



## Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: [www.riit.com.mx](http://www.riit.com.mx)

### Estudio de las propiedades de adsorción/desorción de gas en el carbón de la Cuenca de Sabinas en México.

#### Study of gas adsorption/desorption properties in coals of Sabinas Basin on Mexico

Enciso-Cárdenas, J.J. <sup>(a)(c)(e)</sup>, Rodríguez, C. <sup>(c)</sup>, Martínez, L. <sup>(b)</sup>, Camacho-Ortegón, L.F. <sup>(d)</sup>, Lemos-De Sousa, M. <sup>(c)(g)</sup>, De la O-Burrola, F. <sup>(f)</sup>, Dinis, M.A. <sup>(c)</sup>

- (a). UMR-7359, CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France.
- (b) UMR 7516 - IPGS/EOST, CNRS - Université de Strasbourg, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.
- (c). FP-ENAS, Universidade Fernando Pessoa, Praça 9 de Abril 349, 4249-004 Porto, Portugal.
- (d). ESI, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd Adolfo López Mateos s/n, C.P 26800, Nueva Rosita, Coahuila. México.
- (e). COMIMSA, Calle Ciencia y tecnología No. 790, Col. Saltillo 400, C.P. 25290, Saltillo, Coahuila. México.
- (f). SGM-SE, Blvd. Felipe Ángeles km. 93.50-4, Col. Venta Prieta, C.P. 42080, Pachuca, Hidalgo. México.
- (g) Academia das Ciencias de Lisboa, 1249-122, Lisboa Portugal.

[josuee\\_cardenas\\_sk8@hotmail.com](mailto:josuee_cardenas_sk8@hotmail.com)

#### Abstract

The main objective of this research was to study the gas adsorption/desorption properties in Coal Bed Methane reservoirs located in the North-eastern Mexico, and to understand the behavior of unconventional reservoirs.

The Servicio Geológico Mexicano (SGM) performed a sampling campaign. For the characterization, the SGM providing us 7 bituminous coal samples from the Sabinas Basin. The general characterization included: (1) immediate or primary moisture and ash analysis (2) elemental analysis for (C, H, O, N, and S) quantification, (3) petrographic analysis for organic matter type determination, (4) Rock-Eval<sup>®</sup>6 Pyrolysis, for oil potential generation determination. After results evaluation, 7 samples were selected, in order to develop adsorption/desorption CH<sub>4</sub> tests by “Langmuir Isotherms” and to understand of parameters affecting the adsorption process.

Using thermo-volumetric technique could be observed storage capacities of methane gas between 202.11 scf/ton (7.07m<sup>3</sup>/ton) and 364.76 scf/ton (10.47 m<sup>3</sup>/ton). The adsorption/desorption tests results, let us to identify the physical and chemical characteristics of the samples influencing the gas storage capacity in the coal. A general conclusion is given; the gas adsorption increases with the rank/maturity. Also, the influence of the maceral composition in the process of sorption is recognized, and the capacity of gas storage is closely related to the vitrinite content. According to Chalmers y Bustin (2008), and Zhang et al. (2012), the capacity of adsorption as TOC, increases in the next order: type I < type II < type III. This is attributed to high adsorption capacity of vitrinite, compared with other macerals types.

**Key words:** Coal, Methane sorption/desorption, unconventional reservoirs.

## Resumen

El objetivo principal de esta investigación, se enfoca en el estudio de las propiedades de adsorción/desorción de CH<sub>4</sub> en los yacimientos de gas asociado al carbón, los cuales se ubican en la porción noreste de México, con el fin de comprender su comportamiento desde el punto de vista de los yacimientos no convencionales.

Para continuar con el desarrollo de este proyecto, se llevó a cabo una campaña de muestreo a cargo del Servicio Geológico Mexicano (SGM), el cual nos proporcionó 7 muestras de carbón bituminoso, procedentes de la Cuenca de Sabinas para su caracterización. La caracterización general incluyó: (1) Análisis inmediatos o primarios de humedad y ceniza, (2) Análisis elemental para la determinación de (C, H, O, N, y S), (3) Análisis petrográfico para determinar el tipo de materia orgánica, (4) Pirolisis Rock-Eval<sup>®6</sup> para conocer su potencial petrolífero. El conjunto de estos análisis nos permitieron evaluar las muestras para desarrollar mediante “Isotermas de Langmuir” los ensayos de adsorción/desorción de CH<sub>4</sub> y la interpretación de los parámetros que influyen en el proceso de adsorción.

Para el desarrollo de las pruebas de adsorción/desorción se utilizó la técnica termo-volumétrica, observando capacidades de almacenamiento de gas metano de 202.11 scf/ton (7.07m<sup>3</sup>/ton) a 364.76 scf/ton (10.47m<sup>3</sup>/ton). Estos resultados nos permitieron interpretar las características físicas y químicas que influyen en la capacidad de almacenamiento del gas en el carbón. Anticipando como conclusión general que: la adsorción del gas aumenta con el rango/madurez. También se estudió la influencia de la composición maceral en el proceso de sorción y se verificó que la capacidad de almacenamiento de gas está íntimamente relacionada al contenido de vitrinita. Esto nos condujo a retomar las declaraciones de algunos autores (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012) quienes verificaron que la capacidad de adsorción en base al COT aumenta en el siguiente orden: tipo I < tipo II < tipo III. Esto se atribuyó a que la vitrinita tiene una mayor capacidad de adsorción, en comparación con otros tipos de macerales.

**Palabras Clave:** Carbón, Metano adsorción/desorción, yacimientos no convencionales.

## 1. Introducción

El método de Adsorción/Desorción, desarrollado por Langmuir (1918), permite determinar la capacidad que tiene un material para almacenar gas a una temperatura constante. Su aplicación completa permite conocer el comportamiento de un reservorio gasífero (Rodrigues, 2002).

Se le considera la técnica volumétrica más utilizada (Rodrigues, 2002) para medir la capacidad máxima de una capa de carbón como un depósito para almacenar el gas (en la matriz o en la estructura orgánica porosa, en forma de gas adsorbido, o en las fracturas como gas libre y absorbido). Es importante señalar que la preparación de las muestras, en

cuanto a su dimensión de grano (212 µm) y peso (≅ 100 g), es una etapa crítica en el procedimiento (Rodrigues y Lemos de Sousa, 2002).

Una isoterma de sorción se describe como el mecanismo capaz de caracterizar cuantitativamente la relación entre el gas desorbido/libre y el gas almacenado en la estructura orgánica porosa del carbón a una temperatura constante, la cual debería ser comparable con aquella observada en el yacimiento.

La evaluación de las isotermas de Langmuir, se efectúa a fin de establecer la cantidad máxima de gas que se puede retener a

diferentes presiones del yacimiento, que van desde la presión atmosférica hasta la del depósito. La gran afinidad del carbón para almacenar el gas depende directamente de su estructura orgánica porosa y de las fuerzas intermoleculares entre el carbón y el fluido (Masel, 1996).

## 2. Antecedentes

En México la Región Carbonífera de Coahuila es la cuenca productora más importante de carbón del país (Corona-Esquivel et al, 2006) con una producción anual de 15 millones de toneladas de carbón, las cuales se orientan principalmente en la generación de 2600 Megawatts, y en los procesos de producción de 3 millones de toneladas de acero (COMIMSA-GAN, 2010).

Por otra parte, las propiedades de sorción de gas en el carbón han sido estudiadas ampliamente. Varios autores (Mavor et al. 1990; Stevenson et al. 1991; Beamish y Crosdale, 1993; Greaves et al. 1993; Lamberson y Bustin 1993; Crosdale 1996; Clarkson y Bustin, 2000; Rodrigues et al. 2002; Ottiger et al. 2008; Xiang et al. 2014) han determinado los factores que son capaces de producir efectos en la capacidad de almacenamiento de gas.

Así mismo, se ha demostrado que la adsorción del gas aumenta con el rango/madurez (Ro%) del carbón (Mavor et al. 1990; Crosdale y Beamish, 1993; Yee et al. 1993, Rodrigues y Lemos de Sousa, 2002).

Otro factor de importancia en la capacidad de adsorción de gas en carbón es su composición maceral. Esta se encuentra influenciada principalmente por el aporte orgánico-sedimentario, por las condiciones iniciales de depósito y por la transformación hacia bitumen que experimentan los macerales (en su mayoría en características estructurales), como resultado de la evolución térmica de la cuenca (Taylor y Zeidler, 1958). Para entender el comportamiento de los macerales sobre las isothermas de sorción de gases es pertinente conocer las principales diferencias físicas y

químicas y las interacciones entre ellos (alteraciones principalmente en sus características petrofísicas).

Otros autores (Beamish y Crosdale 1993; Crosdale y Beamish 1993; Lamberson y Bustin 1993; Dawson y Kalkreuth 1994) demostraron que la capacidad de almacenamiento de gas está íntimamente relacionada con el contenido de vitrinita e inertinita. Por el contrario, la liptinita no representa una influencia importante, ya que juega un papel neutral en términos petrofísicos debido a una porosidad insignificante o ausente. Sobre una base de materia mineral libre, la cantidad de gas adsorbido se incrementa al aumentar el contenido de vitrinita y, por el contrario, se producen curvas más bajas de adsorción de gas en muestras con un mayor contenido de inertinita.

Las isothermas de sorción de gas y el área de la superficie interna de los poros indican que las variaciones de composición maceral en el carbón son, al menos, tan importantes como el rango del carbón en la determinación del potencial de volumen de gas almacenado y por lo tanto, del potencial de adsorción.

Los diferentes comportamientos de adsorción son el resultado de diferencias en la distribución del tamaño de poro de la vitrinita e inertinita. La vitrinita es predominantemente microporosa, mientras que la inertinita va de mesoporosa a macroporosa. (Ruckenstein et al., 1971; Kolesar y Ertekin 1986; Rodrigues y Lemos de Sousa 2002; Cui et al., 2004). Además, durante el aumento de la carbonización la microporosidad de la vitrinita disminuye considerablemente cuando se compara con la de la inertinita (Levine, 1993)

El área de superficie interna está representada por la suma de la superficie electrónicamente activa, incluyendo las fronteras exteriores de las partículas y las paredes internas de los poros. La superficie interna, al igual que la porosidad, varía con el grado de carbonización: en carbones de bajo rango (<75% C) es elevado, en carbones bituminosos de alta

materia volátil (75-85% C) es más baja, y aumenta de nuevo en carbones bituminosos volátiles medios y carbones de alto rango (Rodrigues, 2002). Por otra parte, el área de superficie interna es mayor en la vitrinita que en la inertinita y por lo tanto, la capacidad de adsorción aumenta cuando el contenido de vitrinita aumenta.

Además del material orgánico, el carbón incluye material inorgánico que, a menudo, adopta la designación de contenido de materia mineral (MM; Ferguson 1984). Los minerales actúan como un inhibidor de la adsorción del gas y, en consecuencia, reducen la capacidad de almacenamiento (Gamson 1994; Gamson et al. 1996). A fin de evitar este efecto, algunos autores han seleccionado muestras para experimentos de isoterma de sorción de gas con un contenido de cenizas  $\leq 15\%$ , aplicando un proceso de remoción de materia mineral, que es seguido del cálculo de carbón libre de cenizas (Mavor et al. 1990; Yee et al. 1993).

Por otra parte, el contenido de humedad en el carbón produce un gran efecto sobre la capacidad de sorción de gas (Anderson et al. 1966; Ruppel et al. 1972; Joubert et al. 1974; Greaves et al. 1993; Rodrigues y Lemos de Sousa 1999). En consecuencia, las muestras de carbón utilizadas en las determinaciones de sorción deben ser sometidas a un equilibrio de humedad con el fin de reproducir las condiciones del reservorio. En los estudios de isoterma de sorción de gases, la capacidad de retención de humedad (MHC) o humedad de equilibrio es uno de los principales factores a controlar (Lemos de Sousa et al. 1997).

En el presente trabajo, se ha estudiado con detalle la influencia de la composición elemental y maceral, en términos de componentes orgánicos, considerando los tres grupos macerales básicos: vitrinita, liptinita e inertinita, en el proceso de sorción de gas en muestras procedentes de las Subcuencas de Sabinas, San Patricio, Saltillo Lampacitos, Las Esperanzas y Baluarte de la Cuenca de Sabinas, Coahuila, Tabla 1.

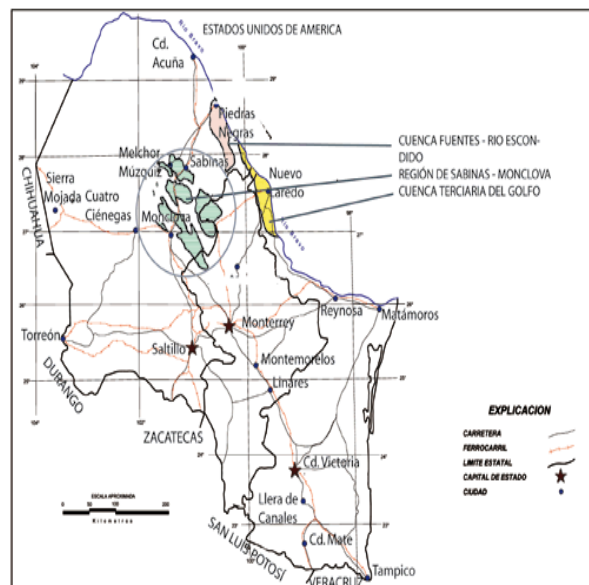
**Tabla 1.** Procedencia de las muestras de estudio. No. = Número de la muestra; FM. = Formación.

No.	MUESTRA	SUB CUENCA	FM.
1	MEZ-01	Sabinas	Olmos
2	MUPO-01	San Patricio	Olmos
3	OBAY-01	Saltillo-Lampacitos	Olmos
4	OAS-01	Las Esperanzas	Olmos
5	BALUARTE	Baluarte	Olmos
6	TITA-01	Sabinas	Olmos
7	ESB-01	Saltillo-Lampacitos	Olmos

A continuación se describen el marco geológico, la metodología aplicada y los resultados de la evaluación de este trabajo.

### 3. Marco Geológico.

Las muestras de carbón bituminoso proceden de la Región Carbonífera de Coahuila. La cual se encuentra localizada en la porción noreste del estado, a 300 km de la capital de la entidad, siendo su principal vía de acceso la Carretera Federal No. 57 (Figura 1).



**Figura 1.** Plano de localización y ubicación las cuencas carboníferas de los estados de Coahuila, Nuevo León y Tamaulipas (Rivera-Martínez y Alcocer-Valdés 2003).

De forma específica, las muestras de carbón fueron colectadas dentro de la unidad estratigráfica denominada Formación Olmos (Stephenson 1927). El nombre está relacionado a la localidad Estación Olmos Creek, condado de Maverick, ubicado a 7 u 8

millas al norte de Eagle Pass, Texas. La Formación Olmos fue descrita originalmente como una “lutita deleznable, gris verdosa, fina a gruesa, blanda a dura, de estratificación delgada a masiva, que contiene algunas capas con ondulitas y mantos de carbón y lignito, con discordancia en la base y la cima”.

En una descripción más reciente, Eguiluz y Amezcua (2003) describieron a la Formación Olmos como una secuencia de areniscas de grano grueso color gris con intercalaciones de lutita en su base, mientras que su cima se caracteriza por arenas de grano grueso gris verdoso y rojizo en contacto con areniscas conglomeráticas. Esta formación sobreyace a la Formación San Miguel (Grupo Taylor) y subyace a la Formación Escondido (Grupo Navarro).

Se han reportado espesores mínimos de 10 m y máximos de 378 m para la Formación Olmos, con un promedio de 175 m (Santamaría et al. 1991). Sus estratos representan una mezcla de facies de ambiente marino somero y de frente deltaico. Los horizontes de carbón se ubican en niveles más cercanos al límite superior de la formación, en comparación con sus afloramientos en Texas.

Por lo antes expuesto, se ha considerado a la Formación Olmos como favorable para la exploración de carbón (Barboza et al. 1997) y forma parte del play generador de gas (Tyler y Ambrose 1986; Eguiluz y Amezcua 2003).

#### **4. Muestreo y metodología analítica**

##### **Muestreo**

El muestreo de carbón es una de las etapas más importantes previas a la preparación de la muestra, debido a su gran heterogeneidad en relación a sus características biológicas y geológicas. La campaña de muestreo en campo estuvo a cargo del Servicio Geológico Mexicano (SGM), obteniendo muestras de carbón de la Formación Olmos. Posteriormente, con base en los resultados obtenidos en los análisis elemental y petrográfico, se seleccionaron siete de estas

muestras para efectuar los experimentos de adsorción/desorción.

##### **Preparación de la Muestra**

Esta también es una fase crucial en el estudio, ya que se requiere una trituración y pulverización adecuada de la muestra, para obtener resultados fiables en las mediciones de isotermas de sorción de gas en el carbón (Rodrigues y Lemos de Sousa 2002).

Las muestras fueron pulverizadas a un tamaño de grano inferior a 212  $\mu\text{m}$ , a fin de permitir la liberación del gas restante en la estructura microporosa del carbón y que podría interferir con el gas inyectado durante el experimento de isoterma de sorción. Este proceso se desarrolló en dos etapas. La primera consistió en reducir el tamaño en un triturador de quijadas, que permitió obtener un tamaño de grano <1.18 mm. En la segunda etapa se redujo el material a <212  $\mu\text{m}$  en un molino de discos. Se prepararon 300 g de muestra triturada, a fin de garantizar suficiente material para la realización de las diferentes pruebas (Mavor et al. 1990; McLennan et al. 1995).

De los diferentes tipos de humedad presente en el carbón (Lemos de Sousa et al., 1997), la que debe ser tomada en cuenta en los estudios de isotermas de adsorción/desorción de gases es la “capacidad de retención de humedad” (MHC) o de “humedad de equilibrio”. La MHC corresponde a la humedad de capa, es decir, la humedad total en un manto de carbón antes de ser explotado, Mavor et al. (1990), Lemos de Sousa et al. (1997), han adoptado la norma ASTM D 1412 como el método más adecuado para obtener la humedad de equilibrio en el carbón.

En el procedimiento para someter la muestra en condiciones de humedad de equilibrio, se consideró con algunas variantes, a la norma ASTM D 1412, como el método más adecuado para obtener la humedad de equilibrio en el carbón. Esta norma sugiere que la prueba experimental se debe realizar a partir de 5 g de muestra triturada a 1,18 mm. Sin embargo, en nuestro caso, para llevar a

cabo el proceso de sorción, se utilizó material triturado a un tamaño de grano <212 µm y se consideró una masa entre 80 y 100 g. Por este motivo y en el intento de seguir la norma ASTM, se ajustaron los procedimientos a las condiciones de trituración y cantidades necesarias de la muestra, que resultan indispensables para el desarrollo de una prueba de isoterma de sorción.

**Análisis primario y elemental**

Los análisis primarios (humedad y cantidad de ceniza) se llevaron a cabo en los laboratorios del Servicio Geológico Mexicano - Centro Experimental Chihuahua, utilizando un equipo LECO TGA 710, implementando las normas ASTM D2961-07 y ASTM D3174-04. El análisis elemental (C, H, O, N y S, expresados en %; Tabla 2), fue efectuado en los laboratorios de la Université de Lorraine en Nancy, Francia utilizando un equipo marca LECO modelo TruSpec, como instrumento de medición de la distribución elemental. Estos análisis se llevaron a cabo de acuerdo a los procedimientos ASTM standard, 2000.

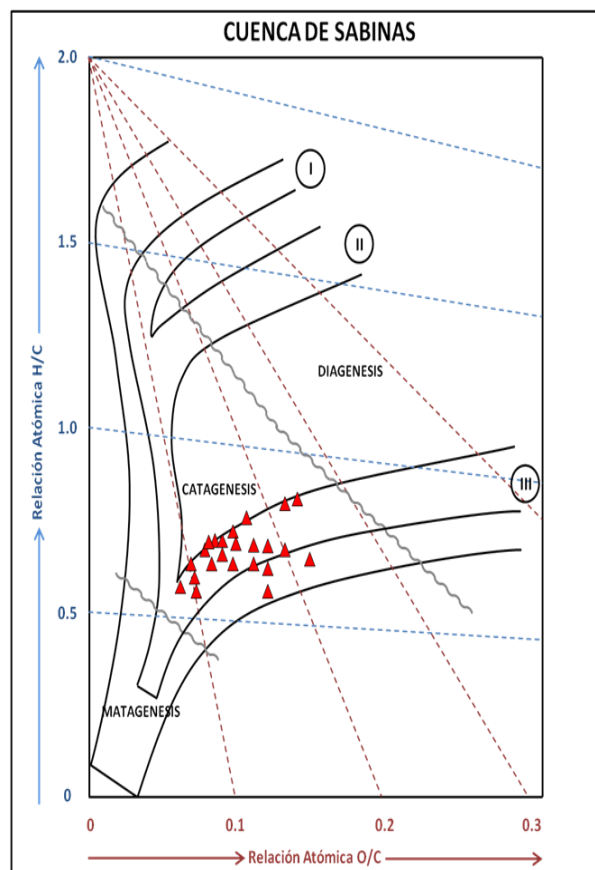
**Tabla 2.** Resultados de análisis elemental. % Cza = Porcentaje de Ceniza, % Hum = Porcentaje de Humedad, % C = Porcentaje de Carbono, % H = Porcentaje de Hidrógeno, % O = Porcentaje de Oxígeno, % N = Porcentaje de Nitrógeno, % S = Porcentaje de Azufre.

MUESTRA	% Cza	% Hum	% C	% H	% O	% N	% S
MEZ-01	23.08	0.77	66.045	3.975	3.3	1.235	0.59
MUPO-01	17.61	0.39	69.04	4.3	3.455	1.35	1.54
OBAY-01	35.23	0.2	49.38	3.61	7.725	0.725	3.77
OAS-01	15.13	0.99	74.095	4.025	2.9	0.95	1.53
BALUARTE	41.78	1.51	42.12	3.005	3.925	0.78	1.485
TITA-01	26.16	1.19	62.36	3.74	4.79	1.01	0.975
ESB-01	10.28	0.65	74.975	4.205	2.855	1.095	0.605

La información de composición química obtenida, permitió realizar un balance de masas para calcular los parámetros H/C y O/C, útiles para la elaboración del diagrama de Van

Krevelen. Evidentemente, estos datos deben ser presentados en base libre de humedad y de ceniza.

De los resultados de la figura 2, (diagrama Van Krevelen), se puede observar que las muestras de la Cuenca de Sabinas, se localizan sobre la rama evolutiva correspondiente al kerógeno tipo III, encontrándose en la etapa de la catagénesis.



**Figura 2.** Diagrama de Van Krevelen. Los números romanos indican las rutas de evolución térmica que siguen los kerógenos I, II y III.

**Petrografía Orgánica**

Este análisis fue desarrollado en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR), en Oviedo, España, utilizando un microscopio óptico Combaz, 1980, implementando las normas ISO7404-3 e ISO7404-5. El objetivo de la técnica es identificar los grupos macerales del carbón presentes en una muestra, medir el poder reflector de la vitrinita (%Ro) y conocer el grado de maduración materia orgánica, como se ilustra en la tabla 3.



**Tabla 3.** Resultados de análisis petrográfico. Tipo MO = Tipo de Materia Orgánica, % MO = % de Materia orgánica, % Ro = Poder reflector de la Vitrinita, % Vitrinita= Porcentaje de Vitrinita, %Liptinita =Porcentaje de Liptinita, %Inertinita = Porcentaje de Inertinita.

MUESTRA	Tipo MO	% MO	% Ro	%Vitrinita	%Liptinita	%Inertinita
MEZ-01	3	84.02	1.13	73.1	3.4	23.3
MUPO-01	3	92.62	0.95	70.1	1.8	28
OBAY-01	3	66.29	0.8	91	7.2	1.7
OAS-01	3	93.13	1.53	53.7	5	41.1
BALUARTE	3	55.36	1.35	89.9	7.7	2.2
TITA-01	3	80.93	1.18	64.7	5.7	29.5
ESB-01	3	92.21	1.3	78.4	0.6	20.8

El análisis permitió establecer contenidos de materia orgánica de 55-92%, y corroborar la presencia de un kerógeno tipo III (vitrinita) y condiciones de madurez con %Ro = 0.8 – 1.5.

### Pirolisis Rock-Eval®6

Para realizar la caracterización geoquímica (Tabla 4), las muestras fueron analizadas en los laboratorios del instituto de Ciencias de la Tierra, de la Universidad de Lausana, Suiza, en un equipo Rock Eval®6 (Bulk Rock). Este método fue desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP) en 1973 (Espitalié et al., 1977), para determinar el potencial petrolífero de rocas madres petroleras. Este método nos permitió estimar la cantidad de hidrocarburos libres, el estado de evolución de la materia orgánica y el Carbono Orgánico Total (COT).

**Tabla 4.** Resultados de la pirolisis Rock-Eval®6. Tmax Analisis – Temperatura máxima de pirolisis (°C); %COT – Carbono orgánico total (%); S1 [mg HC/g] - Volatilización de hidrocarburos; S2 [mg HC/g] – Pirolisis del kerógeno; S3 –Liberación del CO<sub>2</sub>; %; HI Análisis – Índice de Hidrogeno [mg HC/g TOC]; IO– Índice de Oxígeno [mg CO<sub>2</sub>/g TOC].

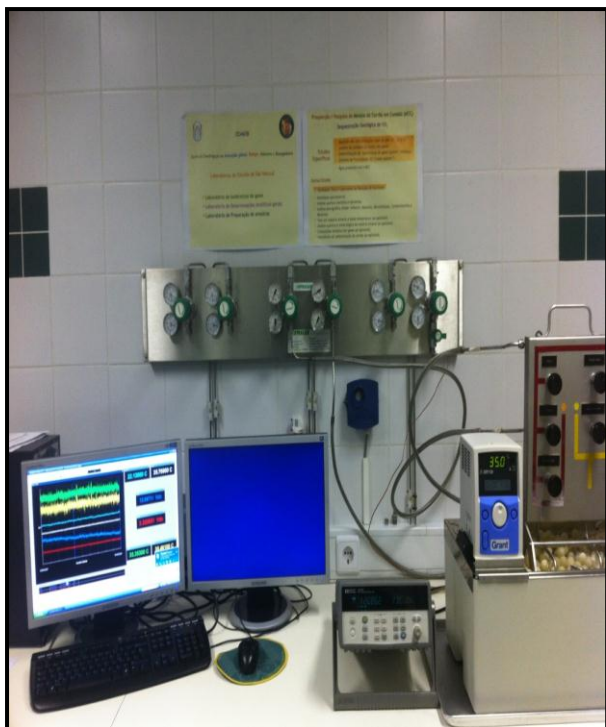
MUESTRA	Tmax-Analisis	%COT-Analisis	S1 [mg HC/g]	S2a [mg HC/g]	S3	IO-Analisis	IH-Analisis
MEZ-01	472	26.02	3.16	166.98	0.54	2	642
MUPO-01	462	36.06	3.95	139.24	0.57	2	386
OBAY-01	439	44.06	2.43	130.95	0.58	1	297
OAS-01	489	37.52	1.34	144.24	0.88	2	384
BALUARTE	474	27.86	1.68	77.07	0.48	2	277
TITA-01	474	28.75	1.80	104.17	0.53	2	362
ESB-01	466	33.81	2.25	131.60	0.46	1	389

## 5. Resultados

### Adsorción/Desorción de CH<sub>4</sub>

La mayoría de las pruebas de isotermas reportadas en la literatura de referencia se realizaron en muestras de carbón seco (Ruppel et al. 1972; Mavor et al. 1990; Greaves et al. 1993). Sin embargo, algunos autores (Joubert et al. 1974), destacaron la influencia del contenido de humedad, especialmente en términos de "humedad de equilibrio" (equivalente a la capacidad de retención de humedad o el equilibrio de humedad) en la capacidad de sorción de carbón. En el presente trabajo fueron estudiadas las variables fisicoquímicas que afectan a la capacidad de sorción de gas metano en muestras de carbón y considerando condiciones constantes de temperatura y composición del gas: (a) Madurez/rango, (b) Composición maceral, (c) Carbono orgánico total y (d) Contenido de materia mineral.

El desarrollo de los ensayos de isotermas de adsorción/desorción de gas metano, se realizó en los laboratorios de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Fernando Pessoa en Porto, Portugal, utilizando un aparato diseñado y construido por Rodrigues y Lemos de Sousa, 1999.



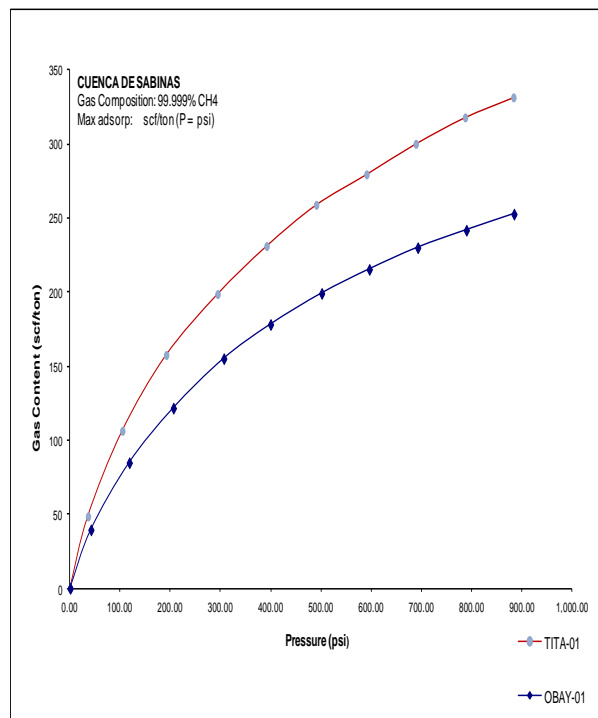
**Figura 3.** Fotografía del aparato de isotermas de Adsorción/Desorción de gases de la Universidad de Fernando Pessoa, Porto, Portugal.

Los resultados obtenidos de los experimentos de adsorción-desorción, nos permitieron realizar una serie de interpretaciones y nuevas aportaciones para las muestras de la Cuenca de Sabinas, considerando los siguientes parámetros:

- Maduración/Rango
- Composición maceral
- Contenido de materia mineral
- Contenido de Carbono Orgánico Total (COT)

**Maduración/Rango**

Las muestras de la Cuenca de Sabinas se caracterizan por un parámetro %Ro = 0.8-1.5. Para estimar la influencia de este factor en la capacidad de sorción, se seleccionaron dos muestras con valores extremos de madurez: OBAY-01 (%Ro = 0.80) y TITA-01 (%Ro = 1.18). La Figura 4 presenta las curvas de sorción para estos carbones, en donde es evidente que una mayor madurez/rango se correlaciona con una mayor capacidad de sorción (TITA-01, 331.44 scf/ton CH<sub>4</sub>; OBAY-01, 252.64 scf/ton CH<sub>4</sub>).



**Figura 4.** Isotherma de Adsorción de CH<sub>4</sub> para muestras con diferente madurez/rango.

Tal efecto se debe a que la muestra TITA-01 presenta un rango/maduración superior a OBAY-01, esto representa una mayor aromatización, lo que se traduce a una mayor organización de la estructura porosa de la materia orgánica y a su vez una mayor capacidad de almacenamiento de gas.

**Composición maceral**

Para evaluar la influencia del contenido de vitrinita e inertinita en la capacidad de sorción de gas, se llevaron a cabo experimentos en condiciones isotérmicas (ver Tabla 3). El experimento ha revelado (ver Figura 5) que las muestras con un mayor contenido de vitrinita (por ejemplo, MUPO-01: V = 70.1%, I = 23.3%; 364.76 scf/ton CH<sub>4</sub>) tienen una mayor capacidad de almacenar gas que aquellas que se caracterizan por una menor concentración de estos macerales (por ejemplo, OAS-01: V = 53.7%, I = 41.1%; 299.36 scf/ton CH<sub>4</sub>).



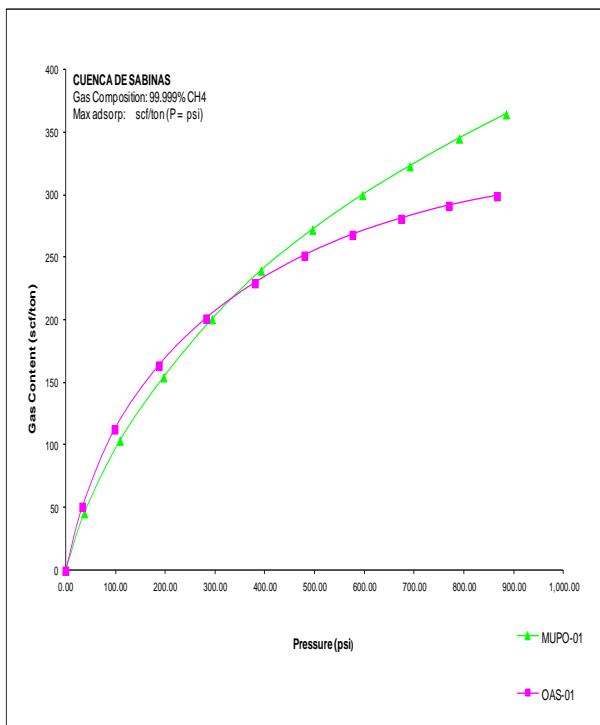


Figura 5. Isotherma de Adsorción de CH<sub>4</sub> para muestras con diferente composición maceral.

Desde el punto de vista de la composición maceral, este comportamiento se encuentra controlado principalmente por el área de superficie interna, que está representada por la suma de la superficie electrónicamente activa, incluyendo las fronteras exteriores de las partículas y las paredes internas de los poros. En este sentido, el área de superficie interna es mayor en la vitrinita que en la inertinita y por lo tanto, aumenta cuando el contenido de vitrinita aumenta.

**Contenido de carbono orgánico total (COT)**

En este trabajo, verificamos que el contenido de materia orgánica juega un papel importante durante el proceso de adsorción de gas metano. La figura 6, muestra claramente que la Muestra MUPO-01 (COT = 36.06%; 364.76 scf/ton CH<sub>4</sub>) representa los valores máximos en su capacidad de adsorción, respecto la muestra MEZ-01 (COT = 26.06%; 351.36 scf/ton CH<sub>4</sub>).

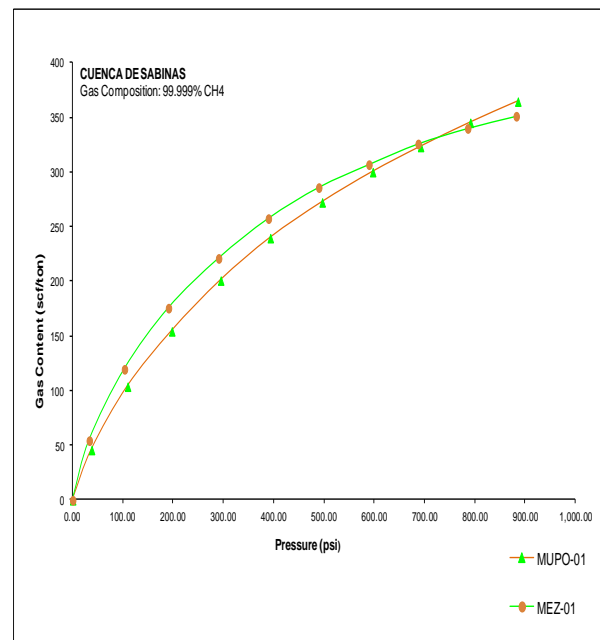


Figura 6. Isotherma de Adsorción de CH<sub>4</sub> para muestras con diferente contenido de COT.

**Contenido de materia mineral**

Para verificar el efecto de la materia mineral, durante el proceso de adsorción/desorción en el carbón fueron seleccionadas dos muestras con diferente contenido de materia mineral. La Figura 7, ilustra que una mayor proporción de materia mineral (BALUARTE: MM = 41.78%; 202.11 scf/ton CH<sub>4</sub>) presenta una menor capacidad de adsorción (ESB-01: MM = 10.28%, 298.22 scf/ton CH<sub>4</sub>).

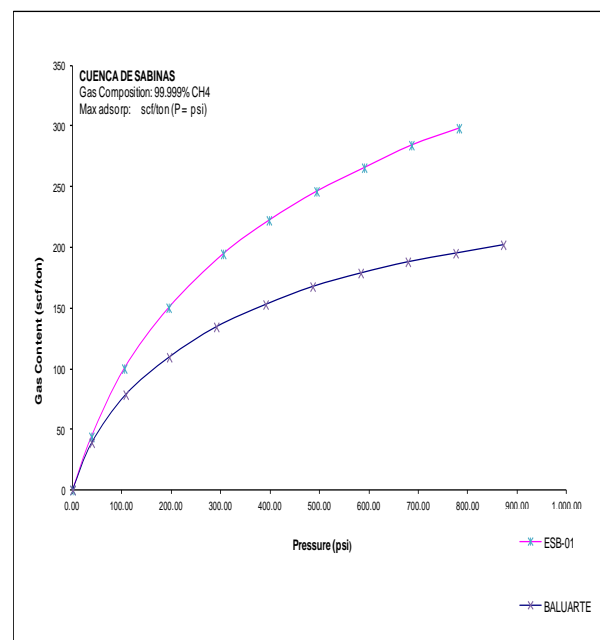


Figura 7. Isotherma de Adsorción de CH<sub>4</sub> para muestras con diferente contenido de materia mineral.

## 6. Conclusiones

1.- Con base en los resultados del análisis de petrografía orgánica (Tabla 3), se puede establecer que el kerógeno de las Sub-cuencas de Sabinas presentan una distribución maceral ampliamente heterogenio, aunque dominado por vitrinita. Esta característica explica la variación del comportamiento de adsorción en las muestras analizadas en este trabajo.

2.- Se verificó una capacidad de sorción de metano más elevada en muestras de carbón con mayor rango/madurez. Esto se relaciona con una mayor riqueza, preservación, transformación térmica y composición orgánica.

3.- El contenido de vitrinita es el parámetro más importante en términos de capacidad de almacenamiento gas (al ser comparado con los otros macerales), debido a su red microporosa.

4.- Se verificó que un incremento en el contenido de materia mineral implica una disminución en la capacidad de sorción de gas para el carbón.

5.- Los resultados de la adsorción/desorción y su interpretación respecto los valores de TOC obtenidos de la pirólisis Rock-Eval, mostraron que el aumento de la adsorción, aumenta con el COT.

6.- La metodología utilizada en este trabajo resulta pertinente para apoyar la exploración del gas en México, ya que permite evaluar las propiedades de sorción de un reservorio no convencional y establecer el potencial de almacenamiento, retención y producción de gas.

## 7. Agradecimientos

Se agradece ampliamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales SA. De CV. (COMIMSA), y al Servicio Geológico Mexicano (SGM), por el financiamiento, los recursos y los elementos

proporcionados para realizar este proyecto de investigación.

## 8. Bibliografía

**Anderson, R.B., Bayer, J., Hofer, L.J.E., 1966.** Equilibrium sorption studies of methane on Pittsburgh Seam and Pocahontas No. 3 Seam Coal. En: Gould, R.F., Ed., *Advances in Chemistry Series 55 - Coal Science*, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 386-399.

**Barboza, L.D., Santiago C.B., Izaguirre R.M.A., Martínez R.C., Gracia V.M., 1997.** Carta Geológico-Minera Monclova, G14-4, Escala 1:250,000 Estados de Coahuila y Nuevo León. Servicio Geológico Mexicano.

**Beamish, B.B., Crosdale, P.J., 1993.** Characterising the methane sorption behaviour of banded coals in the Bowen Basin, Australia. En: *Proceedings of the 1993 International Coalbed Methane Symposium*, May 17-21, p. 145-150.

**Chalmers, G.R.L., Bustin, R.M., 2008.** Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, part 1: geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 56 (1), 1-21.

**Clarkson, C.R., Bustin, R.M. 2000.** Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology* 42, 241-271.

**COMIMSA-GAN, 2010.** Propuesta técnico-económica COMIMSA GAN para el desarrollo de una capacidad nacional para proveeduría de herramienta de corte de una máquina cortera y minero continuo. Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, Grupo Acerero del Norte, Documento inédito, 16 p.

**Corona-Esquivel, R., Tritlla J., Benavides-Muñoz, M.E., Piedad-Sánchez, N., Ferrusquía-Villafranca, I. 2006.** Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 57, 141-160.

**Crosdale, P.J., 1996.** Mixed CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sorption by coal. En: Boyd, R.L., Mackenzie, G.A. (Eds.), *Proceedings of the Thirtieth*

Newcastle Symposium on “Advances in the Study of the Sydney Basin”, Newcastle, NSW, Australia, p. 167-173.

**Crosdale, P., Beamish, B. 1993.** Maceral effects on methane sorption by coal. En: Beeston, J.W., Ed., *New Developments in Coal Geology – Symposium*, Brisbane, Australia, p. 93-98.

**Cui, X., Bustin, R.M. and Dipple, G. 2004b.** ‘Selective transport of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data’, *Fuel*, Vol. 83, No. 3, pp.293–303.

**Dawson, M., Kalkreuth, W. 1994.** Coal rank and coalbed methane potential of Cretaceous / Tertiary coals in the Canadian Rocky Mountain Foothills and adjacent Foreland: 1. Hinton and Grande Cache areas, Alberta. *Bulletin of the Canadian Petroleum Geology* 42, 544-561.

**Eguiluz, A.S., Amezcua, N. 2003.** Coalbed methane resources of the Sabinas Basin, Coahuila, México, En: Bartolini, C., Bluffer, R.T., Blicke, J., Eds., *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 79, 395-402.

**Espitalié, J., Madec M., Tissot B. et al. 1977.** Source rock characterization method for petroleum exploration. *Offshore Technology Conference, OTC 2935*, Houston. Texas. May 2-5, p. 439 - 444.

**Ferguson, J. 1984.** The methane content of some Carboniferous limestones from the northern Pennines and its relationship to mineralisation. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society* 45, 67-69.

**Gamson, P.D. 1994.** Sorption behaviour and microstructure of coals, the effect of secondary mineralisation and the prospects for its removal. *Coalbed methane extraction. An analysis of UK and European resources and potential for development*, 26 p.

**Gamson, P., Beamish, B., Johnson, D. 1996.** Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. En: Gayer, R., Harris, I., Eds., *Coalbed methane and coal geology*,

*Geological Society of London Special Publication* 109, 165-180.

**Greaves, K.H., Owen, L.B., McLennan, J.D., Olszewski, A. 1993.** Multi-component gas adsorption-desorption behaviour of coal. En: *Proceedings of the 1993 International Coalbed Methane Symposium*, May 17-21, p. 197-205.

**Joubert, J.I., Grein, C.T., Bienstock, D., 1974.** Effect of moisture on the methane capacity of American coals. *Fuel* 53, 186–191.

**Kolesar, J.E. and Ertekin, T. 1986.** ‘The unsteady-state nature of sorption and diffusion phenomena in the micropore structure of coal’, *SPE Unconventional Gas Technology Symposium of the Society of Petroleum Engineers*, 18–21 May, Louisville, Kentucky, Paper SPE 15233, pp.289–314.

**Lamberson, M.N., Bustin, R.M., 1993.** Coalbed methane characteristics of Gates Formation coals, Northeastern British Columbia: Effect of maceral composition. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77, 2062-2076.

**Langmuir, I., 1918.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *The Research Laboratory of the General Electric Company*: 1361-1402.

**Lemos de Sousa, M.J., Pinheiro, H.J., Marques, M.M., Flores, D., Garcia, C. 1997.** Bed moisture in coals: research into its determination, standardization and application as a requirement for coal classification through the moisture-holding capacity test method. En: *Proceedings of the 7th New Zealand Coal Conference*, Wellington, New Zealand, 1, 172-183.

**Levine, J.R., 1993.** Exploring Coalbed Methane Reservoirs. Short Course. 265 pp. Institut Français du Pétrole, Rueil- Malmaison.

**Masel, R. 1996.** Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley Interscience, 242 p.

**Mavor, M.J., Owen, L.B. and Pratt, T.J., 1990.** Measurement and evaluation of coal sorption isotherm data. En: *65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Society of Petroleum Engineers (Doc. SPE 20728)*, New Orleans, LA, September 23-26, p. 157-170.

- McLennan, J.D., Schafer, P.S., Pratt, T.J., 1995.** A guide to determining coalbed gas content, Gas Research Institute, Chicago, Illinois. (GRI Ref.No.GRI-94/0396), 194 p.
- Rivera-Martínez, J.C., Alcocer-Valdés C. 2003,** La situación actual del aprovechamiento del carbón en el estado de Coahuila. Boletín Técnico del Consejo de Recursos Minerales IX, 2-19.
- Rodrigues, C.F., Lemos de Sousa, M.J. 1999.** Further results on the influence of moisture in coal adsorption isotherms. En: 51st Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (Abstracts Volume). Romanian Journal of Mineralogy 79, 18.
- Rodrigues C. F., 2002.** The application of isotherm studies to evaluate the Coalbed Methane potential of the Waterberg Basin, South Africa. Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, 287 p.
- Rodrigues, C.F., Lemos de Sousa, M.J. 2002.** The measurement of coal porosity with different gases. International Journal of Coal Geology 48, 245–251.
- Ruckenstein, E., Vaidyanathan, A.S. and Youngquist, G.R. 1971.** ‘Sorptions by solids with bidisperse pore structures’, Chemical Engineering Science, Vol. 26, No. 9, pp.1305–1318.
- Ruppel, T.C., Grein, C.T., Bienstock, D., 1972.** Adsorption of methane/ethane mixtures on dry coal at elevated pressure. Fuel 51, 297-303.
- Santamaría, O.D., Ortuño, A.F., Adatte, T., Ortíz, U. A., Riba, R. A., Franco, N.S. 1991.** Evolución geodinámica de la Cuenca de Sabinas y sus implicaciones petroleras, Estado de Coahuila: Instituto Mexicano del Petróleo Reporte Interno, p.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M. 2008.** Competitive adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a dry coal. Adsorption 14, 539–556.
- Stephenson, L.W. 1927.** Notes on the stratigraphy of the Upper Cretaceous formations of Texas and Arkansas. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 11, 1-17.
- Stevenson, M.D., Pinczewski, W.V., Somers, M.L., Bagio, S.E., 1991.** Adsorption/desorption of multicomponent gas mixtures at in-seam conditions. En: SPE Asia-Pacific Conference, Society of Petroleum Engineers (Doc. SPE 23026), Perth, Western Australia, 4-7 November, p. 741756.
- Taylor, G.H., Zeidler, W., 1958.** Petrographic techniques for studying the physical characteristics of coal. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Coal Research (Reference M 146), 13 p.
- Tyler, N., Ambrose W.A. 1986.** Depositional systems and oil and gas plays in cretaceous Olmos formation, south Texas. Bureau of Economic Geology, The University of Texas, Austin, Texas, 78713, p.
- Xiang, J.H., Zeng, F.G., Liang, H.Z., Li, B., Song, X.X. 2014.** Molecular simulation of the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O adsorption onto the molecular structure of coal. Science China, Earth Sciences 57 1749–1759.
- Yee, D., Seidle, J.P., Hanson, W.D. 1993.** Gas sorption on coal and measurement of gas content. En: Law, B.E., Rice, D.D., Eds, Hydrocarbons from coal, American Association of Petroleum Geologists - Studies in Geology, Tulsa, OK, 38, 203-218.
- Zhang Ji L, T., Milliken, K.L., Qu, J., Zhang, X., 2012.** Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. Applied Geochemistry 27 (12), 2533–2545.

