



# Molecular Simulation Study of Methane Adsorption Within Calcite Mineral in Shale Gas

Saeed Babaei <sup>1\*</sup>, Mehdi Ostadhassan <sup>2,3,4</sup>, Seyed Ali Moallemi <sup>5</sup>, Mehrab Rashidi <sup>6</sup>, Hasan Ghasemzadeh <sup>1</sup> and Ali Kadkhodaie <sup>7</sup>

1. Civil Engineering Faculty, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

2. State Key Laboratory of Continental Shale Hydrocarbon Accumulation and Efficient Development, Ministry of Education, Northeast Petroleum University, China

3. Institute of Geosciences, Marine and Land Geomechanics and Geotectonics, Christian-Albrechts-Universität, Germany

4. Department of Geology, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

5. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

6. Exploration Directorate, National Iranian Oil Company (NIOC), Tehran, Iran

7. Earth Sciences Department, Faculty of Natural Science, University of Tabriz, Iran

s.babaei@email.kntu.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4762.3136

Received: March/13/2022

Accepted: May/18/2022

## Introduction

Unlike conventional reservoirs, there are three types of gas stored in shale reservoirs: free gas, adsorbed gas on the surfaces of solid materials, and dissolved gas within kerogen. [1,2]. However, 20 to 85% of the fluid in shale reservoirs can be adsorbed in nanopores [3]. Therefore, understanding the adsorption mechanisms for estimating the gas-in-place (GIP) and more accurate exploration decisions is crucial. To date, few studies have investigated adsorption mechanisms in Iranian shale gas reservoirs where calcite is an abundant mineral [4]. Therefore, understanding the adsorption mechanism in calcite is important for estimating the GIP of Iranian shale gas reservoirs. Unfortunately, the lack of accessibility to proper laboratory instrumentation to measure adsorption at high pressures can be overcome through molecular simulation studies, particularly in nanopores [5]. Moreover, molecular simulation can directly measure the excess and absolute adsorption isotherms [1,2], making it suitable for studying methane adsorption in calcite. In this study, adsorption was calculated in slit-like pores with 4 nm in size, temperatures of 30 and 90 °C, and a pressure range of 0-50 MPa.

## Materials and Methods

Methane adsorption into calcite was studied using the

LAMMPS software [6] with hybrid grand canonical Monte Carlo/molecular dynamics (GCMC/MD) simulations [1,2]. A Monte Carlo cycle was employed every 1000 time steps in the NVT ensemble, including 500 insertions/deletions and 500 translation moves. To reduce the computational cost, calcite was considered rigid. TraPPE-UA [7] and Xiao et al. [8] force fields were selected for methane and calcite, respectively. The cut-off radius is 1.4 nm, and periodic boundary conditions are used in the x- and y-directions. The total simulation time was considered 10 ns, where the first 5 ns was considered for system equilibration and the last 5 ns to generate data. Finally, the performance of the Langmuir adsorption model [9] in estimating the absolute adsorption isotherm was investigated.

## Results and discussion

This study obtained the methane density profiles, adsorbed densities, excess adsorption, and absolute adsorption isotherms using GCMC/MD simulations. The methane density profile showed that in a pore size of 4 nm, there was both adsorbed and free fluid, and two adsorbed layers were formed on each side of the wall. Also, the adsorbed density obtained from the GCMC/MD simulations shows this parameter is a function of pressure and temperature, while as the temperature and pressure increase, the adsorbed density decreases

and increases, respectively.

### Conclusions

Molecular simulations can be used as an efficient tool to study adsorption within the nanopores of shale gas reservoirs, especially for GIP estimations. This study investigated methane adsorption in calcite with a pore size of 4 nm using GCMC/MD simulations. From this study, the following results are obtained.

According to the methane density profile, two layers of adsorbed gas were formed on each side of the wall. This was contrary to the assumption in the Langmuir model, which only allows for single-layer adsorption to exist in the adsorbent. In addition, using the Langmuir model to estimate the absolute adsorption isotherm can lead to underestimation, and the difference increases with increasing pressure. Additionally, temperature and pressure positively and negatively affected the adsorption amount, respectively. Collectively, this study suggests using molecular simulation to convert the excess to absolute adsorption isotherms.

### References

1. Ghasemzadeh H, Babaei S, Tesson S, Azamat J, Ostadhassan M (2021) From excess to absolute adsorption isotherm: The effect of the adsorbed density, *Chemical Engineering Journal*, 425: 131495.
2. Rani S, Padmanabhan E, Prusty B K (2019) Review of gas adsorption in shales for enhanced methane recovery and CO<sub>2</sub> storage, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175: 634–643.
3. John B Curtis (2002) Fractured shale-gas systems, *AAPG Bulletin*, 86: 1921–1938.
4. Vafaie A, Habibnia B, Moallemi S A (2015) Experimental investigation of the pore structure characteristics of the Garau gas shale formation in the Lurestan Basin, Iran, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27: 432–442.
5. Alavi S (2020) *Molecular Simulations: Fundamentals and Practice*, Wiley.
6. Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, Bolintineanu D S, Brown W M, Crozier P S, in 't Veld P J, Kohlmeyer A, Moore S G, Nguyen T D, Shan R, Stevens M J, Tranchida J, Trott C, Plimpton S J (2022) LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, 271: 108171.
7. Martin M G, Siepmann J I (1998) Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-Alkanes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 14: 2569–2577.
8. Xiao S, Edwards S A, Gräter F (2011) A new transferable forcefield for simulating the mechanics of CaCO<sub>3</sub> crystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:20067–20075.
9. Langmuir I (2002) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361–1403.

# مطالعه جذب سطحی متان درون منافذ کانی کلسیت در مخازن شیل گازی با روش شبیه‌سازی مولکولی

سعید بابائی<sup>۱\*</sup>، مهدی استادحسن<sup>۲،۳،۴</sup>، سید علی معلمی<sup>۵</sup>، مهرباب رشیدی<sup>۶</sup>، حسن قاسم‌زاده<sup>۱</sup> و علی کدخدائی<sup>۷</sup>

۱- گروه ژئوتکنیک، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- موسسه نفت و گاز غیرمتعارف، دانشگاه نفت شمال شرقی، داکینگ، چین

۳- موسسه علوم زمین، دانشگاه کیل، کیل، آلمان

۴- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۵- پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۶- مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

۷- گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۰۲

## چکیده

محاسبه صحیح میزان جذب سطحی مطلق سیال متان درون نانومنافذ مخازن شیل گازی به‌منظور تخمین حجم گاز درجا یکی از کلیدی‌ترین پارامترها است. در مطالعات آزمایشگاهی تنها هم‌دمای جذب سطحی اضافی به‌صورت مستقیم قابل اندازه‌گیری است و برای محاسبه هم‌دمای جذب سطحی مطلق، نیاز به معلوم بودن پارامتر چگالی جذب شده می‌باشد. بدین منظور در اکثر مطالعات با استفاده از مقداری ثابت برای این پارامتر و با به کار بردن مدل جذب لانگمویر، هم‌دمای جذب سطحی مطلق محاسبه می‌شود. در پژوهش حاضر با استفاده از روش شبیه‌سازی مولکولی به مطالعه دقیق‌تر نحوه محاسبه چگالی جذب شده در کانی کلسیت پرداخت شده است. بدین منظور سیال متان درون کانی کلسیت با اندازه منفذ ۴ nm در دماهای ۳۰ °C و ۹۰ °C و فشار تا ۵۰ MPa شبیه‌سازی و به بررسی اثرات دما و فشار در مقدار جذب سطحی و چگالی جذب شده پرداخت شده است. این مطالعه نشان داد که مقدار جذب سطحی، با افزایش فشار و دما، به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. همچنین نتایج حاکی از آن است که استفاده از مدل جذب لانگمویر با چگالی جذب شده ثابت، برای تخمین جذب سطحی مطلق مقادیر کمتری نسبت به مقدار واقعی از خود نشان می‌دهد و با افزایش فشار، این خطا افزایش می‌یابد و استفاده از چگالی جذب شده به‌دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی به‌منظور تبدیل هم‌دمای جذب سطحی اضافی به مطلق می‌تواند نتایج قابل قبولی ارائه دهد.

کلمات کلیدی: شیل گازی، جذب سطحی، کلسیت، لانگمویر، شبیه‌سازی مولکولی

\*مسئول مکاتبات

s.babaci@email.kntu.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2022.4762.3136)

## مقدمه

مرکزی توسط مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران صورت گرفت [۸-۶].

یکی از اصلی‌ترین گام‌ها در اکتشاف و مطالعه مخازن گازی، تخمین حجم گاز درجا<sup>۵</sup> است. در مخازن شیل گازی، سیال می‌تواند به سه صورت (۱) گاز آزاد در درزها، (۲) جذب شده بر روی سطح مواد آلی و غیرآلی، (۳) به صورت حل شده در ماده آلی (کروژن<sup>۶</sup>، آسفالتین)، نفت و آب حضور داشته باشد [۹ و ۱۰]. برخلاف مخازن متعارف [۱۱ و ۱۲]، در مخازن غیرمتعارف وجود اندازه منافذ بسیار ریز و در مقیاس نانو (۵۰-۲ nm) [۱۳ و ۱۴]، باعث می‌شود که ۲۰ تا ۸۵٪ گاز موجود در مخازن گاز شیل به صورت جذب سطحی در مواد آلی و غیرآلی حضور یابد [۱۵]. پیچیدگی‌های مخازن شیل گازی، همچون اندازه منافذ در مقیاس نانو و افزایش برهم‌کنش سیال گازی با دیواره منفذ باعث ایجاد چالش‌های جدی در تخمین حجم گاز درجا می‌شود. همچنین، مخازن شیل گازی متشکل از مواد مختلف، مانند مواد آلی (کروژن)، کانی‌های رسی (مونت موریلونیت، ایلیت، کائولینیت)، کلسیت، کواترز و ... است که هر ماده سهم به‌سزایی در ظرفیت جذب گاز دارد [۱۶]. با توجه به تنوع مواد تشکیل‌دهنده شیل در یک مخزن با مخزن‌های دیگر و عدم مطالعات تفصیلی در مخازن شیل گازی ایران، مطالعه دقیق و شناخت رفتار جذب سیال در مواد غالب تشکیل‌دهنده مخزن شیل گازی برای تخمین و محاسبه اولیه ظرفیت حجم گاز درجا ضروری است. نتایج آنالیزهای پراش پرتو ایکس<sup>۷</sup> برای مخازن شیل مارسلوس<sup>۸</sup> و ایگل فورد<sup>۹</sup> به ترتیب حدود ۸۰ و ۴۰٪ کلسیت را نشان می‌دهد [۱۷].

در اکثر جوامع، مصرف سوخت‌های فسیلی همچنان زیاد است و سهم سوخت‌های فسیلی در ترکیب انرژی جهانی بسیار قابل توجه است. طبق گزارش آژانس بین‌المللی انرژی<sup>۱</sup>، قرن حاضر متعلق به عصر طلایی گاز طبیعی است و ما در حال حاضر شاهد رشد چشم‌گیر بازار گاز به‌عنوان سوخت کلیدی برای تولید انرژی، حمل و نقل و بخش صنعتی در سراسر جهان هستیم. گاز طبیعی پاک‌ترین سوخت فسیلی است. آژانس بین‌المللی انرژی پیش‌بینی می‌کند که رشد سهم گاز طبیعی در انرژی دو برابر سریع‌تر از سایر سوخت‌های فسیلی خواهد بود و تقریباً ۴۰٪ از گاز تولید شده از منابع گازهای غیرمتعارف خواهد بود [۱]. در این راستا، منابع گاز غیرمتعارف، مانند شیل گازی<sup>۲</sup>، متان موجود در لایه‌های زغالی<sup>۳</sup> و هیدرات‌های گاز طبیعی، موضوعات داغ تحقیقاتی در حوزه انرژی و سوخت هستند. رونق شیل گازی در اوایل دهه ۲۰۰۰، یک اتفاق مهم برای صنعت نفت و گاز بوده است. از آن زمان، تحقیق و توسعه شیل گازی نیز با رشد تصاعدی در مقیاس جهانی همراه شده است [۲ و ۳]. به‌عنوان مثال، مخازن متراکم گازی<sup>۴</sup> و شیل گازی بیش از ۷۵٪ از تولید گاز طبیعی در ایالات متحده را تشکیل می‌دهند و تا سال ۲۰۵۰، این گاز می‌تواند بیش از ۹۰٪ از کل تولید گاز ایالات متحده را تشکیل دهد [۴]. کشور چین در حال حاضر دومین استخراج‌کننده بزرگ شیل گازی پس از ایالات متحده است و همراه با انقلاب شیل گازی در جهان در حال پیشروی است [۵]. شرایط و ویژگی‌های زمین‌شناسی کاملاً متفاوت و منحصر به فرد شیل گازی در هر مخزن باعث می‌شود مطالعات دقیق و جامع از جنبه‌های مختلف در هر مخزن انجام گردد. در ایران نیز با توجه به اهمیت مخازن غیرمتعارف، مطالعات اولیه به‌منظور بررسی و پی‌جویی مقدماتی منابع شیل گازی در حوضه‌های رسوبی زاگرس، کپه داغ و ایران

1. International Energy Agency (IEA)
2. Shale Gas
3. Coalbed Methane
4. Tight Gas
5. Gas In Place (GIP)
6. Kerogen
7. X-ray Diffraction
8. Marcellus
9. Eagle Ford

سطحی مطلق با استفاده از قانون گیبس، نیاز به داشتن چگالی جذب شده سیال است. با توجه به محدوده قرارگیری عمق مخازن شیل (فشار و دمای مخزن)، سیال همواره در حالت فوق بحرانی قرار دارد و محاسبه چگالی جذب شده به صورت مستقیم با کارهای آزمایشگاهی در نانومناظف غیر ممکن است [۲۵]. در نتیجه در مطالعات آزمایشگاهی معمولاً از دو روش با فرضیات ساده برای محاسبه چگالی جذب شده استفاده می شود [۲۶]: (الف) استفاده از یک مقدار ثابت برابر با چگالی مایع متان ( $423 \text{ kg/m}^3$ ), (ب) مقدار چگالی جذب شده به عنوان یک پارامتر متغیر در نظر گرفته شده و با استفاده از برازش کردن رابطه ۳ با نتایج همدمای جذب سطحی اضافی محاسبه می گردد.

مطالعات آزمایشگاهی برای اندازه گیری جذب سطحی نتایج ارزشمندی ارائه می دهند، اما همان طور که اشاره شد این نتایج دارای محدودیت هایی هستند. یکی از ابزارهایی که می تواند مکمل کارهای آزمایشگاهی در زمینه مطالعه جذب سطحی مخازن شیل گازی باشد استفاده از شبیه سازی های مولکولی [۲۷] می باشد که قادر است برخی از محدودیت های مطالعات آزمایشگاهی را برطرف کند. در این روش، پدیده ها در مقیاس نانو شبیه سازی می شوند و می توان مستقیماً همدمای جذب سطحی مطلق و چگالی جذب شده را محاسبه کرد [۲۶، ۲۸ و ۲۹]. به عنوان مثال، قاسم زاده و همکاران [۲۶] به بررسی نحوه تبدیل همدمای جذب سطحی اضافی به مطلق متان درون گرافن در اندازه منافذ، دما و فشارهای مختلف پرداختند و نشان دادند، نحوه محاسبه چگالی جذب شده تأثیر به سزایی در تخمین مقدار جذب سطحی مطلق دارد. در ادامه قاسم زاده و بابائی [۳۰] و لیو و همکاران [۳۱] به ترتیب به بررسی مدل های جذب در تخمین ظرفیت جذب مطلق متان و اتان پرداختند.

همچنین، وفایی و همکاران [۷] نشان دادند بعضی از نمونه های سازند شیل گازی گرو، می تواند تا ۹۷٪ کلسیت داشته باشد. با توجه به اینکه کلسیت یکی از مؤلفه های غالب مخازن شیل گازی ایران است، شناخت دقیق ساز و کار جذب سطحی سیال در این ماده می تواند در تخمین بهتر ظرفیت حجم گاز در مخازن شیل گازی ایران و ادامه اکتشافات کمک کند. اکثر اندازه گیری های آزمایشگاهی جذب سطحی، تا فشار متوسط (تا MPa ۱۵) انجام می گیرد و اندازه گیری در فشارهای بالا نیازمند تجهیزات گران قیمت و پیشرفته است [۱۸]. در حالی که محدوده فشار مخازن شیل می تواند تا MPa ۵۰ نیز باشد [۱۹ و ۲۰]. همچنین، مطالعات آزمایشگاهی تنها می توانند جذب سطحی اضافی را به صورت مستقیم محاسبه کنند، در حالی که برای تخمین گاز درجا نیاز به دست یابی به جذب سطحی مطلق است [۱۶ و ۱۸]. در نتیجه از رابطه قانون گیبس [۲۱] (رابطه ۱) و استفاده از مدل های همدمای جذب همچون مدل لانگمویر [۲۲ و ۲۳] (رابطه ۲) اقدام به تخمین جذب سطحی مطلق می شود. جذب سطحی اضافی برابر با مقدار کل سیال درون منافذ منهای چگالی توده سیال در دما و فشار مشابه است در حالی که جذب سطحی مطلق برابر با چگالی لایه جذب شده در سطح جاذب است [۲۴].

$$n_{ex} = n_{ab} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}}\right) \quad (1)$$

$$n_{ab} = \frac{n_{max} K_0 P}{1 + K_0 P} \quad (2)$$

که در رابطه ۱،  $n_{ex}$  جذب سطحی اضافی،  $n_{ab}$  جذب سطحی مطلق،  $\rho_g$  چگالی توده گاز و  $\rho_{ad}$  چگالی جذب شده است. در رابطه ۲،  $n_{max}$  حداکثر ظرفیت جذب،  $K_0$  ثابت لانگمویر و  $P$  فشار می باشد. با جایگزین کردن رابطه ۲ در رابطه ۱، رابطه ۳ به دست می آید.

$$n_{ex} = \frac{n_{max} K_0 P}{1 + K_0 P} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}}\right) \quad (3)$$

مطابق رابطه ۳، برای محاسبه همدمای جذب

است و گرادیان دما می‌تواند تأثیر به‌سزایی در ظرفیت جذب سطحی بگذارد. راویپتی و همکاران [۳۶]، با استفاده از شبیه‌سازی GCMC<sup>۱</sup> به بررسی تأثیر تزریق کربن‌دی‌اکسید به‌منظور استخراج سیال گازی در کانی کلسیت با اندازه منفذ ۳/۹۳۷ nm پرداختند. در این مطالعه دماهای ۲۷۵، ۲۹۵، ۳۱۵ و ۳۵۰ K و فوگاسیته کربن‌دی‌اکسید تا ۱۰۷ Pa انتخاب شد. در این مطالعه برای بررسی جذب سطحی رقابتی بین سیال‌ها، فوگاسیته سیال پایه به‌عنوان مثال متان ثابت در نظر گرفته شد و سپس با افزایش فوگاسیته کربن‌دی‌اکسید به بررسی مقدار جذب سطحی پرداخته‌اند. بدین منظور جذب سطحی کربن‌دی‌اکسید، کربن‌دی‌اکسید/متان و کربن‌دی‌اکسید/متان/آب در کلسیت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد در فوگاسیته متان برابر ۵ MPa و در غیاب کربن‌دی‌اکسید، مقدار جذب سطحی متان کم است که بیانگر عدم تمایل زیاد جذب متان به کلسیت (۱۰۴) دارد. در ادامه با تزریق و افزایش مقدار کربن‌دی‌اکسید، مقدار جذب سطحی متان کاهش پیدا می‌کند که بیانگر قدرت جذب سطحی بیشتر کربن‌دی‌اکسید نسبت به متان است. همچنین، آن‌ها مشاهده کردند که در غیاب کربن‌دی‌اکسید، با توجه به مقدار کم آب در منفذ (۱۰۰ Pa = فوگاسیته آب)، ظرفیت جذب سطحی آب بیشتر از متان می‌باشد. در نتیجه تمایل جذب سطحی آب در کلسیت بیش از کربن‌دی‌اکسید و متان (آب < کربن‌دی‌اکسید < متان) است. مطالعات انجام گرفته در ادبیات فنی، نتایج ارزشمندی ارائه می‌دهند با این حال، در هیچ یک از مطالعات انجام گرفته، به بررسی محاسبه چگالی جذب شده و نحوه محاسبه هم‌دمای جذب سطحی مطلق متان در کانی کلسیت پرداخته‌اند.

نتایج نشان داد استفاده از حجم جذب شده نتایج بهتری نسبت به استفاده از مدل‌های جذب برای تخمین جذب مطلق ارائه می‌دهد. در نتیجه در این مطالعه با توجه به اهمیت مخازن شیل گازی در ایران با استفاده از روش شبیه‌سازی مولکولی به بررسی مکانیزم جذب سطحی، به‌منظور شناخت بهتر تخمین ظرفیت حجم گاز درجا پرداخته خواهد شد.

روش‌های شبیه‌سازی مولکولی به دو دسته دینامیک مولکولی<sup>۱</sup> و مونت کارلو<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند [۳۲]. تاکنون مطالعات زیادی با استفاده از روش‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو برای جذب سطحی در مخازن شیل گازی انجام شده است. همچنین با توجه به اینکه متان، حدود ۹۴٪ مؤلفه تشکیل‌دهنده گاز شیل است [۳۳]، بیشتر مطالعات انجام شده به بررسی جذب سطحی متان در سنگ‌های مختلف تمرکز داشته‌اند. با این حال، مطالعات بسیار کمی در مورد جذب سطحی متان در کانی کلسیت صورت گرفته است. به‌عنوان مثال، ژانگ و همکاران [۳۴] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و نظریه تابع چگالی<sup>۳</sup> به مطالعه جذب سطحی متان و کربن‌دی‌اکسید در سه نوع پلی‌مورف کلسیم کربنات<sup>۴</sup> (آراگونیت، واتریت و کلسیت) پرداختند. نتایج نشان داد جذب سطحی کربن‌دی‌اکسید نسبت به متان در این کانی‌ها بیشتر است. همچنین، قدرت جذب سطحی متان به‌صورت آراگونیت < واتریت < کلسیت و جذب سطحی کربن‌دی‌اکسید به‌صورت واتریت < آراگونیت < کلسیت است. اسپرا و فرانکو<sup>۵</sup> [۳۵] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و روش نمد<sup>۶</sup> به بررسی تأثیر گرادیان دما در مقدار جذب سطحی سیالات متان، پنتان و ترکیب متان/پنتان در کلسیت پرداختند. در این مطالعه، اندازه منفذ nm ۳/۵ و دما در دیواره‌های کلسیت به ترتیب ۴۲۵ و ۳۲۵ انتخاب شد تا اثر گرادیان دما ارزیابی گردد. آنها نتیجه گرفتند مقدار ظرفیت جذب سطحی، علاوه بر فشار و دما به گرادیان دما نیز وابسته

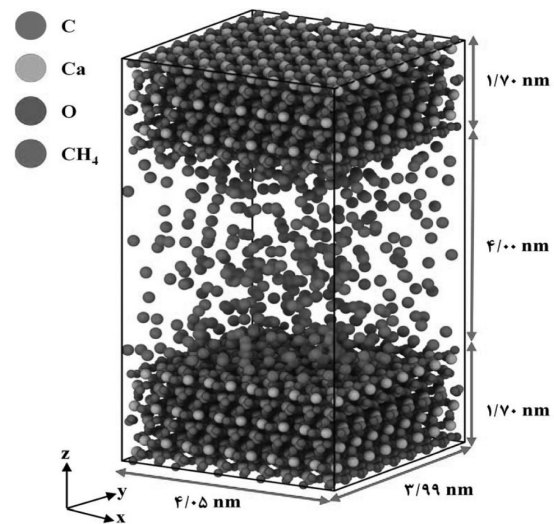
1. Molecular Dynamics (MD)
2. Monte Carlo (MC)
3. Density Function Theory (DFT)
4. CaCO<sub>3</sub> Polymorphs
5. Spera and Franco
6. Non-Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD)
7. Grand Canonical Monte Carlo

نظر شده است. شرایط مرزی متناوب<sup>۱</sup> تنها در جهت x و y در نظر گرفته شده است و در جهت z برای به حداقل رساندن اثرات غیرفیزیکی ناشی از برهم‌کنش بین تصاویر متناوب، از شرایط مرزی متناوب استفاده نشده است [۴۰ و ۴۱]. با توجه به اینکه در میدان نیروی متان، بار الکتریکی صفر است، تنها نیروهای واندروالسی در این شبیه‌سازی در نظر گرفته شده است. بدین منظور، پتانسیل لnard-جونز<sup>۲</sup> (۱۲-۶) با شعاع قطع ۱/۴ nm [۳۸] برای برهم‌کنش ذرات انتخاب شد و از برهم‌کنش‌های بین ذرات بعد از شعاع قطع صرف نظر شده است [۲۶]. همچنین، از قانون اختلاط<sup>۳</sup> لورنتز-برتولت<sup>۴</sup> [۴۲] برای برهم‌کنش اتم‌های مختلف باهم استفاده شده است. در این پژوهش از نرم‌افزار متن باز لمپس<sup>۵</sup> [۴۳] و روش شبیه‌سازی هیبردی GCMC/MD [۲۶] برای مطالعه جذب سطحی استفاده شده است. در شبیه‌سازی GCMC، پتانسیل شیمیایی، حجم و دما در طی شبیه‌سازی ثابت است [۳۲]. برای محاسبه پتانسیل شیمیایی، ابتدا چندین شبیه‌سازی در شرایط توده و بدون حضور کلسیت درون جعبه شبیه‌سازی با ابعاد ۵ nm × ۵ nm × ۵ nm و با شعاع قطع ۱/۴ nm همراه با تصحیح دنباله<sup>۶</sup> [۴۴] برای برهم‌کنش‌های لnard-جونز انجام شده است. در این شبیه‌سازی‌ها، پتانسیل شیمیایی با مقادیر مختلف به‌عنوان پارامتر ورودی لحاظ شده و سپس بعد از به تعادل رسیدن شبیه‌سازی، فشار سیستم اندازه‌گیری شده است. سپس رابطه‌ای بین پتانسیل شیمیایی و فشار نوشته شده و پتانسیل شیمیایی فشارهای مدنظر انتخاب می‌شود [۴۵]. دلیل استفاده از هیبرد دینامیک مولکولی با هنگرد<sup>۷</sup> NVT با GCMC، به‌دلیل به تعادل رسیدن سریع و کنترل بهتر دمای سیستم است [۲۶].

در نتیجه در مطالعه مذکور با شبیه‌سازی مولکولی سیال متان درون کانی کلسیت با اندازه منفذ ۴ nm، به بررسی اثر دما، نحوه محاسبه چگالی جذب شده و صحت‌سنجی مدل هم‌دمای جذب لانگمویر برای محاسبه مقدر جذب سطحی مطلق تا فشار ۵۰ MPa پرداخت خواهد شد.

### شبیه‌سازی مولکولی

در این پژوهش، از کانی کلسیت (۱۰۴)، استفاده شده است که پایدارترین سطح کانی کلسیت می‌باشد [۳۷]. ابعاد جعبه شبیه‌سازی به‌صورت سه بعدی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ ابعاد جعبه شبیه‌سازی

در این مطالعه، اندازه منفذ ۴ nm می‌باشد که این فاصله از مرکز به مرکز اتم‌های داخلی منفذ اندازه‌گیری شده است. یکی از اساسی‌ترین و مهم‌ترین بخش‌های شبیه‌سازی انتخاب میدان نیروی مناسب است. در این مطالعه برای سیال متان از میدان نیروی TraPPE-UA [۳۸] و برای کلسیت از میدان نیروی توسعه داده شده توسط ژائو و همکاران [۳۹] استفاده شده است که سازگاری خوبی این میدان‌های نیرو با همدیگر دارند [۳۵ و ۳۷]. برای کاهش هزینه محاسباتی، کلسیت به‌صورت صلب در نظر گرفته شده و از حرکت و ارتعاشات آن صرف

1. Periodic Boundary Condition
2. Lennard\_Jones
3. Mixing Rule
4. Lorent\_Berthelot
5. LAMMPS
6. Tail Correction
7. Ensemble

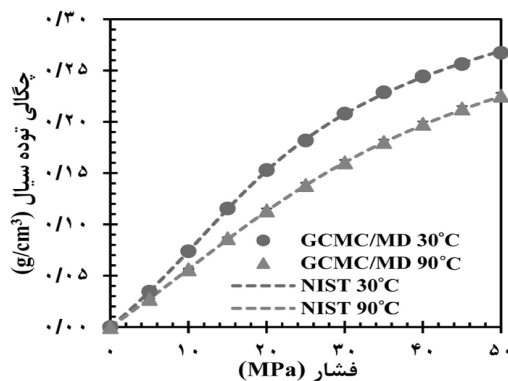
برای دو دمای ۳۰ و ۹۰ °C در فشارهای مختلف به دست آمده از شبیه‌سازی GCMC/MD رسم شده است. در هر دو دما، در هر سمت دیواره و نزدیکی کلسیت دو پیک مشاهده می‌شود که بیانگر تشکیل دو لایه جذب شده در هر سطح دیواره می‌باشد. با توجه به اینکه با دور شدن از سطح کلسیت، مقدار برهم‌کنش سیال با دیواره کاهش می‌یابد، مقدار پیک لایه دوم کمتر از لایه اول است. همچنین، عرض هر لایه تشکیل شده در شکل ۳، برابر ۰/۳۸ nm است که این مقدار برابر با قطر مولکول متان است [۲۶ و ۴۸]. به علاوه، در مرکز منفذ، مقدار چگالی سیال برابر با مقدار چگالی توده متان، در دما و فشار یکسان است که بیانگر آن است که در مرکز کلسیت، برهم‌کنش دیواره با سیال ناچیز بوده و دیواره هیچ اثری بر سیال ندارد. در نتیجه در منفذ با اندازه ۴ nm، جذب سطحی و گاز آزاد تشکیل می‌شود که مطابق یافته‌های سایر محققین برای سیال متان درون گرافن [۲۶ و ۴۸] و کانی‌های رسی [۴۹] است. همچنین با مقایسه دما ۳۰ و ۹۰ °C در شکل ۳، مشاهده می‌شود که با افزایش دما، در یک فشار یکسان مقدار چگالی کاهش می‌یابد و این امر به خاطر ماهیت جذب سطحی فیزیکی سیال است که خاصیتی گرمازا [۵۰ و ۵۱] است و باعث می‌شود جذب سیال در دماهای کمتر بیشتر باشد.

در این مطالعه به ازای هر ۱۰۰۰ گام با گام زمانی fs ۱ در هنگرد NVT، یک سیکل GCMC انجام می‌شود. هر سیکل GCMC، شامل ۵۰۰ حرکت اضافه/حذف ذرات و ۵۰۰ حرکت انتقالی است. لازم به ذکر است در این مطالعه از ترموستات نوزه-هوور<sup>۱</sup> [۴۶] برای کنترل دما استفاده شده است. زمان کل شبیه‌سازی ۱۰ ns انتخاب شده است که ۵ ns اول، برای به تعادل رسیدن سیستم و ۵ ns آخر برای محاسبه خروجی‌ها استفاده شده است. در این مطالعه، مبنای به تعادل رسیدن سیستم براساس نمودار انرژی و نوسان تعداد مولکول‌های متان با زمان می‌باشد به طوری که بعد از به تعادل رسیدن سیستم، تعداد مولکول‌های متان حول مقدار متوسطی در نوسان بوده که نشان‌دهنده تعادل خوب سیستم است [۳۲]. لازم به ذکر است در این پژوهش از الگوریتم متروپولیس<sup>۲</sup> برای شبیه‌سازی GCMC استفاده شده است. برای صحت‌سنجی روش شبیه‌سازی و میدان نیرو، نتایج هم‌دمای چگالی توده متان در دو دمای ۳۰ و ۹۰ °C با نتایج آزمایشگاهی (NIST)<sup>۳</sup> [۴۷] مقایسه شد. مطابق شکل ۲، نتایج شبیه‌سازی GCMC/MD، دقت خوبی دارد که بیانگر درستی روند مطالعه و روش انتخابی در این پژوهش است.

## نتایج و بحث

### پروفایل چگالی

در شکل ۳، پروفایل چگالی متان با اندازه منفذ ۴ nm

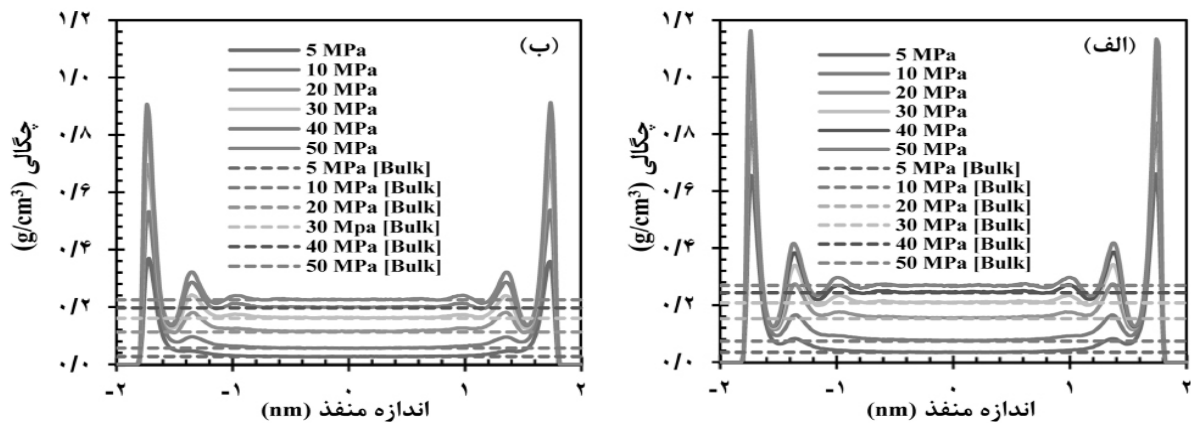


شکل ۲ مقایسه نتایج هم‌دمای چگالی توده متان به دست آمده از نتایج شبیه‌سازی مولکولی با نتایج آزمایشگاهی [۴۷]

1. Nosé-Hoover Thermostat

2. Metropolis

3. National Institute of Standards and Technology



شکل ۳ پروفایل چگالی متان در دماهای الف) ۳۰ و ب) ۹۰ °C در اندازه منفذ ۴ nm

چگالی توده سیال در فشار و دمای یکسان بیشتر و همواره کمتر از چگالی مایع متان است. مشابه چگالی جذب شده لایه اول، چگالی جذب شده لایه دوم نیز از چگالی توده سیال در تمامی فشارها بیشتر است. یکی از اصلی ترین فرضیات مدل همدمای جذب لانگمویر بیان می کند که تنها یک لایه جذب شده به صورت همگن در سطح جاذب تشکیل می شود [۲۲ و ۲۳]. درحالی که نتایج ارائه شده در اشکال ۳ و ۴، بیانگر نادرست بودن این فرض در مخازن شیل گازی است و باعث می شود استفاده از مدل لانگمویر برای محاسبه همدمای جذب متان در کلسیت از لحاظ فیزیکی منطبق بر واقعیت نباشد. همدمای جذب سطحی اضافی

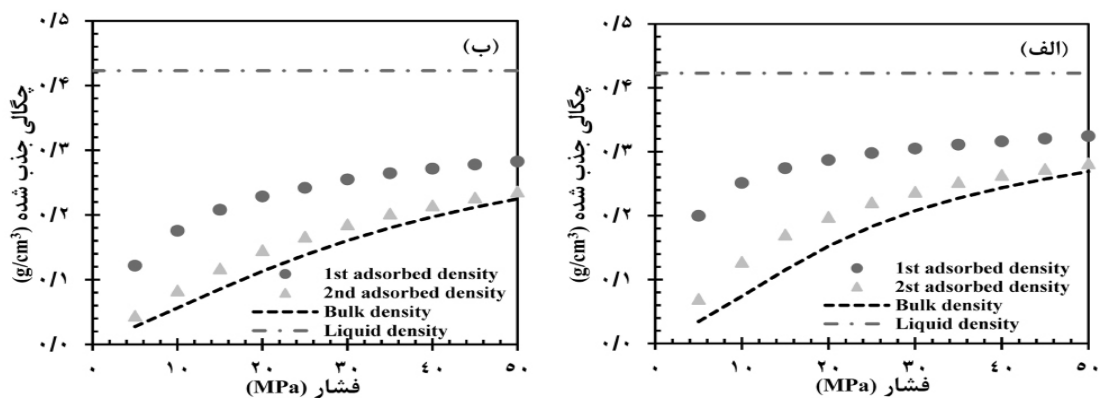
در این بخش، همدمای جذب سطحی اضافی مشابه روش حجمی در آزمایشگاه مطابق رابطه ۴ محاسبه گردیده است [۴۹].

$$n_{ex} = n_t - \rho_g V_{ac} \quad (4)$$

که  $n_t$  مقدار کل ذرات سیال درون منفذ و  $V_{ac}$  حجم قابل دسترس است. در این بخش برای محاسبه حجم قابل دسترس از مولکول متان با قطر ۰/۳۸ nm با استفاده از نرم افزار PoreBlazer v.4 [۵۲] استفاده شده است.

### چگالی جذب شده متان

همان طور که قبلاً اشاره شد، در اکثر مطالعات جذب سطحی، چگالی جذب شده متان یک مقدار ثابت در نظر گرفته می شود [۶ و ۱۸]. در شکل ۴، چگالی جذب شده متان در لایه اول و دوم با استفاده از پروفایل چگالی متان محاسبه و رسم شده است. چگالی جذب شده در لایه اول، برابر نقطه شروع از عرض مؤثر (عرض مؤثر = حجم قابل دسترس منفذ / سطح کلسیت) منفذ تا گودی بین لایه اول و دوم در پروفایل چگالی متان است. همچنین، چگالی جذب شده در لایه دوم برابر با میانگین چگالی بین گودی اول و دوم در پروفایل چگالی متان است. با توجه به نیروهای دافعه بین متان و کلسیت، سیال متان از یک مقدار مشخص بیشتر نمی تواند به کلسیت نزدیک شود و حجم قابل دسترس منفذی که سیال متان درون کلسیت می تواند حضور داشته باشد از حجم کل منفذ کم تر است. طبق شکل ۴، مشاهده می شود با افزایش فشار مقدار چگالی جذب شده افزایش و با کاهش دما، کاهش می یابد. در نتیجه ثابت در نظر گرفتن چگالی جذب شده متان در مخازن شیل گازی برای محاسبه جذب سطحی مطلق فرضی نادرست است. همچنین، چگالی جذب شده لایه اول همواره از



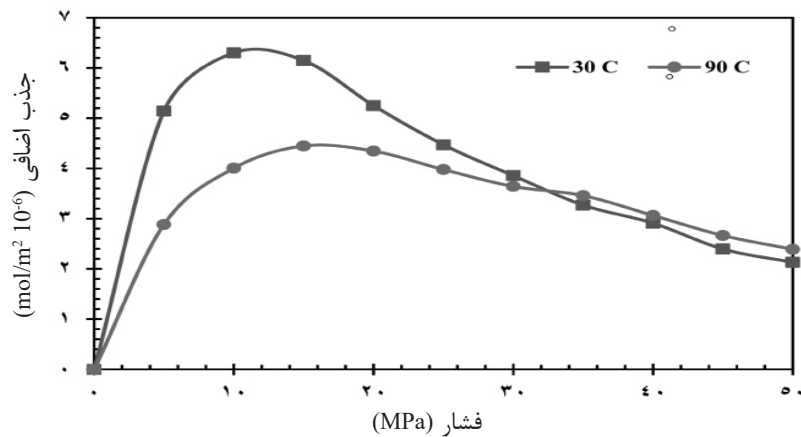
شکل ۴ چگالی جذب شده متان لایه اول و دوم در دماهای الف) ۳۰ و ب) ۹۰ °C در اندازه منفذ ۴ nm

خطای مربعات استفاده شده است. پارامترهای مدل لانگمویر برای دو دمای مختلف در **جدول ۱** ارائه شده است که با دقت خوبی با همدمای جذب سطحی به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی برآزش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در این مطالعه چگالی جذب شده در هر دو دما کمتر از چگالی مایع متان است. با این حال، بعضی از مطالعات پیشین، چگالی جذب شده متان با این روش را بیشتر از چگالی مایع متان ارائه داده است [۶] که بیانگر عدم مفهوم فیزیکی چگالی به دست آمده است [۲۶ و ۵۴]. در **شکل ۶** نتایج به دست آمده از مدل لانگمویر با نتایج شبیه‌سازی برای محاسبه همدمای جذب سطحی مطلق با هم مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، مدل لانگمویر تخمین کمتری از مقدار جذب مطلق را نشان می‌دهد و با افزایش فشار این اختلاف بیشتر می‌شود به طوری که در فشار ۵۰ MPa، این اختلاف برای دمای ۳۰ و ۹۰ °C به ترتیب ۱۹ و ۳۹٪ است. در نتیجه استفاده از مدل لانگمویر، می‌تواند باعث تخمین نادرست از گاز درجا در مخازن شیل گازی باشد. همچنین در **شکل ۶** برای مقایسه بیشتر، با استفاده از رابطه ۱ و با در نظر گرفتن چگالی جذب شده به صورت متغیر و تابعی از فشار و دما که در **شکل ۴** نشان داده شده است از شبیه‌سازی مولکولی همدمای جذب سطحی رسم گردید.

لازم به ذکر است که برای محاسبه حجم قابل دسترس از سطح کونولی<sup>۱</sup> [۵۳] استفاده شده است. همان‌طور که در **شکل ۵**، مشاهده می‌شود با افزایش فشار، همدمای جذب سطحی اضافی افزایش و سپس روند نزولی دارد. دلیل این امر به خاطر اختلاف چگالی جذب شده با چگالی توده سیال است. در فشارهای پایین، اختلاف این دو چگالی با هم زیاد است و همین امر باعث می‌شود که روند همدمای جذب سطحی اضافی صعودی باشد، اما با افزایش فشار این اختلاف کاهش یافته و باعث روند نزولی همدمای جذب سطحی اضافی می‌شود. همچنین مشابه بخش قبلی، با افزایش دما همدمای جذب سطحی اضافی کاهش یافته و دما نتیجه منفی در مقدار جذب سطحی اضافی دارد. با این حال، در فشارهای بالا این روند برعکس شده و مقدار همدمای جذب سطحی اضافی در دمای بالاتر، بیشتر می‌شود.

#### همدمای جذب مطلق

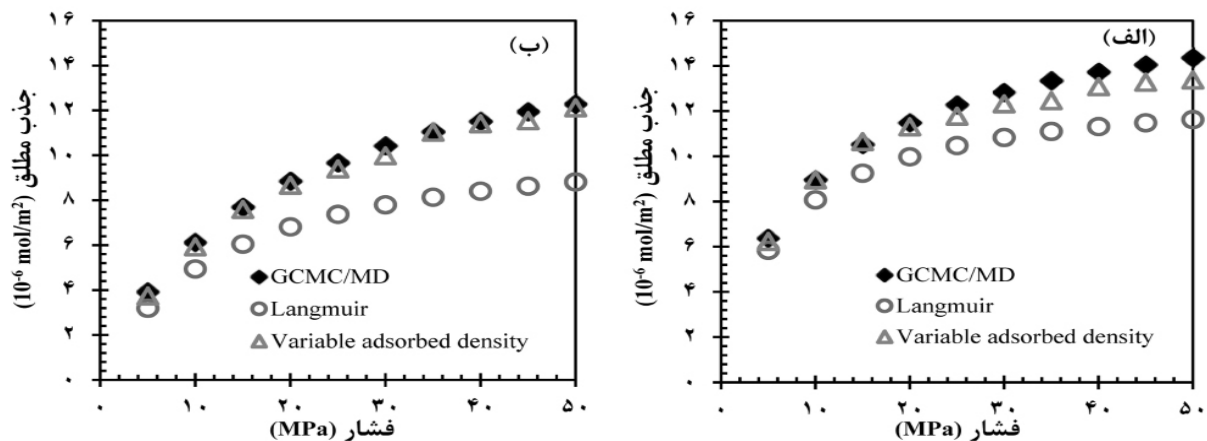
یکی از پارامترهای کلیدی برای تخمین گاز درجا محاسبه همدمای جذب سطحی مطلق است. در اکثر مطالعات آزمایشگاهی جذب در مخازن شیل، از مدل جذب لانگمویر [۶، ۱۶، ۱۸ و ۴۸] برای تخمین همدمای جذب مطلق استفاده می‌شود. در این مطالعه، نیز برای ارزیابی دقت مدل لانگمویر برای تخمین مقدار جذب مطلق، نتایج این مدل با نتایج شبیه‌سازی مولکولی مقایسه شده است. برای محاسبه پارامترهای مدل لانگمویر از روش حداقل



شکل ۵ همدمای جذب اضافی در دماهای ۳۰ و ۹۰ °C در اندازه منفذ ۴ nm

جدول ۱ مشخصات پارامترهای مدل لانگمویر

RSME	R <sup>2</sup>	$\rho_{ad}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$K_{\theta}$ (MPa <sup>-1</sup> )	$n_{max}$ (10 <sup>-6</sup> mol/m <sup>2</sup> )	دما (°C)
۰/۰۸۹۰	۰/۹۹۶۰	۰/۳۲۹۱	۰/۱۶۲۲	۱۳/۰۵۹۴	۳۰
۰/۰۵۶۵	۰/۹۹۲۸	۰/۳۱۲۱	۰/۰۸۲۱	۱۰/۹۷۰۶	۶۰



شکل ۶ مقایسه نتایج همدمای جذب مطلق به دست آمده از نتایج شبیه‌سازی مولکولی با مدل جذب لانگمویر در دماهای ۳۰ (الف) و ۹۰ °C (ب) در اندازه منفذ ۴ nm

دمای ۳۰ و ۹۰ °C و فشار تا ۵۰ MPa پرداخت شده است که مهم‌ترین نتایج این پژوهش به صورت زیر است:

۱- نتایج بیان‌گر وابسته بودن چگالی جذب شده به فشار و دما می‌باشد. بنابراین در نظر گرفتن یک مقدار ثابت برای چگالی جذب شده به منظور تبدیل همدمای جذب سطحی اضافی به مطلق فرضی نادرست است.

نتایج حاکی این است که استفاده از چگالی متغیر که تابعی از فشار، دما و جنس جاذب است، می‌تواند پیش‌بینی مناسبی برای تخمین حجم گاز درجا داشته باشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی GCMC/MD، به بررسی جذب سطحی متان درون کانی کلسیت (۱۰۴) با اندازه منفذ ۴ nm، در دو

مطلق پیش‌بینی می‌کند. این اختلاف خطا با افزایش فشار بیشتر شده و برای دمای ۳۰ °C و ۹۰ در فشار ۵۰ MPa این خطا به ترتیب برابر ۱۹ و ۳۹٪ است.

۵- مطابق نتایج پیشنهاد می‌شود از چگالی جذب شده به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی برای تبدیل هم‌دمای جذب سطحی اضافی به مطلق متان درون کلسیت استفاده شود.

### تشکر و قدردانی

از مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران و پژوهش‌کننده بهره‌وری صنعت نفت دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی بابت حمایت و همکاری‌های لازم در انجام این مطالعه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۲- فشار و دما به ترتیب تاثیر مستقیم و معکوس در مقدار جذب سطحی دارد و با افزایش دما، مقدار ماکزیمم جذب سطحی اضافی متان به سمت فشارهای بالا میل پیدا می‌کند. با این حال، مقدار جذب سطحی مطلق حتی تا فشار ۵۰ MPa روند صعودی دارد.

۳- نتایج به دست آمده از پروفایل چگالی متان برای اندازه منفذ ۴ nm حاکی از این است که در کانی کلسیت، دو لایه جذب شده در هر سمت دیواره تشکیل می‌شود و فرض یک لایه جذب سطحی شده مدل لانگمویر از نظر فیزیکی و مفهومی برای متان درون کلسیت درست نمی‌باشد.

۴- مدل هم‌دمای جذب لانگمویر، علی‌رغم دقت خوب در برازش شدن با نتایج هم‌دمای جذب سطحی اضافی، مقدار کمتری را برای جذب سطحی

### مراجع

- [1]. Energy Information Administration (2011) WEO Special Report: Are we entering a golden age?. <https://www.iea.org/reports/weo-special-report-are-we-entering-a-golden-age>.
- [2]. Linga P, Chen G, Liang W, Lu Y, Peng S (2021) Virtual Special Issue of Recent Research Advances in China: Unconventional Gas, Energy and Fuels, 35, 13: 10341–10346, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01663.
- [۳]. کدخدائی ایلخچی ر، رضایی ر، موسوی حرمی سر، کدخدائی ایلخچی ع (۱۳۹۶) بررسی لایه‌های زغالی درون ماسه‌سنگ‌های گازی میدان ویچررنج واقع در حوضه پرت، استرالیای غربی. پژوهش نفت. ۲۷: ۷۰-۶۰.
- [4]. U.S. Energy Information Administration (EIA) (2022). <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas>.
- [5]. Sun C, Nie H, Dang W, Chen Q, Zhang G, Li W, Lu Z (2021) Shale gas exploration and development in China: current status, geological challenges, and future directions, Energy and Fuels, 35, 8: 6359–6379.
- [6]. Shabani M, Moallemi S A, Krooss B M, Amann-Hildenbrand A, Zamani-Pozveh Z, Ghalavand H, Littke R (2018) Methane sorption and storage characteristics of organic-rich carbonaceous rocks, Lurestan province, southwest Iran, International Journal of Coal Geology, 186: 51–64.
- [7]. Vafaie A, Habibnia B, Moallemi S A (2015) Experimental investigation of the pore structure characteristics of the Garau gas shale formation in the Lurestan Basin, Iran, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 27: 432–442, doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.029.
- [8]. Kamali M R, Rezaee M R (2012) Identification and evaluation of unconventional hydrocarbon reserves: examples from Zagros and Central Iran Basins, Journal of Petroleum Science and Technology, 2, 1: 27–36.
- [9]. Etminan S R, Javadpour F, Maini B B, Chen Z (2014) Measurement of gas storage processes in shale and of the molecular diffusion coefficient in kerogen, International Journal of Coal Geology, 123: 10–19, doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.007.
- [10]. Rani S, Padmanabhan E, Prusty B K (2019) Review of gas adsorption in shales for enhanced methane recovery and CO<sub>2</sub> storage, Journal of Petroleum Science and Engineering, 175: 634–643, doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.081.
- [11]. Ghoreishian Amiri S A, Sadrnejad S A, Ghasemzadeh H (2017) A hybrid numerical model for multiphase fluid flow in a deformable porous medium, Applied Mathematical Modelling, 45: 881–899, doi.org/10.1016/j.apm.2017.01.042.
- [12]. Ghasemzadeh H, Pasand M S (2019) An elastoplastic multiscale, Multiphysics mixed geomechanical model for oil reservoirs using adaptive mesh refinement methods, International Journal for Multiscale Computational Engineering, 17, 4: 385–409, doi: 10.1615/IntJMultCompEng.2019029774.

- [13]. Hall F E, Chunhe Z, Gasem K A M, Robinson R L, Dan Y (1994) Adsorption of pure methane, nitrogen, and carbon dioxide and their binary mixtures on wet fruitland coal, SPE Eastern Regional Meeting, doi.org/10.2118/29194-MS.
- [14]. Jian X, Liu R, Tang S, Lin W, Zhang Q, Jia L (2017) Pore Characteristics of the Upper Carboniferous Taiyuan Shale in Liaohe Depression. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 7, 3: 67–83, doi:10.22078/JPST.2017.803.
- [15]. Curtis J B (2002) Fractured shale-gas systems, *Am Assoc Pet Geol Bull.* 86, 11: 1921–1938.
- [16]. Pang W, Wang Y, Jin Z (2021) Comprehensive review about methane adsorption in shale nanoporous media, *Energy and Fuels*, 35, 10: 8456–8493, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00357.
- [17]. Clarkson C R, Solano N, Buřtin R M, Buřtin A M M, Chalmers G R L, He L, Melnichenko Y B, Radliński A P, Blach T P (2013) Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion, *Fuel*, 103: 606–616, doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.119.
- [18]. Tang X, Ripepi N, Luxbacher K, Pitcher E (2017) Adsorption Models for Methane in Shales: Review, Comparison, and Application, *Energy and Fuels*, 31, 10: 10787–10801, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01948.
- [19]. Yang F, Xie C, Xu S, Ning Z, Krooss B M (2017) Supercritical methane sorption on organic-rich shales over a wide temperature range, *Energy and Fuels*, 31, 12: 13427–13438, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02628.
- [20]. Zhao T, Li X, Ning Z, Zhao H, Li M (2018) Molecular simulation of methane adsorption on type II kerogen with the impact of water content, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161: 302–310, doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.072.
- [21]. Gibbs J W (1878) On the equilibrium of heterogeneous substances, *American Journal of Science*, s3-16(96), 441–458.
- [22]. Swenson H, Stadie N P (2019) Langmuir's theory of adsorption: a centennial review, *Langmuir*, 35, 16: 5409–5426, doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154.
- [23]. Langmuir I (2002) The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica ad platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 9: 1361–1403, doi.org/10.1021/ja02242a004.
- [24]. Brandani S, Mangano E, Sarkisov L (2016) Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium, *Adsorption*, 22, 2: 261–276.
- [25]. Li J, Chen Z, Wu K, Wang K, Luo J, Feng D, Qu S, Li X (2018) A multi-site model to determine supercritical methane adsorption in energetically heterogeneous shales, *Chemical Engineering Journal*, 349: 438–455, doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.105.
- [26]. Ghasemzadeh H, Babaei S, Tesson S, Azamat J, Ostadhassan M (2021) From excess to absolute adsorption isotherm: The effect of the adsorbed density, *Chemical Engineering Journal*, 425: 131495, doi.org/10.1016/j.cej.2021.131495.
- [27]. Wang T, Tian S, Li G, Zhang L, Sheng M, Ren W (2021) Molecular simulation of gas adsorption in shale nanopores: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149: 111391, doi.org/10.1016/j.rser.2021.111391.
- [28]. Pang W, He Y, Yan C, Jin Z (2019) Tackling the challenges in the estimation of methane absolute adsorption in kerogen nanoporous media from molecular and analytical approaches, *Fuel*, 242: 687–698, doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.059.
- [29]. Liu Y, Li H A, Tian Y, Jin Z, Deng H (2018) Determination of the absolute adsorption/desorption isotherms of CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> on shale from a nano-scale perspective, *Fuel*, 218: 67–77, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.012.
- [۳۰]. قاسم‌زاده ح، بابائی س (۱۴۰۱) تعیین جذب مطلق هم‌دما در مخازن شیل گازی. نشریه علمی ژئومکانیک نفت. ۵: ۱۶–۱، doi: 10.22107/JPG.2022.336239.1162
- [31]. Liu B, Babaei S, Bai L, Tian S, Ghasemzadeh H, Rashidi M, Ostadhassan M (2022) A dilemma in calculating ethane absolute adsorption in shale gas reservoirs: A theoretical approach, *Chemical Engineering Journal*, 450, P3: 138242, doi.org/10.1016/j.cej.2022.138242.
- [32]. Alavi S (2020) *Molecular simulations: fundamentals and practice*, Wiley.
- [33]. Kalkreuth W, Holz M, Casagrande J, Cruz R, Oliveira T, Kern M, Levandowski J, Rolim S (2008) The Coal bed Methane (CBM) potential of the Santa Terezinha coal field - 3D modeling and evaluation of exploration well CBM001-ST-RS. *Rev. Bras, Revista Brasileira de Geociencias*, 38, 2: 3–17.
- [34]. Zhang M, Li J, Zhao J, Cui Y, Luo X (2020) Comparison of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorptions onto calcite (10.4), aragonite (011)Ca, and vaterite (010)CO<sub>3</sub> surfaces: An MD and DFT investigation, *ACS Omega*, 5, 20: 11369–11377, doi.org/10.1021/acsomega.0c00345.
- [35]. Spera M B M, Franco L F M (2021) The effect of thermal gradients on adsorption. *Fuel*, 295, 120553, doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120553.

- [36]. Ravipati S, Santos M S, Economou I G, Galindo A, Jackson G, Haslam A J (2021) Monte carlo molecular simulation study of carbon dioxide sequestration into dry and wet calcite pores containing methane, *Energy and Fuels*, 14: 11393–11402.
- [37]. Wang S, Feng Q, Javadpour F, Yang Y B (2016) Breakdown of fast mass transport of methane through calcite nanopores, *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 26: 14260–14269, doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05511.
- [38]. Martin G M, Siepmann J I (1998) Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2569–2577.
- [39]. Xiao S, Edwards S A, Gräter F (2011) A New transferable forcefield for simulating the mechanics of CaCO<sub>3</sub> Crystals, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 41: 20067–20075, doi.org/10.1021/jp202743v.
- [40]. Ho T A, Striolo A (2015) Water and methane in shale rocks: Flow pattern effects on fluid transport and pore structure, *AIChE Journal*, 61(9), 2993–2999, doi: 10.1007/978-3-319-47003-05.
- [۴۱]. فاضل عبدالآبادی ب، علیزاده مجرد ع ا (۱۳۹۶) مطالعه رفتار جذب و خواص دینامیکی مخلوط هیدروکربن-آب-گاز اسیدی در فضای نانوحفرات کربناته و کائولینیتی با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی. پژوهش نفت، ۲۷: ۸۲-۹۱، pr.2017.2001.1960، doi: 0.22078d/
- [42]. Lorentz H A (1881) Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase, *Annalen Der Physik*, 248, 1: 127–136.
- [43]. Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, Bolintineanu D S, Brown W M, Crozier P S, in 't Veld P J, Kohlmeyer A, Moore S G, Nguyen T D, Shan R, Stevens M J, Tranchida J, Trott C, Plimpton S J (2022) LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, 271: 108171, doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [44]. Jablonka K M, Ongari D, Smit B (2019) Applicability of tail corrections in the molecular simulations of porous materials, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15, 10: 5635–5641, doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00586.
- [45]. Huang L, Zhou W, Xu H, Wang L, Zou J, Zhou Q (2021) Dynamic fluid states in organic-inorganic nanocomposite: Implications for shale gas recovery and CO<sub>2</sub> sequestration, *Chemical Engineering Journal*, 411, 128423, doi.org/10.1016/j.cej.2021.128423.
- [46]. Nosé S (1998) A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 81, 1: 511, doi.org/10.1063/1.447334.
- [47]. NIST Standard Reference Database Number 69, <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [48]. Pang W, Jin Z (2020) Methane absolute adsorption in kerogen nanoporous media with realistic continuous pore size distributions, *Energy and Fuels*, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01886.
- [49]. Tian Y, Yan C, Jin Z (2017) Characterization of methane excess and absolute adsorption in various clay nanopores from molecular simulation, *Scientific Reports*, 7, 1: 1–21, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01886.
- [50]. Chen G, Zhang J, Lu S, Pervukhina M, Liu K, Xue Q, Tian H, Tian S, Li J, Clennell M B, Dewhurst D N (2016) Adsorption Behavior of Hydrocarbon on Illite, *Energy and Fuels*, 30, 11: 9114–9121, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01777.
- [51]. Wang S, Feng Q, Javadpour F, Hu Q, Wu K (2019) Competitive adsorption of methane and ethane in montmorillonite nanopores of shale at supercritical conditions: A grand canonical Monte Carlo simulation study, *Chemical Engineering Journal*, 355: 76–90, doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.067.
- [52]. Sarkisov L, Bueno-Perez R, Sutharson M, Fairen-Jimenez D (2020) Materials informatics with poreblazer v4.0 and the CSD MOF database, *Chemistry of Materials*, 32: 9849–9867, doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03575.
- [53]. Chen G, Lu S, Zhang J, Xue Q, Han T, Xue H, Tian S, Li J, Xu C, Pervukhina M (2017) Keys to linking GCMC simulations and shale gas adsorption experiments, *Fuel*, 199: 14–21, doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.063.
- [54]. Tang X, Ripepi N, Rigby S, Mokaya R, Gilliland E (2019) New perspectives on supercritical methane adsorption in shales and associated thermodynamics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78: 186–197, doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.015.