

页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示

王民^{1,2}, 余昌琦², 费俊胜^{2,3}, 李进步^{1,4}, 张宇辰², 言语^{1,2}, 吴艳², 董尚德², 唐育龙²

[1. 全国深层油气重点实验室, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东) 地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580; 3. 中国石化江苏油田分公司 物探研究院, 江苏 南京 211103; 4. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640]

摘要: 有机质及其相关孔隙吸附行为的研究对于揭示页岩油赋存状态与机理有重要意义。不同于以往采用石墨烯模型代替有机质的方法, 研究采用真实的干酪根分子模型(II-C型), 基于GAFF(general Amber force field)力场模拟了有机孔内页岩油多组分体系下的吸附行为。结果表明: ①与石墨烯仅能模拟壁面吸附不同, 干酪根对页岩油具有吸附和吸收双重作用: 壁面上存在页岩油竞争吸附, 以极性和重质组分吸附为主, 而骨架中则存在页岩油组分吸收现象, 小分子迁移距离较远。页岩油在干酪根壁面上的吸附和在骨架中的迁移受控于页岩油与干酪根相互作用能的强弱及分子大小, 重质组分表现出“强吸附-弱吸收”、轻质组分呈“弱吸附-强吸收”的特征。②页岩油组分的吸收使得干酪根骨架和孔隙发生变化, 表现出新孔隙的形成、原有孔隙的扩大和部分塌陷。干酪根的塑性对吸收页岩油进而膨胀起重要作用, 干酪根塑性较强时(干酪根成熟度低), 页岩油更容易被吸收从而引发明显的干酪根骨架膨胀, 反之, 干酪根膨胀较弱。③温度增加会促进干酪根骨架吸收芳香烃分子萘和非极性分子甲酸、乙醇以及噻吩, 降低干酪根壁面的吸附作用, 同时有利于饱和烃类分子的脱附。压力对页岩油在干酪根中的吸附和吸收影响不明显。研究利用真实的干酪根分子模型, 首次创新性地模拟了干酪根吸附和吸收页岩油组分的现象, 对于客观揭示页岩油在干酪根中赋存状态及赋存机理具有重要帮助。

关键词: 吸附; 吸收; 赋存状态; 干酪根模型; 分子动力学模拟; 页岩油

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications

WANG Min^{1,2}, YU Changqi², FEI Junsheng^{2,3}, LI Jinbu^{1,4}, ZHANG Yuchen², YAN Yu^{1,2}, WU Yan²,
DONG Shangde², TANG Yulong²

[1. Key Laboratory of Deep Oil and Gas, Qingdao, Shandong 266580, China; 2. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 3. Geophysical Research Institute of Jiangsu Oilfield Branch, SINOPEC, Nanjing, Jiangsu 211103, China; 4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China]

Abstract: Investigating the adsorption behavior in organic matter and its associated pores holds critical significance for revealing the occurrence states and mechanisms of shale oil. Differing from the previous method of replacing the organic matter model with the graphene model, a realistic kerogen molecular model, the Type II-C model, is employed to simulate the adsorption behavior of multi-component shale oil within organic pores based on the general Amber force field (GAFF). The results are as follows. (1) Unlike graphene, which can only be used to simulate surface adsorption, kerogen has the dual functions of both adsorption and absorption. Competitive shale oil adsorption transpires on kerogen walls, dominated by the adsorption of polarity and heavy components, while the kerogen skeleton is characterized by absorption of small molecules moving far away. The shale oil adsorption on the surface and absorption in the skeleton with migration are influenced by the interaction energy between shale oil and kerogen, as well as the molecular size. Specifically, heavy components of shale oil are subjected to strong adsorption but weak absorption, while its light components undergo weak adsorption but strong absorption; (2) The absorption of shale oil components leads to the deformation of the kerogen skeleton and pores, manifested as the formation of new pores and the expansion and partial collapse of original pores. The

收稿日期: 2023-07-16; 修回日期: 2023-09-04。

第一作者简介: 王民(1981—), 男, 教授、博士生导师, 致密/页岩油气地质与资源评价。E-mail: wangm@upc.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41922015, 42072147, 42102154); 中央高校基本科研业务费项目(22CX07001A)。

plasticity of kerogen plays a significant role in its shale oil absorption and further skeleton swelling. Highly plastic kerogen (with low maturity) is more prone to absorb shale oil and swell significantly in skeleton. In contrast, weakly plastic kerogen swells slightly with absorption; (3) An increase in temperature enhances the absorption of aromatic hydrocarbon molecules (like naphthalene) and non-polar molecules (e. g. , formic acid, ethanol, and thiophene) in kerogen skeleton, which reduces the adsorption on kerogen surface, and is conducive to the desorption of saturated hydrocarbon molecules. Additionally, pressure produces insignificant effects on the shale oil adsorption and absorption in kerogen. In this study, the realistic kerogen molecular model is innovatively applied to simulate kerogen's adsorption and absorption of shale oil components, which is of great help in objectively revealing the shale oil occurrence state and mechanism in kerogen.

Key words: adsorption, absorption, occurrence state, kerogen model, molecular dynamics simulation, shale oil

引用格式:王民,余昌琦,费俊胜,等. 页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示[J]. 石油与天然气地质,2023,44(6):1442–1452. DOI: 10. 11743/ogg20230609.

WANG Min, YU Changqi, FEI Junsheng, et al. Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1442–1452. DOI: 10. 11743/ogg20230609.

2021年大庆油田有限责任公司、中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司提交的页岩油预测储量分别为 12.68×10^8 t和 4.58×10^8 t。作为重要战略接替能源,页岩油的勘探开发前景巨大,对保障国家能源安全具有重要意义^[1]。尽管不少页岩油井初期获得了高产,但难以稳产,其产能快速下降的原因之一是页岩油与矿物/有机质之间的强吸附制约了油在页岩中的可流动性^[2]。因此,页岩油赋存机理研究对有利目标区选择以及开发方案编制都有重要意义。

页岩油赋存的相关研究方法可分为3类。①观测法,利用扫描电镜(如场发射扫描电镜)直接观测页岩油赋存状态。王学军等采用场发射扫描电镜对济阳坳陷沙河街组页岩油赋存状态进行观察,发现了页岩油在不同孔隙中赋存的差异性:大孔中赋存游离态页岩油,黏土孔和有机孔中主要发育吸附态的页岩油^[3]。吴松涛等采用环境扫描电镜研究鄂尔多斯盆地上三叠统延长组7段(长7段)页岩油,发现了赋存在长石粒间孔和黄铁矿晶间孔中的游离烃及以薄膜状和黏连状赋存在伊利石粒内孔和伊/蒙混层粒内孔中的吸附烃^[4]。②依据洗油前、后页岩孔隙孔径的差异对比,即对洗油前、后页岩样品开展低温氮气吸附、高压压汞和核磁共振等相关实验分析页岩油赋存状态的变化。Chen等根据洗油前、后气体(CO_2 , N_2)吸附实验之间的差异确定了大民屯凹陷古近系沙河街组泥页岩中80%的含油量主要由大孔贡献,而微-中孔(孔径 <25 nm)含油量较少^[5]。李吉君等基于统计低温氮气吸附实验所反映的孔隙特征与含油性的相关性,认为松辽盆地白垩系页岩油主要赋存在孔径超过20 nm的孔隙中^[6]。王民等通过扫描电镜、低温氮气吸附、高压压汞实验对比分析了济阳坳陷页岩油赋存特征,发现每种类型孔隙均可

见页岩油的残留,但残留页岩油主要赋存在孔径100 nm以下的孔隙中,游离油赋存的孔径下限为5 nm,可动油的孔径下限约为30 nm^[7]。③油气地球化学实验法,即通过抽提和热解等实验分析探讨不同赋存状态页岩油含量与组成。钱门辉等采取不同类型极性溶剂对湖相页岩开展分级抽提并定量了游离油、干酪根吸附-互溶态油及矿物表面物理吸附态油,认为干酪根吸附-互溶态油占比最大,其次为游离油,矿物表面物理吸附态油含量最少^[8]。蒋启贵等建立了改进的Rock-Eval热解和热解色谱实验方案,定量表征了济阳坳陷页岩中游离油量、吸附油量^[9]。④分子动力学模拟的方法,即构建油-有机质/矿物分子模型,基于牛顿运动方程,获取特定条件下分子热力学运动规律,从而得到模拟体系的微观状态和宏观特性。田善思等模拟了页岩油混合组分在高岭石铝氧面和高岭石硅氧面的吸附行为,发现极性组分大多吸附在高岭石铝氧面,而长链烷烃主要吸附于高岭石的硅氧面^[10]。张世明根据东营凹陷页岩油探井牛斜55井的井流物组成特征,开展了对应页岩油组分在4层石墨烯狭缝孔中的吸附模拟,发现页岩油在石墨烯纳米孔内分布具有非均匀性^[11]。王森等通过在石墨烯结构上添加羰基数以研究成熟度对碳氢化合物吸附的影响,发现成熟度对吸附影响不显著^[12]。Hu等通过在石墨烯表面添加羰基(氧化石墨烯)揭示了杂原子基团对油水分布的影响,发现随着石墨烯表面的羰基官能团数量增多,孔壁逐渐由亲油转变成亲水^[13]。

分子动力学模拟方法可以从机理上揭示页岩油的吸附行为,但目前报道的有机质/干酪根模型多采用碳纳米材料(如石墨烯),而石墨烯模型由于忽略了干酪根结构的杂原子性和表面的粗糙性,造成了壁面对碳

氢化合物吸附能力均一,进而高估了干酪根的吸附能力^[14]。此外,由于干酪根体系的复杂多孔及高分子聚合物汇集特性,致使流体与多孔介质发生作用从而赋存于干酪根骨架中,可能会导致干酪根骨架膨胀,而这一现象并不能通过石墨烯模型的模拟实现。

本文利用分子动力学模拟技术,考虑有机孔特征和页岩油组分的复杂性开展了多组分页岩油在干酪根纳米狭缝孔模型中的吸附模拟,目的是揭示多组分体系下干酪根骨架及孔缝中的页岩油的吸附行为、分布特征及影响因素。该项研究对于深入理解页岩油的赋存状态与赋存机理有一定帮助。

1 干酪根分子模型与计算方法

1.1 干酪根分子模型

通过元素分析、X射线光电子能谱(XPS)、固体¹³CNMR等实验对干酪根的元素组成、官能团等结构特征进行刻画,可以构建出干酪根分子模型。基于上述实验,Ungerer等建立了3种类型(I、II和III型)、

4种成熟度的干酪根分子模型,并通过半经验量子化学法验证了其有效性,已被其他学者广泛采用^[15-19]。本文采用Ungerer等提出的II-C型干酪根分子构建有机质模型(图1a),元素原子数占比分析(H/C为0.905, O/C为0.054)表明该有机质热演化成熟度(镜质体反射率 R_o)接近1.0%(图1b),处于大量生油阶段^[20-21]。页岩油组成包括饱和烃、芳烃以及非烃沥青质组分,本次选取了9种组分混合构成本次模拟的页岩油,包括甲酸、乙醇、甲烷、乙烷、正辛烷、正十二烷、萘、噻吩和正十八烷酸(图1c)。其中甲烷和乙烷用于模拟页岩油中可能溶解的气态烃成分,正辛烷和正十二烷用于模拟页岩油中的饱和烃组分,萘和噻吩用于模拟芳香烃组分,甲酸、乙醇和正十八烷酸用于模拟页岩油中的轻质和重质的极性组分(非烃沥青质)。组分的选取参考前人的研究工作^[22],干酪根基质模型构建细节见文献^[23]。

1.2 分子动力学模拟计算方法

本次采用GROMACS程序和GAFF力场开展分子动力学模拟,PACKMOL程序组装分子模型,VMD

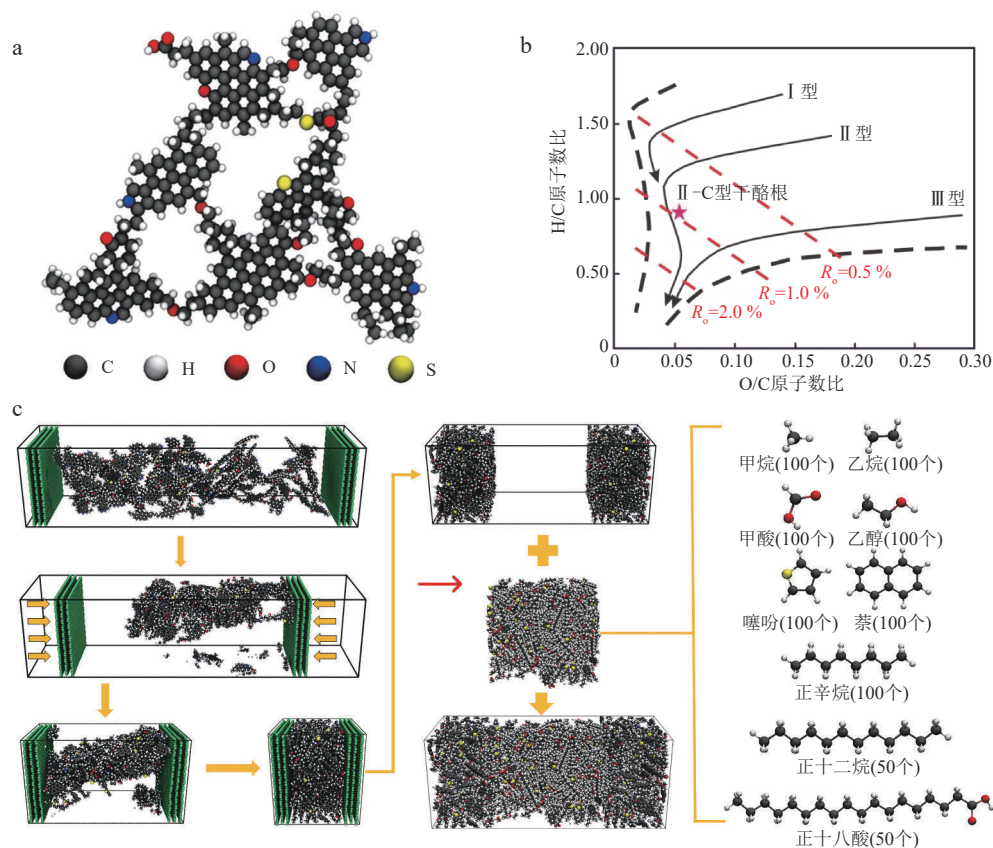


图1 本文模拟所用的干酪根狭缝模型及页岩油流体组成

Fig. 1 Kerogen slit model and shale oil composition used for simulation

a. II-C型干酪根分子结构示意图;b. II-C型干酪根类型(I、II和III型);c. 干酪根基质初始模型及页岩油组分组成

1.9.3 模块可视化模拟结果。由于运算过程中不可避免的数值误差、随机性,重复多次动力学轨迹和几何优化结果往往存在一定偏差。因此,对每组模拟都独立进行3次以消除上述影响,从而提高模拟结果的可信度。每组模拟进行10 ns,步长设为1 fs,前5 ns用于平衡采样,后5 ns用于产出分析。

分子间的非成键相互作用主要由范德华力和库仑力贡献。范德华相互作用由 Lennard-Jones 势描述,其中截断距离设定为1.2 nm。原子电荷定义为原子中心的点电荷,在分子模拟领域中也称为分数电荷,其特点在于不可观测性,且不存在唯一定义及计算方法,本次使用 RESP 模型描述原子电荷^[24],洛伦兹-贝特洛混合规则用于处理 L-J 参数^[25], Particle-Mesh-Ewald (PME) 方法用以描述长程静电相互作用。考虑到 PME 方法只能分解实空间部分的能量,因此在计算相互作用能分析时将长程静电作用的描述方式由“PME”切换成为“cut-off”类型,并将截断半径增大至2.5 nm(不能大于体系最小边长的一半)。V-rescale 恒温器用于控制体系温度;Berendsen 稳压器用于控制体系压力;采用半各向同性压力耦合方法控制Z方向的系统压力。 X, Y 和 Z 方向的压缩系数分别设置为0,0和 $4.5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$,所有方向均采用周期性边界。

2 结果与讨论

页岩油气在干酪根中会发生表面吸附(模型中干酪根壁面)和基质内部孔隙吸附的现象。其中,干酪根壁面吸附容易理解,通常称作干酪根吸附或有机孔吸附,而干酪根基质内部孔隙吸附可称干酪根吸收^[26-27]、干酪根溶解^[28-29]或干酪根溶胀^[30]。一般情况下,吸收描述的是把外界某些物质吸到内部的现象,溶解往往对应于小分子化合物溶解吸附在聚合物中,溶胀是胶体化学中描述高分子聚合物吸收溶剂后发生膨胀的现象。

2.1 干酪根吸附的差异性

图2a展示了页岩油在干酪根狭缝中非均匀分布特征。干酪根壁面处原子数密度值明显高于狭缝孔中间部分,说明干酪根壁面的页岩油呈吸附态;在 Y 方向上,吸附态页岩油也呈现出非均匀分布,这明显不同于碳纳米材料(如石墨烯)中页岩油分布结果^[31]。产生这一差异的原因在于干酪根分子组成的复杂性,致使干酪根壁面拓扑复杂。据此可知,页岩油气在泥页岩有机孔中的吸附行为和吸附厚度有别于无机孔,受控于无

机孔壁面组成的均一性,后者的吸附特征较为单一。

从图2b中可以看出,页岩油各组分在干酪根壁面上存在差异吸附,多组分体系下气态烃(甲烷、乙烷)几乎不发生吸附,重质组分(正十八酸)吸附特征最为明显,且呈团簇状吸附特征,其它小分子烃类也有一定程度的吸附。这表明页岩油各组分在干酪根壁面存在竞争吸附,吸附结果受控于页岩油各组分与干酪根壁面的相互作用能。

从图2中还可以看出,不少组分进入到干酪根基质孔隙中,距离干酪根壁面越远(即向干酪根基质内部方向),吸收数密度越小,气态烃小分子迁移距离远(以甲烷和乙烷最为明显),但极性小分子组分(如甲酸)迁移距离短,多位于干酪根壁面附近。页岩油组分在干酪根骨架中的迁移还受控于扩散作用,表现出随着分子量增加,迁移的分子个数减少,迁移的距离减小。Tesson 和 Firoozabadi 对甲烷在干酪根狭缝孔及骨架中扩散行为进行分子动力学模拟计算表明,甲烷在干酪根骨架中的扩散系数约为 $(6.1 \sim 7.1) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,远小于在干酪根壁面及狭缝孔中扩散系数(低两个数量级)^[32]。

总体来看,页岩油组分在干酪根骨架中的迁移受控于其与干酪根相互作用能的强弱及分子大小,呈现出重质组分“强吸附-弱吸收”、轻质组分“弱吸附-强吸收”的现象^[33]。

通过 GROMACS 的 Rerun 模块可以获取各组分与干酪根的相互作用能(图3)。页岩油组分与干酪根相互作用能包括范德华力和静电力(库仑力)两类,其中饱和烃与干酪根相互作用以范德华力为主,静电力可以忽略不计,且范德华力随着分子量增大而增加;极性化合物与干酪根之间存在上述两种作用力,一般分子量小、碳数少的化合物,极性就大,反之极性就弱。芳香性化合物(噻吩和萘)与干酪根壁面也存在这两种作用力,但以范德华力为主,尽管噻吩和萘分子量小于正十二烷,但由于芳香性化合物与干酪根芳环结构的 $\pi-\pi$ 相互作用(色散作用),导致噻吩和萘与干酪根间的范德华力要高于正十二烷。由此可见,多组分流体竞争吸附使得页岩油各组分-干酪根间相互作用能更复杂。

不同于干酪根壁面,受控于范德华力作用,甲酸、乙醇以及噻吩在石墨烯表面几乎不吸附,而正十八酸、萘和正十二烷吸附特征明显(图4),表明此类轻质极性组分更容易在干酪根壁面吸附,而在石墨烯壁面,由于不存在静电作用,不发生吸附。古龙凹陷白垩系青山口组一段页岩油井产出的页岩油族组成与页岩抽提物族组成分析表明,产出油中的饱和烃占比较高,滞留烃

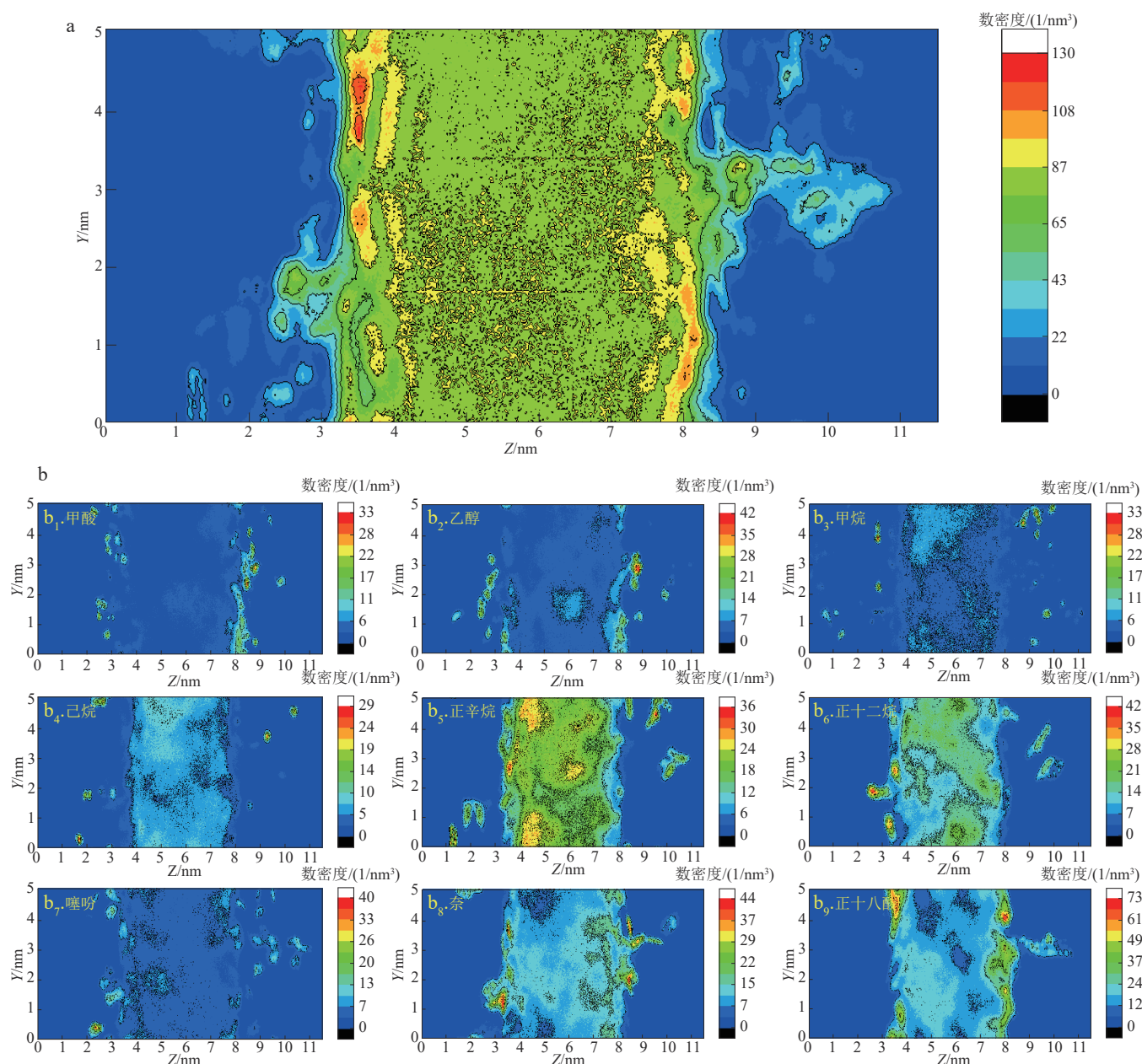


图2 分子动力学模拟页岩油组分在Ⅱ-C型干酪根6 nm狭缝及骨架中的分布

Fig. 2 Distribution of shale oil components in the 6-nm-wide slits and skeleton of the Type II-C kerogen obtained through molecular dynamics simulation

a. 页岩油数密度等值线; b. 各组分数密度等值线

Y. 模型Y轴方向; Z. 模型Z轴方向

(此图为YZ平面视域。)

(抽提物)中非烃及芳香烃的占比较高^[34],这一认识与本次模拟的多组分页岩油在干酪根狭缝模型中的吸附特征认识一致。

2.2 干酪根吸收的溶胀现象

分子模拟的方法在定量干酪根形变中存在优势,已有研究表明不同组分造成的干酪根膨胀程度具有差异,这一差异仍取决于吸附质分子与干酪根之间的相

相互作用的强弱^[19]。本次模拟结果显示页岩油组分的吸收使得干酪根骨架和孔隙发生变化,表现出新孔隙的形成、原有孔隙的扩大及孔隙塌陷3种现象(图5)。页岩油组分在干酪根骨架中的吸收形成了新的孔隙(图5中蓝色圆圈部分),气态烃(从图5c中对应位置可以看出溶解的组分为乙烷)的吸收造成了小孔隙的形成(图5b中②)。同样Li等基于模拟前后的干酪根基质孔径分布变化认为气态烃的吸收中会导致塑性干酪

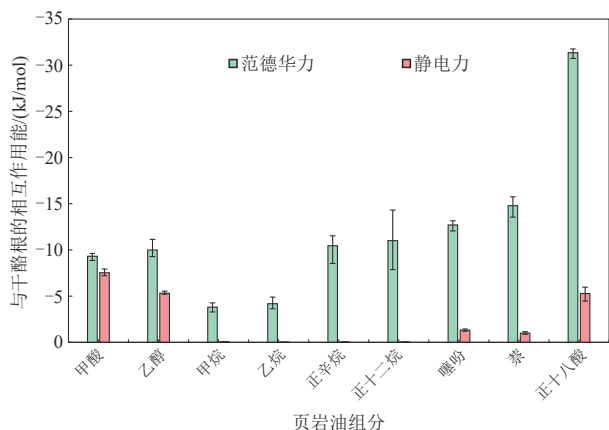


图3 干酪根与页岩油各组分间相互作用能(温度 298.15 K, 压力 0.1 MPa)

Fig. 3 Interaction energy between kerogen and shale oil components (temperature: 298.15 K; pressure: 0.1 MPa)
(每组模拟都独立进行了3次以消除偏差,因此图中数值为3次模拟结果的平均值。)

根微观结构发生变形并产生新的小孔^[18]。吸收同样形成了一些较大的孔隙,如图5b,c中的①,该部分为乙醇、辛烷及萘等组分。页岩油组分在干酪根孔隙中的吸收使得孔隙体积增大(图5b,c中的③和④),其中③处孔隙由于孔隙体积的扩大进而互相连通,解剖发现该处孔隙扩大进而连通的原因是芳香烃(萘)的吸收(图5c中③)。不难理解,干酪根的芳香结构与芳香烃容易产生 π - π 堆积作用,进而出现干酪根中萘吸收致使孔隙膨胀的现象。Huang等开展的Kimmeridge干酪根溶胀实验也表明芳烃引起干酪根的溶/胀比更大,归因于溶剂与干酪根大分子芳香环之间的 π - π 相互作用^[35]。还可以看出,页岩油吸附后可以致使孔隙塌陷消失(图5a—c中的⑤),原因是干酪根对页岩油组分的吸收使得孔隙体积增大、骨架膨胀,进而挤压部分孔隙塌陷。

以上表明,干酪根的膨胀取决于页岩油组分的吸附使得原有孔隙的扩大和新孔隙的形成。干酪根的塑

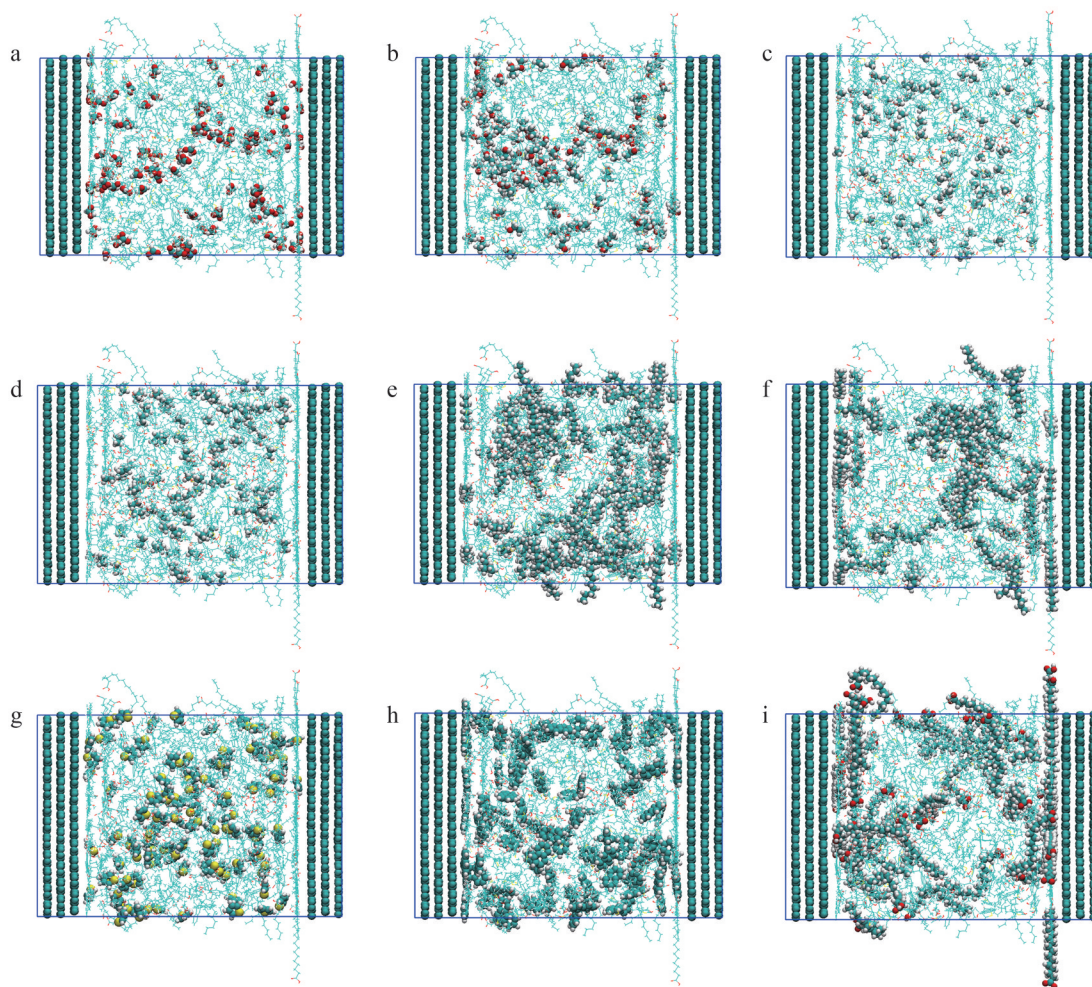


图4 页岩油各组分在石墨烯壁面的吸附特征(石墨烯模型模拟参数与干酪根模型的模拟参数相同)

Fig. 4 Adsorption of shale oil components on graphene surface (the graphene and kerogen models share the same simulation parameters)

a. 甲酸; b. 乙醇; c. 甲烷; d. 乙烷; e. 正辛烷; f. 正十二烷; g. 噻吩; h. 萘; i. 正十八酸

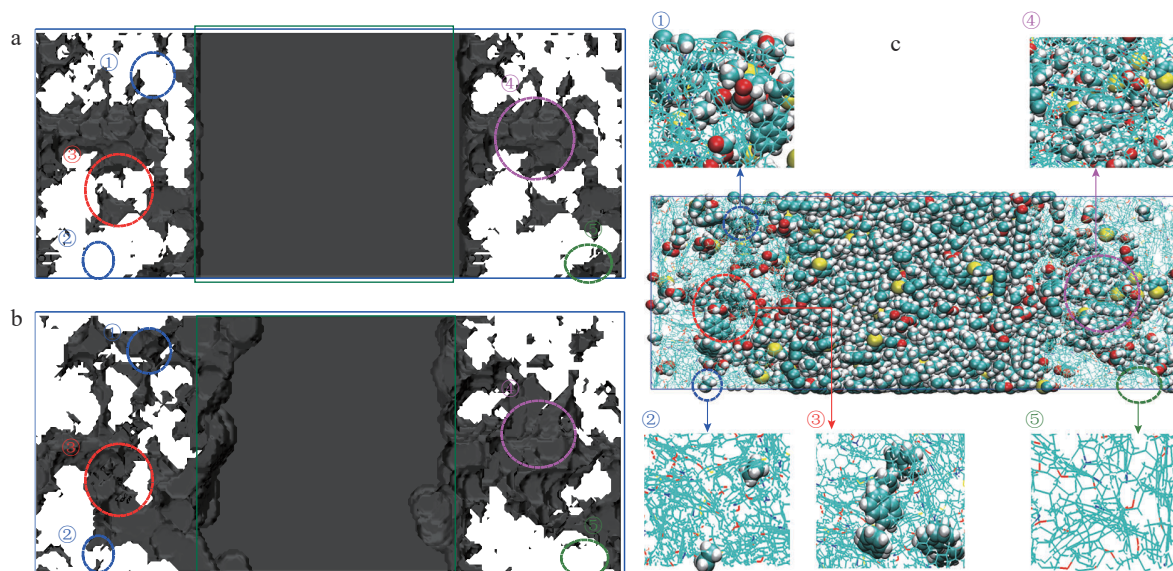


图5 页岩油组分吸收导致的干酪根骨架微观结构变形

Fig. 5 Microstructural deformations of the kerogen skeleton caused by the absorption of shale oil components

a, b. 模拟前和模拟后的干酪根结构体系,图中绿色矩形框部分为模拟体系的狭缝孔,灰黑色部分为干酪根中的孔隙,白色部分为干酪根骨架;

c. 模拟后页岩油各组分的分布

(①—⑤为干酪根骨架中吸附/溶解页岩油组分的放大。蓝色圆圈指示形成的新孔隙;红色圆圈指示形成的连通孔隙;紫色圆圈指示原有孔隙的增大;绿色圆圈指示原有孔隙的坍塌。)

性对页岩油吸收膨胀有重要影响,当干酪根塑性较强时(对应干酪根成熟度较低),页岩油容易发生吸收从而引发明显的干酪根骨架膨胀,反之(高过成熟干酪根)干酪根膨胀较弱。干酪根溶胀实验也表明,随着干酪根成熟度的增加,干酪根吸收量及溶/胀比降低^[36-37]。前人曾利用X射线衍射分析技术揭示了固体沥青与液态烃在溶胀过程中最明显的结构单元是由脂肪碳所构成的无定形碳部分(γ 带),其间距逐渐缩小,排列更加紧密;而由芳碳紧密堆叠而成的微晶部分几乎没有受到溶胀作用的影响,液态烃难以进入^[36]。因此,干酪根脂肪碳比率越高,吸收溶胀烃量越多。随着成熟度增加,干酪根中的不稳定结构如支链/侧链等逐渐脱落,脂肪碳含量降低,芳构化增强,交联密度增加,其结构更加刚性,溶胀油能力降低^[37]。Li等基于Tesson等人的研究,进一步发现对于同一种烃类组分,其在干酪根基质孔中的吸附行为会随压力变化发生相变,液体状态条件下引发的干酪根膨胀比率(Q)要显著高于气体状态条件下,且在同种状态条件下,膨胀比随着分子量增大而减小($Q_{C3气}=2.60\%$, $Q_{C3液}=16.70\%$, $Q_{C4气}=2.10\%$, $Q_{C4液}=13.20\%$, $Q_{C5气}=0.25\%$, $Q_{C5液}=8.50\%$)^[18, 29]。

2.3 温度和压力的影响

随温度升高,干酪根壁面页岩油的吸附特征趋于消失(图6),表明温度增加使得原先吸附态的页岩油

分子脱附转变为游离态或吸收进入干酪根骨架,同时狭缝中的游离态页岩油密度由于温度升高分子运动加剧产生膨胀而逐渐降低。干酪根骨架的吸收作用表现为:随温度升高,页岩油分子扩散迁移距离更远(图6),原因是高温使得页岩油分子获得更大动能,加速了其在干酪根骨架中的扩散。

为揭示页岩油各组分吸附对温度的响应特征,以页岩油和干酪根密度曲线交点为边界,分别统计了各组分在骨架内部和孔壁表面(呈吸附态)的原子个数随温度的变化(图7)。

在页岩油多组分竞争吸附体系下,各分子吸附或吸收行为对温度响应特征如下:除正辛烷外,饱和烃分子在干酪根壁面吸附及干酪根骨架中吸收对温度响应不明显,随温度升高吸附或吸收饱和烃分子数目无明显变化(图7a₁, b₁)。正辛烷在骨架中的吸收随温度增加而降低,可能是重质组分或非烃随温度增加骨架内部吸收增多导致辛烷在干酪根内部吸附能力降低。Yang等基于分子动力学的模拟结果也表明在高温下重质组分的竞争吸附更强,导致产出物中如正辛烷、正十二烷等组分占主^[14]。

随温度升高,芳香烃(萘)的吸收量逐渐增加,吸附量则逐渐降低,图7b₂萘二维数密度等值线图中明确显示,温度398 K时干酪根壁面吸附团簇明显减少,而干酪根骨架中萘分子显著增多。相比之下,同样具有芳

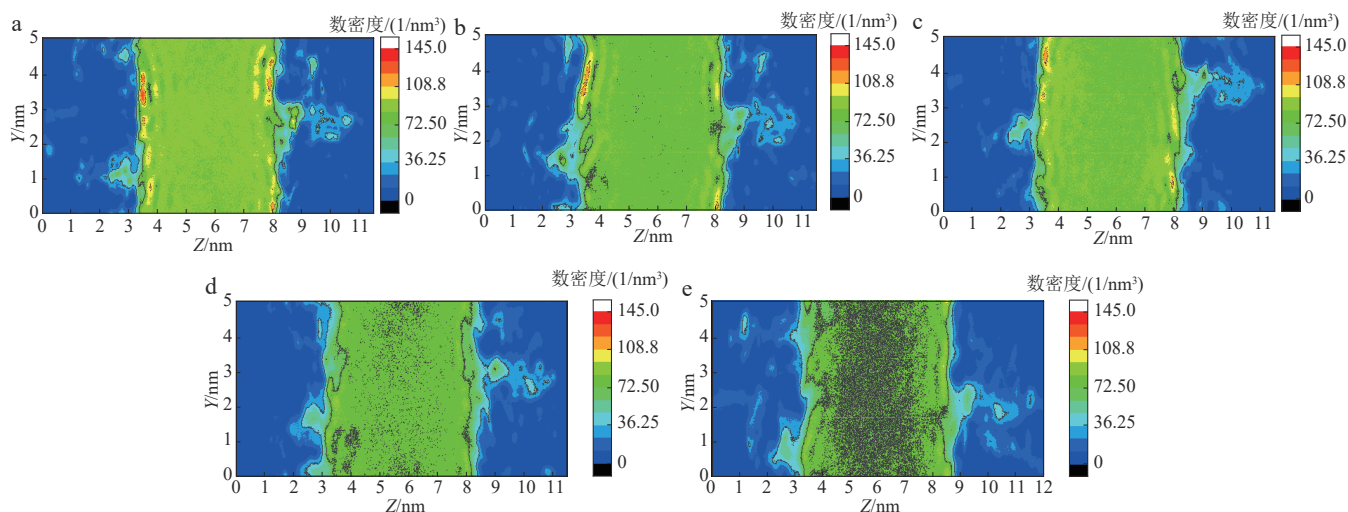


图6 不同温度下页岩油在干酪根狭缝及骨架中的分布特征(体系压力 20 MPa)

Fig. 6 Distribution of shale oil in kerogen slits and skeleton at varying temperatures (system pressure: 20 MPa)

a. 温度 298.15 K; b. 温度 323 K; c. 温度 348 K; d. 温度 373 K; e. 温度 398 K

Y. 模型 Y 轴方向; Z. 模型 Z 轴方向

(此图为 YZ 平面视域, 图中数值即 YZ 平面视域所观察统计的各组分分数密度。)

香性的噻吩的吸附及吸收行为对温度响应不明显(图 7a₂, b₂)。甲酸、乙醇、十八酸非烃类分子随温度增加吸收量显著增加, 温度 398 K 时可以明显看出甲酸几乎全部吸收到干酪根骨架中(图 7a₃), 这与甲酸-干酪根之间的强相互作用有关, 而吸附量随温度增加则降低(图 7b₃)。

实际上, 吸附/吸收行为的变化可以从各组分与干酪根相互作用能对温度响应上进行解释, 如甲酸与干酪根的相互作用能的变化率随温度升高而增大(图 8a), 其吸附/吸收量的变化也越来越显著。本次模拟的页岩油各组分中甲酸、萘、十八酸与干酪根相互作用能对温度响应较为明显, 饱和烃分子与干酪根相互作用能对温度响应不明显(图 8a)。Fei 等发现压力对各组分与干酪根之间的相互作用能影响不显著^[23], 本次对比 0.1 MPa 和 20.0 MPa 的模拟结果显示也是如此(图 8b), 对应分子数密度等值线分布随压力的升高变化不明显。经统计, 0.1 MPa 下干酪根吸附和吸收的萘原子个数为 1 089 个, 20.0 MPa 下为 1 086 个, 二者几乎一致。

3 分子动力学模拟的启发与思考

受页岩纳米孔隙发育及富含有机质的影响, 室内实验揭示页岩油气赋存机理的难度大。近 10 年来, 广泛应用于化工领域的分子动力学模拟技术在页岩油气微观赋存研究领域受到青睐而迅速发展, 已报道了大量的单组分流体在碳纳米材料模型中吸附研究成果, 如王森等研究认为在石墨烯表面呈现出 3 层吸附, 每

层吸附厚度 0.48 nm。这有助于直观认识页岩油气赋存机理, 为页岩中吸附油气/游离油气比例研究提供了有力支撑^[12]。然而, 碳纳米材料模型壁面组成及结构均质, 与干酪根壁面具有的杂原子性和粗糙性不同, 通过对比图 2 和图 4 发现, 干酪根壁面吸附成层性弱于石墨烯表面, 干酪根壁面对多组分流体吸附具有差异性。因此, 在采用分子动力学模拟有机孔内的页岩油气赋存机理时须采用干酪根分子基质模型。

室内实验和分子动力学模拟证实页岩油储层中赋存有吸附油和游离油。由于游离油相对容易开采, 其占比备受关注, 然而目前几乎所有关于游离油占比及游离油含量的研究认识都依赖于室内室温情况下常规取心或密闭取心的实验。本次研究显示, 随着温度的升高, 干酪根中的吸附及吸收正构烷烃量有所降低, 吸附及吸收非烃类化合物量有升高趋势, 即高温会使得游离油中饱和烃含量升高, 非烃沥青质等含量降低。据此, 实际地下高温条件时页岩油储层中游离油的占比应高于室内室温条件下的结果。

页岩油族组成包括饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质, 属于多组分流体, 分子动力学模拟结果显示多组分体系时页岩油分子会发生竞争吸附, 如干酪根壁面主要吸附非烃和重烃类分子, 同时多组分体系时流体分子与干酪根相互作用能与单组分时不同, 因此以往采用单组分的模拟结果认识会存在一定的片面性。页岩油的开发需要大型水平井压裂措施, 通过压裂液的渗吸改变页岩油在孔隙表面的吸附能力, 进而剥落转换为可动油是页岩油高效开发的重要方面。另外, 以往

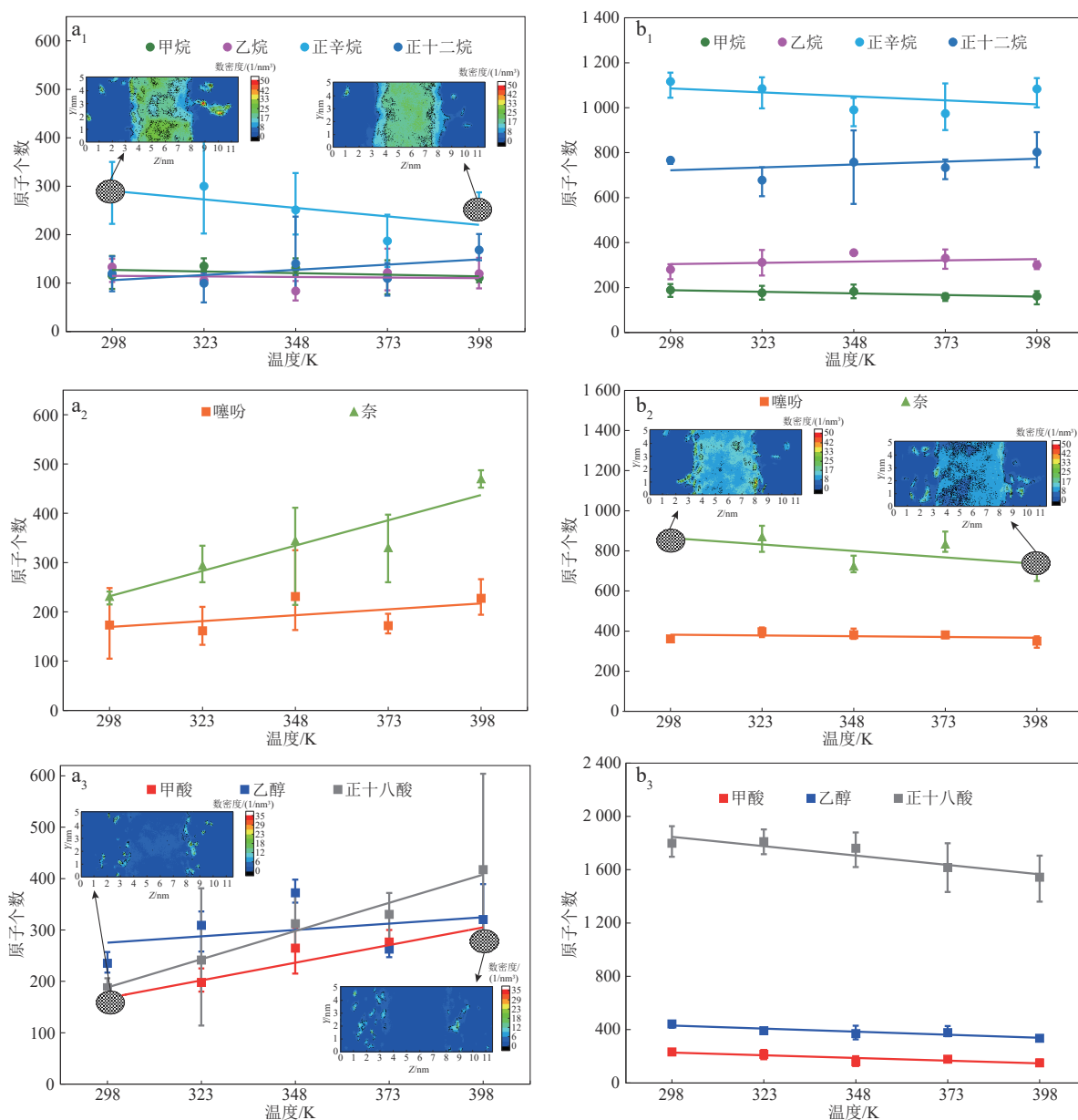


图7 不同温度下页岩油各组分分布特征

Fig. 7 Distribution of shale oil components at varying temperatures

a₁—a₃, 干酪根基质吸收量; b₁—b₃, 干酪根壁面吸附量

(每组模拟都独立进行3次以消除偏差,因此图中数值为3次模拟结果的平均值。)

分子动力学模拟展示的是吸附平衡后的结果,实际上还可以揭示油气分子从狭缝迁移到干酪根基质中的动态过程,这对于揭示分子间的置换过程有重要帮助。因此,高温高压条件下压裂液的渗吸对页岩油各组分的吸附影响是值得探索的研究方向。

4 结论

1) 受干酪根表面杂原子性和结构复杂性影响,页岩油各组分的吸附呈现出差异性,吸附特征受控于流

体分子与干酪根之间的相互作用能(范德华力和静电力),干酪根壁面主要吸附非烃与重质组分。

2) 页岩油组分在干酪根基质中的吸收使得干酪根膨胀,表现为新孔隙的形成、原有孔隙的扩大及孔隙塌陷。

3) 升温使得干酪根壁面吸附特征变弱,但增强了干酪根基质吸收页岩油能力;多组分体系下由于饱和烃组分在竞争吸附中处于劣势,极性化合物和重质组分的吸附受温度影响较大,表现出吸收量增大、吸附量减弱的特征。各组分吸附行为对压力的响应不明显。

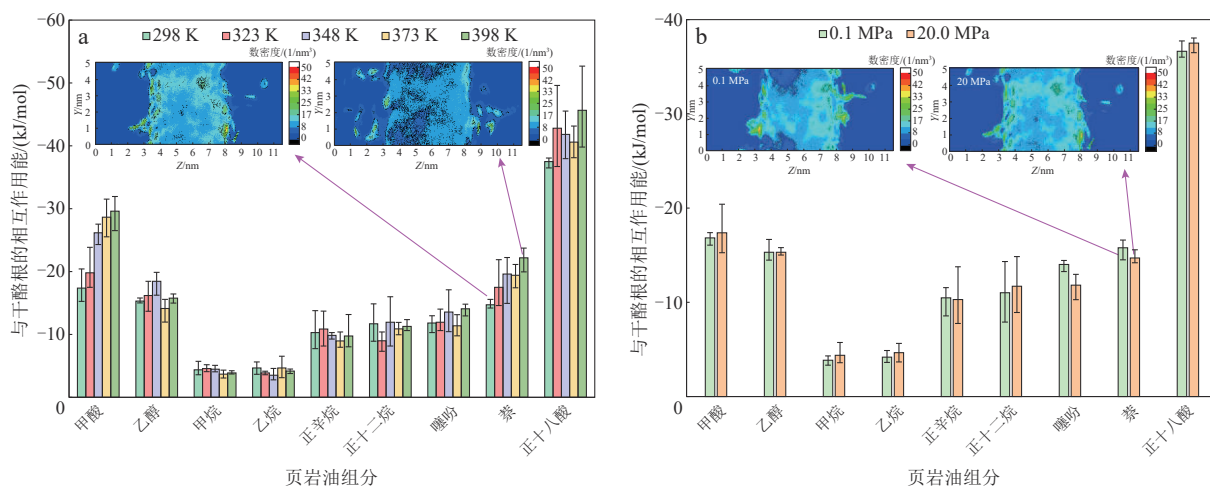


图8 干酪根与页岩油各组分之间的相互作用能

Fig. 8 Interaction energy between kerogen and various shale oil components at varying temperatures and pressures

a. 不同温度,压力 20 MPa;b. 不同压力,温度 298.15 K

(每组模拟都独立进行3次以消除偏差,因此图中数值为3次模拟结果的平均值。)

4) 推荐采用基于干酪根模型的多组分体系的分子动力学模拟揭示页岩油气的赋存机理,建议开展并加强温度、压裂液等地质与施工条件参数的模拟研究工作。

参 考 文 献

- [1] 孙龙德, 刘合, 何文渊, 等. 大庆古龙页岩油重大科学问题与研究路径探析[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 453-463.
SUN Longde, LIU He, HE Wenyuan, et al. An analysis of major scientific problems and research paths of Gulong shale oil in Daqing Oilfield, NE China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 453-463.
- [2] 王永诗, 李政, 王民, 等. 渤海湾盆地济阳拗陷陆相页岩油吸附控制因素[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(3): 489-498.
WANG Yongshi, LI Zheng, WANG Min, et al. Factors controlling lacustrine shale oil adsorption in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(3): 489-498.
- [3] 王学军, 宁方兴, 郝雪峰, 等. 古近系页岩油赋存特征——以济阳拗陷为例[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(29): 39-48.
WANG Xuejun, NING Fangxing, HAO Xuefeng, et al. Paleogene shale oil occurrence features: A case of Jiyang Depression[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(29): 39-48.
- [4] 吴松涛, 邹才能, 朱如凯, 等. 鄂尔多斯盆地上三叠统长7段页岩油储集性能[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2015, 40(11): 1810-1823.
WU Songtao, ZOU Caineng, ZHU Rukai, et al. Reservoir quality characterization of Upper Triassic Chang 7 shale in Ordos Basin[J]. Earth Science(Journal of China University of Geosciences), 2015, 40(11): 1810-1823.
- [5] CHEN Guohui, LU Shuangfang, ZHANG Junfang, et al. A method for determining oil-bearing pore size distribution in shales: A case study from the Damintun Sag, China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 166: 673-678.
- [6] 李吉君, 史颖琳, 黄振凯, 等. 松辽盆地北部陆相泥页岩孔隙特征及其对页岩油赋存的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(4): 27-34.
LI Jijun, SHI Yinglin, HUANG Zhenkai, et al. Pore characteristics of continental shale and its impact on storage of shale oil in northern Songliao Basin[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2015, 39(4): 27-34.
- [7] 王民, 马睿, 李进步, 等. 济阳拗陷古近系沙河街组湖相页岩油赋存机理[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(4): 789-802.
WANG Min, MA Rui, LI Jinbu, et al. Occurrence mechanism of lacustrine shale oil in the Paleogene Shahejie Formation of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(4): 789-802.
- [8] 钱门辉, 蒋启贵, 黎茂稳, 等. 湖相页岩不同赋存状态的可溶有机质定量表征[J]. 石油实验地质, 2017, 39(2): 278-286.
QIAN Menhui, JIANG Qigui, LI Maowen, et al. Quantitative characterization of extractable organic matter in lacustrine shale with different occurrences[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2017, 39(2): 278-286.
- [9] 蒋启贵, 黎茂稳, 钱门辉, 等. 不同赋存状态页岩油定量表征技术与应用研究[J]. 石油实验地质, 2016, 38(6): 842-849.
JIANG Qigui, LI Maowen, QIAN Menhui, et al. Quantitative characterization of shale oil in different occurrence states and its application[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2016, 38(6): 842-849.
- [10] 田善思. 页岩储层孔隙微观特征及页岩油赋存与可动性评价[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
TIAN Shansi. Micro-pore characteristics of shale reservoirs and evaluation of shale oil occurrence and movability[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2019.
- [11] 张世明. 东营凹陷页岩油赋存特征分子动力学模拟[J]. 油气地质与采收率, 2021, 28(5): 74-80.
ZHANG Shiming. Molecular dynamics simulation of shale oil

- occurrence in Dongying Depression [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2021, 28(5): 74–80.
- [12] 王森, 冯其红, 查明, 等. 页岩有机质孔缝内液态烷烃赋存状态分子动力学模拟[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(6): 772–778. WANG Sen, FENG Qihong, ZHA Ming, et al. Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and fractures of shale organic matter[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 772–778.
- [13] HU Yinan, DEVEGOWDA D, SIGAL R. A microscopic characterization of wettability in shale kerogen with varying maturity levels [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 33: 1078–1086.
- [14] YANG Yongfei, LIU Jie, YAO Jun, et al. Adsorption behaviors of shale oil in kerogen slit by molecular simulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124054.
- [15] 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.
- [16] ZHOU Juan, JIN Zhehui, LUO K H. The role of brine in gas adsorption and dissolution in kerogen nanopores for enhanced gas recovery and CO₂ sequestration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125704.
- [17] WANG Sen, YAO Xinyu, FENG Qihong, et al. Molecular insights into carbon dioxide enhanced multi-component shale gas recovery and its sequestration in realistic kerogen [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130292.
- [18] LI Zheng, YAO Jun, FIROOZABADI A. Kerogen swelling in light hydrocarbon gases and liquids and validity of Schroeder's paradox [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(15): 8137–8147.
- [19] YU Xinran, LI Jing, CHEN Zhangxin, et al. Determination of CH₄, C₂H₆ and CO₂ adsorption in shale kerogens coupling sorption-induced swelling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 127690.
- [20] TISSOT B P, WELTE D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. 2nd ed. Berlin: Springer, 1984.
- [21] HAN Qiuya, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. A maturation scale for molecular simulation of kerogen thermal degradation [J]. *Organic Geochemistry*, 2023, 175: 104507.
- [22] TIAN Shansi, ERASTOVA V, LU Shuangfang, et al. Understanding model crude oil component interactions on kaolinite silicate and aluminol surfaces: Toward improved understanding of shale oil recovery [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1155–1165.
- [23] FEI Junsheng, WANG Min, LI Jinbu, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption and absorption behavior of shale oil in realistic kerogen slits [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(5): 3654–3671.
- [24] BAYLY C I, CIEPLAK P, CORNELL W, et al. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(40): 10269–10280.
- [25] LORENTZ H A. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase [J]. *Annalen der Physik*, 1881, 248(1): 127–136.
- [26] SANDVIK E I, YOUNG W A, CURRY D J. Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1/3): 77–87.
- [27] HO T A, WANG Yifeng, XIONG Yongliang, et al. Differential retention and release of CO₂ and CH₄ in kerogen nanopores: Implications for gas extraction and carbon sequestration [J]. *Fuel*, 2018, 220: 1–7.
- [28] 陈晓明, 李建忠, 郑民, 等. 干酪根溶解理论及其在页岩气评价中的应用探索 [J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(1): 14–18. CHEN Xiaoming, LI Jianzhong, ZHENG Min, et al. Kerogen solution theory and its exploratory application in shale gas assessment [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(1): 14–18.
- [29] TESSON S, FIROOZABADI A. Deformation and swelling of kerogen matrix in light hydrocarbons and carbon dioxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(48): 29173–29183.
- [30] KELEMEN S R, WALTERS C C, ERTAS D, et al. Petroleum expulsion Part 2. Organic matter type and maturity effects on kerogen swelling by solvents and thermodynamic parameters for kerogen from regular solution theory [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 301–308.
- [31] WANG Sen, FENG Qihong, JAVADPOUR F, et al. Oil adsorption in shale nanopores and its effect on recoverable oil-in-place [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 147/148: 9–24.
- [32] TESSON S, FIROOZABADI A. Methane adsorption and self-diffusion in shale kerogen and slit nanopores by molecular simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(41): 23528–23542.
- [33] FALK K, PELLENQ R, ULM F J, et al. Effect of chain length and pore accessibility on alkane adsorption in kerogen [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(12): 7889–7896.
- [34] 李明, 王民, 张金友, 等. 中国典型盆地陆相页岩油组分评价及意义 [J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1479–1498. LI Ming, WANG Min, ZHANG Jinyou, et al. Evaluation and significance of continental shale oil composition in typical basins of China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1479–1498.
- [35] HUANG Liang, KHOSHNOOD A, FIROOZABADI A. Swelling of kimmeridge kerogen by normal-alkanes, naphthenes and aromatics [J]. *Fuel*, 2020, 267: 117155.
- [36] LIANG Tian, ZHAN Zhaowen, ZOU Yanrong, et al. Interaction between organic solvents and three types of kerogen investigated via X-ray diffraction [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(3): 1350–1357.
- [37] LIANG Tian, ZHAN Zhaowen, ZOU Yanrong, et al. Interaction between organic solvents and three types of kerogen investigated via X-ray diffraction [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(3): 1350–1357.
- [38] 李进步, 王民, 卢双舫, 等. 页岩吸附油定量评价模型——以松辽盆地北部白垩系青山口组一段为例 [J]. *石油勘探与开发*, 2023, 50(5): 990–1002. LI Jinbu, WANG Min, LU Shuangfang, et al. Quantitative evaluation model of shale oil adsorption: A case study of the first member of Cretaceous Qingshankou Formation in northern Songliao Basin, NE China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(5): 990–1002.