

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA**

Evaluación de la capacidad de sorción de metano y otros hidrocarburos, por los carbones de la Formación Cerro Pelado (Mioceno Temprano), Edo. Falcón



**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. María
Emilia Rodríguez Cuicas para
optar al Título de Licenciada en
Geoquímica.**

Caracas, Junio 2009

Índice de temas

	<i>Pág</i>
Acta	I
Índice	II
Dedicatoria	V
Agradecimientos	VI
Resumen	VII
Introducción	1
Justificación	4
Marco Teórico	5
Carbón mineral.....	5
Tipos de carbón.....	5
Composición del carbón.....	7
Procesos de formación del carbón.....	9
Madurez del carbón.....	11
Estructura del carbón.....	12
Gas asociado a mantos de carbón.....	14
Composición química del gas asociado a mantos de carbón	16
Gas en el carbón.....	17
Métodos para medir el contenido de gas en carbón.....	21
Antecedentes	22
Antecedentes internacionales.....	22
Antecedentes nacionales.....	25
Marco Geológico	27
Procedimiento Experimental	30
Fase de campo y obtención de la muestra.....	30
Fase de laboratorio.....	31
Análisis inmediatos.....	31
Análisis termogravimétrico.....	33
Determinación de la capacidad de sorción de metano y otros	
hidrocarburos.....	33
• Determinación del volumen de gas desorbido.....	35
• Condiciones de trabajo.....	36
• Determinación de la capacidad de adsorción de	
diferentes hidrocarburos.....	36
• Determinación de la capacidad de adsorción de gas...	38
Resultados y discusión	41
Análisis inmediatos.....	41
Análisis termogravimétrico.....	41
Pruebas de desorción.....	44
Relación con la granulometría de la muestra.....	44
Estimación de reservas gasíferas asociada a los mantos	
de carbón de Falcón	50
Pruebas de desorción hasta 300 °C.....	53

Determinación de la capacidad de adsorción de diferentes hidrocarburos.....	55
Determinación de la capacidad de adsorción de gas.....	60
Conclusiones	62
Recomendaciones	64
Bibliografía	65
Apéndices	69

Índice de figuras

Figura 1. Evolución geoquímica de la materia orgánica.....	10
Figura 2. Diagrama de Van Krevelen.....	12
Figura 3. Estructura en dos matrices del carbón.....	13
Figura 4. Estructura porosa del carbón.....	14
Figura 5. Curvas de generación de diferentes gases con respecto a la temperatura, en rocas madres sapropélicas y húmicas.....	16
Figura 6. Ubicación de las principales cuencas carboníferas de Venezuela.....	27
Figura 7. Localización de la Cuenca de Falcón durante el Oligoceno.....	29
Figura 8. Fase de campo; muestreo de carbón Formación Cerro Pelado, localidad Agua Clara.....	31
Figura 9. Procedimiento experimental realizado.....	32
Figura 10. Montaje experimental para la evaluación de gas desorbido.....	34
Figura 11. Distribución y nomenclatura de la muestra para las pruebas de desorción.....	35
Figura 12. Procedimiento experimental para la determinación de la capacidad de adsorción de diferentes hidrocarburos en muestras de carbón.....	37
Figura 13. Montaje experimental 1 para la evaluación de la capacidad de adsorción de gases en muestras de carbón.....	39
Figura 14. Montaje experimental 2 para la evaluación de la capacidad de adsorción de gases en muestras de carbón.....	40
Figura 15. Análisis termogravimétrico de la muestra FACME2.....	42
Figura 16. Análisis termogravimétrico de la muestra FACME2, intervalo 200- 520 °C.....	44
Figura 17. Volúmenes de gas desorbido para cada una de las fracciones (por cada 0,4g de muestra) y variabilidad asociada.....	45
Figura 18. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción A (250-1000µm).....	47
Figura 19. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción B (149-250µm).....	48

Figura 20. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción C (74-149 μ m).....	49
Figura 21. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción D (< 74 μ m).....	50
Figura 22. Pruebas de desorción corridas hasta los 300°C y primera derivada de cada uno de los ensayos.....	54
Figura 23. Comparación del volumen de adsorbido de n-alcanos de diferentes longitud de cadena.....	56
Figura 24. Dependencia del volumen medido con la tasa de evaporación del compuesto.....	57
Figura 25. Comparación de volumen adsorbido de alcanos y cicloalcanos en función de su estructura y tamaño molecular.....	58
Figura 26. Comparación del volumen adsorbido de alcanos lineales y ramificados.....	59
Figura 27. Comparación del volumen adsorbido entre ciclohexano y benceno en función de su estructura molecular.....	60
Figura 28. Evaluación del error asociado al método de análisis dejando vacías las celdas de la muestra y el sólido de referencia...	71
Figura 29. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con n-hexano.....	74
Figura 30. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con n-octano.....	74
Figura 31. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con n-decano.....	75
Figura 32. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con 2,2,4-trimetilpentano.....	75
Figura 33. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con ciclohexano.....	76
Figura 34. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con decalina.....	76
Figura 35. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con benceno.....	76
Figura 36. Evaluación de la reproducibilidad del método para los ensayos de adsorción.....	77
Figura 37. Mufla Sybron modelo Thermolyne 10500.....	78
Figura 38. Estufa marca Menmert modelo 771020.....	78
Figura 39. Dispositivo para la evaluación de gas sorbido.....	79

Índice de tablas

Tabla 1. Variedades de carbón.....	6
Tabla 2. Grupos macerales y sus características.....	8
Tabla 3. Condiciones optimas de trabajo para la evaluación de gas desorbido.....	36
Tabla 4. Resultados obtenidos para los análisis inmediatos de la muestra FACME2.....	41
Tabla 5. Resultados obtenidos para las pruebas de desorción de gas en as diferentes fracciones.....	45
Tabla 6. Resultados obtenidos para los ensayos de adsorción de diferentes hidrocarburos.....	55
Tabla 7. Resultados obtenidos para los análisis inmediatos de la muestra FACME2 y cálculo de errores asociados.....	70
Tabla 8. Evaluación del error asociado al método en las medidas de gas desorbido, dejando vacías las celdas de la muestra y sólido de referencia.....	71
Tabla 9. Resultados obtenidos para a evaluación de gas desorbido por las diferentes fracciones y el error asociado a cada una de las mediciones.....	72
Tabla 10. Resultados obtenidos para los ensayos de adsorción de los diferentes hidrocarburos.....	73
Tabla 11. Resultados obtenidos para los ensayos de evaluación de reproducibilidad de los ensayos de adsorción.....	77

Índice de apéndices

Apéndice 1. Formulas para el cálculo de los análisis inmediatos del carbón.....	69
Apéndice 2. Análisis inmediatos de la muestra FACME2.....	70
Apéndice 3. Evaluación del error en las determinaciones del volumen de gas desorbido asociado al método de análisis.....	71
Apéndice 4. Resultados obtenidos para cada unas de las fracciones desorbidas y los errores asociados.....	72
Apéndice 5. Volúmenes de hidrocarburos adsorbidos por la muestra FACME3 y errores asociados a la medición.....	73
Apéndice 6. Gráficas de desorción de los diferentes hidrocarburos previamente adsorbidos.....	74
Apéndice 7. Evaluación de la reproducibilidad para los ensayos de desorción con adsorción previa de diferentes hidrocarburos.....	77
Apéndice 8. Figuras de algunos de los montajes y equipos utilizados.....	78

*A mis padres, por ser los
generadores de todos los motivos de
estar aquí, mi orgullo y ejemplo!*

Agradecimientos

A la Universidad Central de Venezuela, por brindarme sus espacios y todo su prestigio en conocimientos, crecimiento personal y formación académica. Al CDCH (proyectos N° 03.00.5857.2005 y 03.30.4933.2002), por el financiamiento del presente trabajo.

A mis padres, quienes aún y a pesar de la distancia, han sufrido todas las consecuencias de lo ocurrido durante este período, aciertos y desaciertos. Por su formación y por apoyarme siempre, en todas y cada una de las decisiones tomadas. A mis hermanos, Calito, Luis y Emilio por sus palabras de aliento en los momentos necesarios.

A mi tutor Prof. Manuel Martínez Santana, por la confianza puesta en mí desde el comienzo del proyecto. Persona a la que admiro mucho, por su dedicación y ejemplo constante. Gracias por todos los aportes y empeño por obtener un buen trabajo, por su gran enseñanza durante la carrera y por ofrecerme muchos momentos agradables durante la realización de este trabajo.

Al laboratorio 201 de geoquímica orgánica y las personas que lo integran, en especial a la Prof. Katya Reategui, por siempre estar pendiente de los avances del trabajo. Al Prof. Carlos Barrios, por ofrecerme su apoyo, sus conocimientos y una valiosa amistad; la cual te agradezco mucho Carlitos.

A mis compañeros de laboratorio Edwin Romero, Cesar Gámez, Luis Castillo y Kissy de Freitas, por su amistad que se vió fortalecida durante estos meses de trabajo en conjunto. Quiero agradecer especialmente a Josluisette Rodríguez, (Jos), por su apoyo, sus palabras, sus consejos y la confianza para establecer una amistad muy particular.

A mis amigos de la carrera, en especial a Virginia Rojas (Gigi), por toda la colaboración y su ayuda en esos primeros semestres tan difíciles. Gracias por una amistad que se conservó por tener momentos de alegría, tristeza, angustia, pero siempre juntas. A ti y a tu familia no tengo para agradecerle todo lo que aportaron en mí. Agradezco también a Erika González, Mariela Hernández, Jesús Navarro y Wilbert Hurtado por todo su compañerismo y amistad a lo largo de estos años.

A personas que no estando inmiscuidas dentro del trabajo estuvieron siempre al tanto de todo lo que pasaba sin importar su entendimiento, me refiero a Irene Negrón, por ser quien más soportó y fue testigo de las alegrías y dificultades del trabajo. A Yxiora Pérez porque estuviste siempre pendiente de todo mi desempeño a pesar de la distancia. Familias que fueron partícipes de estos momentos y fueron mi apoyo al no tener los míos cerca, Flia. Morillo y a mi tia Aura, por su gran disponibilidad para cuando se trataba de mí, y a la Flia. Fasano porque sin conocerme me dieron la confianza, amistad y cariño de todos sus integrantes.

A todos, mil gracias...

Resumen

El presente estudio contempló como objetivos principales la capacidad de desorción de metano por los carbones de la Formación Cerro Pelado y su relación con la granulometría de la muestra, así como su capacidad de adsorción de diferentes hidrocarburos. Para ello la muestra fue sometida a un análisis termogravimétrico a partir de cuyos resultados se obtuvieron las condiciones adecuadas para los ensayos posteriores. Posteriormente, la muestra fue triturada manualmente y tamizada en diferentes granulometrías (250-1000µm, 149-250 µm, 74-149 µm y <74 µm). Cada una de ellas fue sometida a tratamiento térmico mediante un dispositivo, que permitió medir el volumen de gas liberado por una masa conocida de muestra sólida. Por otro lado, la fracción comprendida entre 74-149 µm fue utilizada para los ensayos de adsorción, al ponerla en contacto con diferentes hidrocarburos (hexano, octano, decano, trimetilpentano, ciclohexano, y decalina), durante un tiempo de 12h, para luego separar la muestra del líquido y dejar evaporar durante el mismo tiempo. Por último, la muestra fue desorbida mediante la utilización del dispositivo antes mencionado.

La granulometría de la muestra no es un factor determinante en las mediciones de gas desorbido; sin embargo, la mayor homogeneidad de la forma grano y del proceso de desorción se encuentra en la fracción comprendida entre 74-149 µm. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que el gas contenido por unidad de masa para los carbones de la Formación Cerro Pelado es de 2,565cm³/g, mientras que las reservas de gas, en el espacio micro y mesoporoso calculadas para la cuenca, están en el orden de 0,014TFC, o trillones (10¹²) de pies cúbicos. Los resultados de las pruebas indican que la adsorción de moléculas en los microporos del carbón está condicionada no sólo por la forma del poro sino también con la interacción de las moléculas con las paredes y puntos activos dentro de los microporos. De esta manera, moléculas de estructura similar como n-alcenos presentan volúmenes adsorbidos similares, mientras que con el cambio de estructura de los compuestos existen restricciones. La molécula de benceno a pesar de tener un tamaño considerable se adsorbe en volúmenes importantes en comparación a moléculas similares pero de menor polaridad.

Palabras claves: carbón, sorción, Cerro Pelado, Coalbed Methane, hidrocarburos.

Introducción

El carbón es el material que se forma con la acumulación de restos orgánicos sin material mineral. Operacionalmente se define como una roca fácilmente combustible formada en más del 50% en peso o 70% en volumen de material carbonáceo (Schopf, 1956). Su formación está dada por una serie de procesos que envuelven cambios físicos y químicos del material orgánico (etapa bioquímica y etapa geoquímica). A medida que ocurre la maduración del carbón se va generando una gran cantidad de gas por efecto de la actividad metabólica de los microorganismos y reacciones de craqueo térmico de la materia orgánica, producto del avance del soterramiento y el consecuente aumento de la presión y la temperatura. El gas generado es principalmente metano.

El tipo de estructura microporosa que presenta el carbón le confiere una gran área superficial que permite la fácil sorción de este gas por medio de atracciones moleculares en las partículas, microporos y fracturas. Esto hace que la cantidad de gas asociado a los mantos de carbón sea provechoso en el ámbito económico.

De acuerdo a estudios realizados en Venezuela (Canónico y Tocco, 2002), la cuenca de Guasare es una de las cuencas apropiadas para la explotación de metano. Berbesi (2008), logró, soportado en datos experimentales, estimar una cantidad de reservas asociada a los mantos de carbón en la cuenca antes mencionada, que asciende a un mínimo de $3,36 \times 10^9 \text{ m}^3$.

Estudios de este tipo no se han desarrollado en otras cuencas carboníferas, tomando en cuenta que Venezuela cuenta con importantes reservas de carbón distribuidos en el territorio nacional. Existe la necesidad de aumentar las reservas de gas natural en el país, asociado a otros yacimientos de carbón, las cuales sean determinadas de manera experimental, para de esta manera indicar la factibilidad de explotación de dichos yacimientos.

En el trabajo se realizará una estimación de las reservas gasíferas asociadas a la Formación Cerro Pelado a partir de datos experimentales de la capacidad de desorción de metano en muestras provenientes de dicha formación.

Por otro lado, se evaluará la capacidad de adsorción de diferentes hidrocarburos sobre muestras de carbón, con el fin de estudiar la interacción del sistema microporoso con moléculas de diferentes estructuras moleculares y tamaños. Muchos de estos comportamientos de moléculas pueden ser usados para conocer el área superficial correspondiente al sistema microporoso del carbón así como también determinar la realización de isothermas para determinar la capacidad máxima de adsorción y determinar las reservas asociadas a estos mantos de carbón bajo las condiciones del yacimiento. Los ensayos de adsorción contribuyen en la estimación de reservas debido a que estas dan una medida más general y representan la capacidad de sorción sobre la capacidad máxima de gas que el carbón puede tomar.

Para la realización de este trabajo es necesario cumplimiento de los siguientes objetivos:

Objetivo general:

- Evaluar la capacidad de sorción de metano y otros hidrocarburos por los carbones de la Formación Cerro Pelado (Mioceno Temprano), Edo. Falcón.

Objetivos específicos:

- Optimizar la técnica para la adsorción de metano en muestras de carbón.
- Evaluar el efecto de la granulometría de la muestra de carbón sobre la capacidad de desorción de metano.

- Determinar experimentalmente el volumen del gas desorbido por unidad de masa asociado a los carbones de la Formación Cerro Pelado por tratamiento térmico.
- Determinar experimentalmente la capacidad de adsorción de hidrocarburos de bajo peso molecular y de estructuras variadas (lineales, ramificados y cíclicos), por unidad de masa asociado a los carbones de la Formación Cerro Pelado.

El planteamiento de este estudio ayuda a ampliar el conocimiento de las capacidades energéticas del gas asociado a mantos de carbón, que posee el país, así como también indagar aun más en las características del almacenamiento de gas en los sistemas de poros del carbón, recurso que en los últimos años viene presentando un importante escalafón dentro la explotación de los recursos energéticos de algunos países. Este trabajo se destaca de trabajos previos por su enfoque experimental, dentro de lo que son las estimaciones de reservas, e investigación acerca del comportamiento del sistema frente a la verdadera capacidad de almacenamiento de este importante recurso.

Justificación

Debido a que Venezuela es un país petrolero cada vez aumenta más la demanda de gas natural, para los procesos químicos de refinación, procesos petroquímicos, en la inyección de pozos petroleros y por supuesto para consumo energético.

El 90% del gas natural en Venezuela se encuentra asociado al petróleo. Las necesidades crecientes demandas del mercado nacional, requiere desarrollar el campo del gas no asociado a la producción petrolera, de esta manera se está ampliando la investigación al estudio de los recursos gasíferos no asociado a petróleo.

El estudio de los recursos gasíferos de la Formación Cerro Pelado es de gran importancia ya que existe un déficit actual de gas en el occidente del país. Las reservas de carbón asociadas en esta región se estiman entre 40 y 50 MMTM (Escobar y Martínez, 1993), lo que hace de las mismas un blanco exploratorio para estudios que estimen las reservas de gas asociadas.

El gas natural asociado al carbón no es una de las fuentes comunes de este recurso. Ampliar las investigaciones y el estudio de los factores y características de almacenamiento del gas en el carbón, conlleva a desarrollar tecnologías para su explotación y mejor aprovechamiento de este recurso. En este trabajo se propondrán nuevos estudios y técnicas para ampliar el conocimiento de la asociación de los gases a los mantos de carbón.

Marco Teórico

Bajo este encabezado se presenta un conjunto de conceptos que forman parte de los fundamentos teóricos que dan soporte a la propuesta. En una primera etapa se estudian varios aspectos relacionados con la génesis del carbón, su composición y estructura. Posteriormente se hará una revisión sobre la presencia de gases en el carbón y la forma de cuantificarlo. Por último, se presenta el marco geológico en el que se muestra algunas características de la cuenca y los carbones objetivos de estudios.

Carbón mineral

El carbón está definido de acuerdo a su origen como una roca orgánica formada a partir de restos vegetales preservados entre estratos sedimentarios. De manera operativa, el carbón es definido como una roca fácilmente combustible, formada por más del 50% en peso y más de 70% en volumen de material carbonáceo (Schopf, 1956).

Tipos de carbón

Existen dos tipos de clasificaciones. La primera clasificación tiene que ver con sus características externas, dentro de la cual existen los carbones húmicos y sapropélicos. La diferencia en aspecto es también reflejo de las diferencias en la composición del material precursor de ambos tipos de carbón. Los carbones húmicos formados principalmente de la humificación de tejidos leñosos. Pasan a través de un estado de turba acompañado por procesos de humificación. Ellos tienden a ser brillantes, de color negro y presentan estratificación (Killops y Killops, 1993). Por otro lado, los carbones sapropélicos son formados de lodos orgánicos de grano fino, en ambientes paludales tranquilos, de aguas poco profundos deficientes en oxígeno. Generalmente ellos no pasan por el estado de turba, pero sufren el proceso de diagénesis de los sedimentos. Estos carbones contienen cantidades variables de material orgánico y mineral alóctono (Killops y Killops, 1993). No exhiben estratificación macroscópicamente, son opacos y presentan fractura concoidea (tabla1). Su composición química en su mayoría

compuestos alifáticos ricos en hidrógeno, mientras que los carbones húmicos están constituidos esencialmente por compuestos aromáticos, ricos en oxígeno (Martínez, 1999).

Tabla 1. Variedades de carbón. Tomado de Martínez (1999)

Variedades de carbón	Características	Origen
Húmico	Negro brillante Fractura cúbica Brillo vítreo Son muy comunes	Depósitos de turbas derivadas principalmente de vegetación continental leñosa. Depósitos autoctonos
Sapropélico	Negro mate Fractura concoidea Brillo ceroso Son escasos	Acumulación de fragmentos resistentes de plantas tales como esporas, algas, resinas, cutículas. Restos vegetales alóctonos

La segunda clasificación toma en cuenta los diferentes grados de transformación del material orgánico original conocido como rangos. Los diferentes rangos del carbón pueden ser determinados por parámetros generales tales como humedad, contenido de materia volátil, reflectancia de vitrinita, o esencialmente por parámetros químicos como contenido de carbono, hidrógeno y poder calórico. Los diferentes rangos del carbón de menor a mayor estado de madurez son: lignito, subbituminoso, bituminoso y antracita. Dicha clasificación será detallada más adelante.

Composición del carbón

Los constituyentes morfológicos individuales del carbón, son los componentes petrográficos, los cuales representan la materia vegetal preservada y son conocidos como macerales. Dichos componentes pueden ser observados mediante microscopía de luz transmitida o reflejada y pueden ser reconocidos por sus propiedades ópticas, tales como, color, fluorescencia, reflectancia, morfología, tamaño y relieve en una superficie pulida. Los macerales pueden ser clasificados porque representan diferentes partes del material vegetal original y microorganismos que contribuyeron a la formación de la turba. Los tres principales grupos de macerales son: vitrinita, inertinita y liptinita. Estos a su vez, son subdivididos en subgrupos de macerales (Tabla 2). Las propiedades químicas y físicas de los macerales varían con el rango del carbón o efectos de los procesos de maduración del carbón.

De acuerdo a la composición química los principales elementos en el carbón son carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. El carbono es el elemento más importante por su abundancia en la estructura molecular de los tejidos vivos. La mayor parte del carbono se encuentra formando núcleos aromáticos policondensados (naftalenos, fenantrenos), y otra parte de este elemento se encuentra formando cadenas alifáticas lineales, ramificadas y cíclicas. Según Killops y Killops (1993), el hidrógeno se halla unido al carbono formando enlaces C-H que, junto a los enlaces C-C, son los responsables del poder energético de los carbones. El oxígeno está principalmente presente en grupos funcionales, tales como, carboxilo, cetonas, hidroxilo (fenólicos y alcohólicos) y grupos metoxi, pero la distribución de estos grupos funcionales varía con el incremento de soterramiento. El nitrógeno es encontrado en aminas y anillos aromáticos. Por su lado, el azufre tiene dos fuentes asociadas, la matriz orgánica y la inorgánica. Dentro de la matriz orgánica el azufre es encontrado en tioles, sulfuros y anillos aromáticos; y dentro de la fracción inorgánica este elemento se encuentra asociado al mineral pirita.

Tabla 2. Grupos macerales y sus características (modificada de Teichmuller, 1987)

Grupo	Maceral	Característica
vitritina	Telinita	Paredes celulares
	Corpocolinita	Rellenos de células
	Vitrodetrinita	Detritus orgánico
	Telocolinita	Tejido celular
	Eucolinita	Tejido amorfo (gelificado)
Liptinitas	Esporinita	Polen, esporas
	Cutinita	Cutículas
	Suberinita	Paredes celulares suberenizada
	Resinita	Resina, ceras, látex
	Alginita	Algas
	Bituminita	Material amorfo
	Clorofilinita	Clorofila
	Exsudatinita	Exsudados secundarios
Inertinitas	Fusinita	Paredes celulares oxidadas, calcinadas
	Semifusinita	Paredes celulares parcialmente oxidadas
	Esclerotinita	
	Macrinita	Paredes celulares de hongos
	inertodetrinita	Geles amorfos Detritus

Existe una gran variedad de elementos que pueden estar presentes en el carbón provenientes tanto del material biogénico original como los incorporados dentro de la matriz de material húmico durante la diagénesis.

El carbón también presenta una matriz mineral que químicamente puede estar compuesta por silicio, aluminio, titanio, sodio, magnesio, calcio, potasio y hierro principalmente.

Procesos de formación del carbón

Para que ocurra una gran acumulación y preservación de grandes masas de materia orgánica debe existir una serie de condiciones, las cuales dependen de la eficiencia del proceso de fotosíntesis y de una alta productividad primaria (plantas superiores). Además, hay un número de otros factores importantes como lo son el clima y la tectónica del área. Existe una relación directa entre las condiciones del clima y el crecimiento de las plantas, siendo mayor esta relación, en condiciones de alta temperatura y humedad. Los eventos tectónicos, tales como formación de depresiones, estructuras de graben, o subsidencia del área son favorables para la formación de turba. En general, para la acumulación y preservación de depósitos de turba, es necesario un equilibrio entre la tasa de aporte de materia orgánica y la subsidencia, además de mantenerse preservado durante un largo período de tiempo.

Estas primeras condiciones son indispensables para los procesos físicos y químicos por los cuales atraviesa la turba. Hay dos principales fases en la formación de carbones húmicos: turbificación, seguido de la carbonificación. La carbonificación puede ser subdividida en la etapa bioquímica y la etapa geoquímica.

Casi inmediatamente después de la acumulación de la materia orgánica se inicia el proceso de turbificación, el cual comienza con la alteración metabólica del material orgánico por parte de invertebrados. La depolimerización de polisacáridos por descomposición ocurre durante las primeras etapas de turbidificación: los componentes de hemicelulosa son rápidamente removidos, seguido por la conversión de la celulosa a glucosa. Las proteínas son convertidas en aminoácidos y en azúcares más sencillos (Estévez y Martínez, 1997). La lignina es más resistente a la descomposición, pero una

proporción es degradada bajo condiciones aeróbicas, produciendo grandes cantidades de compuestos aromáticos, fenólicos y ácidos carboxílicos (Killops y Killops, 1993). Como puede observarse, la actividad microbial actúa de manera diferencial al degradar en primer lugar los biopolímeros menos complejos y fácilmente hidrolizables. Los residuos de dichos procesos, junto con los productos metabólicos de las bacterias, son mezclados con el material menos degradado, ocurriendo reacciones de condensación, pérdida y/o modificación de grupos funcionales, dando como resultado la formación de sustancias húmicas. Estas estructuras, a medida que siguen las reacciones de condensación, por un largo periodo de tiempo, se convierten en un material insoluble llamado huminas. Al final de este proceso se obtiene un producto cohesionado, y con una estructura policondensada con un 70% de agua conocida como turba (Estéves y Martínez 1997) (figura 1).

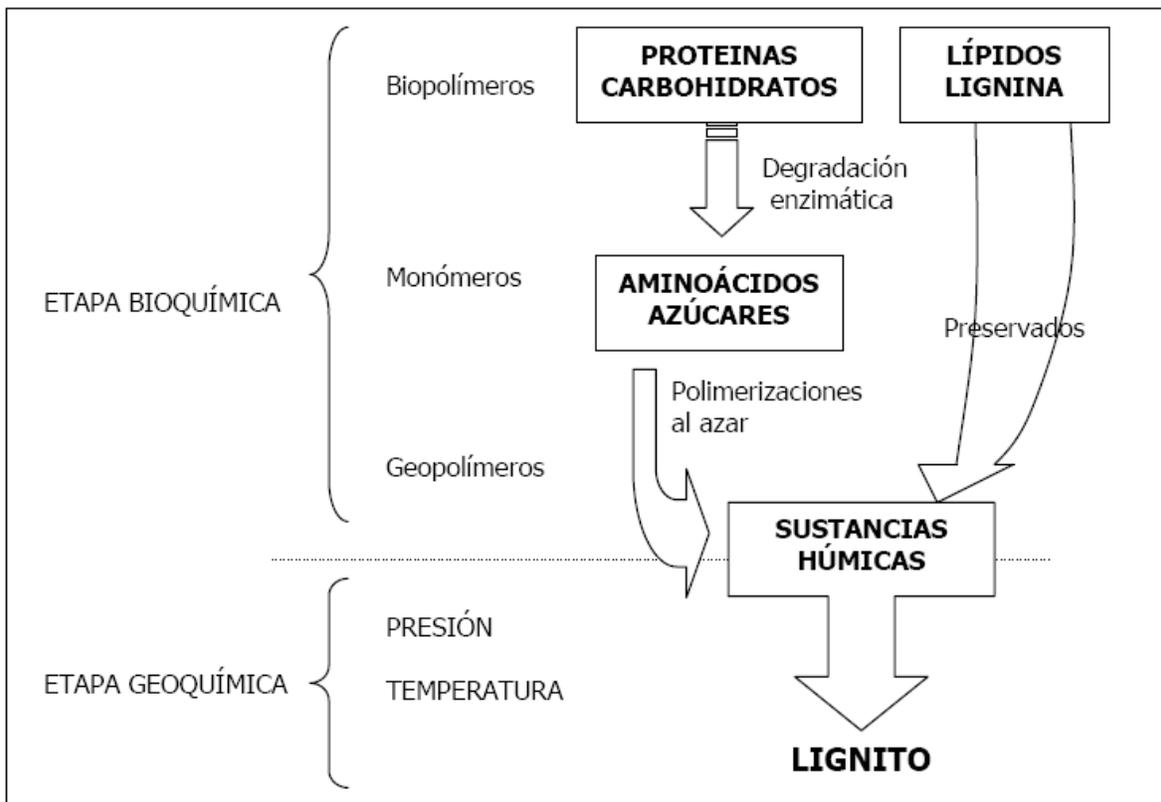


Figura 1. Evolución geoquímica de la materia orgánica (modificado de Tissot y Welte, 1984).

La carbonificación es el proceso que continúa después de la formación de la turba y comprende cambios físicos y químicos por interferencia de factores como actividad bacteriana, temperatura, presión y tiempo. Este proceso toma lugar en dos etapas: bioquímica y geoquímica. La etapa bioquímica envuelve una descomposición química de la materia orgánica por parte de los organismos. La alteración y condensación de los residuos orgánicos continúa durante un estado temprano de carbonificación con la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno, haciendo al material resultante de este proceso, rico en carbono e hidrogeno (al final de diagénesis 50-70% C y 5-7% H). Con el incremento de la diagénesis también aumenta el contenido de compuestos aromáticos y macromoleculares. Al final de esta etapa el material resultante no contiene carbohidratos y la cantidad de lignina que es inalterada llega a ser menos de un 10%, presentando una estructura más ordenada (Killops y Killops, 1993).

La etapa geoquímica le sigue a la bioquímica, y en este caso es causada por las condiciones de soterramiento de la turba. En esta etapa la temperatura y la presión comienzan a ser los factores dominantes en la transformación del carbón, mientras que la actividad microbiológica se ve desfavorecida.

Según Tissot y Welte (1984), durante esta etapa ocurre pérdida de agua, debido a la presión ejercida por la carga de sedimentos suprayacente y de la temperatura existente en la cuenca, además de la pérdida de grupos funcionales, oxigenados, sulfurados y nitrogenados, polimerización, craqueos y aromatización progresiva.

Madurez del carbón

La madurez del carbón está determinada de acuerdo a la etapa de formación en la que se encuentre el mismo (turbificación y carbonización). Como ya fue mencionado, los diferentes rangos del carbón son: turba, lignito, subbituminoso, bituminoso y antracita.

Los cambios químicos en el carbón durante esta evolución a través de los diferentes rangos, puede ser comparada con la evolución de varios tipos de kerógenos. Estos cambios pueden ser vistos en el diagrama de van Krevelen (figura 2). Del diagrama se puede deducir que de acuerdo a la composición química, los carbones húmicos son similares a un querógeno tipo III. El carbón y el kerógeno siguen el mismo proceso de

evolución, tipificado por un incremento en el carbono, pérdida de oxígeno y grupos funcionales en general.

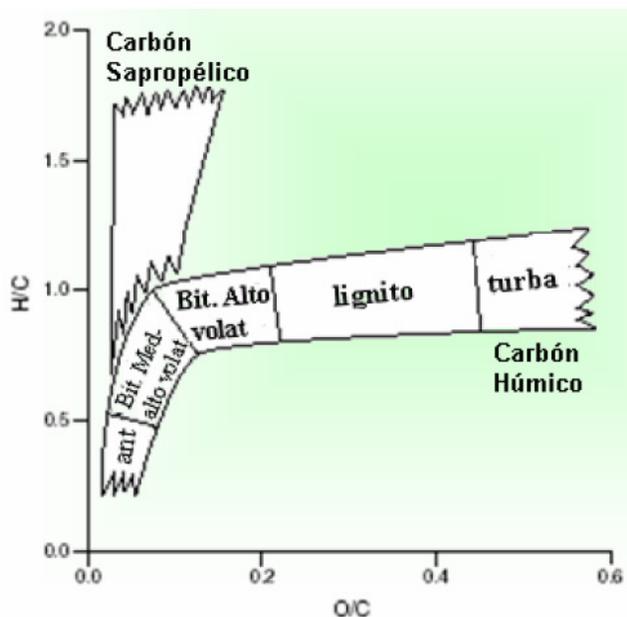


Figura 2. Diagrama de Van Krevelen (tomado de Killops y Killops, 1993)

La pérdida de los grupos funcionales que contienen oxígeno y la liberación de CO_2 y H_2O durante la diagénesis, puede ser vista en la disminución de la relación O/C en los carbones húmicos, mientras que la relación H/C es casi constante. Por otro lado, los carbones sapropélicos inicialmente contienen poco oxígeno y grandes cantidades de hidrógeno, atribuible a la fracción lipídica que contiene este tipo de carbones. Por tanto, su evolución en todos los estados implica una disminución en la relación H/C (Killops y Killops, 1993).

Estructura del carbón

A nivel químico existe una serie de estructuras que se han propuesto, las cuales han sufrido varias modificaciones en el tiempo. En 1981 Heredy y Wender construyeron una molécula hipotética de carbón, la cual está basada en características químicas,

matemáticas y probabilísticas. Dicha estructura tiene comportamiento de laboratorio idéntico a un carbón bituminoso, lo que le confiere a este estudio una gran importancia.

Marzec, en 1986, propuso al carbón como el producto de dos grandes grupos de moléculas: una matriz macromolecular, polimérica, enlazada mediante puentes éter, tioéter y cadenas alquílicas, formando un enrejado tridimensional, poliaromático, que atrapa u ocluye a moléculas mas pequeñas, de composición esencialmente alifática, las cuales constituyen el bitumen (Figura 3) (Martínez, 1999).

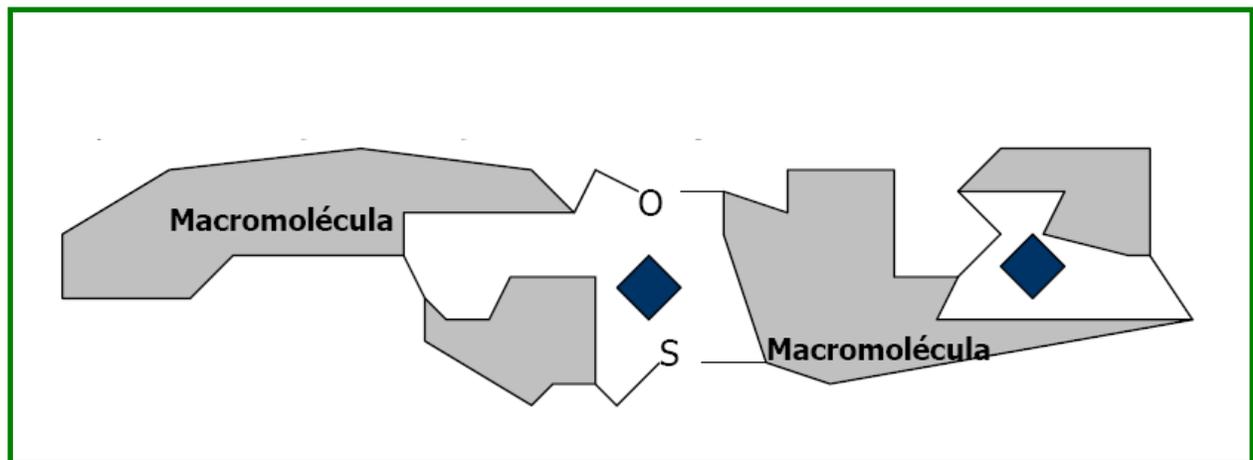


Figura 3. Estructura en dos matrices del carbón (Marzec, 1984).

A nivel estructural el carbón siempre se ha considerado un material con una gran área superficial atribuible al gran volumen poroso que éste presenta (figura 4). El carbón es un material polimérico complejo, con estructuras de poros que son difíciles de clasificar. Los carbones por lo general contienen gases adsorbidos sobre dicha estructura. La cantidad y calidad del gas adsorbido es relativamente alta y está fuertemente unida sobre la estructura de los poros, lo cual afecta no sólo el transporte del gas, sino también la capacidad de adsorción y almacenamiento. Basados en la contribución a la capacidad de almacenamiento y recuperabilidad, los poros de los carbones son divididos en: poros de adsorción, con diámetros < 100 nm, y poros de filtración, con diámetros > 100 nm (Shi et al., 2002; Yao et al., 2008). Los poros de adsorción son subdivididos en microporos (<10 nm de diámetro) y macroporos (10-100 nm de diámetro). Los poros de adsorción pueden afectar la capacidad de almacenamiento de

gas de los carbones y su difusión a través de los sistemas de poros; sin embargo, ellos pueden jugar un papel importante en la recuperación del gas en los mantos de carbón, resolviendo los problemas relacionados al gas en la minería subterránea (Yao et al. 2008).

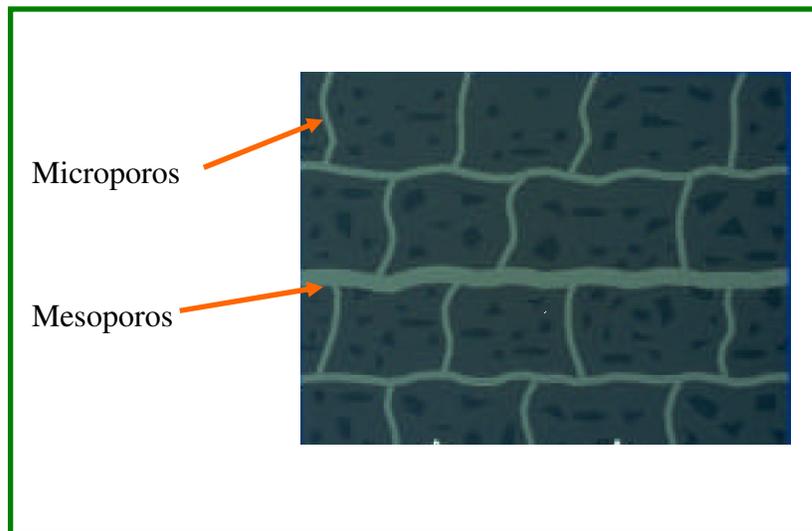


Figura 4. Estructura porosa del carbón (modificado de Murray 1998)

Gas asociado a mantos de carbón (“coalbed methane”)

El carbón es una de las fuentes ricas en hidrocarburos y constituye tanto la roca fuente como la roca yacimiento. El gas asociado al carbón consiste principalmente de metano (típicamente 95% o más), ocasionalmente con algunas fracciones orgánicas pesadas (etano, propano, butano), nitrógeno molecular, sulfuro de hidrógeno, oxígeno, hidrógeno, argón y dióxido de carbono, que en algunos casos puede llegar a constituir del 10-15%. Por tanto, es un biproducto de los procesos de formación de los carbones (Murray, 1998).

Gran cantidad de gas que es generado durante la carbonificación migra, pero una proporción importante es retenida en la superficie interna de microporos del carbón. De esta manera el gas asociado a mantos de carbón es aquella mezcla de gases que se ha

originado y que generalmente se halla acumulada en el carbón (Tocco y Canonico, 2002). Este gas, mejor conocido como coalbed methane (CBM), ha visto incrementada su importancia en los últimos años, debido a que constituye una de las formas poco convencionales de gas natural y de uso comercial.

El gas natural generado en los mantos de carbón puede ser de origen biogénico o termogénico. El gas biogénico se forma por la acción de bacterias anaeróbicas durante las primeras etapas de la formación del carbón; dichas bacterias liberan metano como un producto metabólico (Tocco y Canonico, 2002). Durante la turbificación los gases que son expelidos principalmente son: CH_4 , NH_3 , N_2O , N_2 , H_2S y CO_2 , junto con H_2O . La alta proporción de CO_2 es derivado de la descomposición de los carbohidratos y la desmetilación de grupos metoxi de la lignina es probablemente una fuente importante de metano (Killops y Killops, 1993).

El gas de origen biogénico puede no sólo formarse en la etapa de diagenesis de los carbones, sino que puede ser un proceso que ocurra en las últimas centenas o decenas de millones de años. Esto es explicado, ya que muchas cuencas con carbones ya formados, pueden ser invadidas por aguas meteóricas, las cuales contienen suficiente nutrientes para albergar colonias de bacterias que reinicien el proceso bioquímico (Clayton, 1997; Kotarba y rice, 2001). En este caso el gas biogénico puede llegar a ser de un volumen importante, lo cual dependerá en gran medida de la capacidad sellante de las rocas suprayacentes.

Por otro lado, el gas termogénico es generado durante la maduración térmica del carbón, debido a reacciones de craqueo querógeno o de los hidrocarburos producidos a temperaturas más bajas. Este gas está asociado al carbón en los estados más avanzados de madurez debido al aumento de las condiciones de presión y temperatura. Las cantidades de gas termogénico halladas en los carbones, son mucho mayores que las de gas biogénico generalmente, lo que hace que la mayoría de los blancos exploratorios de gas en mantos de carbón, sean aquellos que reúnen las condiciones para producir cantidades importantes de gas termogénico (Canónico y Tocco, 2002).

Composición química del gas asociado a mantos de carbón

Como ya se indicó, el gas asociado a mantos de carbón está constituido principalmente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), con cantidades trazas de otros gases como lo son: N_2 , H_2S , H_2 . La composición química del gas varía de acuerdo a muchos factores, siendo la composición del carbón y el origen los más importantes. De acuerdo a la composición (húmico o sapropélico), el carbón puede generar diferentes proporciones de los gases mencionados (figura 5).

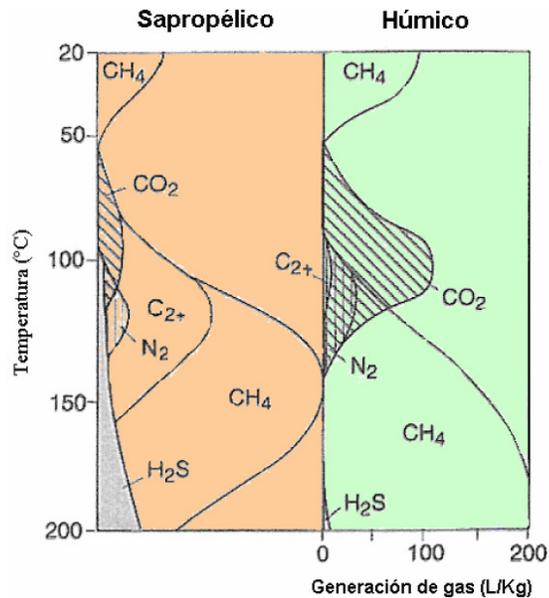


Figura 5. Curvas de generación de diferentes gases con respecto a la temperatura, en rocas madres sapropélicas y húmicas (Cayton, 1997).

Los carbones húmicos tienden a generar más CO_2 , debido a que estos carbones presentan un alto contenido de oxígeno, mientras que los gases de los carbones sapropélicos se encuentran más enriquecidos en hidrocarburos más pesados (C_{2+}) y H_2S , debido a las mayores concentraciones de hidrógeno y azufre en el carbón (Canónico y Tocco, 2002).

Según Canónico y Tocco (2002), la proporción entre el metano y los hidrocarburos de mayor peso molecular depende de:

1. el mecanismo de generación de gas (biogénico o termogénico).
2. la composición elemental de los macerales del carbón
3. rango del carbón
4. posible retención de hidrocarburos con más de un átomo de carbono en la matriz del carbón, a baja madurez.

Gas en el carbón

Las moléculas de un gas sobre una superficie sólida pueden rebotar o quedarse fijas, es decir, sufrir adsorción. La adsorción puede ser física y química. En la adsorción física, las moléculas se encuentran unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas Van der Waals (interacciones bipolares, dispersión y/o inducción). Por otro lado, en la adsorción química, las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte (Glastone, 1962)

Casi todo el gas que se encuentra almacenado en los carbones se presenta en estado condensado, casi líquido, debido a la adsorción física (Canónico y Tocco, 2002). Esto hace a los carbones, yacimientos en los que el gas se encuentra almacenado de manera diferente a los convencionales, en los cuales el comportamiento de los gases puede ser descrito por la ley de los gases reales (Canónico y Tocco, 2002). Sin embargo, según estos mismos autores, establecen que, en el carbón existen otras formas en las que el gas puede ser almacenado:

- Como gas adsorbido, retenido por atracciones moleculares en las superficies de las partículas, microporos y fracturas del carbón.
- Como gas sorbido en la estructura molecular del carbón.
- Como gas libre en los microporos y fracturas del carbón
- Como gas disuelto en agua.

El contenido de metano de un carbón dado, puede ser estimado por medición de la cantidad de gas emitida por una muestra de núcleo colectada durante la exploración. Estos métodos directos son simples y presenta un error considerable de un $\pm 30\%$. Sin

embargo, esta metodología requiere taladrar pozos, obteniéndose una serie de datos, cuyos resultados son aplicados sólo a un carbón determinado a una profundidad determinada.

Una estimación más general puede ser realizada usando datos de isothermas de adsorción. Una isoterma de adsorción describe la variación de adsorción de gas en función de la presión a temperatura constante (Kim, 1977).

Existen muchas variables que pueden alterar las capacidades de adsorción de los carbones. Algunas de estas variables son: presión, temperatura, rango del carbón, composición del gas, material mineral presente, humedad, tamaño de poros y composición maceral. Variando estos factores en la construcción de las isothermas pueden observarse los diferentes comportamientos. Si las isothermas son corridas a diferentes temperaturas, los cambios en la capacidad de absorción con la temperatura pueden ser determinados. Las isothermas de carbones húmedos o secos pueden determinar los cambios con la humedad sobre el volumen de gas adsorbido. La información de varias isothermas puede ser combinada en una ecuación general para el volumen de gas adsorbido en función de la temperatura, presión y contenido de humedad. Si el estudio se realiza en diferentes carbones, el efecto del rango puede ser determinado, y el gráfico del contenido de gas de carbones de alto grado puede ser construido en función del rango y la profundidad. De esta manera pueden estudiarse las variables, de acuerdo a los intereses de un estudio determinado (Kim, 1977; Sakurovs et al., 2007; Crosdale et al., 2008).

El contenido de gas obtenido de una isoterma de adsorción siempre representa la capacidad de sorción sobre la cantidad máxima de gas que el carbón puede tomar. La capacidad de sorción es una medida confiable cuando el carbón se encuentra saturado de gas. Cuando este se encuentra insaturado, las isothermas sobreestimarán el contenido de gas actual en el carbón. Es por ello que muchos estudios se han abocado a medir la capacidad de adsorción de diferentes gases por parte de los carbones. Los gases que generalmente son utilizados en los ensayos son CO₂, CH₄ y N₂. Trabajos sobre capacidad de adsorción de estos gases son muchos (Ettinger et al., 1966; Busch et al., 2003; Fitzgerald et al., 2005; Yu et al., 2008; Day et al., 2008) reportándose que

el metano se adsorbe más que el nitrógeno, mientras que el dióxido de carbono se adsorbe más que el metano.

En las cuencas carboníferas existen condiciones de presión y temperatura que difieren de las encontradas en la superficie. Es por ello que muchos autores se han dado a la tarea de emplear los datos de adsorción para realizar cálculos de reservas gasíferas asociadas a carbón, ya que de esta manera pueden simular las condiciones de presión y temperatura en la que se encuentran los diferentes gases en el yacimiento (Kim, 1977; Hildenbrand et al., 2005; Quing-Ling, 2008, por ejemplo).

El contenido de gas en el yacimiento puede estar determinado por numerosos factores como: permeabilidad, propiedades físicas del carbón (contenido de cenizas, porcentaje de humedad), rango o madurez del carbón y composición maceral.

El estudio de la composición maceral ha sido bastante estudiado y la variación del contenido de vitrinita, liptinitas e inertinitas tiene una fuerte relación con la capacidad de adsorción y retención de gas en los carbones, e incluso presenta algunas contradicciones. Existen algunos investigadores que han encontrado que los carbones ricos en vitrinitas poseen (a elevados rangos), mayor capacidad de almacenamiento de metano que los carbones ricos en inertinitas (Croisdale y Beamish, 1993, Lamberson y Bustin, 1993; Bustin y Clarkson, 1998; Croisdale et al., 1998; Hildenbrand et al., 2006 en Chalmers y Bustin, 2006), mientras que otros autores no han encontrado tendencias específicas (Faiz et al., 1992; Carroll y Pashin, 2003 en Chalmers y Bustin, 2006). En este sentido, también es necesario tomar en cuenta un factor determinante en la capacidad de sorción de metano por parte de los macerales, que es la naturaleza del volumen poroso que éstos presentan. A medida que el sistema de poros se hace más pequeño se espera una mayor capacidad de sorción, debido al aumento del área superficial. Por tanto, la capacidad de almacenamiento de las inertinitas (macroporosa), será menor que en el caso de las vitrinitas (microporosas) (Scott, 2002; Unsworth et al., 1989; Lamberson y Bustin, 1993; Beamish y Croisdale, 1995 en Chalmers y Bustin, 2006). Sin embargo, otros estudios sugieren que no sólo se debe tomar en cuenta la naturaleza del volumen poroso predominante, sino también otros factores asociados con la morfología bajo análisis microscópicos de la muestra. La densidad a nivel

microscópico, continuidad, orientación, y cantidad de espacios vacíos, así como los tipos de microestructuras presentes, son capaces de influir e incluso invertir el orden en el comportamiento del gas dentro de los diferentes macerales (Gamson, et al., 1993 en Berbesi, 2008).

Dentro de las propiedades físicas el contenido de material mineral y la humedad son los factores más importantes. Yee (1993), indica que la materia mineral no contribuye a la sorción de gas en el carbón, debido a que la sorción toma lugar sólo en la matriz orgánica del mismo. La materia mineral origina una disminución en el contenido de gas y se comporta como un “diluyente” en el sentido que para una cierta masa de muestra disminuye la cantidad de matriz orgánica, que es donde ocurre la sorción. Se espera un mayor contenido de gas para carbones que poseen menores contenidos de materia mineral, o un menor porcentaje de cenizas.

Por su parte, es bien conocido que la humedad reduce la capacidad de adsorción de metano (Levine, 1993; Yee et al., 1993). Tanto las moléculas de agua como las de metano son sorbatos, las cuales compiten por los sitios de sorción en la estructura orgánica. Por lo general, la competencia se hace mayor en carbones de bajo rango, debido a que presentan mayor afinidad por la humedad. El incremento de humedad reduce la capacidad de adsorción hasta un punto crítico (humedad de equilibrio), a partir del cual el efecto no es observado (Joubert et al., 1974 en Laximinarayana y Crosdale, 2002).

El efecto del rango del carbón es quizás la variable que tenga mayor cantidad de implicaciones y relación con el resto de factores mencionados. Considerando sólo el efecto del rango, algunos trabajos demuestran una tendencia de incremento en la capacidad de sorción con el incremento del rango. Los cambios observados en la capacidad de adsorción de metano pueden ser explicados en términos de la evolución química y física del carbón. Para carbones secos, en rangos intermedios, una disminución en la capacidad de sorción es probablemente relacionado a la evolución de hidrocarburos secundarios que bloquean el sistema microporoso (Gan et al., 1972; Thomas y Damberger, 1976; Levine, 1993 en Laximinarayana y Crosdale, 2002). En relación a la humedad, cuando el rango incrementa la humedad de equilibrio disminuye,

resultando en el incremento en la capacidad de adsorción de metano (Laximinarayana y Crosdale, 2002).

Otro factor importante en el caso del área de producción es la permeabilidad del carbón. La permeabilidad es un factor que dependerá de numerosas variables como la historia depositacional, la disposición de los mantos de carbón en el yacimiento, la profundidad, y el nivel de fracturamiento. Estos 2 últimos factores por lo general se encuentran bastante relacionados. Algunos estudios demuestran que bajas producciones de gas están relacionadas a zonas de mayor profundidad debido al cierre de diaclasas y fracturas por la mayor presión de soterramiento (Bodden y Ehrlich, 1998).

Métodos para medir el contenido de gas en carbón

Para poder medir el contenido de gas existente en los mantos carboníferos existen principalmente 2 métodos: los métodos directos y los indirectos. Los métodos directos son aquellos en los cuales se mide directamente la cantidad de gas desorbido de muestras de núcleos de carbón. Técnicas más avanzadas realizan las pruebas en núcleos en condiciones de presión que simulan las encontradas en el yacimiento, para así disminuir los errores de las mediciones y evaluar con más certeza la cantidad actual de gas en una muestra de carbón determinada. Por otra parte el contenido de gas de un carbón puede ser determinado por métodos indirectos. En los métodos indirectos el contenido de gas no es medido directamente de una muestra de carbón, sino que es inferido a partir de las isotermas de adsorción. Este método da información acerca de la capacidad de sorción de gas, pero no da información acerca del gas que esta presente en la muestra (Canónico y Tocco, 2002).

Antecedentes

A continuación se presentan algunos de los trabajos a nivel mundial y nacional que dan soporte al presente trabajo. En este caso los trabajos que se presentan son divididos en aquellos que realizan pruebas de desorción y adsorción de gas en carbones.

Antecedentes internacionales

Gregg y Langford (1969), evaluaron la superficie microporosa mediante una técnica de pre-adsorción de nonano. Para ello eligieron un carbón Black (negra de carbón), denominado Mogul I, compuestos de partículas esféricas que se hizo microporoso por oxidación controlada a 770K. En esta técnica estos autores determinaron la isoterma de adsorción de N₂ a 77K cuando los microporos de las muestras de carbón se habían llenado previamente con nonano, procediéndose posteriormente a eliminarlo mediante tratamiento térmico, hasta que todo el nonano fue totalmente eliminado. La resta de las isotermas generadas al comienzo y al final de cada experiencia corresponde al volumen de microporos del carbón.

Kim (1977) estimó el contenido de metano in situ, de los carbones de “The Bureau Mines”, mediante una ecuación, la cual es dependiente de la humedad, contenido de cenizas, temperatura y presión (Ec.1). Estas dos últimas características son dadas en función de la profundidad y pueden ser medidas a partir del gradiente geotérmico y la presión hidrostática de la zona en estudio.

$$V \text{ (cm}^3\text{/g)} = \frac{(100 - \% \text{ humedad} - \% \text{ cenizas})}{100} \frac{V_w}{V_d} [k_o (0,096h)^{n_o} - b (1.8h/100 + 11)] \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

V = volumen de gas adsorbido en carbón libre de humedad y cenizas.

P = presión, en atmósfera.

K_o = una constante, en centímetros cúbicos por gramo por atmósfera.

n_o = una constante.

b = una constante, en centímetros cúbicos por gramo por grado centígrados.

h = profundidad.

V_w = volumen de gas adsorbido en carbón húmedo.

V_d = volumen de gas adsorbido en carbón seco.

Este autor pudo comparar los valores obtenidos mediante esta fórmula con medidas hechas directamente y los resultados obtenidos concuerdan bastante bien, con un error considerablemente pequeño.

Yee et al. (1993) midieron los gases asociados a carbón mediante la construcción de isothermas de Langmuir. Además, estudiaron el efecto de la presión, temperatura, material mineral, humedad, rango y petrología. Dentro de los resultados obtenidos se tiene un incremento en la capacidad de sorción con el aumento de presión, mientras que la temperatura tiene un efecto contrario. De acuerdo al contenido de ceniza mientras más alto sea menor será la capacidad de sorción. El efecto de la humedad demostró que a mayor humedad reduce drásticamente la capacidad de sorción. Con el rango pueden verse de forma general que a medida que aumenta el rango también lo hace la capacidad de sorción. A rangos intermedios de carbones ricos en inertinita sorbieron más metano que los ricos en vitrinita.

Hildenbrand et al. (2005) crearon un modelo de computación mediante el cual calcularon la máxima capacidad de sorción de los estratos de carbón en función de la presión, temperatura y el rango. Otros datos tomados en cuenta son la humedad in situ y la composición maceral. Usando herramientas matemáticas evaluaron la capacidad de sorción de gas en función de las variaciones de las condiciones del carbón en el tiempo geológico en la cuenca de Campine, Bélgica. Los autores encontraron, que de acuerdo a la historia geológica de la cuenca, el máximo de generación se encuentra entre los 500 y 1000 metros de profundidad y concluyeron que el gas contenido en el presente es controlado por la historia de generación de gas de la cuenca.

Chalmers y Bustin (2007) estudiaron el efecto de la composición petrográfica en la capacidad de sorción de metano sobre los carbones, tema en el cual aun existen controversias. Ellos también realizaron estudios sobre el efecto del rango del carbón, ya que esta característica puede llegar a enmascarar el efecto de la composición maceral.

Estudios de adsorción de moléculas como N_2 y CO_2 le permitieron determinar una cierta distribución de los micro y macroporos. Los autores pudieron establecer que a mayor rango aumenta la capacidad de sorción de metano por parte de los carbones, debido a que aumenta la microporosidad. Para los carbones subbituminosos no hay una tendencia importante al comparar la capacidad de sorción con respecto al contenido de cenizas, rango, mesoporos, área superficial y volumen de microporos. Dentro del estudio separaron las muestras en brillantes y opacas determinándose que los carbones opacos pueden tener mayor capacidad de sorción que los que los carbones brillantes a bajos niveles de madurez, mientras que todos los carbones brillantes poseen mayor capacidad que los carbones opacos a mayores rangos. Por lo tanto en su trabajo concluyen que el rango de madurez del carbón constituye el factor más importante en la capacidad de sorción de metano.

Yao et al. (2007) efectuaron un análisis fractal de la estructura polimérica de los carbones para determinar las características de los poros y su influencia sobre la capacidad de adsorción de metano. A partir de isotermas de adsorción/desorción de N_2 se establecieron datos de la estructura de los poros y dimensiones de las superficies fractales. Dos dimensiones fractales principales fueron determinadas (D_1 y D_2), las cuales tienen diferentes variaciones con respecto a la capacidad de sorción de metano. Para caracterizar dichas dimensiones los autores graficaron las relaciones entre éstas y los parámetros composicionales del carbón. Estas relaciones dieron como resultado que D_1 representa la dimensión fractal de la superficie, la cual es sensible al área superficial de los poros, mientras que D_2 puede representar la dimensión fractal de la estructura de los poros, sensible a parámetros como humedad, cenizas, diámetro de los poros, contenido de microporos, etc. Ambas dimensiones tienen diferente influencia sobre la capacidad de adsorción de metano por los carbones. Estos investigadores consideran que mientras más alta es la dimensión fractal del área superficial de poros y mas baja la dimensión fractal de la estructura mayor será la capacidad de adsorción.

Qing-ling (2008) realizó pruebas de adsorción a diferentes presiones y temperaturas para muestras de carbones de diferentes rangos de madurez. Dentro de los resultados obtenidos puede observarse que con el incremento de la temperatura, la capacidad de adsorción disminuye y permite que la presión del gas libre aumente. Por otro lado, el

efecto compuesto de la temperatura, presión y el incremento del rango, tienen como consecuencia la disminución de la cantidad de metano adsorbido. Los resultados de este trabajo tienen una importancia significativa en la predicción de las cantidades de metano presentes en los carbones a varias profundidades.

Crosdale et al. (2008) determinaron el efecto del contenido de humedad y la temperatura sobre los análisis de isothermas de adsorción. Para carbones de bajo rango, la humedad resultó ser un factor crítico en la capacidad de almacenamiento de gas en los carbones. La influencia de la temperatura sobre el rango del carbón resultó tener un papel menos importante en la capacidad de adsorción. Ellos además evaluaron el efecto del muestreo sobre las predicciones de reservas de gas en los carbones

Antecedentes nacionales

A nivel nacional son pocos los estudios que se han realizado sobre recursos gasíferos asociado al carbón (Coalbed Methane). Son estudios bastantes recientes producto del interés desarrollado sobre el gas no asociado al petróleo en los últimos años.

Escobar y Martínez (1993) presentaron una revisión bibliográfica de las principales características como producción, reservas, calidad y expectativas de exportación, de los carbones presentes en el país. En su trabajo, ellos hacen estimaciones para el año 2000 de las diferentes cantidades de carbón explotable y de las reservas asociadas a las diferentes cuencas del país, destacando como de interés económico los carbones presentes en la franja septentrional en los estados Falcón y Aragua.

Escobar, et al. (2000) realizaron una estimación de los recursos gasíferos asociado a los mantos de carbón en Venezuela por medio de una revisión bibliográfica. Ellos concluyen que con las reservas estimadas Venezuela puede posicionarse entre los países que pueden desarrollar esta forma poco convencional de explotación de gas metano, de manera económicamente rentable.

Canónico y Tocco (2002), realizan una revisión bibliográfica sobre los gases asociados a los mantos de carbón, tomando en cuenta algunos de los parámetros que los caracterizan como lo son la composición, rango, presión, temperatura, profundidad y

permeabilidad. Ellos concluyen que ya en el mundo muchos países tienen desarrollado con bastante factibilidad económica. En Venezuela la cuenca que tiene mayor potencial de éxito en la explotación de gas asociado al carbón es Guasare aunque no descartan otras posibilidades.

Canónico et al. (2003) han propuesto una metodología por medio de pirólisis en un sistema cerrado a través de las cuales se hacen evaluaciones para estimar la capacidad de generación de gas de los carbones con un grado de precisión bastante bueno.

Berbesi (2008) presentó los resultados obtenidos en la evaluación de gases asociados al carbón de Guasare. Este trabajo destaca en importancia ya que es el primero que propone un valor de gas asociado a este carbón, a partir de datos experimentales desorción de gas por unidad de masa en el yacimiento Paso Diablo. La metodología empleada para determinar estos valores fue bastante sencilla. De esta manera se pudo hacer una estimación de las reservas gasíferas presentes en la cuenca de Guasare. En su estudio, Berbesi presenta además, el volumen de gas liberado por unidad de masa, a partir de las distintas fracciones o concentrados macerales. Estos resultados mostraron el siguiente orden en volumen de gas desorbido: inertinitas > vitrinitas de bajo peso molecular > liptinitas ~ vitrinitas de elevada densidad, los cuales dieron como conclusión que existe una fuerte relación con la morfología más que con el volumen poroso que éstas distintas fracciones puedan presentar.

Marco Geológico

Venezuela se encuentra en un lugar importante entre los países con reservas de carbón a nivel mundial (Canónico y Tocco, 2001), las cuales se encuentran distribuidas tanto en el occidente como en el oriente del país, destacando los estados Zulia (con las mayores reservas (80%), Táchira, Falcón y Anzoátegui. (Figura 6).



Figura 6. Ubicación de las principales cuencas carboníferas de Venezuela

Los carbones del estado Falcón son muy jóvenes, de edad Mioceno Medio, y estratigráficamente incluidos en la Formación Cerro Pelado (González de Juana et al. 1980). Son carbones de rango sub-bituminoso (reflectancia de vitrinita de 0,66), y han sido clasificados como carbones energéticos, sin propiedades coquizantes. La

denominada franja carbonífera de Falcón septentrional tiene reservas de hasta 40-50 MMTM explotables a cielo abierto (Escobar y Martínez, 1993).

A nivel geológico la Formación Cerro Pelado fue por primera vez nombrada y descrita por Liddle en 1928. La localidad tipo se encuentra en los cerros Pelados y Hormiga, al norte de pedregal, entre Agua Clara y Urumaco, distrito Democracia del Estado Falcón.

La formación Cerro Pelado representa la unidad basal del ciclo Mioceno medio a Plioceno, sedimentada en ambientes transicionales, en específico deltáicas. Se extiende a lo largo del frente de montañas de Falcón occidental y central, desde la región de Mene Mauroa al oeste, hasta el río Mitare al este, acunándose hasta desaparecer entre las fases lutíticas del Grupo Agua Salada. Esta formación es representada por una amplia franja de colinas desprovistas de vegetación y con alturas superiores a los 500 m. la topografía más alta de la región esta dada por el Surco de Urumaco.

Según Lidle (1928 y 1946), la Formación Cerro Pelado en su área tipo está compuesta de areniscas intercaladas con lutitas y algunos lignitos (en realidad carbones sub-bituminosos, negros brillantes), especialmente abundantes en su parte superior. Halse (1937), describe la formación en Falcón occidental, compuesta de areniscas macizas con algunas arcillas que contienen fósiles marinos y carbones detríticos. González et al. (1985), menciona que la mayor parte de los carbones se encuentra en las partes medias y superior de la formación. Díaz de Gamero (1989), describe que la parte superior es la que contiene los mayores espesores de lutitas, que a veces son calcáreas, y carbonosas, con carbones de espesores variables entre los 0,2 a 1 m de espesor, con un máximo de 2,7 m en la quebrada el Pajuí.

En general la Formación Cerro Pelado se compone de areniscas amarillentas de grano fino a grueso, intercaladas con lutitas laminadas, arenosas y carbonosas de color gris; localmente las capas de carbones sub-bituminosos tienen 1 m de espesor en promedio.

Díaz de Gamero (1989), interpreta como ambiente para esta unidad un delta progradante con todo el complejo de facies asociadas, empezando con el frente deltáico, con canales distributarios, bahías, pantanos, marismas, etc. y, nuevamente hacia arriba, a frente deltáico. Estos tipos de ambientes fueron propicios para la

formación de carbones de buena extensión lateral, que pueden ser explotados comercialmente.

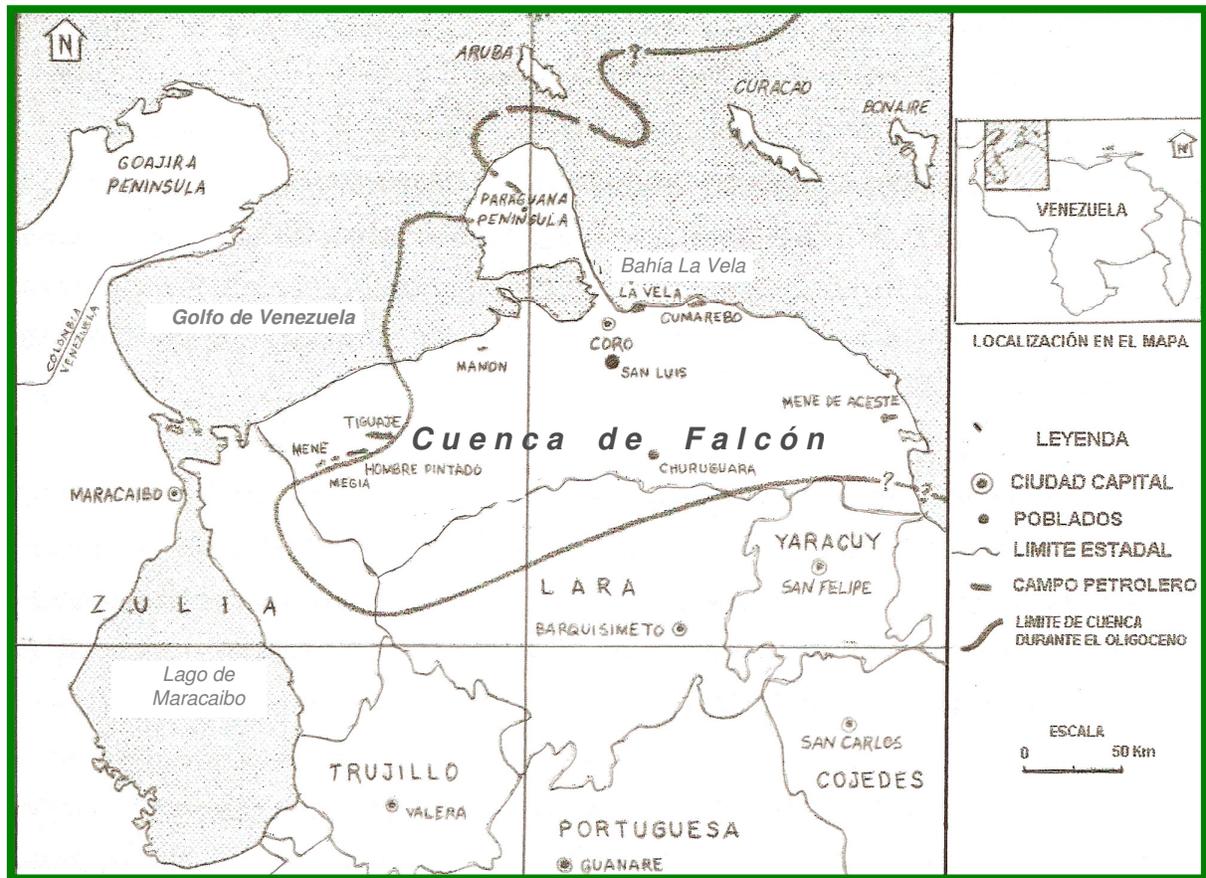


Figura 7. Localización de la Cuenca de Falcón durante el Oligoceno (modificado de Boesi, 1988).

Procedimiento Experimental

En este apartado es descrita la metodología empleada para poder cumplir con los objetivos del proyecto. La fase de campo fue llevada a cabo entre los días 9 y 13 de febrero de 2009 y tuvo como objetivo el reconocimiento de la zona y la recolección de las muestras de carbón para posteriormente ser analizadas. Por otro lado, en la fase de laboratorio se describe el procedimiento utilizado para realizar los análisis inmediatos del carbón, así como también los diferentes ensayos de sorción de metano e hidrocarburos, realizando pruebas de desorción y adsorción.

Fase de campo y obtención de la muestra

En esta fase se procedió a tomar las muestras de carbón, a ser utilizadas en el estudio, provenientes de uno de los mantos que aflora en las cercanías de la población de Agua Clara, Estado Falcón; las coordenadas (UTM), en el punto de muestreo fueron 389410E y 1233745N. La metodología del muestreo utilizada en el estudio consistió en tomar bloques de roca de aproximadamente 30-20cm de lado, los cuales se obtuvieron haciendo cortes dentro del manto con la ayuda de una mandarina y cincel, para así obtener un bloque aproximadamente cúbico de muestra compacta, lo más fresca posible. Una vez obtenidas las muestras, éstas fueron envueltas en varias capas de papel plástico envolvente (tipo ENVOPLAST®, cubriendo y aislando la superficie de la muestra del entorno externo), y almacenadas en bolsas plásticas cerradas, para de esta manera minimizar la posible la pérdida de gas sorbido durante su traslado al laboratorio (figura 8).

Las mismas fueron rotuladas bajo la nomenclatura FACME1, donde, F: Falcón, AC: Agua Clara, ME: Recolector (María Emilia) y N°: el cual corresponde a cada punto de muestreo. Es necesario considerar que a lo largo del manto de carbón fueron tomadas dos muestras, para los estudios posteriores. La distancia entre los diferentes puntos de muestreo es de aproximadamente 500m.

La capa escogida para la recolección tiene un espesor aproximado de 2 m, con un buzamiento alto, como se muestra en la figura 8. El carbón se aprecia bastante compacto, y en el tope expuesto de la capa abundan las estructuras sedimentarias, tanto de carga (principalmente huellas de organismos) como biogénicas. En la figura 8 se aprecia una muestra totalmente cubierta con el plástico envolvente, y su rotulación.



Figura 8. Fase de campo; muestreo de carbón Formación Cerro Pelado, localidad Agua Clara. Se muestran las diferentes etapas, desde la muestra en afloramiento (a) hasta su llegada al laboratorio (d).

Fase de laboratorio

La figura 9 muestra de manera esquemática el procedimiento llevado a cabo durante la fase de laboratorio. A continuación se describe detalladamente cada una de estas etapas.

Análisis inmediatos

Los análisis inmediatos comprenden un conjunto de ensayos empíricos que permiten establecer su calidad, mediante la cuantificación de los principales componentes del carbón como lo son: humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo. Para realizar los

análisis inmediatos se procedió a tomar una de las muestras recolectadas (FACME2), para previamente limpiarla y eliminar las partes meteorizadas de la misma.

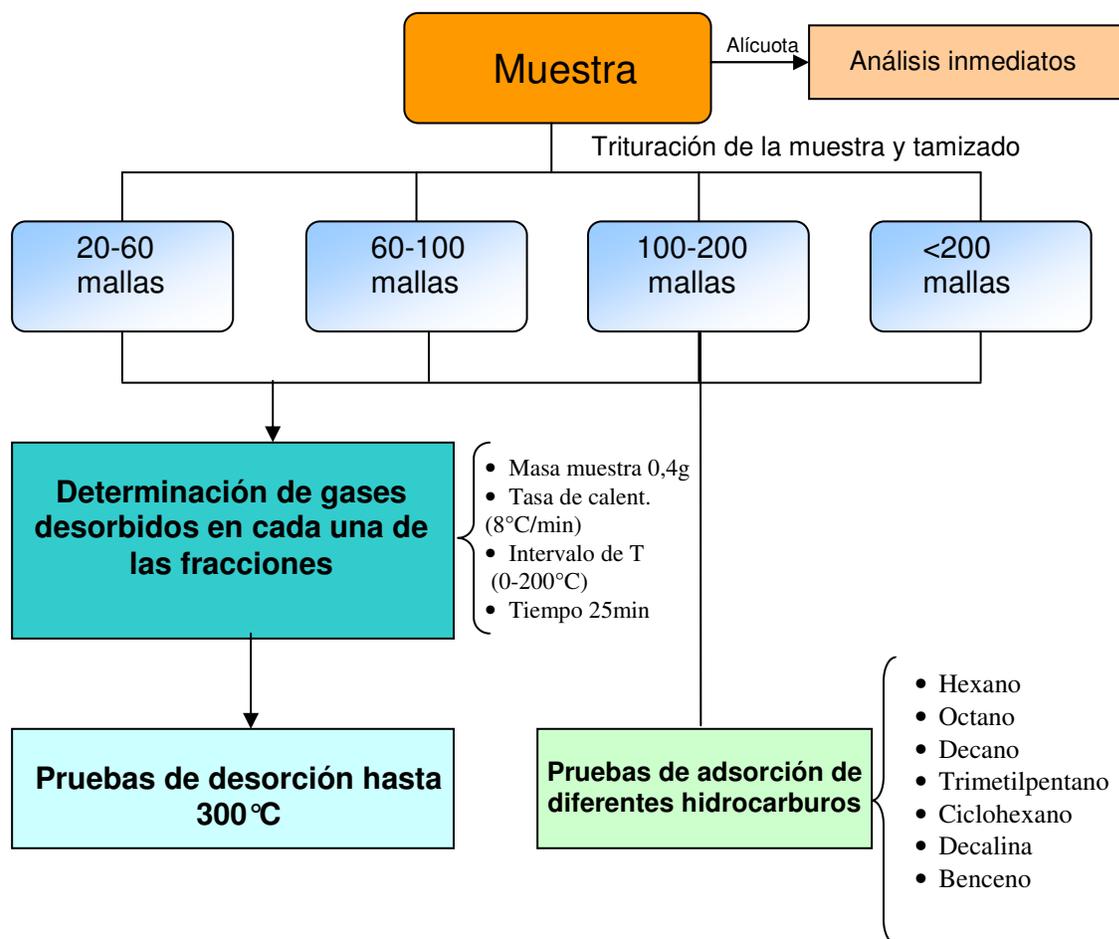


Figura 9. Procedimiento experimental realizado. Los ensayos de desorción fueron realizados por triplicado; los ensayos de adsorción por duplicado.

Una porción de ésta muestra (150g aproximadamente) fue disgregada para luego ser pulverizada en un equipo “Shatter Box”. Posteriormente la muestra pulverizada fue pasada por un juego de tamices para obtener la fracción cuyo tamaño de partículas estuviera entre 60-100 mallas (149-250 μm), para realizar dicho análisis. Para el caso de la humedad, 1g de la muestra fue llevada a una temperatura de 105°C en una estufa marca Memmert (modelo 771020), durante 1 hora para luego ser enfriada en un desecador hasta temperatura ambiente, y llevada a peso constante repitiendo el mismo procedimiento en intervalos de 30min. Las cenizas fueron calculadas en base libre de

humedad y en este caso la muestra se llevó a 750 °C en una mufla Sybrom (modelo Thermolyne 10500), durante 4 horas para luego ser enfriada y llevada a peso constante repitiendo el procedimiento en intervalos de 30min. Para medir la materia volátil, 1g de muestra se sometió a una temperatura de 950°C en una mufla Sybrom (modelo Thermolyne 10500), durante 7 minutos. Por último, el carbono fijo fue calculado por diferencia a partir de los resultados obtenidos en los análisis previamente mencionados. Estos análisis se realizaron por triplicado para garantizar la precisión de los resultados. En el apéndice 1 se muestran las ecuaciones empleadas para efectuar estos cálculos.

Análisis Termogravimétrico

Una alícuota de la muestra original se sometió a un análisis termogravimétrico (TGA, marca V3.9A TA instruments), con el objetivo de obtener el intervalo de temperaturas para realizar el análisis para determinar el volumen de gas desorbido posteriormente. La tasa de calentamiento a la cual se realizó el análisis fue de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 600°C, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno.

Determinación de capacidad de sorción de gas

El montaje experimental (figura 10), es una modificación del empleado por Jerz y Rimstidt (1999). Mediante este dispositivo puede determinarse el volumen de gas liberado por una muestra sólida. Tanto la muestra como un sólido de referencia (cuarzo), son sometidos a las mismas condiciones de tratamiento térmico, de manera de comparar el volumen de gas emitido de la muestra, con la cantidad de gases que puede ser emitido del cuarzo, el cual puede considerarse despreciable a dichas condiciones.

Una masa conocida de la muestra de carbón se introduce en un balón de vidrio, el cual es sumergido en un baño de arena. Este mismo procedimiento es realizado para el sólido de referencia (cuarzo). Ambos balones son conectados al dispositivo. Una vez realizada la conexión, se somete a tratamiento térmico ambas muestras, con la ayuda de una termocupla y un controlador o pirómetro. El volumen de gas liberado por la

muestra puede ser cuantificado mediante el desplazamiento de un volumen de la solución saturada de KCl que se encuentra en la parte central del dispositivo. El menisco de la solución indicará, mediante su intersección con una escala graduada, el volumen de gas liberado por la muestra.

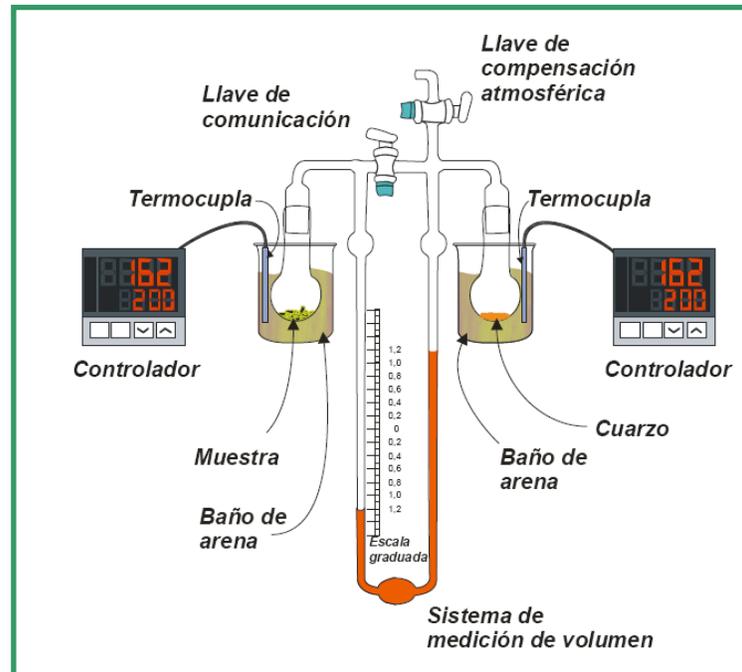


Figura 10. Montaje experimental para la evaluación de gas desorbido

El dispositivo además cuenta con dos llaves que permiten regular la presión interna y externa del montaje después de cada una de las experiencias.

Es necesario especificar que las mediciones de la capacidad de sorción de gas en carbones fueron divididas en experimentos de desorción y adsorción.

Determinación del volumen de gas desorbido

En esta primera parte se realizaron las pruebas de desorción a la muestra FACME3, la cual fue triturada y tamizada para obtener las fracciones que comprendieron los siguientes rangos: 18-60 mallas (250-1000 μ m), 60-100 mallas (149-250 μ m), 100-200 mallas (74-149 μ m), <200 mallas (<74 μ m), las cuales fueron denotadas con las letras A, B, C y D respectivamente (figura 11). Cada una de estas fracciones fue sometida a tratamiento térmico, con un mínimo de cuatro réplicas cada una, para determinar el efecto de la granulometría en la capacidad de desorción.

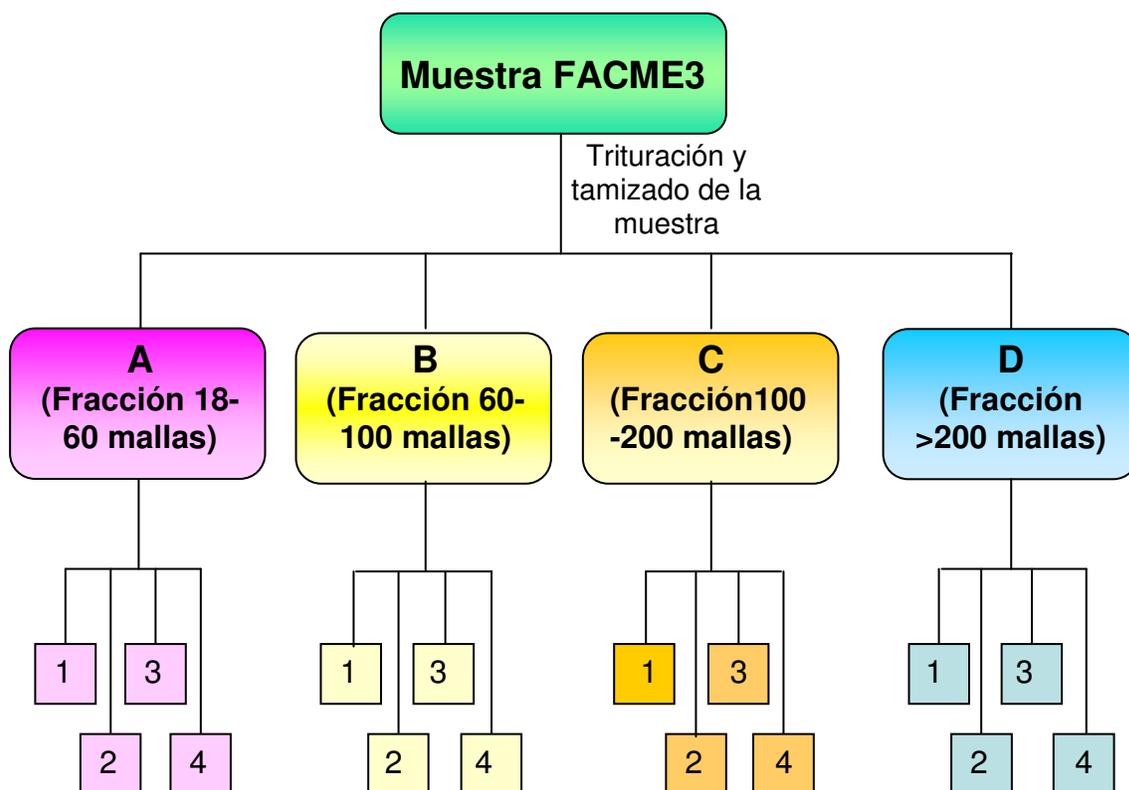


Figura 11. Distribución y nomenclatura de la muestra para las pruebas de desorción

Condiciones de trabajo

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA), el cual será discutido más adelante, indica que el rango de temperatura en el cual ocurre la liberación de gas sorbido tiene lugar entre los 40 y 100°C, por lo que este fue el rango de temperatura utilizado para las experiencias de desorción.

Las primeras pruebas fueron efectuadas a las condiciones optimizadas para el mismo dispositivo en trabajos anteriores (Berbesi, 2008), sin embargo, al ser distinta la muestra utilizada en ambos estudios, las condiciones de trabajo fueron modificadas de acuerdo a las características presentadas por las muestras de carbón utilizadas en este trabajo.

Luego de poner en juego las diferentes variables en dicha optimización, las condiciones óptimas a las cuales se realizaron los ensayos se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones óptimas de trabajo para la evaluación de gas desorbido

Masa de muestra	Tasa de calentamiento	Intervalo de temperatura	Tiempo
0,4 g	8°C/min	(25-200)°C	25 min

Determinación de la capacidad de adsorción de diferentes alcanos

La evaluación de la capacidad de adsorción se hizo sobre la fracción cuyos resultados mostraron los mayores valores de desorción de gas, es decir, sobre la fracción C (149-250 µm).

Esta determinación consistió en medir la capacidad del carbón para adsorber diferentes compuestos orgánicos de tipo n-alcanos, alcanos cíclicos y compuestos aromáticos, siguiendo los pasos mostrados en la figura 12.

Para medir la desorción, es imprescindible efectuar primero una “limpieza” del carbón, liberando su superficie de todas las posibles moléculas gaseosas presentes; esto se logró mediante calentamiento en la estufa, siguiendo las mismas condiciones de desorción realizadas en el dispositivo antes descrito (200 °C). El carbón previamente

tratado fue entonces colocado en un beaker, en contacto con cada uno de los compuestos a evaluar hasta el cubrimiento completo de la muestra. El carbón fue dejado en estas condiciones durante toda una noche, (aproximadamente 12 horas). Una vez pasado este tiempo, la muestra se separó de líquido por decantación. Se colocó el sólido en un vidrio de reloj de forma extendida, y se dejó expuesta a la atmósfera del laboratorio durante 12 horas, para que de esta manera el compuesto se evaporara completamente de la superficie de los granos de la muestra.

Una vez la muestra se encontraba seca, 0,5g de carbón fueron pesados y colocados en el dispositivo para cuantificar el volumen desorbido de cada uno de estos compuestos anteriormente adsorbidos. Cada una de las experiencias fue realizada por duplicado.

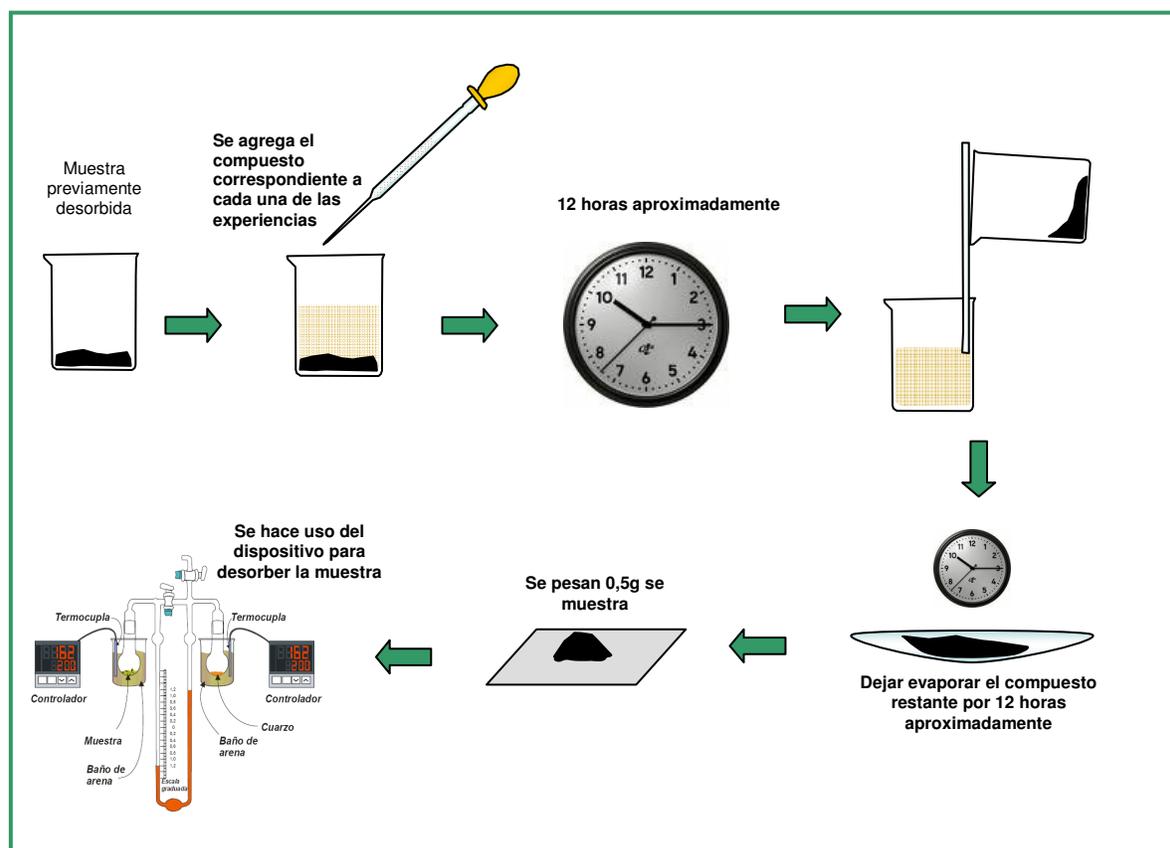


Figura 12. Procedimiento experimental para la determinación de la capacidad de adsorción de diferentes hidrocarburos en muestras de carbón.

Determinación de la capacidad de adsorción de gas

En esta etapa se realizaron diferentes montajes a fin de optimizar una técnica para la adsorción de gases como metano y propano en las muestras de carbón. En la figura 13 se muestra un primer montaje. En este caso el dispositivo utilizado es igual al empleado en la determinación de la capacidad de desorción, con la adición o acoplamiento de una bombona de gas y una bomba de vacío, las cuales a su vez se encuentran unidas al sistema mediante una llave de paso (válvula 2), con la que se reguló la entrada de ambas, tanto de gas como del sistema de vacío. Debido a que el sistema es muy sensible a la presión fue necesario que las presiones con las que se hiciera la determinación fueran bien controladas. Para ello, este montaje constó de dos sistemas de válvulas y manómetros adicionales, los cuales se encontraban ubicados justo después de la bombona que contiene el gas (válvula 1), y justo antes de la entrada de gas al dispositivo (válvula 3). Una vez colocada la muestra, la experiencia consistió en hacer un vacío previo del sistema para luego dar paso al gas e inyectar una presión tal que permitiera el desplazamiento máximo del líquido dentro del manómetro del dispositivo. En este punto el dispositivo es aislado del resto del montaje y la adsorción de gas por la muestra registra un cambio en el volumen y desplazamiento del líquido, pudiéndose evaluar el volumen de gas adsorbido por la muestra.

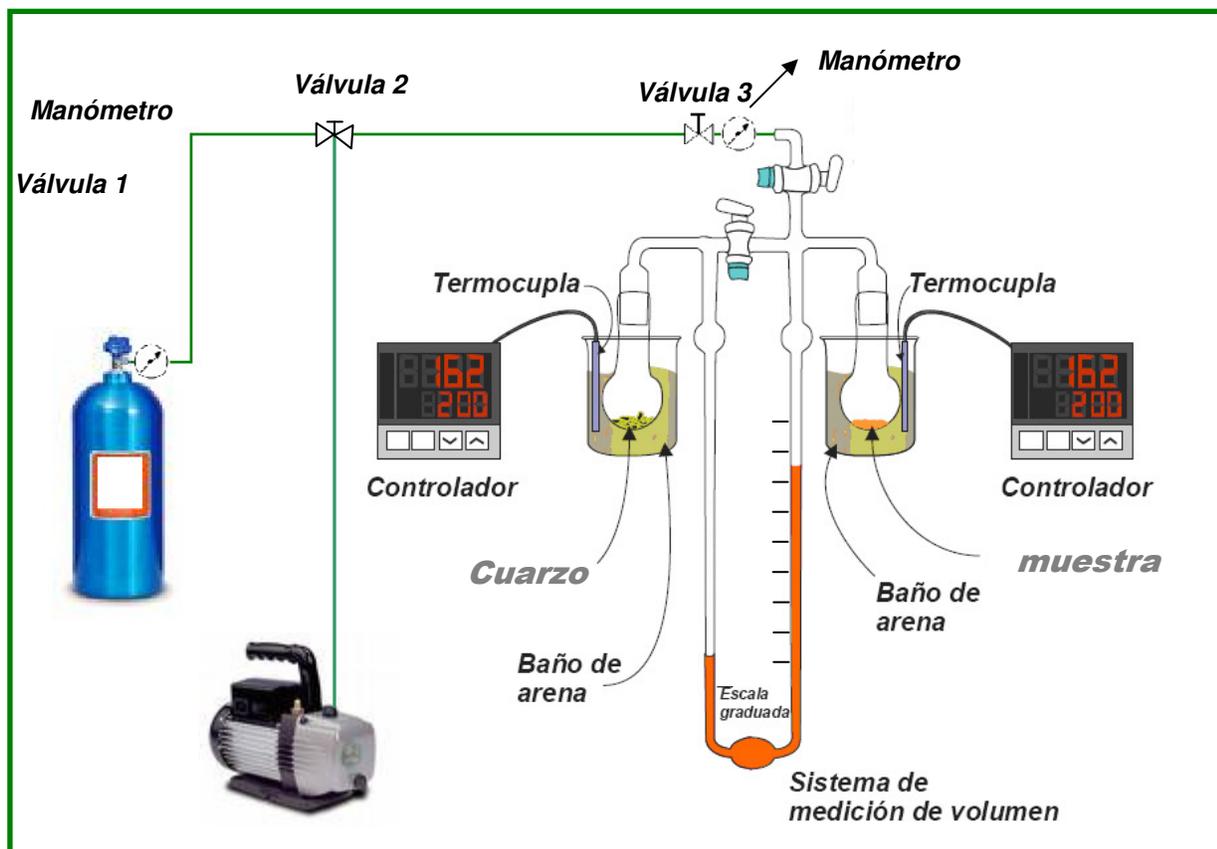


Figura 13. Montaje experimental 1 para la evaluación de la capacidad de adsorción de gases en muestras de carbón.

El segundo montaje consistió en la medición directa de la disminución de presión por efecto de la adsorción de gas por parte del carbón. El montaje en este caso es el mostrado en la figura 14. Una cantidad conocida de muestra se colocó dentro del balón, el cual iba acoplado al sistema de gas y medición de presión mediante una aguja que encajaba dentro del balón.

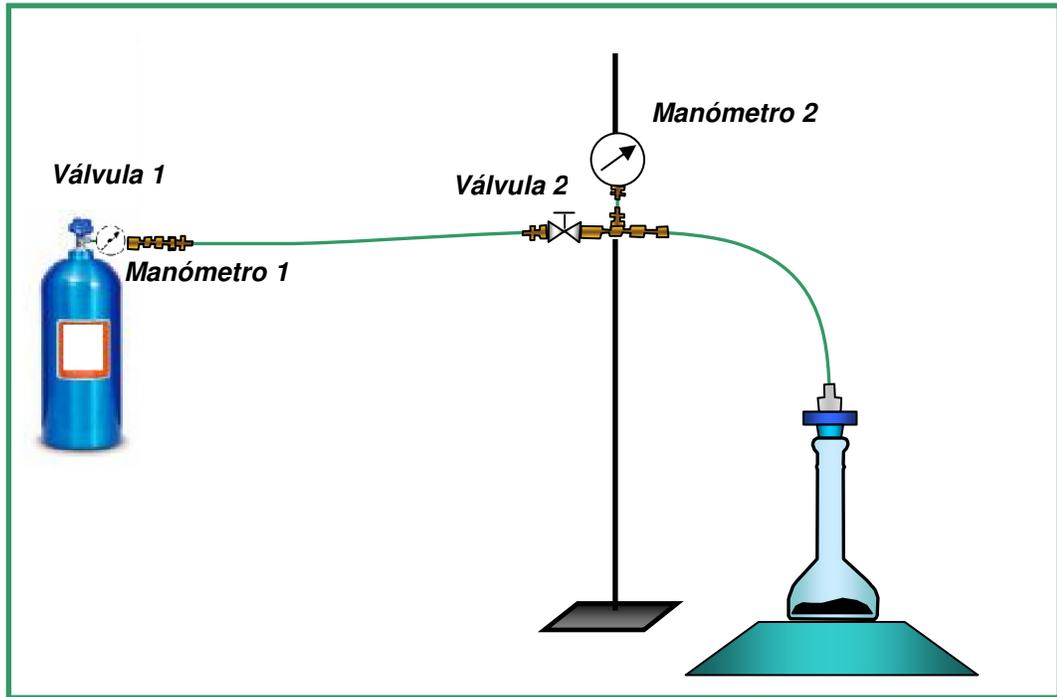


Figura 14. Montaje experimental 2 para la evaluación de la capacidad de adsorción de gases en muestras de carbón.

El procedimiento para la introducción de gas en este caso se describe a continuación. En primer lugar se dio apertura a la válvula 1 registrando la presión en el primer manómetro. Luego, abriendo la válvula 2 (de paso fino), se hacía pasar el gas a la celda que contiene la muestra observando la presión en el manómetro 2. Al llegar el sistema a la presión deseada se cerraba la segunda válvula y se tomaba registro de la presión en función del tiempo.

Resultados y discusión

En esta sección se presentarán los resultados que fueron obtenidos en esta investigación así como también la discusión referente a los mismos, comenzando con los análisis inmediatos del carbón, seguido del análisis termogravimétrico y posteriormente los ensayos de desorción y adsorción de gas en las muestras de carbón.

Análisis inmediatos

Los resultados obtenidos de los análisis inmediatos del carbón se presentan en la tabla 4. De manera general se puede decir que los resultados obtenidos son similares a los antes reportados de los carbones locales (Escobar y Martínez, 1993). El error asociado a estas medidas se encuentra en el apéndice 2.

Tabla 4. Resultados obtenidos para los análisis inmediatos de la muestra FACME2

Humedad (%) (±0,6%)	Cenizas (%) (±0,4%)	Materia Volátil (%) (±1,6%)	Carbono fijo (%) (±1,1%)
4,0	2,1	49,5	44,3

De acuerdo con las normas de clasificación ASTM (1990), los carbones muestreados son subbituminosos.

Análisis Termogravimétrico

El resultado del análisis es mostrado en la figura 15, en la cual puede verse, de manera general, 2 zonas importantes de pérdida de masa, al analizar la primera derivada del TGA. La primera zona se encuentra comprendida entre los 40 a los 200°C y

corresponde a la pérdida de gas que se encuentra sorbido sobre la superficie del carbón más la humedad del carbón. La segunda zona se encuentra caracterizada por una pérdida importante de masa a partir de los 200°C hasta los 520°C aproximadamente. En este caso la pérdida de masa es ocasionada por la liberación de gas termogénico de la muestra.

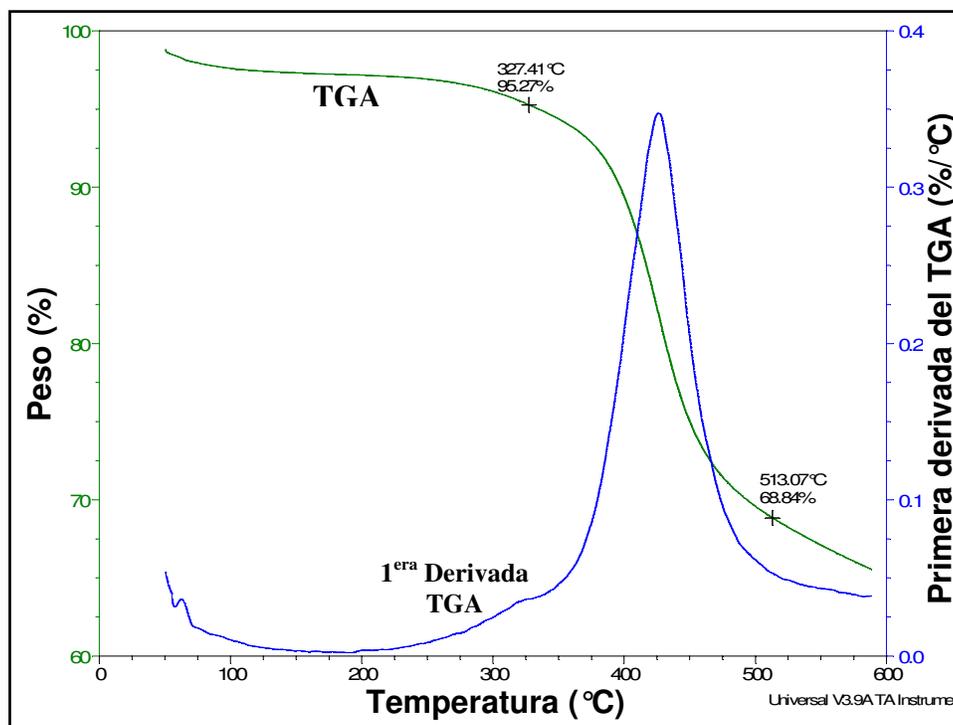


Figura 15. Análisis termogravimétrico de la muestra FACME2

La línea en verde indica el TGA, mientras que la línea en azul es la primera derivada del TGA.

Si se detalla la primera zona se puede apreciar que la misma se divide en dos subzonas. Una comprendida entre 40-100°C, la cual se caracteriza por ser una pérdida rápida. Esta primera pérdida puede ser producto de la liberación de agua presente en la muestra. Los primeros productos volátiles liberados del carbón en temperaturas menores a 100°C son principalmente H₂O y CO₂ con pequeñas cantidades de CH₄ (Tissot y Welte, 1984). Sin embargo, el comportamiento del vapor de agua dentro de estos sistemas no ha sido estudiado. La segunda subzona se encuentra caracterizada

por una pérdida de masa casi constante la cual está asociada a la liberación de gas sorbido.

La composición del gas sorbido puede ser muy variable. Como ya se ha mencionado, los gases que pueden estar presentes en estos sistemas son He, H₂, N₂, H₂S, como gases trazas y CH₄, CO₂ como gases mayoritarios (Yee et al, 1993). El H₂ y N₂ presentan radios atómicos muy pequeños y propiedades químicas que los hacen poco adsorbidos, lo que les otorga una alta volatilidad y difusividad a través de los sistemas de poros del carbón. Por lo general y a causa de lo anterior, estos gases se encuentren en muy pequeñas cantidades casi inexistentes (Clayton, 1997). Por otro lado el H₂S es un gas que puede ser generado en cantidades importantes durante la maduración del carbón pero debido a su alta solubilidad, este gas es sacado del sistema junto con las aguas que percolan y drenan las cuencas carboníferas (Clayton, 1997). Los gases CH₄ y CO₂ son los que se encuentran en mayor proporción debidos a su facilidad para ser adsorbidos dentro de la matriz porosa del carbón. Sin embargo es bien conocido que la fuerza de adsorción del CO₂ supera la del CH₄, por lo que es supuesto que el CH₄ es el gas que es desorbido en primer lugar y luego ocurre la desorción del CO₂ junto con el CH₄ restante, el cual se encuentra en mayor proporción (Yee et.al, 1993; Busch et. al, 2003).

En el intervalo correspondiente a temperaturas mayores a 200°C puede verse una importante inflexión en la curva de la primera derivada, antes de que ocurra la inflexión correspondiente a la liberación de gas termogénico propiamente dicha (figura16). Como ya fue mencionado anteriormente, la muestra de carbón utilizada en el estudio es subbituminoso, lo que podría estar asociado a la liberación de gas termogénico a una menor temperatura. Esto es debido a que existen mayor cantidad de moléculas y grupos funcionales disponibles para generar reacciones de craqueo térmico. Es por ello que posiblemente esta primera inflexión sea originada por la mezcla liberada de gas sorbido más gas termogénico. Tomando esto en cuenta, los ensayos de las pruebas de desorción de gas fueron corridos hasta los 200°C para garantizar que el gas medido en las pruebas sea solamente el gas adsorbido en la muestra.

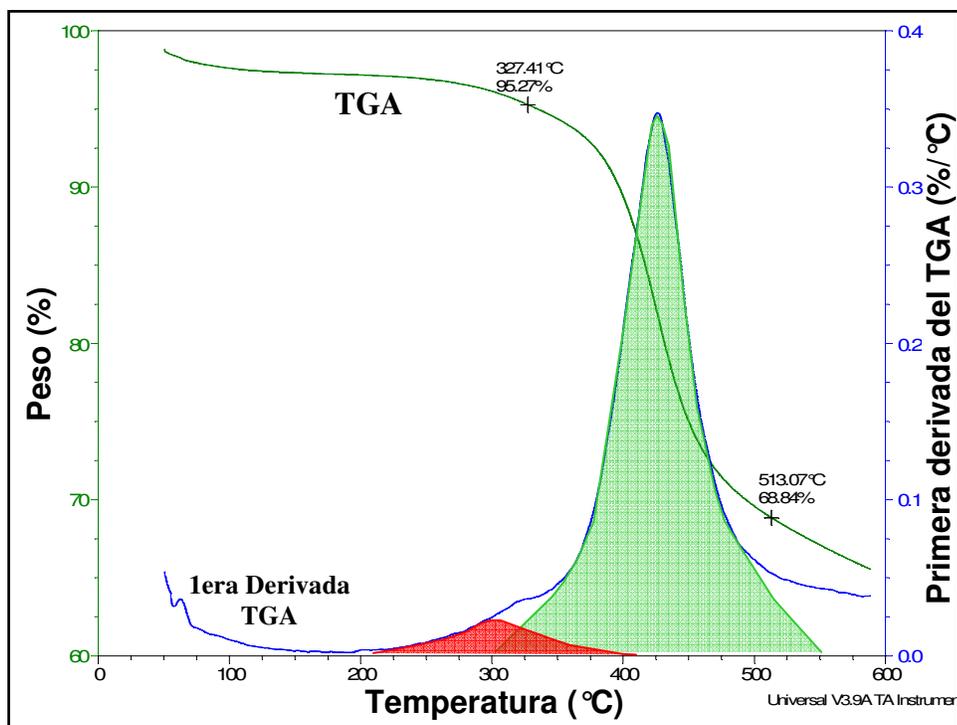


Figura 16. Análisis termogravimétrico de la muestra FACME2, intervalo 200- 520°C. Se muestra en verde el área correspondiente a la pérdida de gases termogénicos; en marrón se muestra una mezcla de gases ocluidos y termogénicos (ver texto).

Pruebas de desorción

Relación con la granulometría de la muestra

La tabla 5 muestra los diferentes resultados obtenidos de las pruebas de desorción de gas en las diferentes fracciones. En ella se representa el volumen máximo registrado para cada experiencia por g de muestra (en el apéndice 4 se encuentran los datos de cada una de las réplicas). Debido a que el gas liberado en estas pruebas corresponde a la sumatoria de todos los gases sorbidos en el carbón (incluyendo el vapor de agua determinado por la humedad de la muestra), estos valores son corregidos restando, al volumen máximo registrado, el porcentaje de humedad determinado en los análisis inmediatos previamente descritos (tabla 4). Berbesi (2008), sometió a éste mismo análisis el equivalente en masa de agua a la humedad reportada para muestras del carbón de Guasare, concluyendo que los gases distintos al vapor de agua constituyen

una fracción mayoritaria de los gases sorbidos en el carbón que son liberados durante las experiencias.

Tabla 5. Resultados obtenidos para las pruebas de desorción de gas en las diferentes fracciones.

Fracción	Volumen desorbido por g de muestra (mL/g)	Desviación estándar (mL/g)
A (250-1000 μm)	2,105	0,592
B (149-250 μm)	2,054	0,246
C (74-149 μm)	2,565	0,338
D (<74 μm)	1,931	0,304

En la figura 17 se muestra el promedio de los volúmenes de gas obtenidos para cada fracción y la varianza de los datos obtenidas para cada uno de los casos.

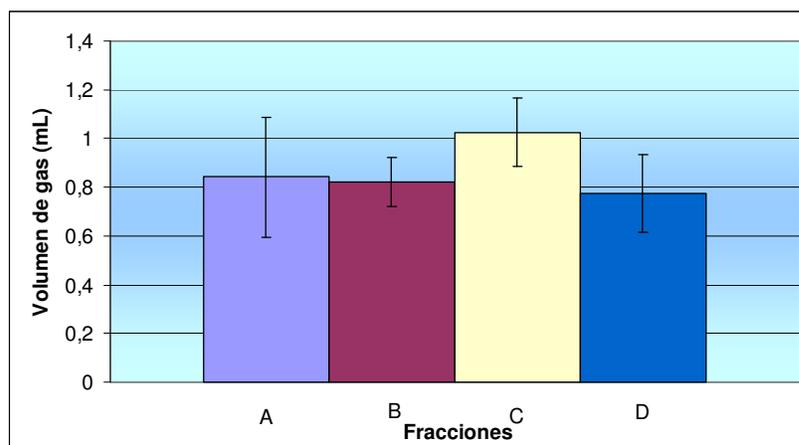


Figura 17. Volúmenes de gas desorbido para cada una de las fracciones (por cada 0,4g de muestra) y variabilidad asociada

De manera general se puede decir que el tamaño de grano de la muestra no tiene una gran significancia en la evaluación del gas desorbido en las muestra de carbón. Sin embargo, dentro de los resultados obtenidos existen pequeñas diferencias características que serán discutidas a continuación.

El volumen de gas desorbido para la fracción A (250-1000 μ m), arrojó un promedio de 2,105mL/g. Si se observan las figuras 17 y 18, se puede notar que esta fracción tiene la característica de presentar la mayor variabilidad entre los resultados. Esta diferencia entre los volúmenes máximos registrado para los ensayos puede deberse, en primer lugar, a que esta fracción corresponde a la granulometría de mayor tamaño lo que conlleva a presentarse mayor variabilidad en la disposición de los poros a medida que ésta aumente. Es decir, dentro de un mismo grano de carbón los poros más cercanos a la superficie tendrán mayor probabilidad de desorber el gas fácilmente, pero los poros internos, a pesar que contienen el gas, lo desorberán en menor cantidad. Por otro lado, para esta fracción la cantidad de poros que se encuentren adyacentes a la superficie será muy heterogéneo, e influirán factores tan específicos como lo es la forma del grano, lo cual a su vez, puede ser función de numerosas características como lo son el tipo de maceral o los litotipos presentes en el carbón, espaciado entre las fracturas y fracturas inducidas tectónicamente (Bodden et al., 1998). Cuando se observan dentro de los resultados valores altos como 1,2mL en 0,4g de muestra se da razón a pensar que la fracción gruesa probablemente sea la que contiene mayor cantidad de gas porque los poros se encuentran mejor preservados después del proceso de trituración de la muestra. Pero así como los poros se encuentran mejor preservados, muchos de ellos no son disponibles al proceso de desorción por encontrarse más internamente dentro del grano y el proceso de desorción no se completa de forma similar en todos los ensayos.

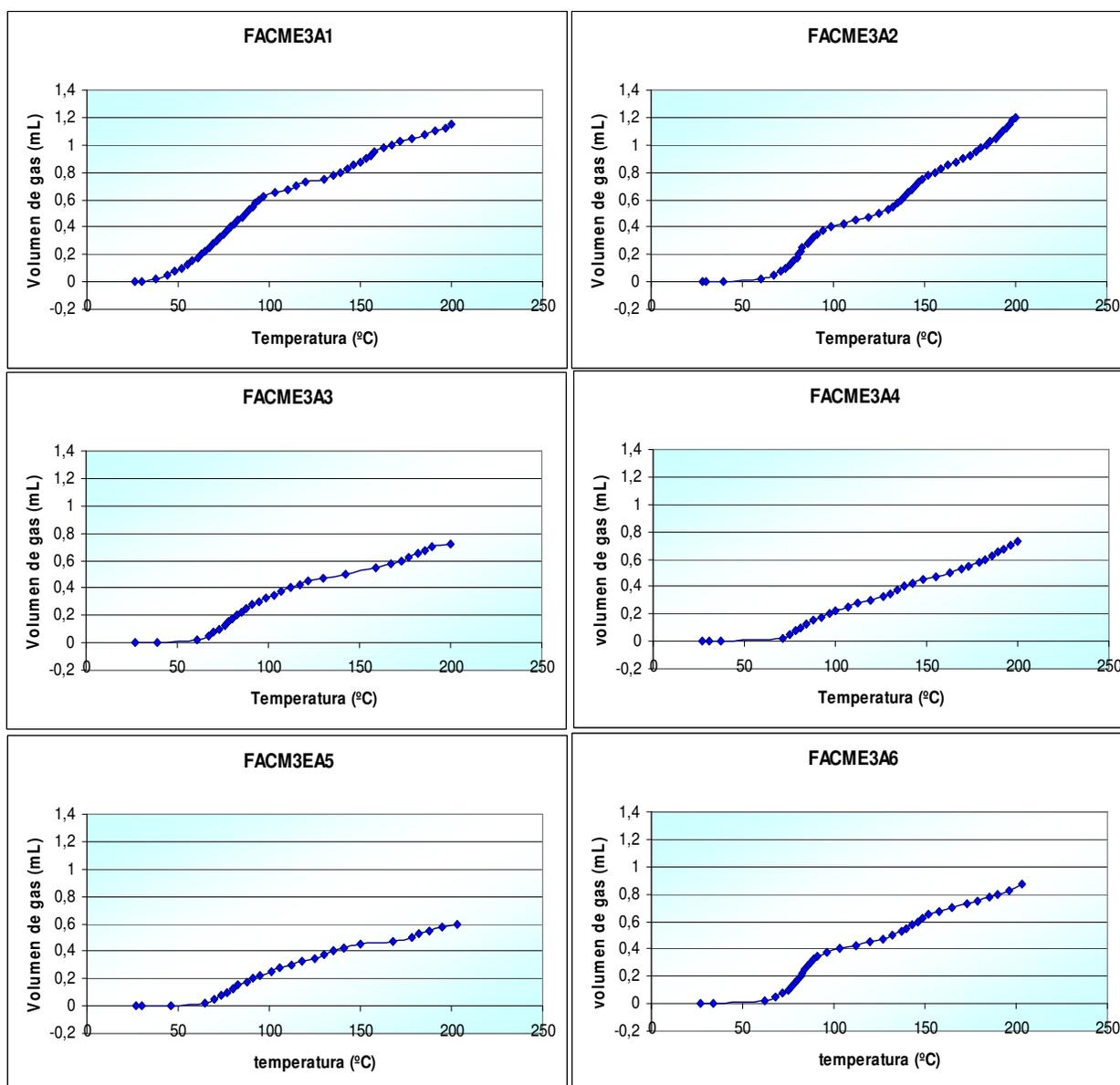


Figura 18. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción A (250-1000 μ m). Cada una de las gráficas representa las diferentes réplicas de la fracción.

En el caso de la fracción B (149-250 μ m), el promedio de volumen máximo desorbido es de 2,054mL/g, el cual no difiere mucho del valor obtenido para la primera fracción (250-1000 μ m); sin embargo, la variabilidad de los resultados de esta fracción es la menor dentro de las fracciones estudiadas. Posiblemente a medida que disminuye el tamaño de grano éste se va haciendo más homogéneo, disminuyendo drásticamente la variabilidad de los resultados (figura 19).

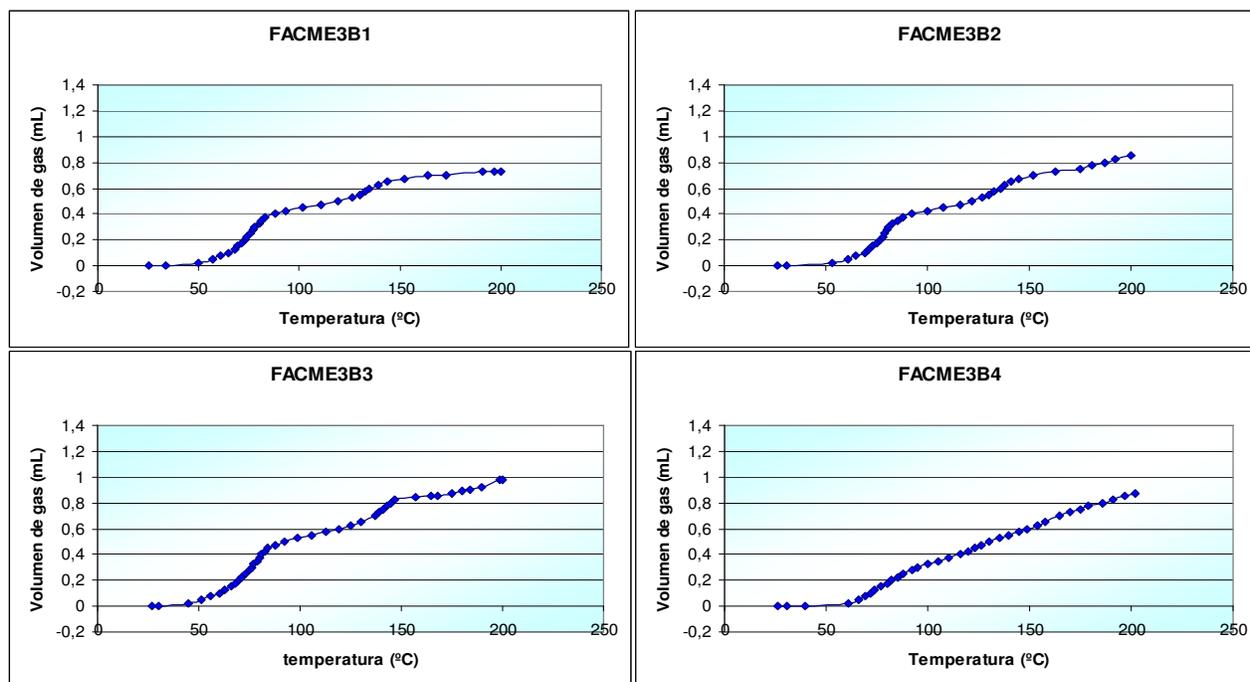


Figura 19. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción B (149-250 μ m). Cada una de las gráficas representa las diferentes réplicas de la fracción.

En promedio la fracción C (74-149 μ m), tiene como volumen máximo de desorción 2,565mL/g, valor que supera a las fracciones descritas anteriormente. Al igual que en el caso anterior, la desviación de los valores es más pequeña que para el caso de la fracción más gruesa (250-1000 μ m). Nuevamente, en esta fracción el tamaño de grano disminuye, por lo que el grano es más homogéneo pero, además de esta característica, el tamaño de grano es el adecuado para que pueda darse el proceso de desorción más homogéneamente que en el caso de la fracción más gruesa. La combinación de estas dos características puede ser la causa para que esta sea la fracción en la que se registre el mayor volumen de gas desorbido (figura 20).

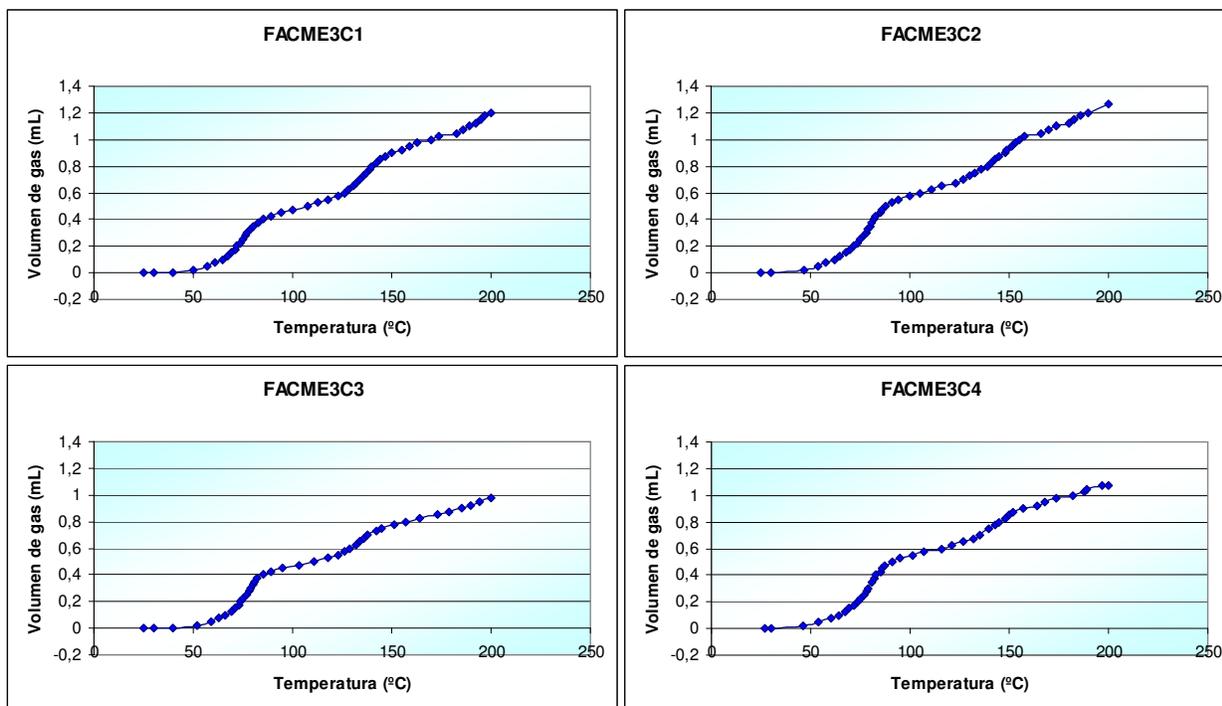


Figura 20. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción C (74-149 μ m). Cada una de las gráficas representa las diferentes réplicas de la fracción.

Por ultimo, la fracción más fina (<74 μ m), es la que presenta como promedio un valor máximo de gas desorbido de 1,932mL/g. En este caso la variabilidad de las medidas vuelve a aumentar, aun siendo ésta la fracción más fina y en teoría más homogénea y con mayor disponibilidad de los microporos al proceso de desorción. Sin embargo, esta fracción no se encuentra acotada como en los casos anteriores, representando el amplio espectro de tamaños de granos mayores a 200 mallas (figura 21). Por otro lado, a pesar de que para todas las fracciones los valores de gas desorbido son similares, esta fracción presenta los menores volúmenes registrados, lo puede ser consecuencia de que es la muestra que, en el proceso de trituración, se destruyan mayor cantidad de macro y microporos, dando como resultado una mayor desorción de gas de la muestra previo al análisis.

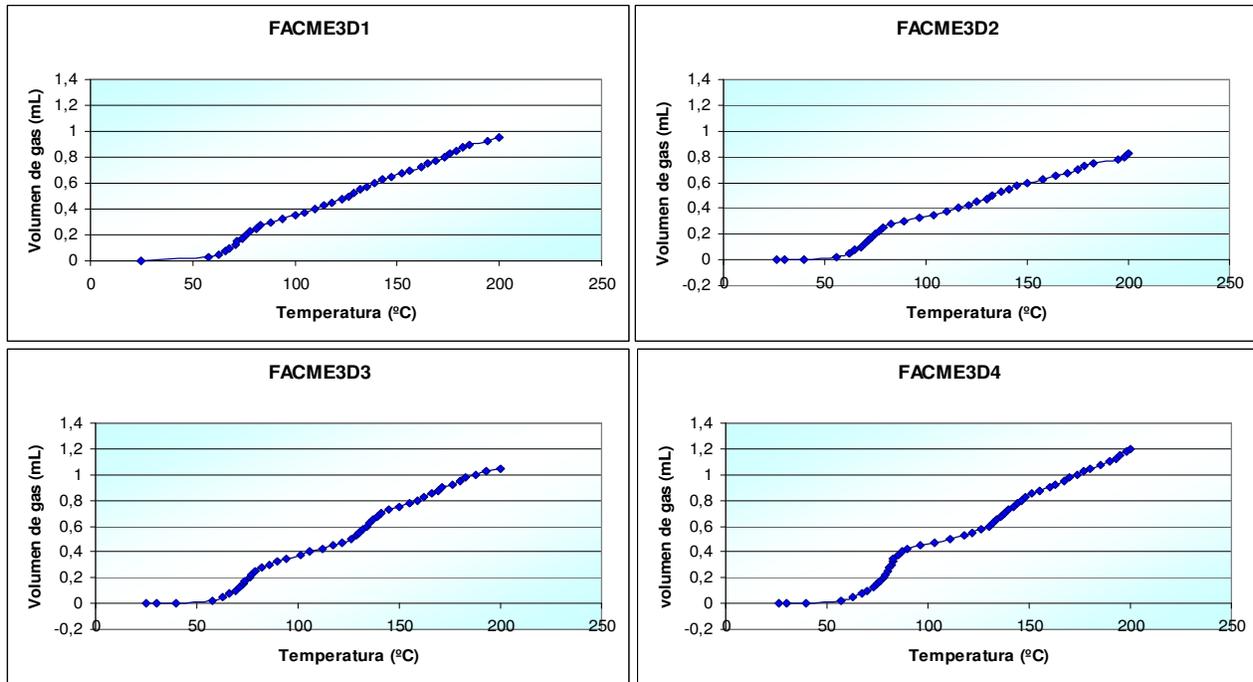


Figura 21. Volumen de gas medido en función de la temperatura para la fracción D (< 74µm). Cada una de las gráficas representa las diferentes réplicas de la fracción.

Estimación de reservas gasíferas asociada a los mantos de carbón de Falcón

Tocco y Canónico (2002), desarrollaron una ecuación sencilla para poder estimar los recursos gasíferos asociado a los mantos de carbón, extrapolando los valores medidos de gas desorbido, a la cuenca completa.

$$G_i = Ah[C_{gi}pc] \quad (1)$$

En donde A es el área de la cuenca, h es el espesor de los mantos, pc la densidad del carbón y C_{gi} el contenido de gas adsorbido en el carbón

Cambiando el orden de las variables en la ecuación 1, y multiplicando las primeras tres de la izquierda a la derecha se obtiene la ecuación 2:

$$G_i = RcC_{gi} \quad (2)$$

Donde R_c es la reserva total de carbón en peso, por tanto el volumen total de gas de la cuenca es igual al producto de la reserva total de carbón por el contenido de gas sorbido en la muestra de carbón.

El valor promedio de los volúmenes de gas registrado (C_{gi}), para cada fracción es de 2,565mL/g. Si las reservas de carbón para esta cuenca son de $1,56 \times 10^{11}$ Kg (Tocco y Canónico, 2002), al aplicar la fórmula, se obtiene como resultado un total de $1,4 \times 10^{10}$ pies³ o 0,014 TFC (trillones de pies cúbicos), de gas presente en la cuenca, haciendo a este trabajo el primero que reporta una estimación de las reservas gasíferas asociadas a mantos de carbón para ésta cuenca.

Sin embargo, la ecuación utilizada tiene sus limitaciones. Al efectuar un análisis más detallado se puede apreciar que C_{gi} corresponde al volumen de gas presente en los microporos y mesoporos pero, el gas dentro del yacimiento puede estar presente en diferentes formas aparte de la antes nombrada:

- Como gas sorbido mediante atracciones moleculares, y que es retenido en la superficie de las partículas, microporos y fracturas del carbón.
- Como gas disuelto en agua.
- Como gas sorbido en la estructura molecular del carbón.
- Como gas libre dentro de los microporos y fracturas (retenido debido a la presión en el yacimiento e impermeabilidad del carbón).

Para el caso de las desorciones el movimiento del gas a través del carbón se encuentra determinado por tres mecanismos: a) flujo libre, el cual ocurre en sistemas de poros suficientemente grandes y responde a los gradientes de presión presentes, b) difusión de gas a través de la estructura de microporos hacia los poros más grandes en respuesta al gradiente de concentración y c) gas desorbido de las superficies internas (Crosdale et al., 1998).

Por otro lado, en los análisis de desorción convencionales de tipo directo, es decir, en los que se mide el volumen de gas desorbido de una muestra (generalmente de núcleos o trozos de carbón tomados de los taladros de perforación), lo que se mide es el contenido de gas actual en las muestras de carbón (Yee et al., 1993). Dentro de los

métodos directos el gas emitido por las muestras de carbón es dividido en tres categorías: gas perdido, gas desorbido y gas residual. El gas perdido es el gas emitido de la muestra desde el momento de la toma de muestra hasta que se coloca en contenedores sellados. Esta fracción de gas no puede ser determinada y por lo general se estima. Desde el momento que la muestra es sellada el gas liberado es medido, obteniéndose valor del gas desorbido. Una vez que el proceso de desorción termina, la muestra es triturada finamente obteniéndose el gas residual. En este sentido es necesario aclarar que la muestra fue triturada a mano para tratar de conservar en lo más posible el volumen micro y mesoporoso, y por tanto el volumen medido es igual a parte del gas desorbido y gas residual.

Los diferentes tipos de gases presentados anteriormente van a estar determinados por los diferentes mecanismos por medio de los cuales se lleva a cabo la desorción. Para el caso de la determinación de gas realizada en este estudio podemos ver que no son muestras tomadas de núcleos o taladros de perforación, sino más bien tomadas de cortes en los mantos de carbón aflorantes en la zona, lo que estaría produciendo un valor de gas perdido alto e indeterminable, y por otro lado el gas residual en la muestra no fue determinado. Todo esto conlleva a pensar que el valor de $1,4 \times 10^{10}$ pies³ representa un valor que se encuentra por debajo del volumen de gas que realmente puede estar presente en la cuenca. A pesar de ello las reservas gasíferas calculadas son económicamente atractivas (a pesar que son carbones de madurez intermedia), si se piensa en su explotación. Los resultados promisorios en cuanto al contenido de gas de estos mantos de carbón colocan a la cuenca en un peldaño más importante dentro de los diferentes yacimientos carboníferos del país.

Los resultados presentados por Berbesi (2008), y los obtenidos en este estudio, presentan algunas diferencias. Los volúmenes reportados por unidad de masa para los carbones de Guasare son menores que los obtenidos para los carbones de Falcón, a pesar que los carbones de la cuenca de Guasare son de mayor rango en cuanto a madurez que los de Falcón (Escobar et al.,1993; Canónico et al.,2002). Esto puede tener dos posibles explicaciones. La primera tiene que ver con el estado de la muestra. En el caso del trabajo citado (Berbesi, 2008), las muestras utilizadas fueron colectadas casi tres años antes de realizar el estudio, sin tomar en cuenta medidas de preservación

alguna para el contenido de gas en la muestra. En este estudio las muestras fueron colectadas en fechas cercanas al momento de utilización y con un modo de recolección especial (descrito en el procedimiento experimental), que permitió disminuir el error asociado al muestreo. La segunda tiene que ver con el tipo de carbón, lo que a su vez está relacionado con las diferentes composiciones macerales que estos presenten, ya que como ya se han estudiado (Berbesi, 2008; Chalmers y Bustin., 2007), la composición maceral determina en gran medida la capacidad de generación de gas por parte de los carbones.

Por supuesto, la factibilidad de la explotación de este recurso en la cuenca de Falcón, va a depender de otros factores descritos por diferentes autores (Scott, 2002, por ejemplo), como lo son, sistema depositacional, distribución de las capas de carbón, situación tectónica, rango del carbón, contenido de gas, permeabilidad y factores hidrodinámicos. Sin embargo los resultados aquí presentados incluso colocan a estos carbones como blanco exploratorio para la búsqueda de gas natural, incluso más importante que la Cuenca de Guasare, contrariamente a lo indicado en trabajos previos (Canónico et al., 2003; Berbesi, 2008).

Pruebas de desorción hasta 300 °C

Debido a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico se decidieron realizar las mismas pruebas de desorción anteriormente descritas, pero hasta una temperatura de 300 °C para evaluar el comportamiento de la muestra y del sistema a estas nuevas condiciones. Como fue mencionado anteriormente, en el análisis termogravimétrico, el gas liberado por la muestra hasta los 300 °C se interpretó como una posible mezcla de gas sorbido y gas termogénico. Los resultados obtenidos en estos ensayos son mostrados en la figura 22.

En estos ensayos puede verse que a la tasa de calentamiento de estas pruebas (8 °C/min), hasta una temperatura de 200 °C hay desorción de gas por parte de la muestra. A partir de esta temperatura la liberación de gas se hace casi imperceptible, lo que es evidenciado por un cambio importante de pendiente en la tasa de desorción.

Esto implica que hasta los 200°C efectivamente el gas que se está evaluando es gas sorbido y no gas termogénico.

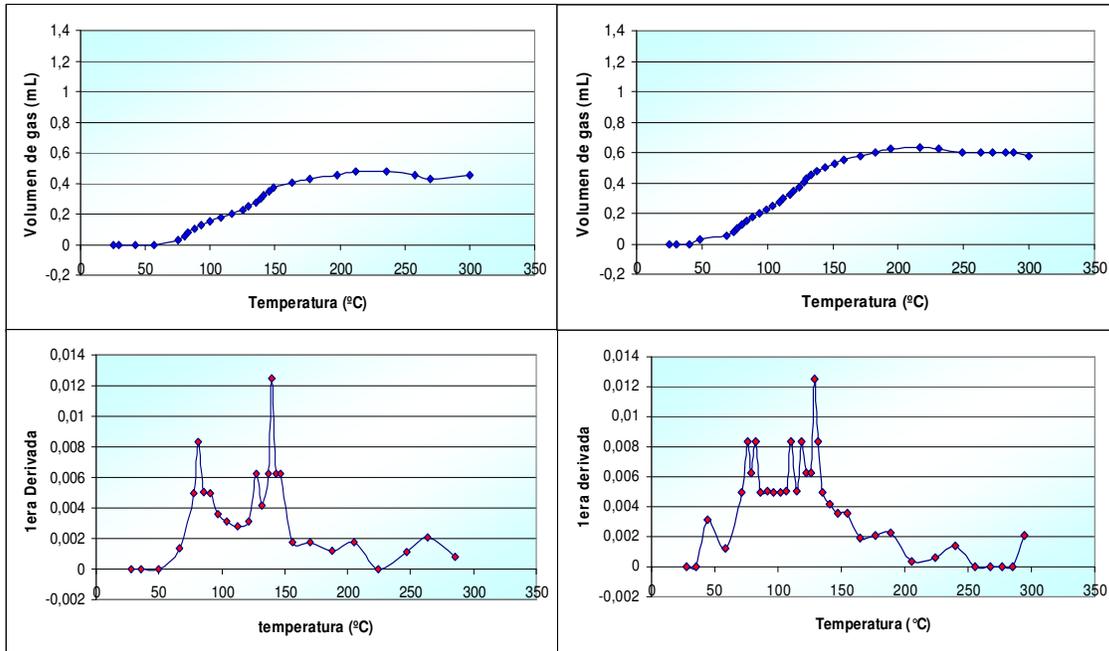


Figura 22. Pruebas de desorción corridas hasta los 300°C y primera derivada de cada uno de los ensayos

Otro aspecto que interesa destacar de las experiencias realizadas se muestra en la figura 22, específicamente los gráficos correspondientes a la primera derivada. El carbón muestra dos máximos de liberación de gases: el primero es pequeño y tiene lugar alrededor de los 75°C; y el segundo mucho más importante presenta un máximo entre 135-140°C. Ambos pulsos de liberación es condicionado específicamente a las tasas de calentamiento empleadas.

Los resultados sugieren que ambos pulsos son ocasionados por gases alojados de distinta forma: posiblemente el primer pulso está asociado a gases en macro y meso poros, mientras que el segundo pulso esté vinculado a microporos. No se descarta sin embargo otras posibilidades: por ejemplo, que se trate de gases composicionalmente diferentes. Este resultado es muy interesante pero escapa del alcance del presente trabajo. No obstante requiere ser abordado con detenimiento.

Determinación de la capacidad de adsorción de diferentes hidrocarburos

En estas determinaciones se realizaron las adsorciones de diferentes de compuestos orgánicos cuyos resultados se muestran en la tabla 6. Los primeros compuestos en ser estudiados son de tipo n-alcános, cuyos resultados se muestran en la figura 23. En esta primera comparación podemos ver un aumento en el volumen adsorbido del compuesto con el aumento del tamaño de la cadena.

Dentro de la estructura microporosa se espera que mientras más pequeña sea la molécula pueda entrar con mayor facilidad. Por otro lado, Martín (1990), indica que mientras la estructura de las moléculas sea muy parecida el volumen que se adsorbe será muy similar, mientras el tamaño del poro lo permita. Sin embargo no es la tendencia que presentan estos resultados.

Tabla 6. Resultados obtenidos para los ensayos de adsorción de diferentes hidrocarburos.

Estructura	Compuesto	Volumen adsorbido (mL/g) ($\pm 0,099$ mL/g)
	Hexano	1,374
	Octano	1,600
	Decano	1,899
	2,2,4-trimetilpentano	2,049
	Ciclohexano	1,773
	Decalina	1,424
	Benceno	2,050

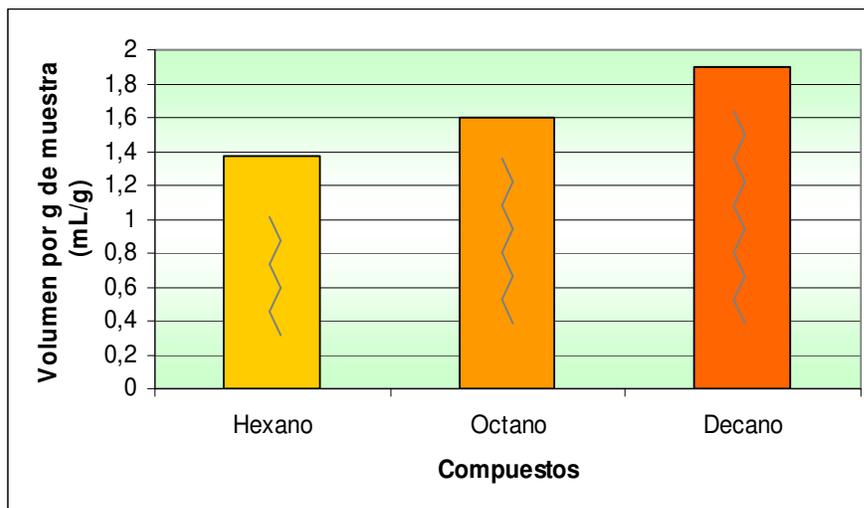


Figura 23. Comparación del volumen de adsorbido de n-alcenos de diferentes longitud de cadena.

La tendencia resultante de los ensayos realizados en este trabajo, en donde a medida que aumenta el peso molecular de estos compuestos aumenta la cantidad adsorbida puede ser el resultado de diferentes factores que se describirán a continuación.

Dentro de estos sistemas las fuerzas de enlaces imperantes son de tipo van der Valls, cuya fuerza aumenta con el incremento del peso molecular de las moléculas presentes en la interacción, haciendo que las moléculas de n-alcenos de mayor peso molecular se adsorban a mayores tasas en comparación a moléculas de menor peso molecular. Otra de las posibles explicaciones a este comportamiento tiene que ver con que, a medida que aumenta la longitud de las cadenas de este tipo de moléculas también aumenta la cantidad de puntos activos que interaccionen con los puntos activos dentro de las paredes de los microporos.

Posiblemente, la naturaleza del procedimiento experimental para estos ensayos hace que los resultados dependan de una característica muy importante como lo es el punto de ebullición de estos compuestos. En pruebas de pre-adsorción de nonano, el carbón luego de estar saturado de este compuesto a nivel de microporos, es sometido a adsorción de N_2 , a diferentes estados de desorción de nonano. Las diferentes isothermas generadas dan como conclusión que existe una liberación de nonano constante en los

microporos (Gregg y Langford, 1968). Si las muestras de los ensayos de los distintos n- alcanos son tratadas bajo las mismas condiciones, es decir, dejando evaporar los compuestos de la superficie de los granos y mesoporos, durante 12 horas aproximadamente, evidentemente la tasa de evaporación para cada uno de estos compuestos será diferente, obteniéndose que para el caso del decano es menor que para el octano y a su vez menor para el hexano. Es por ello que en cada caso el volumen del compuesto es reflejo de la capacidad de adsorción pero también de la tasa de evaporación de éstos compuestos durante los ensayos.

Lo anteriormente explicado fue comprobado al repetir la experiencia con decano pero dejando evaporar la muestra el doble del tiempo estipulado (24 horas). Los resultados son mostrados en la figura 24. Se puede notar que la experiencia en la que se dejó evaporar la muestra durante mayor tiempo el volumen registrado es menor que la muestra evaporada durante 12 horas. Esto hace pensar que si las muestras son dejadas evaporar en un tiempo de acuerdo a su tasa de evaporación posiblemente los volumen obtenidos para los tres compuestos serían similares. Sin embargo, este efecto no supera en escala a la tendencia a la que antes se hizo mención, haciendo para este caso las interacciones químicas mucho más importantes.

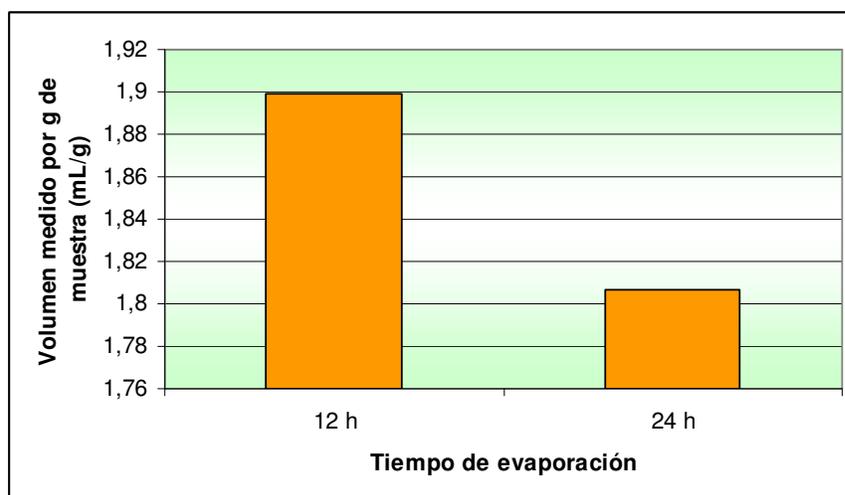


Figura 24. Dependencia del volumen medido con la tasa de evaporación del compuesto.

Los resultados de la adsorción de compuestos como 2,2,4-trimetilpentano, ciclohexano y decalina se muestran en la figura 25. En este caso los factores importantes y comparables son las diferentes estructuras moleculares de estos compuestos. En estos resultados puede verse que a medida que aumenta la complejidad estructural de la molécula disminuye su capacidad de adsorción. En este sentido muchos son los autores que describen la dependencia estructural con la forma del poro, y la interacción de cada molécula en particular con las paredes y puntos activos dentro de los poros (Koresh, 1980, en Martín, 1990).

Si hacemos la comparación entre la estructura lineal y la ramificada presentadas en la figura 26, podemos ver que la estructura ramificada (trimetilpentano), de adsorbe más que la estructura lineal (octano). El comportamiento de este sistema posiblemente permita una mayor interacción de los grupos metilos de la estructura ramificada, en la superficie de los poros, que la disposición lineal del octano, que posiblemente abarque mayor superficie.

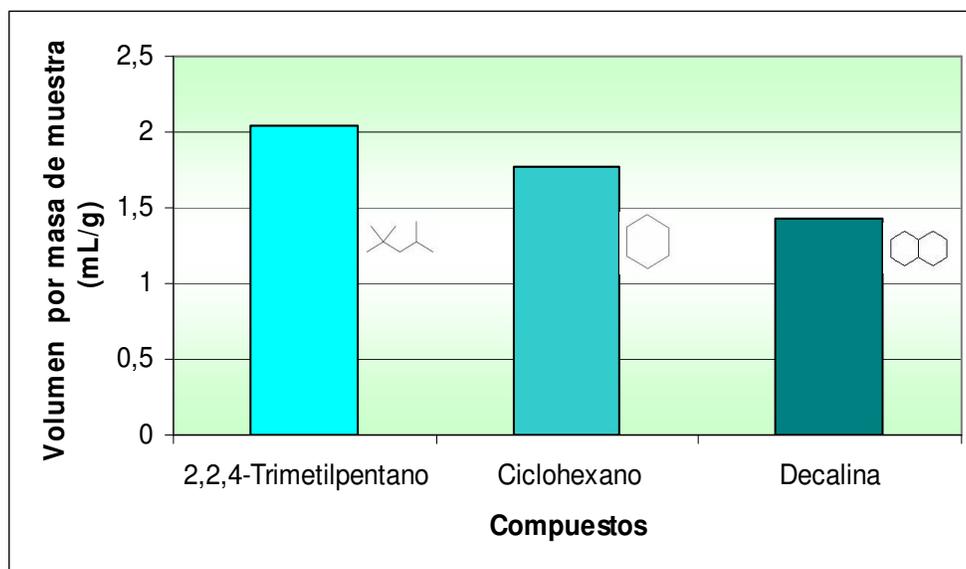


Figura 25. Comparación de volumen adsorbido de alcanos y cicloalcanos en función de su estructura y tamaño molecular.

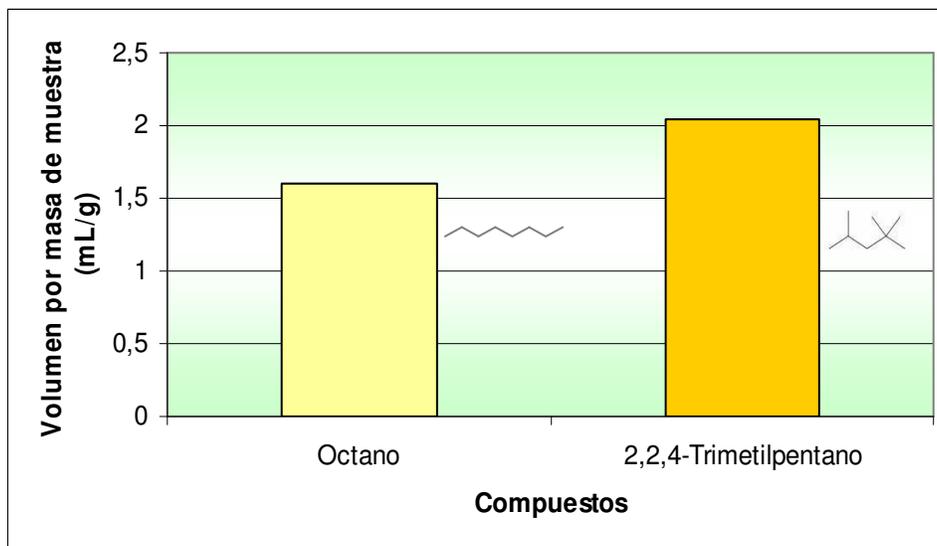


Figura 26. Comparación del volumen adsorbido de alcanos lineales y ramificados.

Otro de los compuestos estudiados fue el benceno. Si comparamos la adsorción de este compuesto junto con el ciclohexano, cuyas estructuras y tamaños moleculares son similares, podemos ver que el benceno se adsorbe en mucha mayor extensión que el ciclohexano (figura 27). Existen diferencias en estas moléculas que dan respuesta a este comportamiento. La molécula de ciclohexano tiene diferentes configuraciones espaciales (silla o bote), lo que implica un mayor volumen y mayor condicionamiento para su entrada en los poros, mientras que la molécula de benceno es plana debido a la configuración de los carbonos (sp^2). Por otro lado las nubes π generadas, características del benceno, le dan mayor interacción con las paredes de los poros y mayor fuerza a los enlaces de tipo van der Vals que se generan. En sistemas de poros la polaridad de una molécula puede llevar a resultados que incluso varíen con la secuencia y la exclusión por tamaños. Algunos trabajos han demostrado que la adsorción de moléculas con polaridad presentan un máximo de potencial mientras menor es la distancia del adsorbato en los poros debido al potencial dipolo-dipolo que existe en el caso de adsorbatos polares, que no existe en los no polares (Everett, 1976, en Martín, 1990).

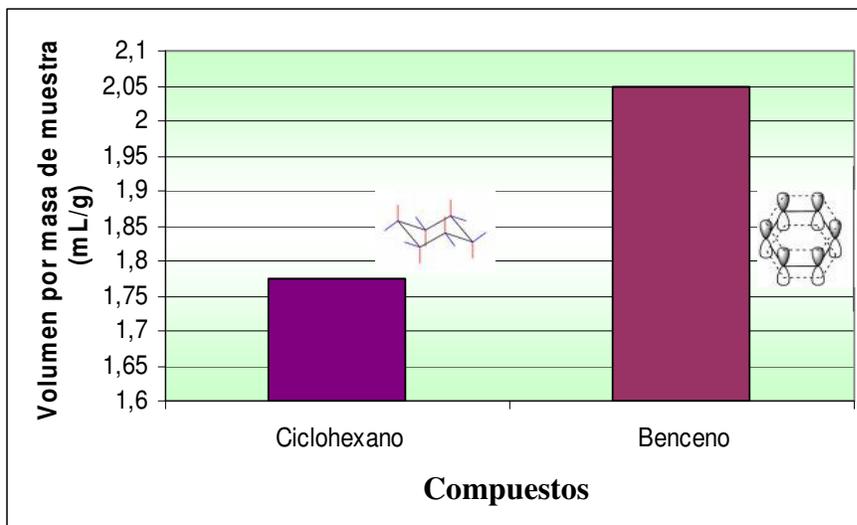


Figura 27. Comparación del volumen adsorbido entre ciclohexano y benceno en función de su estructura molecular.

Determinación de la capacidad de adsorción de gas

Para estas experiencias no se obtuvieron resultados concretos para ninguno de los montajes realizados. En primer lugar, para el caso del montaje 1 (figura 13), las deficiencias del método sugieren que este dispositivo es muy sensible a las fugas, no pudiéndose obtener la estabilización del sistema y del manómetro del mismo. Por otro lado las presiones a las que permite trabajar este dispositivo son muy pequeñas para que ocurra el proceso de adsorción. En el caso del segundo montaje (figura 14), las fugas fueron bien controladas en comparación al primer montaje, e incluso las presiones a las que se sometió este sistema fueron un poco más elevadas que en el caso anterior. Sin embargo, debido a que en este caso se registraba la disminución de la presión, el manómetro posiblemente no era tan sensible para dar lectura a las presiones producto de la adsorción de gas por parte de la muestra de carbón. Por otro lado, la fragilidad del material de vidrio impidió el aumento de las presiones considerablemente.

Es posible que para que ocurra y se inicie el proceso de adsorción de gas en la estructura porosa del carbón se necesiten presiones más elevadas que las usadas en

estos montajes. Estudios de adsorción de metano y otros gases en carbones están basados en presiones de hasta 100bar para poder realizar las isotermas correspondientes, usan equipos de materiales resistentes, con cámaras completamente selladas para la muestra (Busch, 2003; Yu, 2008).

Conclusiones

La granulometría de la muestra de carbón no tiene una influencia importante en los volúmenes de gas medidos por desorción de las mismas, mediante el uso del dispositivo empleado en este estudio.

Dentro de las diferentes fracciones de tamaño de grano existen diferencias entre la variabilidad de los resultados, que dependen de la uniformidad de los granos y de la cantidad de poros con accesibilidad al proceso de desorción. La fracción C (74-149 μm), es la que registró el mayor volumen de gas desorbido, posiblemente porque en esta fracción el tamaño de grano es el adecuado para que pueda darse el proceso de desorción más homogéneamente que en el caso de las fracciones de tamaño de grano con las que fue comparada.

El volumen de gas sorbido por unidad de masa asociado a los carbones de la Formación Cerro pelado es de 2,565 cm^3/g , valor obtenido mediante la mediante la desorción de gas ocluido en la matriz micro y mesoporosa.

Las reservas de gas estimadas para los carbones de la Formación Cerro Pelado se encuentran alrededor de 1,4x10¹⁰ pies³ o 0,014 TFC (trillones de pies cúbicos), valor que se hace económicamente atractivo para su exploración.

Hasta los 200°C y a una tasa de calentamiento de 8°C/min, las pruebas de desorción indican que el gas evaluado es gas sorbido en la superficie meso y microporosa y no gas termogénico.

La capacidad de adsorción de hidrocarburos de tipo n-alcanos (hexano, octano, decano), por parte de la muestra de carbón, son similares si se toma en cuenta la tasa

de evaporación de cada uno de estos compuestos. Posiblemente al no haber diferencias estructurales y el tamaño de los microporos es suficientemente grande, y el volumen de moléculas que entran al sistema son muy similares.

Al adsorber diferentes moléculas con estructuras moleculares diferentes (trimetilpentano, ciclohexano, decalina), se puede observar que la entrada de estas moléculas se encuentra condicionada con la forma y disposición de los microporos. Así, en lineales generales los compuestos cíclicos, más voluminosos, se adsorben menos que los lineales y los ramificados.

Compuestos con una mayor polaridad, aunque presenten estructuras moleculares de difícil acceso a los microporos, su mayor interacción con los puntos activos dentro de los poros y el aumento en el potencial de la adsorción, da como resultado un mayor volumen de moléculas adsorbidas dentro del sistema.

Las pruebas de desorción y adsorción demuestran el gran volumen poroso que presentan estos carbones, por lo que posiblemente la cantidad de gas que éstos presenten en el yacimiento sea mucho mayor que el resultado obtenido, teniendo en cuenta que en el método empleado en esta investigación sólo se hace medición de parte del gas sorbido y gas residual presente en el sistema de poros.

Las pruebas de adsorción de gases en muestras de carbón no resultaron eficientes a las bajas presiones utilizadas y con el material empleado. Para que se inicie el proceso de adsorción de los gases, son necesarias presiones mucho más elevadas que las utilizadas en los diferentes montajes.

Recomendaciones

Como consecuencia del poco desarrollo de la investigación de esta área a nivel nacional, son muchos los trabajos futuros que podrán dar lugar a un mejor entendimiento de los procesos que gobiernan estos sistemas. Es por ello que a continuación se desarrollan un conjunto de recomendaciones.

- Realizar pruebas de desorción de gas de las diferentes fracciones macerales parecido al realizado por Berbesi (2008), a fin de obtener una mejor información acerca de la influencia de los grupos macerales presentes en estos carbones sobre la cantidad de gases generados y retenidos en el espacio microporoso.
- Correlacionar los datos de adsorción con estudios petrográficos, para determinar el efecto de la composición maceral con la capacidad de adsorción de moléculas, así como también con la geomorfología de los poros que éstos grupos le confiere.
- Realizar las experiencias de adsorción de diferentes moléculas gaseosas a fin de afianzar el conocimiento previo y poder generar isotermas de adsorción de los diferentes compuestos para de esta manera poder estimar el volumen máximo capaz de ser adsorbido por muestras de carbón.
- Para poder realizar experiencias de adsorción de compuestos gaseosos es importante generar un montaje con materiales efectivamente resistentes a presiones elevadas, y en el que se mantengan controladas las posibles fugas dentro del sistema. Todo esto con el fin de aumentar las presiones y se inicie de manera efectiva los procesos de adsorción de gas.
- Seguir el estudio y evaluación de gas sorbido en muestra de carbón de otras cuencas carboníferas del país tales como: Las Adjuntas, Santo Domingo y Naricual, con el fin de ampliar la estimación de reservas gasíferas basada en datos experimentales, datos que pueden emprender nuevas expectativas con este importante recurso en el país.
- Estudiar a detalle los dos pulsos de generación de gases detectados en el presente trabajo.

Bibliografía

Bayne, C. y Rubin, I. (1986). Practical Experimental Optimization Methods for Chemists. VCH Publishers, INC. 205 pp.

Boesi, T., y Goddard, D., 1988. A new geology model related to the distribution of hydrocarbon source rocks in the Falcon Basin, Northwestern Venezuela

Busch, A., Gensterblum, Y. y Krooss, B., 2003. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: pure components and mixtures. International Journal of Coal Geology 55, 205-224

Busch, A., Krooss, B., Gensterblum, Y., Van, F., Pagnier, H., 2003. High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour. Journal of Geochemical exploration 78-79, 671-674.

Canónico, U., 2002. Evaluación de la capacidad de generación de gas de carbones del occidente de Venezuela. Trabajo especial de grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 88 p.

Canónico, U., Henríquez, H., Ceccarelli, C., Lemus, J. y Tocco, R., 2003. Metodología para evaluar la capacidad de generación de gas natural a partir de carbones. Revista de la Sociedad Venezolana de Química 26, 24-29

Canónico, U y Tocco, R., 2002. Gas natural asociado a mantos de carbón: oportunidad energética para Venezuela. Revista de la Sociedad Venezolana de Química 25(4), 3-13

Chalmers, G. y Bustin, R., 2007. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption. International Journal of Coal Geology 69, 288-304

Clayton, J., 1998. Geochemistry of coalbed gas. A review. International Journal of Coal Geology 35, 159-173

Crosdale, P. 2002. Controls on methane sorption capacity of Indian coals. AAPG Bulletin, 86 (2): 201-212

- Crosdale, P. Beamish, B. Valix, M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, 35, 147-158
- Crosdale, P., Moore, T. y Mares, T. E., 2008. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology* 76, 166-174.
- Day, S. Sakurovs, R. Weir, S. 2008. Supercritical gas sorption on moist coals. *International Journal of Coal Geology*, 74, 203-214
- Diamond, W., Schatzel, S., 1998. Measuring the gas content of coal: A review. *International Journal of Coal Geology* 35, 311-331.
- Escobar, M. y Martínez, M., 1993. Los depósitos de carbón en Venezuela. *INTERCIENCIA* 18(5), 224-229
- Escobar, M., Alciaturi, C. y Martínez, M., 1997. Investigaciones sobre el carbón mineral en Venezuela: calidad, uso y proyección futura. *INTERCIENCIA* 22(1), 10-23
- Escobar, M., Alciaturi, C. y Martínez, M., 2000. Metano en mantos de carbón mineral (coalbed methane). Nueva fuente de gas en Venezuela. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química* 23(1), 19-23
- Estéves, I y Martínez, M. 1997. El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 20 (2): 3-6
- Ettinger, I. Eremin, I. Zimakov, B. y Yanovskaya, M. 1966. Natural factors influencing coal sorption properties I. Petrography and the sorption properties of coal. *Fuel*, 45, 267-275
- Fitzgerald, J. Pan, Z. Sudibandrio, M. Robinson, R. K.A.M. Gasem, Jr. Reeves, S. 2005. Adsorption of methane, nitrógeno, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal. *Fuel*, 84, 2351-2363
- Gerra, E., 2002. Quimioestratigrafía de la Formación Cerro Pelado (sección inferior, Mioceno) Cuenca de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de química. Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. 162pp.

- Glass, A. y Larsen J., 1994. Coal surface properties. Specific and nonspecific interactions of polar molecules and surface tensions for hydrocarbons at the surface of Illinois N° 6 coal. *Energy and Fuels* 8, 629-636
- Glastone, S. y Lewis, D., 1962. *Elementos Química Física*. Segunda edición. Editorial Médico Quirúrgica.
- González de Juana, C., Piccard, X. y Pimentel, N., 1980. *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Tomo II. Ediciones Foninves. 1001p.
- Gregg, S. y Langford, F., 1968. Evaluation of microporosity, with special reference to a carbon black. *Transactions of the Faraday Society*. 5-8, 1394-1400
- Hildenbrand, A., Kroos, B. M., Busch, A. y Gaschnitz., 2005. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history- a case study from the campine Basin, NE Belgium. *International Journal Coal Geology* 66, 179-203
- Jerz, J. K., Rimstidt, J. D., 1999. A novel reactor to determine the rate of pyrite oxidation in air in Ninth Annual V. M. Goldschmidt Conference: 139
- Killops, S y Killops, V., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman Scientific & Technical. Essex, UK and John Wiley & Sons. New York. 265 p.
- Kim, A., 1977. Estimating methane content of bituminous coalbeds from adsorption data. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines. Report of investigation 8425.
- Kopp, O., Bennett, M y Clark, C., 2000. Volatiles lost during coalification. *International Journal of Coal Geology* 44, 69-84
- Kotarba, M. y Rice, D., 2001. Composition and origin of coalbed gases in the lower Silesian basin, southwest Poland. *Applied Geochemistry* 16, 895-210
- Martin, J., 1990. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Spagrafic. España. 391 p.
- Marzec, A. 1986. Macromolecular and molecular model of coal structure. *Fuel Processing Technology* 14, 39-46.
- Papp, A. R., Ayers, W. B., Murray, D.K. y Shatuuck, P., 1998. *Atlas of coal geology*. Colorado: AAPG

Qing-Ling, Z., 2008. Absorption mechanism of different coal ranks under variable temperature and pressure conditions. *Journal of China University of Mining and Technology* 18 (3), 395 – 400

Quintero B., Karla C., 2005. Geoquímica orgánica de los carbones del yacimiento Paso Diablo (Formación Marcelina Paleoceno) estado Zulia Venezuela. Trabajo especial de grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 91p.

Rupert, W., Ehrlich, R., 1998. Permeability of coals and characteristics of desorption test: Implications for coalbed methane production. *International Journal of Coal Geology* 35, 333-347.

Sakurovs, R., Day, S., Weir, S. y Duffy, G., 2008. Temperature dependence of sorption of gases by coals and charcoals. *International Journal of Coal Geology* 73, 250-258

Schopf, J. 1956. A definition of coal. *Economic geology*, 51 (6):521-527

Shi, J. Durucan, S. Sinca, I. 2002. Key parameters controlling coalbed methane cavity well performance. *International Journal of Coal Geology*, 49, 19-31

Tissot, B. F. y Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and occurrence*. Second edition. Springer-verlag, New York. 699p.

Ward, C.R. 1984. *Coal geology and coal technology*. Blackwell Scientific Publications. Melbourne, Oxford, London, Edinburgh, Boston. 345 p.

Yao, Y., Liu, D., Tang, D., Tang, S. y Huang, W., 2008. Fractal characterization of absorption-pores of coals from North China: a investigation on CH₄ absorption capacity of coals. *International Journal of Coal Geology* 73, 27-42

Yee, D., Seidle, J. y Hanson, W., 1993. Gas sorption on coal measurement of gas content. *AAPG Studies in Geology*. UK. 203-218

Yu, H., Zhou, L., Guo, W., Cheng, J. y Hu, Q., 2008. Predictions of the adsorption equilibrium of methane/carbon dioxide binary gas on coal using Langmuir and ideal adsorbed solution theory under feed gas conditions. *International Journal of Coal Geology* 73, 115-12

Apéndices

Apéndice 1

Formulas para el cálculo de los análisis inmediatos del carbón

Humedad (D-3173):

$$\%H = [(P_o - P_f) / P_o] \times 100$$

Ec. 2

Genizas (D-3174):

$$\%Ceniza = P_{o(blh)} - [(P_{o(blh)} - P_f) / P_o \times 100]$$

Ec. 3

Material volátil (D-3175):

$$\%MV = [(P_o - P_f) / P_o \times 100] - \%H$$

Ec.4

Carbono fijo:

$$CF = 100 - \%H - \%Cenizas - \%MV$$

Ec.5

%H = humedad

P_o = peso inicial

P_f = peso final después de alcanzar peso constante

P_{o(blh)} = peso inicial en base libre de humedad

%MV = materia volátil

CF = carbono fijo

Apéndice 2

Análisis inmediatos de la muestra FACME2

Tabla 7. Resultados para los análisis inmediatos de la muestra FACME2 y cálculo de errores asociados.

Parámetro	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desv. Estándar (%)
Humedad	4,5	3,6	----	4,0	0,64
Contenido de volátiles	48,4	51,3	48,8	49,5	1,57
Contenido de cenizas	2,6	2	1,8	2,1	0,42
Carbono fijo	44,5	43,1	45,3	44,3	1,11

Apéndice 3

Evaluación del error en las determinaciones del volumen de gas desorbido asociado al método de análisis

Tabla 8. Evaluación del error asociado al método en las medidas de gas desorbido dejando vacíos las celdas de la muestra y el sólido de referencia.

Temperatura (°C)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Volumen (mL)
25	0,000	115	-0,066
30	0,000	124	-0,066
36	0,000	128	-0,066
50	-0,008	131	-0,066
55	-0,008	135	-0,066
62	-0,008	140	-0,066
65	-0,016	146	-0,066
68	-0,016	152	-0,066
72	-0,025	169	-0,066
76	-0,025	175	-0,058
82	-0,033	180	-0,058
87	-0,033	185	-0,050
90	-0,041	190	-0,041
96	-0,050	195	-0,041
106	-0,058	200	-0,033

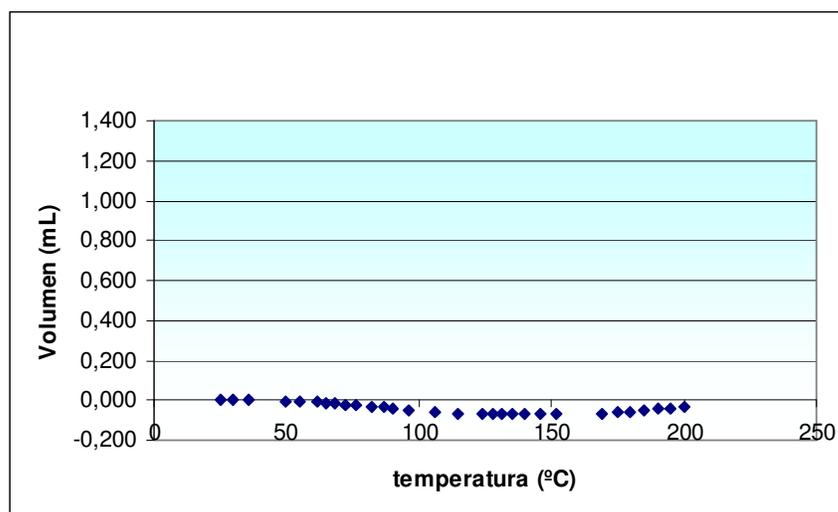


Figura 28. Evaluación del error asociado al método de análisis dejando vacíos las celdas de la muestra y el sólido de referencia

Apéndice 4

Resultados obtenidos para cada una de las fracciones desorbidas y los errores asociados

Tabla 9. Resultados obtenidos para la evaluación de gas sorbido por las diferentes fracciones y el error asociado a cada una de las mediciones.

Fracción	Volumen máximo registrado ($\pm 0,008\text{mL}$)	Volumen de gas desorbido - %H ($\pm 0,008\text{mL}$)	Masa de la muestra ($\pm 0,0001\text{g}$)	Vol/masa (mL/g)	$\Delta(\text{Vol/masa})$	Promedio (mL/g)	Desviación estándar (mL/g)
A (250-1000 μm)	1,150	1,104	0,4002	2,759	0,0200	2,105	0,592
	1,200	1,152	0,4003	2,878	0,0200		
	0,716	0,687	0,4001	1,718	0,0200		
	0,725	0,696	0,4003	1,739	0,0200		
	0,600	0,576	0,4001	1,440	0,0200		
	0,875	0,840	0,4004	2,098	0,0200		
B (149-250 μm)	0,725	0,696	0,4000	1,740	0,0200	2,054	0,246
	0,850	0,816	0,4003	2,038	0,0200		
	0,975	0,936	0,4002	2,339	0,0200		
	0,875	0,840	0,4002	2,099	0,0200		
C (74-149 μm)	1,200	1,152	0,4999	2,304	0,0160	2,565	0,338
	1,266	1,215	0,4001	3,038	0,0200		
	0,975	0,936	0,4001	2,339	0,0200		
	1,075	1,032	0,4000	2,580	0,0200		
D ($<74 \mu\text{m}$)	0,950	0,912	0,5002	1,823	0,0005	1,931	0,304
	0,825	0,792	0,5001	1,584	0,0005		
	1,050	1,008	0,5001	2,016	0,0005		
	1,200	1,152	0,5002	2,303	0,0006		

Apéndice 5

Volúmenes de hidrocarburos adsorbidos por la muestra FACME3 y errores asociados a la medición

Tabla 10. Resultados obtenidos para los ensayos de adsorción de los diferentes hidrocarburos.

Compuesto	Volumen máximo registrado (±0,008mL)	Masa de la muestra (±0,0001g)	Vol/masa (mL/g) (±0,016mL/g)	Promedio (mL/g) (±0,099mL/g)
Hexano	0,775	0,5006	1,548	1,374
	0,600	0,5001	1,200	
Octano	0,875	0,4999	1,750	1,600
	0,725	0,5002	1,449	
Decano	0,900	0,5001	1,800	1,899
	1,000	0,5003	1,999	
2,2,4-trimetilpentano	1,125	0,5002	2,249	2,049
	0,925	0,5004	1,849	
Ciclohexano	0,850	0,5004	1,699	1,773
	0,925	0,5006	1,848	
Decalina	0,675	0,5007	1,348	1,424
	0,750	0,5001	1,500	
Benceno	0,975	0,4999	1,950	2,050
	1,075	0,5001	2,150	

Apéndice 6

Gráficas de desorción de los diferentes hidrocarburos previamente adsorbidos.

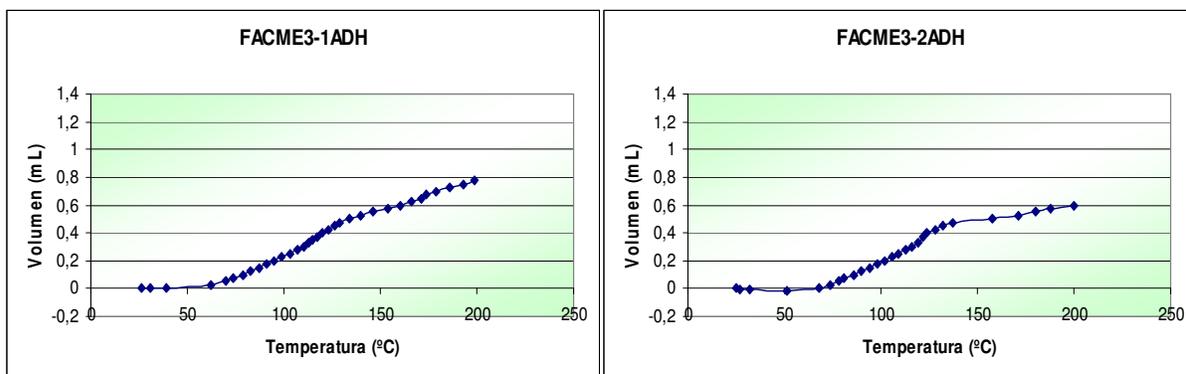


Figura 29. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con n-hexano. Cada una de las gráficas representa una réplica

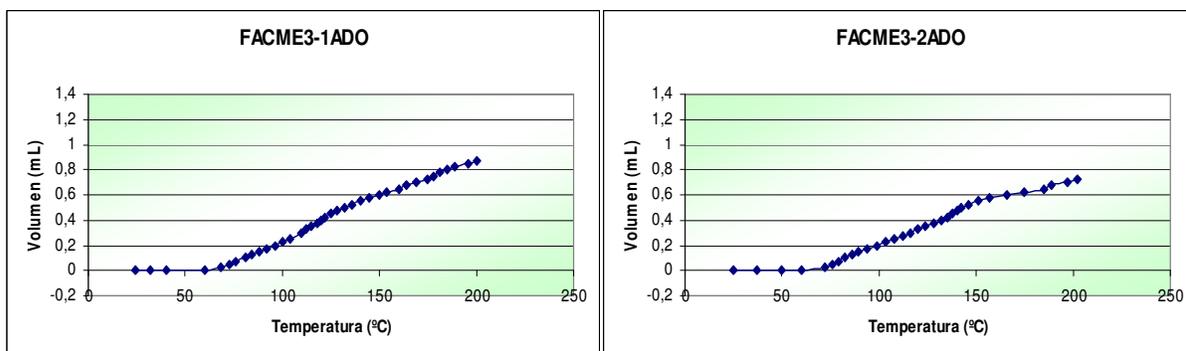


Figura 30. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con n-octano. Cada una de las gráficas representa una réplica

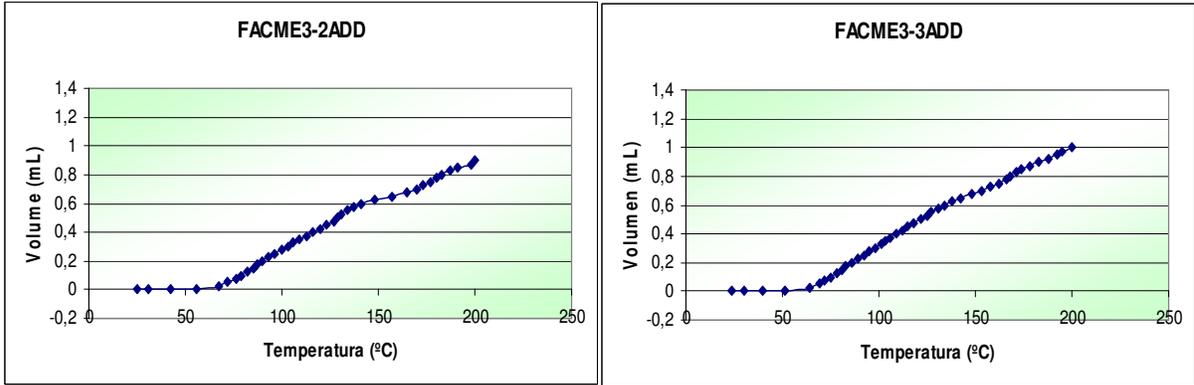


Figura 31. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con n-decano. Cada una de las gráficas representa una réplica

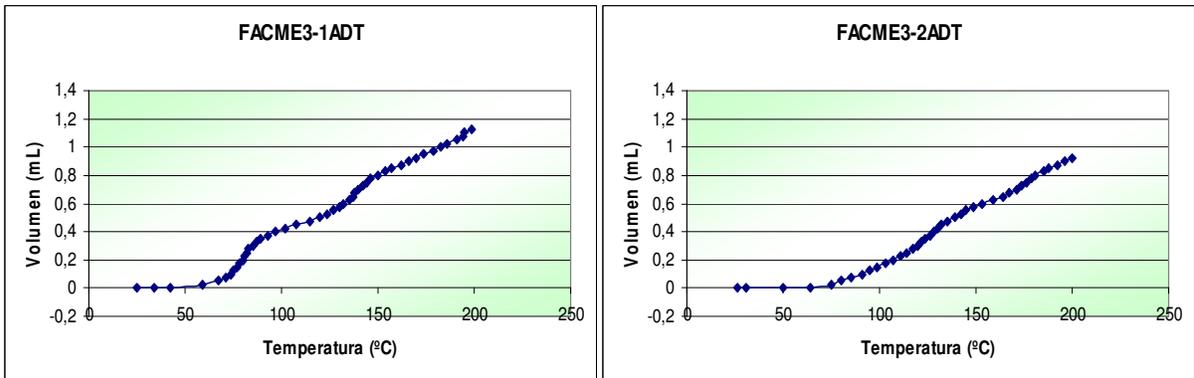


Figura 32. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con 2,2,4-trimetilpentano. Cada una de las gráficas representa una réplica

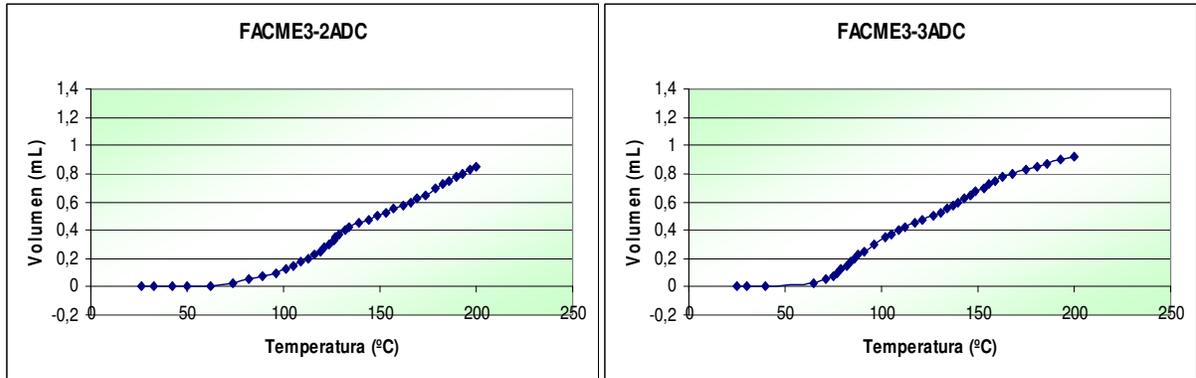


Figura 33. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con ciclohexano. Cada una de las gráficas representa una réplica

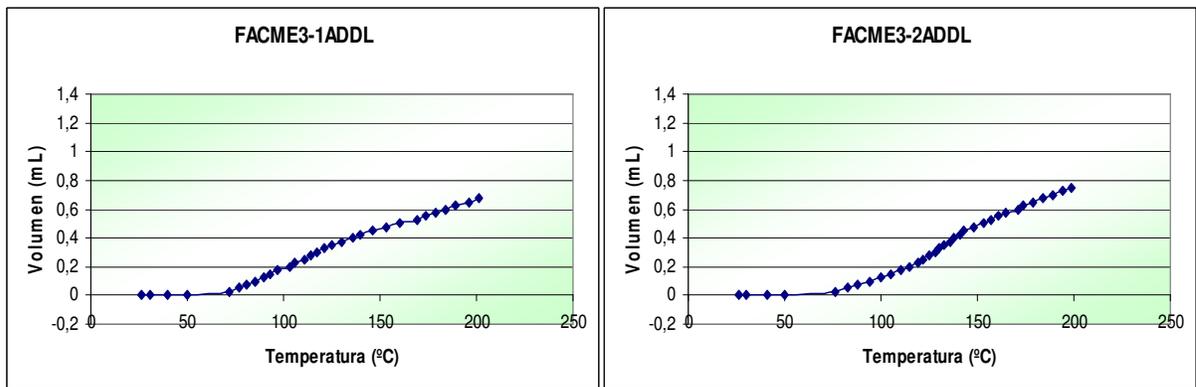


Figura 34. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con decalina. Cada una de las gráficas representa una réplica

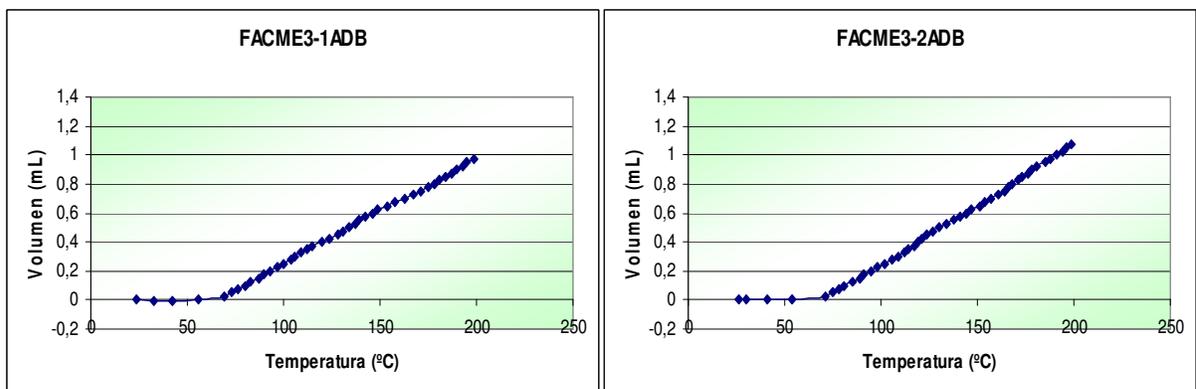


Figura 35. Volumen de gas medido en función de la temperatura para las muestras adsorbidas previamente con benceno. Cada una de las gráficas representa una réplica

Apéndice 7

Evaluación de la reproducibilidad para los ensayos de desorción con adsorción previa de diferentes hidrocarburos

Tabla 11. Resultados obtenidos para los ensayos de evaluación de reproducibilidad de los ensayos de adsorción.

Réplica	Masa muestra ($\pm 0,0001\text{g}$)	Volumen máximo registrado ($\pm 0,008\text{mL}$)	Volumen/ masa (mL/g)	Desviación Estándar (mL/g)
1	0,3003	1,383	4,605	0,099
2	0,3001	1,325	4,415	
3	0,3000	1,367	4,557	

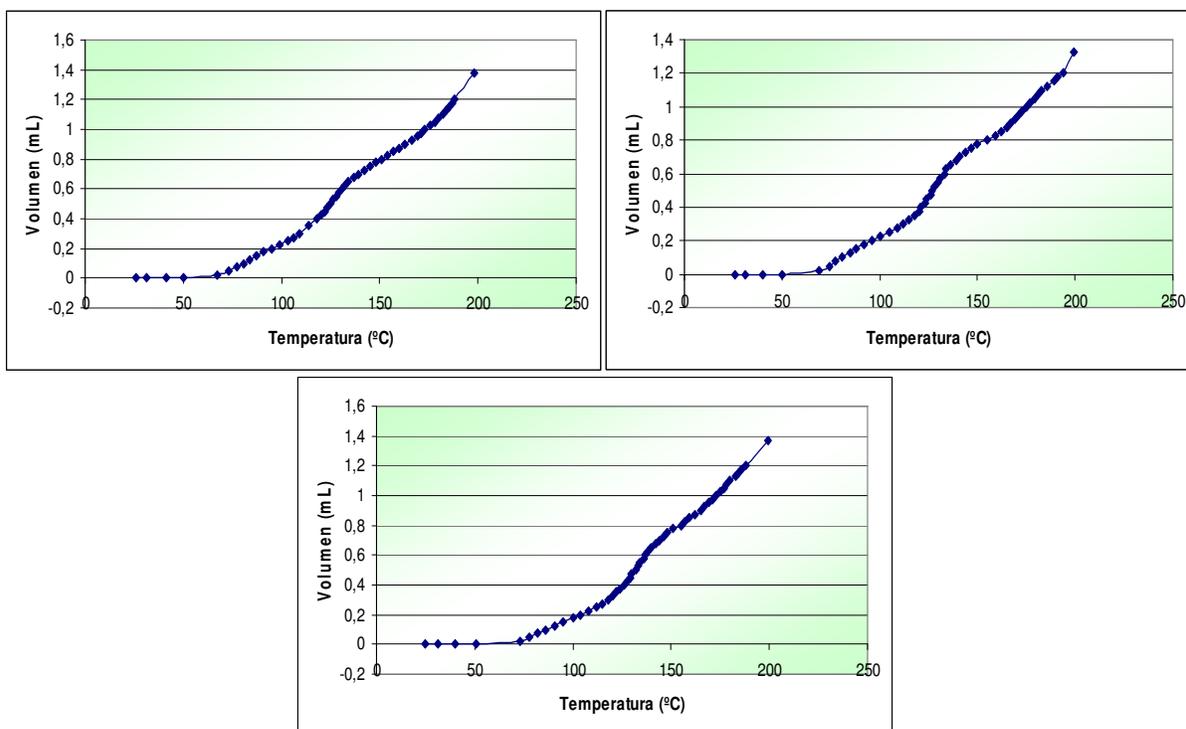


Figura 36. Evaluación de la reproducibilidad del método para los ensayos de adsorción.

Apéndice 8

Figuras de algunos de los montajes y equipos utilizados



Figura 37. Mufla Sybron modelo Thermolyne 10500



Figura 38. Estufa marca Menmert modelo 771020



Figura 39. Dispositivo para la evaluación de gas sorbido