

**METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL DEL IMPACTO DE LA
TEMPERATURA EN LA DESORCIÓN A YACIMIENTOS NO
CONVENCIONALES**

**ANDRES FERNANDO SANMARTIN ACUÑA
JUAN PABLO TORRES CORONADO**

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

2018

**METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL DEL IMPACTO DE LA
TEMPERATURA EN LA DESORCIÓN A YACIMIENTOS NO
CONVENCIONALES**

**ANDRES FERNANDO SANMARTIN ACUÑA
JUAN PABLO TORRES CORONADO**

**Tesis de grado presentada como requisito para obtener el título de:
Ingeniero de Petróleos**

**Director
JOSÉ CARLOS CÁRDENAS MONTES
MSc. Ingeniería de Hidrocarburos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

AGRADECIMIENTOS

Agradecerle a mi Universidad Industrial de Santander a su grupo de docentes que con sus conocimientos ayudaron a formarme como un profesional íntegro del sello UIS. A la escuela de Ingeniería De Petróleos que con su gran plantel son creadores de ingenieros éticos y excelentes representantes en la industria.

Al ingeniero Emmanuel Robles que gracias a su conocimiento pudimos concretar los lineamientos del proyecto, el tiempo dedicado y la información para que nuestros objetivos se desarrollaran de forma efectiva.

Al ingeniero José Carlos Cardenas agradecerle por su ayuda en el desarrollo del proyecto, la ingeniera Olga Patricia Ortiz que muy amablemente nos brindó espacios de su tiempo laboral para responder dudas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. GENERALIDADES	16
1.1 YACIMIENTO NO CONVENCIONAL.....	16
1.1.1 ¿Qué es un yacimiento no convencional?..	16
1.2 PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE UN YACIMIENTO NO CONVENCIONAL	17
1.2.1 Permeabilidad.....	17
1.2.2 Porosidad.....	17
1.2.3. Saturación de fluidos	19
1.3 ADSORCIÓN FÍSICA Y DESORCIÓN DE GAS EN YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES	21
1.3.1 Adsorción en yacimientos no convencionales.....	21
1.3.2 Desorción en yacimientos no convencionales	22
1.4 PRINCIPALES FACTORES QUE AFECTAN LA DESORCIÓN DE GAS.....	23
1.4.1. Presión de yacimiento.....	23
1.4.2 Temperatura del yacimiento.....	25
2. RECOPIACION BIBLIOGRAFICA	26
2.1 METODOLOGÍA PARA LA EXPLORACIÓN DE GAS ASOCIADO AL CARBÓN (GMAC O CBM) EN LAS CUENCAS CARBONÍFERAS DE COLOMBIA.....	26
2.2 EL AUMENTO DE GAS DE ESQUISTO DE RECUPERACIÓN A TRAVÉS DE LA ESTIMULACIÓN TÉRMICA: ANÁLISIS Y UN ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	29
2.3 EFFECT OF ORGANIC MATTER AND THERMAL MATURITY ON METHANE ADSORPTION CAPACITY ON SHALES FROM THE MIDDLE MAGDALENA VALLEY BASIN IN COLOMBIA.....	38

2.4 PROCEDIMIENTOS Y PRÁCTICAS DE GAS DE MUESTREO DESORBIDO Y ANÁLISIS ISOTÓPICO DE GAS: UN ESTUDIO DE DOS CAPAS DE CARBÓN METANO, POZOS DE LA CUENCA BAJA SAJONIA, ALEMANIA.	47
3. ADSORCIÓN E ISOTERMA DE LANGMUIR	54
3.1 ADSORCIÓN DE GAS SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS	54
3.1.1 Adsorción física (fisisorción)	55
3.1.2 Adsorción química (quimisorción)	56
3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	57
3.2.1 Tipos de Isotermas	57
3.3 ISOTERMA DE LANGMUIR	60
3.4 ISOTERMAS DE LANGMUIR APLICADAS A YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES	65
4. METODOLOGÍA DE TRABAJO PROPUESTA.....	70
4.1 SELECCIÓN DEL EQUIPO	70
4.1.1 Características del equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)	71
4.1.2 Diseño esquemático del equipo	72
4.2. PROCEDIMIENTO DE LA METODOLOGÍA.....	73
5. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	91
6. CONCLUSIONES	93
BIBLIOGRAFIA.....	95

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ejemplo de capacidad de la roca para dejar fluir un fluido por su medio poroso	17
Figura 2. Relación de porosidad Arcilla, Limo, Arena y representación de espacios porosos	18
Figura 3. Montaje del equipo canister	29
Figura 4. Equipo de adsorción, Magnetic Suspension Balance (MSB)	32
Figura 5. Representación de la cantidad adsorbida para la muestra 1 en función de la densidad a temperaturas de 45°C, 65°C, 85°C, 105°C	34
Figura 6. Representación de la cantidad adsorbida para la muestra 2 en función de la densidad a temperaturas de 45°C, 65°C, 85°C, 105°C	34
Figura 7. Representación de la cantidad adsorbida para la muestra 3 en función de la densidad a temperaturas de 45°C, 65°C, 85°C, 105°C	35
Figura 8. Porcentaje de adsorción de gas producido sin estimulación térmica y porcentaje de adsorción de gas producido con estimulación térmica	36
Figura 9. Producción acumulada con estimulación térmica y con producción normal durante un transcurso de 20 años de producción	37
Figura 10. Localización de la cuenca Valle medio del Magdalena en amarillo y el sitio de los estudios en un círculo negro	39
Figura 11. Diagrama esquemático de la configuración manométrica HP/alta temperatura	40
Figura 12. Difracto grama de muestras XRD (Análisis mineralógico)	42
Figura 13. Gráfica de BET en función del TOC, correlación lineal moderada	43
Figura 14. Capacidad de adsorción de metano a 50°C; moles de exceso en función de variaciones de presión	43

Figura 15. Capacidad de adsorción de metano a 75°C; moles de exceso en función de variaciones de presión.....	44
Figura 16. Capacidad de adsorción de metano para S2B, muestra a una temperatura entre 50°C y 75°C	45
Figura 17. Ubicación aproximada de la zona donde se extrajeron los núcleos	47
Figura 18. Canister implementados para la adsorción.....	48
Figura 19. Cantidades relativas de CO ₂ y CH ₄ en función del tiempo de producción y variaciones en la presión	51
Figura 20. Comparación de CH ₄ y CO ₂ a través del tiempo para las muestras estudiadas	52
Figura 21. Porcentaje en volumen de CH ₄ en función del tiempo de muestreo para el pozo número 2, las muestras de gas para recipientes específicos se muestran mediante símbolos - colores de puntos de datos.....	52
Figura 22. Ejemplo de adsorción con dos capas de gas.....	55
Figura 23. Tipos de isoterma	58
Figura 24. Comportamiento de la fracción de recubrimiento de superficie en función de la presión.....	63
Figura 25. Linealización de comportamiento de la fracción de recubrimiento de superficie en función de la presión.....	65
Figura 26. Forma común de isoterma de Langmuir para adsorción de gas.....	68
Figura 27. Forma lineal de la isoterma de Langmuir.....	69
Figura 28. Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)	70
Figura 29. Diseño esquemático del equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis).....	72
Figura 30. Tamaño de celdas 10 cc, 2 cc, 1 cc, de izquierda a derecha	73
Figura 31. Instalación de la muestra en la celda y la conexión del conjunto en el equipo	74
Figura 32. Instalación de la muestra en el equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)	75

Figura 33. Menú del sistema de apertura de válvula y configuración de la presión para hacer desgasificación.....	76
Figura 34. Configuración de la temperatura manual en el equipo HPVA II.....	76
Figura 35. Muestra del cambio de puerto para la unidad de análisis HPVA II	77
Figura 36. Esquema del equipo en el software	78
Figura 37. Válvula aisladora y conexión del cable de control de temperatura	79
Figura 38. Ventana de menú principal	79
Figura 39. Despliegue de ventana al dar clic en la opción adsorción	80
Figura 40. Ventana de ingreso de parámetros del experimento	81
Figura 41. Opción guardar plantilla que ofrece el programa	82
Figura 42. Ventana de avance Presión vs Tiempo de prueba	82
Figura 43. Muestra de los parámetros utilizados en los cálculos	84
Figura 44. Información de adsorbatos	84
Figura 45. Ventana de información archivo ReadMe	85
Figura 46. Ventana de reporte isoterma	86
Figura 47. Ventana de insertar peso seco	87
Figura 48. Ventana hoja de cálculos.....	88
Figura 49. Isoterma elaborada por el programa.....	89
Figura 50. Datos del experimento sin procesar.....	90
Figura 51. Isoterma de adsorción con histéresis para proceso desorción a 50°C y 75°C	91

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Masa de las muestras su respectivo volumen de poro a las temperaturas de adsorción estudiadas	35
Tabla 2. Muestras estudiadas con su respectiva profundidad y composición.....	41
Tabla 3. Muestras estudiadas con su respectiva madurez térmica, total de carbono orgánico, hidrocarburo libre, potencial de aceite, fuente orgánica, índice de Hidrógeno, área específica de superficie	46
Tabla 4. Relación de la presión con el comportamiento de la fracción (θ).....	64
Tabla 5. Análisis de varianza isoterma a 50°C	92
Tabla 6. Análisis de varianza isoterma a 75° C	92

RESUMEN

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL DEL IMPACTO DE LA TEMPERATURA EN LA DESORCIÓN A YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES*

AUTORES: ANDRES FERNANDO SANMARTIN ACUÑA
JUAN PABLO TORRES CORONADO**

PALABRAS CLAVES: Yacimiento no convencional, Adsorción, Desorción, Isoterma de langmuir.

DESCRIPCIÓN:

El gas shale se ha convertido en una fuente cada vez más importante del suministro de gas natural, estando 12 veces mayor que las reservas convencionales y estas estando cercanas al 2027 donde se espera su agotamiento; es necesario el estudio de almacenamiento de gas del cual se puede presentar de tres formas diferentes: gas libre, gas adsorbido, gas disuelto; donde el gas adsorbido representa uno de los fenómenos más importantes de reservas gas shale y el fenómeno de desorción cuyo propósito de investigación tiene el presente trabajo nos da conocer estimaciones de cuánto gas se puede llegar a producir.

Como primer paso fue necesario resaltar generalidades de los yacimientos no convencionales y algunas propiedades petrofísicas para posteriormente realizar un enfoque sobre el fenómeno de adsorción y desorción, condiciones y factores contribuyentes de manera positiva y negativa a los antes mencionados, además del estudio detallado de las isotermas de langmuir. Así conociendo bien estos fenómenos se hace una recopilación bibliográfica de estudios y pruebas realizadas en yacimientos no convencionales sobre adsorción y desorción de gas y algunas afectaciones a la hora de su explotación.

Por último y como parte fundamental de la investigación se plantea una metodología que consiste en realizar un estudio en la adsorción y desorción para muestras propicias de yacimientos no convencionales mediante el equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis) para analizar almacenamiento de gas y cantidad de gas desorbido con variaciones de presión y temperatura.

* Trabajo de grado

** Faculty of physicochemical sciences. School of petroleum engineering. Director José Carlos Cardenas

ABSTRACT

TITLE: METHODOLOGY FOR THE EXPERIMENTAL DESIGN OF THE IMPACT OF TEMPERATURE IN THE DESORPTION TO UNCONVENTIONAL RESERVOIR*

AUTHORS: ANDRES FERNANDO SANMARTIN ACUÑA
JUAN PABLO TORRES CORONADO**

KEY WORDS: Unconventional reservoir, Adsorption, Desorption, Isotherm of Langmuir.

DESCRIPTION:

Shale gas has become an increasingly important source of natural gas supply, being 12 times higher than conventional reserves and being close to 2027 where it is expected to deplete; It is necessary to study gas storage which can be presented in three different ways: free gas, adsorbed gas, dissolved gas; where adsorbed gas represents one of the most important phenomena of gas shale reserves and the phenomenon of desorption whose research purpose has the present work gives us estimates of how much gas can be produced.

As a first step it was necessary to highlight generalities of unconventional deposits and some petrophysical properties to subsequently make a focus on the phenomenon of adsorption and desorption, conditions and contributing factors in a positive and negative way to the aforementioned, in addition to the detailed study of the isotherms of langmuir. Thus knowing these phenomena well, a bibliographic compilation of studies and tests carried out in unconventional deposits on gas adsorption and desorption and some affectations at the time of exploitation is made.

Finally, and as a fundamental part of the research, a methodology is proposed that consists in carrying out a study on the adsorption and desorption for suitable samples of unconventional deposits using the HPVA II (High pressure volumetric analysis) equipment to analyze gas storage and quantity of desorbed gas with variations in pressure and temperature.

* Degree work

** Faculty of physicochemical sciences. School of petroleum engineering. Director José Carlos Cardenas

INTRODUCCIÓN

Actualmente la necesidad de cubrir la demanda energética en este caso la de los productos hidrocarburos ha conllevado a realizar estudios en yacimientos no convencionales y se ha vuelto tema de interés frente a esta problemática, no necesariamente este tipo de yacimientos son inviables económicamente pero sí deben ser estudiados y explotados con técnicas diferentes a las utilizadas en los sistemas convencionales.

Lo particular en este tipo de yacimientos es la baja movilidad de estos y la ausencia de espacios porosos vuelven de la producción del hidrocarburo un desafío de la industria petrolera; fenómenos como la desorción y la adsorción son temas de estudio cuando se quiere caracterizar la superficie y la porosidad de la roca además de analizar en qué condiciones el gas empieza acumularse o a desprenderse de la formación.

Tener clara las propiedades petrofísicas además de la litología es un punto a favor y más cuando se trata de estos yacimientos complejos. Cuando el gas shale se acumula en la superficie de la roca o en algunos casos en las mismas fracturas que este presenta, por efectos de presión, presión overburden y de la misma temperatura este se compacta hasta el punto de presentarse un fenómeno de adsorción.

Con el fin de contribuir a la solución los problemas de explotación de hidrocarburos este proyecto se enfoca en una metodología para el diseño experimental del impacto de la temperatura en la desorción de gas, fenómeno por el cual el gas abandona la roca para posteriormente ser extraído.

1. GENERALIDADES

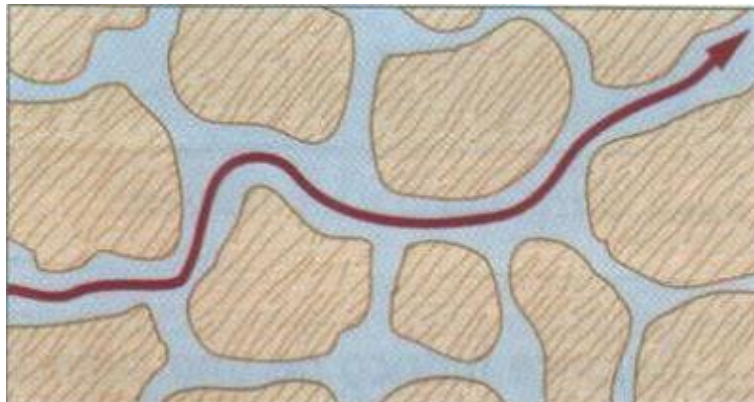
1.1 YACIMIENTO NO CONVENCIONAL

1.1.1 ¿Qué es un yacimiento no convencional?: Los yacimientos no convencionales son caracterizados por sus complicadas propiedades petrofísicas lo que impide en gran medida la movilidad de sus fluidos hacia los alrededores, rocas con baja permeabilidad y rocas altamente compactadas la principal razón de bajas movilidades, En este tipo de yacimientos se puede decir que la mayor parte de las ocasiones los hidrocarburos se encuentran aún en la roca generadora porque sus probabilidades de migración son pocas, a diferencia de los convencionales su perforación y desarrollo es más compleja, pero esto no lo hace un proyecto inviable, este tipo de yacimientos es una oportunidad actualmente para aumentar la producción en el país por lo cual se han concentrado muchos estudios en esta área. Para producir estos se necesita realizar procedimientos para abrir canales de flujo y facilitar la movilidad, esto se ha logrado actualmente con tecnologías como estimulación hidráulica que consiste en realizar microfisuras a la roca mediante un fluido a altas presiones. Existen varios tipos de yacimientos no convencionales tales como: Metano ligado a bancos de carbón (coal bed methane), Gas de centro de cuenca (basin-centered gas), Hidratos de gas (gas hydrate) y petróleo o gas de esquisto (Shale-Oil y Shale-Gas).

1.2 PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE UN YACIMIENTO NO CONVENCIONAL

1.2.1 Permeabilidad: Se define como la capacidad que posee la roca para permitir flujo a través de ella sin cambiar su estructura interna, es decir el flujo va a través de los poros interconectados si estos no se encuentran en conexión es difícil tener una buena movilidad, para evaluar la permeabilidad de una roca se hace pasar un fluido durante un tiempo determinado como en la **figura 1**, si la cantidad de fluido es considerable se puede afirmar que es permeable, la velocidad con la que pasa el fluido depende de la porosidad, viscosidad y presión. En los yacimientos no convencionales la permeabilidad es baja debido a poca conexión que existe entre los espacios porales que son los que almacenan los fluidos, es por tal razón que hay poca migración de estos.

Figura 1. Ejemplo de capacidad de la roca para dejar fluir un fluido por su medio poroso



Fuente: LA COMUNIDAD PETROLERA Permeabilidad vertical y horizontal [en línea] disponible en: <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2008/02/permeabilidad-vertical-y-horizontal.html>

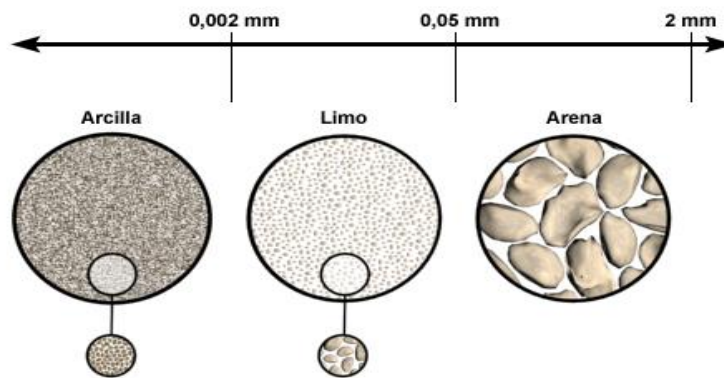
1.2.2 Porosidad: La porosidad de una roca es la capacidad o porción de volumen que tiene disponible para almacenar fluidos, matemáticamente se puede expresar de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{\text{Volumen de la roca para almacenar fluidos}}{\text{Volumne total}}$$

θ = porosidad de la roca

Se debe tener en cuenta que el volumen para almacenar fluidos es menor que el total, hablamos de una fracción por lo tanto el valor de esta no será mayor de 1 o 100 si hace referencia a valor en porcentaje.

Figura 2. Relación de porosidad Arcilla, Limo, Arena y representación de espacios porosos



FUENTE: El Suelo Biology El suelo sus propiedades físicas y químicas. [en línea] disponible en: <https://www.emaze.com/@AZCWOWCF>

En la **figura 2** se puede apreciar como influye el tamaño del grano de una roca, de la misma manera que la redondez del mismo, esto influye en la porosidad porque poco espacio entre ellos limita el almacenamiento de fluido.

Se acostumbraba a tomar la porosidad de 10% como límite de yacimientos que podrían ser explotables por medios convencionales de producción. Es decir, siempre con más de 10% se considera convencional. Esta cifra es una guía y no un

valor absoluto. Sin embargo, si podemos decir que la gran mayoría de yacimientos no-convencionales tienen mucho menos del 10% de porosidad¹.

- **Porosidad efectiva:** La porosidad efectiva se define como el volumen poroso correspondiente a la cantidad de poros que se encuentran interconectados en la roca, en relación al volumen poroso total, matemáticamente se puede expresar de la siguiente manera:

$$\theta_e = \frac{V_p - V}{V_p}$$

Dónde:

θ_e = Porosidad efectiva

V_p = Volumen poroso total

V = Volumen correspondiente a los poros interconectados

1.2.3. Saturación de fluidos: La saturación es la cantidad de un fluido expresada en porcentaje que hay en un medio poroso, por lo general en un yacimiento se habla de gas (S_g), Crudo (S_o) y agua (S_w). Esta propiedad es importante ya que permite estimar la cantidad aproximada de cada fluido presente en el yacimiento es importante saberlo porque de esta manera se da nociones si la cantidad que se puede extraer es significativa para un proyecto o no, matemáticamente sería expresada de la siguiente forma:

$$\%S_g + \%S_w + \%S_o = 100\%$$

Donde la saturación individual se calcula de la siguiente manera:

¹ Angel Da Silva. Yacimientos convencionales y no convencionales características. La comunidad petrolera [en línea],[revisado 7 Abril 2018]. Disponible en internet: <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2013/10/yacimientos-convencionales-noconvencionalescaractersticas.html>.

$$\%Sg = \frac{Vg}{Vp} * 100$$

$$\%So = \frac{Vo}{Vp} * 100$$

$$\%Sw = \frac{Vw}{Vp} * 100$$

Dónde:

Sg= Saturación de gas

So= Saturación de crudo

Sw= Saturación de agua

Vg= Volumen de gas

Vo= Volumen de petróleo

Vw= Volumen de agua

Vp= Volumen poroso

Cabe aclarar que en los yacimientos de gas no convencionales la cantidad de hidrocarburos líquidos en yacimiento no se da debido a las altas presiones , debido a que todos los componentes se encuentran en fase gaseosa debido a las condiciones de presión y temperatura que superan su punto de rocío. Por su parte el agua siempre está presente en este tipo de yacimientos normalmente en forma de vapor. Además el gas natural se caracteriza porque sus componentes hidrocarburos en mayor proporción son los llamados livianos como C1 (metano), C2(etano), C3(propano), C4(butano) y C5+, contiene más pesado pero en menores proporciones.

1.3 ADSORCIÓN FÍSICA Y DESORCIÓN DE GAS EN YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES

1.3.1 Adsorción en yacimientos no convencionales: En los yacimientos típicos el gas se encuentra comprimido en los poros y las fracturas que posee la formación, en el caso de los yacimientos no convencionales el gas se almacena en microporos presentes en minerales de arcilla o en algunos casos en la matriz de la roca, por tal razón se presenta un fenómeno adicional que se conoce como adsorción donde las moléculas del gas se adhieren a las paredes orgánicas de la roca, a esto se le llama adsorción física o fisisorción, este proceso se reconoce porque la especie adsorbida conserva su naturaleza química, es decir, la estructura del átomo o molécula es raramente transformado o perturbado.

Este fenómeno se puede describir y analizar mediante modelos matemáticos, en la industria del petróleo uno de los más utilizados comúnmente es el desarrollado por Langmuir para describir de una manera más descriptiva el proceso de adsorción de los gases en los sólidos, este considera que una molécula adsorbida en un solo lugar no afecta las moléculas vecinas, además de que estas no distinguen los sitios para la adsorción. Matemáticamente se representa mediante la siguiente ecuación:

$$V_a = \frac{V_l * P}{P_l + P}$$

V_a = Es el volumen total del gas adsorbido por unidad de volumen en equilibrio en el yacimiento a una presión.

V_l = El volumen de Langmuir o el máximo volumen adsorbido por unidad de volumen en el yacimiento a una presión infinita.

P_l = La presión de Langmuir que representa, la presión a la cual el volumen adsorbido es igual a la mitad del volumen de Langmuir.

1.3.2 Desorción en yacimientos no convencionales: En cuanto al proceso de desorción o gas desorbido es un fenómeno inverso a la adsorción, donde el gas que estaba adherido a una superficie abandona la roca, esto ocurre por diferenciales de presión cuando se empieza la producción la presión entre los fluidos disminuye lo que hace que el gas se libere de la superficie y empiece a buscar canales de flujo.

En etapas de producción, al acabar la producción primaria hay una disminución de la presión del yacimiento (depleción) dando inicio al proceso de desorción de gas y se vuelve accesible el aumento de tasas de gas; por otro lado la recuperación de gas final depende de la conductividad hidráulica y el contacto entre la roca regional y la región de presión de agotamiento.

Si hay producción de agua se reduce la presión hidráulica sobre la roca y estimula la desorción y la producción de gas, esto es debido a las diferencias de movilidades entre el agua y el gas, el agua requiere más conductividad que el gas; debido a su alta viscosidad el agua migra a través de canales de menor resistencia para posteriormente aliviar la presión y el gas empezar a desorber.

1.4 PRINCIPALES FACTORES QUE AFECTAN LA DESORCIÓN DE GAS

1.4.1. Presión de yacimiento: La presión de los fluidos en los poros de un yacimiento, normalmente la presión hidrostática, o la presión ejercida por una columna de agua desde la profundidad de la formación hasta el nivel del mar. Dado que la presión de yacimiento cambia a medida que se producen los fluidos de un yacimiento, debería describirse como un valor medido en un momento específico, tal como la presión de yacimiento inicial.²

La presión en un yacimiento aumenta con la profundidad debido a esto se utiliza un gradiente de presión hidrostática que para el caso de los yacimientos es 0.433 psi/ft. Con esto y el conocimiento de la profundidad a la que se desea hacer el cálculo de la presión, obtenemos un valor aproximado, sin embargo cabe aclarar que este es considerado normal. en casos anormales es donde el gradiente de presión es mayor o menor a este gradiente.

$$P = (0,433 \text{ psi/ft}) * (\text{TVD})$$

P= Presión del yacimiento (Psi)

0.433= Gradiente presión hidrostático (Psi/Ft)

TVD= True Vertical Depth (Profundidad vertical verdadera) (ft)

La adsorción física de gases y vapores por sólidos micro porosos en general, es descrita por la teoría de Dubinin. La formulación de esta “teoría del volumen lleno en el microporo” es expresada por la ecuación de Dubinin y Astakhov

$$q = q_{max} \left(-\frac{f}{wE_o} \right)^n$$

² SCHLUMBERGER. Presión del yacimiento. Oilfield Glossary [en línea],[revisado 7 Abril 2018]. Disponible en internet: http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/r/reservoir_pressure.aspx.

Donde q_{max} representa la concentración adsorbida a una temperatura T y presión relativa P/P_0 , q_{max} es la concentración máxima adsorbida en los microporos (kg/kg) y la cantidad f es igual a:

$$f = -RT \ln \frac{p}{p_0}$$

n , w y E son parámetros específicos de cada material poroso

Como lo ilustra las ecuaciones, al aumentar la temperatura, aumenta f , crece el valor numérico del exponente, disminuyendo el volumen final de gas adsorbido a una presión constante, o sea, a mayor temperatura, menor gas adsorbido, como lo muestra la figura 15, y dado está relacionado con un exponente negativo, disminuye exponencialmente al aumentar la temperatura.

La presión también afecta el sistema, el cual, según las ecuaciones, se puede explicar, entendiendo que la presión relativa es entre 0 y 1, por lo cual el valor numérico del logaritmo natural es negativo, afectando de manera inversa a la temperatura, o sea, a mayor presión, mayor cantidad de gas, no obstante, dicha operación (logaritmo) afecta con menor impacto a la anterior variable

1.4.2 Temperatura del yacimiento: En la práctica se toman medidas de temperatura en los pozos para tener idea del gradiente de temperatura que se expresa en un grado centígrado en por ciento intervalo constante de profundidad. El conocimiento del gradiente es importante para estudios de producción y de yacimientos³.

Es importante estimar un valor aproximado de la temperatura a la que se encuentran los fluidos en un yacimiento, esto ayuda a clasificar el fluido, realizar estudios en el área de yacimientos y también para la producción. Normalmente se toma 1°F/100 ft de profundidad y se le suma la temperatura ambiente ~80-100°F, esto con el fin de conocer a qué temperaturas se va a enfrentar durante las actividades de desarrollo del yacimiento.

En la desorción de gas esta condición juega un papel importante, debido a que al aumentar la temperatura la cantidad de gas que en un principio estaba adherido al área superficial de la roca, aumentara la energía cinética de las partículas y estas tenderán abandonar la preferencia de estar en contacto con la superficie del solido; por otro lado la cantidad de gas que se desorbe va muy influenciado por las propiedades del gas es decir que no se espera que a unas condiciones estipuladas de presión y temperatura para determinado gas, ejemplo Metano, el gas liberado sea el mismo para cuando se trabaja Nitrógeno y eso es debido a sus características y propiedades de cada gas.

³ DA SILVA Angel. Temperatura de yacimiento. La comunidad petrolera [en línea], [revisado 7 abril 2018]. Disponible en internet: <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2010/04/temperatura-del-yacimiento.html>

2. RECOPIACION BIBLIOGRAFICA

2.1 METODOLOGÍA PARA LA EXPLORACIÓN DE GAS ASOCIADO AL CARBÓN (GMAC O CBM) EN LAS CUENCAS CARBONÍFERAS DE COLOMBIA

La minería colombiana actualmente presenta el gas metano (grisu) como un riesgo debido a las explosiones ocasionadas por emisiones de gas en diferentes minas de las zonas carboníferas de Colombia; este centra su estudio en un objetivo principal que es establecer una metodología para determinar el contenido de gas metano mediante uso de equipos canister, implantadas en laboratorios de materiales, carbón gas asociado al carbón y shales carbonosos.

- **PARÁMETROS MEDIDOS EN LOS MÉTODOS DIRECTOS**

Mide la cantidad de gas de determinada muestra de carbón mediante el equipo canister, teniendo en cuenta la siguiente fórmula:

CONTENIDO DE GAS = gas perdido + gas desorbido + gas residual

GAS PERDIDO

Corresponde al gas escapado del carbón, entre el tiempo en que el manto de carbón es penetrado por la broca y el tiempo en que la muestra es colocada y sellada dentro del canister (recipiente hermético).

GAS DESORBIDO

Es el gas medido en la prueba de desorción, el cual está adsorbido en la muestra de carbón. Se determina empleando los canisters (recipientes sellados herméticamente), en los cuales las muestras de carbón son introducidas y selladas posteriormente, estos canisters se conectan a la bureta, a fin de medir la desgasificación del carbón. Se abre la válvula que permite la salida del gas, el cual es medido por el desplazamiento por el agua en una columna volumétrica en la bureta a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se reporta como centímetros cúbicos por gramo de carbón (cm^3 gas/gr carbón), o también en pies cúbicos por tonelada de carbón ($pies^3/(ton\ carbon)$).⁴

GAS RESIDUAL

Es el gas que permanece atrapado, absorbido en la matriz del carbón, después de haberse completado la prueba de desorción. Este contenido de gas se expresa en cm^3/gr $pies^3/ton$, a presión y temperatura estándares (STP). Esta medición se hace retirando la muestra de carbón del canister y partiéndola en cuartos. Se toma una de estas partes y se coloca en un contenedor para mezclas de gases o en un molino de bolas o rodillos, el carbón es pulverizado en un tiempo comprendido entre quince y sesenta minutos. El contenedor debe ser sellado herméticamente y conectado a un manómetro para medir el contenido de gas residual. Este gas residual es sumado al volumen total de los gases liberados (gas perdido y gas desorbido), todos corregidos a STP.⁵

⁴ MARIÑO Jorge E., MOJICA A. Lucila "Metodología para la exploración de gas asociado al carbón (GMAC O CBM) en las cuencas carboníferas de Colombia" Universidad Pedagógica y Tecnología de Colombia 2013.

⁵ *Ibíd.*

- **Prueba de desorción en campo**

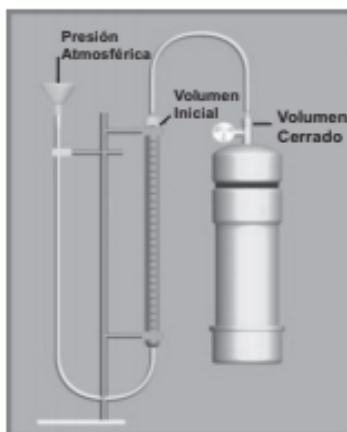
Consiste en medir la desgasificación del carbón, conectando la bureta al canister y abriendo la válvula de éste que permite la salida del gas el cual es medido por el desplazamiento del agua en una columna volumétrica (bureta), procedimiento:

1. La bureta se ubica en un plano totalmente horizontal con el volumen inicial de agua coloreada.
2. se conecta el canister a la bureta a través de la manguera flexible.
3. Se registra la hora, la temperatura y la presión.
4. Se abre la válvula del canister, y si presenta succión, debe ser cerrada inmediatamente. Se registra la cantidad de gas succionado, la cual se le resta a las lecturas acumulativas del gas desorbido.
5. Si no presenta succión, se registra la primera lectura de gas desorbido (volumen final desplazado en la columna de agua de la bureta).
6. Se registra la hora, la temperatura y la presión.
7. se abre la válvula del canister, y si presenta succión debe ser cerrada inmediatamente. Se registra la cantidad de gas succionado, la cual se le resta a las lecturas acumulativas del gas desorbido.
8. Si no presenta succión, se registra la primera lectura de gas desorbido (volumen final desplazado en la columna de agua de la bureta).
9. Gas desorbido (cm^3) = volumen final - volumen inicial.
10. Volumen inicial = punto cero en la bureta (arbitrario dependiendo de la capacidad de la bureta).
11. Se vuelve a cerrar la válvula y se desconecta la manguera del canister, se espera a que se estabilice el volumen inicial en la bureta.
12. El procedimiento se repite cada quince minutos durante las dos primeras horas.⁶

⁶ Ibíd.

En la **figura 3** se puede observar como va el montaje de un equipo Canister, consta de un cilindro cerrado con una conexión superior que va a la bureta y esta tiene una conexión inferior que es forma de U, una de las partes conecta a la bureta y la otra en su parte superior a un embudo abierto a la atmosfera.

Figura 3. Montaje del equipo canister



FUENTE: MARIÑO Jorge E., MOJICA A. Lucila "Metodología para la exploración de gas asociado al carbón (GMAC O CBM) en las cuencas carboníferas de Colombia" Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia 2013. No se menciona la figura en el texto

2.2 EL AUMENTO DE GAS DE ESQUISTO DE RECUPERACIÓN A TRAVÉS DE LA ESTIMULACIÓN TÉRMICA: ANÁLISIS Y UN ESTUDIO EXPERIMENTAL

El siguiente artículo comprende el estudio de gas de esquisto Longmaxi Silurico en la estructura Jiashiba (ACC) ubicado en el margen sureste de la cuenca Sichuan en China, su estudio se enfoca en puntos claves que controlan el comportamiento desorción - adsorción de gas natural en formaciones de yacimientos no convencionales shale.

La justificación de este estudio es que las comprensiones de estos factores pueden ser útil en diseños de estimulación de gas shale que mejoran la recuperación

mediante la combinación de la fracturación hidráulica con desorción inducida térmicamente del gas shale adsorbido.

La estructura Jiaoshiba es un anticlinal fallado que experimentó movimientos tectónicos multifase. La formación Longmaxi tiene alto grado evolución térmica con R_o más de 2,2%, y tiene un 35-45 metros de espesor de esquisto de alta calidad (TOC 2%) en su parte inferior. El depósito es de sobrepresión con un coeficiente de presión de 1,55 y la producción y la presión de gas de esquisto son estables. Las mediciones experimentales han indicado que más del 65% de la de almacenamiento de gas total en las pizarras Jiaoshiba existe como una fase adsorbida. Modelización de la fase adsorbida puede afectar la selección de técnicas de estimulación, así como las previsiones de producción. Adsorción en general, no puede determinarse con precisión a partir de los datos de producción. Las pruebas de laboratorio de muestras de esquisto reales a partir de núcleos de reservorio es importante para caracterizar el comportamiento de adsorción de gas shale.⁷

Los datos medidos se representan por las isothermas de Langmuir, además de que se realizaron experimentos de laboratorio para medir curvas de adsorción en muestras de shale a distintas temperaturas y profundidades de los shales Jiaoshiba.

El dependiente comportamiento de adsorción de gas de presión-temperatura es descrito por modelo Bi-Langmuir mediante el ajuste de los parámetros característicos de adsorción desconocidos contra los datos del experimento de laboratorio a baja temperatura, el comportamiento de adsorción de gas a temperatura más alta puede predecirse por extrapolación a partir del modelo.⁸

⁷ YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015

⁸ Ibid

Por otro lado la capacidad de adsorción de gas establecida con los datos del experimento demostró la versatilidad del modelo a la hora de estimar la capacidad de adsorción a la temperatura del yacimiento en base a los datos medidos a condiciones de laboratorio.

Los resultados indican que la estimulación térmica tiene el potencial de mejorar la recuperación de gas de esquisto significativamente mediante la alteración de comportamiento de adsorción - desorción de gas de esquisto a través de la elevación de la temperatura de formación.⁹

EXPERIMENTO DE ADSORCIÓN DE CAPACIDAD DE GAS

Tomaron tres muestras de shale representativas a una profundidad entre 2356 m hasta 2413 m previamente aplastadas en polvo y tamizadas a un tamaño de partícula entre 80 y 200 tamaño de malla es decir 180 y 75 micrómetros para análisis de medición de adsorción para el gas metano, previamente se buscó eliminar impurezas de la muestra como agua libre, otros tipos de hidrocarburos y presencia de gas las antes mencionadas fueron calentadas hasta una temperatura de 110°C durante 12 h. En la **figura 4**, se puede ver como es el equipo en el cual se realizó la prueba

⁹ Ibid.

Figura 4. Equipo de adsorción, Magnetic Suspension Balance (MSB).



FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015. No se menciona la figura en el texto

Las mediciones de adsorción de metano se llevaron a cabo en un dispositivo llamado (MSB) magnetic suspension balance, desarrollado por Rubotherm GmbH. Las condiciones a las que fueron llevados el experimento fueron a temperaturas de 45°C, 85°C y 105°C con la finalidad de corroborar el efecto de esta sobre la adsorción. Se manejó un intervalo de presión de 0.03 a 35 Mpa.

La masa y el volumen de la celda de muestra vacía (m_c , V_c), se mide a partir de un experimento de flotabilidad de nitrógeno.¹⁰ Posteriormente se introduce la muestra shale para ser medida la celda llena a través de un experimento de flotabilidad del nitrógeno.

El peso aparente M_{app} (p , T) en el experimento de flotabilidad está basado en el Principio de Arquímedes.¹¹

$$M_{app}(\rho_{N_2}, T) = m_s + m_c - \rho_{N_2}(V_s + V_c)$$

¹⁰ Ibíd.

¹¹ Ibíd.

FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, Michaek Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

En el experimento se resalta que el nitrógeno no puede ser absorbido por el shale, de modo que la celda con la muestra es expuesta al metano (CH₄) hasta alcanzar un equilibrio. El peso aparente M_{app} (ρ , T) es hallado partiendo del efecto de gas adsorbido.

$$M_{app}(\rho_{CH_4}, T) = m_s + m_c + m_a(\rho_{CH_4}, T) - \rho_{CH_4}(V_s + V_c + V_a)$$

FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, Michaek Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

M_a es la cantidad de adsorción absoluta de gas, V_a es el volumen de poros ocupado por el gas adsorbido, ρ es la densidad del gas libre y se mide directamente durante el experimento de adsorción. Se definió la cantidad en exceso adsorción superficial (m_{ex}) como la diferencia entre la cantidad de componente realmente presente en el sistema con adsorbente, y la que estaría presente si la concentración mayor en las fases contiguas se mantuvieron hasta una superficie divisoria geométrica elegida.¹²

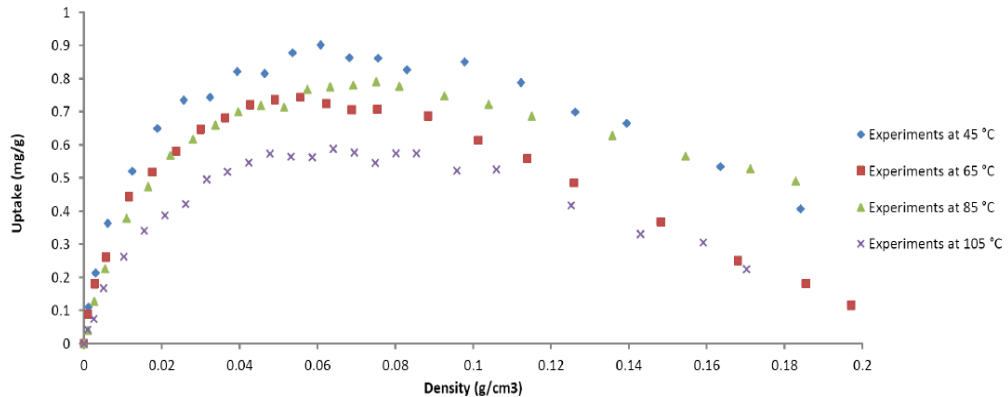
La **Figura 5** muestra la superficie de adsorción para las tres muestras de shale tomadas a diferentes temperaturas como una función de la densidad. Cuando se denota un aumento de la densidad, la superficie de exceso de adsorción también incrementa al principio, para posteriormente disminuir al alcanzar un valor máximo.

La tendencia descendente indica que la adsorción superficial cada vez menos significativa a medida que aumenta la densidad. La pendiente de la línea recta representa el volumen de poros.¹³

¹² *Ibíd.*

¹³ *Ibíd.*

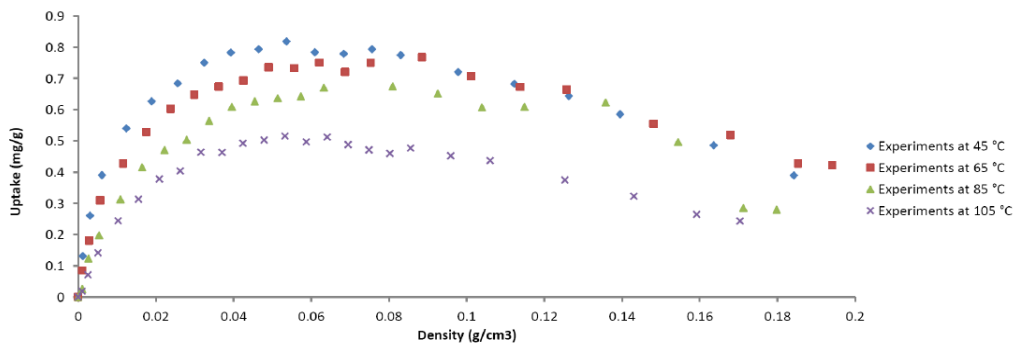
Figura 5. Representación de la cantidad adsorbida para la muestra 1 en función de la densidad a temperaturas de 45°C, 65°C, 85°C, 105°C



FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

En la **figura 6** se muestran los resultados del estudio que se le realizo a la muestra 2 a diferentes rangos de temperatura, en relación con la densidad, se evidencia un máximo en todas las temperaturas cuando la densidad esta alrededor de 0.004-0,06 g/ Cm3 después cae la adsorción medida que la densidad aumenta.

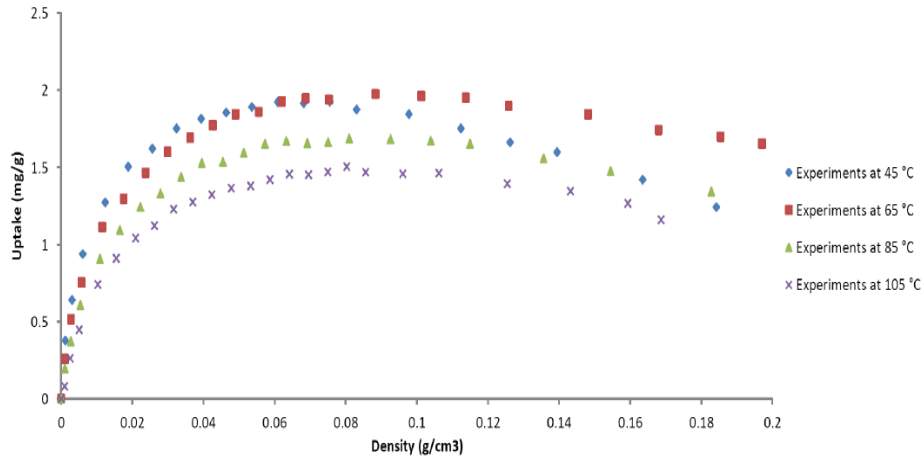
Figura 6. Representación de la cantidad adsorbida para la muestra 2 en función de la densidad a temperaturas de 45°C, 65°C, 85°C, 105°C



FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

En la **figura 7** se muestran los resultados del estudio que se le realizo a la muestra 3 a diferentes rangos de temperatura en función de la densidad, se puede evidenciar que a mayor densidad la adsorción empieza a disminuir.

Figura 7. Representación de la cantidad adsorbida para la muestra 3 en función de la densidad a temperaturas de 45°C, 65°C, 85°C, 105°C



FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

Tabla 1. Masa de las muestras su respectivo volumen de poro a las temperaturas de adsorción estudiadas

	JSB -2356 m	JSB -2356 m	JSB -2395 m	JSB -2395 m	JSB -2413 m	JSB -2413 m
Temperatura	Masa de muestra (g)	Volumen de poro cm^3	Masa de muestra (g)	Volumen de poro cm^3	Masa de muestra (g)	Volumen de poro cm^3
45°C	2.30	4.21	3.31	4.48	2.66	7.59
65°C	2.36	5.27	3.02	3.35	2.65	3.54
85°C	2.53	2.91	2.47	4.88	2.86	4.57
105°C	2.83	4.08	3.31	2.94	2.65	3.88

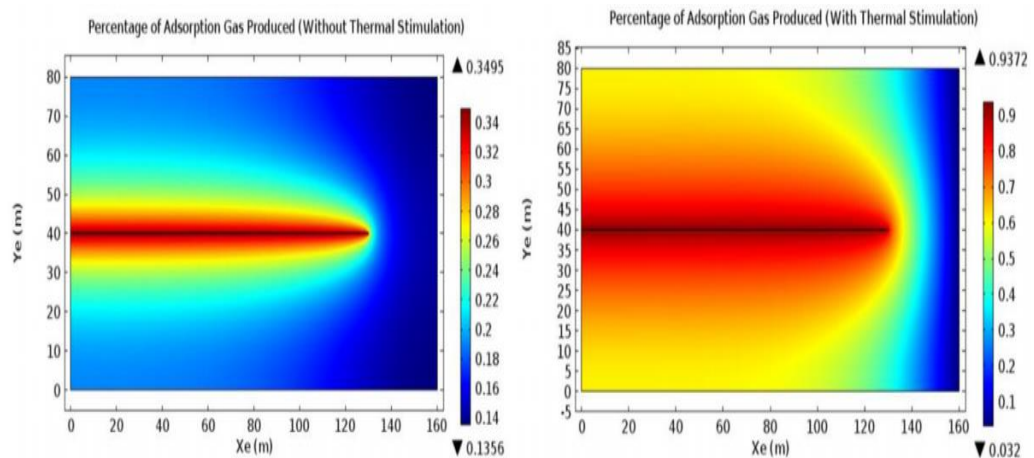
FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

En la **tabla 1** se muestran los rangos de temperatura los que fueron sometidas las muestras durante el proceso de adsorción, también indica los valores de volumen poroso y masa.

ESTIMULACIÓN TÉRMICA

La **figura 8** muestra un porcentaje de gas adsorbido después de que el yacimiento produjera 20 años con y sin tratamiento térmico. Se analiza que cerca de un 25% de gas adsorbido ha sido producido en un punto cerca de la fractura hidráulica, cuando esta es calentada hasta 200°C cerca de un 94% de gas adsorbido puede ser liberado. La mayoría del gas que es adsorbido se puede producir mediante la implementación de estimulación térmica además de reflejarse un impacto de la temperatura sobre el comportamiento de adsorción / desorción de gas.

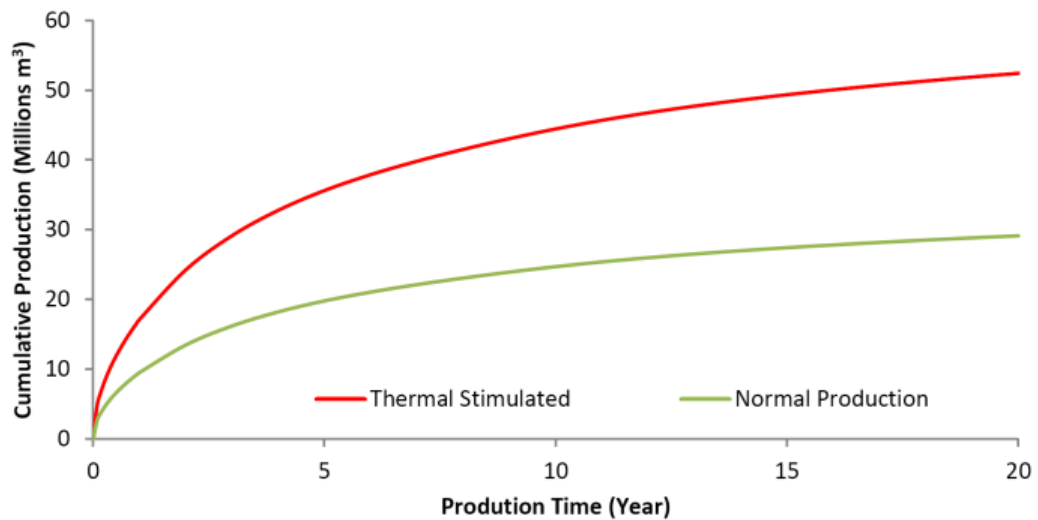
Figura 8. Porcentaje de adsorción de gas producido sin estimulación térmica y porcentaje de adsorción de gas producido con estimulación térmica



FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

La **figura 9** muestra la producción acumulativa con y sin estimulación térmica del pozo horizontal simulado, con un recuento asumido de 20 SRV unidades, a lo largo de 20 años de producción. Se puede observar que al aumentar la temperatura a lo largo de la fractura hidráulica, la producción acumulada a largo plazo puede ser mejorada, más de 40% de gas adicional se puede recuperar después de 20 años de producción, debido a la expansión de volumen reducida, capacidad de adsorción de gas y el gas con elevada temperatura de formación.¹⁴

Figura 9. Producción acumulada con estimulación térmica y con producción normal durante un transcurso de 20 años de producción



FUENTE: YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, MICHAEK Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.

¹⁴ Ibíd.

2.3 EFFECT OF ORGANIC MATTER AND THERMAL MATURITY ON METHANE ADSORPTION CAPACITY ON SHALES FROM THE MIDDLE MAGDALENA VALLEY BASIN IN COLOMBIA

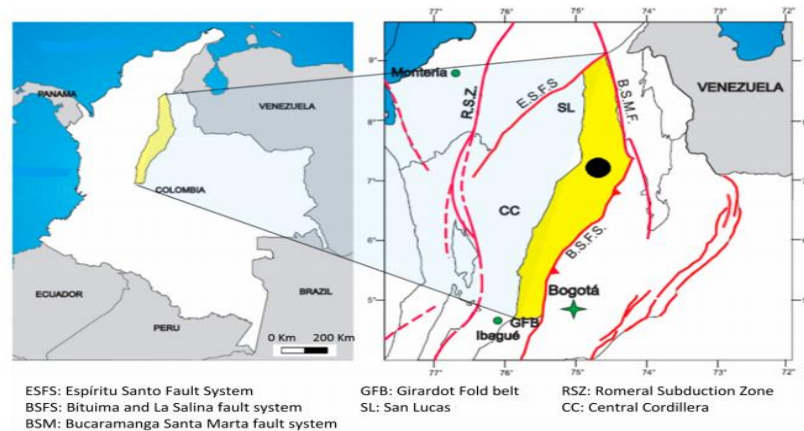
Con base en el siguiente artículo, su desarrollo da inicio con cinco muestras de shale obtenidas durante una perforación exploratoria de tres pozos ubicados en la cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia con la finalidad de determinar comportamientos de adsorción de metano a altas presiones, los experimentos se realizaron a temperaturas de 50 °C y 75°C y presiones que llegan hasta los 3.5 Mpa.

La adsorción es un proceso complejo, depende de la matriz de la roca y propiedades de los fluidos así como las condiciones del yacimiento (presión y temperatura). Los principales parámetros que afectan la capacidad de adsorción son el carbono orgánico total (TOC), la mineralogía, contenido de agua, temperatura y presión. Muchos estudios afirman que la materia orgánica TOC, es el principal factor que controla la adsorción en shale¹⁵.

Por otro lado, se informa que el tipo de kerógeno juega un papel importante, es decir la madurez influye en la capacidad de adsorción de modo que cuando se habla de la capacidad de adsorción del metano disminuye en sentido kerógeno tipo 3 > kerógeno tipo 2 > kerógeno tipo 1; es decir mientras más madurez se presente la capacidad de adsorción es mayor.

¹⁵ ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

Figura 10. Localización de la cuenca Valle medio del Magdalena en amarillo y el sitio de los estudios en un círculo negro



Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methaneadsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

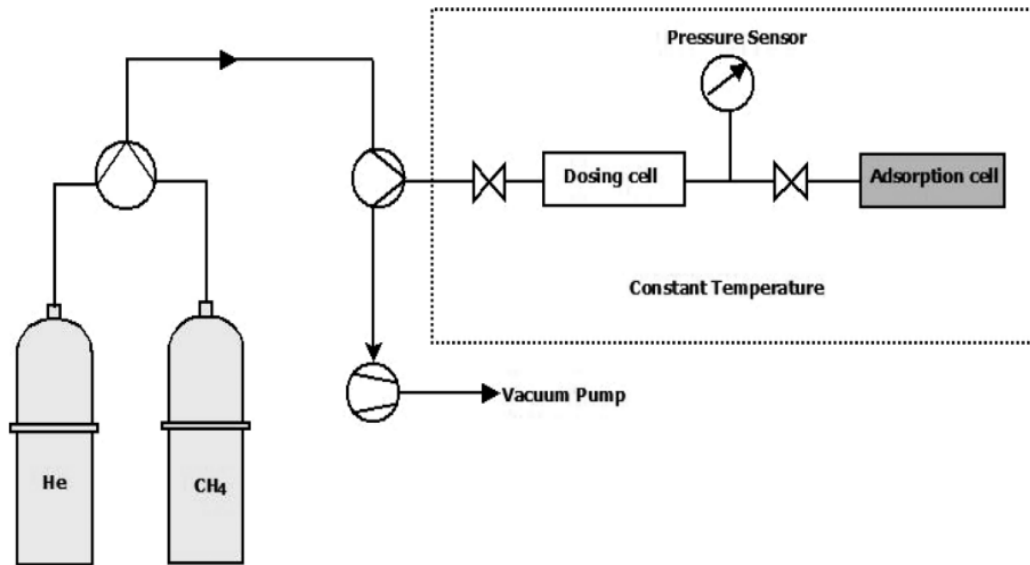
En la **figura 10** se da la ubicación en Colombia y la cuenca en la cual se recolectaron las muestras, el punto negro es específicamente el lugar donde se extrajeron para realizar el experimento.

Las adsorciones que se dan en shales arcillosos se deben a su alta área interna; jugando un papel importante el área específica de superficie (SSA) en la adsorción de gas como un resultado de la microporosidad asociada con la materia orgánica, además de que los shales con un mayor contenido de minerales arcillosos y un gran contenido de materia orgánica (TOC) tienen un área de superficie específica más grande gracias a la porosidad que está alojada en los minerales de arcilla.

La presión aumenta la capacidad de adsorción en cierta medida cuando se eleva isotérmicamente, por el contrario, cuando se habla de contenido de agua y temperatura tienen un efecto negativo; el agua puede ocupar los sitios de adsorción, reduciendo la cantidad de gas adsorbido.¹⁶.

¹⁶ Ibíd.

Figura 11. Diagrama esquemático de la configuración manométrica HP/alta temperatura



FUENTE: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

El instrumento presentado en este estudio es un dispositivo manométrico de alta presión (HP). Los elementos principales son la celda de referencia o de dosificación (33.57 cm^3) la celda de adsorción (16.56 cm^3) en el que se coloca el adsorbente y el transductor de presión (tipo MKS Baratron 121 A con una incertidumbre 0.01% en la escala completa que va desde el vacío a 3.5 MPa). Las diversas partes están aislados con válvulas esféricas, limitando así "espacio muerto" volumen. Todo el aparato se regula en condiciones isotérmicas a través del uso de un alambre calentador controlado por un proporcional integral derivado (PID) regulador (Eurotherm 3208). Cinco termopares (tipo k, la exactitud $\pm 0.1 \text{ k}$) se colocaron en diferentes partes del circuito para comprobar que las condiciones isotérmicas se aplican a lo largo del circuito durante la medición.¹⁷ Para realizar el trabajo de

¹⁷ Ibíd.

adsorción y desorción se utilizó un montaje sencillo como es que se muestra en la **figura 11**

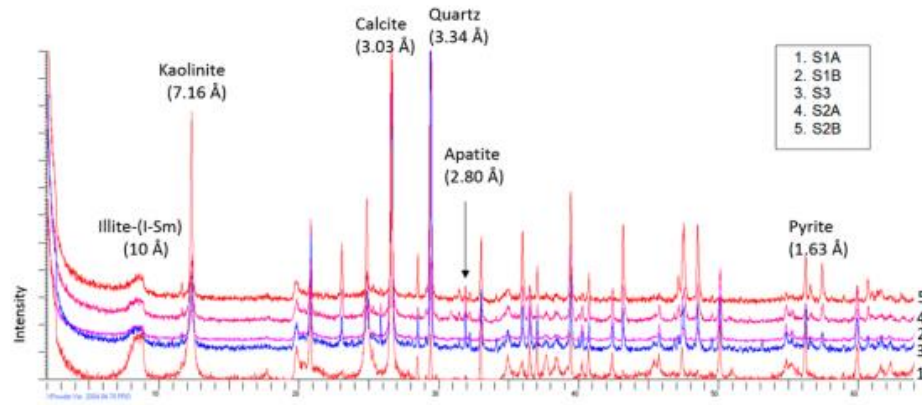
La **Tabla 2** muestra la profundidad con su respectiva composición para cada muestra y la **figura 12** análisis mineralógico mediante un difractograma de muestras XRD, incluye filosilicatos (Caolinita e Ilita, en capas mixtas de Ilita / Esmeclita), Calcita, Cuarzo, Apatita y Pirita. S1A muestra el porcentaje más alto de filosilicatos (60% principalmente caolinita), mientras que el contenido de cuarzo puede alcanzar 54% en S1B y el contenido de calcita puede alcanzar el 50% en S2B.

Tabla 2. Muestras estudiadas con su respectiva profundidad y composición

Muestra	Profundidad (m)	Ilita (%w/w)	Kaolinita (%w/w)	Cuarzo(%w/w)	Calcita (%w/w)	Pirita(%w/w)	Yeso (%w/w)	Apatita(%w/w)
S1A	2835	15	45	27	3	10	x	0
S1B	2850	11	19	54	10	6	x	0
S2A	2934	9	21	31	33	4	x	<2
S2B	3004	13	15	11	50	9	x	<2
S3	4430	7	22	32	28	8	x	<2

FUENTE: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "Efecto de la materia orgánica y la madurez térmica en el metano capacidad de adsorción en shale cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia". Energy & fuels, 2017.

Figura 12. Difracto grama de muestras XRD (Análisis mineralógico)



Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "Efecto de la materia orgánica y la madurez térmica en el metano capacidad de adsorción en shale cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia". Energy & fuels, 2017.

MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

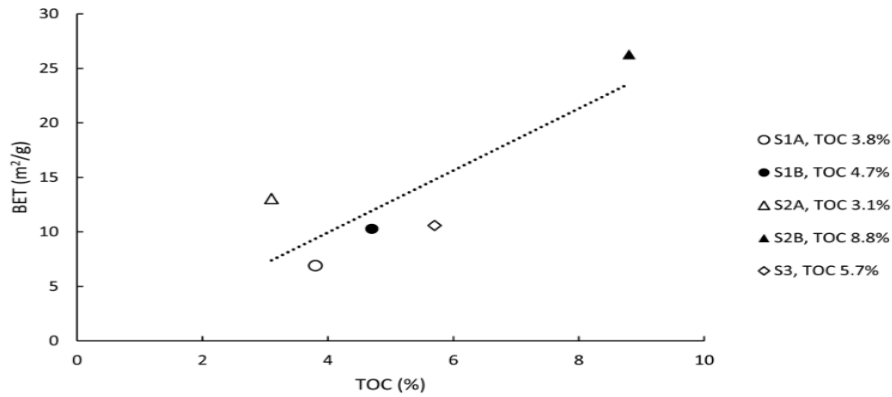
La metodología aplicada a este trabajo es la siguiente:

- caracterización geoquímica y textural de las muestras.
- Capacidad de adsorción de metano sobre rangos de presión y temperatura, con representación de los datos de adsorción por una modificación de Langmuir.
- variación de la captación de CH₄ en función del área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET), la riqueza de materia orgánica, el contenido de arcilla y la madurez térmica.¹⁸

Con la linealización obtenida en la **figura 13** donde se grafica TOC vs BET se observa que la muestra S2B que obtiene la mayor cantidad de TOC, obtiene también una mayor variación de BET.

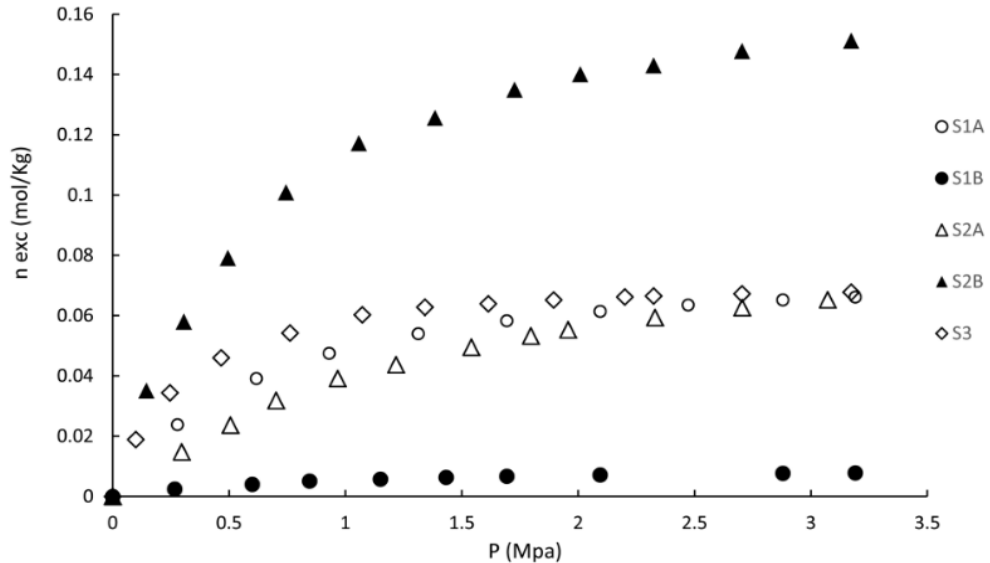
¹⁸ Ibíd.

Figura 13. Gráfica de BET en función del TOC, correlación lineal moderada



Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

Figura 14. Capacidad de adsorción de metano a 50°C; moles de exceso en función de variaciones de presión

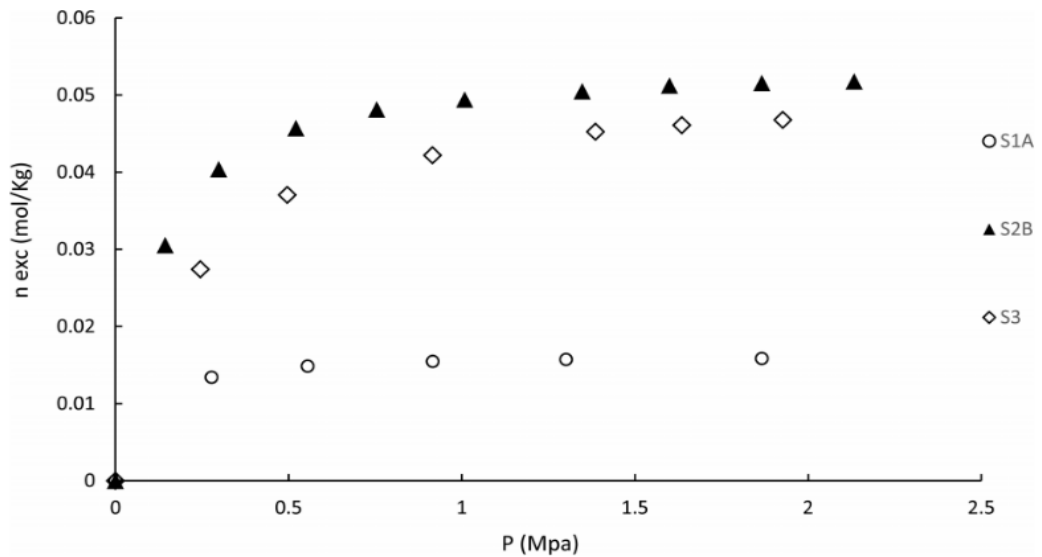


Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

Las muestras sometidas a 50 °C que se muestra en la **figura 14** evidencia dos grandes tendencias por un lado la muestra S1B poca adsorción cuando se aumenta

presión y por otro la muestra S2B, que si responde de manera sensible al aumento de presión.

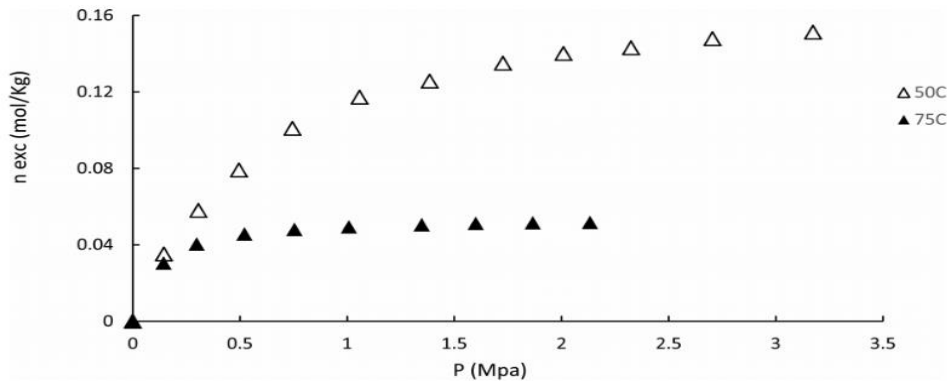
Figura 15. Capacidad de adsorción de metano a 75°C; moles de exceso en función de variaciones de presión



Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

La cantidad de moles adsorbidas que se obtiene en cada muestra tiene un límite, por lo cual después de este el aumento que se haga en la presión no cambia la función, este fenómeno puede ser evidenciado en la **figura 15**.

Figura 16. Capacidad de adsorción de metano para S2B, muestra a una temperatura entre 50°C y 75°C



Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

El aumento de la temperatura en las muestras no favorece la adsorción de gas en las muestras, este fenómeno se puede ver en la **figura 16** donde a 75 °C la adsorción es menor que a 50 °C por otro lado, el aumento de la presión si favorece el proceso.

La **Tabla 3** muestra una (T max) parámetro de maduración térmica; TOC, total de carbón orgánico (wt%); S1, hidrocarburo libre (mg de HC/g de roca); S2, potencial de aceite (mg de HC/g de roca); S3, CO₂, fuente orgánica (mg de CO₂ / g de roca); HI, índice de Hidrogeno; OI, índice de Oxígeno; SSA, área específica de superficie (m^2/g de roca).

Tabla 3. Muestras estudiadas con su respectiva madurez térmica, total de carbono orgánico, hidrocarburo libre, potencial de aceite, fuente orgánica, índice de Hidrógeno, área específica de superficie

Muestra	T max (°C)	TOC (%)	S1	S2	S3	HI	OI	SSA
S1A	459	3.8	1.93	3.75	0.14	99	3.69	6.9
S1B	463	4.7	2.00	3.61	0.23	78	4.94	10.28
S2A	478	3.1	0.35	0.70	0.18	22	5.76	13.05
S2B	487	8.8	0.39	1.90	0.42	22	4.79	26.29
S3	471	5.7	2.47	4.96	0.25	87	4.37	10.59

Fuente: ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "effect of organic matter and thermal maturity on methane adsorption capacity on shales from the middle Magdalena valley basin in Colombia". Energy & fuels, 2017.

De acuerdo con el artículo para la (Tmax) valores menores 435°C son considerados materia orgánica inmadura valores entre 435 y 455 indican ventana de petróleo y entre 455°C y 470°C se considera de transición y más altos de 470°C zona de gas húmedo. Se hace un énfasis en cuanto más madura es la roca más alta es la temperatura (Tmax) requerida para liberar el hidrocarburo, y se puede denotar para S1A cuya (Tmax) muestra un valor bajo (459°C) siendo un condensado, para S1B, S2A, S3 con temperaturas intermedias de (463°C-478°C) son zona de gas húmedo, ventana de gas, y gas seco respectivamente.

Varios autores informaron de una relación entre las características kerógeno (térmica madurez, la composición y tipo) y el desarrollo de nanoporos mejora la capacidad de adsorción en shale, el desarrollo de nanoporos conduce únicamente del índice correspondiente a la madurez.¹⁹

¹⁹ Ibíd.

2.4 PROCEDIMIENTOS Y PRÁCTICAS DE GAS DE MUESTREO DESORBIDO Y ANÁLISIS ISOTÓPICO DE GAS: UN ESTUDIO DE DOS CAPAS DE CARBÓN METANO, POZOS DE LA CUENCA BAJA SAJONIA, ALEMANIA.

El siguiente artículo plasma como objeto principal de estudio el potencial de gas in situ de los carbones poco después de la extracción de núcleos y el fenómeno desorción a temperatura de yacimiento. Las muestras de gas fueron almacenadas utilizando Tedlar PVF para un pozo y para el otro utilizando viales de vidrio. Es estudio fue realizado en la cuenca baja de Sajonia, Alemania en la **figura 17** se ilustra el mapa de ubicación.

Figura 17. Ubicación aproximada de la zona donde se extrajeron los núcleos



Fuente: RUSSELL W. SPEARS, Sascha Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metano pozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". Petrofísica Vol. 55 No. 1, 2014.

En el primer pozo se recolectaron 28 muestras del cual contenían metano en mantos de carbón y shale carbonosos; los núcleos fueron recuperados mediante equipo wireline con la finalidad de minimizar la cantidad de gas que se pierde a la hora de la recuperación siendo la forma más rápida posible y teniendo como finalidad no ir a contaminar la muestra y exponerse a condiciones atmosféricas.

Las muestras de núcleo individuales se sellaron dentro de Cloruro de Polivinilo (PVC) canister para la desorción y la colección de muestras de gas.²⁰ Así como se ilustra en la **figura 18** el montaje final de las muestras.

Figura 18. Canister implementados para la adsorción



Fuente: RUSSELL W. SPEARS, Sascha Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metano pozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". *Petrofísica* Vol. 55 No. 1, 2014.

Para el segundo pozo se tomaron un total de 23 muestras de núcleo entre carbón, shale carbonoso, con los procedimientos de sellado en canister de desorción PVC iguales a los utilizados para el pozo 1.

El sistema de recipiente de PVC empleado para las pruebas de desorción realizada para ambos pozos fue desarrollado para proporcionar un sistema de canister ligero, durable, portátil y de bajo costo. El principal inconveniente en el uso de canister de PVC es sus limitaciones relativamente de bajas temperaturas (80°C) debido a las temperaturas de fusión de los componentes individuales.²¹

²⁰ RUSSELL W. SPEARS, Sascha Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metano pozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". *Petrofísica* Vol. 55 No. 1, 2014..

²¹ *Ibíd.*

En el caso de querer llevar el canister a temperaturas de yacimiento (temperaturas superiores) se suele utilizar canister de acero aluminio inoxidable:

PVC canister está hecho de siete subcomponentes:

- Cuerpo del recipiente principal (tubo de PVC de 0.5 * 2 a 3 pies).
- Tapa superior (0.5 pies PVC tapa).
- Termopar (para medir la temperatura en el interior del bote)
- Válvulas, tuberías y medidores manómetro para recogida de muestras de gas debajo de la cabeza de agua.
- Tapón de caucho expansible (por recipiente sellado, típicamente probado a 2 bar de presión para verificar alguna fuga).
- Manga PVC para apoyar material de núcleo.²²

En el primer pozo los canister se sellaron y se pusieron en baños de agua, previamente limpiados con agua y jabón y barridos antes de sellar; posteriormente se midieron las temperaturas en el canister en intervalos de 5 minutos para determinar cuando este alcanza la temperatura de yacimiento. La presión interna se controla mediante el manómetro hasta que la desorción de gas eleve la presión interna.

A 1 bar el gas se ventilo desde el canister y el volumen retirado se registró como una función del tiempo de desorción; todas las muestras de gas se extrajeron de los recipientes bajo una carga de agua para prevenir contaminación atmosférica accidental.²³

La desorción de gas para el pozo número 2 fue mediante el mismo procedimiento que el primero y todas las muestras se almacenaron en la localización del pozo hasta que todos los canister se desorben a una velocidad de no más de 10cm^3 de

²² Ibíd

²³ Ibíd

gas por día, para posteriormente ser enviados al laboratorio para pruebas de desorción continuas.

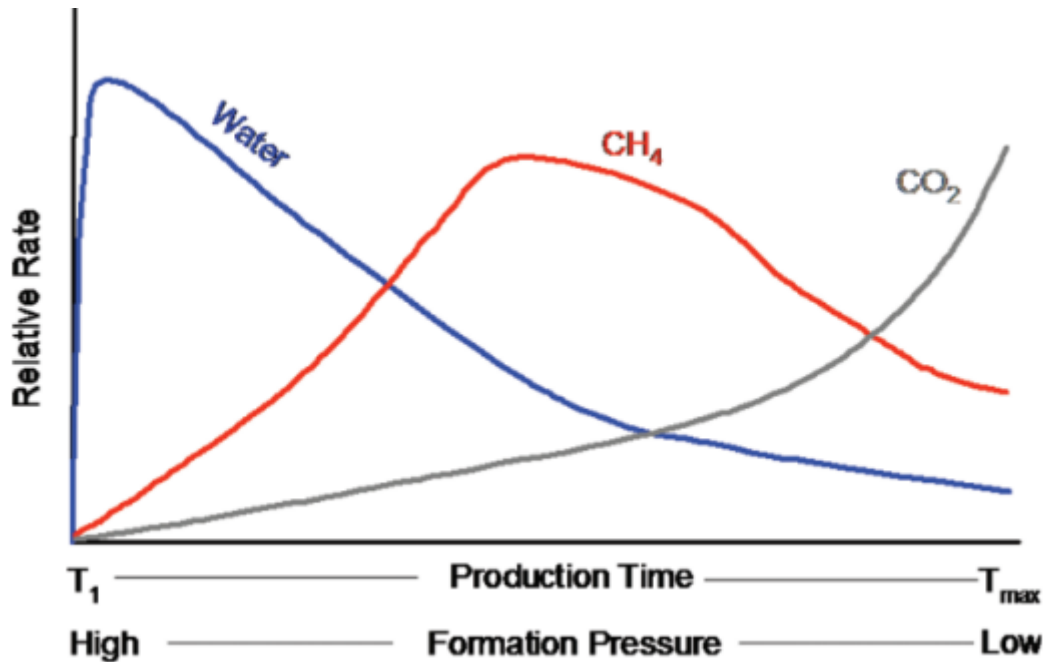
Todos los gases muestreados se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) para determinar la composición del gas durante el proceso de desorción, fueron utilizados 200 litros de gas para para este análisis; es un parámetro importante debido a que deseaban conocer valores relativos de CO₂ y N₂ presentes en el carbón ya que es un valor indicativo del precio de venta final del gas.

La proporción aproximada de N₂:CO₂ en condiciones atmosféricas estándar es de 3.73:1 y puede ser utilizado como una referencia para controlar gases de carbón de desorción para aumentos y disminuciones en la contaminación de la atmósfera. Además la resta de N₂ y O₂ por esta razón es útil para obtener una corrección "airfree" de los datos de la composición del gas a niveles aproximados que se producen en el subsuelo.²⁴

Por otro lado, los cambios en valores de la composición de CH₄ acompañado con los de CO₂ se usan para determinar comportamientos productivos de gas. El CO₂ aumenta la producción cuando la temperatura baja al transcurrir el tiempo como se observa en la **figura 19**.

²⁴ Ibíd.

Figura 19. Cantidades relativas de CO₂ y CH₄ en función del tiempo de producción y variaciones en la presión



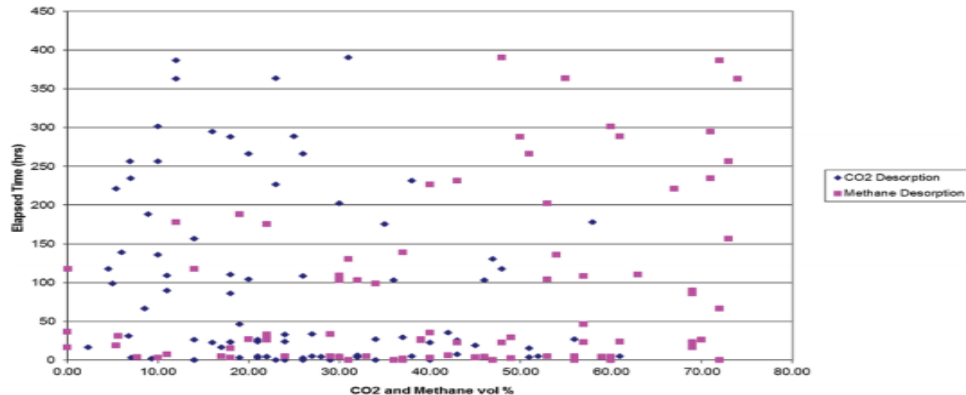
Fuente: RUSSELL W. SPEARS, Sascha Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metano pozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". Petrofísica Vol. 55 No. 1, 2014.

Típicamente los carbones contiene metano (CH₄) adsorbido a la superficie de los espacios de poro dentro del carbón, este gas se libera debido a cambios de condiciones como la presión y temperatura; estableciendo que se presentó anteriormente un fenómeno de adsorción. Cuando la presión disminuye lo suficiente como para que el gas desorbe de las paredes del poro es libre de moverse a través de la superficie de poro de carbón y fracturas en condiciones de flujo Darcy.

Comparando concentraciones de CH₄ y CO₂ a través del tiempo en todas las muestras para el pozo 1 y el pozo 2 se observa una disminución de CH₄ en comparación de CO₂. Siendo así se puede analizar que en tiempos muy tempranos menores de 50 horas de desorción, altas concentraciones de CO₂ fueron obtenidas

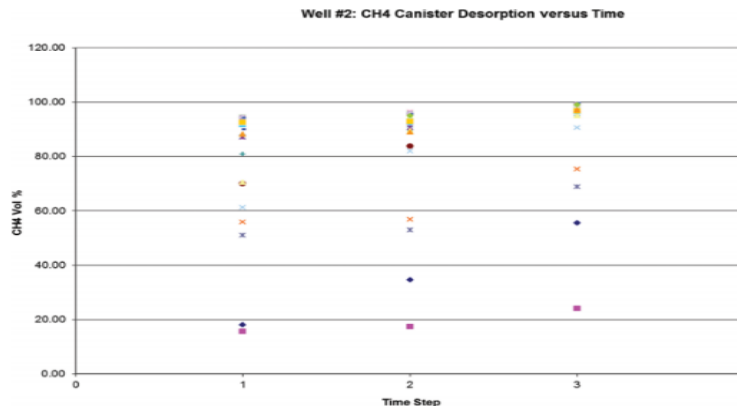
y para tiempos mayores de 100 horas de tiempo total de desorción los valores de CO₂ disminuyeron.

Figura 20. Comparación de CH₄ y CO₂ a través del tiempo para las muestras estudiadas



Fuente: RUSSELL W. SPEARS, Sascha Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metano pozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". Petrofísica Vol. 55 No. 1, 2014.

Figura 21. Porcentaje en volumen de CH₄ en función del tiempo de muestreo para el pozo número 2, las muestras de gas para recipientes específicos se muestran mediante símbolos - colores de puntos de datos



Fuente: RUSSELL W. SPEARS, Sascha Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metano pozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". Petrofísica Vol. 55 No. 1, 2014.

Como último análisis se enfocó en una prueba de cromatografía de masas (GCMS) para determinar la composición isotópica de carbono; carbon-13, isótopos de CO₂ y CH₄ ya que demuestran ser útiles para la industria CBM.

3. ADSORCIÓN E ISOTERMA DE LANGMUIR

Se trata de una explicación sobre la cantidad de gas que puede adsorber una superficie sólida, en el caso de estudio es roca de los yacimientos no convencionales, por ser llamada isoterma hace referencia a que las pruebas y se estudios se realizan a temperatura constante en función de la presión.

3.1 ADSORCIÓN DE GAS SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En ese último caso a continuación, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (proceso conocido como absorción y del que es un conocido ejemplo el empleo de CaCl_2 anhidro como desecador: el agua de la atmósfera es adsorbida y a continuación absorbida para formar un hidrato).²⁵ Los dos procesos más identificados de adsorción son la física (fisorción) y la química (quimisorción).

²⁵ UNIVERSIDAD DE VALENCIA. Superficies solidas :absorción y catálisis heterogenea [en línea], [revisado 14 Abril 2018]. Disponible en internet: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf.

3.1.1 Adsorción física (fisorción): En este proceso las moléculas de gas se adhieren a las paredes de la roca en forma de monocapas, presentando fuerzas de Vander Waals débiles (ΔH°_{ads} Aproximadamente entre 20 kJ/Mol-40 KJ/mol), lo que hace fácil una posterior desorción de ese gas a continuación, se muestran algunas características que describen a un proceso de fisorción:

- Es un proceso que libera calor ósea exotérmico (ΔH°_{ads}), la cantidad liberada es adsorbida por la estructura sólida (la roca) mediante vibración, esta cantidad se puede medir mediante el incremento de la Temperatura en la misma, son similares a la entalpía de condensación.
- La molécula de gas absorbida se puede ver distorsionada por la energía, sin embargo, no es suficiente para que las moléculas pierdan su identidad.
- La fisorción es un proceso no específico debido a que sus fuerzas tampoco lo son. en general los gases que se absorben con facilidad son los polarizables.
- Es posible que se presente acumulación de gas en multicapas, la primera capa se da entre la superficie sólida (roca) y la molécula de gas, la siguiente capa se presenta interacción entre moléculas gas-gas por lo tanto el ΔH°_{ads} es similar a entalpía de condensación.

En la **figura 22** se ilustra como es la adsorción de una capa de material A (gas) y la superficie M (roca), y la adsorción de moléculas A-A que sería entre las de gas.

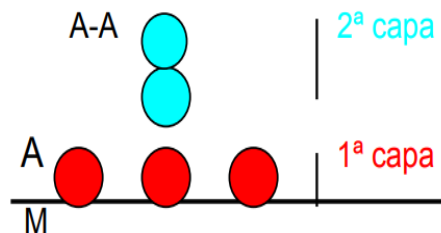


Figura 22. Ejemplo de adsorción con dos capas de gas

FUENTE: UNIVERSIDAD DE VALENCIA Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea [en línea] disponible en: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf

Dónde:

M: Representa la superficie de la roca

A: Superficie de la primera capa de gas

A-A: Representa la adsorción entre dos capas Gas-Gas

3.1.2 Adsorción química (quimisorción): En este proceso se lleva a cabo interacciones químicas por lo tanto, las fuerzas de interacción son mucho más fuertes que es fisisorción, La adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie, por lo tanto la isoterma de Langmuir predice el calor de adsorción independiente de La fracción de superficie cubierta en el equilibrio.²⁶ Las características de este proceso son:

- Las entalpías de adsorción química son mucho mayores que la física se estima están en valores alrededor de $\Delta H^{\circ}_{ads} \sim 100-500$ KJ/ Mol, energía que se libera en la formación de enlaces químicos. Se producen ruptura de enlaces se puede liberar energía o necesitar durante el proceso como ocurre en la reacción ordinaria sin embargo, normalmente es exotérmica ósea libera energía.
- En la quimisorción la combinación del adsorbente y el adsorbato si es específica, por ejemplo, si a 1 atmósfera ponemos N₂ con Fe y Zn, este es quimisorbido en el primero pero no en el segundo.
- En la adsorción química se produce solo en monocapas debido a que para poder formar enlace entre adsorbato y adsorbente, si se observan más capas es posible que las segundas sean producto de una absorción física tipo A-A.
- Como se realiza ruptura de enlaces las moléculas no conservan su estructura inicial de la fase gaseosa.

²⁶ SCRIBD. Adsorción química y física [en línea], [revisado 14 Abril 2018]. Disponible en internet: <https://es.scribd.com/doc/37259939/Adsorcion-Quimica-y-fisica>.

3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

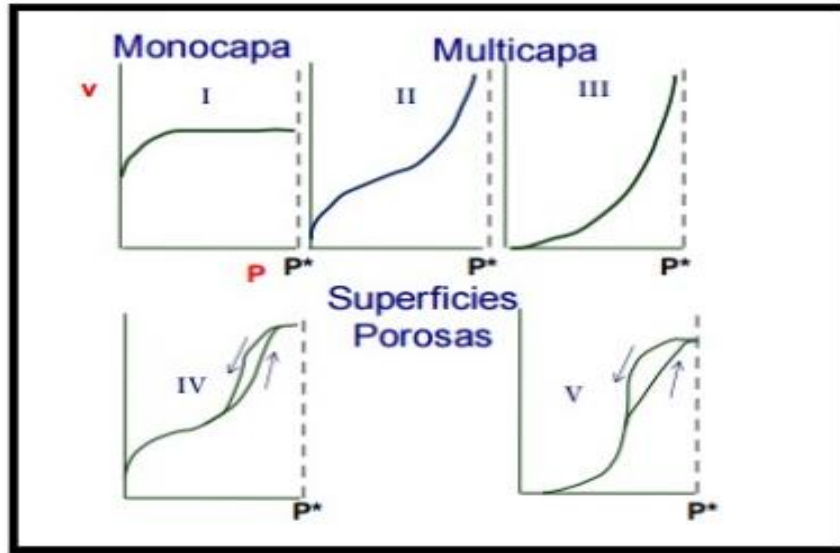
Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante²⁷.

En medida se puede realizar experimentalmente con el propósito de conocer la cantidad de gas adsorbida, para posteriormente evaluar la factibilidad del gas que puede ser desorbido, proceso contrario a la adsorción y tema de interés a la hora de evaluar producción de gas en un yacimiento de gas no convencional.

3.2.1 Tipos de Isotermas: De acuerdo con S. Branauer existen 4 modelos de isotermas que se crearon a partir de datos experimentales, realizando variación en la presión a temperaturas constantes para crear gráficas y así evidenciar comportamientos para la creación de patrones. En la **figura 23** se pueden observar los patrones de comportamiento típicos de los tipos de isotermas.

²⁷ "UNIDAD 3. Fenómenos de superficie-Adsorción [en línea], [revisado 14 Abril 2018]. Disponible en internet: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf.

Figura 23. Tipos de isoterma



FUENTE: UNIVERSIDAD DE VALENCIA Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea [en línea] disponible en: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf

Se puede apreciar que las isothermas se detienen cuando se llega a la presión de vapor P^* . A esta presión un aumento en la cantidad de gas produciría su condensación, tendiendo a aumentar verticalmente el gas adsorbido sobre el sólido

TIPO 1: Isotherma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad que adsorbe la superficie sólida aumenta con la P hasta alcanzar un valor máximo que se interpreta como el recubrimiento de superficie por monocapa.

TIPO 2: Es una adsorción física en multicapa, se puede determinar un rápido ascenso inicial correspondiente a la primera capa, que posee una constante de formación mayor que para el resto de las capas. Al seguir en aumento la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otra más.

TIPO 3: Es una adsorción física en multicapas donde la constante de equilibrio de la primera capa es la misma que para las siguientes, no existe diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto

TIPO 4: Corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Presencia de un ciclo de histéresis que es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. El sitio donde primeramente aparece la condensación será donde, de acuerdo a la ecuación de kelvin el radio sea menor es decir en a. el poro queda tapado pero al aumentar la presión este tapón es empujada hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y aparece condensación en a, el equilibrio llegará hasta que el capilar esté lleno. Por otro lado para la desorción el proceso es completamente diferente. Si hacemos una suposición donde el capilar se ha vaciado hasta ahí tenemos una presión de equilibrio, a esa presión debería haberse evaporado el líquido situado en el punto b ya que el radio es mayor.

El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis.

Análisis de los tipos de isoterma

Para tipo 1 o de Langmuir se caracteriza por una meseta que es casi horizontal que cruza de una manera muy aguda al eje de la presión relativa y no presenta histéresis con la curva de desorción excepto en unos pocos casos la meseta de la isoterma de adsorción existe porque los poros son tan estrechos que se llenan a baja presión es decir inferior al 0,01 de la presión relativa, una vez que los poros esta llenos en la roca la adsorción restante se produce en el exterior de la roca por lo tanto esta forma de isoterma está asociada con los sólidos microporosos en la que los poros no superan a los 2 nanómetros de diámetro.

Para las isotermas tipo 2 y tipo 4 son muy parecidas en forma con la diferencia de que la isoterma tipo 4 muestra una histéresis entre la rama de adsorción y desorción solo los materiales porosos reflejan una histéresis y esta se observa cuando la forma de los poros hacen que la ramas de adsorción y desorción tengan un camino diferente, a esta diferencia se refiere como Histéresis, este tipo de isoterma

corresponde a rocas mesoporosas con un ancho de poros de 2 a 50 nanómetros la isoterma de tipo 2 por el contrario no presenta Histéresis y la saturación se produce a una presión relativa mucho más elevada esas características de adsorción corresponden a solidos no porosos o solidos que contienen poros grandes llamados macro poros que son mayores a los 50 nanómetros en diámetro

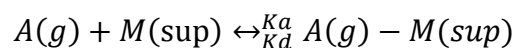
Por otro lado, las isotermas tipo 3 y tipo 5 no contienen una meseta que indique la formación de la monocapa este efecto es debido a la ocurrencia de la interacción entre dos moléculas adsorbidas, de ser mucho más fuerte que la interacción entre la molécula y la superficie del sólido. La isoterma tipo 5 a diferencia del tipo 3 exhibe una histéresis y la condensación capilar tiene lugar a una presión relativa mediana, la isoterma tipo 5 corresponde a materiales mesoporosos y el tipo 3 corresponde a solidos con poros grandes o macroporos.

3.3 ISOTERMA DE LANGMUIR

Este método fue propuesto en base a adsorción en monocapa, emplea el modelo simplificado de la superficie de un sólido presentando las siguientes suposiciones:

- Toda superficie posee un determinado número de lugares (posiciones) para ser ocupadas por las moléculas de gas y todas estas son equivalentes.
- En cada posición de la superficie sólida sólo puede ser ocupada por una molécula.
- Cada adsorción es independiente de la posición de las moléculas vecinas, ósea no interactúan entre sí.

Realizando un proceso de adsorción de manera dinámica obtenemos:



Dónde:

A= Representa las moléculas de gas

M= Representa la superficie sólida

Ka= Constante velocidad para la adsorción

Kd= Constante de velocidad para la desorción

Para cumplir la suposición del inciso donde se debe tener una única molécula en cada posición se hace inclusión del parámetro θ , entonces será planteada de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{\# \text{ moléculas adsorbidas}}{\# \text{ posiciones adsorción}} = \frac{\# \text{ posiciones ocupadas}}{\# \text{ posiciones adsorción (N)}}$$

Dónde:

Θ = Fracción de recubrimiento

N= Número total de posiciones de adsorción en la superficie

Para un tiempo determinado t se debe cumplir que:

θN = es el número de posiciones de adsorción ocupadas.

$N(1-\theta)$ = número de posiciones de adsorción libres

Para calcular la velocidad de adsorción se tiene que es proporcional al número de colisiones entre la fase gaseosa y las posiciones de adsorción que se encuentran vacías, esto sería posible considerando una cinética de primer orden y que solo hay formación de una monocapa y sería de la siguiente manera:

$$V_a = K_a P(1 - \theta)N$$

Por otra parte, se tiene que la velocidad de desorción (V_d) es proporcional al número de moléculas que se absorben:

$$V_d = K_a P(1 - \theta)N$$

Para obtener un equilibrio se hace una igualación de las dos velocidades y se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}K_a P N(1 - \theta) &= K_d N \theta \\K_a P - K_a P \theta &= K_d \theta\end{aligned}$$

Posteriormente se realiza el despeje del parámetro θ que es la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{K_a P}{K_d + K_a P}$$

Si se define la constante de equilibrio como $K = k_a/k_d$ se obtiene como resultado la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

θ = Fracción de recubrimiento

K = es la constante de adsorción de Langmuir

P = es la presión del gas o su concentración

Esta expresión también puede ser deducida de la siguiente manera:

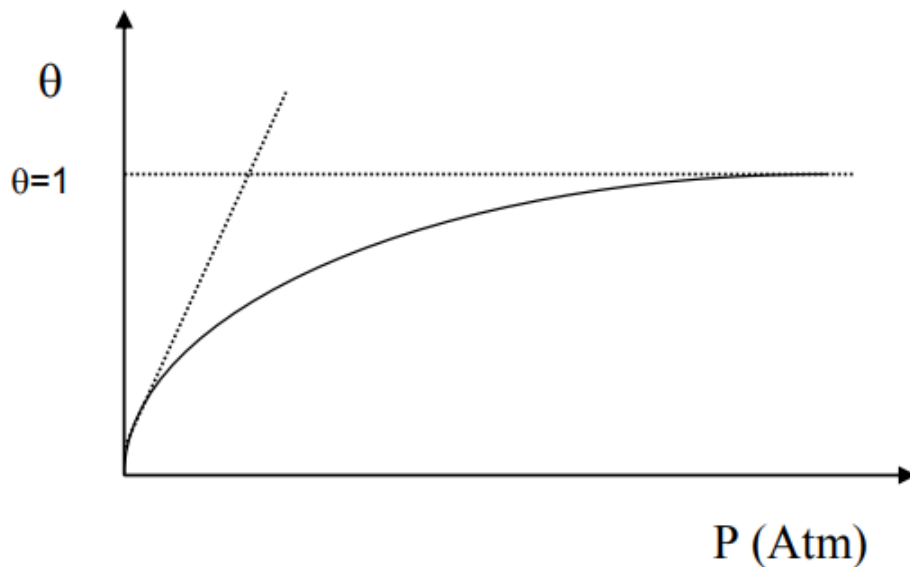
$$K = \frac{N\theta}{N(1 - \theta)P}$$

Esta sería una relación de equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas). Experimentalmente, el grado

de recubrimiento puede obtenerse por la relación entre el volumen de gas adsorbido a la presión P y el volumen adsorbido cuando la monocapa está sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}}$$

Figura 24. Comportamiento de la fracción de recubrimiento de superficie en función de la presión



FUENTE: UNIVERSIDAD DE VALENCIA Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea [en línea] disponible en: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf

En la gráfica de la **figura 24** se puede analizar el comportamiento de la Fracción de recubrimiento superficie en función a la presión, se hace similar a una función radical hasta que llega a 1 que sería el espacio o posición único de cada molécula adsorbida.

Tabla 4. Relación de la presión con el comportamiento de la fracción (θ)

PRESIÓN (P)	COMPORTAMIENTO DE LA FRACCIÓN (θ)
CERO	$\theta=0$
BAJA	$\theta=KP$ (Aproximadamente)
SUBE	$\theta=1$

La relación que existe entre la presión (P) y el comportamiento de la fracción (θ), se ve reflejado en la tabla 4 don se obtiene máximo valor si la P sube.

Para comprobar el comportamiento experimental de una isoterma de Langmuir más fácil se puede realizar la linealización de la ecuación:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

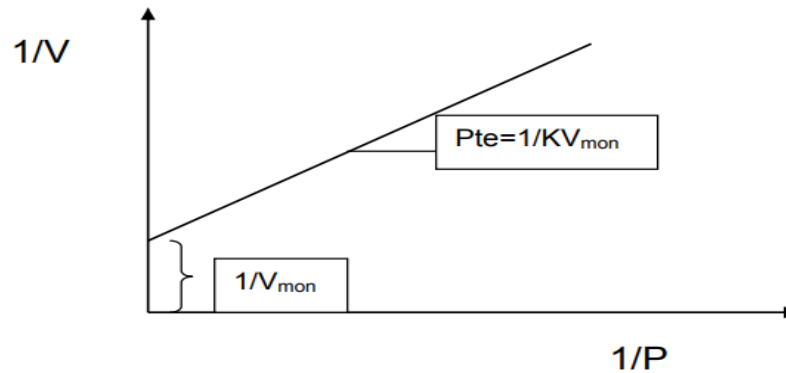
K= Es la constante de adsorción de Langmuir

P= Es la presión del gas o su concentración

Vmon= Volumen de la monocapa

Al representar 1/V frente a 1/P la ordenada en el origen nos da 1/Vmon y la pendiente 1/(KVmon) tal como se muestra en la **figura 25**.

Figura 25. Linealización de comportamiento de la fracción de recubrimiento de superficie en función de la presión



FUENTE: UNIVERSIDAD DE VALENCIA Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea [en línea] disponible en: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf

3.4 ISOTERMAS DE LANGMUIR APLICADAS A YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES

Es el modelo más utilizado en la industria del petróleo para describir la adsorción de gases naturales y su posterior desorción durante el periodo de producción, esta presenta un límite para el total de gas adsorbido a la superficie lo que hace que se ajuste mejor al comportamiento real. Consta de los siguientes parámetros a considerar:

- Cada molécula de gas natural adsorbida solo puede ocupar un lugar en la interacción con la roca.
- La molécula que ya está adsorbida no afecta de ninguna manera las moléculas vecinas.
- Los sitios son indistinguibles por la molécula de gas
- No hay resistencia para que las moléculas de gas ocupen los sitios que son aptos para la adsorción.
- La adsorción se lleva a cabo sobre una superficie abierta.

A una temperatura de equilibrio el número de moléculas de gas adsorbido que dejan la superficie de adsorción es igual al número de las cuales se adhieren en la superficie del sólido. Es un fenómeno similar al equilibrio de la evaporación y condensación del líquido y su vapor.

Para realizar la descripción de este equilibrio se realiza lo siguiente:

r_a = Razón de adsorción y desorción de una monocapa completa cubierta a una temperatura constante.

Θ = Fracción de roca cubierta por la monocapa

P = Presión

- **PARA LA DESORCIÓN DE GAS A YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES**

$R_{a\theta}$ = Moléculas de gas que son liberadas de la superficie (que ya habían sido adsorbidas)

Para lo anterior se debe tener en cuenta que se supone superficie libre de agua.

$K(1-\theta)$ = Moléculas de gas que son adsorbidas por la superficie de la roca donde k es la constante de equilibrio de la adsorción, puede ser derivada de la teoría cinética de los gases, que es donde se pone en relación la fracción de moléculas que se adhieren en la superficie de la roca (sólido), con el número de veces que la golpean todo a una temperatura determinada. Se debe destacar también la proporcionalidad que existe entre la presión y el número de moléculas que golpean los espacios libres de adsorción.

Ahora considerando una ecuación que represente el equilibrio existente entre la adsorción y la desorción sería la siguiente:

$$r\theta = K(1 - \theta)P$$

Si se despeja la fracción de la superficie cubierta (θ) a una temperatura determinada quedaría así:

$$\theta = \frac{\left(\frac{K}{r}\right)P}{1 + \left(\frac{K}{r}\right)P}$$

Si se hace la consideración de θ como monocapa:

$$r = \frac{V_a}{V_{\max}}$$

Esto a una presión P dada.

V_a = volumen de gas adsorbido por unidad de peso del sólido

V_{\max} = Volumen de Langmuir V_L (volumen máximo de la monocapa por unidad de peso del sólido)

Haciendo la siguiente sustitución $\alpha = K/r$ constante a una temperatura dada entonces:

$$V_a = V_{\max} \left(\frac{1}{1 + \alpha P} \right)$$

De la ecuación anterior se puede decir que α es la constante de Langmuir o recíproco de la PI (presión de Langmuir).

Acomodando la ecuación y suponiendo:

$$V_L = V_{\max}$$

$$\alpha = 1/PL$$

Obtenemos:

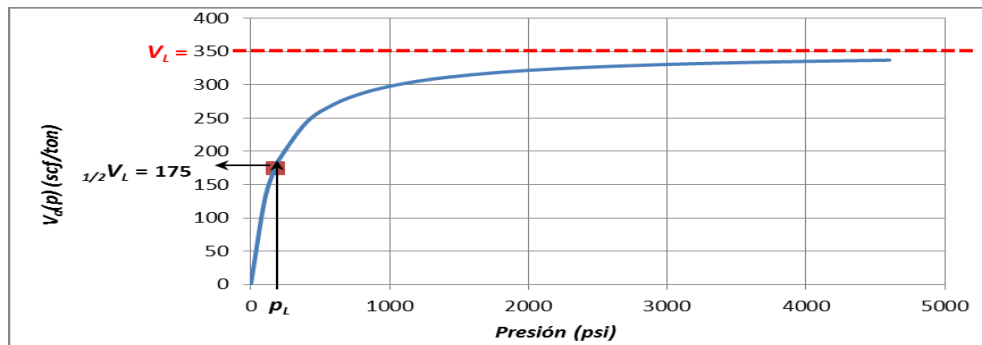
$$V_a = \frac{V_L P}{P_1 + P}$$

V_a = Es el volumen total del gas adsorbido por unidad de volumen en equilibrio en el yacimiento a una presión.

V_L = El volumen de Langmuir o el máximo volumen adsorbido por unidad de volumen en el yacimiento a una presión infinita.

P_L = La presión de Langmuir que representa, la presión a la cual el volumen adsorbido es igual a la mitad del volumen de Langmuir.

Figura 26. Forma común de isoterma de Langmuir para adsorción de gas



FUENTE: ARÉVALO VILLAGRÁN, J.A., CASTELLANOS PÁEZ, F., PACHECO LEDESMA, J.C., PEMEX E&P; MARTÍNEZ ROMERO, N., SPE, CNH, PUMAR MARTÍNEZ, F., CBM y WATTENBARGER R.A., Texas A&M U Caracterización Dinámica de Yacimientos No Convencionales de Gas. Casos de Campo.

La Isoterma de Langmuir mostrada en la **figura 26** describe la máxima cantidad de gas que un yacimiento no convencional puede contener bajo ciertas condiciones de contenido de materia orgánica, presión y temperatura

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{\alpha V_L} + \frac{P}{V_L}$$

$V_L = V_{max}$

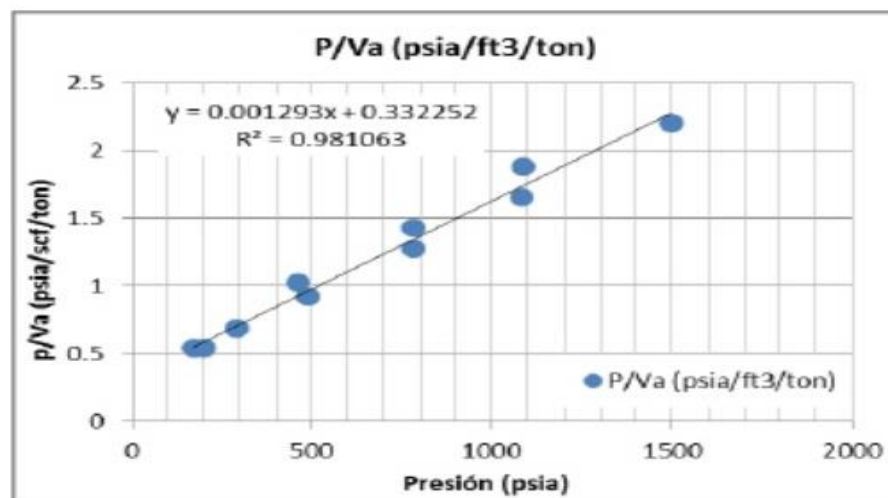
Dónde:

$m = 1/ V_L$ (pendiente)

$b = 1/\alpha V_L$ (Coordenada de origen)

La gráfica de la **figura 27** mostrada a continuación representa la isoterma de Langmuir en su forma lineal.

Figura 27. Forma lineal de la isoterma de Langmuir



FUENTE: SCRIBD Cauterización dinámica de yacimientos no convencionales de gas [en línea] disponible en: <https://es.scribd.com/doc/287931860/CARACTERIZACION-DINAMICA-DE-YACIMIENTOS-NO-CONVENCIONALES-DE-GAS>

4. METODOLOGÍA DE TRABAJO PROPUESTA

4.1 SELECCIÓN DEL EQUIPO

La siguiente metodología es planteada para ser realizada en un equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis), este equipo utiliza el método volumétrico estático para obtener las isothermas de adsorción y desorción a alta presión que utilizan gases tales como hidrógeno (H), metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂). La técnica volumétrica consiste en introducir [dosis] una cantidad conocida de gas [adsorbente] en la cámara que contiene la muestra a analizar. Cuando la muestra alcanza el equilibrio con el gas de adsorbato, se registra la presión de equilibrio final. Estos datos luego se usan para calcular la cantidad de gas adsorbido por la muestra. Este proceso se repite a intervalos de presión dados hasta que se alcanza la presión máxima preseleccionada. Entonces la presión puede disminuirse para proporcionar una isoterma de desorción. Cada uno de los puntos de equilibrio resultantes [volumen adsorbido y presión de equilibrio] se traza para proporcionar una isoterma, La presión se puede entonces reducir para lograr una isoterma de la desorción.

Figura 28. Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)



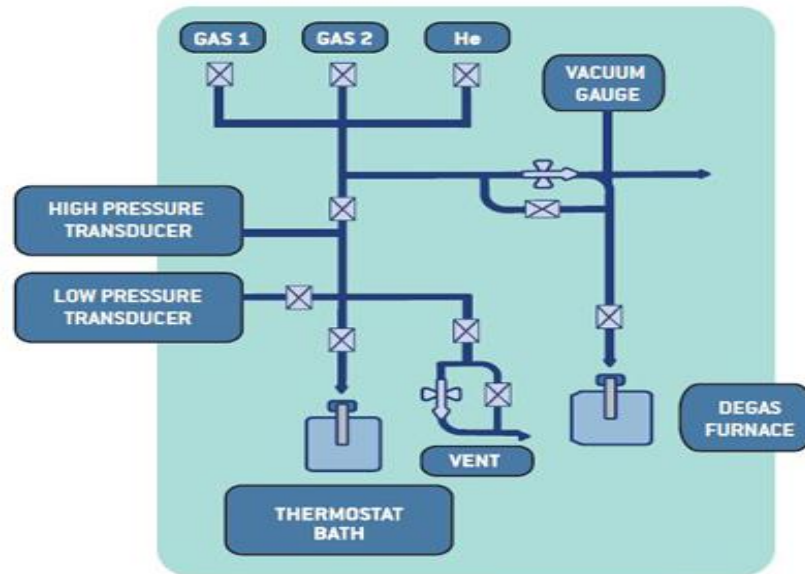
FUENTE: HPVA II - High Pressure Volumetric Analyzer [en línea] disponible en: <http://www.particulatesystems.com/hpva2/>

4.1.1 Características del equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

- Amplio rango de presión de operación: Alto vacío a 1450-2900 Psia.
- Amplia capacidad de temperatura: De criogénico (Temperaturas muy bajas) a 500° C.
- Excelente control de la muestra temperatura por medio de un baño de temperatura de recirculación (criogén dewar u horno).
- Temperatura del colector controlado con calentador para la estabilidad y exactitud.
- Análisis completamente automatizado usando software interactivo.
- Excelente reproducibilidad de datos.
- Maneja adsorbatos típicos tales como nitrógeno, hidrógeno, metano, argón, oxígeno y carbono dióxido.
- Análisis completo de datos paquete usando Microsoft® Excel® macros para el procesamiento de datos y graficando.

4.1.2 Diseño esquemático del equipo

Figura 29. Diseño esquemático del equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)



FUENTE: HPVA II - High Pressure Volumetric Analyzer [en línea] disponible en: <http://www.particulatesystems.com/hpva2/>

Manifold: Todas las válvulas en el colector son válvulas neumáticas de alta presión con asientos Kel-F®. La tubería de la válvula está construida con pared gruesa, acero inoxidable 316L y está unida a través de una conexión VCR o soldada. La temperatura de la región aislada del distribuidor se estabiliza utilizando un calentador controlado por un controlador PID ajustable.

Transductores de presión: Se usan dos transductores para medir con precisión la presión del sistema. Se usa un transductor de 1000 torres para monitorear con precisión las presiones por debajo de 1 atmósfera y está protegido de la alta presión con una válvula de aislamiento y una válvula de craqueo que se descarga a la ventilación. Se usa un transductor de alta presión 100 Bar o 200 Bar para monitorear con precisión las altas presiones a través de la isoterma. Como opción, el rango del

transductor de baja presión puede seleccionarse para adaptarse mejor a la aplicación específica. Se puede configurar un transductor opcional de 15 Bar o 20 Bar.

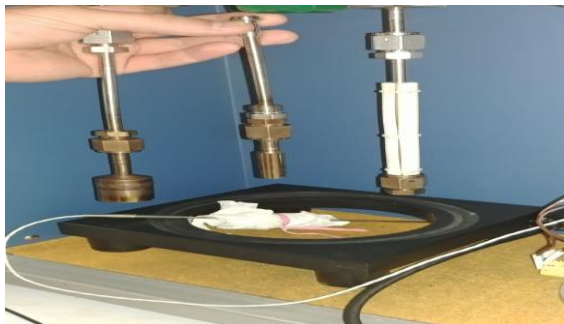
Servoválvulas: Las servoválvulas se utilizan para regular automáticamente el flujo de gas en el colector a la ventilación y al vacío. Además se utilizan para regular automáticamente el flujo de gas en el colector a la ventilación y al vacío.

Sistemas de vacío: Consiste en una bomba mecánica y un vacuómetro interno Pirani. El usuario puede proporcionar su propia bomba o comprar el paquete de turbo bomba de alto vacío.

4.2. PROCEDIMIENTO DE LA METODOLOGÍA

1. El equipo tiene 3 opciones de celdas de 1 cc, 2 cc y 10 cc como se muestra en la **figura 30**, la selección de esta va a realizarse dependiendo de las características de la muestra a trabajar, por ejemplo si la muestra es por naturaleza buen adsorbente se recomienda una celda pequeña para que de esta manera se optimice el proceso.

Figura 30. Tamaño de celdas 10 cc, 2 cc, 1 cc, de izquierda a derecha



FUENTE: HPVA II - High Pressure Volumetric Analyzer [en línea] disponible en: <http://www.particulatesystems.com/hpva2/>

2. Una vez seleccionada la muestra a trabajar se procede a pesarla el valor que se obtenga se registra especificando que es el peso sin desgasificar la muestra. se pesa la celda a trabajar o si en su defecto se conoce, simplemente se registra, después se pesa el conjunto celda y muestra para comprobar los valores obtenidos y ahí si registrar el valor final del conjunto, el procedimiento para insertar la muestra en la celda se ilustra en la **figura 31**.

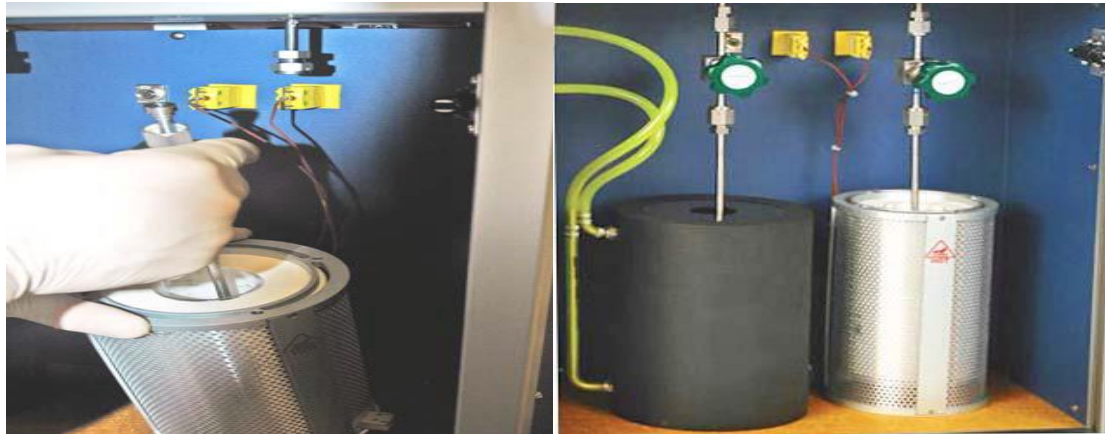
Figura 31. Instalación de la muestra en la celda y la conexión del conjunto en el equipo



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

3. Se instala el conjunto muestra en celda de desgasificación (Degas furnace) como se evidencia en la **figura 32**, con el fin de aplicar vacío a la muestra y a su vez calentar para garantizar que el espacio poroso que posee quede libre de cualquier impureza (entiéndase por impureza agua, gas, oxígeno).

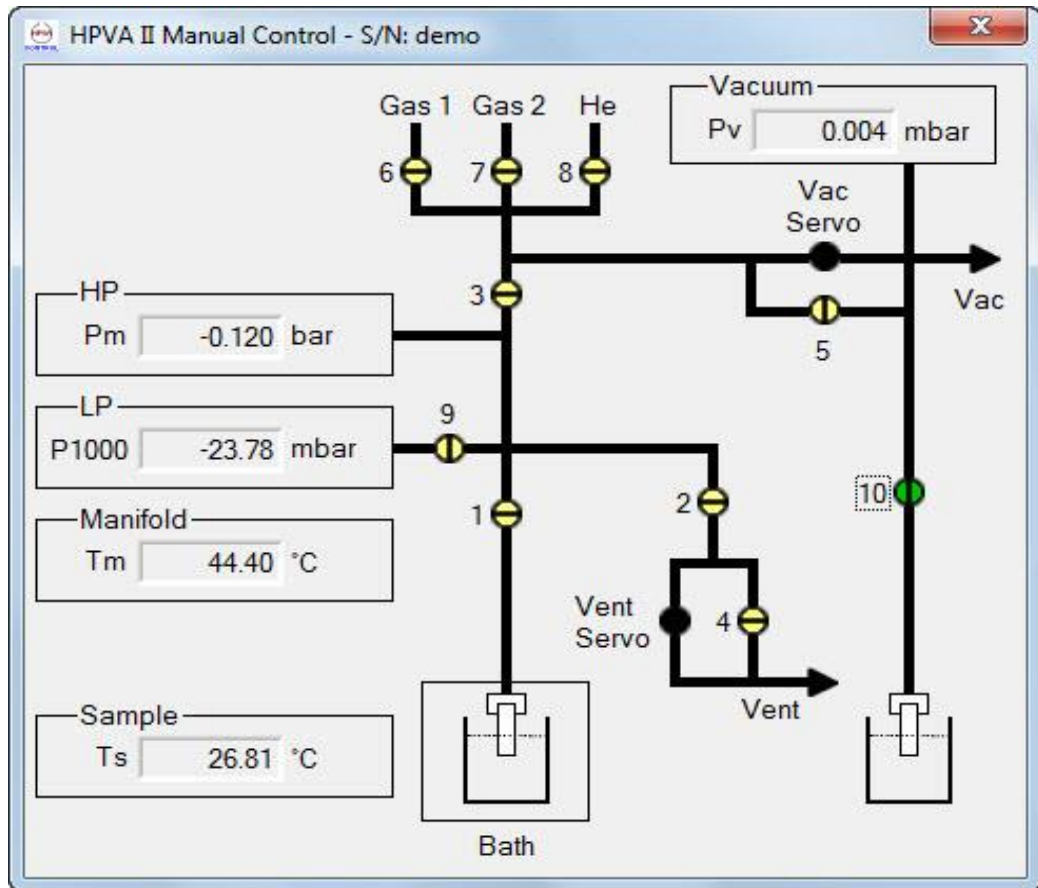
Figura 32. Instalación de la muestra en el equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

El procedimiento a seguir es aplicar vacío durante un tiempo, después se procede a calentar con el fin de garantizar que los vapores de agua y gases adsorbidos sean expulsados la temperatura a suministrar está alrededor de 350-400°C es importante tener en cuenta las condiciones de temperatura y presión a las cuales la muestra puede ser degradada, para así asegurar el funcionamiento óptimo del proceso, en cuanto al tiempo de aplicación de calor se recomienda sea entre 10-20 horas después de este periodo de tiempo la muestra volverá a temperatura ambiente, el menú se ilustra en la **figura 33** .

Figura 33. Menú del sistema de apertura de válvula y configuración de la presión para hacer desgasificación



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

Figura 34. Configuración de la temperatura manual en el equipo HPVA II



Fuente: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

La **figura 34** Muestra la temperatura actual del calentador del panel múltiple en grados Celsius. Use las flechas arriba / abajo en la pantalla para aumentar o disminuir la temperatura del punto de ajuste. Debe mantener presionado el botón * (asterisco) cuando use las flechas.

4. Una vez se tenga la muestra a temperatura ambiente se recomienda pasarla de una vez a la unidad de análisis HPVA como se ve en la **figura 35**, el conjunto cuenta con una válvula de aislamiento que evita la contaminación pero se recomienda que la muestra no tenga demasiada exposición al ambiente y sea contaminada después de la desgasificación.

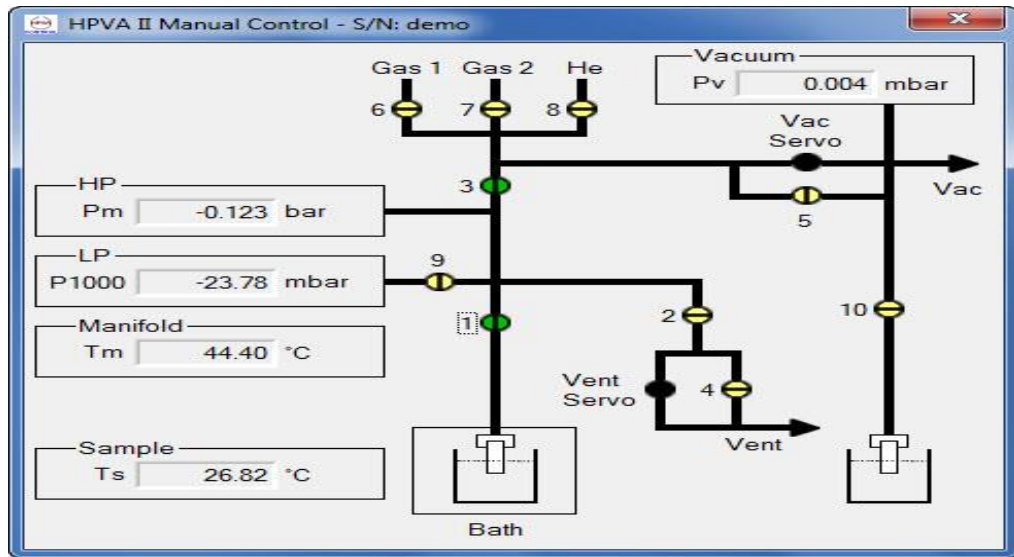
Figura 35. Muestra del cambio de puerto para la unidad de análisis HPVA II



FUENTE: Fuente: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

En el esquema se cambia el control de sistema para tener el acceso de las válvulas de análisis de la muestra como se muestra a continuación.

Figura 36. Esquema del equipo en el software



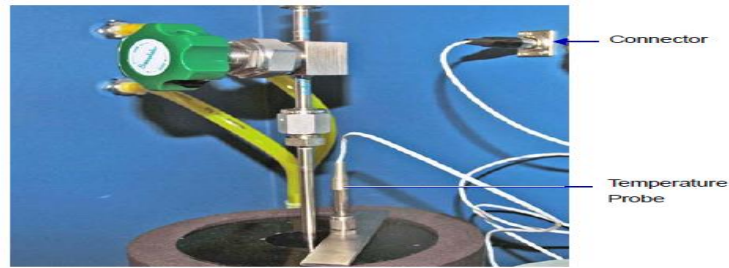
FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

Una vez instalada la muestra se abre la válvula número 5 como ilustra la **figura 36** para poder realizar vacío y garantizar que el sistema quede en óptimas condiciones de trabajo.

NOTA: No abrir la válvula 5 si se registra una presión mayor a 1,5 Bar.

5. Cuando se tenga vacío en el sistema se abre la válvula de aislamiento en sentido antihorario que tiene con el porta muestras y se conecta el cable conductor de temperatura con el equipo y el porta muestras para poder aplicar calor, así como se evidencia en la **figura 37** la válvula que se debe abrir es la de color verde en forma de perilla.

Figura 37. Válvula aisladora y conexión del cable de control de temperatura

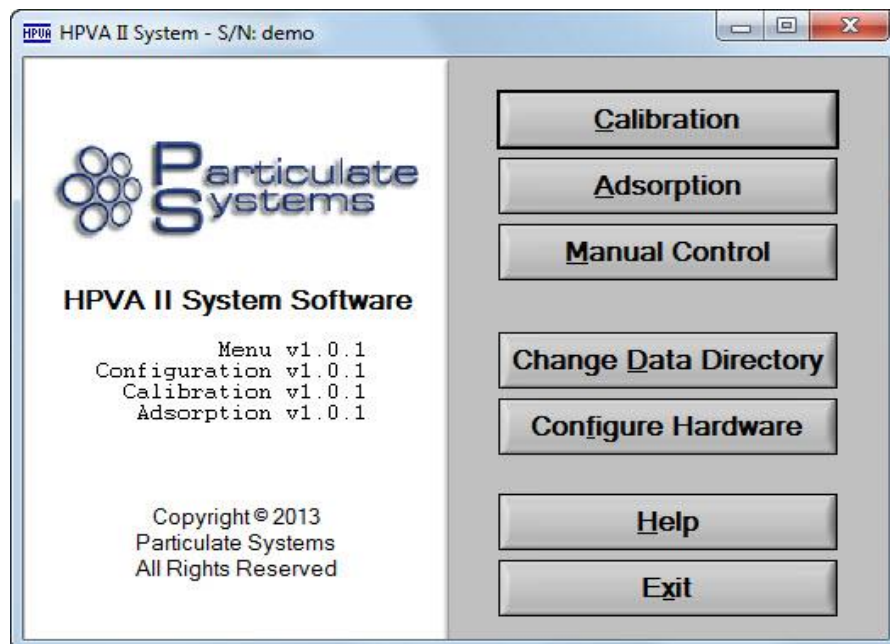


FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

Se ajusta la temperatura a trabajar manualmente para que el sistema regule la cantidad de calor aplicar y garantizar que esta sea constante. Se cierran todas las válvulas y de esta manera ya queda listo para ejecutar el experimento

6. En el menú principal ilustrado en la **figura 38** de la opción adsorción aparece unos parámetros que se deben ingresar para poder realizar la isoterma los principales son:

Figura 38. Ventana de menú principal

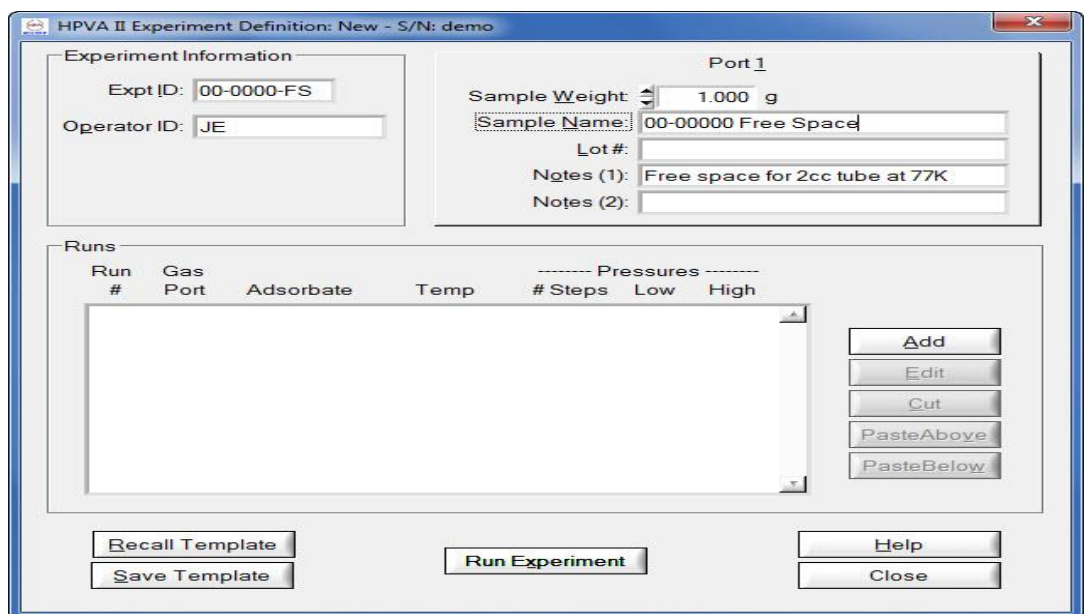


FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

- **Definición de experimento:** Este espacio viene diseñado para registrar la identificación de la muestra a ser analizada (nombre, peso).
- **Definición de la isoterma:** En este caso Langmuir y se pide especificación de los parámetros para realizar la ejecución de la prueba.
- **Control manual:** Permite configuración para hacer intervención manual durante el proceso.

El menú de la **figura 39** es mostrado después de haber dado clic en la opción adsorción, la pantalla de control manual también se muestra con la ventana de Definición de experimento. Esto le permite operar válvulas o establecer valores mientras especifica los parámetros del experimento.

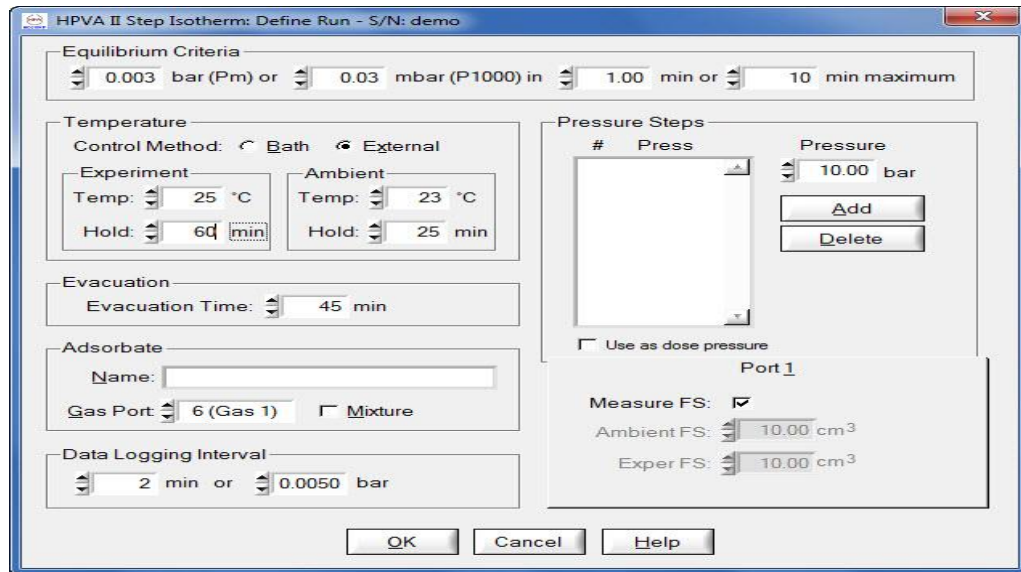
Figura 39. Despliegue de ventana al dar clic en la opción adsorción



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

Una vez llenados los datos del encabezado, se le da clic en la opción “Add” (Agregar) para poner los parámetros de ejecución que me va a controlar el equipo durante el experimento. Así como se muestra en la **figura 40** se despliega una ventana.

Figura 40. Ventana de ingreso de parámetros del experimento

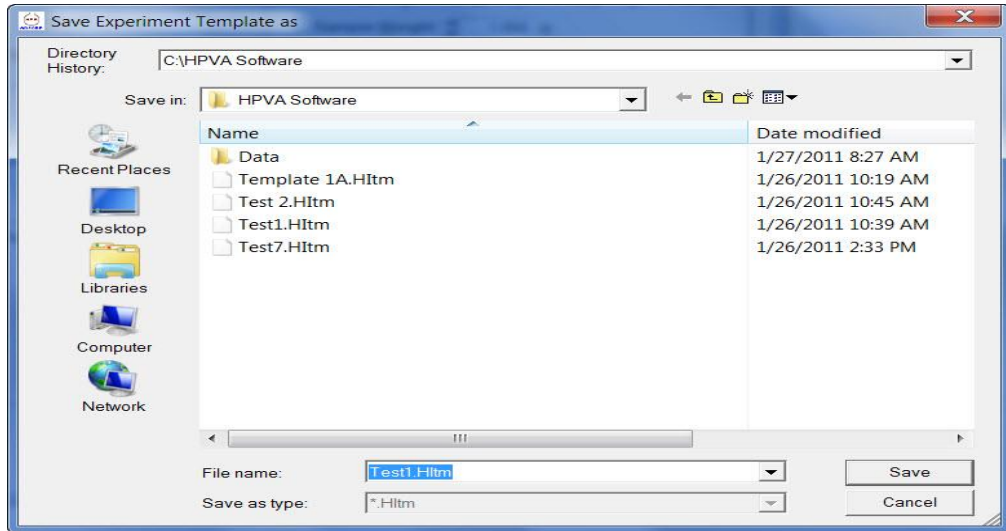


FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

Para agregar una nueva isoterma (definir nueva temperatura) se le da clic nuevamente en "add" y se llena la casilla, esto se repite dependiendo el número de isotermas que se tenga pensado realizar.

Una vez terminada la sección de llenar los datos se le da clic en ejecutar y automáticamente le da la opción de guardar la plantilla con la información suministrada como se muestra en la **figura 41**.

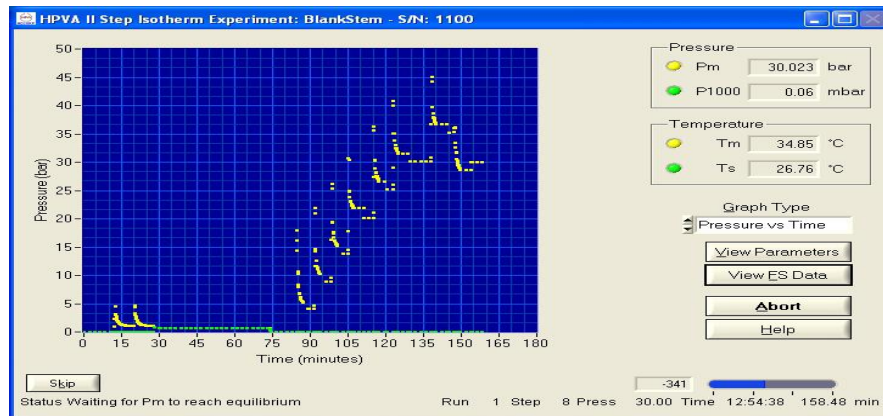
Figura 41. Opción guardar plantilla que ofrece el programa



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

7. El programa brinda información en tiempo a medida que el experimento va avanzando en la construcción de la isoterma, se puede observar gráficos de presión vs tiempo pantalla que muestra durante este proceso es similar a la que se muestra a continuación en la **figura 42**.

Figura 42. Ventana de avance Presión vs Tiempo de prueba



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

8. Para la lectura de datos que arroja el experimento se utiliza la macro de Microsoft Excel que se ha instalado inicialmente (se instala junto con el equipo HPVA II). Esta sirve o cumple las siguientes funciones:

- Calcular datos de espacio libre para el volumen ambiente y el volumen de temperatura de análisis
 - Calcular el volumen de gas adsorbido durante un experimento
 - Mostrar isothermas de datos
 - Calcule el área de superficie BET, el área de superficie de Langmuir y el volumen total de poro (baja presión) usando el volumen de gas adsorbido durante un experimento
 - Mostrar los datos recopilados por el programa HPVAll durante un experimento.

Posteriormente en excel aparece la macro y allí se debe ejecutar cuando el programa lo ordene, cuando se empieza a ejecutar muestra 3 menú (**ver figura 43**) que son:

- Parámetros
- Gases
- Archivo ReadMe

Figura 43. Muestra de los parámetros utilizados en los cálculos

The screenshot displays the HPVA II software interface with several configuration panels:

- Read Data Files:** Includes buttons for Isotherm Report, Free Space Report, and Long Data Report.
- Surface Area Options:**
 - Psat: 1013 mbar
 - BET Surface Area Report: Relative Pressure Range (P/Psat) 0.05 to 0.30
 - Langmuir Surface Area Report: Relative Pressure Range (P/Psat) 0.05 to 0.30
 - Total Pore Volume Report, Calculated at P/Psat: 0.999
- Hardware Options:**
 - Selective Adsorption
 - Cryostat Temperature Correction
- High Pressure Options:**
 - Set Baseline
 - Point by Point
 - Linear Approximation
 - Fit Langmuir Equation
- Free Space:**
 - Measured
 - Entered
 - Ambient: 15.00 cc
 - Analysis: 2.00 cc
 - Density Correction
- Equations of State:**
 - Gas: Helium
 - Selected Equation: (NIST Recommended) MBWR Equation of State for Helium of McCarty and Arp (1990)
 - Other options: Helmholtz Equation of State for Helium of Kunz and Wagner (2004), translated Peng-Robinson equation

The bottom of the window shows a navigation bar with tabs for Parameters, Gases, and ReadMe.

Fuente: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

Figura 44. Información de adsorbatos

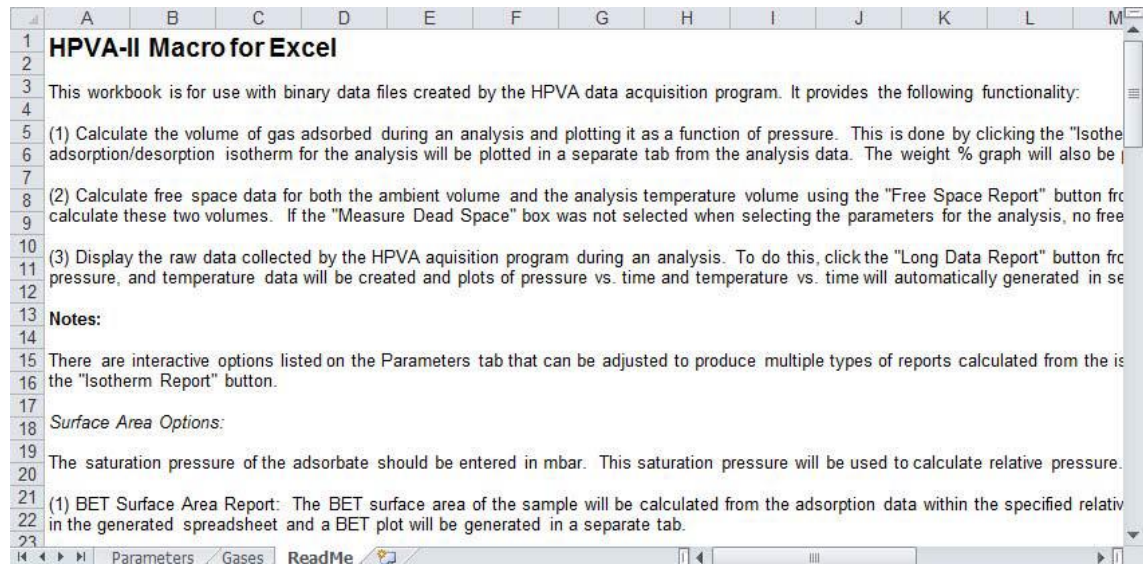
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	Adsorbate	P _c (bar)	T _c (K)	X Sec Area (nm ²)	NistName	Molecular Weight				Density Conversion Factor
1	Helium	2.27	5.19	-	Helium	4.0026				0.0014316
3	He									
4	Nitrogen	33.90	126.20	0.162	Nitrogen	28.0134				0.0015468
5	N ₂									
6	Oxygen	50.40	154.60	0.143	Oxygen	31.9999				0.0012500
7	O ₂									
8	Argon	48.70	150.80	0.143	Argon	39.9480				0.0012772
9	Ar									
10	Hydrogen	13.00	33.20	0.123	Hydrogen	2.0159				0.0012715
11	H ₂									
12	Krypton	55.25	209.48	0.210	krypton	83.7980				0.0015470
13	Kr									
14	Deuterium	16.65	38.35	-	D ₂	4.029				-
15	D ₂									
16	Xenon	58.42	289.73	0.249	xenon	131.2900				0.0019908
17	Xe									
18	Methane	46.00	190.40	0.173	Methane	16.0430				0.0016947
19	CH ₄									
20	Carbon Monoxide	35.00	132.90	0.125	CO	28.0100				0.0021396
21	CO									
22	Carbon Dioxide	73.80	304.10	0.142	CO ₂	44.0100				0.0015755
23	CO ₂									

The bottom of the window shows a navigation bar with tabs for Parameters, Gases, and ReadMe.

Fuente: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

En la parte de adsorbato se incluye el nombre y símbolo enumerados de manera tal que la macro puede reconocerlos ya sea que su nombre o su símbolo se haya ingresado en la ventana Definir ejecución de Isoterma del paso antes del experimento como se ve en la **figura 44**.

Figura 45. Ventana de información archivo ReadMe



Fuente: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

En la **Figura 45** se muestra la información sobre la macro HPVA II que brinda el programa.

9. Muestra de los datos del experimento

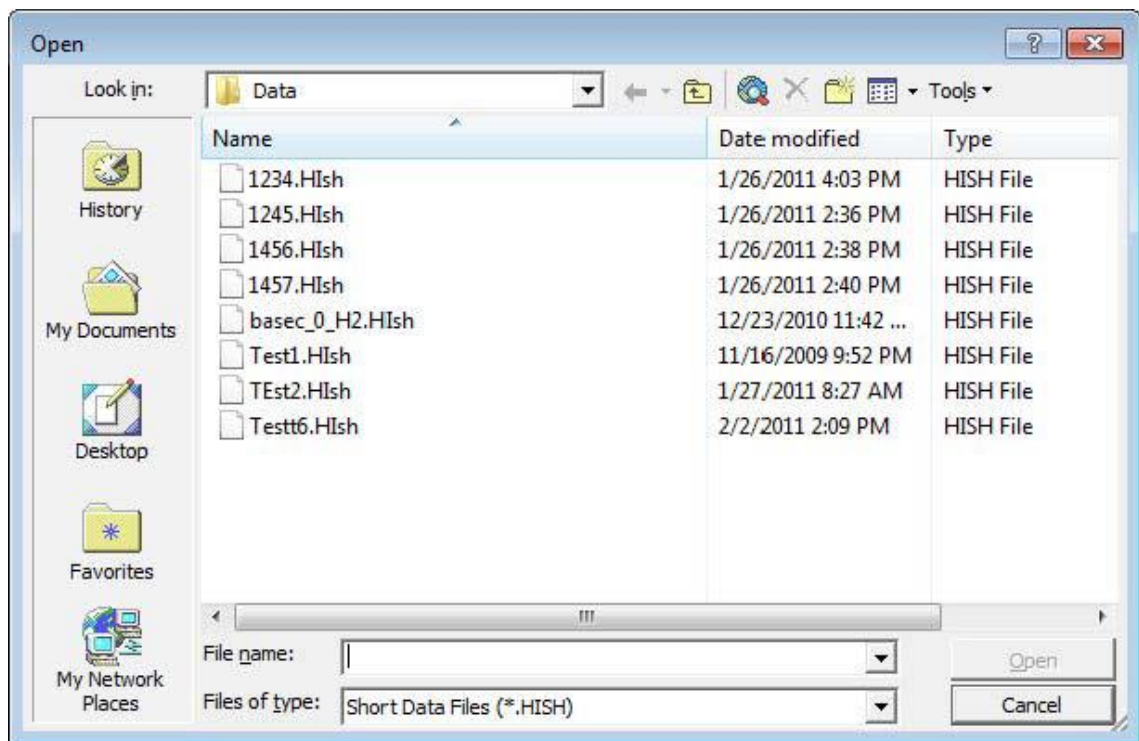
El programa entrega un reporte detallado de la información del experimento en 3 formatos:

- Informe de isoterma
- Informe de espacio libre
- Informe completo de datos

En el informe de isoterma se muestra detalles como volumen adsorbido vs presión y porcentaje en peso y presión, también información sobre el experimento y los cálculos que se realizan; además excel muestra la opción de cambiar el gráfico colores lecturas etc. Para poder mostrar la información se deben seguir los siguientes pasos:

1. En la pestaña parámetros darle clic en reporte de isoterma (Isotherm Report) y se abre una ventana como la que se muestra en la **figura 46**.

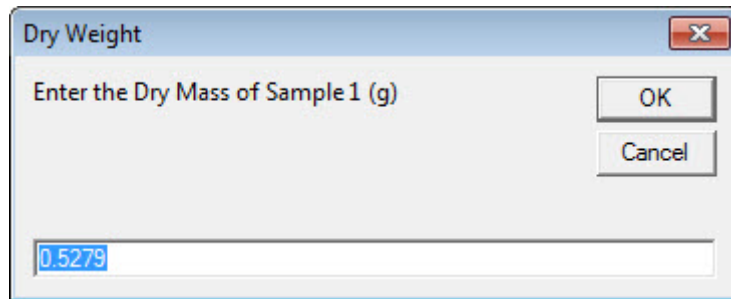
Figura 46. Ventana de reporte isoterma



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

2. Se debe buscar en los datos de archivo uno tipo HIsh y seleccionar la opción Dry
3. Weight y se inserta el peso de seco de la muestra.

Figura 47. Ventana de insertar peso seco



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

El peso de la muestra debe ir en gramos se le da ok y guardar a continuación, se muestra una hoja de datos similar a la siguiente (ver **figura 47**).

Esta hoja de cálculo contiene una lista de los datos del experimento, y el volumen dosificado y el volumen de cálculos adsorbidos. Si desea guardar los datos en una hoja de cálculo de Excel, ingrese un nombre de archivo y luego haga clic en Guardar. Si no desea guardar los datos, haga clic en Cancelar para cerrar el cuadro de diálogo y visualizar los contenidos de la ventana de la pestaña Ejecutar. Use las barras de desplazamiento para ver todos los datos (ver **figura 48**).

Figura 48. Ventana hoja de cálculos

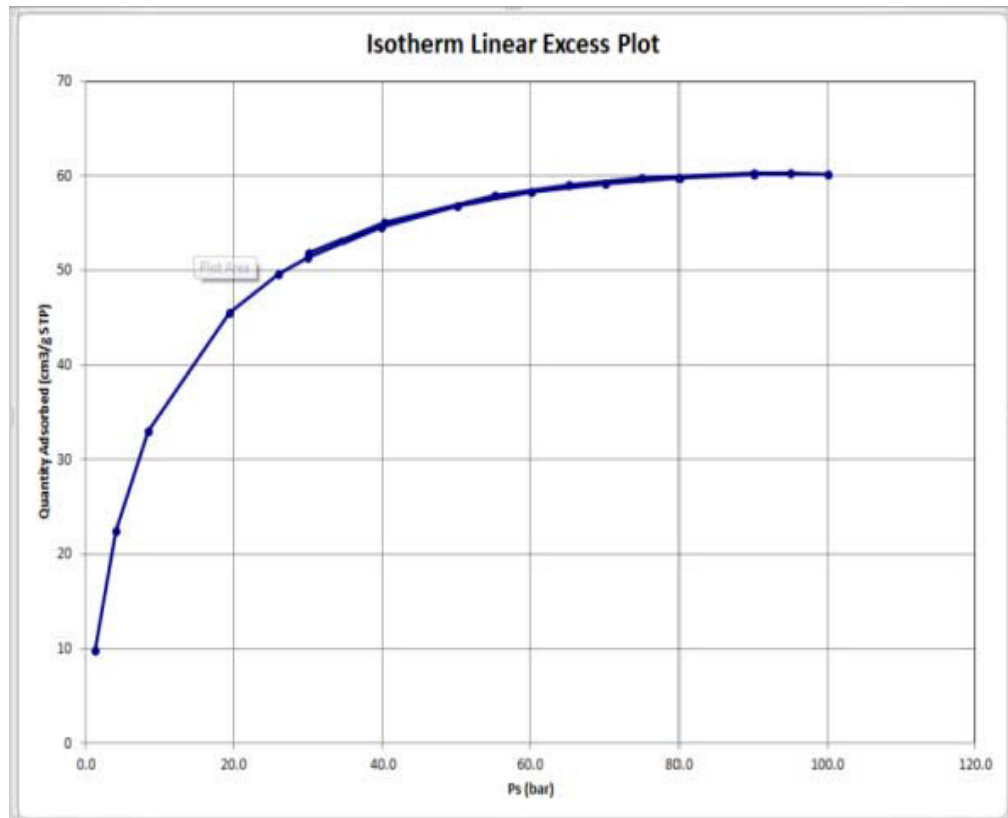
File Name	HPVAII-48.Hish	
Experiment	Step Isotherm	
Operator	JE	
Experiment ID	HPVAII-48	
Sample Name	Zeolite 5A	
Sample Lot #	5A-1	
Notes	Degased at 350C for 40 hours	
Sample Weight	6.2248 g	
Adsorbate	Nitrogen	
Critical Pressure	33.90 bar	
Critical Temperature	126.20 K	
Ambient Free Space	20.2284 cc	
Analysis Free Space	0.0000 cc	
HP Manifold Volume	24.2260 cc	
LP Manifold Volume	44.0098 cc	
Expt Temp	23 °C	
Ambient Temp	23 °C	
Tm0	36.01 °C	
Ts0	24.66 °C	
HP0	0.00135034 bar	
LPO	-9.926E-06 bar	
Max Equil Time	20 min	
Equil Crit	0.0030 bar (HP) or 0.0300 mbar (LP) in 1.00 min	
Pressure Steps	5, 10, 15, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 95, 90, 75, 65, 55, 40, 30	
Data Logging Interval	2.00 min or 0.0050 bar	
Expt Started	1/29/2013	
Run Started	13:02:55	

Calculations for Volume Dosed											
Step	ReqPm	PmA	TmA	Comp Fact	Vol A	PmB	TmB	Comp Fact	Vol B	Vol Dosed	Total Dosed
	bar	bar	deg C	ZA	cc STP	bar	deg C	ZB	cc STP	cc STP	cc STP

Fuente: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

- Con el cursor se puede desplazar para visualizar todos los datos y explorar las ventanas que brinda el documento. Se da clic en la ventana isoterma (Isotherm) y se muestra la **Figura 49**

Figura 49. Isotherma elaborada por el programa



FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

5. Reporte completo de datos muestra la información sin procesar del experimento. El informe Long Data muestra los datos sin procesar del experimento. Lo que se ilustra en la **figura 50** es el resultado de realizar los siguientes pasos:

1. Seleccione Informe de datos largos en la pestaña Parámetros; el cuadro de diálogo Abrir se muestra. Los informes de Long Data tienen el mismo nombre que el archivo de experimento con una extensión Hllo.
2. Seleccione el archivo Hllo deseado y haga clic en Abrir. Se muestran los datos sin procesar para el experimento y un cuadro de diálogo Guardar como.

3. Ingrese un nombre de archivo si desea guardar los datos como un archivo de Excel, o haga clic en Cancelar para cerrar el cuadro de diálogo Guardar como para ver los datos sin formato.

Figura 50. Datos del experimento sin procesar

17	Elap Time	HP	LP	Tm	Ts	Vac
18	min	bar	bar	degC	degC	mbar
19	38.17	0.593	0.5376	35.94	24.51	0.0001
20	38.26	0.613	0.6200	35.93	24.51	0.0001
21	38.34	0.532	0.5382	35.93	24.51	1.0943
22	38.42	0.467	0.4636	35.93	24.51	1.4407
23	38.51	0.403	0.3980	35.94	24.51	0.9075
24	38.59	0.350	0.3455	35.94	24.51	0.5423
25	38.67	0.306	0.3015	35.94	24.51	0.5488
26	38.76	0.014	0.0084	35.95	24.51	441.2671
27	38.92	0.006	0.0003	35.95	24.52	1.4049
28	41.01	0.006	0.0000	35.94	24.53	0.0001
29	43.09	0.007	0.0000	35.97	24.55	0.0001
30	45.17	0.006	0.0000	35.95	24.57	0.0001
31	47.17	0.005	0.0000	35.92	24.58	0.0001
32	49.26	0.006	0.0000	35.95	24.59	0.0001

FUENTE: Manual Equipo HPVA II (High pressure volumetric analysis)

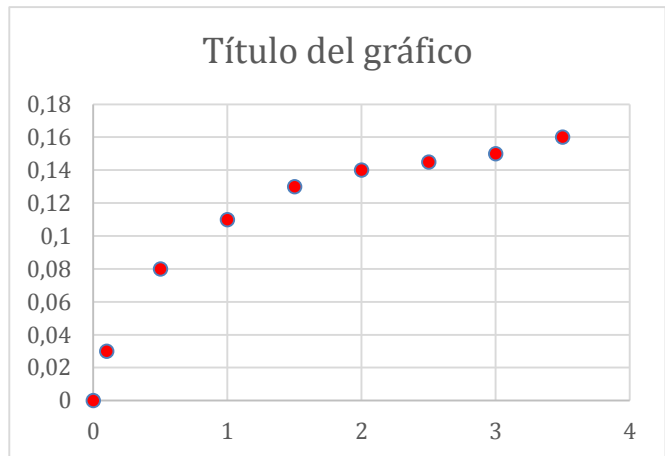
Dentro de los beneficios que aporte el equipo es que se pueden guardar los datos de cada prueba, también muestra los datos sin procesar para poder confirmar que el procesamiento de los datos haya sido asertivo.

Además tiene la opciones de cambiar datos, editar y más que están especificadas en el manual HPVA II (High pressure volumetric analysis).

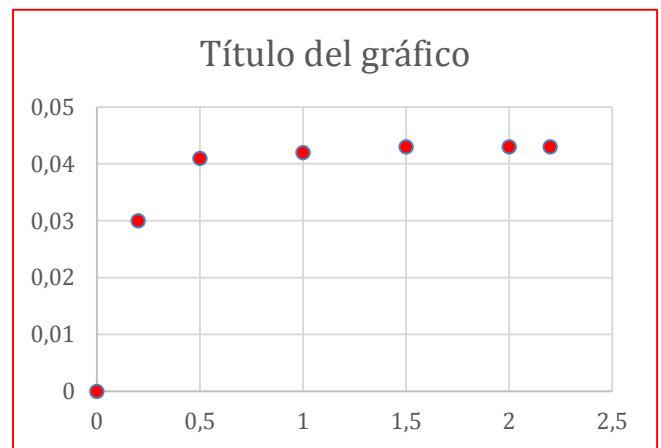
5. DISEÑO EXPERIMENTAL

Figura 51. Isotherma de adsorción sin histéresis para proceso desorción a 50°C y 75°C

Isotherma de 50 °C	
P Mpa	n (Mol/Kg)
0	0
0,1	0,03
0,5	0,08
1	0,11
1,5	0,13
2	0,14
2,5	0,145
3	0,15
3,5	0,16



ISOTERMA DE 75 °C	
P (Mpa)	n exce (mol/Kg)
0	0
0,2	0,03
0,5	0,041
1	0,042
1,5	0,043
2	0,043
2,2	0,043



Se realiza un ANOVA de un solo factor para la **figura 51** con el fin de determinar si la variable factor produce efectos significativos en la variable dependiente (desorción). Es decir, la variable Independiente (temperatura) hace que la variable dependiente se comporte de otra manera y mide si su impacto es o no relevante.

Para ello, se debe rechazar la hipótesis nula en la que se plantean que las medias de las variables son iguales. Por tanto el valor de F debe ubicarse por encima de su valor crítico y su probabilidad debe ser menor a 0,05 para ser significativa.

Tabla 5. Análisis de varianza isoterma a 50°C

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	9,628734722	1	9,628734722	11,9007437	0,003295342	4,493998478
Dentro de los grupos	12,94538889	16	0,809086806			
Total	22,57412361	17				

Para el caso de la isoterma a 50°C se corrobora que es significativo el impacto de la variable independiente sobre la dependiente. Por lo que el comportamiento de la cantidad desorbida puede ser explicado desde la Temperatura.

Tabla 6. Análisis de varianza isoterma a 75° C

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	3,659783143	1	3,659783143	9,63382115	0,009124672	4,747225347
Dentro de los grupos	4,558668571	12	0,379889048			
Total	8,218451714	13				

En el caso de la isoterma a 75° C, el análisis de varianza realizado también rechaza la hipótesis nula, pues el p valor (probabilidad) es menor a 0,05. Por lo cual a una temperatura mayor, la variable independiente crea efectos o impactos significativos en la cantidad desorbida

6. CONCLUSIONES

Para los yacimientos no convencionales la cantidad de gas que es adsorbido en las rocas generadoras (shales - lutitas) está plenamente influenciado por índice de materia orgánica (TOC); a mayor índice más capacidad de adsorción presenta el shale y es debido a la microporosidad de los minerales de arcilla que están presentes en algunos casos con fracturas donde el gas se puede alojar.

Por otro lado a mayor madurez presente la capacidad de adsorción será mucho más alta. En el capítulo 2 varias pruebas enfocadas a este fenómeno dieron como dictamen que muestras con kerógeno tipo III, albergan mayor cantidad de gas en comparación con la cantidad de gas que podía llegar adsorber una muestra con presencia de kerógeno tipo I.

Sin embargo así como hay factores que favorecen la cantidad de gas adsorbida hay otros que influyen de manera negativa y esta es el contenido de agua. La presencia de agua influye en la cantidad adsorbida ya que entra ocupar aquellas microporosidades no dejando alojar el gas en la roca generadora, cabe aclarar que el fenómeno de adsorción siendo un fenómeno plenamente exotérmico es afectado negativamente por el aumento de la temperatura.

La desorción de gas involucra dos condiciones importantes como lo son la presión y la temperatura; al proceso mencionado le conviene que la presión baje para poder liberar el gas que se había adsorbido y se presente un aumento de la temperatura para que la energía cinética de las moléculas de gas incrementen eviten el contacto superficial con la roca y el almacenamiento en fracturas o espacios poroso propicias de lutitas; hablando en el orden de microporosidades y nanoporosidades.

La utilización de un equipo de HPVA II para realizar pruebas de adsorción y desorción a muestras de roca trae beneficios gracias a su sistema avanzado, entrega una base de datos sobre la corrida del proceso favoreciendo el análisis y estudio de los fenómenos antes descritos.

BIBLIOGRAFIA

ANGEL DA SILVA. Temperatura de yacimiento. La comunidad petrolera [en linea], [revisado 7 abril 2018]. Disponible en internet: <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2010/04/temperatura-del-yacimiento.html>

CAO, T.; SONG, Z.; WANG, S.; XIA, J. A comparative study of the specific surface and the pore structure of different shales and their kerogenes Sci. China: Earth Sci. 2015

DA SILVA. Angel Yacimientos convencionales y no convencionales características. La comunidad petrolera [en linea],[revisado 7 Abril 2018]. Disponible en internet:<https://www.lacomunidadpetrolera.com/2013/10/yacimientos-convencionales-noconvencionalescaracteristicas.html>.

GASPARIK, M.; GENSTERBLUM, Y.; GHANIZADEH, A.; WENIGER, P.; KROOSS, B. M. Alta presión/alta temperatura desorción de metano medidas en shales carbonosos por el método manométrico: consideración de evaluación de datos para una precisión mejorada. SPE 2015

GENSTERBLUM, Y.; BUSCH, A.; KROOSS, B. M. Concepto Molecular y experimental, evidencia competitiva de adsorción de H₂O, CH₄, CO₂ . Fuel 2014

HU, H. Comparación de la adsorción de metano de distintos compuestos de la madurez térmica en el sistema de gas de esquisto. Chin. J. Geochem. 2014

MARIÑO Jorge E., MOJICA A. Lucila "Metodología para la exploración de gas asociado al carbón (GMAC O CBM) en las cuencas carboníferas de Colombia" Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia 2013.

MURILLO, C.; GÓMEZ, O.; ORTIZ CANCINO, O.; MUÑOZ, S. Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. Revista Fuentes 2015

ORTIZ CANCINO Olga Patricia, PEREDO MANCILLA Deneb, POZO Manuel, PEREZ Edgar, BESSIERES David. "Efecto de la materia orgánica y la madurez térmica en la capacidad de adsorción de metano en shale cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia". Energy & fuels, 2017.

RUSSELL W. Spears, SASCHA Alles, Alexey Makhonin. "Procedimientos y prácticas de gas de muestreo desorbido y análisis isotópico de gas: un estudio de dos capas de carbón metanopozos de la cuenca Baja Sanjonia, Alemania". Petrofísica Vol. 55 No. 1, 2014.

SANTOS, J. M.; AKKUTLU, I. Y. Mediciones de laboratorio de isoterma de adsorción bajo estrés limitante con efectos de volumen de poro

SCHLUMBERGER. Presión del yacimiento. Oilfield Glossary [en línea],[revisado 7 Abril 2018]. Disponible en internet: http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/r/reservoir_pressure.aspx.

SCRIBD. Adsorción química y física [en línea], [revisado 14 Abril 2018]. Disponible en internet: <https://es.scribd.com/doc/37259939/Adsorcion-Quimica-y-fisica>.

UNIDAD 3. Fenómenos de superficie-Adsorción [en línea], [revisado 14 Abril 2018]. Disponible en internet: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorción_19664.pdf.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA. Superficies sólidas: absorción y catalisis heterogénea [en línea], [revisado 14 Abril 2018]. Disponible en internet: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf.

WANG, Y.; ZHU, Y.; LIU, S.; Zhang, R. Caracterización de poros y su impacto en la capacidad de adsorción de metano para las lutitas marinas ricas en materia orgánica. Fuel 2016

YUE Lin, HANYI Wang, SHUAI ÉI, Michael Nikolaou. "El aumento de gas de esquisto de recuperación a través de la estimulación térmica: Análisis y un estudio experimental" Conferencia Técnica Anual de la SPE, TEXAS EE.UU, 2015.