

# 页岩油注 CO<sub>2</sub> 重有机质沉积机理的分子模拟

黄世军<sup>1</sup>, 王鹏<sup>1,2\*</sup>, 赵凤兰<sup>1</sup>

1 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

2 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206

\* 通信作者, wangpeng2022.syky@sinopec.com

收稿日期: 2022-12-21

国家自然科学基金面上项目(52174039、51974328)联合资助

**摘要** 页岩油注 CO<sub>2</sub> 过程中的重有机质沉积风险不容忽视, 明确页岩油注 CO<sub>2</sub> 过程中重有机质沉积的微观作用机理是准确预测重有机质沉积风险的关键。采用平衡分子动力学(EMD)和巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟方法, 基于页岩基质纳米孔隙结构特征, 通过建立代表性的有机质孔隙模型, 探究了页岩油烃类组分在页岩基质纳米孔隙中的分布规律、影响因素及 CO<sub>2</sub> 注入对烃类组分分布规律的影响。模拟结果表明, 有机质孔隙中的重质组分主要以吸附态的形式存在, 轻质组分主要以游离态的形式分布在孔隙中央区域; CO<sub>2</sub> 注入会抽提页岩油中的轻质组分, 破坏胶质—沥青质分子的稳定结构, 重有机质分子在芳核结构间的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用下发生缔合、沉积, 并最终吸附在页岩基质纳米孔隙壁面。此外, CO<sub>2</sub> 注入会置换出部分吸附态的甲烷和乙烷, 干酪根基质内的微孔空间是主要的 CO<sub>2</sub> 地质封存空间。研究结果揭示了页岩油注 CO<sub>2</sub> 过程中的重有机质沉积的微观作用机理。

**关键词** 页岩油; 注 CO<sub>2</sub>; 重有机质沉积机理; 分子模拟

中图分类号: TE32; P5

## Molecular simulation of the mechanism of heavy organic matter deposition during CO<sub>2</sub> injection in shale oil reservoirs

HUANG Shijun<sup>1</sup>, WANG Peng<sup>1,2</sup>, ZHAO Fenglan<sup>1</sup>

1 Institute of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Sinopec Petroleum Exploration and Development Institute, Beijing 102206, China

**Abstract** Heavy organic matter deposition risk during CO<sub>2</sub> injection in shale oil reservoirs cannot be ignored. Clarifying the microscopic mechanism of heavy organic matter deposition during CO<sub>2</sub> injection in shale oil reservoirs is the key to accurately predicting the risk of heavy organic matter deposition. The representative organic pore models were constructed based on the structural characteristics of shale matrix nanopores. Equilibrium molecular dynamics (EMD) and grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation methods were adopted to investigate the storage mechanism and influencing factors of hydrocarbon components in shale nanopores and the effect of CO<sub>2</sub> injection on the distribution of hydrocarbon components. The simulation results indicated that heavy hydrocarbon components were mainly distributed in the adsorbed state near the pore wall. Light components were mainly distributed in the central area of the pores as the free state in organic pores. CO<sub>2</sub> extraction of light components in shale oil will destroy the stable structure of colloidal asphaltene. Heavy organic matter molecules will associate and deposit by the  $\pi$ - $\pi$  stacking effect between

引用格式: 黄世军, 王鹏, 赵凤兰. 页岩油注 CO<sub>2</sub> 重有机质沉积机理的分子模拟. 石油科学通报, 2024, 02: 307-317

HUANG Shijun, WANG Peng, ZHAO Fenglan. Molecular simulation of the mechanism of heavy organic matter deposition during CO<sub>2</sub> injection in shale oil reservoirs. Petroleum Science Bulletin, 2024, 02: 307-317. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.02.022

aromatic cores and finally adsorb in nanopore walls of the shale matrix. In addition, CO<sub>2</sub> injection can replace part of the adsorbed methane and ethane, and the microporous space in the kerogen matrix is the main space for CO<sub>2</sub> geological storage. The research results reveal the microscopic mechanism of heavy organic matter deposition during CO<sub>2</sub> injection in shale oil reservoirs.

**Keywords** shale oil; CO<sub>2</sub> injection; mechanism of heavy organic matter deposition; molecular simulation

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.02.022

## 0 引言

页岩油注CO<sub>2</sub>开发是一个油藏热力学条件(包括温度、压力和原油组成等)不断变化的过程,会扰乱页岩油中重有机质(主要是沥青质)的相平衡,从而具有引发重有机质沉积的可能性<sup>[1-2]</sup>。尽管页岩油油质较轻,重有机质含量较少,但对于页岩储层发育的微纳米孔隙而言,即便发生轻微的重有机质沉积,都会造成严重的储层伤害,导致页岩油的流动能力和产能降低<sup>[3-4]</sup>。因此,准确预测页岩油注CO<sub>2</sub>过程中重有机质沉积的可能性至关重要。现有的沥青质沉积预测方法中大多基于热力学基本原理,其关键在于对沥青质相行为的准确表征,这就需要明确页岩油注CO<sub>2</sub>过程中的重有机质沉积微观作用机理。

分子动力学(MD)模拟方法在沥青质分子微观聚集机理的研究中应用较多,为其在研究页岩油注CO<sub>2</sub>过程中的重有机质沉积机理奠定了基础。Mohammed和Gadikota<sup>[5]</sup>利用MD模拟研究CO<sub>2</sub>注入对方解石狭缝孔中沥青质的结构和传输性能的影响,探究存在CO<sub>2</sub>的情况下限域流体和体相流体中沥青质相行为的差异,认为限域孔隙中CO<sub>2</sub>分子数量的增加会增强沥青质形成聚集体的趋势;Xu等人<sup>[6]</sup>采用MD方法研究胶质和沥青质分子的聚集行为,从模拟结果可以看出沥青质分子均匀地分散在胶质分子中,这与胶体结构理论一致;Li等人<sup>[7]</sup>采用MD方法构建胶质、沥青质和胶质-沥青质的缔合体系,研究不同压力条件下CO<sub>2</sub>在各缔合体系中的吸附和溶解能力。大量分子模拟研究证明了采用MD方法研究页岩储层注CO<sub>2</sub>过程中重有机质沉积微观作用机理的可行性。

本文基于页岩基质纳米孔隙结构特征,建立代表性的有机质孔隙模型,采用EMD模拟方法探究页岩油烃类组分在页岩基质纳米孔隙中的赋存规律及CO<sub>2</sub>注入对页岩油烃类组分赋存规律的影响,并运用GCMC模拟方法计算CO<sub>2</sub>与轻质烃类组分的在页岩基质纳米孔隙中的吸附作用强度,明确了页岩油注CO<sub>2</sub>过程中重有机质沉积机理。

## 1 方法

### 1.1 有机质纳米孔隙模型的构建

页岩基质纳米孔隙中以有机质孔隙为主,通过干酪根分子构成孔隙的基本骨架。干酪根是一种无定型有机质,约占总有机质的80%~90%,被认为是石油和天然气主要的生烃母质。干酪根分子主要由C、H、O、N和S元素组成,不同油藏条件下的干酪根元素比存在差异。基于干酪根分子在高温高压条件下的热演化成熟度,依据H/C比和O/C比可以将干酪根分子划分为3种类型。

- (a) I型干酪根:湖泊缺氧环境中沉积的富H干酪根;
- (b) II型干酪根:海洋页岩中的易生油干酪根;
- (c) III型干酪根:第三纪和第四纪煤及相关页岩中高等植物来源的干酪根。

根据成熟度的不同,II型干酪根又可以进一步划分为II-A、II-B、II-C和II-D这4种类型。其中,II-C型干酪根分子是富有机质页岩中的易生油母质,最接近于页岩油中有机质孔隙骨架成分<sup>[8-9]</sup>。因此,选择Ungerer等人<sup>[10]</sup>构建的II-C型干酪根分子单体用于构建有机质孔隙的基本骨架,II-C型干酪根分子单体的化学式为C<sub>242</sub>H<sub>219</sub>O<sub>13</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>,分子量为3473.5,其分子结构如图1所示。

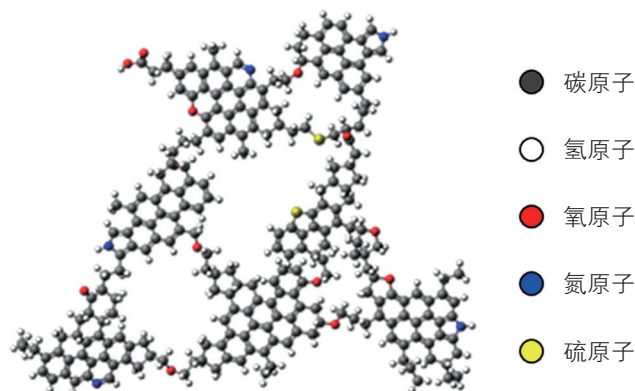


图1 干酪根分子单体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of kerogen monomer structure

构建出干酪根基质模型是建立页岩有机质纳米孔隙模型的基础。一般情况下, 对于一个超过 2.5 nm 且包含 1300 个原子的模拟结构就足以反映出纳米尺度上干酪根的结构特征<sup>[11]</sup>。因此, 选取 12 个 II-C 型干酪根分子单体, 通过 Packmol 软件组装到 10 nm × 10 nm × 10 nm 的模拟盒中生成干酪根基质的初始构型<sup>[12]</sup>。在组装过程中, 通过短程排斥作用, 保证 12 个干酪根分子不会发生叠置, 而是松散地分布在模拟盒中且不会破坏干酪根分子结构。模拟盒的各个方向(x, y和z)上均采用周期性边界, 采用 CVFF 力场<sup>[13]</sup>来描述干酪根分子间的相互作用, 非成键相互作用中的范德华相互作用(短程)和静电相互作用(长程)的截断半径分别为 10 Å 和 15 Å。超出截断半径的长程范德华相互作用, 采用尾部修正提高能量和压力的计算精度, 而库仑相互作用的计算则采用 Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) 算法。

为了准确地还原干酪根分子的压实过程, 采用 LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件模拟高温高压环境到油藏条件下的退火过程, 对干酪根基质模型进行几何构型优化<sup>[14]</sup>。首先, 在正则系综 (NVT) 内, 将体系温度升高至 1000 K, 通过 Nosé-Hoover 方法使体系温度保持恒定, 采用共轭梯度法使体系内的分子达到能量最低态。随后, 将体系转换为等温等压系综 (NPT), 体系温度保持恒定的 1000 K, 体系压力升高到 40 MPa, 通过 Parrinello-Rahman 方法保持体系压力恒定。接下来, 在 NPT 系综下, 将体系温度依次连续降低至 800 K、600 K、400 K、338 K, 最后将压力降低至 20 MPa 以达到页岩油藏条件。各弛豫阶段的时间为 500 ps, 时

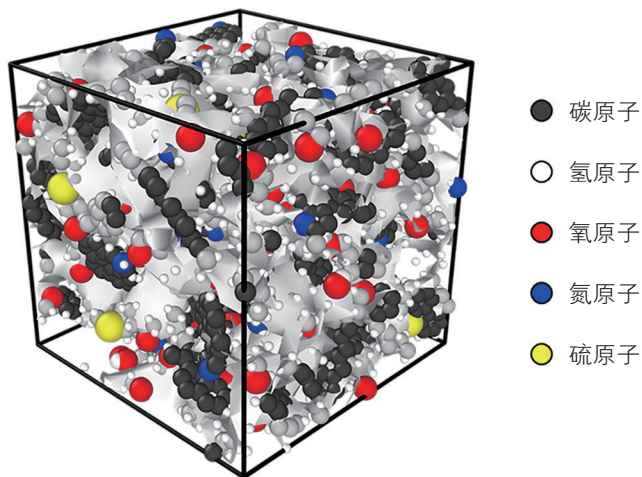


图 2 干酪根基质模型分子构型图

Fig. 2 Snapshot of molecular configuration for kerogen matrix model

间步长为 1 fs。通过此模拟流程, 可以得到如图 2 所示的干酪根基质模型, 模型中的白色曲面表示干酪根骨架中发育的孔隙表面。

该模型的尺寸为 39.1 Å × 39.1 Å × 39.1 Å, 模型孔隙结构参数采用氦原子探针进行测量, 其密度为 1.16 g/cm<sup>3</sup>, 这与 Wang 等人<sup>[15]</sup>的模拟结果相符, 验证了模拟结果的准确性。孔径尺寸分布如图 3 所示。干酪根基质模型中的孔径分布主要集中在 2~6 Å。

通过改变模拟盒尺寸并添加真空层, 构建不同孔径尺寸的非均质有机质纳米孔隙模型, 如图 4 所示。在构建过程中, 由于干酪根基质模型各个方向上的边界条件都为周期性边界, 模型进行平移变化的过程中, 受到有限边界尺寸效应的影响, 会出现分子间

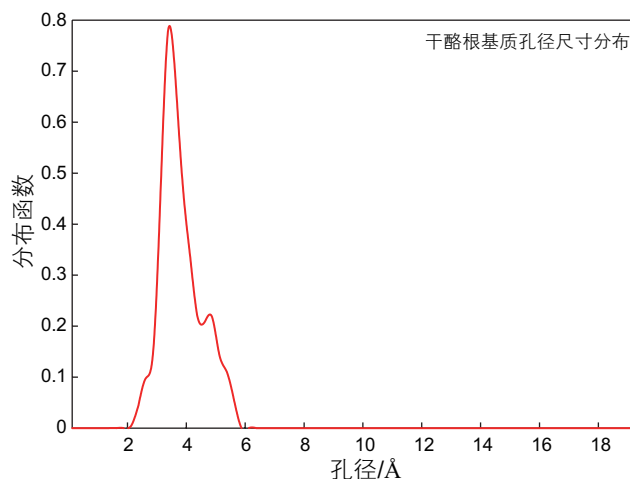


图 3 干酪根基质模型孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of kerogen matrix model

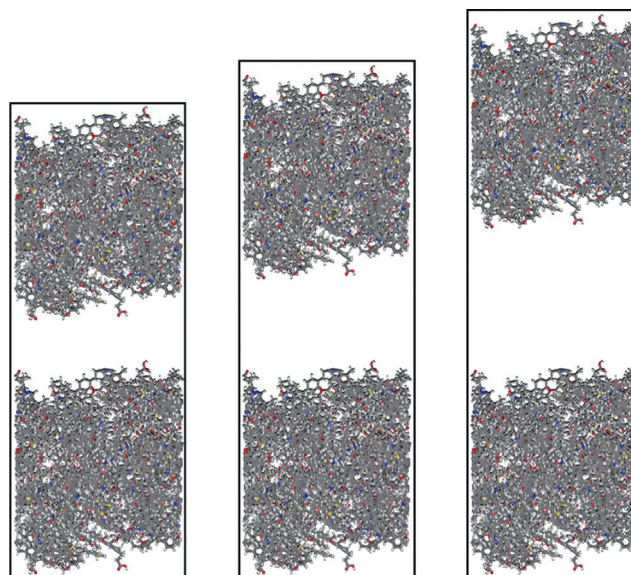


图 4 1 nm、2 nm 和 4 nm 的有机质纳米孔隙模型

Fig. 4 Organic nano-pore models with 1 nm, 2 nm and 4 nm

的化学键错误连接的问题<sup>[16]</sup>。因此,需要将 $z$ 方向的边界条件更改为固定边界,但由于计算静电相互作用的PPPM算法必须保证各个方向是周期性边界,此时,为了保证 $z$ 方向的周期性,需要在模拟盒 $z$ 方向上的上下表面分别设置一个虚拟的壁面,保证模拟盒内的原子不会沿 $z$ 方向丢失。此外,在上下两个虚拟壁面外还需要添加两个虚拟空间,虚拟空间的厚度一般与模拟盒的 $z$ 方向尺寸相当,但具体还需根据实际模拟体系进行调试。

## 1.2 页岩油及CO<sub>2</sub>分子模型的构建

采用SARA四组分(饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质)分析方法构建页岩油烃类组分模型,模型中分子种类太多会影响模拟过程中热力学性质的计算效

率,因此选取代表性的分子单体描述页岩油组成,所有的烃类分子的分子构型如图5所示。由于页岩油质较轻,轻质组分含量较高,轻质组分的划分应该尽量精细,因此选取甲烷、乙烷、丙烷和丁烷代表轻质饱和烃。选取辛烷和十二烷代表中质饱和烃,甲苯代表芳香烃,胶质和沥青质分子则选取了代表性分子构型。胶质分子的化学式为C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>NS<sub>2</sub>,分子量为431.74<sup>[17]</sup>;沥青质分子为无定型分子,其平均分子量为750,基于页岩油油质较轻的考虑,选择图中所示的“大陆型”沥青质分子模型,其化学式为C<sub>53</sub>H<sub>58</sub>S,分子量为727.09<sup>[18]</sup>。烃类分子全部采用CVFF力场模型进行描述;对于CO<sub>2</sub>分子,则采用EPM2力场模型进行描述, CVFF力场模型和EPM2力场模型均基于Lennard-Jones 12-6势函数来描述分子间的相互作用,

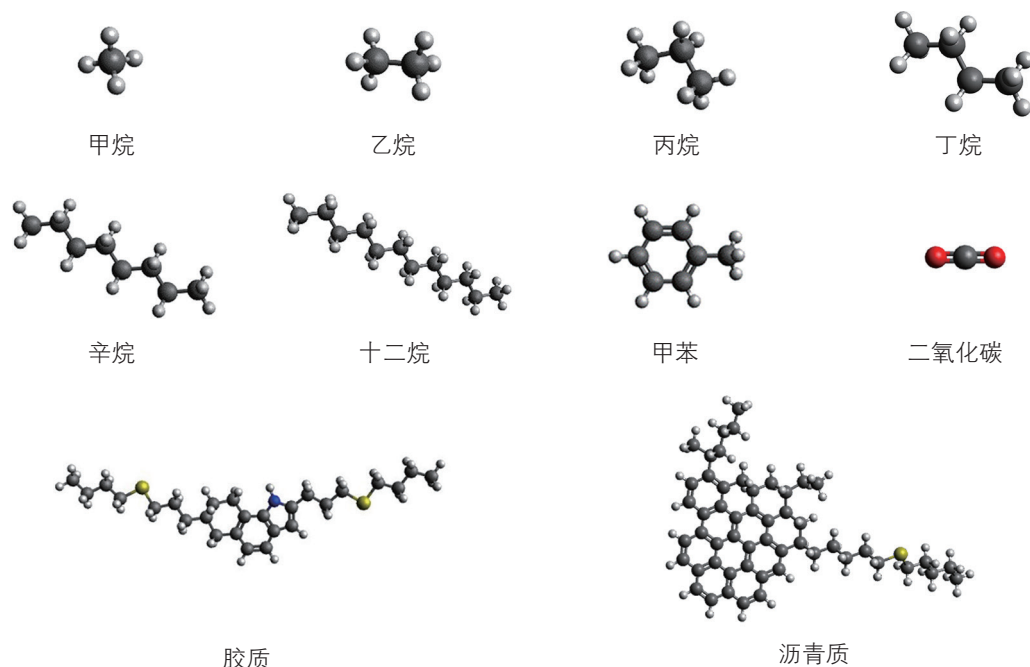


图5 页岩油中烃类分子和CO<sub>2</sub>的分子构型

Fig. 5 Molecular configuration of hydrocarbon molecules in shale oil and CO<sub>2</sub>

表1 页岩油模型组分组成

Table 1 Composition of the components in shale oil model

组分	摩尔组成/%	摩尔质量/(g/mol)	分子数
甲烷	63.5	16.535	2318
乙烷	7.8	30.433	284
丙烷	4.8	44.097	176
正丁烷	3.2	58.124	116
正辛烷	6.3	144.230	230
正十二烷	4.8	170.335	176
甲苯	4.8	92.140	198
胶质	3.6	431.740	88
沥青质	1.2	727.090	88

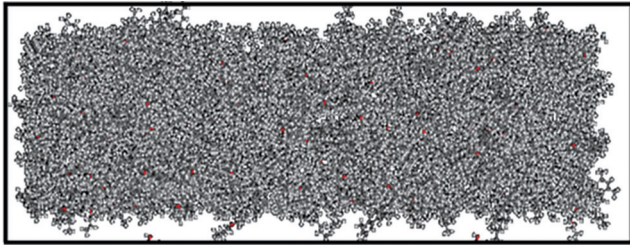


图 6 页岩油烃类组分模型

Fig. 6 Hydrocarbon components model of shale oil

可以混合使用<sup>[19]</sup>。将上述烃类组分按照表 1 中所示的页岩油烃类组分摩尔组成，以密度为 1 g/cm<sup>3</sup> 组装到模拟盒中，并几何构型优化和退火处理构建出如图 6 所示的页岩油模型。通常情况下，原油中的胶质含量要高于沥青质含量，因此按照 3:1 的比例进行配比。

### 1.3 页岩油吸附模型的构建及模拟方法

首先，将先前建立的有机质纳米孔隙模型和页岩油组分模型按照如图 7 中所示的方式进行组装，可以得到有机质孔隙页岩油组分吸附模拟体系的初始构型，在后续模拟过程中干酪根基质保持固定；随后，在温度为 338 K 的 NVT 系综下以 0.1 fs 的时间步长弛豫 100 fs，得到能量最低态的模拟体系构型(如图 8 所示)；接下来，将体系转换到 NPT 系综下，并将模拟体系压力升至 20 MPa，整个过程持续 500 fs，时间步长为 1 fs；最后，在 NVT 系综下开展 EMD 模拟，以 1 fs 的时间步长模拟 10 ns，计算烃类组分在狭缝孔隙

中的密度分布。模拟过程中各种分子选取的力场模型、分子间相互作用的计算方法和压力及温度控制方法均与前文所述相同。

### 1.4 GCMC 模拟方法的基本流程

采用 GCMC 模拟方法计算页岩有机质纳米孔隙中 CO<sub>2</sub> 和烃类气体的吸附热。GCMC 模拟是在恒温、恒体积和恒定化学势的巨正则系综( $\mu VT$ )下开展的，在每个循环中，分别实现 1000 次的 MC 移动(平移)和 GCMC 交换(插入或删除)，其中平移、插入或删除的概率分别为 0.5、0.25 和 0.25。在 GCMC 模拟中，气体化学势的计算十分重要，本文中的气体化学势采用式(1)计算：

$$\mu_i = \mu_{id} + RT \ln \left( \frac{f_i^v}{f_{id}} \right) \quad (1)$$

式中  $\mu_i$  为气体在蒸汽相中的化学势，J/mol； $\mu_{id}$  为理想气体的化学势，J/mol； $R$  为理想气体常数； $T$  为温度，K； $f_i^v$  为气体在蒸汽相中的逸度，Pa； $f_{id}$  为理想气体的逸度，Pa。

理想气体的化学势为

$$\mu_{id} = kT \ln \frac{\phi_{id} p \lambda^3}{kT} \quad (2)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}} \quad (3)$$

式中  $k$  为玻尔兹曼常数，数值为  $1.380\ 649 \times 10^{-23}$  J/K；

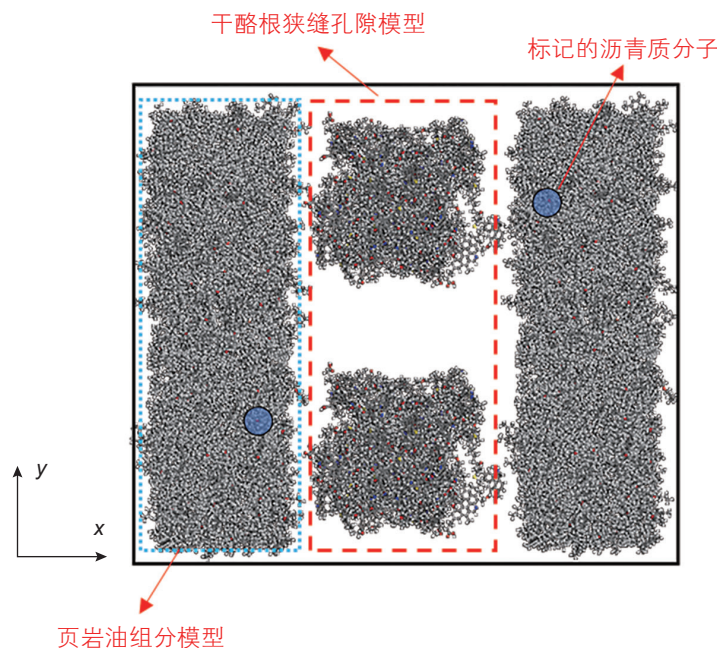


图 7 有机质孔隙页岩油烃类组分赋存模拟体系的初始构型

Fig. 7 Initial configuration of the hydrocarbon components of shale oil organic pore model

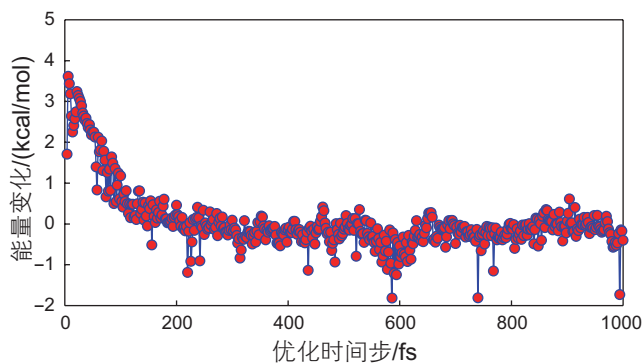


图8 模拟体系初始构型能量优化

Fig. 8 Energy optimization of initial configuration of simulation system

$\varphi_{id}$ 为理想气体的逸度系数,  $\varphi_{id} = 1$ ;  $p$ 为体系压力, Pa;  $\lambda$ 为德布罗意波长, Å;  $h$ 为普朗克常数, 数值为  $6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$  J·s。

理想气体和真实气体在蒸汽相中的逸度分别为

$$f_i = y_i p \varphi_i \quad (4)$$

$$f_{id} = p \varphi_{id} \quad (5)$$

式中  $y_i$  为气体在蒸汽相中的摩尔分率;  $\varphi_i$  为气体在蒸汽相中逸度系数, 通过SRK状态方程计算<sup>[20]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 页岩油烃类组分吸附规律

图9为温度在338 K条件下模拟终态的页岩油烃

类组分在有机质孔隙中的分布图。出于计算效率和便于烃类组分赋存特征描述的考虑, 将甲烷、乙烷、丙烷和丁烷设定为轻质组分, 将辛烷、十二烷和甲苯设定为中质组分, 而将沥青质和胶质设定为重质组分。为了重点关注沥青质分子的分布规律, 选取图7中所标识的沥青质分子中的某一原子进行标记, 并记录了模拟过程中的运移轨迹, 图中黄色曲线表示标记的沥青质分子的运移路径。从图中可以看出, 与模拟初态沥青质分子分散地分布在页岩油烃类组分模型中相比, 模拟过程中发生了沥青质分子缔合现象, 标记的沥青质分子与几个重质组分分子缔合形成纳米聚集体, 并逐渐运移到干酪根狭缝孔隙中, 最终吸附在干酪根基质表面。而在远离狭缝孔隙处的重质组分(胶质与沥青质)也同样倾向于缔合成分子团簇。这是因为胶质分子是两性分子, 通过一端连接饱和烃和芳香烃, 另一端连接沥青质分子, 多个胶质分子包裹沥青质分子形成溶剂化层, 从而达到胶质—沥青质的稳定结构<sup>[21]</sup>。形成的分子团簇一般由4~6个分子组成, 分子团簇整体上呈扁长结构, 这与选取的“大陆型”沥青质分子的分子结构有关<sup>[18]</sup>。与轻质组分相比, 中质组分也更加倾向于分布在干酪根基质壁面附近形成吸附态分子层, 这验证了较重的烃分子表现出更强的吸附亲和力和优先吸附的特性; 而轻质组分则主要分布在狭缝孔隙中央, 在靠近干酪根基质壁面处仅吸附了少量轻质组分。此外, 建立的干酪根基质模型的孔径小于0.6 nm, 而甲烷、乙烷和丙烷分子的动力学直径分别为0.38 nm、0.39 nm和0.43 nm, 因此, 可以观察到

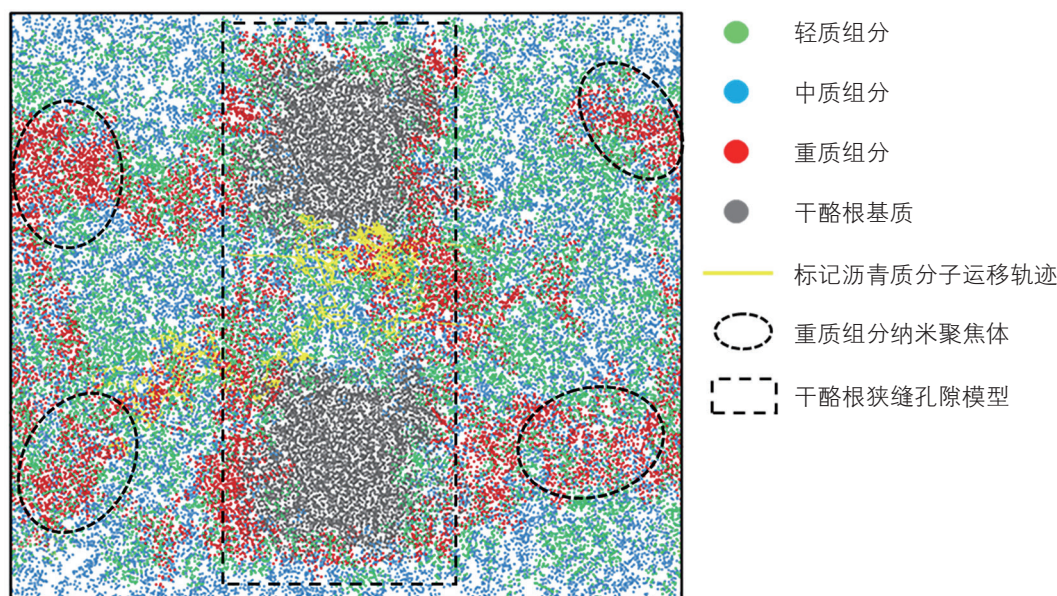


图9 338 K条件下有机质孔隙页岩油烃类组分分布

Fig. 9 Hydrocarbon components distribution in organic pore model at 338 K

部分轻质组分侵入到干酪根基质中并形成小分子团簇的现象,说明页岩油不仅赋存于有机质孔隙中,在非连通干酪根基质的微孔空间内同样分布少量气体分子,但由于气体分子与干酪根分子间强烈的相互作用,气体分子以吸附态的形式存在,在压力驱动下难以动用。

为了更加定量地分析页岩油烃类组分在有机质孔隙中的分布规律,计算了 338 K、20 MPa 条件下有机质孔隙中各烃类组分在垂直于孔隙壁面方向上的密度曲线(图 10)。从图中可以看出,重质组分的密度分布曲线在靠近有机质孔隙壁面区域出现两处峰值,而在孔隙中央区域的密度分布较为平缓,进一步证明了重质组分(尤其是沥青质分子)与干酪根分子的吸附亲和力更强,重质组分会优先运移到有机质孔隙中,并倾向于沉积到孔隙壁面区域,最终形成吸附态分子层。这种现象与沥青质分子及干酪根分子的芳香核结构有关,芳核结构间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用是沥青质分子聚集和吸附在干酪根基质表面的驱动力,而脂肪族支链引起的位阻则是沥青质分子聚集的阻力<sup>[22]</sup>。

中质组分的密度分布曲线相对较为平缓,在靠近孔隙壁面处的密度值略高于孔隙中央;而轻质组分的密度分布曲线在孔隙中央出现峰值。烷烃分子中的 C-C 键为非极性, C-H 键为弱极性,部分烷烃分子因为键在各方向上分布的对称性,可以抵消 C-H 键的弱极性。因此,烷烃分子整体上表现为非极性或弱极性,与干酪根分子间的相互作用以范德华力中的色散力为主。对于处于范德华半径之外的烷烃分子,色散力表现为静电引力作用,且随着分子量的增加,烷烃分子的色散力增强,与轻质组分相比,中质组分分布在靠

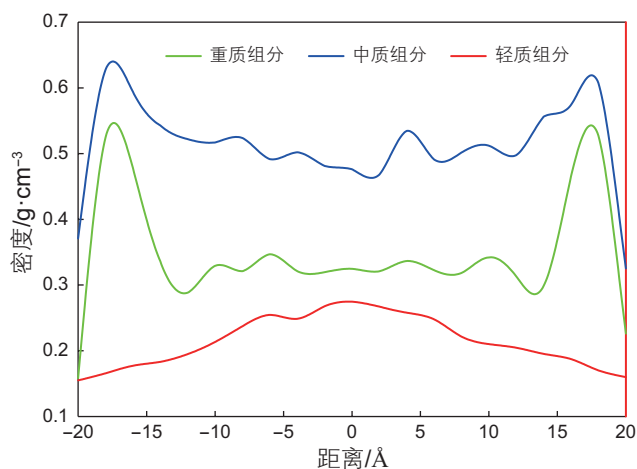


图 10 338 K、20 MPa 条件下 4 nm 有机质孔隙中页岩油烃类组分密度分布

Fig. 10 Density distribution profile of hydrocarbon components in 4 nm organic pore model at 338 K and 20 MPa

近孔隙壁面区域的倾向性更强。

本文重点关注的是重有机质(沥青质)在页岩基质纳米孔隙中的吸附规律,在明确了页岩油烃类组分在有机质孔隙中的吸附规律后,接下来将着重探讨孔径、温度和压力等因素的变化对重有机质吸附规律的影响。

## 2.2 重有机质吸附规律的影响因素分析

### (1) 孔径对重有机质吸附规律的影响

图 11 为 338 K、20 MPa 条件下有机质孔隙中重有机质分子在垂直于孔隙壁面方向上的密度随孔径变化的关系曲线。从图中可以看出,有机质孔隙中重有机质分子的密度随着孔隙半径的减小而增加。不同孔径下的重有机质的密度分布曲线都在靠近孔隙壁面区域出现峰值,密度峰值随着孔隙半径的增加而减小,而峰值密度与孔隙中央密度的差值逐渐增加。当孔隙半径为 1 nm 时,孔隙中央的密度与 4 nm 孔隙中吸附态分子层密度相当,说明该孔径条件下整个孔隙中的流体都处于吸附态。需要注意的是,在不同孔径的孔隙壁面处,重有机质的密度较低,这与前面提到的重有机质分子结构有关,重有机质分子的脂肪族支链会引起位阻,导致孔隙壁面区域处排斥力较大。

### (2) 压力对重有机质吸附规律的影响

图 12 为 338 K 条件下 4 nm 有机质孔隙中重有机质分子在垂直于孔径方向上的密度随压力变化的关系曲线。从图中可以看出,有机质孔隙中重有机质分子密度在靠近壁面区域和孔隙中央处都随着压力的升高而增大,说明体系压力的升高缩小了分子间距,导致分子间的相互作用增强,加剧了重有机质分子的沉积

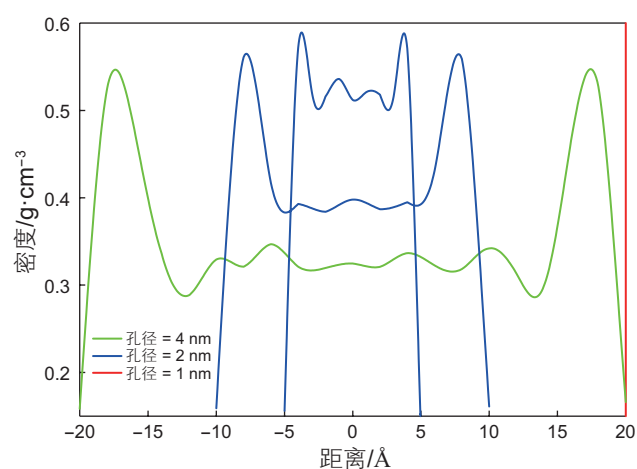


图 11 338 K、20 MPa 下不同孔径的有机质孔隙中重有机质密度分布

Fig. 11 Density distribution profile of heavy organic matters in organic pore model with different pore sizes at 338 K and 20 MPa

趋势, 流体密度进一步增加; 另一方面, 压力升高在一定程度上破坏了胶质—沥青质稳定结构, 也就是沥青质的溶解度参数降低, 因而重有机质分子的密度有所增加。

### (3) 温度对重有机质吸附规律的影响

图 13 为 20 MPa 条件下 4 nm 有机质孔隙中重有机质分子在垂直于孔径方向上的密度随温度变化的关系曲线。有机质孔隙中重有机质分子的密度在孔隙中央随着温度的升高而降低, 而在靠近壁面区域处密度峰值则随着温度的增加略微升高。吸附一般是放热过程,

但对于重有机质分子这种高分子, 在孔隙中处于伸展状态, 随着体系温度的升高, 重有机质分子会吸收热量, 吸附量增加。

## 2.3 CO<sub>2</sub> 注入对烃类组分吸附规律的影响

### (1) CO<sub>2</sub> 注入对烃类组分密度分布的影响

明确了页岩基质纳米孔隙中烃类组分的吸附规律后, 开展了 CO<sub>2</sub> 注入后的烃类组分吸附规律研究。所用模型是在图 7 的基础上加以修改, 其中干酪根狭缝孔隙模型左侧的页岩油组分模型替换为 CO<sub>2</sub> 分子模

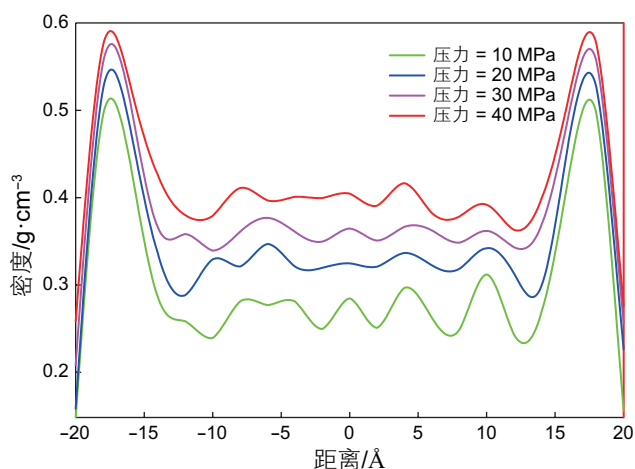


图 12 338 K、不同压力下 4 nm 有机质孔隙中重有机质密度分布

Fig. 12 Density distribution profile of heavy organic matters in 4 nm organic pore model with different pressures at 338 K

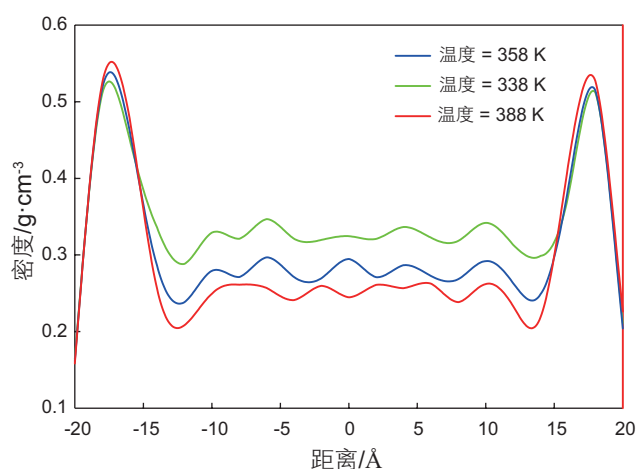


图 13 20 MPa、不同温度下 4 nm 有机质孔隙中重有机质密度分布

Fig. 13 Density distribution profile of heavy organic matters in 4 nm organic pore model with different temperatures at 20 MPa

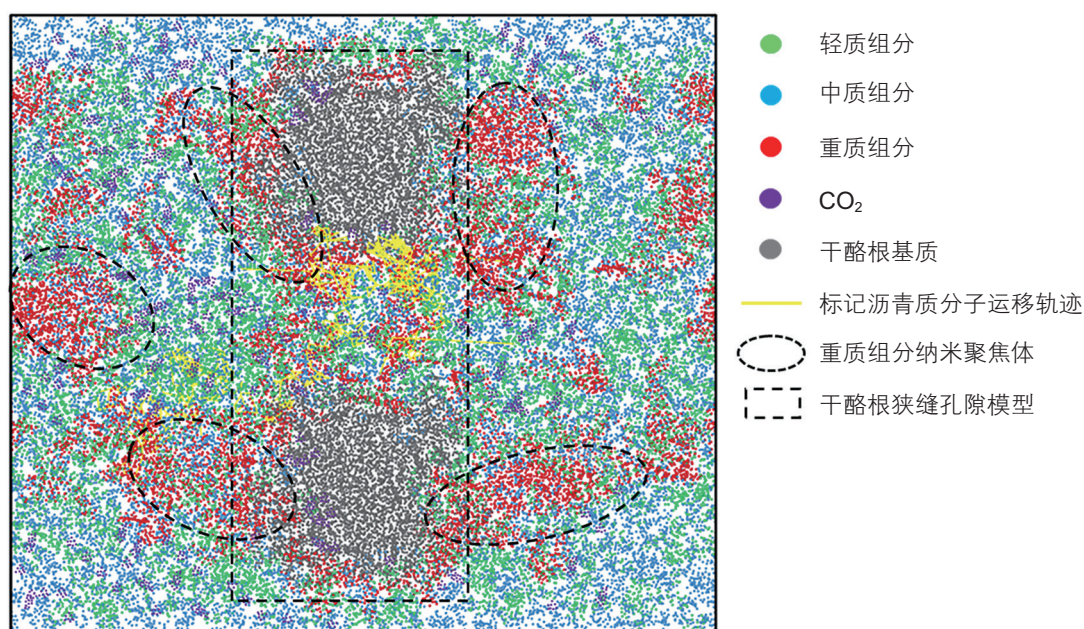


图 14 338 K 条件下有机质孔隙页岩油烃类组分分布

Fig. 14 Hydrocarbon components distribution in organic pore model at 338 K



型, 分子数为 4582 个。CO<sub>2</sub> 分子沿着  $x$  轴正方向运动到干酪根狭缝孔隙模型中, 模拟页岩油藏注 CO<sub>2</sub> 的过程; 干酪根狭缝孔隙模型右侧的页岩油模型则扩大为原来的二倍, 以保证前后对照的合理性。为了便于对比, 选择与图 9 中所示的模拟盒尺寸相同的区域进行分析。图 14 为温度在 338 K 条件下模拟终态的 CO<sub>2</sub> 与页岩油烃类组分在有机质孔隙中的分布图。与图 9 相比, CO<sub>2</sub> 注入后远离有机质狭缝孔隙的重质组分分子分布较为分散, 形成重质组分纳米聚集体的现象明显减弱, 而在靠近干酪根基质处形成了大量的重质组分纳米聚集体。这是因为 CO<sub>2</sub> 注入抽提了页岩油中的部分轻质组分, 导致页岩油中的部分胶质—沥青质稳定结构被破坏, 胶质分子分散在远离有机质孔隙的页岩油中, 而沥青质分子间依靠着芳核结构间的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用发生缔合, 聚集在一起形成沥青质分子团簇, 且团簇的尺寸较未注入 CO<sub>2</sub> 前也有所增长(由 6~8 个分子组成)。显然, CO<sub>2</sub> 注入加剧了页岩油中重有机质分子(沥青质分子)的沉积, 并最终吸附在有机质孔隙壁面, 且为多层吸附。

为了定量分析 CO<sub>2</sub> 注入对页岩油烃类组分在有机质孔隙中的分布规律的影响, 计算了 338 K、20 MPa 条件下注 CO<sub>2</sub> 前后轻质组分和重质组分在垂直于孔径方向上的密度分布曲线, 如图 15 所示。从图中可以看出, 有机质孔隙中重有机质分子密度在孔隙中央和靠近壁面区域处密度随着 CO<sub>2</sub> 的注入而升高, 进一步说明了 CO<sub>2</sub> 注入破坏了重有机质(沥青质)分子的稳定性, 更多的重有机质分子发生缔合聚集在一起并运移到纳米孔隙中, 加剧了重有机质沉积吸附。此外,

CO<sub>2</sub> 注入后有机质孔隙中轻质组分密度在孔隙中央略微增加, 而在靠近壁面区域处的密度略有降低, 说明 CO<sub>2</sub> 能够置换出部分吸附态轻质组分。为了进一步确定 CO<sub>2</sub> 置换吸附态轻质组分的能力, 将采用 GCMC 模拟方法研究 CO<sub>2</sub> 与轻质组分分子在有机质孔隙中的吸附作用强度。

## (2) CO<sub>2</sub> 吸附置换能力评价

图 16 为 338 K 条件下 CO<sub>2</sub> 与轻质组分的吸附热随压力变化的关系曲线。吸附热是指吸附过程中产生的热效应。吸附热的大小可以衡量吸附强弱的程度, 吸附热越大, 吸附越强。从图中可以看出, 甲烷的吸附热随着压力的升高先降低而后趋于稳定, CO<sub>2</sub>、乙烷和丙烷的吸附热随着压力的升高而先下降后上升, 最后趋于稳定。在压力相同的条件下, 丙烷的吸附热最大, 其次为 CO<sub>2</sub>, 这意味着 CO<sub>2</sub> 与孔隙壁面的吸附作用强度大于甲烷和乙烷, 前面所述的 CO<sub>2</sub> 注入能置换出的部分吸附态轻质组分主要以甲烷和乙烷为主。从图 13 中可以观察到, 在干酪根基质微孔空间内, 赋存少量 CO<sub>2</sub> 和轻质组分的分子簇, 但与图 8 相比, 轻质组分的含量显著减少。CO<sub>2</sub> 分子的动力学直径为 0.33 nm, 为线型分子结构, 与轻质组分相比, CO<sub>2</sub> 更容易进入到干酪根基质的微孔空间内, 且 CO<sub>2</sub> 与干酪根基质的吸附作用强度要大于甲烷和乙烷, 因此, 干酪根基质展现出了巨大的 CO<sub>2</sub> 地质封存的潜力。尽管干酪根基质微孔空间内的孔隙尺寸极小, 但比表面积较大, 能够为 CO<sub>2</sub> 封存提供充足的空间。此外, 与未注入 CO<sub>2</sub> 前相比, 注入 CO<sub>2</sub> 后的干酪根基质内出现部分中质组分分子侵入的现象, 说明 CO<sub>2</sub> 的注入对干酪根基

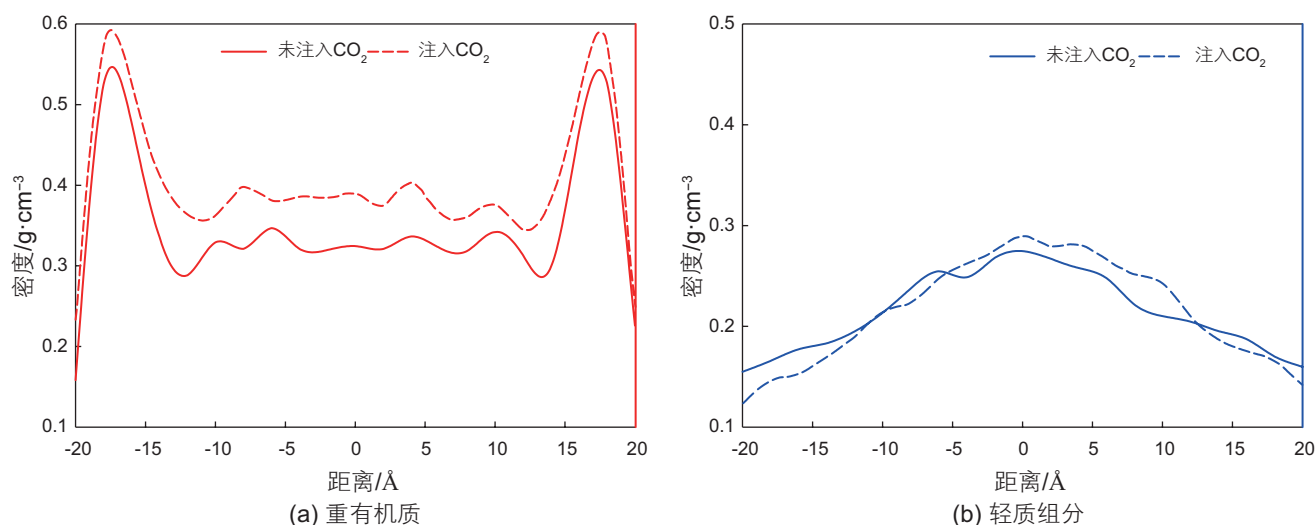


图 15 338 K、20 MPa 条件下 CO<sub>2</sub> 注入前后的轻质组分和重质组分的密度分布

Fig. 15 Density distribution profile of heavy components with and without CO<sub>2</sub> injection at 338 K、20 MPa

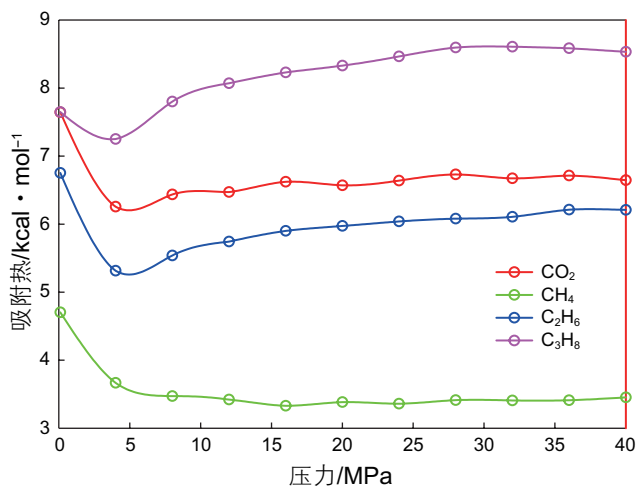


图 16 338K 条件下 CO<sub>2</sub> 与轻质组分的吸附热变化曲线

Fig. 16 Adsorption heat of CO<sub>2</sub> and light components at 338K

质具有膨胀作用，这也进一步增加了实现 CO<sub>2</sub> 封存的可能。

尽管 MD 方法模拟的时间维度极短(10 ns)，但模拟结果依然能够反映页岩油注 CO<sub>2</sub> 过程中重有机质沉积的微观作用机理。随着时间推移，重有机质分子的稳定性会随着 CO<sub>2</sub> 的注入而进一步遭到破坏，且由于重有机质分子与纳米孔隙壁面间更强的相互作用力，重有机质分子将更加倾向于缔合成分子团簇，向孔隙壁面转移，在靠近孔隙壁面形成吸附态分子层并最终沉积在孔隙壁面。CO<sub>2</sub> 注入会吸附在纳米孔隙壁面并置换出部分吸附态的甲烷和乙烷，在达到提高页岩油采收率的同时起到 CO<sub>2</sub> 地质封存的作用。

## 参考文献

- [1] 孙挺, 史海东, 郑建军, 等. 页岩储层 CO<sub>2</sub> 驱沥青质沉淀特征及影响因素分析[J]. 特种油气藏, 2022, 29(2): 83–90. [SUN T, SHI H D, ZHENG J J, et al. Analysis of asphaltene deposition characteristics and influencing factors of CO<sub>2</sub> flooding in shale reservoirs[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(2): 83–90.]
- [2] 李晔帆. 沥青质在固体表面微观络合机制的分子动力学模拟[D]. 南京: 南京大学, 2020. [LI Y. Molecular dynamics simulation of mechanism of asphaltene complexation on solid surface[D]. Nanjing: Nanjing University, 2020.]
- [3] 王千, 杨胜来, 拜杰, 等. CO<sub>2</sub> 驱油过程中孔喉结构对储层岩石物性变化的影响[J]. 石油学报, 2021, 42(5): 654–668, 685. [WANG Q, YANG S, BAI J, et al. Influence of pore throat structure on changes in physical properties of reservoir rock during CO<sub>2</sub> flooding[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(5): 654–668.]
- [4] 黄兴, 李响, 何梦卿, 等. 致密轻质油藏不同 CO<sub>2</sub> 注入方式沥青质沉积及储层伤害特征[J]. 石油学报, 2021, 42(12): 1665–1674. [HUANG X, LI X, HE M Q, et al. Characteristics of asphaltene precipitation and formation damage of tight light oil reservoirs under different CO<sub>2</sub> injection modes[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(12): 1665–1674.]
- [5] MOHAMMED S, GADIKOTA G. The influence of CO<sub>2</sub> on the structure of confined asphaltenes in calcite nanopores[J]. Fuel, 2019, 236: 769–777.
- [6] XU W, QIU X, XIAO S, et al. Molecular dynamic investigations on the adhesion behaviors of asphalt mastic-aggregate interface[J]. Materials, 2020, 13, 5061.

## 3 结论

本文采用 EMD 和 GCMC 模拟方法，探究了页岩油烃类组分在页岩基质纳米孔隙中的分布规律及其影响因素，揭示了页岩油注 CO<sub>2</sub> 过程中的重有机质沉积的微观作用机理，取得的主要认识总结如下：

(1) 重有机质分子在页岩基质纳米孔隙中出现缔合现象，并逐渐迁移到干酪根狭缝孔隙中，最终吸附在干酪根基质表面；在远离狭缝孔隙处的重质组分(胶质与沥青质)也同样倾向于缔合聚集在一起。中质组分与轻质组分相比，也更加倾向于分布在干酪根基质壁面附近形成吸附态分子层；而轻质组分则主要分布在狭缝孔隙中央，在靠近干酪根基质壁面处仅吸附了少量轻质组分；

(2) CO<sub>2</sub> 注入抽提了页岩油中的部分轻质组分，导致页岩油中的部分胶质—沥青质稳定结构被破坏，部分胶质分子分散在远离有机质孔隙的页岩油中，而沥青质分子间依靠着芳核结构间的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用发生缔合，聚集在一起形成沥青质分子团簇。CO<sub>2</sub> 注入加剧了页岩油中重有机质分子(沥青质分子)的沉积，并最终吸附在有机质孔隙壁面，且为多层吸附；

(3) CO<sub>2</sub> 注入能够置换出部分吸附态轻质组分，其中置换出的吸附态轻质组分主要是甲烷和乙烷。CO<sub>2</sub> 的注入对干酪根基质具有膨胀作用，与未注入 CO<sub>2</sub> 前相比，注入 CO<sub>2</sub> 后的干酪根基质内出现部分中质组分分子侵入的现象，这也进一步增加了实现 CO<sub>2</sub> 封存的可能。

- [7] LI B, LIU G, XING X, et al. Molecular dynamics simulation of CO<sub>2</sub> dissolution in heavy oil resin-asphaltene[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 33: 303–310.
- [8] COLLELL J, UNGERER P, GALLIERO G, et al. Molecular simulation of bulk organic matter in type II shales in the middle of the oil formation window[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7457–7466.
- [9] SOLUM M S, MAYNE C L, ORENDT A M, et al. Characterization of macromolecular structure elements from a green river oil shale[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 453–465.
- [10] 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: 91–105.
- [11] 黄亮. 基于分子模拟的页岩气多组分竞争吸附机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020. [HUANG L. Molecular simulation study competitive adsorption mechanism of multi-components in shale gas reservoirs[D]. Beijing: China University of Petroleum-Beijing, 2020.]
- [12] MARTINEZ L, ANDRADE R, BIRGIN E G, et al. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157–2164.
- [13] HAGLER A T, LIFSON S, DAUBER P. Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 2. A benchmark for the objective comparison of alternative force fields[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101(18): 5122–5130.
- [14] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [15] WANG S, LIANG Y, FENG Q, et al. Sticky layers affect oil transport through the nanopores of realistic shale kerogen[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122480.
- [16] SHELLEY J C. Boundary condition effects in simulations of water confined between planar walls[J]. *An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 1996, 88(2): 385–398.
- [17] YASEEN S, MANSOORI G A. Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 156: 118–124.
- [18] HEADEN T F, BOEK E S, JACKSON G, et al. Simulation of asphaltene aggregation through molecular dynamics: Insights and limitations[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 1108–1125.
- [19] WANG S, JAVADPOUR F, FENG Q. Fast mass transport of oil and supercritical carbon dioxide through organic nanopores in shale[J]. *Fuel*, 2016, 181: 741–758.
- [20] YAN W, VARZANDEH F, STENBY E H. PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS[J]. *Fluid Phase Equilibrium*, 2015, 386: 96–124.
- [21] WANG P, ZHAO F, HUANG S, et al. Laboratory investigation on oil increment and water cut control of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and gas mixture huff-n-puff in edge-water fault-block reservoirs[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2020, 143: 083001.
- [22] 王鹏, 黄世军, 赵凤兰, 等. 沥青质微观聚集特征的分子动力学研究[J]. *油气地质与采收率*, 2021, 28(4): 77–85. [WANG P, HUANG S J, ZHAO F L, et al. Molecular dynamics study of microcosmic aggregation of asphaltenes[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2021, 28(4): 77–85.]

(责任编辑 马桂霞 编辑 杨雅露)