

Diseño de una Herramienta Computacional para el Cálculo de Isotermas de Adsorción

Juan Sebastián Navarro Villarraga

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Olga Patricia Ortiz Cancino

Ph.D en Ingeniería de Procesos Profundización Ingeniería de Petróleos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Gracias a Dios por llenarme de sabiduría y perseverancia en el proceso. A mi mamá por sus oraciones, porque siempre creyó en mí, por su apoyo, por aceptar que fuera a cumplir mis sueños aun estando lejos de ella. A a mi papa por sus consejos, por mostrarme la ruta a seguir y ayudarme a no renunciar, por su esfuerzo diariamente para sacarnos adelante a mí y a mis hermanos. A mi abuelita que siempre me espero en casa con una sonrisa. A la doctora Olga por darme la oportunidad de ser su aprendiz, por la paciencia y su colaboración. A mis amigos Alexander, Omar, Alejandro y Daniela porque fueron piezas increíbles en todas las etapas de mi carrera, y gracias a todos con los que compartí experiencias inolvidables los llevo en mi corazón.

Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Generalidades del Fenómeno de Adsorción	15
2.1 Adsorción Física	15
2.2 Adsorción Química	16
2.3 Isotermas de Adsorción.....	16
2.3.1 Isoterma Tipo I.....	17
2.3.2 Isoterma Tipo II	18
2.3.3 Isoterma Tipo III	19
2.3.4 Isoterma Tipo IV	20
2.3.5 Isoterma Tipo V	21
2.3.6 Isoterma Tipo VI.....	22
2.3.7 Capacidad de Adsorción	23
2.4 Termodinámica de Adsorción en la Interface Gas-Sólido	23
2.5 Modelos de Adsorción Favorables.....	26

2.5.1 Isoterma de Langmuir	26
2.5.2 Isoterma de Freundlich	26
2.6 Principio de Medición de la Isoterma de Adsorción.....	27
2.7 Parametrización.....	29
2.7.1 Modelo de Dos Parámetros	29
2.7.2 Modelo de Tres Parámetros	30
2.7.3 Desviación Estándar.....	30
2.7.4 Calor de Adsorción	31
2.7.5 Factores que Influyen en la Adsorción	32
2.7.5.1 PH	32
2.7.5.2 Área Superficial	32
2.7.5.3 Naturaleza del adsorbente	32
2.7.5.4 Naturaleza del adsorbato.....	32
2.7.5.5 Temperatura	33
2.8 Aplicación de Modelos de Isotermas en la Ingeniería de Petróleos	33
3. Desarrollo de la Herramienta Computacional.....	34
3.1 Planteamiento del Modelo	34
3.1.1 Variables de Entrada.....	35
3.1.2 Variables de Salida	37
3.1.3 Isotermas de Adsorción.....	37
4. Programación del Algoritmo Seleccionado	38

4.1 Lenguaje de Programación Utilizado.....	39
4.2 Funcionamiento de la Herramienta.....	49
5. Comparación de Datos Reales de la Literatura	51
5.1 Ejercicio	51
5.2 Análisis de Desviación.....	53
6. Conclusiones.....	53
7. Recomendaciones	54
Referencias Bibliográficas	55

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Tipos de curvas de adsorción isotérmica.....	17
Figura 2. Isotherma tipo I.....	18
Figura 3. Isotherma tipo II.....	19
Figura 4. Isotherma tipo III.....	20
Figura 5. Isotherma tipo IV.....	21
Figura 6. Isotherma tipo V.....	22
Figura 7. Isotherma tipo VI.....	23
Figura 8. Representación de Gibbs de la cantidad de exceso en la superficie.....	24
Figura 9. Datos de entrada y salida de la herramienta.....	38
Figura 10. Archivos con los códigos fuentes de la herramienta.....	40
Figura 11. Captura para primer segmento del archivo GUIAdsorption.m.....	41
Figura 12. Captura para el segundo segmento del archivo GUIAdsorption.m.....	42
Figura 13. Capturas para el tercer segmento del archivo GUIAdsorption.....	42
Figura 14. Capturas para el cuarto segmento del archivo GUIAdsorption.m.....	43
Figura 15. Captura el segmento del cálculo de n_l y p_l del archivo GUIAdsorption.m.....	44
Figura 16. Captura el segmento del cálculo de n_l y p_l del archivo GUIAdsorption.m.....	44
Figura 17. Parte de las ecuaciones implementadas para hallar las moles de exceso experimentales.	47

Figura 18. Iteración para poder hallar los posibles valores de Langmuir y el porcentaje de error (nl , pl).	47
Figura 19. Código de creación de las tablas y graficas de las isothermas.	48
Figura 20. Gráficas Isothermas de Langmuir.	49
Figura 21. Diagrama de flujo del modelo computacional.....	50
Figura 22. Capacidad de Adsorción del metano a 50 °C.	51
Figura 23. Isothermas de Adsorción	52

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Datos de presiones y valores de ingreso inicial.	36
Tabla 2. Parámetros ajustados del modelo de Langmuir a una temperatura de 50°C	52

Lista de Apéndices

Los apéndices se encuentran adjuntos en el CD y pueden ser visualizados en la base de datos de la UIS.

Apéndice A. Herramienta computacional para el cálculo de isothermas de adsorción (GUIAdsorption)

Apéndice B. Guía de uso

Resumen

Título: Diseño de una herramienta computacional para el cálculo de isothermas de adsorción*

Autores: Juan Sebastián Navarro Villarraga**

Palabras Clave: isothermas, adsorción, Langmuir, Freundlich

Descripción:

En este proyecto se presenta el desarrollo de una herramienta computacional que puede ayudar en la interpretación y entendimiento en el comportamiento del fenómeno de adsorción de las diferentes formaciones shale. Para su elaboración fue necesario seleccionar un modelo adecuado que se ajustara a los datos experimentales obtenidos por Cancino (2018), es por ello que se elige la ecuación el modelo de Langmuir modificado que emplea tres parámetros (incluye un factor de corrección adicional sobre el modelo de dos parámetros al tener en cuenta la razón entre las densidades de las fases total y absorbida) y de esta forma generar una mayor exactitud en los resultados obtenidos y poder ejecutar el medio informático.

Para la realización de la herramienta se analizan aquellas variables que hacen parte de la entrada y la salida, de esta manera se procede a la programación del código fuente, adicional por medio de la comparación de resultados experimentales anteriormente obtenidos en trabajos sobre isothermas junto con los datos arrojados por la herramienta, se revisa la funcionalidad del algoritmo elaborado.

El fin principal de la creación de este aplicativo es poder facilitar la estimación de las moles de exceso en diferentes tipos de muestras junto con el gas libre a utilizar y dando como producto final las gráficas de isothermas de adsorción.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Olga Patricia Ortiz Cancino. Ingeniera de Petróleos

Abstract

Title Design of a computational tool for the calculation of adsorption isotherms*

Author: Juan Sebastián Navarro Villarraga**

Keywords: Isotherms, adsorption, Langmuir, Freundlich

Description:

In this project, the development of a computational tool that can help in the interpretation and understanding of the behavior of the adsorption phenomenon of the different shale formations. For its elaboration it was necessary to select an appropriate model that would fit the experimental data obtained by Cancino (2018), for this reason, the equation chosen was the modified Langmuir model that uses three parameters and, in this way, generates greater accuracy in the results obtained and thus enables the computer medium to be run.

For the realization of the tool, those variables that are part of the input and output of the software were analyzed, in this way proceed to the programming of the source code, in addition to reviewing the functionality of the software, comparing it with results between experimental values in the literature and the data thrown with the tool.

The main purpose of creating this application is to be able to facilitate the estimation of excess moles in different types of samples together with the free gas to be used and giving as a final product the graphs of adsorption isotherms.

* Degree Work

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Olga Patricia Ortiz Cancino. Petroleum Engineer.

Introducción

El cálculo de reservas y las tasas de producción en la industria de los hidrocarburos ha sido un asunto bastante complejo y de importancia para las empresas que desarrollan u operan un campo de petróleo. Las estimaciones de dichas reservas no suelen ser sencillas, a causa de que muchas veces la toma de datos y correspondientes mediciones en ocasiones no poseen las condiciones técnicas o económicas para poder ejecutarse, en especial cuando son campos en desarrollo.

Ahora bien, para poder estimar dichos valores de reservas se debe conocer las diferentes interacciones que ocurren en el subsuelo entre el gas y la roca, para ello se requiere responder a interrogantes tales como, ¿cómo se puede encontrar el gas en el yacimiento?, ¿en qué condiciones?, ¿qué fenómenos de acuerdo a la presión y la temperatura ocurren en la formación y el gas?, y demás inquietudes que puedan surgir debido al estudio del mismo. Pero en muchos casos poder cuantificar y cualificar estos yacimientos (Formación Shale) es complicado y costoso, es por ello que aparecen los modelos teóricos como un apoyo en este cálculo de dichas estimaciones, es allí donde las isothermas se convierten en un atractivo a la hora de evaluar el comportamiento del yacimiento.

Las isothermas de adsorción se desarrollarán como una forma de modelar el comportamiento del gas en formación a temperatura constante, con el propósito de establecer una tendencia que pueda ser extrapolada y llevada a condiciones de difícil acceso, además ser implementadas en cálculos propios de la industria, como por ejemplo el cálculo de reservas.

Existen diversos modelos de isothermas de adsorción disponibles en la literatura que son empleados con el mismo fin, para el presente estudio se tendrá en cuenta el modelo de Langmuir

de tres parámetros, ya que presenta un acercamiento más apropiado a los datos experimentales implementados.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Diseñar una herramienta computacional para el cálculo de isothermas de adsorción.

1.2 Objetivos Específicos

Definir las ecuaciones (balance de masa) que se deben tener en cuenta para determinar cada uno de los puntos de la isoterma de adsorción

Seleccionar el modelo de adsorción a tener en cuenta en la herramienta computacional de tal manera que se pueda escoger el que mejor se ajuste a los datos experimentales

Seleccionar el lenguaje de programación y/o herramienta a utilizar para elaborar la herramienta computacional

Establecer los parámetros de entrada/salida requeridos en la herramienta computacional para la elaboración de la herramienta de la computacional

Realizar pruebas piloto a la herramienta computacional que permitan contrastar los datos arrojados por el sistema con los establecidos en la literatura.

2. Generalidades del Fenómeno de Adsorción

Se denomina adsorción al proceso por el cual se produce un aumento de la concentración de una sustancia en bajo estado de agregación (llamada adsorbato, por lo general un fluido) en las proximidades de una fase en mayor estado de agregación (llamada adsorbente, casi siempre un sólido) debido a la presencia de fuerzas superficiales e interacciones intermoleculares. Es por dichas interacciones que se pueden distinguir dos fenómenos en la adsorción como lo son: la quimisorción y la fisisorción.

Dicho proceso de adsorción se puede cuantificar mediante la aplicación de ecuaciones que describen el equilibrio fisicoquímico entre el adsorbente y el adsorbato. Esta relación de armonía a una temperatura constante se conoce como isothermas de adsorción y gráficamente describen una curva que representa la concentración de un soluto en variación de la presión.

Gracias a este proceso se permite separar selectivamente una solución o determinados compuestos, mediante el aprovechamiento de las características porosas de un medio adsorbente. De esta manera, almacenar gases o usar como medio filtrante para la separación de componentes contaminantes de las corrientes de gas u otros fluidos.

2.1 Adsorción Física

La fisisorción o adsorción física se caracteriza por el hecho que las fuerzas de interacción implicadas son débiles (interacciones tipo Van Der Waals), porque gracias a que las moléculas adsorbidas se liberan de la superficie del sólido con facilidad, se puede presentar en varias capas

alrededor del adsorbente (solo si, sus condiciones son las adecuadas). La fisisorción es un proceso reversible (desorción), que se logra sometiendo el sistema a un aumento de temperatura o a una disminución de la presión.

2.2 Adsorción Química

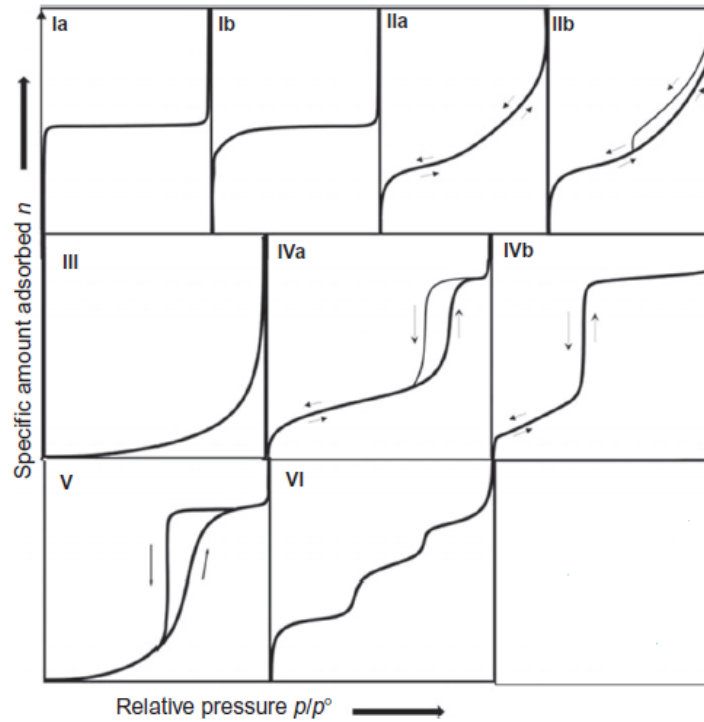
Cuando existe una interacción química, generalmente de carácter iónico, que forman enlaces químicos entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, se denomina quimisorción o adsorción química. Debido a las altas fuerzas intermoleculares entre estas, se genera una reacción exotérmica en el proceso; debido a que las altas temperaturas favorecen las reacciones químicas entre las dos fases.

2.3 Isotermas de Adsorción

La adsorción es un proceso de gran interés en cuanto a almacenamiento de gases se refiere, por ejemplo, el gas natural. Para el conocimiento de las características del adsorbente es necesario también conocer el equilibrio entre el adsorbente y adsorbato. Este equilibrio es representado mediante la relación entre la cantidad del compuesto adsorbido y la presión a una temperatura determinada, es decir la isoterma de adsorción (Ver figura 1).

Figura 1.

Tipos de curvas de adsorción isotérmica.



Nota. Tomado de (Gregg, S.J. and Sing, K.S.W, 1982)

2.3.1 Isoterma Tipo I

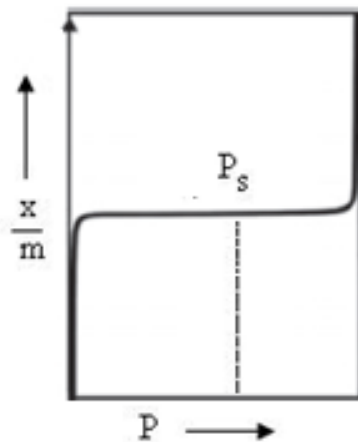
La isoterma tipo I es llamada la isoterma de Langmuir y representa la adsorción de un gas en la superficie microporosa del adsorbente (Figura 2). Se entiende como un sistema macroporoso, aquel que atiende tamaños > 50 nanómetros, mesoporoso entre 2 y 50 nanómetros, microporoso el adsorbente con poros de un tamaño < 2 nanómetros de diámetro (Rosemaur et al, 2014).

El rápido crecimiento de esta curva es descrito por el llenado de los poros a bajas presiones, luego la tendencia de esta curva es a hacerse horizontal; un indicativo de que la superficie del

sólido está ocupada por el adsorbente. Un ejemplo de superficies porosas con alta capacidad adsorbente son la zeolita y el carbón activado (Zhang, L. 2019).

Figura 2.

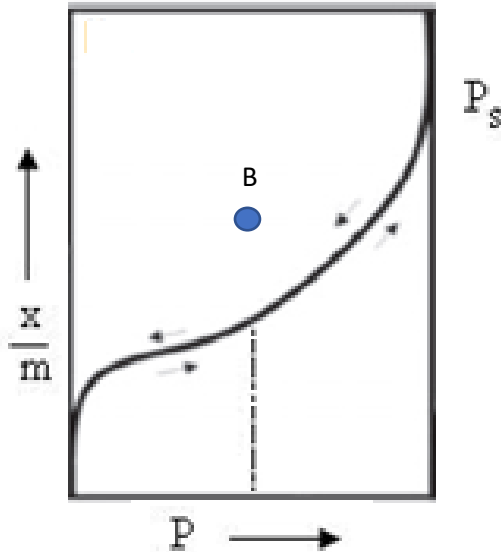
Isoterma tipo I



Nota. Curva de adsorción isotérmica de una lutita en la cuenca de Sichiuan, donde la P_s =Presión de saturación, x/m = concentración y P =Presión, se puede observar que a medida que aumenta la concentración a bajas presiones el punto de presión de saturación.

2.3.2 *Isoterma Tipo II*

Esta isoterma presenta una particular tendencia a parecer una letra "S". Esta curva representa la concentración de un sustrato en un adsorbente con los poros más grandes (macroporoso). La región intermedia de esta curva representa la concentración de manera uniforme y de una sola capa del adsorbente, el punto B representa el inicio de una nueva adsorción del adsorbato, es decir, una adsorción por multicapa.

Figura 3.*Isoterma tipo II*

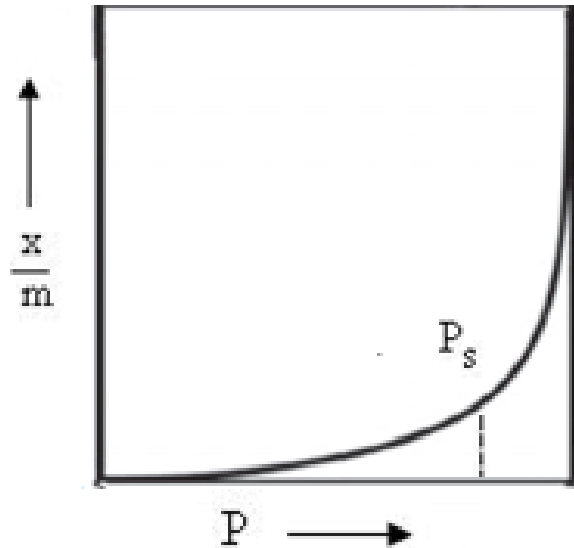
Nota. Curva de adsorción isotérmica de una lutita en la cuenca de Sichuan.; P_s =Presión de saturación, x/m = concentración, P =Presión. En esta isoterma tipo II la concentración se presenta de manera uniforme debido a que se manejan poros más grandes en comparación con la isoterma tipo I y luego del punto B representa el inicio de una nueva concentración. Hasta llegar a la presión de saturación.

2.3.3 Isoterma Tipo III

Esta curva muestra una gran desviación al modelo de Langmuir, representa una baja afinidad entre las dos fases cuando la superficie del adsorbente es de carácter no poroso o macroporoso. Al observar la gráfica (Figura 4) se puede concluir que inicialmente tiene una adsorción rápida, sin embargo, las fuerzas de adsorción son significativamente bajas.

Figura 4.

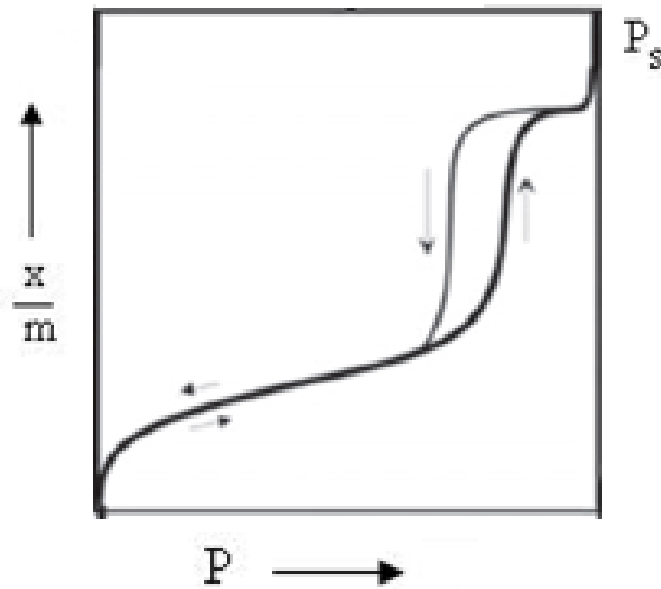
Isoterma tipo III.



Nota. Curva de adsorción isotérmica de una lutita en la cuenca de Sichiuan; P_s =Presión de saturación, x/m = concentración, P =Presión. Esta isoterma tipo III presenta una adsorción muy rápida en comparación con las isotermas anteriores, llega al punto de presión de saturación en un tiempo muy corto.

2.3.4 Isoterma Tipo IV

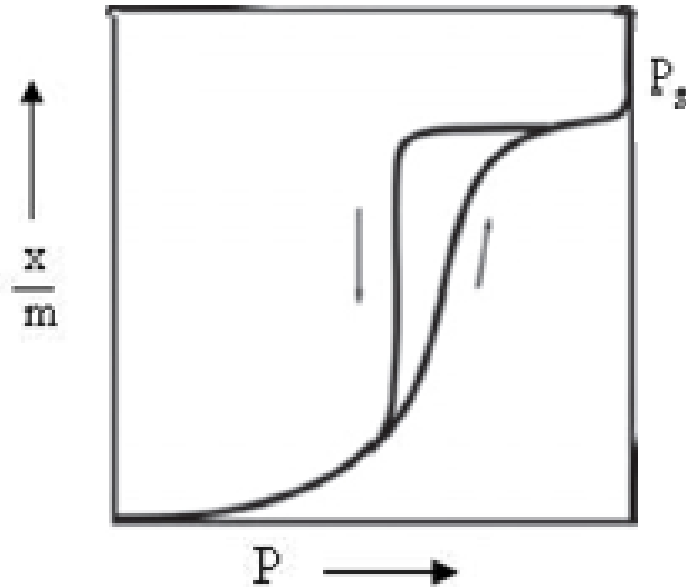
La isoterma tipo IV representa un comportamiento muy similar a la isoterma tipo II, esto se debe al incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, adicional ocurre un mecanismo de llenado en multicapas como se observa en la (Figura 5). Este tipo de isoterma es propio de los sólidos mesoporosos.

Figura 5.*Isoterma tipo IV*

Nota. Curva de adsorción isotérmica de una lutita en la cuenca de Sichiuan; P_s =Presión de saturación, x/m = concentración, P =Presión. En comportamiento de la isoterma tipo IV es muy característico de la isoterma tipo II, se observa un incremento rápido en la adsorción a presiones distintas hasta llegar a la presión de saturación.

2.3.5 Isoterma Tipo V

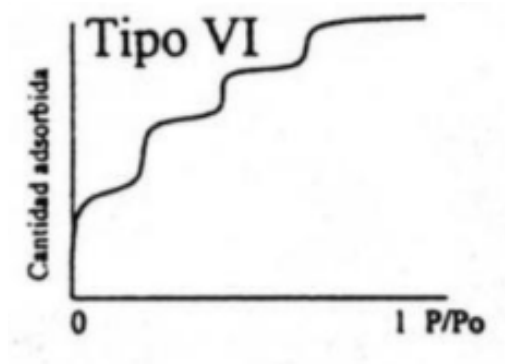
Esta isoterma presenta un comportamiento similar a la isoterma tipo III (Figura 6); sin embargo, es característica de interacciones débiles entre el adsorbato con el adsorbente.

Figura 6.*Isoterma tipo V*

Nota. Curva de adsorción isotérmica de una lutita en la cuenca de Sichiuan; P_s =Presión de saturación, x/m = concentración, P =Presión. La isoterma tipo V presenta una adsorción demasiado rápida como sucede en la isoterma tipo III, se observa que a medida que aumenta la presión su concentración incrementa de manera rápida hasta llegar a la presión de saturación.

2.3.6 Isoterma Tipo VI

Esta isoterma presenta una adsorción en multicapa, sobre la superficie de un adsorbente no poroso. Cada una de las pendientes que presenta esta curva; representa la capa de adsorción secuencial sobre la superficie no porosa de un adsorbente.

Figura 7.*Isoterma tipo VI*

Nota. Curva de adsorción isotérmica de una lutita en la cuenca de Sichiuan; P/P_o =Presión de relativa. La isoterma tipo VI se observa que para cada punto de presión o capa hay una adsorción diferente para medios no porosos.

2.3.7 Capacidad de Adsorción

Dentro de las características de los adsorbentes, la capacidad de retención de un adsorbato sobre la superficie específica de un material sólido es la más importante, pues de ella deriva el poder cuantificar este proceso. La capacidad de adsorción se define con base en las isotermas de adsorción a temperatura constante y presión variable respecto a la concentración del adsorbato en el equilibrio.

2.4 Termodinámica de Adsorción en la Interfase Gas-Sólido

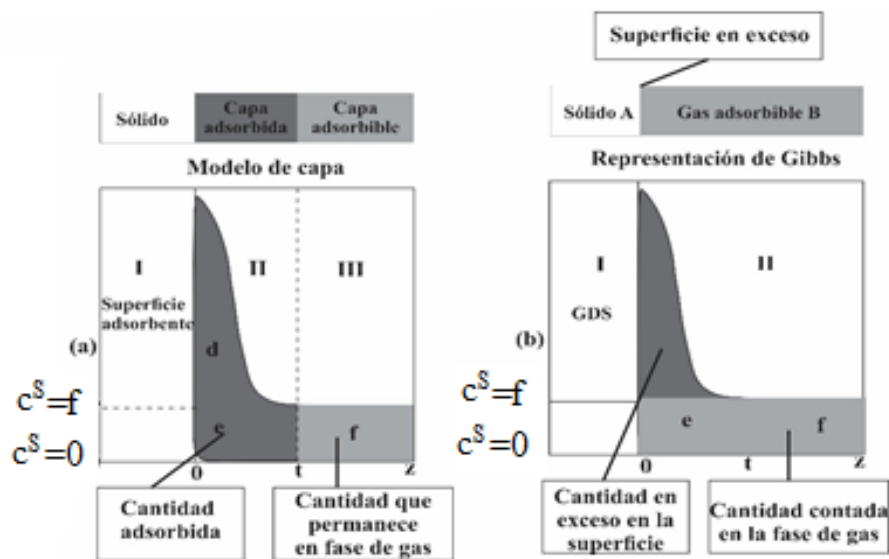
Para describir cuantitativamente el fenómeno de adsorción de una fase líquida o gaseosa sobre una fase sólida, sobre todo la variación de la concentración de fase adsorbida, Gibbs introdujo el

concepto de una superficie divisoria o GDS (Gibbs Dividing Surface). Este concepto describe la idea de la concentración de cada componente en el sistema; es una constante en función de la distancia desde el seno de la fase fluida hasta la GDS (Arias, J. M., Paternina, E., & Barragán, D. 2009).

La figura 8 explica el concepto de Gibbs; donde se parte inicialmente sin ninguna información sobre la estructura del adsorbente, ($c = dn/dV$) donde c se refiere a la concentración y dn/dV indica el cambio que hay de las moles del gas adsorbido, que disminuye progresivamente con el incremento de z (*distancia desde la superficie*). Esta concentración alcanza un valor constante denominado c^g . En esta gráfica también se pueden identificar tres zonas que representan la variación hipotética de la concentración local en el adsorbente. (Rouquerol, Françoise & Rouquerol, Jean & Sing, Kenneth, 2013).

Figura 8.

Representación de Gibbs de la cantidad de exceso en la superficie.



Nota: Adaptado de Rouquerol, F, et al. Adsorption by powders and porous solids, 2014.

De acuerdo con la figura 8, la zona I para las dos graficas muestra únicamente la naturaleza sólida del adsorbente, no existe penetración y por lo tanto la concentración de la fase fluida es cero ($c^S=0$). En la zona II (b) representa la capa adsorbida donde $z=t$ (t = espesor de la capa adsorbida). La concentración local c es más alta que la zona III.

En la zona III la fase fluida se encuentra a una distancia significativa de la superficie sólida del adsorbente para lograr una concentración uniforme, en esta región se observa una distancia $z > t$. En esta zona, c^g solo depende de la presión de equilibrio y de la temperatura.

En contexto con la figura 8, el volumen de la capa que es adsorbida (V^a) tiene la siguiente expresión:

$$V^a = At$$

Dónde: A = área de la superficie, t = espesor de la capa adsorbida.

La cantidad de sustancia n^a adsorbida es

$$n^a = \int_0^{v^a} c dV = A \int_0^t c dz \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde: n^a = cantidad adsorbida, V^a = capa que es adsorbida A = área de la superficie, t = espesor de la capa adsorbida,

Donde el volumen ocupado por el gas a una concentración c^a , es V^g y n hace referencia al número de moles. Entonces se tiene que:

$$n^a = n - c^g V^g \quad \text{Ecuación 2}$$

Como se observa en la ecuación 2, para conocer el valor de la cantidad adsorbida es necesario conocer el valor exacto del volumen adsorbido o la variación de la concentración local. Para resolver esto Gibbs en el año 1877 introdujo el concepto de “superficie en exceso” de la siguiente manera:

$$V = V^{s,o} + V^{g,o} = V^s + V^a + V^g \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde $V^{s,o}$ y $V^{g,o}$ son los volúmenes de la zona I y la zona II.

2.5 Modelos de Adsorción Favorables

2.5.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico que establece la adsorción en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea y esta a su vez asume que posee en dicha superficie un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción. Adicional a esto, Langmuir describe que debe existir un equilibrio dinámico entre el material adsorbente y el adsorbato (se considera a temperatura y presiones constantes).

$$q = \frac{Q K C}{1 + K C} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde: Q es masa del adsorbato retenido en la superficie del adsorbente (cantidad máxima) K es la constante de adsorción (volumen de fluido / masa del adsorbato), C representa la concentración de la fase sólida en el equilibrio y q es la capacidad del adsorbato por unidad de peso del adsorbente. Cuando $K \gg 1$, la isoterma es altamente favorable, mientras que cuando $K < 1$, la isoterma es prácticamente lineal.

2.5.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo surge como una ecuación empírica que tiene en cuenta todos aquellos comportamientos no lineales, es decir, asume que la superficie del adsorbente no es homogénea

energéticamente ni existen interacciones químicas entre las moléculas adyacentes. Este modelo se usa para sistemas de bajas presiones y su ecuación general viene expresada de la siguiente manera:

$$q = K(C)^{1/n}$$

Dónde: q es la capacidad de adsorción en el equilibrio, K es la constante de adsorción en el equilibrio, C representa la concentración del adsorbato y n es una constante exponencial para el modelo de Freundlich.

2.6 Principio de Medición de la Isotherma de Adsorción

El volumen accesible o volumen de vacío es un parámetro importante para medir la capacidad de adsorción e involucra su valor para el cálculo del balance de masas en el proceso. Este volumen vacío se determina a diferentes expansiones del Helio (elemento no reactivo) a temperatura constante y para cada variación de la presión, esperando hasta lograr el equilibrio (Ortiz, C. 2018).

La cantidad de moles adsorbidas se calcula mediante un balance de masa n_1-n_2 , en donde:

$$n_{total}^a = n_{total}^d - n_{total}^g \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

n_{total}^a Representa la cantidad de moles totales adsorbidos.

n_{total}^d Es la cantidad de moles introducidas en la celda de medición.

n_{total}^g Son las moles totales de gas que no fueron adsorbidos.

El balance de masa es el principio teórico para la construcción de una isoterma, en donde experimentalmente deben ser medidos los valores de temperatura, presión y volumen de las celdas que han sido llenadas con el adsorbente (Rouquerol et al., 2014).

Rouquerol (como se citó en (Ortiz. O, 2018); establece que el procedimiento para la medición de la isoterma es el presentado a continuación:

- La muestra adsorbente se coloca en la celda y su masa se mide cuidadosamente (la masa es medida antes de la desgasificación).
- El adsorbente se seca primero al vacío (presión máxima $\leq 1 \times 10^{-2}$ Pascales) durante 12 horas El procedimiento depende de la naturaleza del adsorbente.
- El volumen poroso accesible dentro del recipiente de medición es entonces determinado a través de sucesivas expansiones de helio (He). El valor del volumen accesible es independiente de la presión en el intervalo de estudio (entre 0 y 3 (MPa). El Helio fue elegido para esta determinación porque no es adsorbido por el adsorbente.
- Cuando se conoce el valor del volumen accesible, se carga una cantidad de gas en la celda de dosificación (v_d) a presión y temperatura conocidas. Posteriormente, el volumen de gas se envía a la celda de medición (v_m). Cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, la cantidad adsorbida se calcula mediante un balance de masas antes y después de la adsorción. La cantidad de moles adsorbidas, (n_{ads}^1) se calcula con la siguiente ecuación:

$$n_{ads}^1(T, P_1) = \frac{v_d}{v_o(T, P_o)} - \frac{v_d + v_m}{v_1(T, P_1)} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde T, es la temperatura para la isoterma de adsorción, P_o es la presión en v_d antes adsorción, P_1 es la presión de equilibrio después de la adsorción, v_o es el volumen molar de gas en T, P_o y v_1 es el volumen molar de gas en T, P_1 . Los valores de los volúmenes de moles de gas considerandos a las condiciones de presión y temperatura se determinan mediante el uso de ecuaciones específicas del gas estudiado recomendado por el NIST (Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología).

Esta cantidad adsorbida que corresponde a un equilibrio entre la fase adsorbida y la fase gaseosa es el primer punto de la isoterma de adsorción.

A continuación, se describe la isoterma mediante un proceso acumulativo (método paso a paso), siendo la expresión para obtener la cantidad adsorbida para los demás pasos:

$$n_{ads}^i(T, p_i) = V_d \left(\sum_{k=1}^i \frac{1}{v_{2k-2}} - \sum_{k=1}^i \frac{1}{v_{2k-1}} \right) - \frac{V_m}{v_{i+1}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Se determina que la incertidumbre general de la cantidad adsorbida (debido a la calibración de helio, el volumen muerto y la medición de la presión) es inferior al 2% en todo el rango de presión y temperatura.

2.7 Parametrización

2.7.1 Modelo de Dos Parámetros

El volumen de la fase fluida adsorbida por la fase sólida puede ser calculado según el modelo de Langmuir (1914) con la siguiente ecuación:

$$n_{ads} = n_L \times \frac{(bP)}{1 + (bP)} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde n_{ads} representa la cantidad de fluido adsorbido en moles por kilogramo de adsorbente, n_L es la capacidad máxima de adsorción del gas en moles por kilogramo, b es la afinidad de adsorción y P es la presión en unidades de mega Pascales. Este modelo asume un estado de equilibrio dinámico y una superficie energéticamente homogénea, gracias a esto, no hay una adsorción en múltiples capas. Además, la isoterma de Langmuir considera valores de

temperatura constante, una adsorción localizada y que, no existe interacción entre las moléculas adsorbidas (Morales Hernández, Y., Cajamarca García, Y. N., & Arturo Calvache, J. E. 2019).

2.7.2 Modelo de Tres Parámetros

Este modelo introduce una variable adicional a la ecuación de dos parámetros, con la que se espera tener resultados con mayor exactitud. Adicionalmente, presenta un factor de corrección que tiene en cuenta la densidad de la fase total y la fase adsorbida (Martínez, et al, 2015).

$$n_{ads}^{exceso} = n_L \frac{P}{P + P_L} \times \left(1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) = n_{ads}^{absoluto} \times \left(1 - \frac{\rho_g(p, T)}{\rho_{ads}} \right) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde: n_{ads}^{exceso} es la cantidad adsorbida de gas en exceso; en moles por kilogramo; ρ_{ads} es la densidad de la fase adsorbida (kilogramo por metro cúbico); ρ_g representa la densidad de la fase gaseosa del adsorbato en función de la presión (P, T) y la temperatura del sistema y P_L es la presión de Langmuir.

2.7.3 Desviación Estándar

$$\Delta n = \frac{1}{N} \times \sqrt{\sum_1^N (n_{exp} - n_{fit})^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

La desviación estándar puede ser calculada con la ecuación 9. Donde N es el número de datos experimentales y $n_{exp} - n_{fit}$ son datos medidos experimentalmente y los datos ajustados respectivamente.

2.7.4 Calor de Adsorción

Este valor cuantifica de manera termodinámica las interacciones entre una fase fluida (adsorbato) y una fase sólida (adsorbente) (Rubio, J., Rodríguez, M., Diez, J., & Oteo, J. 1986). Puede determinarse o deducirse de las curvas isotérmicas teniendo en cuenta que una molécula de adsorbato en fase vapor, tiene una energía diferente a la que tiene un adsorbente en fase sólida; en este sentido, las moléculas del adsorbato tienen una energía cinética que depende del movimiento de rotación, traslación y vibración de sus átomos, en tanto que su energía potencial es independiente de estos movimientos y, por ende; diferente (Rubio, J. et al., 1989).

Las fuerzas de atracción intermoleculares del adsorbato y el adsorbente generan un aumento de la energía potencial de las moléculas del adsorbato, en tanto que, a mayor cantidad de moléculas adsorbidas, será mayor también la energía potencial (Rubio, J. et al., 1989).

La energía de adsorción se determina experimentalmente, midiendo un calor diferencial adiabático o isotérmico. Considerando un sistema aislado con un termostato de capacidad infinita, donde las moles del adsorbente a una presión específica son transferidas de manera isotérmica desde la fase gaseosa del adsorbato, hasta la fase sólida del adsorbente. En ese caso; la energía total inicial es igual a la final (Ortiz, C. 2018).

$$E_1 + nE^a = E_1 + (n - n^a)E^g + n^a \times E^a \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

E_1 Y E_2 representan la energía a una presión P_1 y P_2 respectivamente.

E^g Es la energía del gas.

E^a Es la energía del adsorbente.

n es la cantidad de moles en condiciones de idealidad a la P_1 .

n^a Son las moles adsorbidas.

2.7.5 Factores que Influyen en la Adsorción

2.7.5.1 PH

El pH de la fase fluida tiene gran influencia en el mecanismo de adsorción para muestras no iónicas. Denoyel et al., 1987, señala que “Esto se ve notablemente en la adsorción de los tenso activos polioxietilénicos no iónicos en varias superficies de sílice: cuarzo, sílice precipitada macro porosa y sílice pirogénica” (como se cita en Rouquerol F, et al, 2014, p.150).

2.7.5.2 Área Superficial

La adsorción es un fenómeno superficial, así que el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica de un cuerpo. De hecho, algunos autores suelen aludir la importancia del área “como aquella porción de área total que está disponible para la adsorción y de acuerdo al grado de una reacción superficial varia con el área superficial disponible...” (Martínez, 2011).

2.7.5.3 Naturaleza del adsorbente

De acuerdo con las características estructurales (propiedades texturales, superficie específica, el volumen de los poros y el tamaño de la partícula) y las propiedades químicas superficiales, el adsorbente influirá en los enlaces de formación y en la cantidad total de adsorbato retenida en el equilibrio.

2.7.5.4 Naturaleza del adsorbato

Factores como la solubilidad del adsorbato, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en la adsorción. Así, cuanto mayor sea la solubilidad del mismo, menor será el grado de adsorción (Regla de Lundelius). Se encuentran otros factores como la

presencia de grupos funcionales, la carga superficial, entre otros, puede asimismo determinar la capacidad de retención en función de la ionización del adsorbato.

2.7.5.5 Temperatura

La adsorción es considerada un proceso exotérmico, por consiguiente, un aumento en la temperatura puede disminuir la capacidad de adsorción de un proceso.

2.8 Aplicación de Modelos de Isotermas en la Ingeniería de Petróleos

En la industria de los hidrocarburos la búsqueda insaciable de modelos y/o ecuaciones para la representación de posibles comportamientos y composición de hidrocarburos en el yacimiento, ha traído consigo un gran número de ecuaciones para la descripción de la conducta de los fluidos en subsuelo.

En este caso, para la isotermas de adsorción su principal aplicación en la industria es la de modelar el comportamiento del gas adsorbido a temperatura constante como función de la presión o la concentración de gas, con el fin de establecer una posible tendencia de la información que posteriormente servirá como criterio para el cálculo de reservas y las tasas de producción de gas en formaciones shale, ya que del gas almacenado en estos yacimientos, el gas adsorbido suele comprender un porcentaje de casi el 85%, por ello la importancia del cálculo de este.

3. Desarrollo de la Herramienta Computacional

Las herramientas digitales se han convertido en apoyo indispensable para la investigación y el desarrollo de actividades propiamente ingenieriles. Para este caso, el desarrollo de una herramienta que promueve la comprensión del efecto de la adsorción en la producción de gas en formaciones shale. Por lo tanto, debido a la abundancia de datos que deben ser correlacionados para obtener información, estadísticas y análisis de pruebas y que permitan cuantificar la interacción entre compuestos fluidos y sólidos para la determinación del almacenamiento de gases y su producción, se hace indispensable el desarrollo de un algoritmo que permita predecir el efecto de la adsorción mediante la isoterma de Langmuir.

Se utilizó como método de validación el trabajo investigativo sobre la capacidad de adsorción del metano en formaciones shale en la cuenca del Valle Medio del Magdalena en Colombia (Cancino, 2018).

3.1 Planteamiento del Modelo

Para realizar el modelado matemático, fue necesario tomar datos de laboratorio de manera experimental, que pudieran corroborar la correcta ejecución del código creado para este trabajo. Estos datos fueron tomados del trabajo titulado “Etude Experimentale de L’adsorption du Methane Dans des Gaz de Schiste Colombiens Et de la Separation Methane/Dioxyde Carbone” de la doctora Olga Patricia Ortiz Cancino.

Debido a la gran cantidad de modelos existentes para calcular la adsorción, para este trabajo se decidió acotar el número de modelo a uno solo; el modelo de Langmuir de tres parámetros, esto debido a que presenta una alta asertividad por tratarse de una curva que, entre sus consideraciones presenta un factor de corrección de la densidad, el cual disminuye la incertidumbre al compararlos con los valores obtenidos de manera experimental.

3.1.1 Variables de Entrada

Una variable de entrada en términos informáticos es cualquier dato suministrado por el usuario, ya sea de manera directa o indirecta.

- P_i (MPa, bar, psi): Presión inicial que hace referencia a la presión obtenida en el experimento llevado a cabo.
- P_f (MPa, bar, psi): Presión final que hace referencia a la presión obtenida en el experimento llevado a cabo una vez se logrará equilibrio después de la adsorción.
- $V_d = \text{volumen de la celda de dosis (mL)}$: para esto se tiene en cuenta el instrumento utilizado en el experimento (por defecto se utilizó el valor de 13,46 mL).
- $V_m = \text{volumen de la celda de medición (mL)}$: en el actual trabajo se implementa una muestra de roca de sílice, con un valor de 5,25 mL.
- $\rho_{ads} \left(\frac{Kg}{m^3}\right)$: Hace referencia a la densidad del gas absorbido, que se puede encontrar en la literatura (para el presente proyecto del CH_4).
- $m = \text{masa de la muestra (g)}$: Masa comprendida de la muestra a usar. (para el trabajo actual la masa usada de la muestra es de 0,6693 gramos).

- $T = \text{temperatura } (^{\circ}\text{C})$: Hace referencia a la temperatura manejada en el experimento.

Este punto es uno de los más claves a la hora de realizar las gráficas de las isothermas. Para realizar la herramienta en MATLAB® se tiene en cuenta las temperaturas cerradas de 30, 40, 50, 60, 70,80, 90 y 100 ($^{\circ}\text{C}$), para hallar el valor de las constantes de corrección de la densidad, más adelante se explicará sobre dichas constantes.

- *Constantes de corrección*: Como se podrá apreciar en la herramienta hay un recuadro de constantes A, B, C, D y E, que son los valores de ajuste de la densidad que permiten hallar las moles de exceso del experimento. Dichas constantes varían de acuerdo con la temperatura ingresada; las que se encuentran codificadas dentro del código de programación son las temperaturas cerradas de 30, 40, 50, 60, 70,80, 90 y 100 ($^{\circ}\text{C}$).

Tabla 1.

Datos de presiones y valores de ingreso inicial.

Presión inicial(bar)	Presión final(bar)
3,579	2,504
7,618	6,078
11,400	9,819
15,325	13,708
18,655	17,205
22,328	20,835
26,707	25,014
31,484	29,634
Volumen de la celda de dosis(mL)	13,46
Volumen de la celda de medición(mL)	5,25
Masa(g)	0,6693
T($^{\circ}\text{C}$)	50
$\rho_{ads}(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3})$	421

Nota. Recuperado de: Cancino, O. P. O. (2018). Etude Experimentale de L'adsorption du Methane

Dans des Gaz de Schiste Colombiens et de la Separation Methane/Dioxyde Carbone.

3.1.2 Variables de Salida

Una variable de salida es aquella que es calculada por la computadora en un proceso informático. Son datos derivados, es decir, obtenidos a partir de las variables de entrada.

Teniendo en cuenta las variables de entrada y de salida existen unas interacciones entre ellas que se deben tener en cuenta a la hora de programar la herramienta.

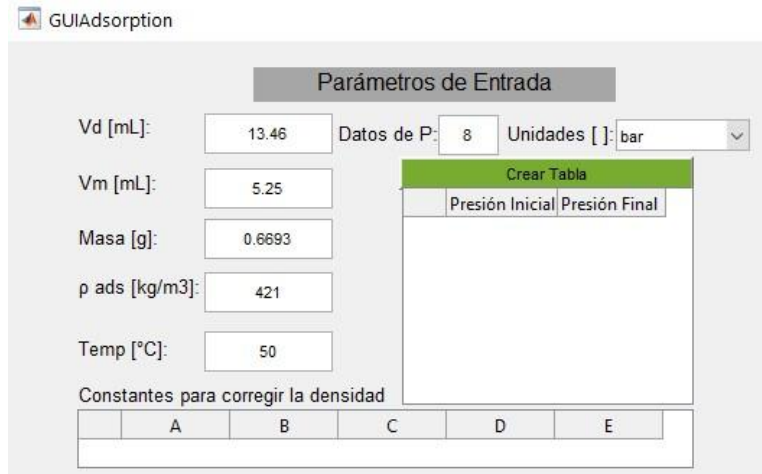
- $N_{exp} \left(\frac{mol}{Kg} \right)$: Es la cantidad de moles experimentales absorbidas.
- $N_{est} \left(\frac{mol}{Kg} \right)$: Es la cantidad de moles estimadas absorbida por la ecuación de Langmuir.
- P_l (MPa): Es la presión de Langmuir que corresponde a la presión en la cual la mitad de los espacios de la superficie (monocapa) han sido ocupados.
- n_l (MPa): Es la cantidad absorbida (mol/kg) cuando toda la monocapa está llena (capacidad máxima de Langmuir).
- % *Error*: Es el porcentaje de error que se tiene del método experimental para hallar las moles absorbidas y el estimado por medio de la ecuación de Langmuir.

3.1.3 Isotermas de Adsorción

Una vez la lógica del programa y las interacciones entre sus variables de entrada se ejecutan, se obtienen las isotermas de adsorción.

Figura 9.

Datos de entrada y salida de la herramienta



The screenshot shows the GUIAdsorption software interface. The main window is titled "GUIAdsorption" and contains a section titled "Parámetros de Entrada". The input parameters are:

- Vd [mL]: 13.46
- Vm [mL]: 5.25
- Masa [g]: 0.6693
- ρ ads [kg/m³]: 421
- Temp [°C]: 50

Additional parameters include "Datos de P:" set to 8 and "Unidades []:" set to bar. A "Crear Tabla" button is visible, and a table with columns "Presión Inicial" and "Presión Final" is shown. Below the input fields, there is a section for "Constantes para corregir la densidad" with columns A, B, C, D, and E.

Nota. N_{exp} : Moles de exceso halladas por datos de laboratorio N_{est} : Moles de exceso halladas por la ecuación de Langmuir de tres parámetros.

4. Programación del Algoritmo Seleccionado

En este capítulo se presenta el proceso y funcionamiento básico del programa teniendo en cuenta las bases programáticas que se usaron para el desarrollo y su compilación.

Para poder llevar a cabo la ejecución del aplicativo se requiere cumplir de una sucesión de etapas para la creación de este:

- **Recolecta de la información o los requisitos:** Para llevar a cabo el proyecto primero se debe buscar la información apropiada, las imágenes base, las fórmulas o ecuaciones a tener en cuenta, toda aquella literatura y textos necesarios, una vez se cuenta con los datos a utilizar se define un paso a paso de las funciones que debe realizar el programa.

- **Construcción de la lógica del programa:** una vez definidos los requerimientos y teniendo como base la ecuación pertinente a implementar, se opta por realizar el aplicativo en MATLAB, que por medio del diseño de este se pueda presentar los datos de salida requeridos por el cliente y adicional ir acompañado de las gráficas solicitadas para su posterior análisis.

Además de la metodología usada para poder construir dicha herramienta se implementó una metodología por capas, donde se tiene en cuenta solo dos de ellas: presentación y la capa de negocio, la primera hace referencia a todo aquella parte visual de aplicativo, todas las entradas que se requiere del usuario para que el software pueda realizar el proceso y cuanto a la capa de negocio es donde se pueden llevar a cabo todas las interacciones entre las variables de entrada y las fórmulas implementadas en el presente proyecto que llevarán a cabo la labor de dar respuesta a la solicitud del usuario. No se tiene en cuenta la base de datos porque es una información para el momento del uso e impide revisiones futuras.

4.1 Lenguaje de Programación Utilizado

Se desarrolló un algoritmo que puede ser ejecutado en un entorno de MATLAB® debido a las habilidades adquiridas en el manejo de este software durante la academia. Por otra parte, el entorno de MATLAB® permite relacionar el modelo en un sistema matricial, lo que complementa el cálculo técnico y la simulación (Fernández, M. C. C. (n.d.)). Una de sus enormes ventajas es que se puede crear herramientas propias, herramientas interactivas. Su lenguaje se basa en matrices, la cual permite como ingenieros comprender la lógica matemática de su funcionamiento.

Adicional a lo anterior nombrado, la selección de MATLAB como herramienta para llevar a cabo el presente proyecto también se debe a la facilidad que ofrece de crear aplicaciones con

interfaces de usuario personalizadas, una manera cómoda de formar gráficas para visualizar datos y diagramas personalizados. Además, el código de MATLAB se puede integrar con otros lenguajes, lo que le permite implementar algoritmos y aplicaciones en otro tipo de sistemas, dicha versatilidad trae consigo grandes ventajas para trabajos posteriores donde se desee ampliar el aplicativo actualmente creado. A continuación, se presenta los principales códigos implementados para poder desarrollar el programa

- **Códigos para el diseño de la herramienta:** los códigos fuentes de la herramienta se programaron en 3 archivos diferentes presentados en la figura 11, con el fin de llevar un orden en la programación. El primero de ellos se llama GUIAdsorption.fig, es donde se crea la interfaz gráfica que el usuario puede observar al momento de correr el programa, el segundo archivo se llama GUIAdsorption.m, este código lleva la mayor parte de la programación del trabajo y es donde se encuentran todas las funciones para iteraciones respectivas de las ecuaciones recopiladas y el ultimo archivo se llama GUIAdsorption_FO.m es la función que resuelve el método numérico, se encarga de comparar los datos experimentales con los datos teóricos y calcular el error mínimo.

Figura 10.

Archivos con los códigos fuentes de la herramienta.



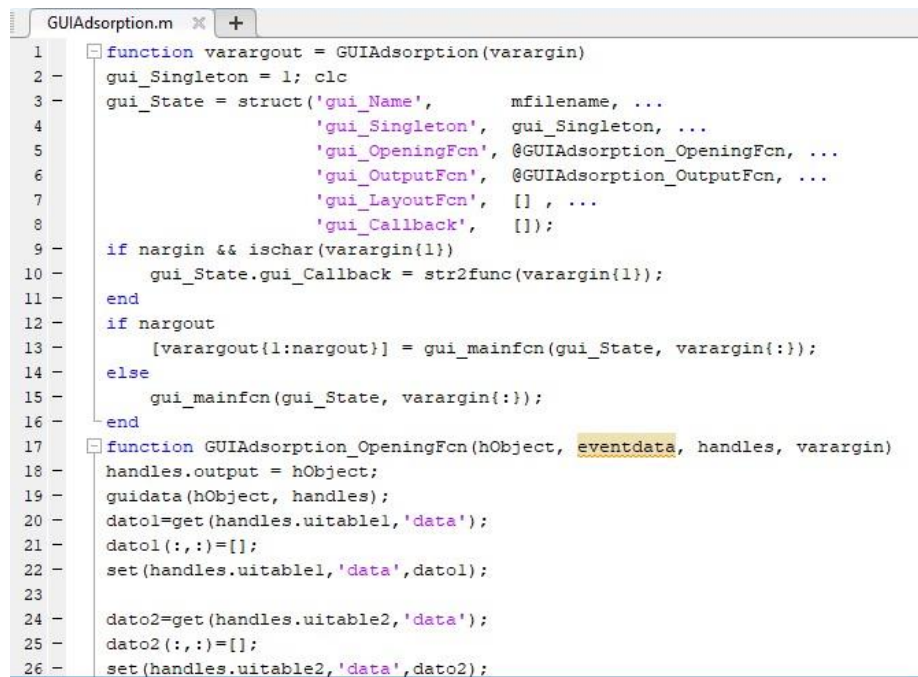
Nota. En el momento que el usuario quiera visualizar los códigos ya sea por mejoras en la herramienta o por lectura del mismo, solo hay que darle doble clic, en cualquiera de los 3 archivos anteriormente presentados y automáticamente se despliega en MATLAB el código.

- **Descripción de las pantallas:** Con el fin de que el usuario comprenda el lenguaje de programación descrito en la herramienta, para acciones de mejora futuras se hacen unas capturas de información y visualización del documento de cada una de las partes de los códigos fuentes.

- **Captura para GUIAdsorption.m:** En este primer segmento del código se hacen las funciones básicas de la herramienta como lo son la interfaz gráfica la inicialización del programa y la selección de tablas de acuerdo con la cantidad de espacios que asigne el usuario, una vez realizada esta etapa de inicialización llega a la función grafica la cual es crear un acceso en blanco para el siguiente segmento del código.

Figura 11.

Captura para primer segmento del archivo GUIAdsorption.m



```
GUIAdsorption.m x +
1 function varargout = GUIAdsorption(varargin)
2     gui_Singleton = 1; clc
3     gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
4                       'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
5                       'gui_OpeningFcn', @GUIAdsorption_OpeningFcn, ...
6                       'gui_OutputFcn',  @GUIAdsorption_OutputFcn, ...
7                       'gui_LayoutFcn',  [], ...
8                       'gui_Callback',    []);
9     if nargin && ischar(varargin{1})
10        gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
11    end
12    if nargin
13        [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
14    else
15        gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
16    end
17 function GUIAdsorption_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
18     handles.output = hObject;
19     guidata(hObject, handles);
20     dato1=get(handles.uitable1,'data');
21     dato1(:,:)=[];
22     set(handles.uitable1,'data',dato1);
23
24     dato2=get(handles.uitable2,'data');
25     dato2(:,:)=[];
26     set(handles.uitable2,'data',dato2);
```

Nota. Para este segundo segmento del código la función describe las variables de entrada de la herramienta como los son el volumen de la celda de dosis (V_d), el volumen de la celda de medición (V_m), la densidad del gas adsorbido (d_{asbr}), la masa y la temperatura.

Figura 12.

Captura para el segundo segmento del archivo GUIAdsorption.m

```

52 - if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
53 -     set(hObject,'BackgroundColor','white');
54 - end
55 - function presion_Callback(hObject, eventdata, handles)
56 - function presion_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
57 -     if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
58 -         set(hObject,'BackgroundColor','white');
59 -     end
60 - function temp_Callback(hObject, eventdata, handles)
61 - function temp_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
62 -     if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
63 -         set(hObject,'BackgroundColor','white');
64 -     end
65 - function rol_Callback(hObject, eventdata, handles)
66 - function rol_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
67 -     if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
68 -         set(hObject,'BackgroundColor','white');
69 -     end

```

Nota. Para este tercer segmento del código se asignan la función pushboton, se visualiza en la interfaz del usuario como (crear tabla) y (crear y graficar), la primera verifica cuantas columnas y espacios se despliegan al momento de seleccionar los datos de presión y la otra se encarga de hacer los cálculos correspondientes, así mismo en esta parte del código se hacen las debidas conversiones de unidades dando la posibilidad al usuario de trabajar en unidades de Bar o Mpa.

Figura 13.

Capturas para el tercer segmento del archivo GUIAdsorption.

```

105 - set(handles.uitable2,'columnEditable',true(1,columns2));
106 -
107 -     columnas3=5; filas=1;
108 -     tamaño=cell(filas,columnas3);
109 -     tamaño(:,:)=('');
110 -     set(handles.uitable3,'data',tamaño)
111 -     set(handles.uitable3,'columnEditable',true(1,columns3));
112 -     %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
113 -
114 - function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
115 -     Vd=str2double(get(handles.Vd,'string')); %ml
116 -     Vm=str2double(get(handles.Vm,'string')); %ml
117 -     masa=str2double(get(handles.masa,'string')); %g
118 -     temp=str2double(get(handles.temp,'string')); %°C
119 -     if temp==30 && temp==40 && temp==50 && temp==60 && temp==70 && temp==80 && temp==90 && temp==100
120 -         msgbox('Recuerda ingresar las constantes para la temperatura indicada (NIST)')
121 -     end
122 -     diam=str2double(get(handles.rol,'string')); %kg/m3
123 -     ndatos=str2double(get(handles.presion,'string'));
124 -
125 -     datos=str2double(get(handles.uitable1,'data')); %bar
126 -     udg=get(handles.selector,'value'); %bar o MPa
127 -     if udg==1
128 -         Pinc=datos(:,1)/%bar
129 -         Pfin=datos(:,2)/%bar
130 -     else

```

Nota. Este cuarto segmento la función se encarga de seleccionar las constantes de NIST con la cual el usuario requiera trabajar. Cabe resaltar que la programación se hizo para temperaturas de (10, 20,30,40,50,60,70,80,90,100) °C.

Figura 14.

Capturas para el cuarto segmento del archivo GUIAdsorption.m

```

135 - if temp==30
136 -     A=-0.000000001; B=0.000000096; C=0.00006389; D=0.039677682; E=0.000000000000;
137 - elseif temp==40
138 -     A=-0.0000000006; B=0.00000003; C=0.0000600; D=0.0384000; E=0.000000000000;
139 - elseif temp==50
140 -     A=0.00000000032; B=-0.00000002243; C=0.00004778031; D=0.03721744407; E=0.000000000000;
141 - elseif temp==60
142 -     A=-0.00000000026; B=-0.00000001472; C=0.00004076489; D=0.03610108700; E=0.000000000000;
143 - elseif temp==70
144 -     A=0.00000000025; B=0.00000004702; C=0.00003526206; D=0.03504800642; E=0.000000000000;
145 - elseif temp==80
146 -     A=0.00000000023; B=-0.00000005322; C=0.00003030545; D=0.03405489450; E=0.000000000000;
147 - elseif temp==90
148 -     A=-0.0000000009911; B=0.0000000063431; C=0.0000250082630; D=0.0331214213237; E=0.000000000000000;
149 - elseif temp==100
150 -     A=-0.0000000001990; B=-0.0000000340241; C=0.0000218245969; D=0.0322316322098; E=0.000000000000000;
151 - else
152 -     cnts=str2double(get(handles.uitable3,'data'));
153 -     A=cnts(1); B=cnts(2); C=cnts(3); D=cnts(4); E=cnts(5);
154 - end
155 - Vi=(A*Pinc.^4+B*Pinc.^3+C*Pinc.^2+D*Pinc+E)./1000;
156 - Vf=(A*Pfin.^4+B*Pfin.^3+C*Pfin.^2+D*Pfin+E)./1000;
---
```

Nota. En caso de que el usuario requiera trabajar con una temperatura diferente a las anteriormente mencionadas, se programado de tal modo que saliera una ventana de error indicándole que para dicha temperatura debe introducir dichas constantes de manera manual.

Siguiendo el orden lógico del lenguaje de programación, en este punto el usuario ya ha seleccionado los datos de presión y temperatura con los cuales va a operar la herramienta. Es aquí donde se programó el código para calcular las moles experimentales (N_{exp}) y las moles estimadas (N_{est}), en este paso internamente se genera un EXCEL con una información que se transcribe en la herramienta para los cálculos posteriores, cabe recalcar que esta información no es necesaria para el usuario es netamente de programación.

Figura 15.

Captura el segmento del cálculo de nl y pl del archivo GUIAdsorption.m

```

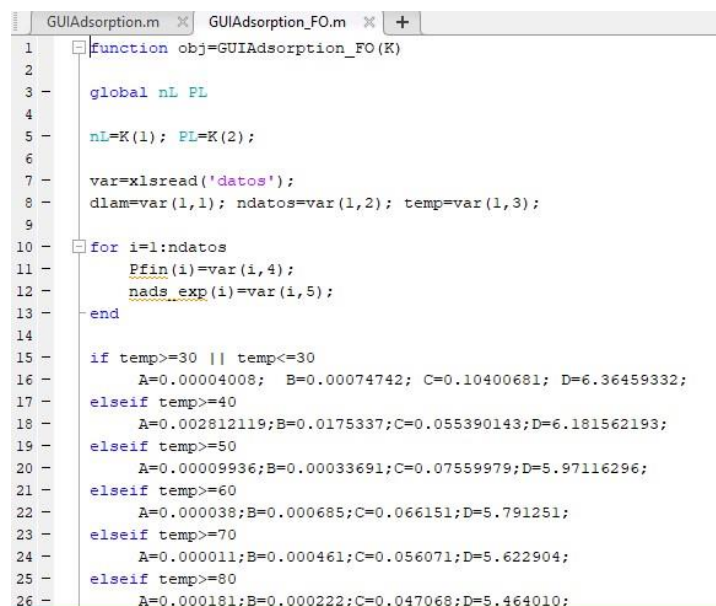
172 - nL=str2double(get(handles.mol_lagm,'string')); PL=str2double(get(handles.p_lagm,'string'));
173 - options = optimset('Display','iter','Maxiter',150,'TolX',1e-3); di=[nL PL];
174 - [K]=fminsearch('GUIAdsorption_FO',di,options);
175 - nL=K(1); PL=K(2); set(handles.mol_lagm,'string',nL), set(handles.p_lagm,'string',PL);

```

Nota. Este quinto segmento de la programación, la herramienta compila los datos anteriormente suministrados y empieza a hacer las iteraciones hasta ajustar los datos de nl y pl a los datos experimentales y finalmente calcula el mínimo error. Automáticamente mientras la herramienta está haciendo las iteraciones ella empieza a leer el código llamado GUIAdsorption_FO.m, es acá donde verifica y comprueba que los datos de nl y pl sean los correctos con las constantes suministradas de NIST y compara los datos de presión inicial y presión final de tal modo que se ajuste al modelo que queremos representar.

Figura 16.

Captura el segmento del cálculo de nl y pl del archivo GUIAdsorption.m



```

GUIAdsorption.m x GUIAdsorption_FO.m x +
1  function obj=GUIAdsorption_FO(K)
2
3  global nL PL
4
5  nL=K(1); PL=K(2);
6
7  var=xlsread('datos');
8  dlam=var(1,1); ndatos=var(1,2); temp=var(1,3);
9
10 for i=1:ndatos
11     Pfin(i)=var(i,4);
12     nads_exp(i)=var(i,5);
13 end
14
15 if temp>=30 || temp<=30
16     A=0.00004008; B=0.00074742; C=0.10400681; D=6.36459332;
17 elseif temp>=40
18     A=0.002812119;B=0.0175337;C=0.055390143;D=6.181562193;
19 elseif temp>=50
20     A=0.00009936;B=0.00033691;C=0.07559979;D=5.97116296;
21 elseif temp>=60
22     A=0.000038;B=0.000685;C=0.066151;D=5.791251;
23 elseif temp>=70
24     A=0.000011;B=0.000461;C=0.056071;D=5.622904;
25 elseif temp>=80
26     A=0.000181;B=0.000222;C=0.047068;D=5.464010;

```

Nota. Luego vuelve a leer el código de GUIAdsorption.m evalúa la solución y por último gráfica.

• **Ecuaciones y fórmulas:** El algoritmo usado para poder representar los datos experimentales corresponde a la Figura 16 y Figura 17 donde se puede apreciar las ecuaciones utilizadas,

- Ecuación para el volumen inicial y final:

Ecuación 10

$$v_i = \frac{A * P_i^4 + B * P_i^3 + C * P_i^2 + D * P_i + E}{1000} \text{ Volumen inicial con ajuste de densidad}$$

Donde:

A, B, C, D, E son constantes para corregir densidad

P_i^x es la presión inicial

v_i es el volumen inicial con ajuste de densidad

Ecuación 11

- Ecuación para las moles de exceso experimentales junto con las moles acumuladas.

$$v_f = \frac{A * P_f^4 + B * P_f^3 + C * P_f^2 + D * P_f + E}{1000} \text{ Volumen final con ajuste de densidad.}$$

Donde:

A, B, C, D, E son constantes para corregir densidad

P_f^x es la presión final

v_f es el volumen final con ajuste de densidad

Ecuación 12

$$n_i = v_i * v_d - v_f * (v_d + v_m) \text{ moles de exceso}$$

n_i es moles de exceso

v_i es el volumen inicial

v_f es el volumen final

v_d es el volumen de la celda de dosis

v_m es el volumen de la celda de medición

Ecuación 13

$$n_i = (v_m * v_f + v_i * v_d) - v_f * (v_d + v_m) \text{ moles de exceso acumuladas}$$

n_i es moles de exceso acumuladas

v_i es el volumen inicial

v_f es el volumen final

v_d es el volumen de la celda de dosis

v_m es el volumen de la celda de medición

- Ecuación de Langmuir: Esta es descrita en capítulos anteriores como la ecuación 7.

$$n_{ads}^{exces} = n_l \frac{P}{P+P_l} \left(1 - \frac{\rho_g(P;T)}{\rho_{ads}} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

- Ecuación de porcentaje de error: También cose tomará como la desviación estándar, que se manifestó anteriormente como la Ecuación 8.

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (real_i - experimental_i)^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Figura 17.

Parte de las ecuaciones implementadas para hallar las moles de exceso experimentales.

```

135 - if temp==30
136 -     A=-0.000000001; B=0.000000096; C=0.00006389; D=0.039677682; E=0.000000000000;
137 - elseif temp==40
138 -     A=-0.0000000006; B=0.000000003; C=0.0000600; D=0.0384000; E=0.000000000000;
139 - elseif temp==50
140 -     A=0.00000000032; B=-0.00000002243; C=0.00004778031; D=0.03721744407; E=0.000000000000;
141 - elseif temp==60
142 -     A=-0.00000000026; B=-0.00000001472; C=0.00004076489; D=0.03610108700; E=0.000000000000;
143 - elseif temp==70
144 -     A=0.00000000025; B=0.00000004702; C=0.00003526206; D=0.03504800642; E=0.000000000000;
145 - elseif temp==80
146 -     A=0.00000000023; B=-0.00000005322; C=0.00003030545; D=0.03405489450; E=0.000000000000;
147 - elseif temp==90
148 -     A=-0.0000000009911; B=0.0000000063431; C=0.0000250082630; D=0.0331214213237; E=0.000000000000000;
149 - elseif temp==100
150 -     A=-0.0000000001990; B=-0.0000000340241; C=0.0000218245969; D=0.0322316322098; E=0.000000000000000;
151 - else
152 -     cnts=str2double(get(handles.uitable3,'data'));
153 -     A=cnts(1); B=cnts(2); C=cnts(3); D=cnts(4); E=cnts(5);
154 - end
155 - Vi=(A*Pinc.^4+B*Pinc.^3+C*Pinc.^2+D*Pinc+E)./1000;
156 - Vf=(A*Pfin.^4+B*Pfin.^3+C*Pfin.^2+D*Pfin+E)./1000;
157 -

```

Figura 18.

Iteración para poder hallar los posibles valores de Langmuir y el porcentaje de error (n_l, p_l).

Iteration	Func-count	min f(x)	Procedure
0	1	0.0549826	
1	3	0.050079	initial simplex
2	5	0.0402674	expand
3	7	0.0240825	expand
4	9	0.0119965	reflect
5	11	0.0115226	reflect
6	13	0.0115226	contract inside
7	15	0.00904771	contract inside
8	17	0.00775107	contract inside
9	19	0.00656446	contract inside
10	21	0.00655997	contract outside
11	23	0.00649886	contract inside
12	25	0.00639934	contract inside
13	27	0.00639463	contract outside
14	29	0.00633342	contract outside
15	31	0.00632652	contract inside
16	33	0.00631406	contract inside
17	35	0.00631406	contract inside
18	37	0.0063071	reflect
19	39	0.00630529	contract inside
20	41	0.00629215	expand
21	43	0.00629215	contract inside
22	45	0.00627437	expand
23	47	0.0062602	expand
24	49	0.00620891	expand
25	50	0.00620891	reflect

- **Gráficas:** De acuerdo como se presenta en el código (Figura19), es parte de la creación de la interfaz gráfica de las isotermas que toma como referencia los cálculos que se mencionaron a lo largo de este trabajo. En la figura 19 se puede apreciar la visualización del código que se podrá utilizar en la herramienta.

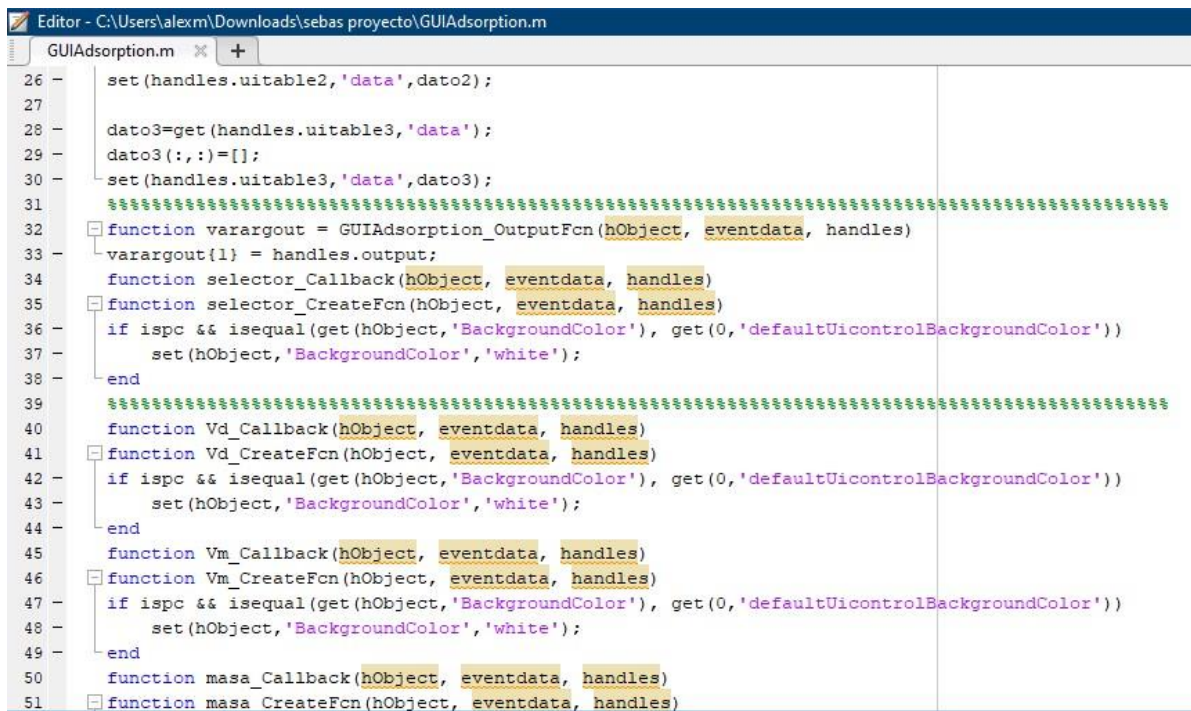
Figura 19.

Código de creación de las tablas y graficas de las isotermas.

```

17  function GUIAdsorption_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
18  -   handles.output = hObject;
19  -   guidata(hObject, handles);
20  -   dato1=get(handles.uitable1,'data');
21  -   dato1(:,:)=[];
22  -   set(handles.uitable1,'data',dato1);
23
24  -   dato2=get(handles.uitable2,'data');
25  -   dato2(:,:)=[];
26  -   set(handles.uitable2,'data',dato2);

```



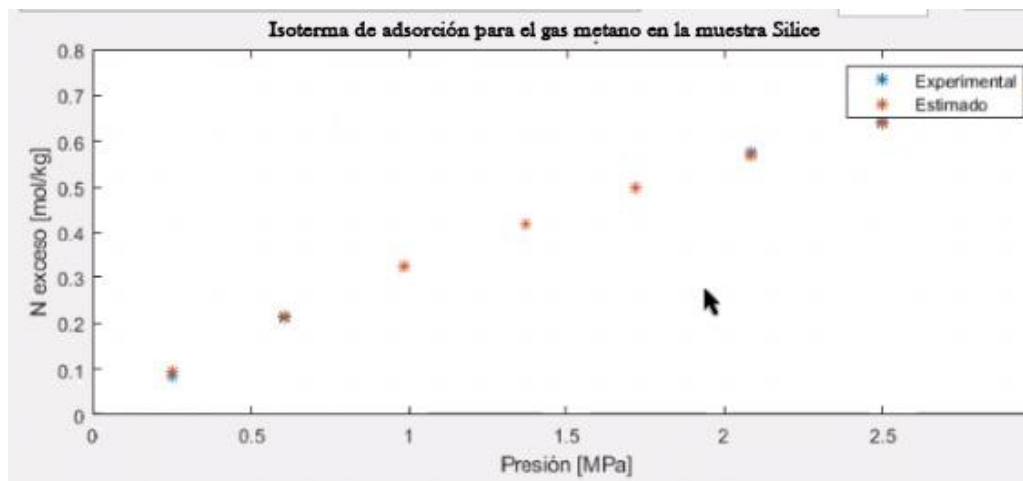
```

Editor - C:\Users\alexm\Downloads\sebas proyecto\GUIAdsorption.m
GUIAdsorption.m x +
26  -   set(handles.uitable2,'data',dato2);
27
28  -   dato3=get(handles.uitable3,'data');
29  -   dato3(:,:)=[];
30  -   set(handles.uitable3,'data',dato3);
31  -   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
32  -   function varargout = GUIAdsorption_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
33  -   varargout{1} = handles.output;
34  -   function selector_Callback(hObject, eventdata, handles)
35  -   function selector_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
36  -   if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
37  -       set(hObject,'BackgroundColor','white');
38  -   end
39  -   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
40  -   function Vd_Callback(hObject, eventdata, handles)
41  -   function Vd_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
42  -   if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
43  -       set(hObject,'BackgroundColor','white');
44  -   end
45  -   function Vm_Callback(hObject, eventdata, handles)
46  -   function Vm_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
47  -   if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
48  -       set(hObject,'BackgroundColor','white');
49  -   end
50  -   function masa_Callback(hObject, eventdata, handles)
51  -   function masa_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

Figura 20.

Gráficas Isotermas de Langmuir.



Luego de todas las iteraciones realizadas por la herramienta de evaluar y analizar los datos de presión para calcular las moles experimentales y estimadas este es el resultado de las 2 últimas líneas del código y es la representación gráfica de las isotermas para una temperatura de 50°C

4.2 Funcionamiento de la Herramienta

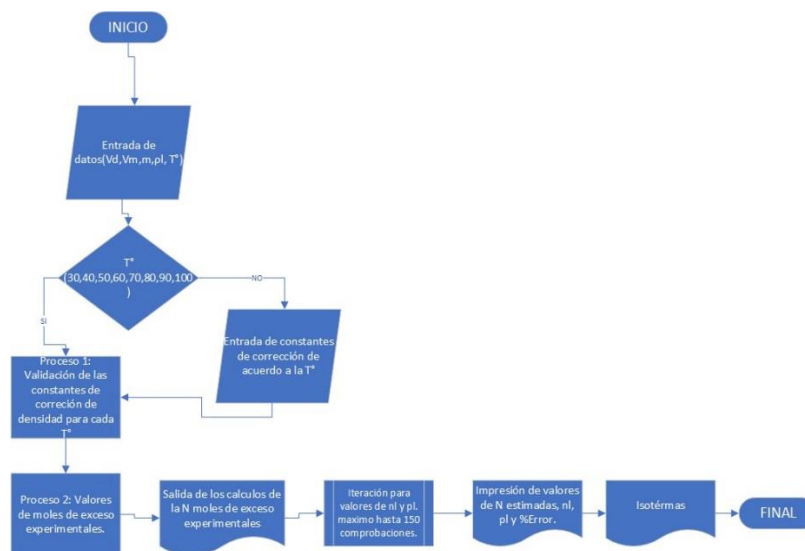
El funcionamiento del software se deriva en tres funciones principales, la primera la recopilación de datos donde se ingresa toda la información requerida para poder correr el programa, en este caso serían las variables de entrada previamente mencionadas, y como nota aclaratoria aparece en el dato de la densidad del gas absorbido un valor por defecto, pero este se puede cambiar si el usuario lo desea (el valor que allí aparece fue un dato ajustado y asumido ya que dicho valor muchas veces es algo complejo de hallar, por tanto se toma la densidad del metano liquido en punto de ebullición).

Una vez ingresa los datos completos solicitados inicia la validación de la información y procede con la metodología elegida, es decir con las interacciones de los datos a través de las ecuaciones descritas anteriormente se realizan los cálculos de las moles de exceso tanto para las experimentales que tienen como base objetivo datos de laboratorio y a su vez el cálculo y comparación con la ecuación de los 3 parámetros de Langmuir; tener en cuenta, que en las variables de entrada las temperaturas codificadas con las constantes de corrección son desde 30 hasta 100 °C (tener presente que hace referencia a cada temperatura múltiplo de 10).

Cuando se finaliza la interacción de los datos y la información suministrada, se crea la gráfica de isoterma de adsorción correspondiente. En la figura 27 se muestra el diagrama de flujo del modelo computacional desarrollado. Para tener un mejor entendimiento del programa y su funcionamiento se realiza un tutorial de uso que se encuentra en el apéndice A.

Figura 21.

Diagrama de flujo del modelo computacional.



Nota. Adaptado de Vega, L. (2010). Fenómenos de superficie. Adsorción. Apuntes de Fisicoquímica, 1–10.

5. Comparación de Datos Reales de la Literatura con la Herramienta

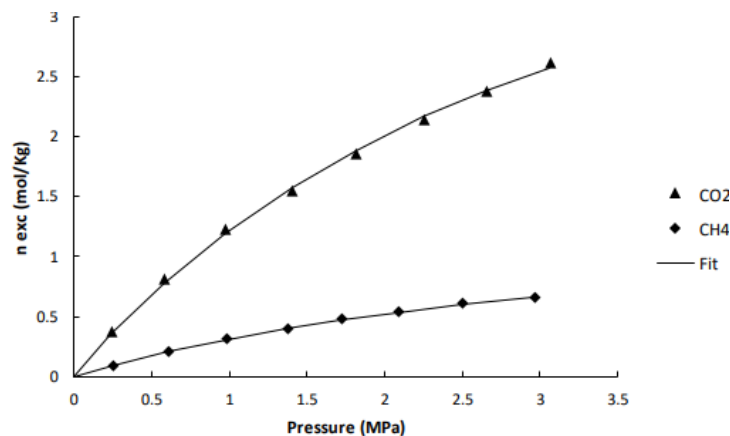
Como último paso del proceso de programación del modelo computacional se realiza una comparación con las gráficas de isothermas halladas previamente en otros trabajos o tesis, con el fin de verificar su funcionamiento y calcular un posible error asociado a la utilización del software.

5.1 Ejercicio

Como ejemplo se emplea las isothermas de adsorción específicamente para el gas metano, a una temperatura de 50°C, y cómo se comporta el fenómeno de adsorción de dicho gas en una muestra de sílice caps. nativo 14.

Figura 22.

Capacidad de Adsorción del metano a 50 °C.



Nota. Recuperado de: Cancino, O. P. O. (2018). Se aprecia por medio de la ecuación de Langmuir que permitió la representación de estas isothermas. Etude Experimentale de L'adsorption du Methane Dans des Gaz de Schiste Colombiens et de la Separation Methane/Dioxyde Carbone.

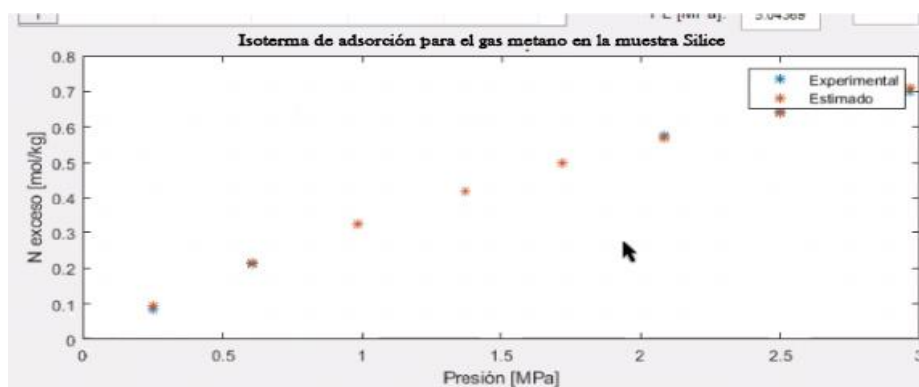
Tabla 2.

Parámetros ajustados del modelo de Langmuir a una temperatura de 50°C

Datos	Componente	$n_l \left(\frac{\text{mol}}{\text{Kg}} \right)$	$P_l \text{ (MPa)}$	Δn
Teóricos	CH_4	1.775	4.63	0.002
Estimados por la herramienta	CH_4	1.733	4.628	0.0019

Nota. Los valores de la presente tabla son con base a los estudios realizados por Cancino, 2018 que corresponden a los datos teóricos, los cuales fueron hallados por medio de la ecuación de Langmuir de los tres parámetros; por otra parte, si tiene los datos estimados por la herramienta que fueron calculados como los datos experimentales realizados a una muestra de sílice nativo con interacción del gas CH_4 . Recuperado de Cancino O. P. O. (2018). Etude Experimentale de L'adsorption du Methane Dans des Gaz de Schiste Colombiens et de la Separation Methane/Dioxyde Carbone.

Aplicando el programa en Matlab llamado “GUIAdsorption”. Empleando los valores experimentales obtenidos de laboratorio de la tabla 2, se obtiene:

Figura 23. *Isotermas de Adsorción*

Nota. Interfaz creada por el programa para isotermas de adsorción. En la convención de la gráfica Experimental; hace referencia a los datos de laboratorio tomados de Cancino, y Estimado es el equivalente del ajuste de la ecuación de Langmuir.

5.2 Análisis de Desviación

A partir de los datos experimentales y estimados por medio de la ecuación de Langmuir, se realiza la desviación estándar (Ecuación 8).

$$\Delta n = 0.00019 \% \text{ Error calculado entre lo experimental y lo estimado}$$

De acuerdo con este análisis de desviación determina de forma clara el margen de error entre las diferencias existentes entre el valor experimental que en este caso fue los valores hallados por la herramienta y el valor teórico que son aquellos valores calculados por las fórmulas de los tres parámetros de Langmuir.

6. Conclusiones

El proyecto surgió gracias a la elaboración de los estudios realizados por la doctora Olga Patricia Cancino para el cálculo de isothermas de adsorción de una muestra de sílice y CH₄, donde se identificaron oportunidades de mejora en los cálculos de las isothermas, que posteriormente se convirtieron en una propuesta y finalmente sería ejecutada, obteniendo como resultados una herramienta computacional capaz de graficar dichas isothermas de adsorción a diferentes temperaturas y con una interfaz amigable para el usuario.

Con el desarrollo de la tesis presentada se logró diseñar y desarrollar una herramienta computacional que permite a los usuarios la optimización del tiempo en los cálculos de moles de exceso en yacimientos no convencionales (Tipo Shale), convirtiéndose en un aplicativo de gran

utilidad para el estudio de dichos yacimientos que harán parte importante en el futuro energético del país, de igual manera la herramienta presenta una interfaz agradable con el usuario y de fácil manejo, teniendo una guía del paso a paso a seguir hasta llegar a la presentación grafica de los cálculos realizados.

De acuerdo con los datos proporcionados por la herramienta computacional para el cálculo de isotermas de adsorción, se determinó que el error obtenido entre los datos experimentales y los datos estimados es menor al 1%

La herramienta computacional desarrollada permite a los usuarios de manera práctica reforzar y mejorar los conocimientos con el análisis de los resultados. Así se incentiva el aprendizaje por competencias y no por el cálculo de procedimientos mecánicos y repetitivos.

7. Recomendaciones

Crear una base de memoria para poder consultar los ultimas gráficas y resultados, ya que el software es específico para el momento de uso y no para consultas futuras, pero podría contemplarse la posibilidad de incluir un motor base al proyecto, de esta forma poder guardar la información.

Se recomienda ampliar la herramienta desarrollada, y que pueda abarcar no solo a calculo con el gas CH_4 sino también ver la posibilidad de poder ser ajustada a los principales gases que se manejan en la industria Oil & Gas.

Referencias Bibliográficas

- Adsorción: una visión general | Temas de Ciencia Directa. (n.d.). Recuperado Julio 27, 2020, de <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/adsorption>
- Álvarez Merino, M. Á., & Carrasco Marín, F. (2016). *Aplicaciones de Adsorbentes en Procesos Medioambientales y Energéticos*.
- Arias, J. M., Paternina, E., & Barragán, D. (2009). Adsorción física sobre sólidos: Aspectos termodinámicos. *Química Nova*, 32(5), 1350–1355. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000500046>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelamiento e Interpretación de las isotermas de Adsorción. *Revista de química*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bean, E. L., Campbell, S. J., & Anspach, F. R. (1964). Zeta Mediciones potenciales en el control de dosis químicas de coagulación. *Revista- Asociación Estadounidense de Obras Hidráulicas*, 56(2), 214–227. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1964.tb01202.x>
- Cancino, O. P. O. (2018). ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION DU METHANE DANS DES GAZ DE SCHISTE COLOMBIENS ET DE LA SEPARATION METHANE/DIOXYDE CARBONE.
- Castro, J. (2016). Integración de los procesos heterogéneos en el análisis de la cinética de producción de biodiesel usando enzimas inmovilizadas en un reactor por lotes. *Universidad Nacional de Colombia*, (April), 135.
- Clarkson, C. R., Bustin, R. M., & Levy, J. H. (1997). Aplicación de las teorías del potencial de adsorción y mono / multicapa a las isotermas de adsorción de metano del carbón a

- temperatura y presión elevadas. *Carbón*, 35(12), 1689–1705.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00124-3)
- Cristian Alexis Murillo Martínez¹, O. Andrés G. R., & Olga Patricia Ortiz Cancino³ Samuel Fernando Muñoz navarro. (n.d.). APLICACIÓN DE MODELOS PARA LA GENERACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE METANO EN UNA MUESTRA DE SHALE Y SU IMPACTO EN EL CÁLCULO DE RESERVAS. Retrieved July 27, 2020, from <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/articulo/view/5245/5547>
- Fernández, M. C. C. (n.d.). *Manual Básico De Matlab*.
- Findlay, a. (1979). *Química física practica de Findlay* (9a. ed.). Barcelona: reverté.
- Isoterma de adsorción y sus tipos | Aprendizaje de química. (n.d.). Retrieved February 21, 2020, from <http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/>
- Martínez, Cristian Alexis Murillo, Ovidio Andrés Gómez rodríguez, Olga patricia Ortiz Cancino, & Cancino, O. (2015). Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. 13, 131–140
- Morales Hernández, Y., Cajamarca García, Y. N., & Arturo Calvache, J. E. (2019). Algoritmo de Matlab® para calcular isotermas de adsorción de Langmuir en ácidos carboxílicos con adsorbente sólido carbón activado y Amberlite IRA 67. *Educación Química*, 30(1), 10. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2019.1.64601>
- Ortiz Cancino, O. P., Pino Pérez, D., Pozo, M., & Bessieres, D. (2017). Adsorption of pure CO₂ and a CO₂/CH₄ mixture on a black shale sample: Manometry and microcalorimetry

- measurements. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159, 307–313.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.038>
- Rouquerol, Françoise & Rouquerol, Jean & Sing, Kenneth. (2013). Thermodynamics of Adsorption at the Gas/Solid Interface. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. 25-56. 10.1016/B978-0-08-097035-6.00002-4.
- Seidel, E. Tzscheuschler, K.H. Radeke, D. Glebin. Adsorption equilibria of aqueous phenol and indol solutions on activated carbons. *Chemical Engineering Science*, 40 (1985) 215-222.
- Vega, L. (2010). Fenómenos de superficie. Adsorción. *Apuntes de Fisicoquímica*, 1–10. Retrieved from http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf
- Walker, P. L., Verma, S. K., Rivera-Utrilla, J., & Davis, A. (1988). Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel*, 67(12), 1615–1623.
- Weniger, P., Kalkreuth, W., Bush, A., Krooss, B.M., 2010. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Parana Basin, Brazil. *J. Col. Geol.* 84, 190-205
- Yang, F., Ning, Z.F., Zhang, R., Zhao, H., Krooss B.M., 2015. Investigations on the methane sorption capacity of marine shales from Sichuan Basin, China. *Int. J. Coal Geol.* 146, 104–117.
- Yuan, W., Pan, Z., Li, X., Yang, Y., Zhao, C., Connel, L.D., Li, S., He, J., 2015. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale. *Fuel*. 117, 509-519

Zhang, L. (2019). Shale gas reservoir characteristics and microscopic flow mechanisms. In *Developments in Petroleum Science* (Vol. 66, pp. 1–47). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64315-5.00001-2>