que lo hace en menor proporción.

adsorbido. En sistemas microporosos y para un mismo valor de porosidad ocurre lo contrario, la disminución del gas libre y aumento del adsorbido.

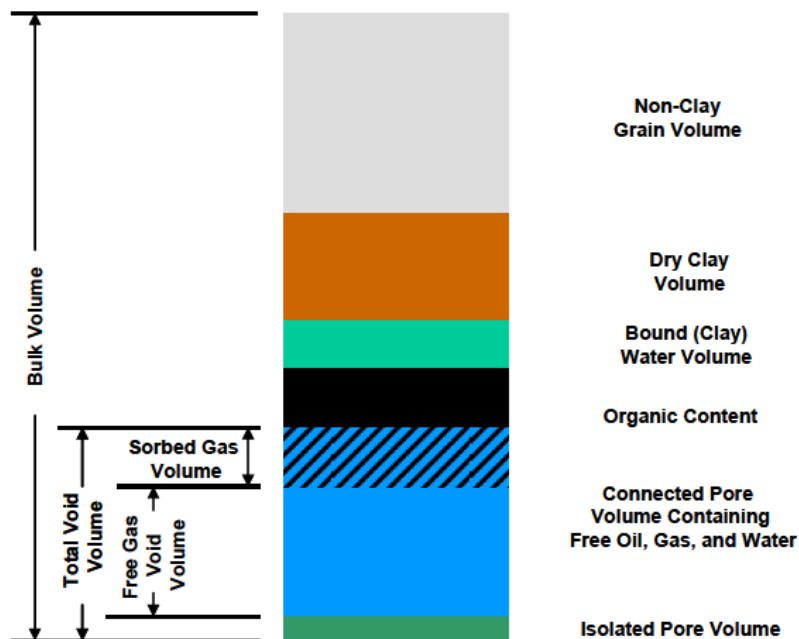
- IV. Mineralogía: Los constituyentes inorgánicos de la roca también aportan a la capacidad de adsorción de gas, pero lo hacen en menor medida comparados con la materia orgánica debido a que las moléculas de gas tienen preferencia a adherirse a la superficie de la materia orgánica. Por otro lado, las rocas tipo shale presentan alta saturación de agua, la cual tiene tendencia a invadir las superficies minerales. Es por esta razón, que aunque los minerales inorgánicos aportan a la capacidad de adsorción de gas, su influencia no es tan relevante como los parámetros mencionados anteriormente.
- V. Humedad: La presencia de agua obstruye las gargantas de poro y las superficies internas de la roca que de otra manera estarían disponibles para la adsorción de gas. Es por esta razón que un alto valor de humedad puede afectar significativamente la cantidad de gas en la roca, siempre y cuando existan minerales que tengan una fuerte afinidad por el agua.
- VI. Temperatura: Permite que el sistema tenga la energía de activación suficiente para llegar a cabo el proceso de adsorción, y además, afecta el gas desorbido porque aumenta su energía y provoca que las moléculas se separen de la superficie de la roca y migren.

## 5. CÁLCULO DEL GOES

El gas adsorbido juega un papel crucial cuando se estudia el potencial de yacimientos de gas shale, puesto que su inclusión puede resultar en un aumento significativo del GOES (Gas Original En Sitio) y una reducción del factor de recobro (FR) debido a la existencia de mayor cantidad de gas por extraer.

En la **figura 37** se muestra el modelo petrofísico de un sistema shale propuesto por Ambrose, Rey, et al (2010)<sup>109</sup> en donde se detallan los constituyentes volumétricos con el fin de hacer notar la existencia de gas adsorbido en las paredes de la roca y destacar la importancia de tenerlo en cuenta para el cálculo del GOES.

*Figura 37. Distribución volumétrica de una roca típica de gas shale*



Fuente: AMBROSE, Ray J. et al. Shale Gas-in-Place Calculation Part I: New Pore-Scale Considerations. En: SPE Unconventional Gas Conference (23-25 February, 2010: Pittsburgh, Pennsylvania). SPE 131772, p. 220.

### 5.1 MODELOS ELEMENTALES

Una gran cantidad de metodologías han sido desarrolladas con el fin de calcular el GOES en formaciones de shale gas, las cuales van desde los modelos más

<sup>109</sup> AMBROSE, Ray J. et al. Shale Gas-in-Place Calculation Part I: New Pore-Scale Considerations. En: SPE Unconventional Gas Conference (23-25 February, 2010: Pittsburgh, Pennsylvania). SPE 131772, p. 220.

sencillos que emplean la ecuación volumétrica hasta aquellos que requieren de datos de pruebas de presión en el estado transiente y uso de curvas tipo para realizar la estimación del gas en sitio.

A continuación se describirán algunos de los métodos más relevantes encontrados en la literatura.

### 5.1.1 Método volumétrico.

El método propuesto por Ambrose, Ray, et al (2010)<sup>110</sup>, surgió de la combinación de la isoterma de adsorción de Langmuir con la ecuación volumétrica para el cálculo de gas libre y se desarrolló una nueva ecuación (**Anexo A**) teniendo en cuenta el espacio poroso tomado por la fase adsorbida.

Para calcular el almacenamiento de gas total ( $G_{st}$ ), es necesario realizar el siguiente balance de materia, en términos de los siguientes parámetros:

$$G_{st} = G_f + G_a + G_{so} + G_{sw} \quad (5.1)$$

En donde:

$G_{st}$ : Gas total almacenado;  $G_f$ : Gas libre;  $G_a$ : Gas adsorbido;  $G_{so}$ : Gas en solución con aceite;  $G_{sw}$ : Gas en solución con agua.

Los términos  $G_{so}$  y  $G_{sw}$  se consideran despreciables para el cálculo del GOES. Sin embargo, el gas en solución en hidrocarburos móviles, agua y el adsorbido dentro de la materia orgánica e inorgánica son determinados simultáneamente mediante el análisis de la isoterma de adsorción<sup>111</sup>.

Así la ecuación se reduce a:

$$G_{st} = G_f + G_a \quad (5.2)$$

La cantidad de gas adsorbida es función de la presión tal como explican las isotermas de adsorción. Sin embargo, el gas adsorbido no es el único parámetro

---

<sup>110</sup> Ibid., p. 222.

<sup>111</sup> HARTMAN, Robert C. et al. Shale Gas-in-Place Calculation Part II: Multi-component Gas Adsorption Effects En: SPE Unconventional Gas Conference (14-16 June, 2011: Woodlands, Texas). SPE 144097, p. 2.

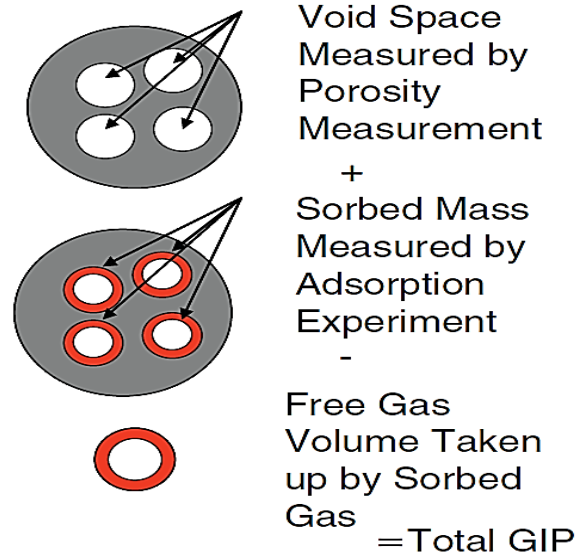
que varía, pues el gas libre se ve afectado de manera indirecta; resultando en una disminución del  $G_f$  a medida que la presión y  $G_a$  aumentan.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la ecuación presentada para el cálculo del GOES en gases puros se muestra a continuación:

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\phi(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( \frac{G_{sL} p}{p + p_L} \right)}{\rho_b B_g} + \frac{G_{sL} p}{p + p_L} \quad (5.3)$$

En donde el primer término tiene en cuenta el volumen de gas libre corregido por el volumen de gas adsorbido y el segundo término representa el volumen de gas adsorbido a las paredes de los poros. La **figura 38** es un diagrama esquemático del proceso. Además,  $B_g$  representa el factor volumétrico de formación del gas,  $M$  el peso molecular [Lb/Lbmol],  $\rho_s$  la densidad de la fase adsorbida [g/cc],  $\rho_b$  la densidad de la roca [g/cc] y  $G_{sL}$  [scf/Ton] y  $p_L$  [Psia], parámetros de adsorción de la isoterma de Langmuir, los cuales son dependientes de la composición del gas bajo investigación<sup>112</sup>.

Figura 38. Esquema del cálculo del GOES según Ambrose et al.



Fuente: AMBROSE, Ray J. et al.: Shale Gas-in-Place Calculation Part I: New Pore-Scale Considerations, 2010, p. 222.

<sup>112</sup> AMBROSE, Ray J. et al. Shale Gas-in-Place Calculation Part I: New Pore-Scale Considerations. En: SPE Unconventional Gas Conference (23-25 February, 2010: Pittsburgh, Pennsylvania). SPE 131772, p. 222.

Para sistemas de gases multicomponentes, existen algunos modelos tales como el Extendido de Langmuir (EL) y la teoría de la Solución Adsorbida Ideal (IAST por sus siglas en inglés).

### 5.1.2 Modelo Extendido de Langmuir (EL)

Es empleado en zonas de transición entre la fase sólida y líquida en yacimientos de shale, con el fin de modelar el comportamiento de los múltiples componentes presentes en la mezcla de gases.

El modelo Extendido de Langmuir tiene una amplia aceptación en la industria y es de fácil aplicación. A continuación se muestra la ecuación del modelo:

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\phi(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} \tilde{M} \frac{\rho_b}{\rho_{s,mix}} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{G_{sLi} y_i p}{p_L \left( 1 + \sum_{j=1}^n y_j \frac{p}{p_{Lj}} \right)} \right]}{\rho_b B_g} + \sum_{i=1}^n \frac{G_{sLi} y_i p}{p_L \left( 1 + \sum_{j=1}^n y_j \frac{p}{p_{Lj}} \right)} \quad (5.4)$$

En donde:

$\tilde{M}$  es el peso molecular aparente y  $\rho_{s,mix}$  [g/cm<sup>3</sup>] es la densidad de la fase adsorbida de la mezcla de hidrocarburos, y pueden calcularse usando las reglas de mezclas estándar. La densidad de la fase adsorbida puede ser calculada mediante la ecuación de Van der Waals usando la constante de co-volumen ( $b$ ) y la relación  $\rho_s = \tilde{M} / b$  como se muestra en el **anexo B**.

HARTMAN, Robert C., et al. (2011)<sup>113</sup>, reconocen que el modelo Extendido de Langmuir (EL) no es termodinámicamente consistente y asume que las composiciones del gas adsorbido no cambian con la presión, lo cual es impreciso.

<sup>113</sup> HARTMAN, Robert C. et al. Op. cit., p. 4.

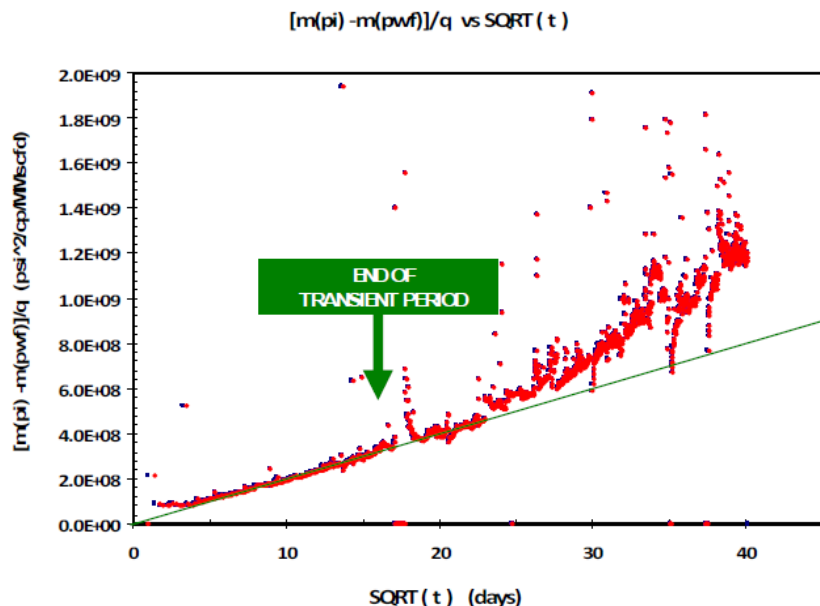
### 5.1.3 Métodos basados en el transiente de presión

El gas desorbido desde las formaciones shale adquiere importancia en la producción diaria de los pozos a tiempos tardíos, cuando el yacimiento se ha depletado y el transiente de presión ha alcanzado los límites del yacimiento<sup>114</sup>.

- Estimación del GOES por medio de datos al final del estado transitorio. Los yacimientos de shale gas presentan un flujo en estado transitorio lineal durante un largo periodo de tiempo debido a la baja permeabilidad que estas formaciones presentan. A continuación se muestra un paso a paso para el cálculo del OGIP cuando el estado transitorio ha finalizado:

1. Con los datos de producción graficar  $[m(p_i) - m(p_{wf})]/q_g$  vs  $\sqrt{t}$  como se muestra en la **figura 39** con el fin de determinar el final del periodo de flujo transitorio ( $t_{esr}$ ).

Figura 39. Gráfico de la raíz del tiempo al cuadrado



Tomado de MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. A. Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. En: SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. (25-28, September, 2011: Manama, Bahrain). Texas A&M University, 2011. p. 8.

<sup>114</sup> MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. A. Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. En: SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. (25-28, September, 2011: Manama, Bahrain). Texas A&M University, 2011. p. 2.

2. Calcular la pendiente de la línea recta (datos de flujo transitorio) del gráfico de la raíz cuadrada del tiempo.
3. Calcular el GOES usando la siguiente ecuación:

$$G = f_{CP} \frac{200,8 T}{\phi(\mu C_t^*)_i} \left( \frac{\sqrt{t_{esr}}}{\tilde{m}_{CPL}} \right) \left[ \left( \frac{\phi S_{gi}}{B_{gi}} \right) + \left( V_L \frac{p_i}{(p_i + p_L)} \right) \right] \quad (5.5)$$

Donde:

$\tilde{m}_{CPL}$  es la pendiente del flujo transitorio y se asume que  $C_t^*$  ignora las compresibilidades del agua y la roca y está dado por la suma de las compresibilidades del gas libre ( $C_g$ ) y del gas adsorbido ( $C_d$ ).

Compresibilidad del gas libre:

$$\bar{C}_g = \left[ \frac{1}{\bar{p}} - \frac{1}{\bar{z}} \left( \frac{d\bar{z}}{dp} \right) \right] \quad (5.6)$$

Compresibilidad del gas adsorbido:

$$\bar{C}_d = \left[ \frac{B_g V_L p_L}{\phi(1 - S_w)(\bar{p} + p_L)^2} \right] \quad (5.7)$$

Compresibilidad total del sistema:

$$C_t^* = S_g [C_g + C_d] \quad (5.8)$$

$f_{CP}$  es el factor de corrección de la pendiente debido al efecto “draw down” (Ibrahim & Watterbarger, 2005<sup>115</sup>) y está dado como:

$$f_{CP} = 1 - 0,0852(D_D) - 0,0857(D_D)^2 \quad (5.9)$$

Donde  $D_D$  es el “draw down” adimensional dado como:

---

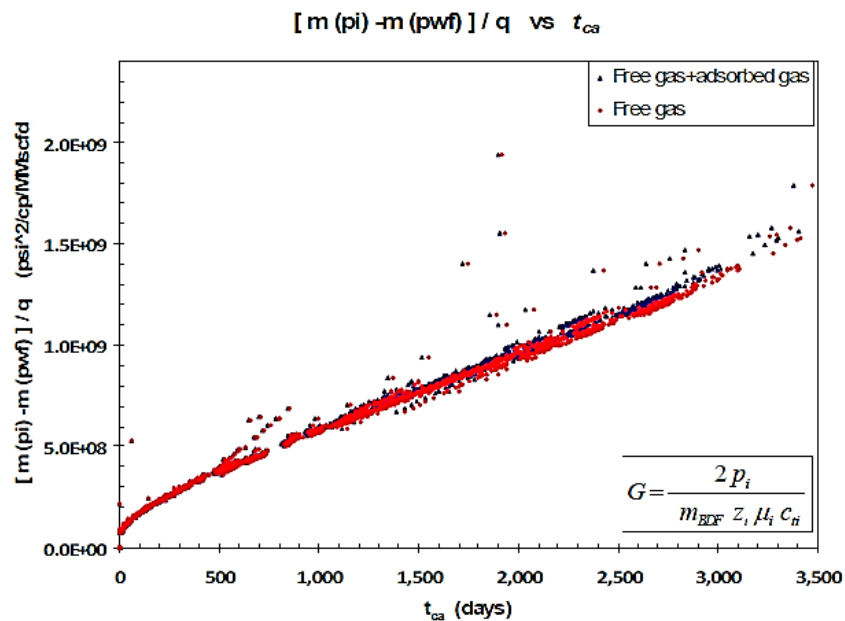
<sup>115</sup> IBRAHIM, M. and WATTENBARGER, R. A. Analysis of Rate Dependence in Transient Linear Flow in Gases. En: Petroleum Society’s Canadian International Petroleum Conference. (7-9, June, 2005: Alberta, Canada). PETSOC 2005-057. p. 1-13.

$$D_D = \frac{m(p_i) - m(p_{wf})}{m(p_i)} \quad (5.10)$$

$m(p_i)$  y  $m(p_{wf})$  son las pseudopresiones inicial y de fondo fluyente de yacimiento.

- Estimación del OGIP usando el método de Ibrahim, Wattenbarger y Helmy<sup>116</sup>.
  1. Con los datos de producción graficar  $[m(p_i) - m(p_{wf})]/q_g$  vs  $\sqrt[2]{t}$  para poder determinar el inicio del flujo dominado por los límites (BDF por sus siglas en inglés).
  2. Graficar  $[m(p_i) - m(p_{wf})]/q_g$  vs  $t_{ca}$  (Pseudo tiempo del balance de materia normalizado) en coordenadas cartesianas y calcular la pendiente ( $m_{BDF}$ ) como se observa en la **figura 40**.

Figura 40.  $[m(p_i)-m(p_{wf})]/q_g$  vs  $t_{ca}$



Tomado de MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. A. Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. En: Spe Middle East Oil and Gas Show and Conference. (25-28, September, 2011: Manama, Bahrain). Texas A&M University, 2011. p. 8.

<sup>116</sup> IBRAHIM, M.; WATTENBARGER, R. A. and HELMY, W. Determination of OGIP for Tight Gas Wells-New Methods. En: Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference. (10-12, June, 2003: Alberta, Canada). PETSOC 2003-012. p. 1-14.

3. Calcular el OGIP usando la ecuación siguiente.

$$G = \frac{2p_i}{m_{BDF} z_i \mu_i c_{ti}} \quad (5.11)$$

4. Usando el GOES calculado, evalúe  $p/z$  para cada uno de los datos usando la ecuación de balance de materiales.

$$\frac{\bar{p}}{\bar{z}} = \frac{p_i}{z_i} \left[ 1 - \frac{G_p}{G} \right] \quad (5.12)$$

5. Calcular la presión promedio del yacimiento para cada uno de los datos y actualizar las propiedades del gas.
6. Repetir los pasos 2 y 3.
7. Si el nuevo GOES es igual al anterior, entonces detenerse, de otro modo repetir los pasos del 2 al 6 hasta que los dos valores de OGIP coincidan.

#### 5.1.4 Aplicación

Para el cálculo del GOES se utilizó el modelo propuesto por Ambrose et al. (2010) debido a su simplicidad y aceptación en la industria de los hidrocarburos. Los parámetros necesarios para el cálculo del gas en sitio se presentan en la **tabla 15** y fueron tomados de la información disponible para la formación La Luna en la cuenca del Catatumbo, ya que presenta las mejores características para la generación de gas shale (Ver apartado 2.5). Sin embargo, fue necesario el uso de analogías con la formación Posidonea ubicada en los Países Bajos cuando hubo escasez de datos para la formación La Luna.

Tabla 15. Parámetros necesarios para el cálculo del GOES

Parámetro	Valor	Símbolo
Porosidad, %	4,8	$\emptyset$
Saturación de agua, %	35	$S_w$
Saturación de aceite, %	0	$S_o$
Peso molecular del metano, lb/lb-mol	16	$M$
Densidad de la roca, g/cm <sup>3</sup>	2,5*	$\rho_b$
Densidad de la fase adsorbida, g/cm <sup>3</sup>	0,371**	$\rho_s$
Presión de yacimiento, psi	3710***	$p$
Capacidad de almacenamiento de Langmuir, SCF/Ton	113,43****	$G_{sL}$
Presión de Langmuir, psi	870,3****	$p_L$
Factor volumétrico de formación del gas	0,004781*****	$B_g$

El gas libre ( $G_f$ ), el gas adsorbido ( $G_a$ ) y la capacidad total de almacenamiento ( $G_{st}$ ) para la formación hipotética son respectivamente,

$$\begin{aligned}
 G_f &= \frac{32,0368}{B_g} \left[ \frac{\emptyset(1 - S_w)}{\rho_b} - \frac{1,318 \times 10^{-6} M}{\rho_s} \left( \frac{G_{sL} p}{p + p_L} \right) \right] \\
 &= \frac{32,0368}{0,00478} \left[ \frac{0,048(1 - 0,35)}{2,5} - \frac{1,318 \times 10^{-6} * 16}{0,371} \left( \frac{113,43 * 3710}{3710 + 870,3} \right) \right] \\
 &= 48,63 \text{ SCF/Ton}
 \end{aligned}$$

$$G_a = G_{sL} \frac{p}{p + p_L}$$

\* Tomado de AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. CUENCA CATATUMBO: Integración Geológica de la Digitalización y Análisis de Núcleos. 2012.

\*\* Valor obtenido utilizando el procedimiento propuesto por HARTMAN et al. (2011). Anexo B.

\*\*\* Partiendo de la suposición de la existencia de gas en la formación, se hace analogía con la sección de la misma formación perteneciente a la cuenca del VMM (gradiente de presión 0,55 a 0,8) con el fin de obtener un valor de presión para la sección del Catatumbo. Escogiendo un valor de 0,6 para nuestros cálculos a una profundidad promedio de 6184.

\*\*\*\* Calculados con la isoterma de Langmuir de dos parámetros aplicada a los datos de la formación Posidonea.

\*\*\*\*\* Calculado bajo condiciones asumidas para la formación La Luna: P=3710 [Psi], T=186,9 [°F].

$$= \frac{113,43 * 3710}{3710 + 870,3} = 91,88 \text{ SCF/Ton}$$

$$G_{st} = G_f + G_a$$

$$= 48,63 + 91,88 = 140,51 \text{ SCF/Ton}$$

Los cálculos realizados muestran una capacidad de almacenamiento total de gas de 140,51 SCF/Ton, del cual, el mayor contribuyente es el gas adsorbido con un valor de 91,88 scf/Ton que equivale al 65,39% a las condiciones propuestas en el ejercicio. La capacidad de almacenamiento total de gas calculada se encuentra en el rango que presentan las formaciones explotadas actualmente en Estados Unidos.

#### 5.1.5 Modificación del método de Ambrose et al. (2010)

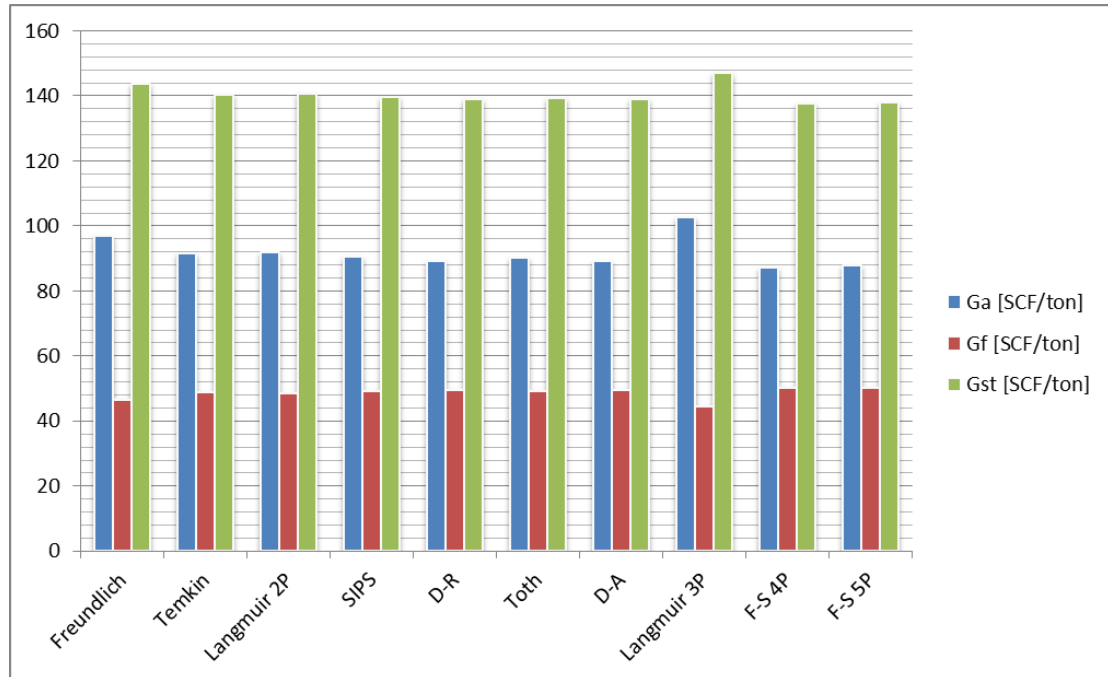
Con el fin de mejorar la precisión del método de Ambrose et al 2010, se sustituyó la isoterma de Langmuir por los demás modelos estudiados en la sección 3.8 y se procedió a recalcular la capacidad de almacenamiento total de gas para cada uno de ellos.

Las ecuaciones obtenidas al modificar el modelo de Ambrose et al. (2010) con las diferentes isotermas de adsorción se presentan en el anexo C. Además, los cálculos de gas adsorbido ( $G_a$ ), gas libre ( $G_f$ ) y gas total ( $G_{st}$ ) obtenidos con cada una de ellas, se presentan en la **tabla 16** y en la **figura 41**.

*Tabla 16. Resultados de los modelos modificados de Ambrose et al. (2010)*

	<b>Ga [SCF/ton]</b>	<b>Gf [SCF/ton]</b>	<b>Gst [SCF/ton]</b>
Freundlich	97,1018975	46,6424116	143,744309
Temkin	91,5239902	48,7669519	140,290942
Langmuir 2P	91,8758475	48,6329348	140,508782
SIPS	90,5178384	49,1501799	139,668018
D-R	89,2887151	49,6183343	138,907049
Toth	90,0545659	49,3266333	139,381199
D-A	89,1827881	49,6586803	138,841468
Langmuir 3P	102,668308	44,5222503	147,190558
F-S 4P	87,3429646	50,3594412	137,702406
F-S 5P	87,9367583	50,1332741	138,070032

Figura 41. Resultados de los modelos modificados de Ambrose et al. (2010)



En la gráfica anterior se evidencia que las ecuaciones que se ajustaron mejor a los datos experimentales en la sección 3.8, calcularon un menor volumen de gas adsorbido y un mayor volumen de gas libre por tonelada de roca que las ecuaciones con mayor porcentaje de error. Esto se traduce en una menor cantidad de gas original en sitio.

Un caso particular observado fue el obtenido con el modelo de Langmuir de tres parámetros, el cual se desvió de la tendencia decreciente mostrada en la figura, debido a que los parámetros  $n_L$  y  $P_L$  obtenidos por medio de la herramienta Solver en el capítulo 3, no cumplen totalmente con las definiciones de volumen y presión de Langmuir.

Finalmente, el método de Freundlich sobrestimó la capacidad total de almacenamiento de gas de la formación, debido a su naturaleza empírica y falta de bases teóricas que la sustenten.

## 6. CONCLUSIONES

Las propiedades geológicas, petrofísicas y geoquímicas permiten conocer el potencial de generación de hidrocarburos y así disminuir la gran incertidumbre que este tipo de sistemas no convencionales poseen. Entre las características más importantes se encuentran: El tipo de kerógeno generado, el contenido de carbono orgánico total (TOC), el grado de madurez térmica de la roca evidenciado con su valor porcentual de reflectancia a la vitrinita, el volumen total de la roca fuente y su capacidad de adsorción.

En Colombia hay grandes recursos de hidrocarburos no convencionales ubicados en la formación La Luna en las cuencas del VMM y Catatumbo, y la formación Gachetá en la cuenca de Los Llanos Orientales. La formación La Luna en la Cuenca del Catatumbo presenta las mejores características de TOC y madurez térmica de la roca, que en conjunto con el kerógeno tipo II allí depositado, la posicionan como el prospecto principal para la generación de gas húmedo y/o seco. Además, con la comparación de características como profundidad promedio, espesor bruto, TOC, porosidad y reflectancia a la vitrinita entre las formaciones colombianas y algunas de las formaciones más importantes actualmente explotadas en Estados Unidos, se concluye que las propiedades de los shale plays colombianos se encuentran en un rango aceptable para la generación de hidrocarburos líquidos y gaseosos.

La adsorción es un fenómeno muy importante en las formaciones de gas shale, ya que el conjunto gas libre y gas adsorbido definen el gas original en sitio. Es por esto que la elección de un modelo representativo del comportamiento de la isoterma de adsorción es esencial para hacer predicciones y/o evaluaciones del potencial de los recursos en las formaciones shale. Los modelos que mejor se ajustaron al comportamiento de los datos de adsorción experimentales estudiados, fueron los que en sus ecuaciones tenían mayor número de parámetros; siendo el de Fritz-Schlunder de cinco parámetros el que tuvo el error porcentual promedio más bajo.

Los resultados obtenidos para el cálculo de la capacidad total de almacenamiento de gas en una formación hipotética tipo shale, mostraron que el mayor contribuyente bajo las condiciones establecidas es el gas adsorbido por la roca; sin embargo, se evidenció que un aumento en el valor de la presión de Langmuir refleja una mayor contribución por parte del gas libre. Esto indica la gran importancia que tiene el fenómeno de adsorción en el ámbito de los recursos no convencionales de gas shale.

## 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar pruebas geoquímicas y petrofísicas en muestras de los shales de la formación la Luna en la cuenca del Catatumbo con el fin de obtener las propiedades necesarias para una mejor caracterización del yacimiento, además de la construcción de las isothermas de adsorción de manera precisa.

Se recomienda integrar los estudios de adsorción con los parámetros geomecánicos y los mecanismos de flujo presentes en medios porosos con el fin de realizar una mejor estimación del comportamiento y potencial de los yacimientos tipo shale.

Se recomienda usar el método volumétrico para el cálculo de la CTAG y el GOES en las formaciones shale colombianas, hasta contar con datos de producción que permitan la aplicación de metodologías que otorguen mayor exactitud en sus estimaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. CUENCA CATATUMBO: Integración Geológica de la Digitalización y Análisis de Núcleos. 2012.

AKHTAR, Arshia; KHAN, Md. Dilwar Alam and NABI, S.A. Ion Exchange Kinetics and Equilibrium Studies of Metal Ions Onto a Hybrid Cation Exchanger: Polyaniline–Sn(IV) Tungstophosphate. En: International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. January, 2015. vol. 4, no. 1, p. 89-98.

ALEXANDER, Tom, et al. Shale Gas Revolution. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 3, p. 40-55.

ALLAN, Adam M., and MAVKO, Gary. The Effect of Adsorption and Diffusion on the Gas Permeability of Kerogen. En: SEG Las Vegas Annual Meeting (2012, USA). Stanford University. SEG-2012-0076, p. 1-6.

AMBROSE, Ray J. et al. Shale Gas-in-Place Calculation Part I: New Pore-Scale Considerations. En: SPE Unconventional Gas Conference (23-25 February, 2010: Pittsburgh, Pennsylvania). SPE 131772, p. 219-229.

ANEZ, Liz, CALAS-ETIENNE, Sylvie, PRIMERA, Juan, WOIGNIER, Thierry. Gas and liquid permeability in nano composites gels: Comparison of Knudsen and Klinkenberg correction factors. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2014, vol. 200, p.79-85.

AVGUL, N.N., BEZUS, A.G., DOBROVA, E.S., KISELEV, A.V., The Similarity of Gas Adsorption By Nonporous and Microporous Crystalline Adsorbents. En: Journal of Colloid and Interface Science. March, 1973. Volume 42, Issue 3, p. 486-495.

BRUNAUER, Stephen, EMMETT, P.H., TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: Journal of the American Chemical Society. February 1938. Volume 60, Issue 2, p. 306-388.

CHOPRA, Satinder, et al. Shale gas reservoir characterization workflows. En: SEG Technical Program Expanded Abstracts 2012. 2012, p. 1-5.

CLARKSON, C. R.; BUSTING, R. M. and LEVY, J. H. Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. En: Carbon. 1997, vol. 35, no. 12, p. 1689-1705.

DADA, A.O. et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. En: Journal of Applied Chemistry. 2012, vol. 3, no. 1, p. 38-45.

EIA, U.S Energy Information Administration. Review of Emerging Resources: U.S Shale Gas and Oil Plays. USA, U.S. Department of Energy, July, 2011. 82 p.

EMMETT, P. H., BRUNAUER, S., The Use of Low Temperature Van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. En: Journal of the American Chemical Society. August, 1937. p. 1553-1564.

GASPARIK, M., et al. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. En: Energy and Fuels American Chemical Society. July 5, 2012, vol. 26, p. 4995–5004.

GUO, Wei, et al. Impact of Temperature on the Isothermal adsorption/desorption of shale gas. En: Petroleum Exploration and Development. 2013, vol. 40, no 4. p. 514-519.

HAMDAOUI, et al. Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part Ii. Models with More Than Two Parameters. En: Journal of Hazardous Materials. 2007, vol. 147, no. 1-2, p. 401–411.

HARTMAN, Robert C. et al. Shale Gas-in-Place Calculation Part II: Multi-component Gas Adsorption Effects En: SPE Unconventional Gas Conference (14-16 June, 2011: Woodlands, Texas). SPE 144097, p. 2-17.

HELLER, Robert y ZOBACK, Mark. Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Gas Shale and Pure Mineral Samples. En: Journal of Unconventional Oil and Gas Resources. 2014, vol. 8. P. 14-24.

IBRAHIM, M. and WATTENBARGER, R. A. Analysis of Rate Dependence in Transient Linear Flow in Gases. En: Petroleum Society’s Canadian International

Petroleum Conference. (7-9, June, 2005: Alberta, Canada). PETSOC 2005-057. p. 1-13.

IBRAHIM, M.; WATTENBARGER, R. A. and HELMY, W. Determination of OGIP for Tight Gas Wells-New Methods. En: Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference. (10-12, June, 2003: Alberta, Canada). PETSOC 2003-012. p. 1-14.

JARVIE, Dan. Evaluation of Hydrocarbon Generation and Storage in the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas. [Diapositivas]. Texas. Humble Geochemical Services. 2004.

JARVIE, Daniel M., et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. En: AAPG Bulletin. April, 2007. vol. 91, no. 2, p. 475-499.

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. En: J. Am. Chem. Soc. 1918, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.

LOGANATHAN, Sravanthi, TIKMANI, mayor, GHOSHAL, Alope Kumar. Pore-expanded MCM-41 for CO<sub>2</sub> adsorption: Experimental and isotherm modeling studies. En: Chemical Engineering Journal. June, 2015, no. 280, p. 9-17.

LU, Xiao-Chun; LI, Fan-Chang, and WATSON, A. Ted. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shales. En: SPE Formation Evaluation (June, 1995, Texas). Society of Petroleum Engineers. 1995. SPE 26632, p. 109-113.

MADER, Detlef. Hydraulic Proppant Fracturing. En: Hydraulic proppant fracturing and gravel packing. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. 1989. p. 463.

McCARTHY, Kevin, et al Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. En: Oilfield Review, 2011. Vol. 23, no. 2, p. 32-43.

MENGAL, Salman A. y WATTENBARGER, R. A. Accounting for Adsorbed Gas in Shale Gas Reservoirs. En: Spe Middle East Oil and Gas Show and Conference. (25-28, September, 2011: Manama, Bahrain). Texas A&M University, 2011. p. 1-15.

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. 1-24.

ROBERTS, Stephen B. Geologic Assessment of Undiscovered Petroleum Resources in the Wasatch– Green River Composite Total Petroleum System, Southwestern Wyoming Province, Wyoming, Colorado, and Utah En: Petroleum Systems and Geologic Assessment of Oil and Gas in the Southwestern Wyoming Province, Wyoming, Colorado, and Utah. USA. USGS Southwestern Wyoming Province Assessment Team, 2005. p. 1-26.

ROSS, Daniel J.K.; BUSTIN, R. Marc. Impact of Mass Balance Calculations on Adsorption Capacities in Microporous Shale Gas Reservoirs. En: Fuel. vol. 86. ELSEVIER. April, 2007, p. 2696-2706.

ROSS, Daniel J.K., BUSTIN, R. Marc. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. En: Marine and Petroleum Geology. June, 2008, no. 26, p 916-927.

ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLWELLYN, P. and MAURIN, G. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, 2014. 626 p.

RUDZINSKI, W., EVERETT, D. H., Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press, London, 1992. 578 p.

RYDER, Robert T., et al. Evaluation of Thermal Maturity in the Low Maturity Devonian Shales of the Northern Appalachian Basin. En: AAPG Eastern Section Meeting. (25-29, September, 2010: Kalamazoo, Michigan). 2013. p. 1-67.

SCHEIN, Gary W. and MACK, David J. Unconventional Gas. En: ECONOMIDES, Michael J. and MARTIN, Tony. Modern Fracturing: Enhancing Natural Gas Production. Houston, TX 77040, Energy Tribune Publishing Inc., 2007. p. 381-423.

SEGATTO, Michele, COLOMBO, Ivan, eni E&P. Use of Reservoir Simulation to Help Gas Shale Reserves Estimation. En: International Petroleum Technology Conference (7-9 February, 2012, Thailand). IPTC 14798, p. 1-14.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. En: The Journal of Chemical Physics, Volume 16, Issue 5, 1948, p.490-495.

SOLIMAN, M. Y., Texas Tech University, DAAL, Johan, EAST, Loyd, SPE, Halliburton. Impact of Fracturing and Fracturing Techniques on Productivity of Unconventional Formations. En: SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition (20-22 March, 2012, Vienna-Austria). Society of Petroleum Engineers, SPE 150949, 2012, p. 1-20.

SUBRAMANYAM, B. and ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. En: International Journal of Environmental Research. 2011, vol. 6, no. 1, p 265-276.

U.S. Department of Energy. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment. Estados Unidos, Advanced Resources International. Inc., June, 2013. 730 p.

WALLS, Joel D.; CERÓN, María R. and ANDERSON, Juliana. Characterizing Unconventional Resource Potential in Colombia; a Digital Rock Physics Project. En: Unconventional Resources Technology Conference. (25-27, August, 2014: Denver, Colorado, USA). 2014. p. 1-9.

WU, Kellu; LI, Xiangfang; WANG, Chenchen, YU, Wei; CHEN, Zhangxin. A Model for Surface Diffusion of Adsorbed Gas in Nanopores of Shale Gas Reservoirs. En: Offshore Technology Conference (4-7 May, 2015, Houston). OTC 25662, p. 1-23.

ZHANG, Tongwei, ELLIS, Geoffrey S., RUPPEL, Stephen C., MILLIKEN, Kitty, LEWAN, Mike, SUN, Xun. Effect of Organic Matter Properties, Clay Mineral Type and Thermal Maturity on Gas Adsorption in Organic-Rich Shale Systems. En: Unconventional Resources Conference (12-14 August, 2013, Denver). Society of Petroleum Engineers. SPE 168862, p. 1-6.

ZHEHUI, Jin and ABBAS, Firoozabadia. Effect of water on methane and carbon dioxide sorption in clay minerals by Monte Carlo simulations. En: Fluid Phase Equilibria. 2014, vol. 382, p. 10–20.

## ANEXOS

**Anexo a.** Derivación del Método del balance de materia teniendo en cuenta el fenómeno de adsorción.

Partiendo del hecho que la ecuación de gas adsorbido esta debe ser convertida desde scf a scf/Ton; se usa la ley de los gases ideales a condiciones de presión y temperatura estándar:

$$G_a = \frac{G_{sL}p}{p + p_L}$$

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

$$\begin{aligned} \frac{V}{n} &= \frac{10,73159 \frac{pie^3 psi}{\circ R lb - mol} 519,67^\circ R}{14,696 psia} \\ &= 379,48 \frac{pie^3}{lb - mol} \end{aligned}$$

El siguiente paso es calcular una constante de conversión que permita pasar del valor de densidad en g/cm<sup>3</sup> a las unidades deseadas en scf/Ton.

$$\frac{1}{379,48 \frac{pie^3}{lb - mol}} * \frac{1 ton}{2000 lb} = 1,318 * 10^{-6} \frac{ton mol}{pie^3}$$

Usando la constante de conversión, la densidad de la fase adsorbida, la densidad total de la roca y el peso molecular de la fase adsorbida, se puede calcular el volumen fraccional ocupado por la fase adsorbida:

$$\phi_a = 1,318 * 10^{-6} \hat{M} \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( G_{sL} \frac{p}{p + p_L} \right)$$

Asumiendo despreciable la saturación de aceite y restando el volumen fraccional de la fase adsorbida al gas libre:

$$G_f = 32,0368 \frac{\phi(1 - S_w - S_o)}{\rho_b B_g}$$

$$G_f = 32,0368 \frac{\phi(1 - S_w) - \phi_a}{\rho_b B_g}$$

Finalmente, reemplazando  $\phi_a$  en la nueva ecuación para el gas libre:

$$G_f = \frac{32,0368}{B_g} \left[ \frac{\phi(1 - S_w)}{\rho_b} - \frac{1,318 \times 10^{-6} M}{\rho_s} \left( \frac{G_{sL} p}{p + p_L} \right) \right]$$

### **Anexo b.** Estimación de la densidad de la fase adsorbida

De acuerdo al procedimiento reportado por Hartman, Robert C. et al. 2011, para estimar la densidad de la fase adsorbida, de un componente puro o de una mezcla de gases, se puede hacer uso de la constante de co-volumen ( $b$ ) de la ecuación de Van der Waals. De este modo, La constante  $b$ , cuyas unidades son  $\text{ft}^3/\text{lb-mol}$ , es determinada para cada componente del gas por medio de la ecuación presentada a continuación:

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

Posteriormente se determina la densidad de cada componente usando la relación:

$$\rho_s = M/b$$

En donde  $\rho_s$  es la densidad de la fase adsorbida y  $M$  es el peso molecular de cada especie química.

Finalmente se usan las reglas de Kay para obtener la densidad de la mezcla de gases basado en la contribución de cada componente:

$$\rho_{s,mix} = \sum_{i=1}^n \rho_{s,i} X_i$$

Donde  $\rho_{s,i}$  es la densidad del componente  $i$ -ésimo y  $X_i$  es su fracción molar en la fase adsorbida.

**Anexo c. Modelos modificados de Ambrose et al 2010.**

a) Método Convencional (**Langmuir 2 Parámetros**) de Ambrose et al 2010.

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( \frac{G_{sL} p}{p + p_L} \right)}{\rho_b B_g} + \frac{G_{sL} p}{p + p_L}$$

b) Método Modificado de Ambrose (**Freundlich**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} ((kp)^{1/m})}{\rho_b B_g} + (kp)^{1/m}$$

c) Método Modificado de Ambrose (**Temkin**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} (C * \ln(A_T P))}{\rho_b B_g} + C \ln(A_T P)$$

d) Método Modificado de Ambrose (**SIPS**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( n_L \frac{(bP)^{1/m}}{1 + (bP)^{1/m}} \right)}{\rho_b B_g} + n_L \frac{(bP)^{1/m}}{1 + (bP)^{1/m}}$$

e) Método Modificado de Ambrose (**Dubinin-Radushkevich**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( n_L \exp \left[ -D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \right)}{\rho_b B_g} + n_L \exp \left[ -D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

f) Método Modificado de Ambrose (**Toth**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( n_L \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}} \right)}{\rho_b B_g} + n_L \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}}$$

g) Método Modificado de Ambrose (**Dubinín-Astakhov**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( n_L \exp \left[ -D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^m \right] \right)}{\rho_b B_g} + n_L \exp \left[ -D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^m \right]$$

h) Método Modificado de Ambrose (**Langmuir 3 Parámetros**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( n_L \frac{p}{p + p_L} \left( 1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) \right)}{\rho_b B_g} + n_L \frac{p}{p + p_L} \left( 1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right)$$

i) Método Modificado de Ambrose (**Fritz-Schlunder 4 Parámetros**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( \frac{AP^\alpha}{1 + BP^\beta} \right)}{\rho_b B_g} + \frac{AP^\alpha}{1 + BP^\beta}$$

j) Método Modificado de Ambrose (**Fritz-Schlunder 5 Parámetros**).

$$G_{st} = 32,0368 \frac{\phi(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \frac{\rho_b}{\rho_s} \left( \frac{q_{mFSS} K_1 P^{m_1}}{1 + K_2 P^{m_2}} \right)}{\rho_b B_g} + \frac{q_{mFSS} K_1 P^{m_1}}{1 + K_2 P^{m_2}}$$