

湿度对 CH₄/CO₂ 在干酪根中吸附的影响: 分子模拟研究

黄亮^{1,2}, 宁正福^{1,2*}, 王庆^{1,2}, 秦慧博³, 叶洪涛^{1,2}, 张文通^{1,2}, 李钟原^{1,2}, 孙一丹^{1,2}

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

3 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

* 通信作者, nzf@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-04-12

国家自然科学基金“页岩气多组分竞争吸附机理研究”(51774298)、国家自然科学基金“基于CT扫描及数字岩心的致密油多尺度渗吸机理研究”(51504265)、中国石油大学(北京)优秀青年教师研究项目“基于非介入可视化技术的致密油藏渗吸机理研究”(2462015YQ0223)联合资助

摘要 CH₄ 和 CO₂ 在不同湿度页岩干酪根中的吸附行为对页岩 CO₂ 封存具有重要指导意义。本文采用分子动力学(MD)方法构建和优化干燥的干酪根模型, 采用巨正则蒙特卡罗(GCMC)方法构建不同湿度含量的干酪根模型, 并模拟 CH₄、CO₂ 单组分及其混合气体在干酪根模型中的吸附行为。通过分析湿度对 CH₄ 和 CO₂ 吸附量、等量吸附热和吸附选择性的影响, 对页岩 CO₂ 封存提高气体采收率的潜在可行性进行了探讨。研究发现: ①水分子在高湿度下易形成笼形团簇结构, 恶化 CO₂ 置换 CH₄ 的效果; ②页岩 CO₂ 封存提高 CH₄ 采收率在低储层压力条件下开发效果更好; ③ CO₂ 置换 CH₄ 的效果在低湿度下随湿度含量增加而得到改善, 对于干酪根成熟度较高的页岩储层, 可考虑在气藏开发后期注入 CO₂ 和一定水蒸气含量的混合物。

关键词 CH₄ 吸附; CO₂ 吸附; 竞争吸附; 干酪根; 湿度; 分子模拟

0 引言

页岩气为常规天然气资源最具潜力的替代资源之一, 页岩气藏的开发对能源安全具有重要的战略意义^[1-2]。但页岩气藏特殊的储层条件和渗流特征, 决定了气藏自然递减快, 自然产能低的特点。当前页岩气藏多采用衰竭式开发, 采收率普遍较低。页岩气藏注 CO₂ 不但可以封存 CO₂, 减小温室效应, 还能够促进 CH₄ 解吸, 提高 CH₄ 采收率, 近年来受到了广泛的关注^[3-5]。

页岩气主要包括孔隙和裂缝中的自由气, 黏土表面和有机孔隙中的吸附气及液相中的溶解气。其中吸附气含量巨大, 可占页岩气总体积的 20%~85%^[6]。前

人研究表明, 大部分吸附气主要赋存在页岩的有机质纳米孔中^[3], 吸附气含量与页岩有机碳含量成正相关关系^[7]。干酪根为页岩中的分散有机质, 尽管在页岩体积中仅占较小的比例, 但由于比表面积巨大且对气体分子具有较强的亲和性, 干酪根成为页岩吸附气的主要赋存空间。因此, 以干酪根作为吸附剂, 开展 CH₄ 和 CO₂ 的吸附行为研究对页岩注 CO₂ 提高 CH₄ 采收率具有重要的指导意义。

目前已有学者采用分子模拟手段开展了 CH₄ 和 CO₂ 在有机质中的吸附行为研究。Kazemi 等^[8]通过 GCMC 方法模拟了 CH₄ 和 CO₂ 在石墨狭缝中的竞争吸附行为, 并计算了吸附选择性。Lu 等^[9]通过密度泛函理论和 GCMC 方法研究了 CH₄ 和 CO₂ 混合气体在带有

引用格式: 黄亮, 宁正福, 王庆, 秦慧博, 叶洪涛, 张文通, 李钟原, 孙一丹. 湿度对 CH₄/CO₂ 在干酪根中吸附的影响: 分子模拟研究. 石油科学通报, 2017, 03: 422-430

HUANG Liang, NING Zhengfu, WANG Qing, QIN Huibo, YE Hongtao, ZHANG Wentong, LI Zhongyuan, SUN Yidan. Effect of moisture on CH₄/CO₂ adsorption on kerogen: A molecular simulation study. Petroleum Science Bulletin, 2017, 03: 422-430. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2017.03.039

不同官能团的理想碳材料上的吸附，分析了官能团类型对 CH₄ 和 CO₂ 吸附能力的影响。王晓琦等^[3]构建了页岩有机质的层柱状分子模型，研究了 CH₄ 和 CO₂ 在模型中的分布和竞争吸附，并优选了 CO₂ 置换 CH₄ 的最佳埋存深度。目前少有学者开展 CH₄ 和 CO₂ 在含水有机质模型中的吸附行为研究。Billemont 等^[10]通过实验和分子模拟方法研究了 CH₄ 和 CO₂ 在含水碳纳米孔中的吸附行为，结果表明水分并不会改变气体的微孔填充机理，但会极大地减少气体的吸附量。Jin 等^[11]采用 GCMC 方法模拟了水分对 CH₄ 和 CO₂ 在干酪根狭缝孔中吸附的影响，结果表明少量的水分也会极大地降低 CH₄ 和 CO₂ 的吸附量，含水大孔中，气体分子主要聚集在孔道中央。因此，水分对气体吸附具有重要影响，水分对 CH₄ 和 CO₂ 在纳米孔上吸附的影响机理有待深入研究。

本文基于全原子的干酪根结构单元，联合 MD 和 GCMC 方法构建不同湿度含量的干酪根模型，采用 GCMC 方法模拟 CH₄ 和 CO₂ 单组分及其二元混合物在模型中的吸附行为，并分析湿度对 CH₄ 和 CO₂ 吸附量、等量吸附热和吸附选择性的影响。

1 模拟方法

1.1 分子模型

本文选用 Ungerer 建立的处于生油窗中-末期的 II

型干酪根结构单元，其分子式为 C₂₄₂H₂₁₉O₁₃N₅S₂，结构如图 1(a)，其中黑色代表碳原子，红色代表氧原子，黄色代表硫原子，蓝色代表氮原子，白色代表氢原子，具体结构参数见文献[12]。选取 7 个结构单元，利用 Materials Studio(MS)软件包的 Amorphous Cell 模块构建干燥的干酪根超晶胞模型，并通过 MD 方法进行结构弛豫，最终优化得到的干酪根模型如图 1(b)。

1.2 分子模拟细节

本文首先采用 MS 中 Forcite 模块内的 Geometry Optimization 任务对干燥的干酪根模型进行几何优化，利用 Smart 优化算法对结构进行最大 5 000 次迭代，收敛精度设置为精细级别。接着采用 MS 中 Forcite 模块内的 Dynamics 任务对干燥的干酪根模型进行动力学弛豫，选取正则系综(NVT)进行 1 ns 的动力学模拟，模拟步长为 1 fs，温度设置为 338 K，并采用 Andersen 热浴控温方式。几何优化和弛豫过程中，力场选择 COMPASS，原子类型和电荷采用力场自动分配，分子间的范德华相互作用和静电作用分别采用 Atom 和 Ewald 求和方法，非键截断半径为 1.55 nm。然后通过 Sorption 模块的 Fixed loading 任务，利用 GCMC 方法构建不同湿度含量的干酪根模型，湿度范围参考先前的室内实验^[13]和分子模拟工作^[14-15]。最后气体在不同湿度含量干酪根模型中吸附的 GCMC 模拟采用 MS 中的 Sorption 模块开展，利用 Fixed pressure 任务中的 Metropolis 方法开展不同压力点下的吸附模拟。对每个

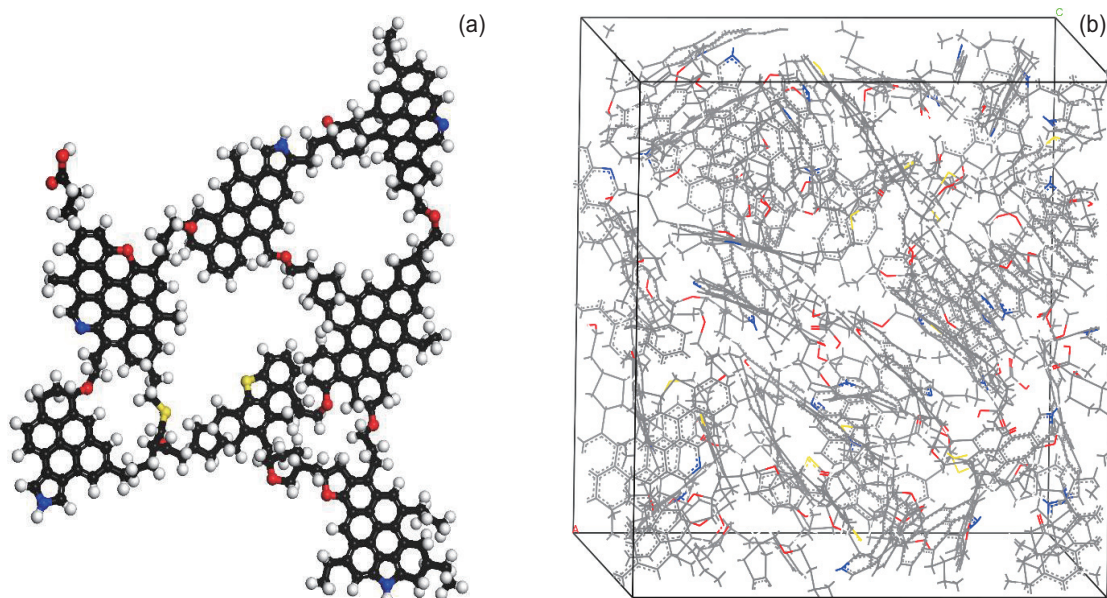


图 1 干酪根结构单元 (a) 及超晶胞 (b)

Fig. 1 Kerogen structure unit (a) and super cell (b)

压力点开展 1.5×10^7 步模拟, 其中前 5×10^6 步用于吸附平衡, 后 1×10^7 步用于平衡吸附量的数据统计。每步 Metropolis 模拟中吸附质交换、变形、旋转、移动和再生的概率分别为 0.39、0.20、0.20、0.20、0.20。吸附模拟中, 力场类型、原子类型和电荷、分子间相互作用和静电作用、截断半径以及温度设置均与动力学模拟方法相同。

吸附模拟中采用逸度代替压力, 逸度可通过 Peng–Robinson 方程^[16]计算。模拟得到的是气体的绝对吸附量, 本文中采用 Langmuir 模型进行拟合,

$$n^a = n_{\max}^a \frac{bp}{1+bp} \quad (1)$$

式中, n^a 是气体的绝对吸附量, mmol/g; n_{\max}^a 是气体的饱和吸附量, mmol/g; b 是 Langmuir 常数, MPa^{-1} ; p 为压力, MPa。

室内实验测试得到的是气体的过剩吸附量, 在与实验测试结果对比时, 模拟的气体绝对吸附量被转换为过剩吸附量,

$$n^e = n^a - \nu\rho \quad (2)$$

式中, n^e 是气体的过剩吸附量, mmol/g; ν 是干酪根内部的自由孔隙体积, cm^3/g ; ρ 是气体的密度, mmol/cm^3 , 通过 Peng–Robinson 方程^[16]计算。

本文利用 MS 中的 Atom Volumes & Surface 工具, 分别以 He、 CH_4 、 CO_2 分子作为探针, 探测干酪根的有效孔隙体积并计算孔隙度。其中 He 的运动分子直径为 0.26 nm, CH_4 运动分子直径为 0.38 nm, CO_2 运动分子直径为 0.33 nm。在该方法中, 固定直径的探针分子通过在固体骨架原子的范德瓦尔斯表面滚动以确定固体骨架表面, 而被固体骨架表面包围的体积则被识别为孔隙体积。

吸附热是指吸附质分子吸附在吸附剂上后释放的热量, 是吸附过程中重要的热力学性质, 可反映吸附剂对吸附质的吸附能力和吸附性质。本文采用 Clausius–Clapeyron 方程^[17]计算 CH_4 、 CO_2 在干酪根中的等量吸附热,

$$Q_{\text{st}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n \quad (3)$$

式中, Q_{st} 是气体吸附的等量吸附热, kJ/mol; R 为通用气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为温度, K; p 为压力, kPa。

为研究干酪根对 CH_4 和 CO_2 的相对吸附能力, 本文定义吸附选择性为,

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CO}_2} / y_{\text{CH}_4}} \quad (4)$$

式中, $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 是 CO_2 相对于 CH_4 的吸附选择性; x_{CO_2} 、 x_{CH_4} 为 CO_2 和 CH_4 在吸附态下的摩尔分数; y_{CO_2} 、 y_{CH_4} 为 CO_2 和 CH_4 在游离态下的摩尔分数。吸附选择性越大表明干酪根对 CO_2 的吸附能力越强。

2 结果与讨论

2.1 分子模型验证

物理密度是评价分子模型合理性的重要指标之一。室温条件下, 建立的干燥干酪根模型的密度为 $1.175 \text{ g}/\text{cm}^3$, 与相似成熟度的脱矿页岩样品密度 ($1.18 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.25 \text{ g}/\text{cm}^3$)^[18] 接近。采用 MS 中的 Atom Volumes & Surface 工具计算模型的孔隙结构参数, 探针分子为 He 时, 计算的模型比表面积为 $2155 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔隙度为 18.02%。干酪根模型的孔隙度与干酪根样品 ($R_0=1.6\%$) 的实验测试结果 (20%~25%)^[19] 相近。

图 2 为 CH_4 、 CO_2 单组分气体在干燥干酪根模型中的过剩吸附等温线与同温度下的实验测试结果的对比图。其中, 实验测试的 CH_4 吸附曲线取自 Woodford Shale 的测试结果, 并通过有机碳含量折算为页岩有机质的过剩吸附等温线^[20], 实验测试的 CO_2 吸附曲线来源于高挥发烟煤 (HvB Coal) 的实验吸附数据^[21]。由图 2(a) 可见, CH_4 过剩吸附量的模拟值和实验测试结果在同一数量级, 且模拟值在更低的压力下达到饱和, 这与实验样品中矿物成分的影响有关。由图 2(b) 可见, 模拟的 CO_2 过剩吸附等温曲线和实验结果呈相同的变化趋势, CO_2 过剩吸附量先随压力而增大, 达到饱和后再随压力增大而减小。 CO_2 最大过剩吸附量的模拟值为 $1.223 \text{ mmol}/\text{g}$, 与实验测试值 ($1.228 \text{ mmol}/\text{g}$) 较为吻合。此外, 相比于实验测试结果, CO_2 过剩吸附量的模拟值在更低的压力下达到饱和。模拟的单组分气体过剩吸附量与实验数据在数值上的差异与干酪根模型和实验样品之间的成熟度差异相关。因此, 建立的分子模型能够表征干酪根的物理性质, 可用以研究 CH_4 和 CO_2 气体在不同湿度干酪根模型内的吸附行为。

2.2 吸附能力

图 3 为 CH_4 、 CO_2 单组分气体在不同湿度干酪根模型中的吸附等温线。同一湿度下, CH_4 、 CO_2 吸附量随压力的增大而增加, 且在高压下趋于吸附平衡。其中 CO_2 吸附量大于 CH_4 吸附量, 表明干酪根对 CO_2 具有更强的吸附能力。同一压力下, CH_4 、 CO_2 吸附

量随湿度的增加而减小，且减小幅度随湿度的增加而减小。

CH₄、CO₂ 吸附等温曲线呈 I 型吸附曲线特征，采用 Langmuir 模型进行拟合，拟合结果列于表 1，可见 Langmuir 模型对 CH₄、CO₂ 吸附数据的拟合精度较高。Langmuir 常数 b 可反映气体在吸附剂上的吸附速度，常数 b 越大，气体吸附速度越大。拟合结果表明，

CH₄、CO₂ 在干酪根上的吸附速度随湿度增加而减小，且 CO₂ 吸附速度大于 CH₄ 吸附速度。Langmuir 常数 n_{max} 表示气体的饱和吸附量，随湿度增加，CH₄、CO₂ 在干酪根上的饱和吸附量逐渐降低。

为分析湿度对干酪根孔隙结构的影响，以 CO₂ 探针分子为例，模拟干酪根在不同湿度下的孔隙结构 (图 4)。由图 4 可见，干酪根中较大的孔隙空间随湿度

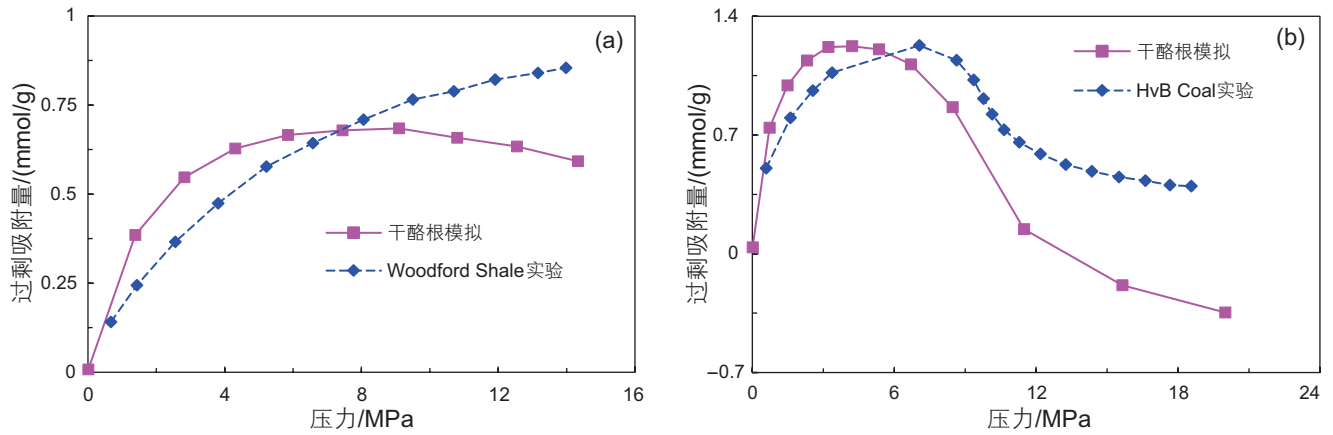


图 2 模拟的过剩吸附等温线与实验结果对比：(a) CH₄ (338 K); (b) CO₂ (318 K)

Fig. 2 Comparison of excess adsorption isotherms between simulated results and experimental data: (a) CH₄ (338 K); (b) CO₂ (318 K)

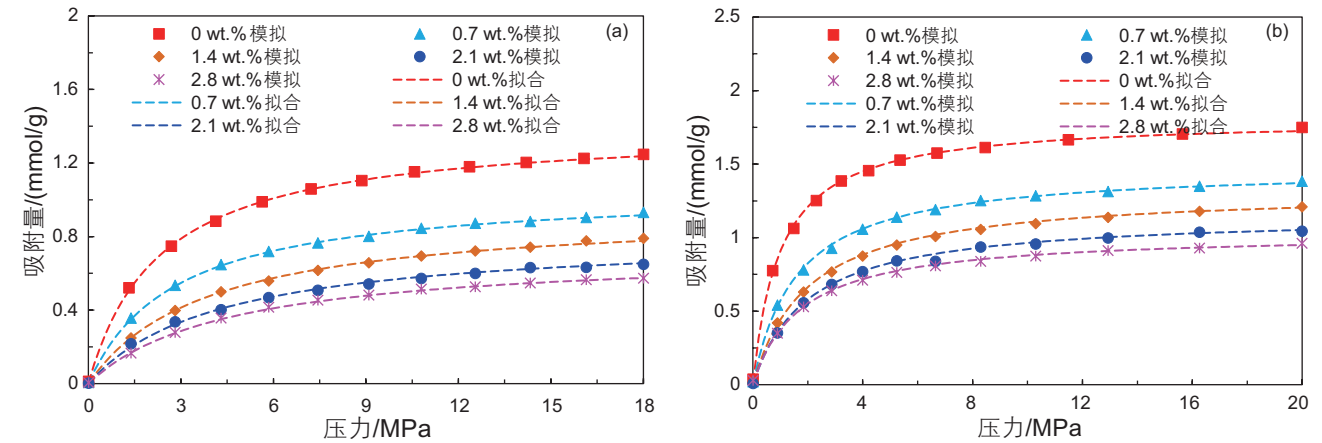


图 3 甲烷、二氧化碳在不同湿度干酪根上的吸附等温线 (338 K): (a) CH₄; (b) CO₂

Fig. 3 Adsorption isotherms of CH₄ and CO₂ on kerogen under different moisture contents at 338 K: (a) CH₄; (b) CO₂

表 1 CH₄ 和 CO₂ 等温吸附曲线的 Langmuir 拟合结果

Table 1 Langmuir fitting results of adsorption isotherms of CH₄ and CO₂

湿度 (wt.%)	CH ₄			CO ₂		
	$n_{max}/(mmol/g)$	b/MPa^{-1}	R^2	$n_{max}/(mmol/g)$	b/MPa^{-1}	R^2
0	1.337	0.512	0.995 7	1.774	1.084	0.997 5
0.7	1.069	0.349	0.999 4	1.479	0.624	0.999 3
1.4	0.941	0.260	0.999 1	1.306	0.521	0.999 2
2.1	0.809	0.234	0.997 9	1.150	0.499	0.997 5
2.8	0.716	0.229	0.999 5	1.071	0.471	0.995 0

的增大而减小, 且在高湿度条件下(图 4d), 部分初期被水分子占据的孔隙空间再次显露, 表明吸附的水分子团簇在高湿度条件下发生了移动和聚集。图 5 为不同湿度下的干酪根孔隙度和 CH_4 、 CO_2 的饱和吸附量, 可见 CH_4 、 CO_2 探测的干酪根孔隙度和饱和吸附量随湿度增加而减小, 表明引入的水分子通过占据干酪根吸附 CH_4 和 CO_2 的有效孔隙体积, 降低了气体饱和吸附量。另外, 随湿度增加, CH_4 、 CO_2 饱和吸附量的下降幅度趋于平缓, 表明高压高湿度条件下, 水分子

对气体吸附量的影响变小。

2.3 吸附热

图 6 为不同湿度下 CH_4 、 CO_2 在干酪根中的平均等量吸附热。等量吸附热由吸附剂-吸附质相互作用和吸附质-吸附质相互作用共同组成。本文计算的平均等量吸附热为气体分子在不同湿度干酪根模型中吸附覆盖率达到 50% 时的吸附热。在研究的湿度条件下, CH_4 的平均等量吸附热范围为 20.42 kJ/mol~22.10 kJ/mol,

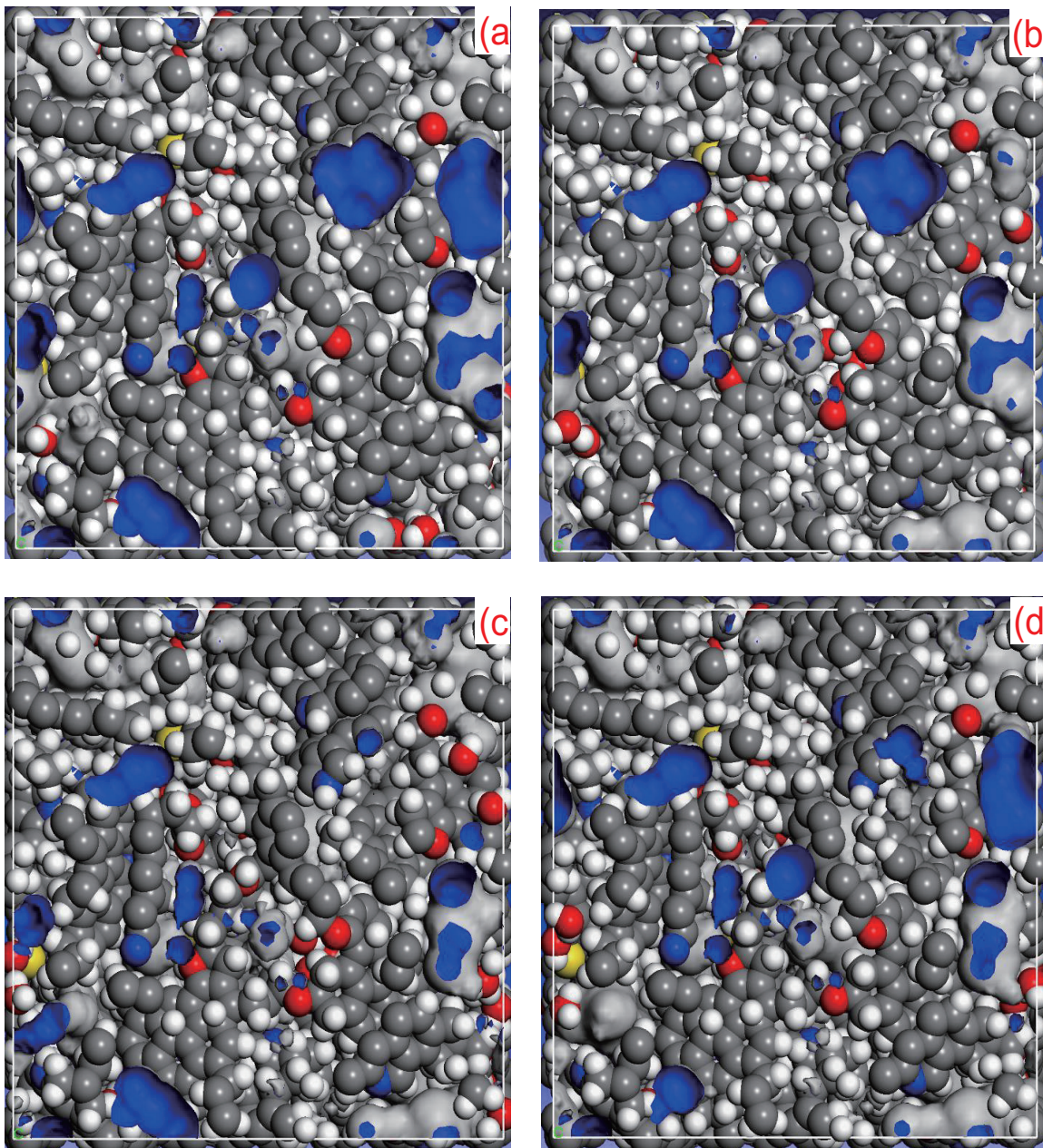


图 4 干酪根在不同湿度下的孔隙结构(CO_2 探针): (a)0.7 wt.%; (b)1.4 wt.%; (c)2.1 wt.%; (d)2.8 wt.%, (蓝色部分为有效孔隙空间)

Fig. 4 Pore structures of kerogen under different moisture contents probed by CO_2 molecule: (a) 0.7 wt.%; (b) 1.4 wt.%; (c) 2.1 wt.%; (d) 2.8 wt.%. (pore volumes are wrapped by blue surfaces)

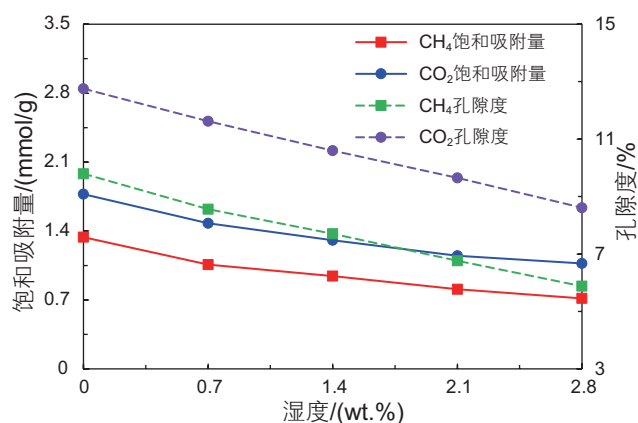


图5 不同湿度下的干酪根孔隙度和 CH₄、CO₂ 饱和吸附量
Fig. 5 Porosities and maximum adsorption capacities of kerogen with different moisture contents

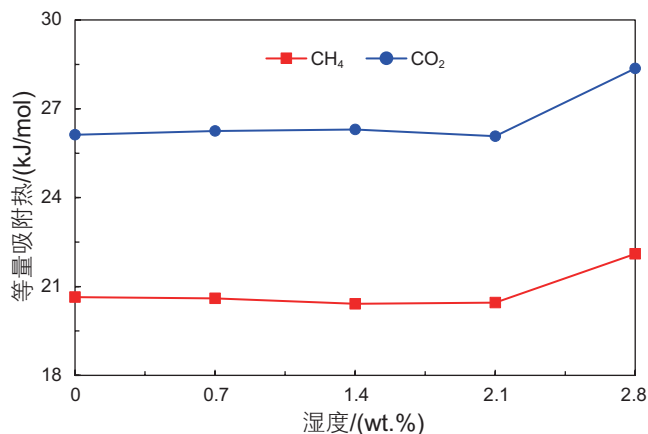


图6 CH₄、CO₂ 在不同湿度下的平均等量吸附热
Fig. 6 Average isosteric heat of adsorption of CH₄ and CO₂ on kerogen with different moisture contents

与报道的煤样上的 CH₄ 吸附热数据(10 kJ/mol~22 kJ/mol)^[22]较为一致；CO₂ 的平均等量吸附热范围为 26.08 kJ/mol ~28.36 kJ/mol，与其在活性炭上的实验数据(29.12 kJ/mol)^[23]接近。CO₂ 等量吸附热大于 CH₄，表明干酪根对 CO₂ 具有更强的吸附能力。两种气体的平均等量吸附热均小于 42 kJ/mol，表明 CH₄、CO₂ 在干酪根中的吸附均为物理吸附。

随湿度增加，CH₄、CO₂ 平均等量吸附热呈先几乎不变后增加的趋势。低湿度对气体吸附热的影响较小，这主要是因为干酪根骨架整体呈憎水性，水分子在氢键作用下，主要以小团簇形式吸附在骨架的亲水性官能团上，由于水分子分布较为集中，干酪根中大量的高能吸附位未被水分子占据。高湿度下气体吸附热的增加与水分子团簇的移动和聚集相关。如图 4 所示，高湿度下，水分子团簇发生了移动和聚集，使得结构中部分被水分子占据的孔隙空间重新显露，进而释放了部分高能吸附位。此外，由水分子在干酪根中的分布快照(图 7)可见，高湿度下，水分子小团簇在干酪根中的极性官能团附近聚集形成了更大的团簇结构。团簇中的水分子在氢键作用下发生不规则叠合，构成了能够容纳 CH₄ 和 CO₂ 分子的笼形结构。CH₄-H₂O 分子以及 CO₂-H₂O 分子在不同湿度下的相互作用能如图 8 所示，低湿度下，气体分子与水分子间的相互作用能受湿度的影响较小，而在高湿度下，由于水分子笼形团簇结构的形成，CH₄-H₂O、CO₂-H₂O 相互作用能迅速增加，由此导致了 CH₄、CO₂ 在系统中吸附热的增加。

水分子在高湿度下形成笼形团簇结构，使得 CH₄ 分子在系统中的吸附热增加，CH₄ 分子由于卡在团簇

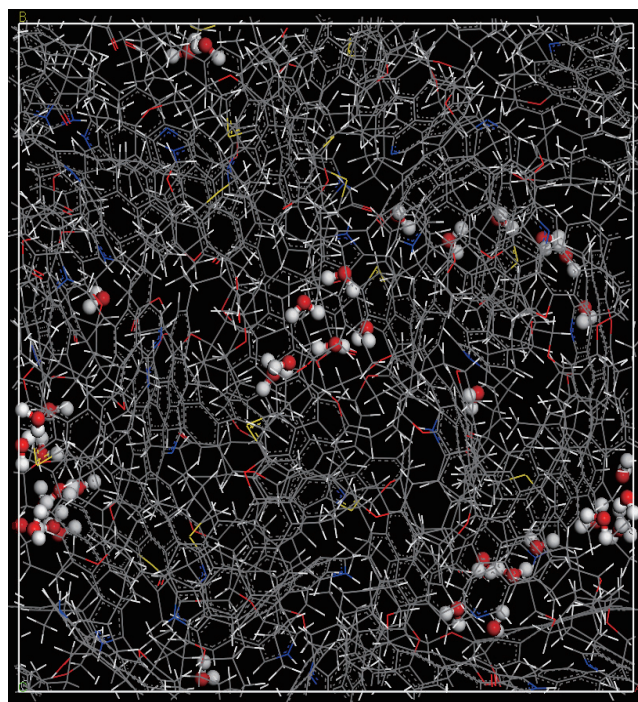


图7 2.8 wt.% 湿度下水分子在干酪根中的分布快照
Fig. 7 Snapshot of water molecule distribution in the kerogen structure with a moisture content of 2.8 wt.%

结构内，更难被 CO₂ 分子置换采出。因此，为提高 CH₄ 采收率，页岩储层中应避免水分子笼形团簇结构的形成。

2.4 吸附选择性

图 9 为不同湿度和压力下的 CO₂/CH₄ 吸附选择性。为方便讨论，本文将游离态下 CO₂ 和 CH₄ 的摩尔分数比固定为 1:1。由图 9 可看出，在研究的湿度范围内，

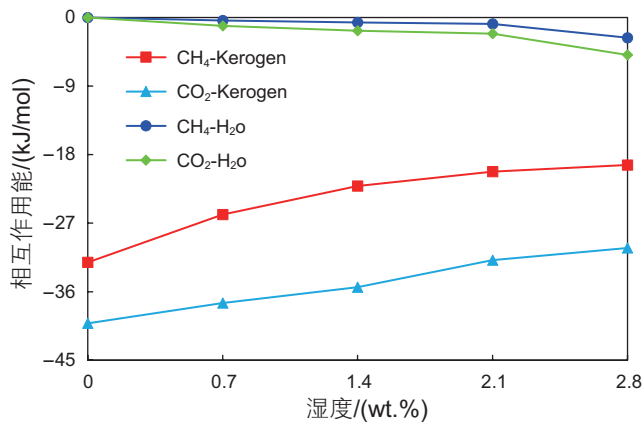


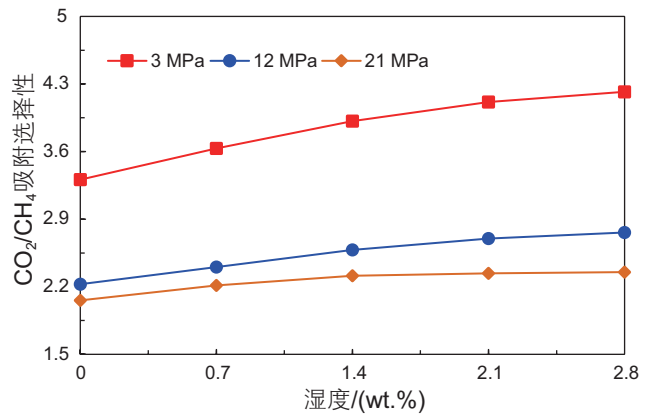
图8 不同湿度下的分子间相互作用能

Fig. 8 Interaction energy between molecular pairs with different moisture contents

各个压力下的吸附选择性均大于1,表明CO₂在干酪根上的吸附能力比CH₄更强,页岩气藏中注入的CO₂能够将吸附在干酪根上的CH₄置换下来,进而提高气藏采收率。CO₂/CH₄吸附选择性随压力的减小而增加,且增加幅度也随压力减小而增加。这是因为干酪根结构具有能量非均质性,低压条件下,CO₂会优先占据结构的高能吸附位,产生较大的吸附选择性。随压力增加,CO₂和CH₄在低能吸附位上竞争吸附,吸附选择性降低。高压条件下,随着CH₄和CO₂趋于吸附饱和,吸附选择性的变化也逐渐减小。因此,在页岩气藏衰竭式开发中后期,储层压力充分下降后再注入CO₂能取得更好的开发效果。

随湿度增加,CO₂/CH₄吸附选择性逐渐增加,并在高湿度下趋于平衡,表明干酪根对CH₄的吸附能力受湿度的影响更大。这与CH₄和CO₂的分子电极距性质相关,CH₄具有电八极距,CO₂具有电四极距,CO₂的电四极距性质使得干酪根对其具有更强的吸附能力^[24]。图8为CH₄-干酪根分子以及CO₂-干酪根分子在不同湿度下的相互作用能。低湿度下,水分子在极性官能团上形成较薄的小团簇,使得CH₄分子与官能团的相互作用大大减弱(图8),而CO₂与官能团的相互作用仍能够克服水分子团簇的位阻效应,故吸附选择性增加。而在高湿度下,水分子小团簇聚集形成更大的团簇结构,水分子层厚度增加,使得CO₂与官能团的作用也迅速减弱(图8),故吸附选择性趋于平衡。

因此,页岩气藏CO₂埋存提高CH₄采收率的效果在低湿度下随储层湿度含量的增加而得到有效改善,但湿度过高,储层中易形成水分子笼形团簇结构,进

图9 CO₂/CH₄在不同湿度和压力下的吸附选择性Fig. 9 CO₂/CH₄ selectivity under different moisture contents and pressure

而影响CH₄的解吸,恶化页岩气开发的效果。对特定的页岩储层,应结合本区实际的有机质成熟度和湿度含量以及储层温压条件,确定最优的储层湿度含量,为页岩CO₂埋存提高CH₄采收率提供有效指导。

在实际页岩储层中,随着干酪根热演化程度不断加深,一方面干酪根芳构化程度加剧,结构更加有序,干酪根孔隙度和孔隙尺寸不断增加;另一方面,由于干酪根上的极性官能团随成熟度增加而脱落,干酪根原始湿度含量不断降低^[25]。因此,对于干酪根成熟度较高的页岩储层,其有机质孔隙较为发育,便于CO₂埋存,但湿度含量较低,CO₂置换CH₄效果较差,故可考虑在气藏开发后期注入CO₂和一定水蒸气含量的混合物,以提高页岩气藏采收率和改善CO₂埋存效果。

3 结论

(1)页岩干酪根内的水分子在高湿度条件下会形成笼形团簇结构,CH₄分子容易卡在团簇结构内,导致CO₂置换CH₄效果变差。为提高CH₄采收率,页岩气藏储层中应避免湿度过大而形成水分子笼形团簇结构。

(2)CO₂/CH₄吸附选择性随储层压力的增加而减小,在页岩气藏衰竭式开发中后期,待储层压力充分下降后再注入CO₂能取得更好的开发效果。

(3)页岩气藏CO₂埋存提高CH₄采收率的效果在低湿度下随储层湿度含量的增加而得到有效改善。干酪根成熟度较高的页岩储层,有机质孔隙较为发育,便于CO₂埋存,但原始湿度含量较低,CO₂置换CH₄效果较差,故可考虑在气藏开发后期注入CO₂和一定水蒸气含量的混合物。

参考文献

- [1] 张金川, 汪宗余, 聂海宽, 等. 页岩气及其勘探研究意义[J]. 现代地质, 2008, 22(4): 640–646. [ZHANG J C, WANG Z Y, NIE H K, et al. Shale gas and its significance for exploration[J]. Geoscience, 2008, 22(4): 640–646.]
- [2] 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报, 2013, 34(2): 301–311. [YANG F, NING Z F, HU C P, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(2): 301–311.]
- [3] 王晓琦, 翟增强, 金旭, 等. 地层条件下页岩有机质孔隙内 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附的分子模拟[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(5): 772–779. [WANG X Q, ZHAI Z Q, JIN X, et al. Molecular simulation of CO₂/CH₄ competitive adsorption in organic matter pores in shale under certain geological conditions[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(5): 772–779.]
- [4] ESHKALAK M O, AL-SHALABI E W, SANAEI A, et al. Enhanced gas recovery by CO₂ sequestration versus re-fracturing treatment in unconventional shale gas reservoirs[C]. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Society of Petroleum Engineers, 2014, SPE 172 083.
- [5] JIANG J, SHAO Y, YOUNIS R M. Development of a multi-continuum multi-component model for enhanced gas recovery and CO₂ storage in fractured shale gas reservoirs[C]. SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, 2014, SPE 169 114.
- [6] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG bulletin, 2002, 86(11): 1 921–1 938.
- [7] YANG F, NING Z, ZHANG R, et al. Investigations on the methane sorption capacity of marine shales from Sichuan Basin, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 146: 104–117.
- [8] KAZEMI M, TAKBIRI-BORUJENI A. Molecular dynamics study of carbon dioxide storage in carbon-based organic nanopores[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2016, SPE 181 705.
- [9] LU X, JIN D, WEI S, et al. Competitive adsorption of a binary CO₂–CH₄ mixture in nanoporous carbons: Effects of edge-functionalization[J]. Nanoscale, 2015, 7(3): 1 002–1 012.
- [10] BILLEMONT P, COASNE B, DE WEIREL G. An experimental and molecular simulation study of the adsorption of carbon dioxide and methane in nanoporous carbons in the presence of water[J]. Langmuir, 2011, 27(3):1 015–1 024.
- [11] JIN Z, FIROOZABADI A. Phase behavior and flow in shale nanopores from molecular simulations[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 430:156–168.
- [12] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1):91–105.
- [13] GASPARIK M, GHANIZADEH A, GENSTERBLUM Y, et al. “Multi-temperature” method for high-pressure sorption measurements on moist shales[J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(8):746–752.
- [14] ZHANG J, CLENNELL M B, DEWHURST D N, et al. Combined Monte Carlo and molecular dynamics simulation of methane adsorption on dry and moist coal[J]. Fuel, 2014, 122(15):186–197.
- [15] ZHAO T, LI X, ZHAO H, et al. Molecular simulation of adsorption and thermodynamic properties on type II kerogen: Influence of maturity and moisture content[J]. Fuel, 2017, 190:198–207.
- [16] MATHIAS P M, COPEMAN T W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept[J]. Fluid Phase Equilibria, 1983, 13:91–108.
- [17] PAN H, RITTER J A, BALBUENA P B. Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius-Clapeyron equation[J]. Langmuir, 1998, 14(21):535–542.
- [18] OKIONGBO K S, APLIN A C, LARTER S R. Changes in type II kerogen density as a function of maturity: Evidence from the Kimmeridge Clay Formation[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(6):2 495–2 499.
- [19] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Morphology, genesis and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848–861.
- [20] ZHANG T, ELLIS G S, RUPPEL S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47(6):120–131.
- [21] GENSTERBLUM Y, MERKEL A, BUSCH A, et al. High-pressure CH₄ and CO₂ sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 118(3):45–57.
- [22] RUPPEL T C, GREIN C T, BIENSTOCK D. Adsorption of methane on dry coal at elevated pressure[J]. Fuel, 1974, 53(3):152–162.
- [23] LOPES F V, GRANDE C A, RIBEIRO A M, et al. Adsorption of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂ and H₂O in activated carbon and zeolite for hydrogen production[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44(5):1 045–1 073.
- [24] LIU Y, WILCOX J. Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO₂ in microporous carbons[J]. Environmental Science &

Technology, 2012, 46(3):1 940–1 947.

- [25] HUANG L, NING Z, WANG Q, et al. Thermodynamic and structural characterization of bulk organic matter in Chinese Silurian shale: Experimental and molecular modeling studies[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(5): 4 851–4 865.

Effect of moisture on CH₄/CO₂ adsorption on kerogen: A molecular simulation study

HUANG Liang^{1,2}, NING Zhengfu^{1,2}, WANG Qing^{1,2}, QIN Huibo³, YE Hongtao^{1,2}, ZHANG Wentong^{1,2}, LI Zhongyuan^{1,2}, SUN Yidan^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

Abstract The adsorption behaviors of CH₄ and CO₂ on moist kerogen are vital to understand the process of CO₂ sequestration and shale gas exploitation. In this work, a realistic type II dry kerogen model was constructed and optimized by the molecular dynamics (MD) method. Then moist kerogen models with various moisture contents (0.7 wt.%, 1.4 wt.%, 2.1 wt.% and 2.8 wt.%) were developed by Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations, and the adsorption characteristics of CH₄, CO₂ and their mixtures on these kerogen models were investigated. Based on the influences of moisture content on the adsorption capacity, isosteric heat of adsorption and adsorption selectivity of gas molecules, the potential feasibility of CO₂ sequestration and enhanced shale gas recovery was discussed. Results show that water molecules are prone to aggregate into cage cluster structures at high moisture content, worsening the replacement effect of CH₄ by CO₂. The development effect of shale gas reservoirs with CO₂ sequestration is better at low reservoir pressure. Moreover, the development effect for CO₂ replacing CH₄ can be improved by increasing the kerogen moisture content at low moisture conditions. For a shale gas reservoir with higher thermal maturity, it can be beneficial to inject some mixtures of CO₂ and a certain amount of steam at the late development stage in order to enhance the shale gas recovery.

Keywords CH₄ adsorption; CO₂ adsorption; competitive adsorption; kerogen; moisture; molecular simulation

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2017.03.039

(编辑 马桂霞)