

Simulación Molecular de la Adsorción de Metano en Lutita utilizando el Método Monte Carlo

José Miguel Ballesta Cuadrado

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Modalidad Investigación

Director

Giovanni Morales Medina

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Primeramente, quiero darle gracias a Dios por este logro más en mi vida. Al alma mater universidad Industrial de Santander la cual me abrió las puertas para ser mi segundo hogar donde aprendí conocimientos teóricos y empíricas. A mis padres que siempre estuvieron desde la distancia y fueron los mayores promotores de este logro y fueron mi motor para no rendirme.

A mi familia le dedico este logro que estuvo a lo largo de mi carrera apoyándome, siendo motivación. A mis compañeros y profesores que compartieron tiempo conmigo a lo largo de mi carrera y estadía universitaria, a esas personas que compartieron tiempo y experiencias para seguir luchando por mis sueños, a personas que por motivos que estuvieron y marcaron momentos, pero no se encuentran presentes, este logro es para ustedes. Espero mantener este momento siempre en mi memoria y que perdure en el tiempo.

Agradecimientos

Agradezco a la universidad industrial de Santander por abrirme sus puertas dándome la bienvenida y por brindarme las oportunidades de adquirir conocimiento y experiencia a lo largo de mi carrera.

Expreso mi agradecimiento al director de tesis por el apoyo a lo largo de realización del proyecto y compartir sus conocimientos, capacidades y paciencia en la realización del proyecto.

Agradezco la ayuda de mis profesores, compañeros y universidad en general los cuales estuvieron brindando apoyo en conjunto para la realización de este proyecto.

Los autores expresan su agradecimiento al centro de supercómputo de la UIS por el tiempo de cómputo asignado al proyecto.

Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Objetivos	15
1.1. Objetivo General	15
1.2. Objetivos Específicos.....	15
2. Metodología	16
3. Resultados	19
3.1 Supercelda de Lutita	19
3.2 Resultados Simulación de la Adsorción de Metano con Lutita	20
3.3 Comparación con la Literatura.....	24
4. Conclusiones	28
5. Recomendaciones	29
Referencias Bibliográficas	30

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Celda de montmorillonita utilizada en la construcción de la supercelda de simulación.</i>	16
Figura 2. <i>Imágenes de la lámina de montmorillonita y la supercelda de simulación.</i>	19
Figura 3. <i>Imágenes de las configuraciones inicial y final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 1 bar.</i>	21
Figura 4. <i>Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 5 bar.</i>	22
Figura 5. <i>Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 10 bar.</i>	22
Figura 6. <i>Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 20 bar.</i>	23
Figura 7. <i>Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 40 bar.</i>	23
Figura 8. <i>Imagen de la orientación espacial de moléculas de CH₄ adsorbidas en lutita, según configuración final a 300 K y 20 atm.</i>	25
Figura 9. <i>Reportes de literatura de la variación de la captura de CH₄ en lutita a diferentes tamaños de poro y presiones, obtenidos con simulación GCMC (a) y de manera experimental (b).</i>	26

Figura 10. <i>Variación de la adsorción de CH₄, en kg de metano por m³ de lutita, a diferentes presiones y 300 K.</i>	27
Figura 11. <i>Variación de la adsorción de CH₄, en cm³ de metano por g de lutita, a diferentes presiones y 300 K.</i>	28

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1. <i>Resultados para las simulaciones de la captura de metano con la celda de carbón activado, con tamaño de poro 10 Å, a diferentes presiones.</i>	24
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Resumen

Título: Simulación de la Adsorción de Metano en Lutita utilizando el Método de Monte Carlo*

Autores: José Miguel Ballesta Cuadrado**

Palabras clave: Adsorción, Metano, Lutita, Monte Carlo, LAMMPS.

Descripción:

En el presente documento, diferentes simulaciones GCMC para la captura de metano con lutita fueron ejecutadas, utilizando el programa LAMMPS. La lutita fue representada con 64 celdas de montmorillonita, distribuidas en dos láminas, cada una con 32 celdas en un arreglo de 8 x 4. Las láminas fueron separadas 10 Å, estableciendo un poro para la ubicación de las moléculas de metano. Diferente número de moléculas de metano fueron definidas, según la presión de simulación para el sistema. Los ciclos de simulación GCMC aplicados fueron 0.1 millones para la etapa de equilibrio por molécula de metano, y 0.5 millones por molécula de metano, para la etapa producción de la densidad, considerando 298 K.

Según los resultados de simulación, la supercelda de lutita (montmorillonita) construida permite que las moléculas de metano, interaccionen con los diferentes átomos constituyentes del material. Las estructuras finales de simulación permitieron definir a las interacciones de tipo van der Waals como las de mayor importancia en la adsorción de metano en lutita. Los resultados de adsorción obtenidos en el presente documento concuerdan con simulaciones reportadas en literatura. El desarrollo de simulaciones considerando un tamaño de poro mayor es recomendable para futuros trabajos en el tema.

La comparación de los resultados obtenidos en el presente documento con los de la literatura, muestran que un aumento en el tamaño de poro del material, lutita (montmorillonita), conduce a un aumento en la adsorción de metano.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina, Doctor en Ingeniería Química

Abstract

Title: Simulation of methane adsorption in shale using the Monte Carlo method*

Authors: Jose Miguel Ballesta Cuadrado**

Keywords: Adsorption, Methane, Shale, Monte Carlo, LAMMPS.

Description:

In this paper, different GCMC simulations for shale methane capture were run, using the LAMMPS program. The shale was represented with 64 montmorillonite cells, distributed in two sheets, each with 32 cells in an 8 x 4 array. The sheets were separated by 10 Å, establishing a pore for the location of the methane molecules. Different number of methane molecules were defined, according to the simulation pressure for the system. The GCMC simulation cycles applied were 0.1 million for the equilibrium stage per methane molecule, and 0.5 million per methane molecule, for the density production stage, considering 298 K.

According to the simulation results, the constructed shale (montmorillonite) supercell allows methane molecules to interact with the different constituent atoms of the material. The final simulation structures allowed defining van der Waals-type interactions as the most important in methane adsorption in shale. The adsorption results obtained in this document agree with simulations reported in the literature. The development of simulations considering a larger pore size is recommended for future work on the subject.

The comparison of the results obtained in this document with those of the literature, show that an increase in the pore size of the material, shale (montmorillonite), leads to an increase in methane adsorption.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Giovanni Morales Medina, Doctor in Chemical Engineering

Introducción

El calentamiento global es uno de los fenómenos ambientales de mayor importancia en las últimas décadas. Este calentamiento ha incidido negativamente en el bienestar de especies marinas (Crabbe, 2008; Alfonso et al., 2021), de plantas (Hedhly *et al.*, 2009 y referencias) y de la humanidad (Ogden y Gachon, 2019). Uno de los gases asociados al calentamiento global es el metano (CH_4), el cual es uno de los componentes principales de diferentes efluentes industriales y agroindustriales (Nature Editorial, 2020; EPA, 2021; Myhre *et al.*, 2013). Los contenidos de CH_4 han sido incrementados de *ca.* 700 ppbv, en tiempos anteriores a la revolución industrial, a niveles cercanos de los 1800 ppbv en tiempos actuales (Boucher *et al.*, 2009); se estima que las actividades humanas conllevan al 60% del CH_4 afluente a la atmósfera (Borunda, 2021).

Debido a los niveles de emanación del CH_4 y su papel en el calentamiento global, la ciencia y la ingeniería han dedicado esfuerzos en la búsqueda de alternativas para su captura. Actualmente se estudia la captura de metano en diferentes medios adsorbentes, como la lutita (Gasparik *et al.*, 2014). La lutita es un sedimento que se puede encontrar en varias posiciones geográficas alrededor del mundo, principalmente asociada en pozos de producción de petróleo y gas (Curtis *et al.*, 2010). La composición de la lutita es compleja, conteniendo agua, una parte orgánica y una parte arcillosa (Hill et al., 2007; Gasparik *et al.*, 2014; Fan *et al.*, 2014). La composición de la arcilla se acerca al 50% del total de la lutita, por lo cual su presencia impacta de manera importante en la adsorción del metano (Ross y Bustin, 2009; Li *et al.*, 2019). A nivel estructural, las lutitas presentan una constitución básica en forma de láminas de tetraedros, octaedros o una mezcla, debido a la presencia de arcillas montmorillonita, esmectita, caolinita, clorita e ilita, entre otras (Wang *et al.*, 2020). Con lo anterior, las lutitas poseen una marcada heterogeneidad, con una naturaleza

anisotrópica, por lo cual, los poros de la lutita varían en tamaño desde un nanómetro hasta cientos de micrones, formando una red heterogénea compleja (Ji *et al.*, 2012). Precisamente, la heterogeneidad en composición y abundantes microporos proporcionan a las lutitas su capacidad de almacenamiento de petróleo y gas (Liu *et al.*, 2013). Las características de los poros de la lutita, como el volumen total de poros, el área de superficie específica, la geometría y estructura de los poros y la porosidad influyen en la captura y en el almacenamiento de gases (Yang *et al.*, 2017; Ji *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2019).

El análisis de la adsorción o captura de metano en lutitas puede ser efectuado por medio de los métodos de simulación molecular, particularmente por simulación de Monte Carlo (Wang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022). En simulación molecular, los átomos son representados por esferas rígidas unidas por resortes (sin considerar electrones), interactuando por fuerzas de atracción y repulsión determinadas en lo que se denomina un campo de fuerza (Frenkel y Smit, 2002; Scior y Lozano-Aponte, 2014; Cárdenas-Espinosa, 2009). Un campo de fuerza utilizado en simulaciones con arcillas corresponde al denominado COMPASS (Sun, 1998; Zhang *et al.*, 2022). La expresión matemática para el campo de fuerza COMPASS corresponde a (Emami *et al.*, 2014),

$$\begin{aligned}
 E_{Total} = & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + \\
 & k_2(\theta - \theta_0)^3 + k_2(\theta - \theta_0)^4] + \sum_\phi [k_1(1 - \cos \phi) + [k_2(1 - \cos 2 \phi) + [k_3(1 - \\
 & \cos 3 \phi) +]] + \sum_x k_2 x^2 + \sum_{bb'} k(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{b\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \\
 & \sum_{b\phi} (b - b_0)[k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi +] + \sum_{b\theta'} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) + \quad (1) \\
 & \sum_{\theta\theta\phi} K(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} E_{ij} \left[\left(\frac{\gamma_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned}$$

Donde los términos de la parte derecha son, en su orden, las energías por: variaciones en distancias de enlaces, variaciones en amplitud de ángulos de enlace, variaciones en ángulos diedros, interacciones entre las variaciones de los enlaces y los ángulos, fuerzas electrostáticas y fuerzas de van der Waals. Asimismo, los parámetros k se encuentran definidos para cada tipo de interacción (Emami *et al.*, 2014). La expresión matemática parametrizada de este campo de fuerza relaciona la energía potencial de las moléculas, con respecto a las interacciones no enlazantes (potencial de Lennard-Jones y potencial de Coulomb) y las interacciones enlazantes (extensión y compresión de enlaces entre dos átomos y apertura o cierre de ángulos entre tres átomos con enlaces consecutivos).

La simulación de Monte Carlo aplica muestreo aleatorio con cadenas de Markov, describiendo posibles eventos de adsorción en el sistema en estudio. El muestreo espacial es realizado por medio del algoritmo de Metropolis, determinando los nuevos estados de un sistema, a partir del estado de partida, según una probabilidad. El nuevo estado es aceptado acorde con (Betancourt, 2019),

$$P_{ac} = \min\left(1, \frac{P_n}{P_i}\right) \quad (2)$$

$$P_k = \exp\left(-\frac{U}{K_B T}\right) \quad (3)$$

Donde P_{ac} , P_n , P_i son, respectivamente, la aceptación del movimiento, la probabilidad del nuevo movimiento y la probabilidad del estado inicial. U , K_B , T corresponden a la energía del potencial intermolecular (campo de fuerza), la constante de Boltzmann y la temperatura, respectivamente. La simulación de Monte Carlo considerando el colectivo gran canónico (GCMC) permite el análisis de la adsorción, manteniendo fijos el potencial químico, el volumen y la temperatura del sistema, con los movimientos de inserción y desaparición de moléculas (Zhang *et*

al., 2022). En la inserción, una molécula de adsorbato (metano) es puesta en el sistema, mientras en la desaparición, una molécula del mismo componente es borrada del sistema. Estos movimientos (cada uno) son aceptados y rechazados con el criterio de aceptación (Ec. 2). Otros movimientos considerados en GCMC son: traslación y rotación. Las características de la simulación GCMC permiten el cálculo directo del equilibrio entre la fase gaseosa y el medio adsorbente (Heuchel *et al.*, 1999). La comparación con los valores de adsorción experimentales es realizada por medio del cálculo de los valores de exceso, según (Wang *et al.*, 2019; Heuchel *et al.*, 1999),

$$N_{exceso} = N_{am} - \frac{\rho V_c A}{M_a} \quad (4)$$

Donde N_{exceso} corresponde a la cantidad de moléculas de adsorbato, efectivamente adsorbidas en la matriz de arcilla. $N_{am}, M_a, \rho, V_c, A$ son, correspondientemente, el número de moléculas finales de adsorbato en el sistema, el peso molecular del adsorbato, la densidad del adsorbato a las condiciones de simulación, el volumen de poro y el número de Avogadro.

Un programa de uso libre que ya tiene codificado las probabilidades de movimientos del método de Monte Carlo corresponde a LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Este simulador implementa la dinámica molecular clásica para cálculos en paralelo (Plimpton, 1995), manipulando hasta millones de átomos. Para la simulación de Monte Carlo, LAMMPS cuenta con la extensión *vcsgc*, habilitando la aplicación del método *semi-grand-canonical* (<https://vcsgc-lammps.materialsmodeling.org/>). LAMMPS es distribuido por Sandia National Laboratories de manera de código abierto, bajo la licencia pública GNU (<http://lammps.sandia.gov>). La ejecución de LAMMPS requiere de la definición de las coordenadas, las clases de átomos, las clases de enlaces, las clases de ángulos, las clases de ángulos diedros, los parámetros del campo de fuerza y las instrucciones de solución por simulación

molecular. Lo anterior puede ser especificado en archivos de texto separados con las extensiones: “mod.*”, conteniendo los parámetros del campo de fuerza; “data.*” conteniendo las coordenadas y las clases de átomos, enlaces y otros; “in.*” conteniendo las instrucciones de solución del método de simulación molecular.

Por otra parte, la literatura reporta la aplicación de la simulación molecular en el análisis de la adsorción de metano en lutita. Jin y Firoozabadi (2013) aplicaron la simulación GCMC en el análisis de la adsorción de CH₄ y CO₂ en arcillas contenidas en lutitas, por medio de una estructura tipo montmorillonita. Los autores consideraron la molécula de CH₄ sin carga, mientras que definieron diferentes cargas para los átomos en la montmorillonita. La estructura de la celda de simulación de esta arcilla fue representada por una fórmula molecular de Si₈Al₄O₂₀(OH)₄; la supercelda de simulación fue obtenida con 32 celdas, separadas a distancias fijas durante la simulación para representar el tamaño del poro. Los ciclos de simulación aplicados fueron 0.1 millones para la etapa de equilibrio y 0.5 millones para la etapa producción de la densidad, considerando 298 K. Según los resultados, Jin y Firoozabadi afirmaron que la adsorción de metano se genera debido a las fuerzas de atracción no electrostáticas de tipo Lennard-Jones, reportando un aumento en la capacidad de adsorción de la lutita con el incremento en la presión del sistema. Asimismo, el aumento en el tamaño del poro va en detrimento de la capacidad de adsorción de metano por parte de la lutita. Los autores concluyen que la captura de metano en lutita es dominada por el área superficial de los poros. El trabajo de Jin y Firoozabadi definió una metodología que fue adaptada en el desarrollo del presente documento.

Por lo anterior, el presente documento fue dedicado al análisis de la adsorción de CH₄ con lutita, utilizando simulación molecular GCMC para el entendimiento de las interacciones que conducen al proceso de captura; la lutita fue representada por medio de la estructura de la

montmorillonita, ya que esta arcilla reporta una de las mayores adsorciones de CH₄ (Wang *et al.*, 2014). La simulación fue desarrollada considerando las interacciones definidas en el campo de fuerza COMPASS y los códigos del programa de uso libre LAMMPS. La pregunta de investigación que dirigió el desarrollo del presente documento fue, ¿cuáles interacciones conducen a la captura efectiva de metano en lutita?

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Desarrollar una simulación molecular de la adsorción de metano en lutita aplicando el método matemático Monte Carlo, definiendo los aspectos de interacciones que conllevan al proceso de adsorción.

1.2. Objetivos Específicos

Definir con base a la literatura una estructura representativa de la lutita que permita su aplicación en simulaciones computacionales.

Aplicar la simulación por GCMC de la adsorción de metano en la estructura de lutita por medio de los códigos del programa LAMMPS, obteniendo las geometrías de equilibrio del proceso de adsorción

Analizar las geometrías obtenidas estableciendo las principales interacciones que conducen al proceso de adsorción de metano en lutita.

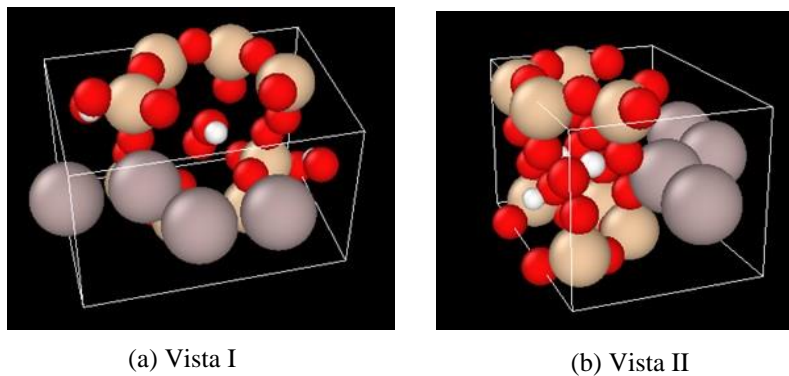
2. Metodología

Las actividades desarrolladas para la consecución de los objetivos son descritas a continuación.

Actividad 1. Proposición estructura de la lutita. La estructura de la lutita fue considerada como la arcilla montmorillonita, con fórmula molecular de $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ por celda (ver Jin y Firoozabadi, 2013). La Figura 1 ilustra la celda de montmorillonita con imágenes del visualizador de uso libre Ovito (Stukowski, 2010); las coordenadas de la celda fueron tomadas del trabajo de Jin y Firoozabadi (2013). La supercelda de simulación fue construida con 64 celdas, en dos bloques de 32 celdas, separadas a distancia fija de 10 \AA , lo cual se ajusta a una distancia para un desplazamiento efectivo del metano (ver Heuchel *et al.*, 1999) y a valores de distancias reportados en literatura (Skipper *et al.*, 1995); esta distancia fue mantenida constante durante la simulación (tamaño del poro). La configuración de las 64 celdas de montmorillonita en la caja de simulación fue definida con base en las opciones de los programas de uso libre Avogadro (Hanwell *et al.*, 2012) y Packmol (Martínez *et al.*, 2009).

Figura 1.

Celda de montmorillonita utilizada en la construcción de la supercelda de simulación.



Nota: Figura del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco.

Actividad 2. Simulación de la adsorción con la celda de lutita a 1 bar. La adsorción de CH₄ en lutita fue simulación por medio de GCMC, según lo revisado en la sección Estado del Arte. La configuración inicial de la simulación fue definida por medio del programa Packmol. El campo de fuerza utilizado fue COMPASS (Sun, 1998; Li *et al.*, 2019), estableciendo los parámetros definidos en Jin y Firoozabadi (2013) para las interacciones de tipo electrostático y de van der Waals; estas últimas interacciones fueron consideradas hasta una distancia de 10,7 Å (*cuttloff*), mientras que las interacciones electrostáticas fueron definidas según la sumatoria de Ewald. Las láminas fueron consideradas fijas, sin movimiento de traslación y rotación, pero con interacciones de tipo electrostático y de van der Waals. La presión de 1 bar definió el número de moléculas de metano iniciales en la simulación (5 moléculas distribuidas de manera aleatoria en el espacio vacío entre las láminas, según códigos de Packmol); la fugacidad fue determinada por medio de la ecuación de Peng-Robinson ($T_c^{CH_4} = 190,6 K$, $P_c^{CH_4} = 45,99 bar$, $w^{CH_4} = 0,012$) (Heuchel *et al.*, 1999), según (Hernández-Mora *et al.*, 2015; Ahsan *et al.*, 2018),

$$\ln(\phi) = \int_0^P \frac{Z - 1}{P} dP \quad (5)$$

$$\ln(\phi) = \frac{Pv}{RT} - 1 - \ln\left(\frac{v - b}{RT}\right) - \left(\frac{a\alpha(T)}{2\Omega RT}\right) \ln\left(\frac{v + v_1}{v + v_2}\right) \quad (6)$$

$$\Omega = \sqrt{2}b, \quad v_1 = (1 + \sqrt{2})b, \quad v_2 = (1 - \sqrt{2})b$$

$$a = 0,457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c}, \quad b = 0,077797 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = [1 + (0,37464 + 1,5422w - 0,36992w^2)(1 - \sqrt{T/T_r})]^2$$

A su vez, el potencial químico de la simulación fue determinado por el coeficiente de fugacidad (Li *et al.*, 2019). Los cálculos de la fugacidad y del potencial químico fueron efectuados, utilizando los códigos libres proporcionados por el grupo de investigación de la profesora Tina

Düren, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de BATH en Inglaterra (<https://people.bath.ac.uk/td222/research/fugacity/index.html>). Por su parte, los ciclos de simulación aplicados fueron 0.1 millones para la etapa de equilibrio por molécula de metano, y 0.5 millones por molécula de metano, para la etapa producción de la densidad, considerando 298 K (Jin y Firoozabadi, 2016; Jin y Firoozabadi, 2013). Los códigos de LAMMPS fueron aplicados en la ejecución de la simulación GCMC.

Actividad 3. Simulación de la captura de metano con lutita a diferentes presiones: La presión en las simulaciones fue cambiada a 5, 10, 20 y 40. El potencial químico fue determinado con la ecuación de Peng-Robinson. La configuración de inicio de las simulaciones correspondió a la configuración de producción final, a la presión inmediatamente anterior. Al igual que para 1 bar, los ciclos de simulación aplicados fueron 0.1 y 0.5 millones por molécula de metano, para las etapas de equilibrio y producción, respectivamente, considerando 298 K (Jin y Firoozabadi, 2013). Los códigos de LAMMPS fueron aplicados en la ejecución de la simulación.

Actividad 4. Análisis de resultados: Los resultados de las simulaciones en las etapas de producción (archivos “.data”) fueron visualizados y analizados, por medio del programa de uso libre OVITO. El número de moléculas de metano adsorbidas en lutita fue calculado con la ecuación 4. Los resultados obtenidos fueron comparados con los resultados reportados en la literatura, teniendo en cuenta las presiones y el tamaño del poro.

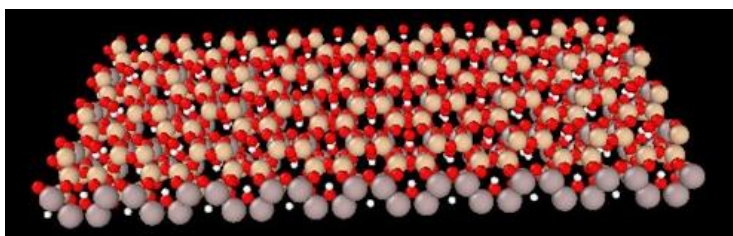
3. Resultados

3.1 Supercelda de Lutita

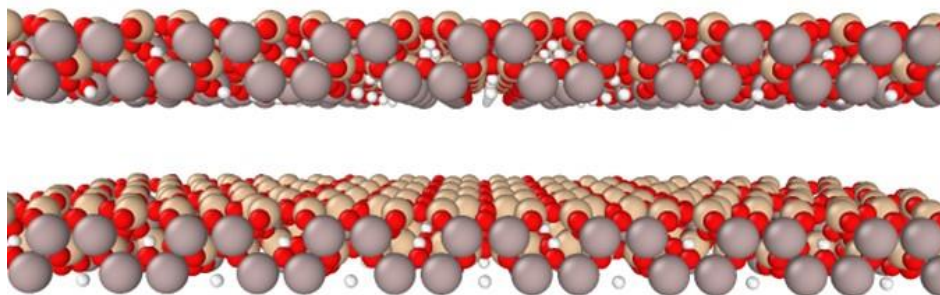
Las 64 celdas de montmorillonita fueron distribuidas en dos láminas, cada una con 32 celdas en un arreglo de 8 x 4, en un espacio de $52,0 \times 32,1 \times 6,56 \text{ \AA}^3$. La supercelda fue construida con las láminas en paralelo, separadas una distancia de 10 \AA . El tamaño de la supercelda correspondió a $52,0 \times 32,1 \times 23,1 \text{ \AA}^3$, con un volumen total de $38591,9 \text{ \AA}^3$ y un total de 2560 átomos (Si: 512, Al: 256, O: 1536, H: 256). Con lo anterior, la densidad del material reportó el valor de $1,984 \text{ g/mL}$, valor cercano a lo reportado en literatura, de entre $2 \text{ y } 3 \text{ g/mL}$ (Uddin, 2018; WebMineral, 2022). La Figura 2a presenta una imagen de una lámina de las celdas montmorillonita. La Figura 2b presenta la supercelda de simulación, construida en Packmol, con las láminas separadas 10 \AA .

Figura 2.

Imágenes de la lámina de montmorillonita y la supercelda de simulación.



(a) Vista de una lámina de montmorillonita



(b) Vista de las dos láminas de montmorillonita con distancia 10 \AA .

Nota. Figuras del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco.

La supercelda mostrada en la Figura 2b fue utilizada en las simulaciones de la adsorción de CH₄. En la supercelda se aprecia que, las moléculas de metano durante las simulaciones, tendrán disponibilidad de interactuar con los H de los grupos OH, así como con los átomos de Si, Al y O, que forman la estructura de la montmorillonita. Con lo anterior, las simulaciones consideran la influencia del tamaño del poro y la heterogeneidad del material sobre el fenómeno de adsorción. Por otra parte, la aplicación de una supercelda, estabilizada por medio de la aplicación de dinámica molecular y/o de la teoría de los funcionales de la densidad electrónica, es recomendada para futuros trabajos en el tema.

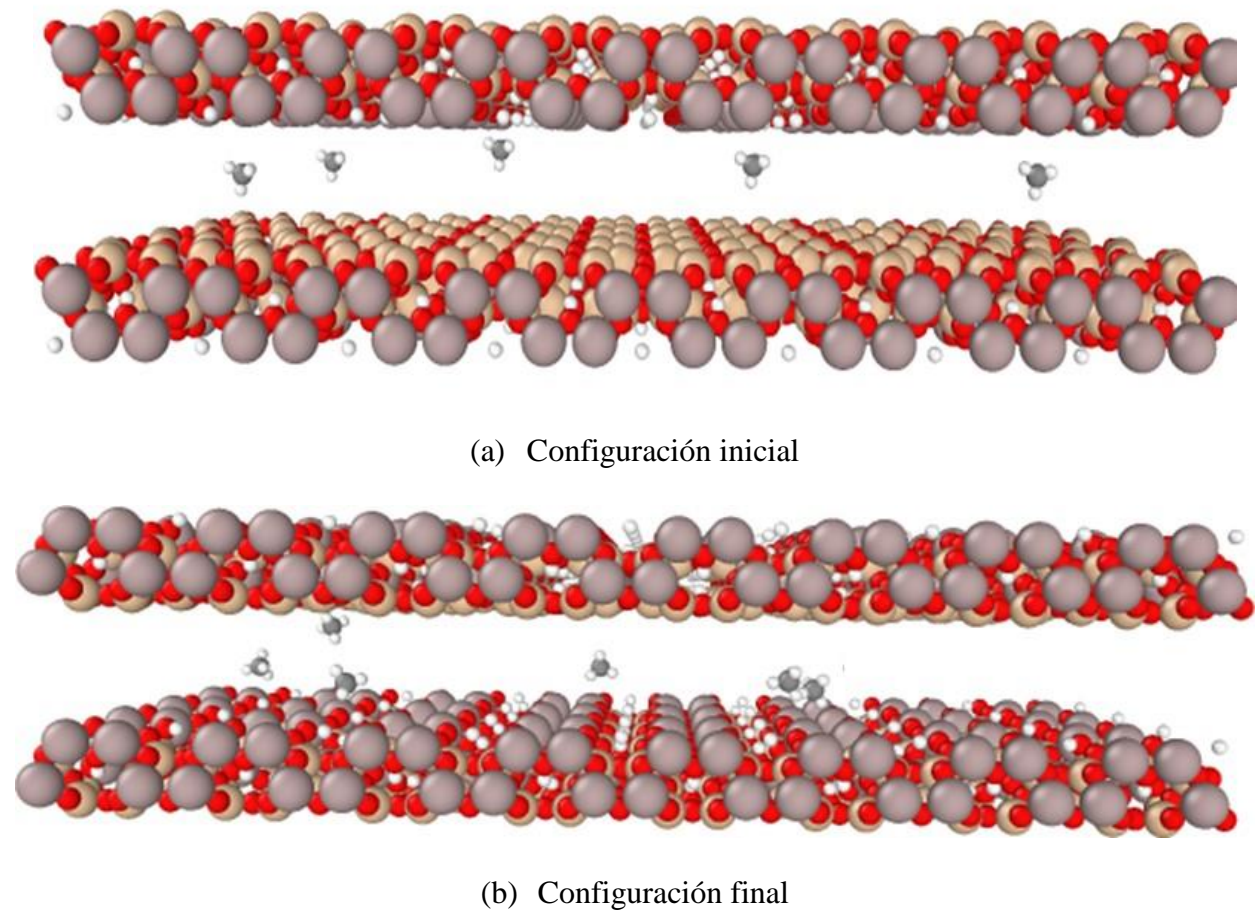
3.2 Resultados Simulación de la Adsorción de Metano con Lutita

La Figura 3 presenta las configuraciones inicial y final del sistema para la simulación GCMC de la adsorción de metano en lutita. Las Figuras 4 – 8 presentan las configuraciones finales para las presiones de 5, 10, 20 y 40 bar, respectivamente; según lo especificado en la Metodología, la configuración inicial para presiones mayores de 1 bar corresponde a la configuración final de simulación, en la presión inmediatamente anterior. Según estas figuras, la distribución de las moléculas de metano en el poro de la lutita se presenta casi homogénea, debido al tamaño del poro (10 Å). Esta distribución concuerda con lo presentado en la literatura (Jin y Firoozabadi, 2016; Li *et al.*, 2019). La Tabla 1 presenta un resumen de las condiciones al inicio y al final de cada simulación. En esta tabla, la columna de “Moléculas CH₄ iniciales” reporta las moléculas totales de CH₄ a cada presión, mientras que la columna “Moléculas CH₄ finales” denota las moléculas de metano al final de la simulación GCMC; por su parte, la columna “Moléculas CH₄ adsorbidas” proporciona el número de las moléculas de CH₄ adsorbidas, según la aplicación de la Ec. 4. La cuantificación de la adsorción en volumen (cm³) de CH₄ por gramo de lutita es presentada en la

columna “Relación v/p”, mientras que la cuantificación en términos de moléculas de CH₄ por volumen de la supercelda de lutita es presentado en la columna “Densidad”.

Figura 3.

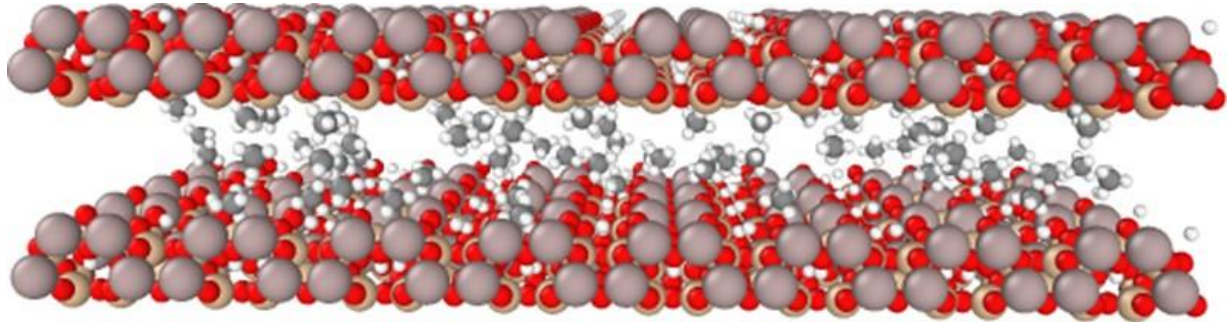
Imágenes de las configuraciones inicial y final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 1 bar.



Nota. Figuras del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco, C en círculos pequeños grises.

Figura 4.

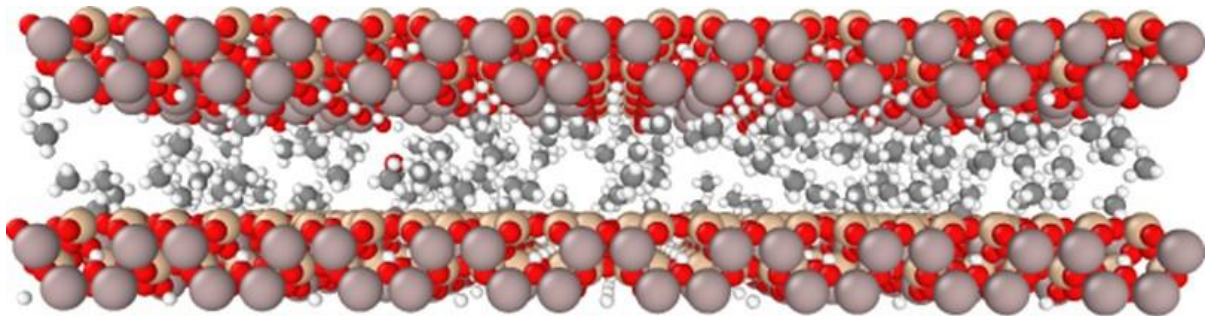
Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH_4 en lutita, a 298 K y 5 bar.



Nota. Configuración inicial tomada del resultado a 1 bar. Figuras del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco, C en círculos pequeños grises.

Figura 5.

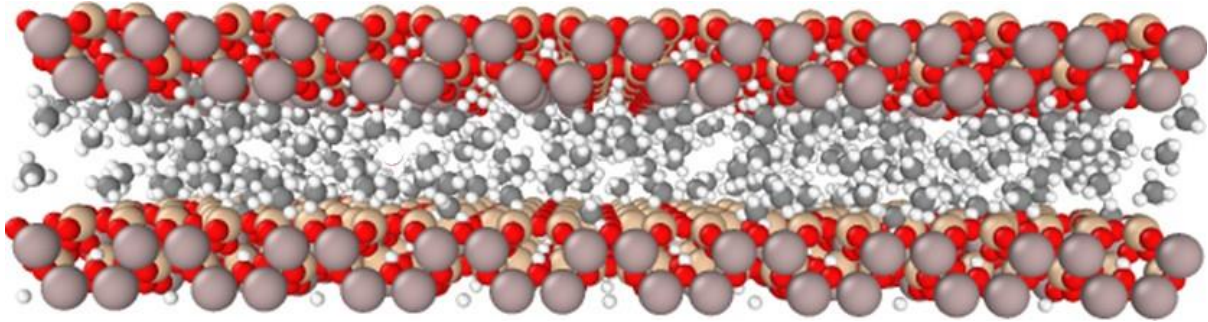
Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH_4 en lutita, a 298 K y 10 bar.



Nota. Configuración inicial tomada del resultado a 5 bar. Figuras del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco, C en círculos pequeños grises.

Figura 6.

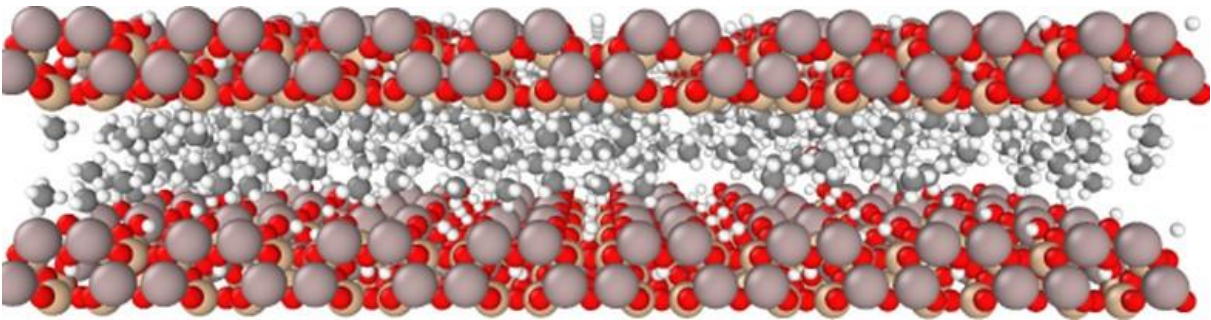
Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 20 bar.



Nota. Configuración inicial tomada del resultado a 10 bar. Figuras del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco, C en círculos pequeños grises.

Figura 7.

Imagen de la configuración final de la simulación GCMC de la adsorción de CH₄ en lutita, a 298 K y 40 bar.



Nota. Configuración inicial tomada del resultado a 20 bar. Figuras del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco, C en círculos pequeños grises.

Tabla 1.

Resultados para las simulaciones de la captura de metano con la celda de carbón activado, con tamaño de poro 10 Å, a diferentes presiones.

Presión, bar	Moléculas CH4 iniciales	Moléculas CH4 finales	Moléculas CH4 Adsorbidas	Relación v/p, cm ³ CH4/g Lut	Densidad, kg CH4/m ³ Lut
1	5	6	5	0,6	4
5	6	78	75	1,1	52
10	78	157	153	2,1	105
20	157	252	244	3,0	168
40	292	294	277	3,2	191

Según la Tabla 1, las simulaciones GCMC reportan que el número de moléculas finales es mayor que el número de moléculas adsorbidas; la diferencia entre las moléculas finales y las adsorbidas aumenta con el incremento en la presión, concordando con la literatura (Wang *et al.*, 2020). De igual manera, según las Figuras 5 – 10 y los datos de adsorción de la Tabla 1, la captura de CH₄ aumenta con el aumento en la presión del sistema. Por otra parte, la orientación de las moléculas de metano, adsorbidas en las láminas de montmorillonita, se encuentra guiada por las fuerzas de corto alcance o de van der Waas. La Figura 8 ilustra la orientación de las moléculas de metano sobre los átomos de Si, O y H con menor carga; esta orientación es congruente con lo obtenido por Jin, Z. y Firoozabadi, A. (2013) y Aljamaan *et al.* (2017). Con lo anterior, la respuesta a la pregunta de investigación corresponde a que las interacciones de tipo van der Waals son las dominantes en el proceso de adsorción de metano en lutitas.

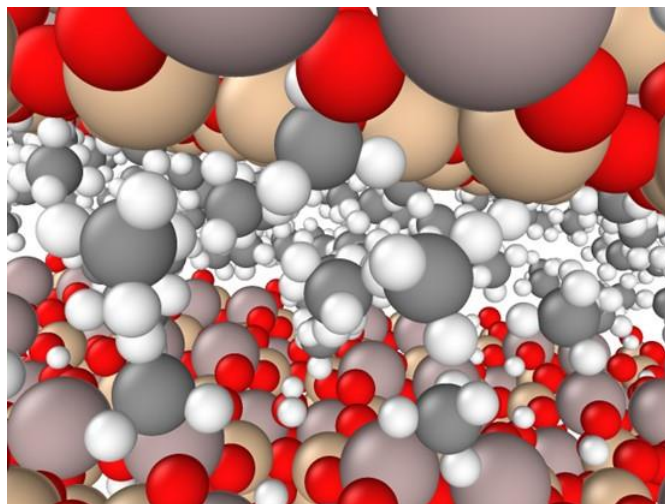
3.3 Comparación con la Literatura

Los resultados de captura de CH₄ en carbón activado, obtenidos en el presente documento son comparados con los trabajos de Jin y Firoozabadi (2013) y Wang *et al.* (2020). Los resultados

de la adsorción de metano en lutita obtenidos por estos autores son presentados en la Figura 9. En la Figura 9a, los resultados de Jin y Firoozabadi (2013) con simulación GCMC para una montmorillonita definida con un tamaño de poro de 10 Å son presentados en coordenadas densidad (kg de metano por m³ de lutita) vs presión (bar). Por su parte, la Figura 9b presenta los resultados experimentales de Wang *et al.* (2020), para montmorillonitas con tamaños de poro entre 50 y 100 Å, en coordenadas volumen de metano por gramo de lutita. Según estas figuras, la adsorción de metano en montmorillonita aumenta con el incremento en la presión, lo cual concuerda con lo obtenido en el presente documento. Es importante mencionar que, según las tendencias de estas figuras, el aumento en la adsorción llega a un punto de estancamiento para las lutitas con tamaños de poro de 10 Å (Figura 9a). Para las lutitas con tamaño de poro entre 50 y 100 Å no se presenta este punto de estancamiento hasta presiones inferiores de 200 bar (Figura 9b).

Figura 8.

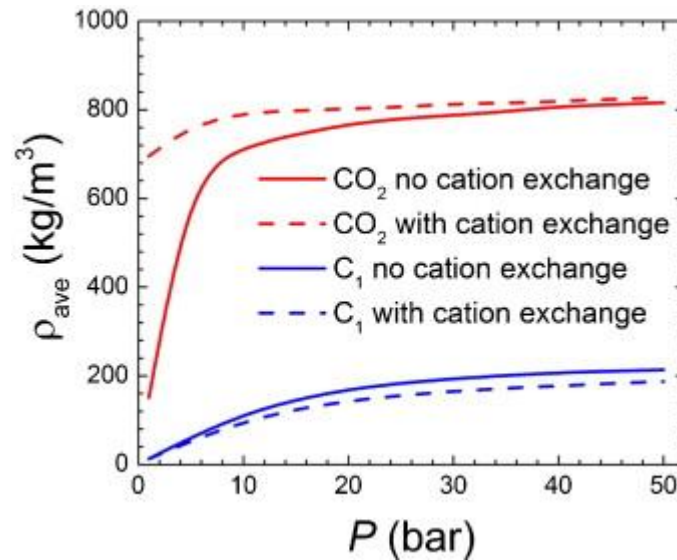
Imagen de la orientación espacial de moléculas de CH₄ adsorbidas en lutita, según configuración final a 300 K y 20 atm.



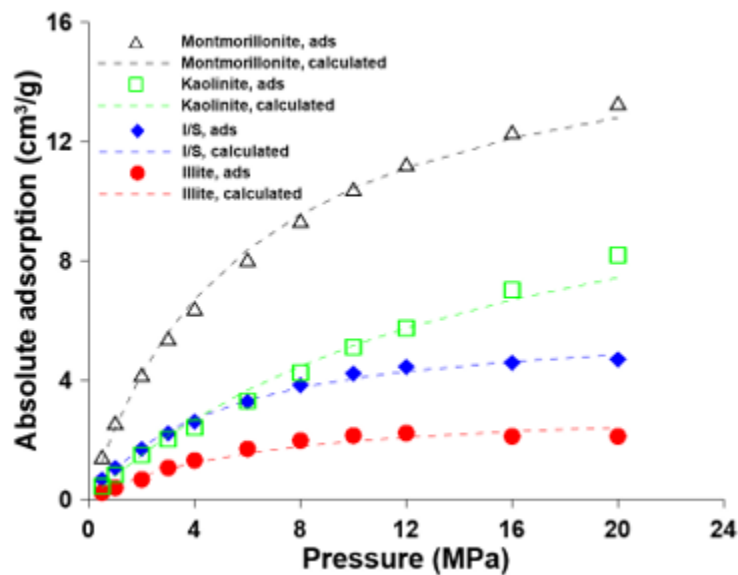
Nota. Figura del programa Ovito. Al en gris, O en rojo, Si en café, H en blanco, C en círculos pequeños grises.

Figura 9.

Reportes de literatura de la variación de la captura de CH_4 en lutita a diferentes tamaños de poro y presiones, obtenidos con simulación GCMC (a) y de manera experimental (b).



(a) Tomado de Jin y Firoozabadi (2013).



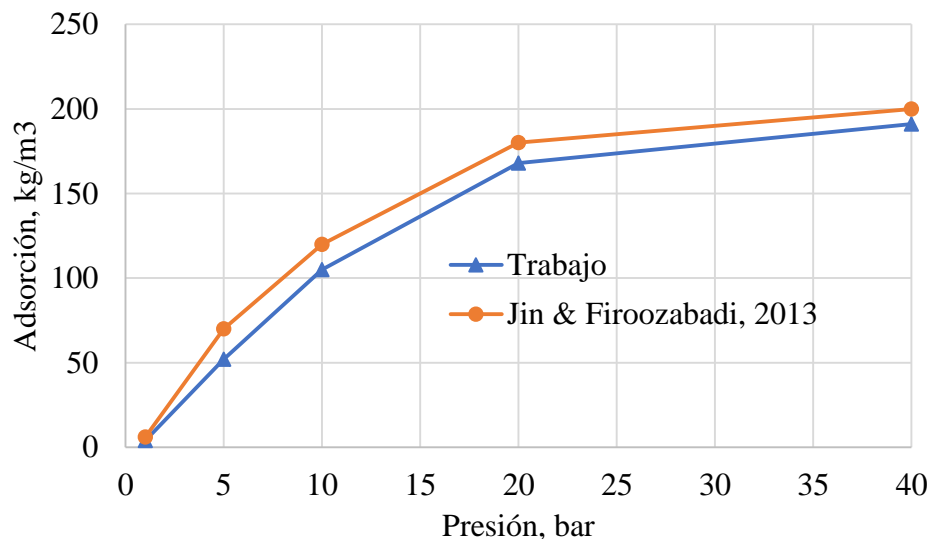
(b) Tomado de Wang *et al.* (2020)

Nota. Figura 9a obtenida con simulación GCMC, considerando un tamaño de poro de 10 Å. Figura 9b obtenida de manera experimental, con tamaño de poro entre 50 y 100 Å.

La Figura 10 presenta la comparación de resultados, obtenidos en el presente documento con los reportados por Jin y Firoozabadi (2013) (Figura 9a). Según esta figura, los resultados obtenidos en el presente documento presentan concordancia cuantitativa con los de Jin y Firoozabadi (2013). Lo anterior se debe a que los dos trabajos consideraron tamaños de poro de 10 \AA para la supercelda de montmorillonita.

Figura 10.

Variación de la adsorción de CH_4 , en kg de metano por m^3 de lutita, a diferentes presiones y 300 K.



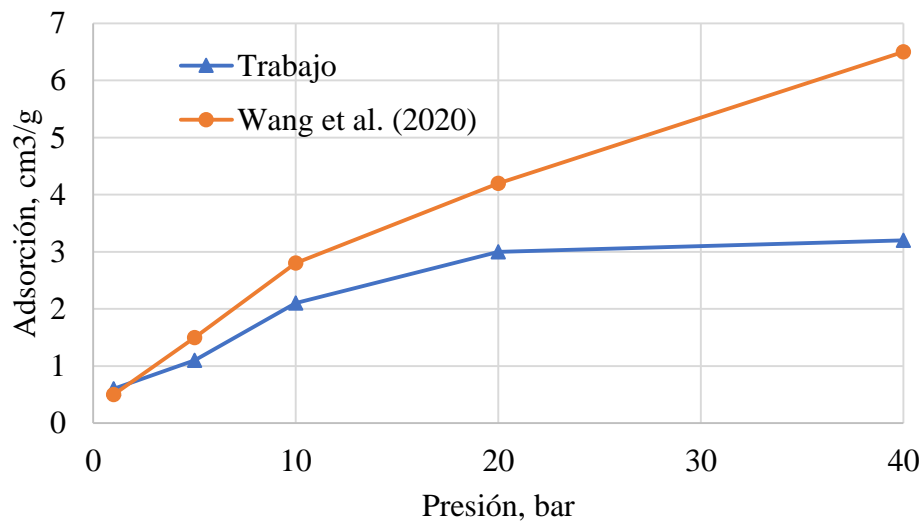
Nota. La curva azul representa los datos obtenidos en el presente trabajo (Tabla 1). Los valores de Jin & Firoozabadi (2013) corresponden a la adsorción en lutita con tamaño de poro 10 \AA .

Asimismo, la Figura 11 compara los valores de simulación obtenidos en el presente documento, con los valores experimentales reportados por Wang *et al.* (2020). Según esta figura, las predicciones de adsorción de metano en lutita (montmorillonita) con GCMC se encuentran por debajo de los valores experimentales de Wang *et al.* (2020). Esto se debe a los diferentes tamaños de poro; mientras la simulación consideró un tamaño de poro de 10 \AA , la experimentación de Wang

et al. (2020) fue efectuada con montmorillonita de tamaños de poro entre 50 y 100 Å. Con esto, un aumento en el tamaño de poro en la lutita, conduce a un aumento en la capacidad de adsorción de este material. El desarrollo de simulaciones considerando mayores tamaños de poro es recomendado para futuros trabajos en el tema.

Figura 11.

Variación de la adsorción de CH_4 , en cm^3 de metano por g de lutita, a diferentes presiones y 300 K.



Nota. La curva azul representa los datos obtenidos en el presente trabajo (Tabla 1). Los valores de Wang *et al.* (2020) corresponden a la adsorción en lutita con tamaño de poro entre 50 y 100 Å.

4. Conclusiones

El modelo de supercelda de montmorillonita, construido a partir de 2 láminas con 32 celdas cada una, con fórmula molecular de $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$ por celda, reportó valores de simulación GCMC para la adsorción de metano acordes con reportes de literatura, para un tamaño de poro de 10 Å.

Según las simulaciones GCMC con la lutita (supercelda de montmorillonita), las interacciones de van der Waals son las de mayor importancia en el proceso de adsorción de metano en este material.

En concordancia con los reportes de literatura, un aumento en la presión en el sistema conduce a un aumento en la captura de metano con la lutita (montmorillonita).

La comparación de los resultados obtenidos en el presente documento con los de la literatura, muestran que un aumento en el tamaño de poro del material, lutita (montmorillonita), conduce a un aumento en la adsorción de metano.

5. Recomendaciones

El desarrollo de simulaciones considerando un mayor tamaño de poro promedio en la celda de lutita, es recomendable para futuros trabajos en el tema.

La aplicación de una supercelda, estabilizada por medio de la aplicación de dinámica molecular y/o de la teoría de los funcionales de la densidad electrónica, es recomendada para futuros trabajos en el tema.

La investigación del desempeño de la adsorción de metano en lutitas, considerando diferentes contenidos de carbono total es recomendada como continuación del presente documento.

Referencias Bibliográficas

- Ahsan, M., Hussain, B., Hussain, A. (2018). *An alternate approach for the numerical modeling of isothermal flash calculation using Peng-Robinson equation of state*. Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management Pretoria / Johannesburg, South Africa, October 29 – November 1.
- Alfonso, S., Gesto, M., y Sadoul, B. (2021). Temperature increase and its effects on fish stress physiology in the context of global warming. *Journal of Fish Biology*, 98(6), 1496-1508. <https://doi.org/10.1111/jfb.14599>
- Al-Ghouti, M. A., & Al-Absi, R. S. (2020). Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific reports*, 10(1), 15928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>
- Aljamaan, H., Ismail, M.A., Kovscek, A.R. (2017). Experimental investigation and Grand Canonical Monte Carlo simulation of gas shale adsorption from the macro to the nano scale. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 48, 119-137.
- Betancourt, M. (2019). The convergence of Markov chain Monte Carlo methods: from the Metropolis method to Hamiltonian Monte Carlo. *Ann Phys*, 531 (3), 1700214.
- Borunda, A. (2021). *Methane, explained*. Environment. Recuperado abril de 2022, de <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/methane>
- Boucher, O., Friedlingstein, P., Collins, B., Shine, K.P. (2009). The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation. *Environ. Res. Lett.*, 4, 044007 (5pp).

- Crabbe, M.J.C. (2008). Climate change, global warming and coral reefs: Modelling the effects of temperature. *Computational Biology and Chemistry*, 32, 311-314. <https://doi.org/10.1016/j.compbiolchem.2008.04.001>.
- Curtis, M.E., Ambrose, R.J., y Sondergeld, C.H. (2010). Structural characterization of gas shales on the micro- and nano-scales. *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*, 19–21 October, Calgary, Alberta, Canada.
- EPA. (2021). *La EPA anuncia sesiones públicas de escucha y capacitaciones sobre la futura regla de metano para la industria de petróleo y gas natural*. US EPA. Recuperado 2022, de <https://www.epa.gov/newsreleases/la-epa-anuncia-sesiones-publicas-de-escucha-y-capacitaciones-sobre-la-futura-regla-de>
- Fan, E., Tang, S., Zhang, C., Guo, Q., Sun, C. (2014). Methane sorption capacity of organics and clays in high-over matured shale-gas systems. *Energy Explor. Exploit.* 32, 927–942.
- Frenkel, D. y Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press.
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, A., Ghanizadeh, A., Krooss, B.M., Littke, R. (2014). Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. *Int. J. Coal Geol.*, 123, 34-51.
- Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J Cheminform*, 4, 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
- Hedhly, A., Hormaza, J.I., y Herrero, M. (2009). Global warming and sexual plant reproduction. *Trends in Plant Science*, 14, 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2008.11.001>.

- Hernández-Mora, I.E., Lugo-Méndez, H.D., Polo-Labarríos, S.A., Lugo-Leyte, R., Torres-González, E.V. (2015). *Predicción de las propiedades termodinámicas del metano mediante la ecuación de estado de Peng Robinson*. 12° Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica. Guayaquil, Quito, Noviembre 10 a 13.
- Heuchel, M., Davies, G.M., Buss, E., y Seaton, N.A. (1999). Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment. *Langmuir*, 15, 8695-8705.
- Hill, R.J., Jarvie, D.M., Zumberge, J., Henry, M., Pollastro, R.M. (2007). Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin. *AAPG Bull*, 91, 445-473.
- Ji, L., Zhang, T., Milliken, K.L., Qu, J., Zhang, X. (2012) Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Appl. Geochem.*, 27, 2533-2545.
- Jin, Z. y Firoozabadi, A. (2013). Methane and carbon dioxide adsorption in clay-like slit pores by Monte Carlo simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 360, 456-465. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.047>
- Jin, Z. y Firoozabadi, A. (2016). Phase behavior and flow in shale nanopores from molecular simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 430, 156-168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.09.011>
- Li, W., Pang, X., Snape, C., Zhang, B., Zheng, D., Zhang, X. (2019). Molecular Simulation Study on Methane Adsorption Capacity and Mechanism in Clay Minerals: Effect of Clay Type, Pressure, and Water Saturation in Shales. *Energy Fuels*, 33, 765-778. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03462
- Liu, D., Yuan, P., Liu, H., Li, T., Tan, D., Yuan, W., He, H. (2013). High-pressure adsorption of methane on montmorillonite, kaolinite and illite. *Appl. Clay Sci.*, 85,25-30.

- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E., y Martínez, J. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, 30(13), 2157-2164.
- Myhre G, Shindell D and Pongratz J 2013 *Anthropogenic and natural radiative forcing Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change ed T F Stocker, D Qin, G-K Plattner, M Tignor, S K Allen, J Boschung, A Nauels, Y Xia, V Bex and P M Midgley. Cambridge: Cambridge University Press.
- Nature Editorial. (2020). *Control methane to slow global warming — fast*. Nature. Recuperado 2022, de https://www.nature.com/articles/d41586-021-02287-y?error=cookies_not_supported&code=a8565b4f-278e-42d7-aea6-e903f0107619
- Ogden, N.H. y Gachon, P. (2019). Climate change and infectious diseases: What can we expect? *Can Commun Dis Rep.*, 45(4), 76-80. doi: 10.14745/ccdr.v45i04a01.
- ONU. (2021). *Reducir las emisiones de metano un 45% en 10 años es factible*. Noticias ONU. Recuperado 2022, de <https://news.un.org/es/story/2021/05/1491742>
- Ross, D.J.K. y Bustin, R.M. (2009). The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Mar. Pet. Geol.*, 26, 916–927.
- Skipper, N.T., Sposito, G., Chang, F.R.C. (1995). Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. *Clays and Clay Minerals*, 43, 294-303.
- Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18, 015012.

- Uddin, F. (2018). *Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization*. Open Access Peer-Reviewed Chapter. In: Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications. <https://www.intechopen.com/chapters/61845>. Consultado septiembre 10 de 2022.
- Wang, H., Qu, Z., Yin, Y., Bai, J., Yu, B. (2019). Review of Molecular Simulation Method for Gas Adsorption/desorption and Diffusion in Shale Matrix. *J. Therm. Sci.*, 28, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s11630-018-1053-9>
- Wang, T., Tian, S., Li, G., Zhang, L., Sheng, M., Ren, W. (2021). Molecular simulation of gas adsorption in shale nanopores: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111391>
- Wang, X., Cheng, H., Chai, P., Bian, J., Wang, X., Liu, Y., Yin, X., Pan, S., Pan, Z. (2020). Pore Characterization of Different Clay Minerals and Its Impact on Methane Adsorption Capacity. *Energy Fuels*, 34, 12204-12214. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01922>
- WebMineral (2022). *General Montmorillonite Information*. Consultado septiembre 10 de 2022. <http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml#.YzHvvKRBzrc>
- Zhang, H., Ahmed, M., Zhan, J.H. (2022). Recent advances in molecular simulation of oil shale kerogen. *Fuel*, 316, 123392. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123392>