



مقاله پژوهشی

تعیین جذب مطلق همدمها در مخازن شیل گازی

حسن قاسم‌زاده^{۱*}؛ سعید بابائی^۲

۱- دانشیار؛ دانشکده مهندسی عمران، ژئوتکنیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۲- دانشجوی دکتری تخصصی؛ دانشکده مهندسی عمران، ژئوتکنیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۱/۱۶ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22107/jpg.2022.336239.1162

واژگان کلیدی	چکیده
شیل گازی، جذب سطحی، جذب مطلق، کروژن، لانگمویر، دابینین رادوسکوویچ، شبیه‌سازی مولکولی	تخمین مقدار جذب مطلق در مخازن شیل گازی یکی از کلیدی‌ترین پارامترها است. با توجه به محدودیت‌های موجود، مطالعات آزمایشگاهی قادر به محاسبه جذب مطلق به طور مستقیم نیست و تنها می‌تواند جذب اضافی همدمها را مستقیماً اندازه‌گیری کند. همچنین در اکثر مطالعات آزمایشگاهی جذب اضافی همدمها تا فشار ۱۵ مگاپاسکال انجام می‌گیرد. در نتیجه برای تبدیل جذب اضافی به مطلق در فشارهای اندازه‌گیری شده و بیش‌تر از آن، از مدل‌های جذب موجود استفاده می‌شود. در این مطالعه با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی به شبیه‌سازی سیال متان درون کروژن با سایز منفذ ۴ نانومتر در سه دمای ۳۰۳/۱۵، ۳۳۳/۱۵ و ۳۶۳/۱۵ کلوین تا فشار ۵۰ مگاپاسکال پرداخته و سپس دقت مدل‌های جذب موجود برای تخمین جذب مطلق همدمها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج شبیه‌سازی مولکولی نشان می‌دهد چگالی جذب شده تابعی از فشار و دما است و همواره این مقدار کمتر از چگالی متان مایع است. نتایج مدل جذب لانگمویر و فوق بحرانی دابینین-رادوسکوویچ بیانگر دقت کم هر دو مدل در تخمین مقدار جذب مطلق در تمامی دماها است. در آخر، استفاده از حجم جذب‌شده به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی برای تخمین جذب مطلق در تمامی دماها و فشارها، دارای خطای کمتر از ۱۰ درصد بوده و استفاده از این روش توصیه می‌شود.

۱. پیش‌گفتار

رشد جمعیت و افزایش نیاز به انرژی از یک سو و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی از مخازن متعارف از سوی دیگر باعث شده است تا جوامع مختلف به دنبال تامین انرژی از منابع جدید باشند. در سال‌های اخیر، پیشرفت و توسعه تکنولوژی شکافت هیدرولیکی و حفاری چاه‌های افقی باعث شده است تا توجه به مخازن نامتعارف بیش از هر زمان دیگری شود [۱،۲]. مخازن نامتعارف به مخازنی گفته می‌شود که نفوذپذیری آن کمتر از ۰/۱ میلی دارسی باشد [۳]. از میان مخازن نامتعارف، مخازن شیل گازی به دلیل آلاینده‌گی کم‌تر و سوخت پاک‌تر بیشتر از بقیه سوخت‌ها مورد توجه قرار گرفته است. به طوری

که پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۴۰ بیش از ۷۵ درصد منابع سوخت آمریکا از مخازن شیل گازی تامین شود [۴]. مخازن شیل گازی دارای ساختار ناهمگن و نانومنافذ با سایزهای مختلف است [۵]. در نتیجه مکانیزم حضور سیال درون مخازن شیل گازی بر خلاف مخازن متعارف می‌تواند به سه حالت جذب (سطحی) شده، محلول و آزاد درون نانومنافذ باشد [۶]. مطالعات پیشین نشان می‌دهد تا ۸۵ درصد سیال درون مخازن شیل گازی می‌تواند به صورت جذب شده باشد [۷]. از طرفی از میان مواد مختلف تشکیل دهنده مخازن شیل گازی، مهم‌ترین ماده کروژن^۱ می‌باشد که می‌تواند بیشترین تاثیر را در مقدار ظرفیت جذب داشته باشد [۸]. در نتیجه شناخت مکانیزم دقیق جذب سطحی در کروژن می‌تواند در

¹ Kerogen

تخمین گاز درجا به ما کمک کند.

در سال‌های اخیر مطالعات آزمایشگاهی زیادی به بررسی عوامل تاثیرگذار در ظرفیت جذب سطحی سیال در مخازن شیل گازی پرداخته است [۹-۱۲]. با این حال این مطالعات ارزشمند چالش‌هایی را با خود همراه دارند: (۱) عمق قرارگیری مخازن شیل گازی، فشار مخازن شیل می‌تواند تا ۵۰ مگاپاسکال باشد [۱۳]، در صورتیکه به دلیل تجهیزات پیشرفته و گران‌قیمت آزمایشگاهی برای مطالعه جذب در فشارهای بالا، اکثر مطالعات آزمایشگاهی به اندازه‌گیری میزان جذب اضافی تا فشار متوسط (۱۵ مگاپاسکال) می‌پردازند [۱۴]. (۲) برای تخمین گاز درجا نیاز به مشخص بودن مقدار جذب سطحی مطلق^۲ است، با این حال در آزمایشگاه، تنها امکان اندازه‌گیری جذب اضافی^۳ همدمها به طور مستقیم وجود دارد [۱۵،۱۶]. در نتیجه در مطالعات آزمایشگاهی برای برطرف کردن محدودیت‌های ذکر شده، مدل‌های جذب مانند لانگمویر^۴ [۱۷]، توث^۵ [۱۸] و فوق بحرانی دابینین-رادوشکویچ^۶ (SDR) [۱۹] به منظور پیش‌بینی مقدار جذب اضافی همدمها برای فشارهای بالاتر از محدوده اندازه‌گیری شده و همچنین تبدیل جذب اضافی همدمها به مطلق استفاده می‌شود. جذب مطلق به مقدار سیال موجود در حالت جذب شده گفته می‌شود، در حالی که جذب اضافی به اختلاف چگالی جذب شده با چگالی بالک سیال اشاره دارد [۲۰].

وانگ و همکاران [۲۱] به بررسی انواع مدل جذب در ۱۲ نمونه شیل گازی برای سیال متان پرداختند. مبنای انتخاب بهترین مدل در این مطالعه بر اساس خطای باقیمانده برازش مدل با نتایج جذب اضافی همدمای آزمایشگاهی بود. با مقایسه نتایج مدل‌های جذب مختلف در این مطالعه، استفاده از مدل لانگمویر در مخازن شیل گازی توصیه شد. منگ و همکاران [۲۲] به بررسی انواع مدل‌های جذب لانگمویر، توث و SDR در ۲۰ نمونه مختلف شیل گازی برای سیال متان در ادبیات فنی پرداختند. نتایج نشان داد مدل SDR دارای کمترین خطای برازش با جذب اضافی همدمها است. وو و همکاران [۲۳] به بررسی پیش‌بینی جذب اضافی همدمها سیال متان و کربن‌دی‌اکسید در نمونه‌های شیل برای

فشارهای بالای ۱۳ مگاپاسکال پرداختند. نتایج نشان داد مدل SDR نسبت به مدل لانگمویر پیش‌بینی بهتری برای جذب اضافی همدمها برای محدوده خارج از فشار اندازه‌گیری شده دارد. با این حال، با توجه به عدم اندازه‌گیری مستقیم جذب مطلق همدمها در مطالعات آزمایشگاهی، تاکنون در هیچ یک از مطالعات آزمایشگاهی صحت و دقت تخمین مقدار جذب مطلق مورد بررسی قرار نگرفته است.

تاکنون مطالعات زیادی در مقیاس ماکرو به منظور مدلسازی مخزن در شرایط پیچیده انجام شده است [۲۴-۲۶]. در سال‌های اخیر با توسعه پردازش‌های محاسباتی، استفاده از شبیه‌سازی مولکولی در زمینه‌های مختلف علوم در حال رشد است [۲۷]. با توجه به اینکه شبیه‌سازی مولکولی به بررسی پدیده‌ها در مقیاس نانو می‌پردازد، این روش به یکی از روش‌های کاربردی در مطالعه مکانیزم جذب در نانومنافذ مخازن شیل گازی تبدیل شده است. همچنین این روش محدودیت‌های روش‌های آزمایشگاهی را ندارد و می‌تواند مستقیماً جذب اضافی و مطلق را در هر فشار و دمایی محاسبه کند [۱۶،۲۸،۲۹]. روش‌های شبیه‌سازی مولکولی به دو دسته دینامیک مولکولی^۷ (MD) و مونت کارلو^۸ (MC) تقسیم می‌شوند [۲۷]. به عنوان مثال، لئو و همکاران [۳۰] با استفاده از روش شبیه‌سازی GCMC^۹ به بررسی تاثیر توزیع سایز منافذ در جذب سیال متان در گرافن پرداختند. نتایج نشان داد با افزایش سایز منفذ از ۰.۵ تا ۱.۵ نانومتر، جذب سطحی همدمها افزایش یافته و بعد از آن با افزایش سایز منفذ، مقدار جذب سطحی مستقل از سایز منفذ است. لئو و همکاران [۳۱] به بررسی چگالی جذب شده سیال متان درون گرافن در سایز منفذ ۴/۲ نانومتر پرداختند و نشان دادند که چگالی جذب شده متان تابع فشار و دما است و همواره مقدار چگالی جذب شده کمتر از چگالی مایع متان است. سانگ و همکاران [۳۲] به مطالعه تاثیر هندسه منفذ در مقدار جذب سطحی پرداختند و نشان دادند مقدار حداکثر جذب اضافی به ترتیب از زیاد به کم در منافذ با هندسه مثلثی، شیلی، دایره‌ای و مربعی است. جیانگ و لین [۳۳] به بررسی مدل‌های جذب لانگمویر و توث به منظور تبدیل جذب اضافی همدمها به مطلق با استفاده از

⁶ Supercritical Dubinin-Radushkevich

⁷ Molecular dynamics

⁸ Monte Carlo

⁹ Grand Canonical Monte Carlo

² Absolute adsorption

³ Excess adsorption

⁴ Langmuir

⁵ Toth

مزو منفذ^{۱۳} (۲ تا ۵۰ نانومتر) قرار دارد [۵] و نتایج شبیه-سازی‌های مولکولی نشان داده است که در منافذ بزرگتر از ۲ نانومتر، سایز منفذ تأثیری در مقدار جذب ندارد [۲۰، ۲۸، ۳۰]. در نتیجه در پژوهش حاضر ابتدا با استفاده از شبیه‌سازی *GCMC/MD* به بررسی مکانیزم جذب سیال متان درون گرافن با سایز منفذ ۴ نانومتر در سه دمای ۳۰۳، ۳۱۵، ۳۳۳ و ۳۶۳، ۱۵ کلوین تا فشار ۵۰ مگاپاسکال پرداخت خواهد شد. سپس در ادامه دقت مدل‌های جذب لانگمویر و *SDR* در پیش‌بینی همدمای جذب مطلق در فشارهای خارج از محدوده برازش ارزیابی خواهد شد.

۲. روش کار

۱.۲. جذب همدمها

در این مطالعه از معادله (۱) برای محاسبه مقدار جذب اضافی استفاده شده است [۲۰].

$$n_{ex} = n_t - \rho_g V_{ac} \quad (1)$$

که n_{ex} مقدار جذب اضافی، n_t مقدار کل ذرات درون منفذ، ρ_g چگالی بالک و V_{ac} حجم قابل دسترس است. نتایج محققین نشان می‌دهد، خطای اندکی در محاسبه مقدار حجم قابل دسترس می‌تواند باعث خطای قابل توجه در مقدار جذب اضافی همدمها داشته باشد [۲۰، ۳۴، ۳۵]. با توجه به اینکه هدف مطالعه بررسی جذب سیال متان است، در این مطالعه برای محاسبه حجم قابل دسترس از نرم افزار *Poreblazer v.4* [۳۶] با ذره کاوشگر متان با قطر ۰،۳۷۳ نانومتر [۳۷] استفاده شده است.

همانطور که قبلاً اشاره شد، برای مطالعات آزمایشگاهی تنها جذب اضافی همدمها مستقیماً قابل اندازه‌گیری است و برای محاسبه همدمای جذب مطلق از قانون گیبس^{۱۴} [۳۸] استفاده می‌شود (معادله (۲)).

$$n_{ex} = n_{ab} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}}\right) \quad (۲. الف)$$

یا

$$n_{ex} = n_{ab} - \rho_g V_{ad} \quad (۲. ب)$$

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تا فشار ۴۸ مگاپاسکال پرداختند. نتایج نشان داد در تمامی سایز منافذ برای تبدیل جذب اضافی همدمها به مطلق استفاده از چگالی متان مایع به عنوان چگالی جذب شده همواره مقدار کم‌تری نسبت به واقعیت برای هر دو مدل تخمین می‌زند. از طرف دیگر، استفاده از چگالی جذب شده به عنوان یک متغیر باعث بهبود نتایج می‌شود. یو و همکاران [۳۴، ۳۵] با استفاده از شبیه‌سازی *GCMC*، به بررسی تأثیر نحوه محاسبه حجم قابل دسترس در جذب اضافی همدمها متان در گرافن پرداختند. نتایج نشان داد که استفاده از روش تزیق هلیوم^{۱۰} مشابه کارهای آزمایشگاهی برای محاسبه حجم قابل دسترس به دلیل برهمکنش هلیوم با گرافن و جذب در دیواره‌های آن، مقدار حجم بیشتری نسبت به واقعیت ارائه می‌دهد که همین امر باعث منفی شدن مقدار جذب اضافی در فشارهای بالا می‌شود. همچنین نتایج نشان داد استفاده از ذره کاوشگر هلیوم^{۱۱} و استفاده از سطح کانولی^{۱۲} برای تخمین حجم قابل دسترس نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهد. در آخر با توجه به اختلاف سایز مولکول هلیوم و متان، توصیه به استفاده از مولکول متان به جای هلیوم برای تخمین حجم قابل دسترس برای بررسی جذب اضافی همدمای متان شد. قاسم‌زاده و همکاران [۲۰] با استفاده از روش *GCMC/MD* به بررسی نحوه محاسبه چگالی جذب شده متان با در نظر گرفتن اثرات چگونگی محاسبه حجم قابل دسترس در سایز منافذ، فشار و دماهای مختلف پرداختند. نتایج نشان داد چگالی جذب شده تابعی از فشار، دما و سایز منفذ است. همچنین تبدیل جذب اضافی همدمها به مطلق به تأثیر همزمان نحوه محاسبه چگالی جذب شده و حجم قابل دسترس بستگی دارد.

علیرغم مطالعات انجام گرفته، تاکنون مطالعه جامع و دقیقی برای بررسی دقت مدل‌های جذب به خصوص برای پیش‌بینی مقدار جذب در فشارهای خارج از محدوده اندازه‌گیری شده به منظور تخمین همدمای جذب مطلق انجام نگرفته است. با توجه به عمق مخازن شیل‌گازی، دمای مخازن شیل می‌تواند تا ۴۵۰ کلوین برسد [۱۶] با این حال دمای اکثر مخازن شیل تا ۳۶۳، ۱۵ کلوین است [۱۵]. همچنین بیشینه محدوده سایز منافذ در مخازن شیل‌گازی در محدوده

¹³ Mesopore

¹⁴ Gibbs rule

¹⁰ Helium expansion

¹¹ Helium probe

¹² Connolly surface

لانگمویر را محاسبه کرد.

۲.۲.۲. مدل SDR

این مدل بر اساس اصلاح مدل دابینین-رادوشکویچ که برای سیال زیربحرانی و بر اساس تئوری پتانسیل پلانی^{۱۵} ارائه شده توسعه یافته است [۱۹]. این تئوری فرض می‌کند جذب گاز درون جاذب عمدتاً ناشی از نیروهای واندروالسی^{۱۶} است [۱۴]. مدل SDR به صورت معادله (۵) است:

$$n_{ab} = n_{max} e^{\left\{-D \left[\ln \left(\frac{\rho_{ad}}{\rho_g} \right) \right]^2 \right\}} \quad (5)$$

که D ثابت برهمکنش است. مشابه مدل لانگمویر با جایگزین کردن معادله (۵) در معادله (۲) می‌توان نوشت:

$$n_e = n_{max} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}} \right) e^{\left\{-D \left[\ln \left(\frac{\rho_{ad}}{\rho_g} \right) \right]^2 \right\}} \quad (6)$$

در ادامه مشابه معادله (۴)، با برازش معادله (۶) با جذب اضافی همدمها پارامترهای n_{max} و D و ρ_{ad} به دست می‌آید. سپس با استفاده از معادله (۵)، جذب مطلق همدمها محاسبه می‌شود.

۳.۲. شبیه‌سازی مولکولی

با توجه به اینکه اصلی‌ترین مولفه سیال مخازن شیل گازی، متان است [۱۶، ۱۴]، در این پژوهش تنها به شبیه‌سازی سیال متان پرداخت خواهد شد. همانطور که قبلاً اشاره شد، کروژن به عنوان اصلی‌ترین ماده آلی، نقش بسزایی در مقدار جذب سیال دارد. در این مطالعه مشابه مطالعات پیشین [۲۰، ۲۸، ۳۳-۳۵] برای سادگی از گرافن برای شبیه‌سازی کروژن استفاده شده است. در شکل ۱ تصویر دو بعدی جعبه شبیه‌سازی از نمای جلو و بالا نشان داده شده است. ابعاد جعبه شبیه‌سازی در جهات x ، y و z به ترتیب ۵،۵۳۸، ۵،۶۵۷ و ۴،۶۷۰ نانومتر است. لازم به ذکر است برای کاهش زمان محاسبات، ساختار گرافن به صورت صلب در نظر گرفته شده است [۲۰].

۱.۳.۲. میدان نیرو

در این مطالعه از میدان نیروی $TraPPE-UA$ [۳۷] و $Steele$ [۴۰] به ترتیب برای سیال متان و گرافن استفاده شده است. در میدان نیرو $TraPPE-UA$ ، کل مولکول متان به صورت یک

که n_{ab} مقدار جذب مطلق، ρ_{ad} چگالی جذب شده و V_{ad} حجم جذب شده است. مطابق معادله (۲) برای محاسبه مقدار جذب مطلق، نیاز به مشخص بودن پارامتر چگالی جذب شده یا حجم جذب شده است. با توجه به عمق قرارگیری مخازن شیل گازی، سیال درون نانومفاذ به صورت فوق بحرانی است، در نتیجه این پارامتر قابل اندازه‌گیری به طور مستقیم در آزمایشگاه نیست [۲۰]. در نتیجه از فرضیات ساده‌ای مانند در نظر گرفتن چگالی جذب شده به عنوان یک پارامتر ثابت برابر چگالی متان مایع (423 g/cm^3) یا در نظر گرفتن چگالی جذب شده به عنوان یک پارامتر متغیر و محاسبه آن با استفاده از برازش با جذب اضافی همدمها استفاده می‌شود [۱۲، ۱۴، ۲۸، ۳۳]. نتایج مطالعات قبلی نشان می‌دهد برای مشخص کردن چگالی جذب شده استفاده از روش دوم نتایج بهتری برای برازش مدل جذب با جذب اضافی همدمها ارائه می‌کند [۲۸، ۳۳]. در نتیجه در این مطالعه برای بررسی دقت مدل‌های جذب تنها از این روش استفاده خواهد شد.

۲.۲. مدل‌های جذب

۱.۲.۲. مدل لانگمویر

یکی از رایج‌ترین مدل‌های به کار رفته در مطالعه مخازن شیل گازی استفاده از مدل جذب لانگمویر است. تشکیل تنها یک لایه جذب شده در دیواره جاذب، عدم برهمکنش مولکول‌های جذب شونده با یکدیگر (گاز ایده‌ال) و سطح جاذب با انرژی همگن و یکسان برای جذب سیال، از مهمترین فرضیات این مدل است [۱۶، ۱۷، ۳۹]. مدل لانگمویر در معادله (۳) ارائه شده است

$$n_{ab} = \frac{n_{max} K_0 P}{1 + K_0 P} \quad (3)$$

که n_{max} حداکثر ظرفیت جذب، K_0 ثابت لانگمویر و P فشار می‌باشد. با جایگزین کردن معادله (۳) در معادله (۲) می‌توان نوشت:

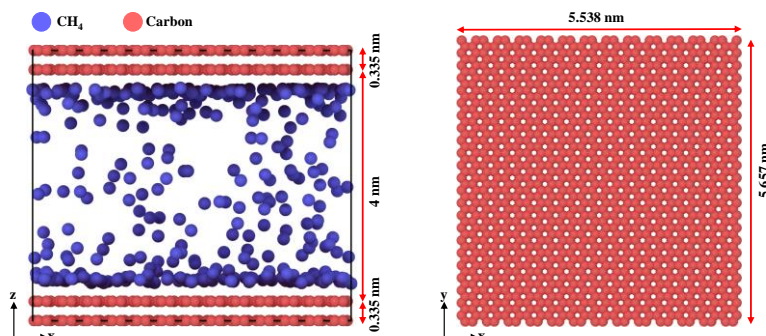
$$n_{ex} = \frac{n_{max} K_0 P}{1 + K_0 P} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}} \right) \quad (4)$$

در ادامه با برازش معادله (۴) با جذب اضافی همدمها پارامترهای n_{max} و K_0 و ρ_{ad} به دست می‌آید و سپس می‌توان با استفاده از معادله (۳)، همدمای جذب مطلق با مدل

¹⁶ Van der Waals

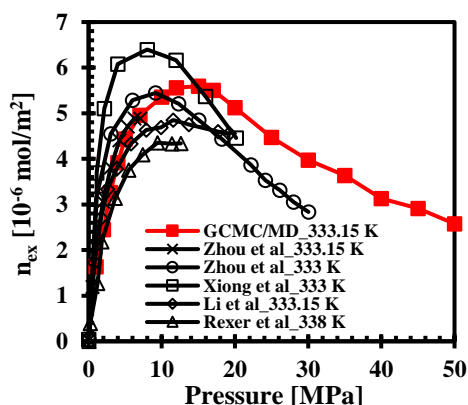
¹⁵ Polanyi potential theory

شده است [۳۷]. همچنین شرایط مرزی متناوب تنها در جهت x و y در نظر گرفته شده است.



شکل ۱. نمای دو بعدی جعبه شبیه‌سازی

شبیه‌سازی مولکولی *GCMC/MD* با نتایج آزمایشگاهی [۵۱-۴۸، ۱۱] مقایسه شده است. در اکثر مطالعات آزمایشگاهی، کل نمونه شیل جهت اندازه‌گیری جذب اضافی همدمها استفاده می‌شود که همین امر باعث می‌شود مواد مختلف با درصدهای مختلف حضور داشته باشد. همچنین در نمونه‌های شیل، منافذ با سایز و هندسه‌های مختلف می‌تواند حضور داشته باشد. در نتیجه، مجموع این عوامل می‌تواند باعث اختلاف بین مقادیر نتایج این دو روش بشود. با این حال، نتایج حاکی از روند مشابه و صحت نتایج شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی دارد.



شکل ۲. مقایسه نتایج جذب اضافی همدمها به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی با نتایج آزمایشگاهی [۵۱-۴۸، ۱۱]

ذره در نظر گرفته می‌شود. با توجه به وجود بار الکتریکی متان در میدان نیروی *TraPPE-UA* در شبیه‌سازی‌ها تنها نیروهای لنارد-جونز در نظر گرفته شده است. در این مطالعه از شعاع قطع $1/4$ نانومتر برای نیروهای لنارد-جونز استفاده

۲.۳.۲. شبیه‌سازی *GCMC/MD*

در این مطالعه از نرم افزار متن باز لمپس^{۱۷} [۴۱] برای شبیه‌سازی مولکولی استفاده شده است. بدین منظور روش هیبرد *GCMC/MD* برای مطالعه جذب سطحی به کار برده شده است [۲۰]. دلیل استفاده از روش *MD* با هنگرد^{۱۸} *NVT* در این مطالعه، تسریع در به تعادل رسیدن شبیه‌سازی و کنترل بهتر دما است [۴۲، ۴۳]. در شبیه‌سازی *GCMC*، پتانسیل شیمیایی، حجم و دما ثابت است [۲۷]. در این مطالعه مطابق روش ارائه شده توسط هوانگ و همکاران [۴۴] و لیو و همکاران [۴۵] پتانسیل شیمیایی محاسبه شده و در شبیه‌سازی‌ها استفاده شده است. در این مطالعه، هر ۱۰۰۰ گام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با گام زمانی ۱ فمتوثانیه با هنگرد *NVT*، یک سیکل *GCMC* شامل ۵۰۰ اضافه/حذف ذرات و ۵۰۰ حرکت انتقالی انجام می‌شود. کنترل دما با استفاده از ترموستات نویز-هوور^{۱۹} [۴۶] انجام شده است. همچنین از الگوریتم متروپلیس^{۲۰} [۴۷] برای پذیرش یا عدم پذیرش شبیه‌سازی *GCMC* استفاده شده است.

۳. صحت‌سنجی

با توجه به اینکه در مطالعات آزمایشگاهی، تنها جذب اضافی همدمها به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری است، در این بخش، مطابق شکل ۲، نتایج جذب اضافی همدمها به دست آمده از

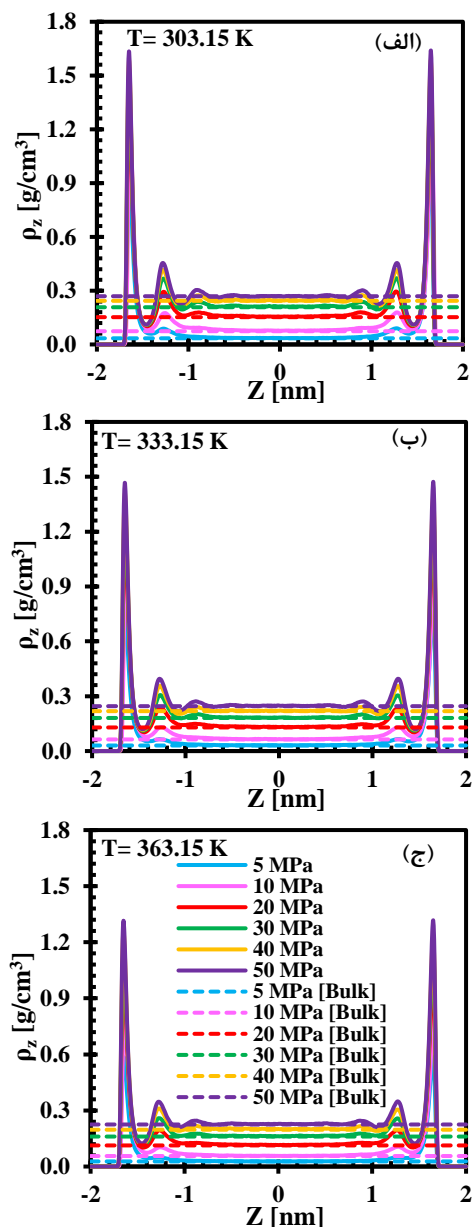
^{۱۹} Nosé-Hoover thermostat

^{۲۰} Metropolis algorithm

^{۱۷} LAMMPS

^{۱۸} Ensemble

می‌شود. با این حال، با افزایش فشار این اختلاف کاهش یافته و باعث می‌شود که روند جذب اضافی همدمها نزولی باشد. همچنین با افزایش دما، حداکثر مقدار جذب اضافی در فشارهای بالاتر رخ می‌دهد.



شکل ۳. پروفایل چگالی متان در سایز منفذ ۴ نانومتر در سه دمای الف) ۳۰۳٫۱۵، ب) ۳۳۳٫۱۵ و ج) ۳۶۳٫۱۵ کلوبین و فشارهای مختلف

۴. نتایج و بحث

۱.۴. پروفایل چگالی متان

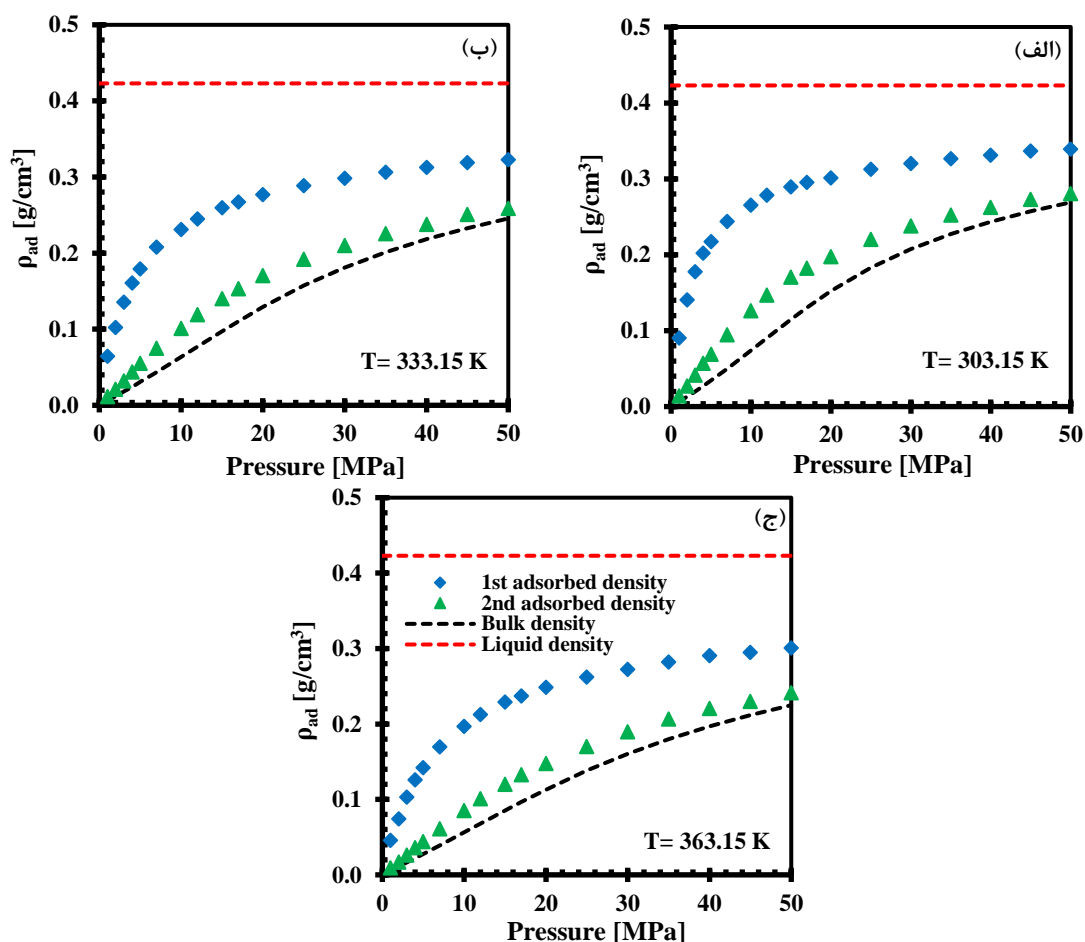
در شکل ۳، پروفایل چگالی متان در سایز منفذ ۴ نانومتر برای سه دمای ۳۰۳٫۱۵، ۳۳۳٫۱۵ و ۳۶۳٫۱۵ کلوبین و فشارهای مختلف رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار، مقدار لایه جذب شده در سمت دیوارها افزایش می‌یابد و با اشباع لایه جذب شده اول، لایه جذب شده دوم در مجاورت لایه اول در هر سمت دیواره تشکیل می‌شود. دلیل تشکیل لایه جذب شده به دلیل برهمکنش سیال متان با دیواره گرافن است و با دور شدن از سمت دیواره‌ها اثر این برهمکنش کم می‌شود؛ به طوری که در بین دو لایه گرافن یعنی مرکز منفذ مقدار چگالی سیال با چگالی بالک یکسان است و دیواره‌ها تاثیری در مقدار چگالی سیال مرکز منفذ ندارد. در نتیجه در سایز منفذ ۴ نانومتر، هر دو حالت جذب شده و گاز آزاد تشکیل می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش دما، مقدار چگالی جذب شده در یک فشار ثابت کاهش می‌یابد و دما بر خلاف فشار، نتیجه معکوس در مقدار جذب دارد.

۲.۴. چگالی جذب شده

در شکل ۴، چگالی جذب شده برای لایه اول، دوم بر اساس پروفایل چگالی متان ارائه شده در شکل ۳، برای سه دمای مختلف رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود چگالی جذب شده تابعی از فشار و دما است و با افزایش فشار و دما، به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. همچنین چگالی لایه اول و دوم در تمامی فشارها همواره از چگالی بالک بیش‌تر و از چگالی متان مایع کم‌تر است. در نتیجه استفاده از چگالی متان مایع یا یک پارامتر متغیر و ثابت برای تبدیل جذب اضافی همدمها به مطلق فرضی نادرست است.

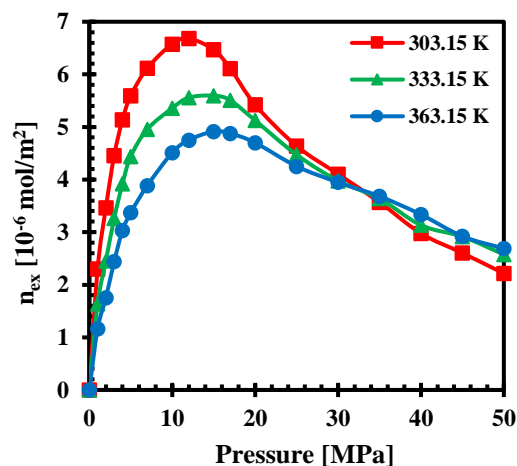
۳.۴. جذب اضافی همدمها

جذب اضافی همدمها در سه دمای مختلف با استفاده از معادله (۱) محاسبه و در شکل ۵ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در تمامی دماها، با افزایش فشار، مقدار جذب اضافی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۴، در فشارهای پایین اختلاف بین چگالی جذب شده و چگالی بالک زیاد است و همین امر باعث روند صعودی جذب اضافی همدمها



شکل ۴. چگالی جذب شده متان در لایه اول و دوم در سایز منفذ ۴ نانومتر در سه دمای الف) ۳۰۳/۱۵، ب) ۳۳۳/۱۵ و ج) ۳۶۳/۱۵ کلوین و فشارهای مختلف

۱.۳.۴. برازش مدل‌های جذب تا فشارهای متوسط همانطور که قبلاً اشاره شد در اکثر مطالعات آزمایشگاهی جذب اضافی همدمها تا فشار ۱۵ مگاپاسکال اندازه‌گیری می‌شود و سپس با استفاده از مدل‌های جذب، مقدار جذب مطلق برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و بیش‌تر از آن پیش‌بینی می‌شود. با این حال با توجه به اینکه در مطالعات آزمایشگاهی مقدار جذب مطلق به صورت مستقیم قابل اندازه‌گیری نیست، دقت این مدل‌ها دارای ابهام است. با این حال شبیه‌سازی مولکولی قادر به محاسبه جذب اضافی همدمها و مطلق به صورت مستقیم است و می‌تواند دقت این روش‌ها را ارزیابی کرد. بنابراین در این مطالعه، ابتدا جذب اضافی همدمها تا فشار ۱۵ مگاپاسکال را با مدل‌های لانگمیر و SDR برازش داده و سپس اقدام به پیش‌بینی مقدار جذب اضافی برای فشارهای



شکل ۵. جذب اضافی همدمها سیال متان درون گرافن با سایز منفذ ۴ نانومتر در سه دمای ۳۰۳/۱۵، ۳۳۳/۱۵ و ۳۶۳/۱۵ کلوین

مدل در تمامی دماها از دقت خوبی برخوردار هستند. با افزایش دما مقدار n_{max} در هر دو مدل کاهش می‌یابد. اختلاف در مقدار n_{max} در دو مدل می‌تواند ناشی از فرضیات مختلف هر یک از مدل‌های ارائه شده باشد. همانطور که در شکل ۲، نشان داده شد، همواره چگالی جذب شده کم‌تر از مقدار چگالی متان مایع است. با این حال مطابق جدول ۱، برای مدل لانگمویر در تمامی دماها و برای مدل SDR در دمای $۳۶۳/۱۵$ کلونین چگالی جذب شده بیش از چگالی متان مایع است که از لحاظ فیزیکی درست نیست.

بالای ۱۵ مگاپاسکال و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی خواهد کرد. در انتها نیز، با به دست آوردن پارامترهای مدل‌های جذب، اقدام به محاسبه جذب مطلق همدمها تا فشار ۵۰ مگاپاسکال و مقایسه آن با نتایج شبیه‌سازی انجام خواهد گرفت.

در جدول ۱، پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر و SDR برای سه دمای $۳۰۳/۱۵$ ، $۳۳۳/۱۵$ و $۳۶۳/۱۵$ کلونین با برآزش مدل با نمودارهای جذب اضافی همدمها تا فشار ۱۵ مگاپاسکال ارائه شده است. در این مطالعه از حداقل مربعات خطا برای برآزش استفاده شده است. مطابق جدول ۱، هر دو

جدول ۱. پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر و SDR به دست آمده با هدمای جذب اضافی تا فشار ۱۵ مگاپاسکال

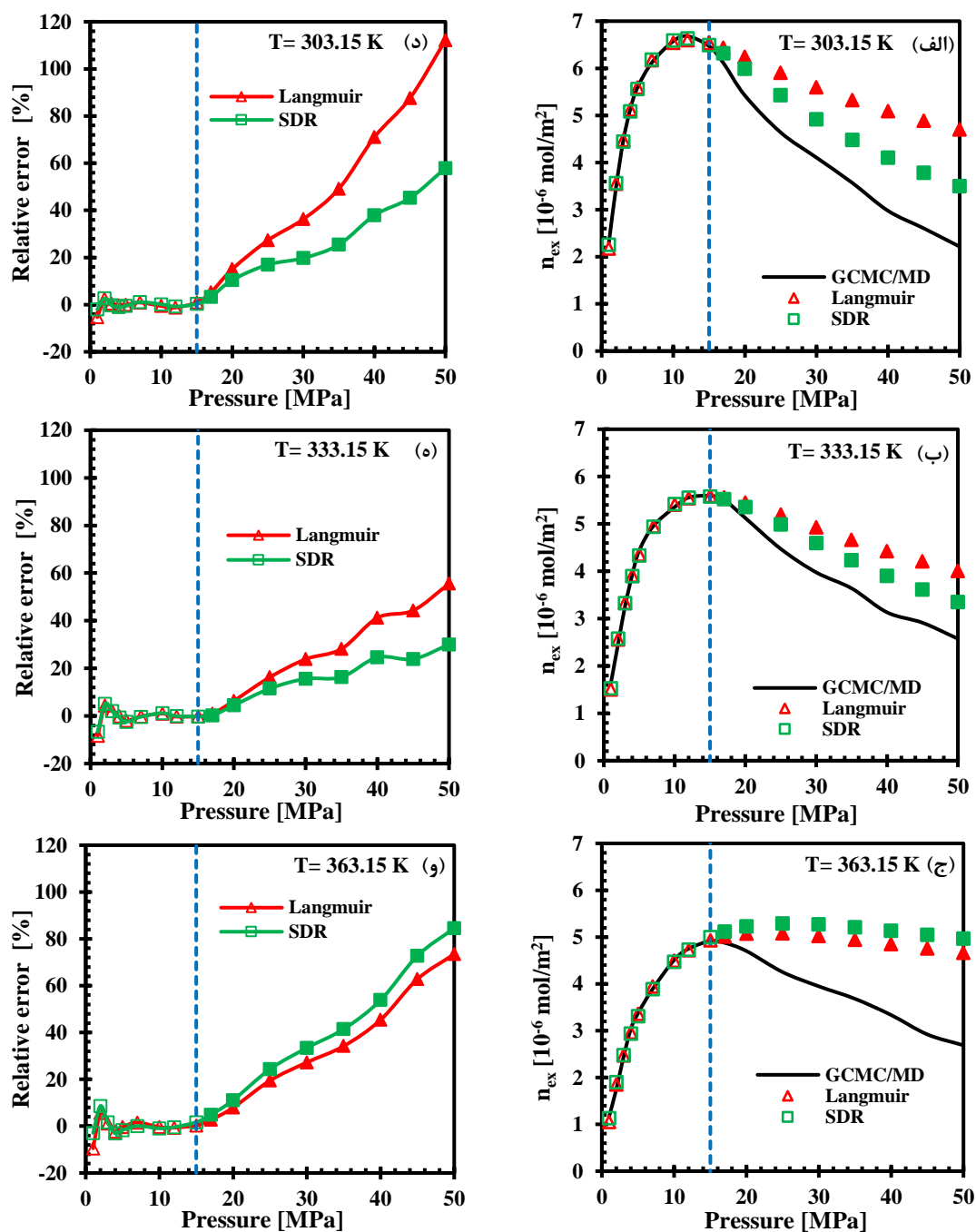
مدل جذب	دما [K]	n_{max} [10^{-6} mol/m^2]	ρ_{ad} [g/cm^3]	K_0 [MPa^{-1}]	D	R^2
لانگمویر	$۳۰۳/۱۵$	$۱۰,۴۹۲$	$۰,۵۱۹$	$۰,۲۶۶$	-	$۰,۹۹۸$
	$۳۳۳/۱۵$	$۹,۶۴۸$	$۰,۴۵۴$	$۰,۱۸۷$	-	$۰,۹۹۷$
	$۳۶۳/۱۵$	$۸,۳۲۵$	$۰,۶۱۹$	$۰,۱۴۶$	-	$۰,۹۹۸$
SDR	$۳۰۳/۱۵$	$۱۰,۴۰۴$	$۰,۴۰۹$	-	$۰,۰۸۸$	$۰,۹۹۹$
	$۳۳۳/۱۵$	$۸,۹۸۹$	$۰,۳۹۷$	-	$۰,۰۹۹$	$۰,۹۹۷$
	$۳۶۳/۱۵$	$۸,۲۱۷$	$۰,۶۸۱$	-	$۰,۰۸۴$	$۰,۹۹۷$

برای تخمین گاز درجا در مخازن شیل‌گازی نیاز به مشخص بودن جذب مطلق همدمها است. بنابراین در شکل ۷، جذب مطلق همدمها تا فشار ۵۰ مگاپاسکال با استفاده از پارامترهای جدول ۱، رسم و با نتایج شبیه‌سازی مولکولی مقایسه شده است. مطابق شکل ۷، مشاهده می‌شود در تمامی دماها، مقدار جذب مطلق به دست آمده از مدل‌های جذب لانگمویر و SDR کم‌تر از مقدار واقعی بوده و با افزایش فشار این مقدار افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دما، اختلاف نتایج بین مدل‌های جذب با نتایج شبیه‌سازی مولکولی افزایش یافته و برای هر دو مدل در فشار ۵۰ مگاپاسکال و دمای $۳۶۳/۱۵$ کلونین خطای نسبی تقریباً به مقدار ۴۷ درصد می‌رسد. با این حال، مدل SDR نسبت به مدل جذب لانگمویر به خصوص در دمای $۳۰۳/۱۵$ کلونین پیش‌بینی بهتری دارد. در نتیجه استفاده از مدل‌های جذب تا فشارهای متوسط و تخمین مقدار جذب مطلق برای فشارهای خارج از محدوده اندازه‌گیری دارای خطای بسیار زیادی است و همین امر می‌تواند باعث تخمین نادرست گاز درجا در مخازن شیل‌گازی شود.

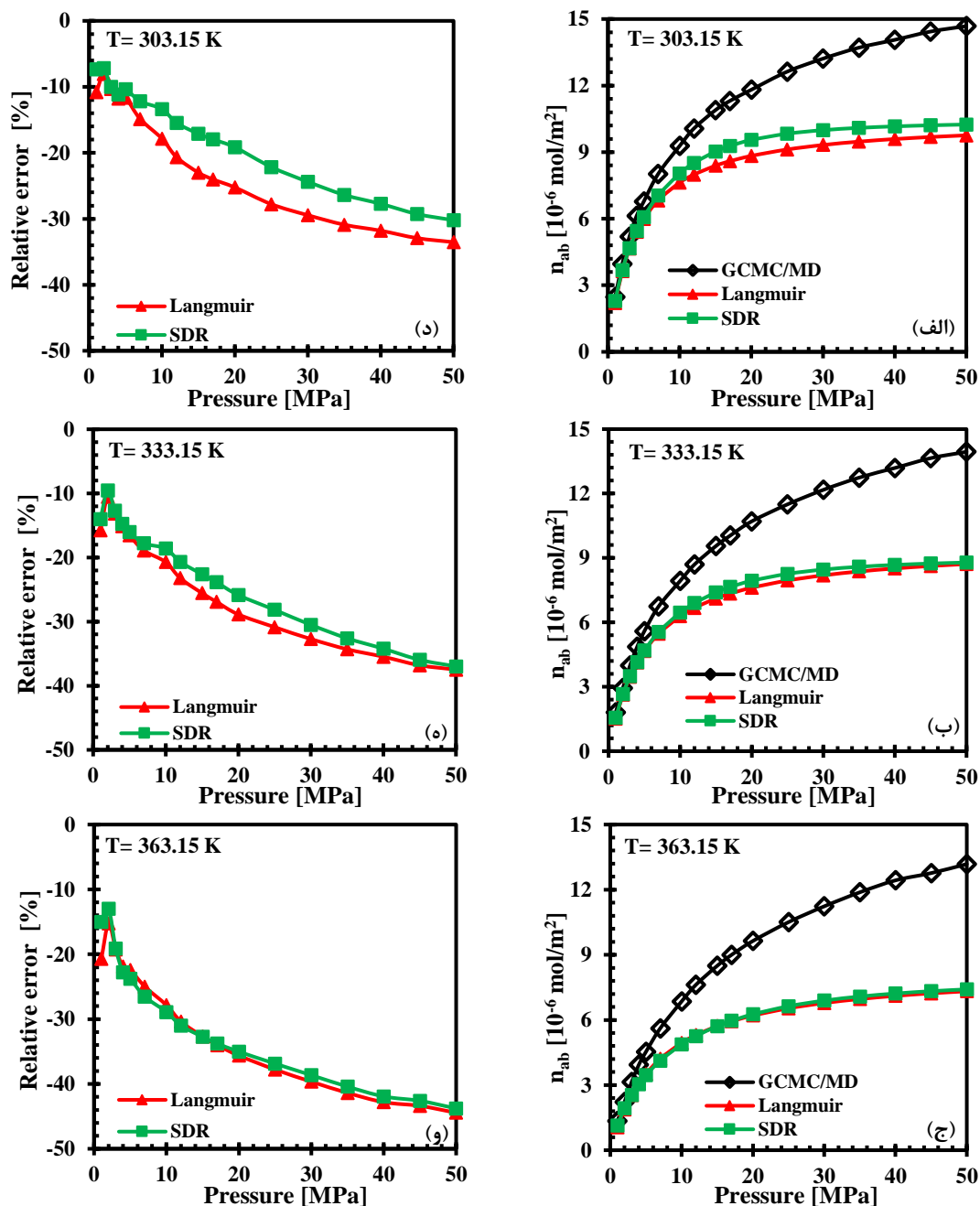
در شکل ۶ (الف-ج) با استفاده از جدول ۱ روند پیش‌بینی جذب اضافی همدمها مدل‌های لانگمویر و SDR برای فشارهای بالای ۱۵ مگاپاسکال رسم شده است. همچنین مطابق معادله (۷)، خطای نسبی پیش‌بینی مدل‌های جذب با جذب اضافی همدمها به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی در شکل ۶ (د-و) ترسیم شده است.

$$\text{Relative error (\%)} = \left(\frac{n_{ex}^{mod} - n_{ex}^{sim}}{n_{ex}^{sim}} \right) \times 100 \quad (7)$$

مطابق شکل ۶ مشاهده می‌شود هیچ یک از مدل‌های جذب مذکور، قادر به پیش‌بینی مقدار دقیق میزان جذب اضافی برای محدوده خارج از برآزش نیستند و با افزایش فشار، اختلاف بین مقدار پیش‌بینی شده و مقدار واقعی افزایش می‌یابد. با مقایسه مدل‌های جذب لانگمویر و SDR مشاهده می‌شود، مدل SDR پیش‌بینی بهتری نسبت به مدل لانگمویر ارائه می‌دهد. با این حال در دماهای $۳۰۳/۱۵$ ، $۳۳۳/۱۵$ و $۳۶۳/۱۵$ کلونین حداکثر خطای نسبی در فشار ۵۰ مگاپاسکال برای مدل SDR به ترتیب ۵۸، ۳۰ و ۸۴ درصد و برای مدل لانگمویر به ترتیب ۱۱۲، ۵۵ و ۷۳ درصد است.



شکل ۶. مقایسه جذب اضافی همدمها سیال متان به دست آمده از مدل‌های جذب تا فشار ۱۵ مگاپاسکال با نتایج شبیه‌سازی مولکولی در دماهای الف) ۳۰۳/۱۵، ب) ۳۳۳/۱۵ و ج) ۳۶۳/۱۵ کلوین؛ خطای نسبی مدل‌های جذب در سه دمای د) ۳۰۳/۱۵، ه) ۳۳۳/۱۵ و و) ۳۶۳/۱۵ کلوین



شکل ۷. مقایسه جذب مطلق همدما سیال متان به دست آمده از مدل‌های جذب تا فشار ۱۵ مگاپاسکال با نتایج شبیه‌سازی مولکولی در دماهای الف) ۳۰۳/۱۵، ب) ۳۳۳/۱۵ و ج) ۳۶۳/۱۵ کلوین؛ خطای نسبی مدل‌های جذب در سه دمای د) ۳۰۳/۱۵، ه) ۳۳۳/۱۵ و و) ۳۶۳/۱۵ کلوین

۲.۳.۴. برازش مدل‌های جذب تا فشارهای بالا

در این بخش، ارزیابی دقت مدل‌های جذب با برازش جذب اضافی همدما تا فشار ۵۰ مگاپاسکال به منظور پیش‌بینی مقدار جذب مطلق همدما بررسی شده است. در نتیجه مشابه

بخش قبلی، جذب اضافی همدما تا فشار ۵۰ مگاپاسکال رسم شده و سپس با مدل‌های جذب لانگمویر و SDR برازش می‌شود. پارامترهای برازش مدل‌های جذب لانگمویر و SDR در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده

می‌دهد، مدل‌های مذکور توانایی پیش‌بینی صحیح مقدار جذب مطلق همدمما را ندارند و با افزایش فشار دقت این مدل‌ها کاهش پیدا می‌کند. با این حال، مقدار خطای محاسبه شده در این بخش نسبت به حالتی که پارامترهای مدل جذب از جذب اضافی همدمما تا فشار ۱۵ مگاپاسکال حاصل شده به مراتب کم‌تر است. همچنین نتایج ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد بر خلاف شکل ۷، مدل لانگمویر نسبت به مدل SDR پیش‌بینی بهتری از مقدار جذب مطلق دارد.

می‌شود، همانند جدول ۱، در محدوده فشار برآزش شده، هر دو مدل دقت خوبی دارد. با این حال در این بخش، بر خلاف جدول ۱، مقدار چگالی جذب شده در تمامی دماها از چگالی متان مایع کمتر است.

در شکل ۸، جذب مطلق همدممای به دست آمده از پارامترهای جدول ۲ برای سه دمای مختلف رسم و با نتایج شبیه‌سازی مولکولی مقایسه شده است. در شکل ۸، علیرغم اینکه پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر و SDR با جذب اضافی همدمما تا ۵۰ مگاپاسکال برآزش شده است، نتایج نشان

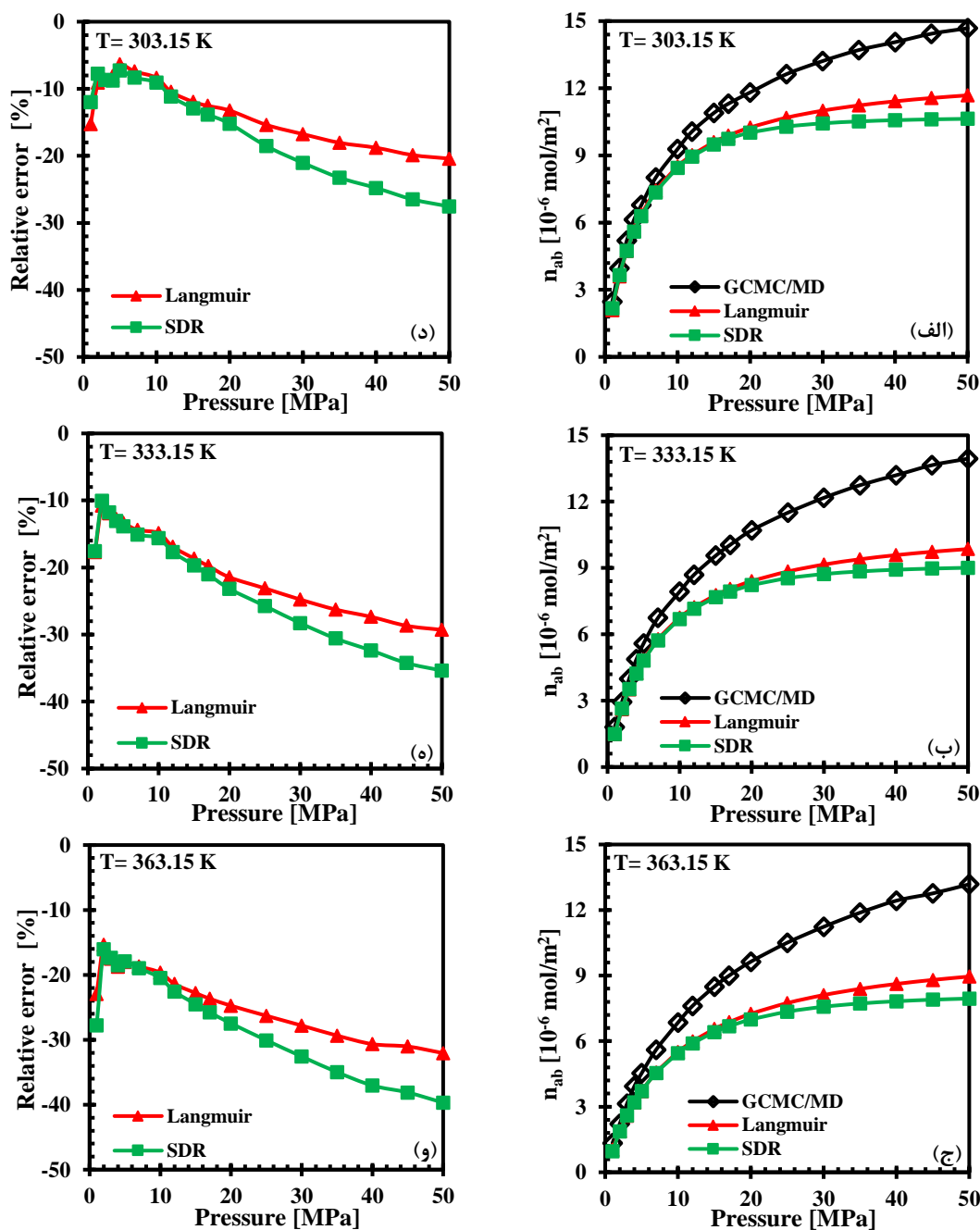
جدول ۲. پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر و SDR به دست آمده با جذب اضافی همدمما تا فشار ۵۰ مگاپاسکال

مدل جذب	دما [K]	n_{max} [10^{-6} mol/m ²]	ρ_{ad} [g/cm ³]	K_0 [MPa ⁻¹]	D	R ²
لانگمویر	۳۰۳/۱۵	۱۲,۸۸۹	۰,۳۳۱	۰,۱۹۴	-	۰,۹۹۴
	۳۳۳/۱۵	۱۱,۱۳۸	۰,۳۲۹	۰,۱۵۴	-	۰,۹۹۴
	۳۶۳/۱۵	۱۰,۶۲۲	۰,۳۱۹	۰,۱۰۸	-	۰,۹۹۵
SDR	۳۰۳/۱۵	۱۰,۶۹۶	۰,۳۴۱	-	۰,۱۰۱	۰,۹۹۶
	۳۳۳/۱۵	۹,۱۱۸	۰,۳۴۱	-	۰,۱۱۰	۰,۹۹۴
	۳۶۳/۱۵	۸,۱۲۰	۰,۳۴۰	-	۰,۱۲۳	۰,۹۹۴

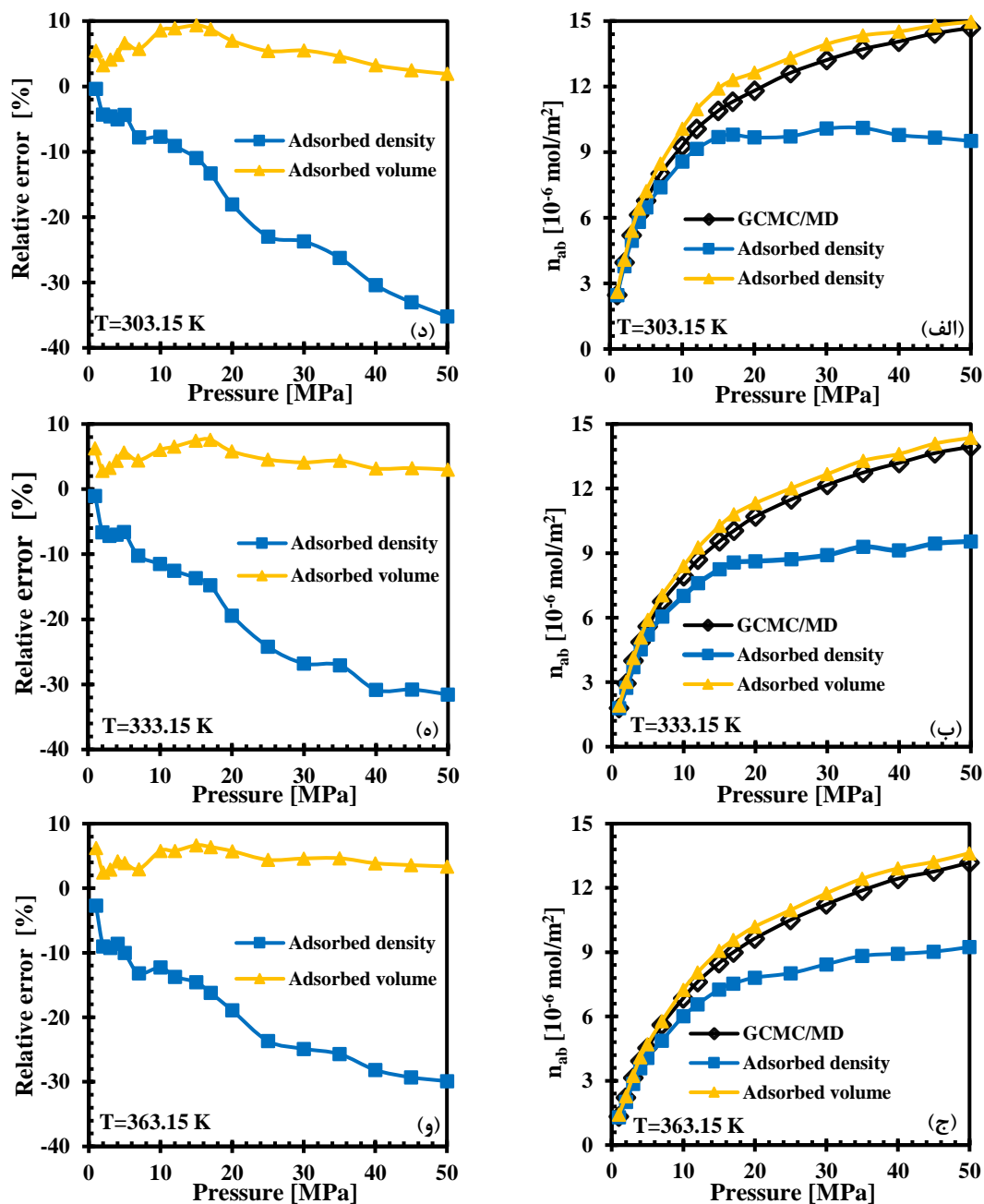
۴.۴. جذب مطلق همدمما

در سال‌های اخیر برای مطالعات آزمایشگاهی، محققین مختلف استفاده از چگالی جذب شده [۲۰,۳۱] و حجم جذب شده [۲۸,۲۹,۴۵] محاسبه شده از شبیه‌سازی مولکولی به جای استفاده از چگالی جذب شده به عنوان یک پارامتر متغیر و ثابت به دست آمده از برآزش مدل‌های جذب را برای تبدیل جذب اضافی به مطلق همدمما توصیه کرده‌اند. در این بخش، برای محاسبه چگالی و حجم جذب شده، از پروفایل چگالی متان و از دو لایه جذب شده در هر سمت دیواره گرافن استفاده شده است. سپس، برای ارزیابی دقت دو روش پیشنهادی، به ترتیب از معادلات (۲. الف) و (۲. ب) برای بررسی تاثیر چگالی و حجم جذب شده برای تخمین جذب مطلق همدمما استفاده شده است. نتایج هر دو روش برای

محاسبه جذب مطلق همدمما و خطای نسبی روش‌ها در شکل ۹ برای دماهای مختلف ترسیم شده است. همانطور که در شکل ۹، مشاهده می‌شود، استفاده از چگالی جذب شده برای تبدیل جذب اضافی به مطلق همدمما، دارای خطای زیادی بوده و با افزایش فشار این خطا بیشتر می‌شود، به طوری که مقدار خطای نسبی برای این روش در دماهای ۳۰۳/۱۵، ۳۳۳/۱۵ و ۳۶۳/۱۵ کلوین و فشار ۵۰ مگاپاسکال به ترتیب ۳۵، ۳۱ و ۳۰ درصد می‌باشد. دلیل خطای زیاد استفاده از چگالی جذب شده، می‌تواند ناشی از حضور گودی بین لایه اول و لایه دوم جذب شده در پروفایل چگالی متان دانست که باعث تحت تاثیر قرار دادن مقدار چگالی جذب شده می‌شود. در مقابل حجم جذب شده در تمامی فشار و دماها نتایج قابل قبولی برای محاسبه جذب مطلق همدمما ارائه می‌دهد و در تمامی فشارها مقدار خطای نسبی همواره کمتر از ۱۰ درصد است.



شکل ۸. مقایسه جذب مطلق همدما سیال متان به دست آمده از مدل‌های جذب تا فشار ۵۰ مگاپاسکال با نتایج شبیه‌سازی مولکولی در دماهای الف) ۳۰۳٫۱۵، ب) ۳۳۳٫۱۵ و ج) ۳۶۳٫۱۵ کلوین؛ خطای نسبی مدل‌های جذب در سه دمای د) ۳۰۳٫۱۵، ه) ۳۳۳٫۱۵ و و) ۳۶۳٫۱۵ کلوین



شکل ۹. مقایسه دقت استفاده از چگالی و حجم جذب شده به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی به منظور تبدیل جذب اضافی به مطلق همدما سیال متان در دماهای الف) ۳۰۳/۱۵، ب) ۳۳۳/۱۵ و ج) ۳۶۳/۱۵ کلوین؛ خطای نسبی استفاده از چگالی و حجم جذب شده در سه دمای د) ۳۰۳/۱۵، ه) ۳۳۳/۱۵ و و) ۳۶۳/۱۵ کلوین

استفاده از شبیه‌سازی مولکولی *GCMC/MD* به مطالعه جذب سیال متان درون کروژن با سایز منفذ ۴ نانومتر در سه دمای ۳۰۳/۱۵، ۳۳۳/۱۵ و ۳۶۳/۱۵ کلوین تا فشار ۵۰ مگاپاسکال پرداخت شده است. سپس در ادامه با محاسبه جذب اضافی و

۵. نتیجه‌گیری

بررسی و دقت پیش‌بینی مدل‌های جذب لانگمویر و *SDR* برای تبدیل جذب اضافی همدما به جذب مطلق یکی از چالش‌های اصلی در مخازن شیل گازی است. بدین منظور با

شرایطی که این مدل تا فشارهای بالا (تا ۵۰ مگاپاسکال) با جذب اضافی همدم برازش شده است، نتایج بهتری نشان می‌دهد. با این وجود خطای پیش بینی این مدل تا حدود ۳۰ درصد نسبت به شبیه‌سازی مولکولی *GCMC/MD* می‌رسد.

۶- برای تبدیل جذب اضافی به جذب مطلق همدم استفاده از حجم جذب شده به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی نسبت به چگالی جذب شده به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهد و خطای این روش در تمامی فشارها کمتر از ۱۰ درصد است. در حالی که خطای تخمین مقدار جذب مطلق با استفاده از چگالی جذب شده تا ۳۵ درصد نیز می‌رسد. بدین منظور استفاده از حجم جذب شده برای محاسبه جذب مطلق همدم توصیه می‌شود.

۶. سپاس‌گزاری

از آزمایشگاه مدل‌سازی مصالح زمین‌ساختی و پژوهشکده بهره‌وری صنعت نفت دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی قدردانی و سپاس‌گزاری می‌شود.

۷. مراجع

- [1] A. Mahmoud, A. Gowida, M.S. Aljawad, M. Al-Ramadan, A.F. Ibrahim. (2021). Advancement of Hydraulic Fracture Diagnostics in Unconventional Formations, *Geofluids* .
- [2] C.R. Clarkson, B. Haghshenas, A. Ghanizadeh, F. Qanbari, J.D. Williams-Kovacs, N. Riazi, C. Debuhr, H.J. Deglint. (2016). Nanopores to megafactures: Current challenges and methods for shale gas reservoir and hydraulic fracture characterization, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 31, 612–657 .
- [3] Q. Lyu, J. Tan, L. Li, Y. Ju, A. Busch, D.A. Wood, P.G. Ranjith, R. Middleton, B. Shu, C. Hu, Z. Wang, R. Hu. (2021). The role of supercritical carbon dioxide for recovery of shale gas and sequestration in gas shale reservoirs, *Energy & Environmental Science*. 14, 4203–4227 .
- [4] Natural Gas. (2022). U.S. Energy Information Administration (EIA). <https://www.eia.gov/naturalgas>.
- [5] Z. Shang, L. Dong, L. Niu, H. Shi (2019). Adsorption of Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Atomic-Scale Fractal Nanopores by Monte Carlo Simulation I: Single-Component Adsorption, *Energy and Fuels*. 33, 10457–10475 .

مطلق همدم با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی، عملکرد مدل‌های جذب لانگمویر و *SDR* مورد ارزیابی قرار گرفت. در آخر نیز، عملکرد استفاده از چگالی و حجم جذب شده به دست آمده از شبیه‌سازی مولکولی برای تخمین جذب مطلق همدم مورد بررسی قرار گرفت. مهمترین نتایج حاصل از این مطالعه به صورت زیر است:

- ۱- چگالی جذب شده تابعی از فشار و دما است. با افزایش فشار و دما مقدار این پارامتر به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. همچنین نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد مقدار چگالی جذب شده همواره کم‌تر از چگالی متان مایع است.
- ۲- چگالی جذب شده به دست آمده از برازش مدل‌های جذب با جذب اضافی همدم تا فشار ۱۵ مگاپاسکال، همواره مقداری بیشتر از چگالی متان مایع دارد که بر خلاف نتایج شبیه‌سازی مولکولی است. با این حال چگالی جذب شده به دست آمده از برازش مدل‌های جذب با جذب اضافی همدم تا فشار ۵۰ مگاپاسکال، مقدار بهتری را ارائه می‌دهند و مقدار این مقدار در تمامی دماها کمتر از چگالی متان مایع است.
- ۳- هر دو مدل جذب لانگمویر و *SDR* علیرغم برازش خوب با جذب اضافی همدم تا فشار ۱۵ مگاپاسکال، در پیش‌بینی جذب اضافی و مطلق همدم برای محدوده خارج از فشار برازش شده، نتایج نادرستی ارائه می‌دهند. به طوری که با افزایش فشار دقت هر دو مدل به شدت کاهش می‌یابد. اگرچه استفاده از مدل *SDR* برای پیش‌بینی جذب مطلق همدم برای فشار خارج از محدوده اندازه‌گیری شده (۱۵ مگاپاسکال) نتایج بهتری نسبت به مدل لانگمویر ارائه می‌دهد ولی میزان خطاها به قدری زیاد است که استفاده از مقادیر پیش‌بینی جذب اضافی و مطلق همدم در محدوده خارج از فشار برازش شده به هیچ وجه توصیه نمی‌شود.
- ۴- مشابه نتایج به دست آمده برای مدل‌های جذب در پیش‌بینی مقدار جذب در فشارهای خارج از محدوده اندازه‌گیری شده، مقدار پیش‌بینی جذب مطلق همدم برای شرایطی که مدل‌های جذب با نتایج جذب اضافی همدم تا فشار ۵۰ مگاپاسکال برازش می‌شود همواره کم‌تر از مقدار واقعیت را تخمین می‌زند.
- ۵- مدل لانگمویر برای تخمین جذب مطلق همدم برای

- adsorption isotherm: The effect of the adsorbed density, *Chemical Engineering Journal*. 425, 131495 .
- [21] Y. Wang, Y. Zhu, S. Liu, R. Zhang. (2016). Methane adsorption measurements and modeling for organic-rich marine shale samples, *Fuel*. 172, 301–309 .
- [22] M. Meng, R. Zhong, Z. Wei. (2020). Prediction of methane adsorption in shale: Classical models and machine learning based models, *Fuel*. 278, 118358 .
- [23] D. Wu, F. Miao, X. Liu, X. Xiao, W. Zhai. (2021). Prediction of high-pressure adsorption of CH₄ and CO₂ in shale, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 110, 103440 .
- [24] S.A. Ghoreishian Amiri, S.A. Sadrnejad, H. Ghasemzadeh. (2017). A hybrid numerical model for multiphase fluid flow in a deformable porous medium, *Applied Mathematical Modelling*. 45, 881–899 .
- [25] H. Ghasemzadeh, M.S. Pasand. (2019). An elastoplastic multiscale, Multiphysics mixed geomechanical model for oil reservoirs using adaptive mesh refinement methods, *International Journal for Multiscale Computational Engineering*. 17, 385–409 .
- [26] H. Ghasemzadeh. (2019). Multiscale Multiphysics Mixed Geomechanical Model for Deformable Porous Media Considering the Effects of Surrounding Area, *Oil Geomechanics*. 3, 79–99 .
- [27] S. Alavi. (2020). *Molecular Simulations: Fundamentals and Practice*. Wiley.
- [28] W. Pang, Z. Jin. (2020). Methane Absolute Adsorption in Kerogen Nanoporous Media With Realistic Continuous Pore Size Distributions, *Energy & Fuels*. 34, 12158–12172 .
- [29] Y. Tian, C. Yan, Z. Jin (2017). Characterization of Methane Excess and Absolute Adsorption in Various Clay Nanopores from Molecular Simulation, *Scientific Reports*. 7, 1–21.
- [30] Y. Liu, Y. Zhu, W. Li, J. Xiang, Y. Wang, J. Li, F. Zeng. (2016). Molecular simulation of methane adsorption in shale based on grand canonical Monte Carlo method and pore size distribution, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 30, 119–126 .
- [31] Y. Liu, H.A. Li, Y. Tian, Z. Jin, H. Deng. (2018). Determination of the absolute adsorption/desorption isotherms of CH₄ and n-C₄H₁₀ on shale from a nanoscale perspective, *Fuel*. 218, 67–77 .
- [32] W. Song, J. Yao, J. Ma, A. Li, Y. Li, H. Sun, L. Zhang. (2018). Grand canonical Monte Carlo simulations of pore structure influence on methane adsorption in micro-porous carbons with applications to coal and shale systems, *Fuel*. 215, 196–203 .
- [33] W. Jiang, M. Lin. (2018). Molecular dynamics investigation of conversion methods for excess
- [6] S.R. Etmiman, F. Javadpour, B.B. Maini, Z. Chen. (2014). Measurement of gas storage processes in shale and of the molecular diffusion coefficient in kerogen, *International Journal of Coal Geology*. 123, 10–19 .
- [7] John B. Curtis. (2002). Fractured shale-gas systems, *AAPG Bulletin*. 86, 1921–1938 .
- [8] J. Collell. (2015). *Molecular Simulation of Shale Organic Matter*. (doctoral dissertation). Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France.
- [9] H. Zhao, Z. Lai, A. Firoozabadi. (2017). Sorption Hysteresis of Light Hydrocarbons and Carbon Dioxide in Shale and Kerogen, *Scientific Reports*. 7:1, 1–10 .
- [10] L. Huang, Z. Ning, H. Lin, W. Zhou, L. Wang, J. Zou, H. Xu. (2021). High-Pressure Sorption of Methane, Ethane, and Their Mixtures on Shales from Sichuan Basin, China, *Energy & Fuels*. 35, 3989–3999 .
- [11] J. Zou, R. Rezaee, K. Liu. (2017). Effect of Temperature on Methane Adsorption in Shale Gas Reservoirs, *Energy and Fuels*. 31, 12081–12092 .
- [12] M. Shabani, S.A. Moallemi, B.M. Krooss, A. Amann-Hildenbrand, Z. Zamani-Pozveh, H. Ghalavand, R. Littke. (2018). Methane sorption and storage characteristics of organic-rich carbonaceous rocks, Lurestan province, southwest Iran, *International Journal of Coal Geology*. 186, 51–64 .
- [13] T. Zhao, X. Li, Z. Ning, H. Zhao, M. Li. (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.
- [14] X. Tang, N. Ripepi, K. Luxbacher, E. Pitcher. (2017). Adsorption Models for Methane in Shales: Review, Comparison, and Application, *Energy and Fuels*. 31, 10787–10801 .
- [15] Y. Yang, S. Liu. (2020). Review of Shale Gas Sorption and Its Models, *Energy & Fuels*. 34, 15502–15524 .
- [16] W. Pang, Y. Wang, Z. Jin. (2021). Comprehensive Review about Methane Adsorption in Shale Nanoporous Media, *Energy & Fuels*. 35, 8456–8493 .
- [17] I. Langmuir. (2002). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J Am Chem Soc*. 40, 1361–1403 .
- [18] Toth, J. (1971). State Equation of the Solid-Gas Interface Layers, *Acta Chim. Hung*. 69, 311–328 .
- [19] R. Sakurovs, S. Day, S. Weir, G. Duffy. (2007). Application of a Modified Dubinin–Radushkevich Equation to Adsorption of Gases by Coals under Supercritical Conditions, *Energy and Fuels*. 21, 992–997 .
- [20] H. Ghasemzadeh, S. Babaei, S. Tesson, J. Azamat, M. Ostadhassan. (2021). From excess to absolute

- calculating ethane absolute adsorption in shale gas reservoirs: A theoretical approach. *Chemical Engineering Journal*. 450, 138242.
- [46] S. Nosé. (1998). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*. 81, 511.
- [47] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines, *The Journal of Chemical Physics*. 21, 1087–1092 .
- [48] S. Zhou, H. Xue, Y. Ning, W. Guo, Q. Zhang. (2018). Experimental study of supercritical methane adsorption in Longmaxi shale: Insights into the density of adsorbed methane, *Fuel*. 211, 140–148 .
- [49] T.F. Rexer, E.J. Mathia, A.C. Aplin, K.M. Thomas. (2014). High-pressure methane adsorption and characterization of pores in posidonia shales and isolated kerogens, *Energy and Fuels*. 28, 2886–2901 .
- [50] J. Xiong, X. Liu, L. Liang, Q. Zeng. (2017). Methane Adsorption on Carbon Models of the Organic Matter of Organic-Rich Shales, *Energy and Fuels*. 31, 1489–1501 .
- [51] J. Li, K. Wu, Z. Chen, W. Wang, B. Yang, K. Wang, J. Luo, R. Yu. (2019). Effects of energetic heterogeneity on gas adsorption and gas storage in geologic shale systems, *Applied Energy*. 251, 113368.
- adsorption amount of shale gas, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 49, 241–249 .
- [34] X. Yu, J. Li, Z. Chen, K. Wu, L. Zhang, S. Yang. (2020). Effects of helium adsorption in carbon nanopores on apparent void volumes and excess methane adsorption isotherms, *Fuel*. 270, 117499 .
- [35] X. Yu, J. Li, Z. Chen, K. Wu, L. Zhang. (2020). Effects of an adsorbent accessible volume on methane adsorption on shale, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 370, 113222 .
- [36] L. Sarkisov, R. Bueno-Perez, M. Sutharson, D. Fairen-Jimenez. (2020). Materials Informatics with PoreBlazer v4.0 and the CSD MOF Database, *Chemistry of Materials*. 32, 9849–9867.
- [37] M. G. Martin, J. Ilja Siepmann. (1998). Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes, *The Journal of Physical Chemistry B*. 102, 2569–2577 .
- [38] J.W. Gibbs. (1878). On the equilibrium of heterogeneous substances, *American Journal of Science*. 3, 441–458 .
- [39] H. Swenson, N.P. Stadie. (2019). Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review, *Langmuir*. 35, 5409–5426.
- [40] W.A. Steele. (1973). The physical interaction of gases with crystalline solids. I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms, *Surface Science*. 36, 317–352 .
- [41] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*. 271, 108171 .
- [42] H. Lee, F.A. Shakib, K. Liu, B. Liu, B. Bubach, R.S. Varma, H.W. Jang, M. Shokouhimer, M. Ostadhassan. (2020). Adsorption based realistic molecular model of amorphous kerogen, *RSC Advances*. 10, 23312–23320.
- [43] L. Brochard. (2021). Swelling of Montmorillonite from Molecular Simulations: Hydration Diagram and Confined Water Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*. 125, 15527–15543 .
- [44] L. Huang, W. Zhou, H. Xu, L. Wang, J. Zou, Q. Zhou. (2021) Dynamic fluid states in organic-inorganic nanocomposite: Implications for shale gas recovery and CO₂ sequestration, *Chemical Engineering Journal*. 411, 128423.
- [45] Liu B, Babaei S, Bai L, Tian S, Ghasemzadeh H, Rashidi M, Ostadhassan M. (2022). A dilemma in