

引用格式:李晶辉,韩鑫,黄思婧,等.页岩干酪根吸附规律的分子模拟研究[J].油气藏评价与开发,2022,12(3):455-461.

LI Jinghui, HAN Xin, HUANG Sijing, et al. Molecular simulation of adsorption law for shale kerogen[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(3): 455-461.

DOI:10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2022.03.007

页岩干酪根吸附规律的分子模拟研究

李晶辉¹, 韩鑫³, 黄思婧³, 余洋洋³, 强贤宇³, 顾康福³, 侯大力^{2,3}

(1. 中国石化西北油田分公司石油工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059; 3. 成都理工大学能源学院, 四川 成都 610059)

摘要:页岩气是以CH₄为主赋存在有机质页岩的非常规天然气,其中的吸附气是页岩气后期产量的主要来源,因此,研究页岩的吸附机理对页岩气开发有重要作用。利用II型(混合型干酪根,来源于浮游生物)干酪根分子建立II型干酪根模型,采用蒙特卡洛方法和分子模拟方法研究CH₄在II型干酪根中的微观吸附行为和机理,通过实验数据验证了该模型,并进一步探究了孔径、温度和压力对吸附行为的影响。研究取得的认识如下:①孔径越大,CH₄超额吸附量越大;温度越高,CH₄超额吸附量越低;压力越大,CH₄绝对吸附量先快速上升后逐渐平缓,CH₄超额吸附量先上升后下降;②随着孔径的增加,CH₄的吸附热越来越少,并从吸附热看,CH₄在干酪根的吸附行为是物理吸附;③孔径小于1 nm时,CH₄在干酪根中为吸附相;孔径大于1 nm时,CH₄在干酪根中为吸附相与游离相共存。

关键词:分子模拟;页岩气;干酪根;吸附;吸附机理

中图分类号:TE377

文献标识码:A

Molecular simulation of adsorption law for shale kerogen

LI Jinghui¹, HAN Xin³, HUANG Sijing³, YU Yangyang³, QIANG Xianyu³, GU Kangfu³, HOU Dali^{2,3}

(1. Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Sinopec Northwest Oilfield Company, Urumqi, Xinjiang 830011, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China; 3. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China)

Abstract: Shale gas is unconventional natural gas, mainly CH₄ occurring in organic shale. The adsorbed gas is the main source for later production of shale gas. Therefore, studying the adsorption mechanism of shale plays an important role in shale gas development. By using type II kerogen molecules, a type II kerogen model is established. Then, Monte Carlo method and molecular simulation method are used to study the micro adsorption behavior and mechanism of CH₄ in type II kerogen. Experimental data are used to verify this model, and the effects of pore size, temperature and pressure on the adsorption behavior are investigated. The findings are as follows: ① The higher the pore size, the greater the excess adsorption capacity of CH₄. The higher the temperature, the lower the excess adsorption capacity of CH₄. With the increase of pressure, the absolute adsorption amount of CH₄ increases rapidly at first and then gently, and the excess adsorption amount of CH₄ increases first and then decreases. ② The adsorption heat of CH₄ decreases with the increase of pore size. The adsorption of CH₄ in kerogen is physical adsorption. ③ When the pore size is smaller than 1 nm, CH₄ is the adsorption phase in kerogen; when the pore size is larger than one nanometer(1 nm), CH₄ is the coexistence of adsorption phase and free phase in kerogen.

Keywords: molecular simulation; shale gas; kerogen; adsorption; adsorption mechanism

收稿日期:2021-09-06。

第一作者简介:李晶辉(1985—),男,本科,高级工程师,主要从事油气田开发与管理工。地址:新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市长春南路466号石油工程技术研究院,邮政编码:830011。E-mail:lijh.xbsj@sinopec.com

通信作者简介:侯大力(1983—),男,博士,副教授,主要从事油气藏相态、油气藏数值模拟及注气提高采收率技术研究。地址:四川省成都市成华区二仙桥东三路1号成都理工大学能源学院,邮政编码:610059。E-mail:houdali08@163.com

基金项目:四川省科技厅应用基础研究项目“储层条件超临界CO₂压裂液—页岩气—页岩多相相互作用复杂机理研究”(2021YJ0352)。

页岩气是指赋存于富有机质页岩的非常规天然气^[1-3],其中吸附气占比介于20%~85%^[4]。页岩气后期稳产主要依赖于吸附气解吸,但目前我国页岩气吸附特征和机理仍然缺乏研究,因为吸附气主要赋存于页岩气干酪根内部的微纳米孔隙中,实验室无法模拟页岩气藏低孔低渗、高温高压的环境,无法对页岩气微观的吸附机理进行研究。而通过分子模拟的方法,可以从微观角度研究页岩气在干酪根中的吸附机理,分析压力、温度和孔径对页岩气吸附行为的影响。目前已有国内外学者使用分子模拟技术研究CH₄在干酪根表面的吸附^[5-7]。

AMBROSE等^[8]发现页岩孔隙体积与自由气体体积不是相同的,并认为页岩气吸附符合Langmuir理论(单分子吸附理论)。刘冰等^[9]以石墨狭缝结构代替页岩孔隙,研究CH₄气体在页岩孔隙中的吸附现象,分析了不同尺寸的狭缝和不同温度下CH₄的密度分布,但温度对吸附影响的原因并未做出解释,对于吸附量只是用密度进行表征,并没有定量表示。陈磊等^[10]在研究温度变化的基础上,新增研究压力变化及孔径表面的水对CH₄吸附的影响,发现狭缝表面有水会减弱吸附效果,但是文章也并没有对吸附量进行定量表示,只是以密度来描述吸附强弱。田守增等^[11]认为页岩干酪根并不能简单地用石墨来表征,根据干酪根的元素含量、分子结构建立了复杂的干酪根分子模型,并研究了温度、地温梯度、干酪根分子组成、比表面积对页岩吸附CH₄的影响。卢双舫等^[12]发现分子模拟得到的超额吸附量比实验得到的吸附量高出一个数量级,因为影响吸附能力的是表面积不是体积,将吸附量单位转变为表面积单位,发现实验与分子模拟结果拟合程度较好。唐鑫等^[13]通过实验发现页岩中孔容比和比表面积的主要由2 nm以下的孔径贡献;通过模拟得出CH₄吸附伊利石符合Langmuir吸附理论模型。XIONG等^[14]通过实验和分子模拟发现干酪根对CH₄的吸附能力大于矿物,即CH₄的吸附能力下降依次为:有机孔隙,黏土矿物,石英孔隙,并发现比表面积是影响CH₄吸附能力的主要因素。HAMZA等^[15]通过实验测试了页岩对天然气中不同组分的吸附优先性。发现氮气驱是一种不成功的气体提高采收率技术,这是因为CH₄的优先吸附性在N₂之上,所以很难置换CH₄;而CO₂的吸附能力在CH₄之上,这也说明CO₂可以提高页岩气的采收率。KATTI等^[16]构建了比较复杂且完整的三维干酪

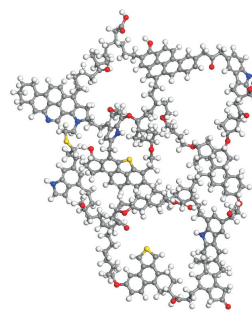
根模型,该分子模型由7个二维结构组成。许晨曦等^[17]通过分子模拟发现不同矿物其吸附能力:干酪根大于黏土矿物、大于石英,原因是气体在矿物表面吸附位特征(吸附质密度和吸附强度)的不同。

结合近几年国内外研究发现:在石油领域分子模拟技术处于初步发展阶段,但分子模拟从微观角度分析吸附,具有宏观无法替代的技术优势。利用真实的II型干酪根分子建立干酪根狭缝模型,比起石墨模型更加接近页岩真实构造;采用分子动力学模拟方法,探索吸附规律和机理;并对真实干酪根模型进行全面敏感性分析,包括孔径大小、温度、压力对CH₄吸附的影响;通过径向分布函数和吸附热的规律,探究甲烷在干酪根上吸附的原因。

1 模拟方法

1.1 模型建立

页岩中有机质成分主要为干酪根,其成分复杂,怎么样准确地描述分子尺度上的干酪根仍然是目前的热点问题。干酪根类型可以分为3类: I型为腐泥型干酪根,来自藻类物质的聚集; II型为混合型干酪根,来源于浮游生物; III型为腐殖型干酪根,来源以陆地高等植物为主。中国四川龙马溪组海相页岩是目前页岩气开发的主力军,龙马溪组页岩TOC(总有机碳含量)介于2.0~4.0,页岩干酪根类型主要为I-II型,以II型为主,和美国Barnett页岩干酪根一样^[18]。研究将构建II型干酪根分子模型,并用Barnett页岩进行验证。UNGERER等^[19]通过实验数据构建了真实的干酪根分子,如图1所示,分子式为C₂₅₂H₂₉₄O₂₄N₆S₃,具体的模型参数见表1。选取16个干酪根分子构建密度为1.0 g/cm³的II型干酪根骨架



注:灰色为C原子;白色为H原子;红色为O原子;蓝色为N原子;黄色为S原子。

图1 II型干酪根分子模型

Fig. 1 Molecular model of type II kerogen

结构,结构构型见图2和图3。图2中孔径 H 为构成孔径上下两层干酪根表面的距离;图3中 L_x 与 L_y 为模拟盒子的 x 和 y 方向的长度,其中 L_x 为4.011 nm, L_y 为4.011 nm。 CH_4 分子模型见图4,其键长为0.109 1 nm,键角为109.470°。

1.2 势能模型与参数

构建的页岩干酪根模型, CH_4 分子均保持电中

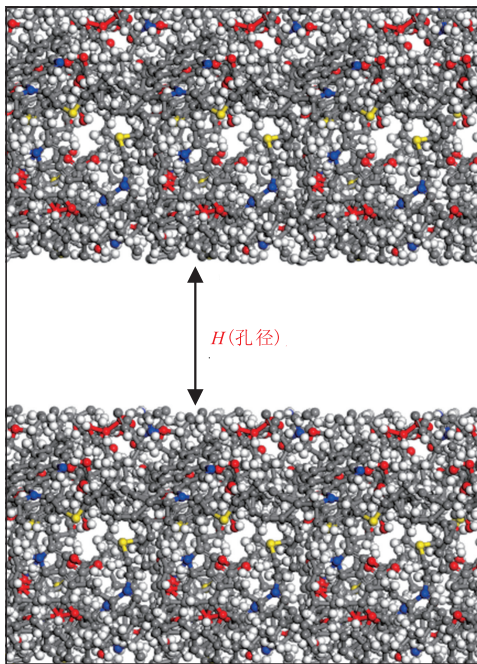


图2 II型干酪根模型孔径结构构型

Fig. 2 Pore size configuration of type II kerogen model

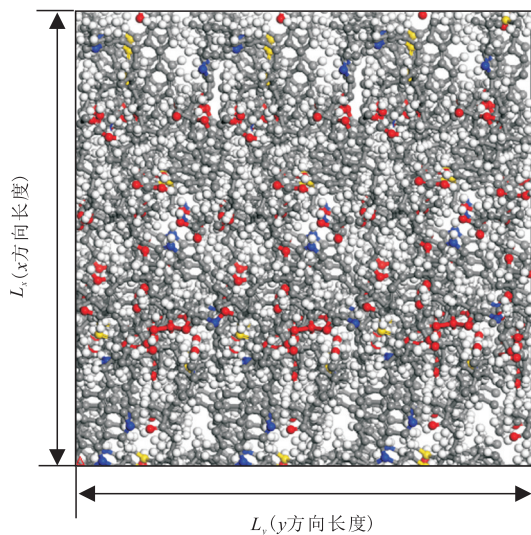


图3 II型干酪根模型 $x \times y$ 方向截面

Fig. 3 Cross section of kerogen model in direction of $x \times y$

性,可采用L-J势函数进行表征,表2为模拟中出现的L-J势能参数。模拟中假定干酪根和 CH_4 为刚性体,由于 CH_4 分子的原子不带电荷,与干酪根的相互作用不需要考虑库仑力,只需要考虑短程范德华力的相互作用^[5]。L-J势函数的描述如下:

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_c \quad (1)$$

式中: E 为两个原子或两个分子间的相互作用能, kcal/mol; ϵ 为势井深度, kcal/mol; σ 为相互作用的势能等于0时原子间的距离, nm; r 为原子间的距离, nm; r_c 为截断距离, nm。

1.3 模拟条件

主要研究不同温度、不同压力、不同孔径的影响

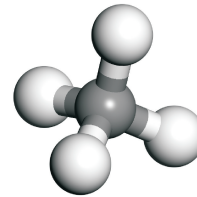


图4 CH_4 分子模型

Fig. 4 Molecular model of CH_4

表1 干酪根模型参数

Table 1 Physical characteristics of kerogen

| 结构参数 | 数值 |
|-----------|-------|
| H/C | 1.170 |
| O/C | 0.095 |
| N/C | 0.024 |
| S/C | 0.012 |
| 芳香度 | 0.410 |
| 羰基中的氧原子个数 | 7 |
| 羧基中的氧原子个数 | 4 |
| 醚基中的氧原子个数 | 13 |

表2 模拟中出现的L-J势能参数

Table 2 L-J potential parameters in simulation

| 原子类型 | 势井深度 (kcal/mol) | 作用势为0时原子间的距离 (nm) | 原子电荷 (e) |
|-----------------|-----------------|-------------------|----------|
| 甲烷 | | | |
| CH ₄ | 15.941 | 0.330 | 0.890 |
| C | 3.016 | 0.424 | 0.651 |
| H | 0 | 0 | 0.424 |
| 干酪根 | | | |
| O | 0.957 | 0.341 | -0.445 |
| N | 0.774 | 0.366 | 0 |
| S | 3.440 | 0.403 | 0 |

因素对CH₄在干酪根中吸附能力的影响。其中,模拟的温度设置5个模拟点,温度介于298~378 K;模拟的压力设置6个模拟点,压力介于5~30 MPa;模拟的孔径设置分别为1,2,3,4,5,10,15,20 nm。

主要采用蒙特卡洛方法和分子模拟方法研究CH₄在干酪根中的吸附行为。利用Materials Studio(美国Accelrys公司开发的分子模拟软件)的Sorption吸附版块完成CH₄在干酪根中的吸附模拟任务,模拟中使用正则系综,模拟体系采用周期性边界条件,为使体系逸度达到平衡,对体系进行1×10⁵步的平衡模拟,之后对体系进行1×10⁶步的过程模拟,结果数据主要收集后1×10⁶步。模拟过程中干酪根分子固定不动。

分子模拟的实验条件都超过了CH₄的临界条件(T=190.55 K, p=4.59 MPa),CH₄处于超临界状态^[20]。在超临界状态下,绝对吸附量和超额吸附量结果会出现明显的差距。因此,有必要将绝对吸附量转化为超额吸附量。根据前人得到的结论^[21-22],转化公式如下:

$$V_{\text{ad}} = \frac{V}{1 - \frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{ad}}}} \quad (2)$$

式中:V_{ad}为绝对吸附量,mmol/m²;V为超额吸附量,mmol/m²;ρ_g为气相密度,g/cm³;ρ_{ad}为吸附相密度,g/cm³。

1.4 模型验证

首先将模拟结果与CH₄在干酪根中吸附的实验结果^[23]进行对比,图5为模拟结果(T=338 K)和Barnett页岩(T=338 K)对比图,Barnett页岩干酪根以II型干酪根为主,可以发现模拟结果与实验结果有一定误差,误差控制在10%以内。这是由于实际模型孔隙复杂,与模拟的干酪根模型有一定差别。

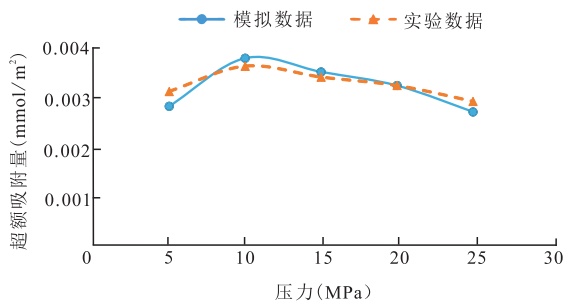


图5 模拟值与实验值的超额吸附量对比(T=338 K)

Fig. 5 Comparison of excess adsorption capacity between simulated and experimental values (T=338 K)

2 模拟结果

2.1 不同孔径、压力对CH₄在干酪根中吸附的影响

图6为不同孔径下CH₄分子在干酪根狭缝孔吸附的微观结构。可以发现随着孔径的增加,吸附在干酪根壁面的CH₄分子有明显增多,这是由于来自干酪根的吸引力大于来自甲烷整体的吸引力,形成势阱,导致界面附近CH₄密度高于体相CH₄密度。而且从截面图明显看出孔径小于1 nm时,孔隙中没有游离态CH₄分子;当孔径大于1 nm时,孔隙中存在着少量的游离态CH₄分子,说明在不同孔径中CH₄分子的赋存状态存在差异。图7为不同孔径下CH₄吸附干酪根的绝对吸附量和超额吸附量曲线图,可以发现:绝对吸附量随着压力的升高而增大;而超额吸附量在压力升高到某个值后,达到一个最大值,最大压力分布在10 MPa左右,随着压力的继续升高,吸附量呈现下降趋势。这是因为随着压力的升高,CH₄的体相密度变大,使得CH₄体相对界面附近的甲烷吸引力增加,反而使得干酪根对界面附近的CH₄吸附作用减弱,即压力在10 MPa之上时,吸附量反而减少。

2.2 不同温度、压力对CH₄在干酪根中吸附的影响

图8为不同温度下的绝对吸附量和超额吸附量的曲线图。以1 nm为例,不同温度的超额吸附量最大值所在的最大压力均为10 MPa左右,并且随着温度的升高而降低,其温度为298,338,378 K的超额吸附量的最大值分别为0.004 351,0.003 813,0.003 295 mmol/m²;CH₄的绝对吸附量随着压力的增加均呈现出了上升趋势变缓慢的现象,并且也随着温度的升高而下降。以上结果说明在压力一定的情况下,温

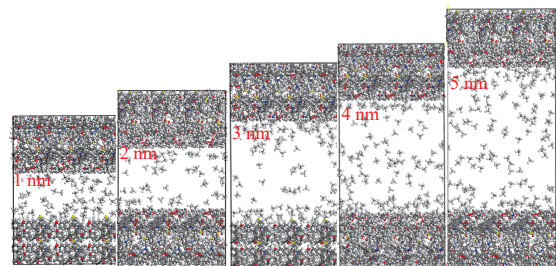


图6 不同孔径下CH₄分子在干酪根狭缝孔吸附的微观结构

Fig. 6 Microstructure of adsorption of CH₄ in kerogen slit pores at different pore sizes

度越高越不利于干酪根吸附CH₄分子,这是由于高温时分子热运动增强,动能增大,导致CH₄分子在干酪根表面吸附概率降低,吸附量减小。

2.3 径向分布函数

为了研究干酪根各元素对CH₄吸附影响的大小,利用径向分布函数分析CH₄中C原子与干酪根中C、O、N、S的相关性。径向分布函数是两个原子互相占据空间的概率^[24]。图9为CH₄与干酪根各原子间的径向分布函数。CH₄与干酪根中的C原子的函数峰值大于CH₄与O、N和S原子的函数峰值,这是由于C原子容易形成电负性,相较O、N和S原子而言,CH₄

分子与干酪根中的C原子有较强的相互作用。图9中CH₄分子与干酪根各原子间的径向分布函数的规律可适用于所有干酪根类型。

2.4 吸附热

图10是不同孔径中CH₄在干酪根吸附的等量吸附热,随着孔径H的增加,CH₄的等量吸附热逐渐下降,并且下降趋势趋于平缓。当孔径为1 nm时,干酪根的CH₄平均等量吸附热为22.61 kJ/mol;当孔径为20 nm时,干酪根的CH₄平均等量吸附热为7.74 kJ/mol。可以发现干酪根的CH₄平均等量吸附热均小于40 kJ/mol,物理吸附的吸附热是吸附质的凝缩热与

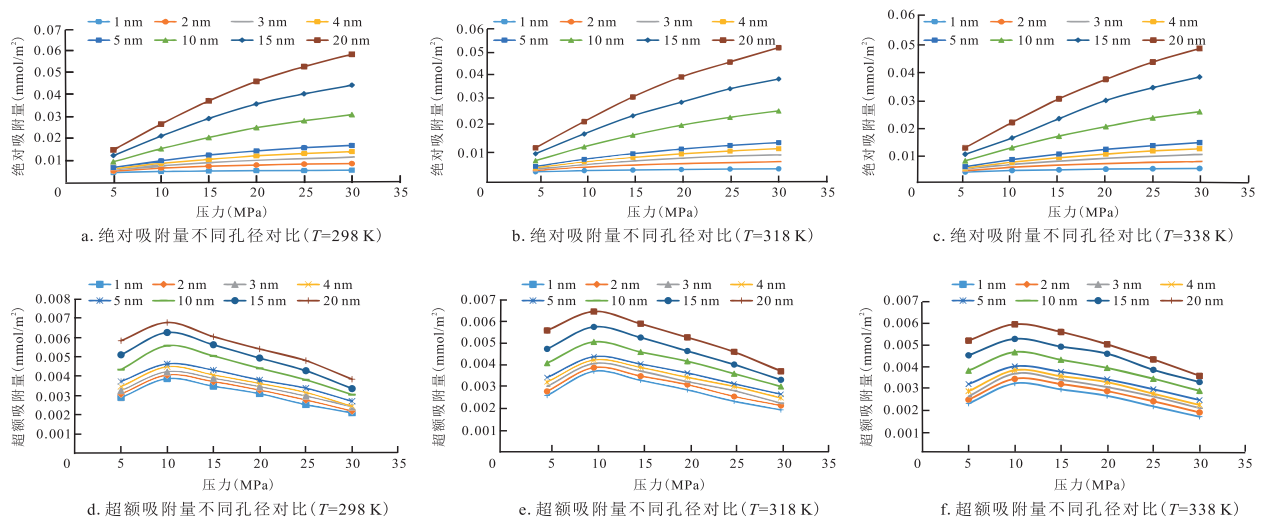


图7 不同孔径下的绝对吸附量和超额吸附量对比曲线

Fig. 7 Comparison curves of absolute and excess adsorption capacity at different pore sizes

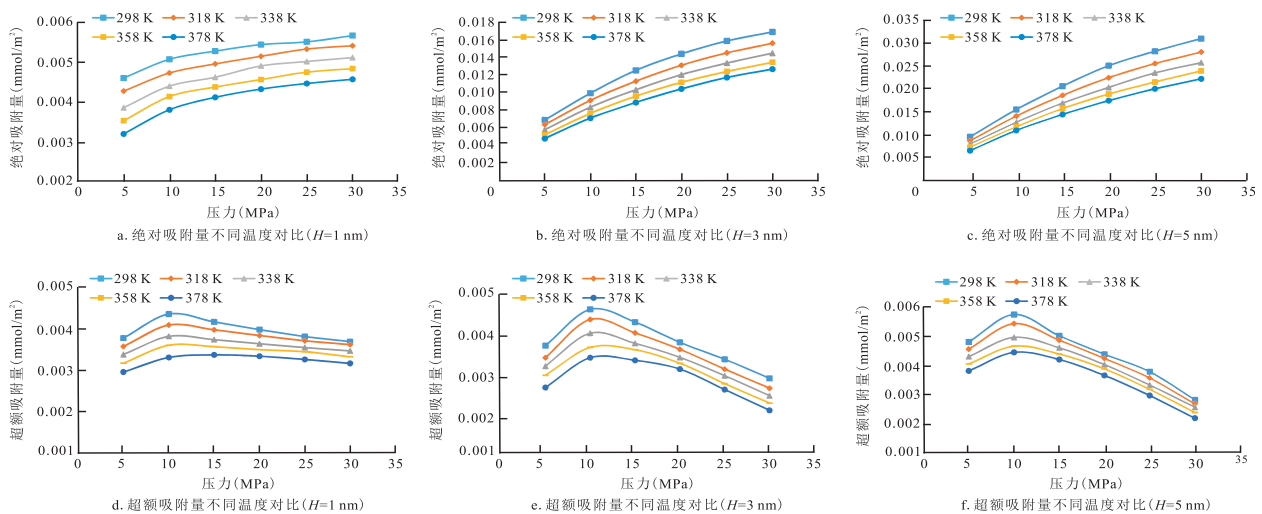


图8 不同温度下的绝对吸附量和超额吸附量对比曲线

Fig. 8 Graphs of absolute and excess adsorption at different temperatures

湿润热之和,最大不会超过 40 kJ/mol,说明 CH_4 在页岩干酪根上的吸附属于物理吸附。

2.5 密度分布

图 11 为不同孔径中压力为 20 MPa 的局部密度 ($T=338\text{ K}$),局部密度按照狭缝孔显示方向进行统计,可以在不同孔径的干酪根孔隙中,在干酪根孔隙两侧壁面有明显的 CH_4 分子聚集,并呈现轴对称

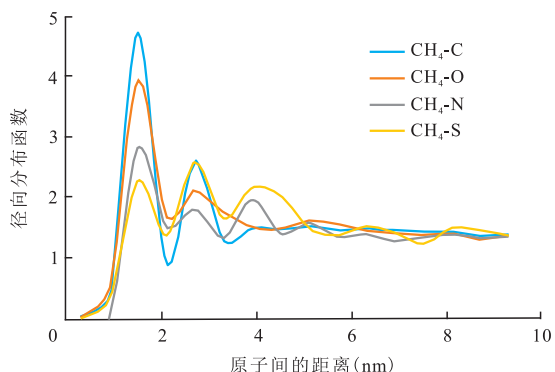


图 9 CH_4 与干酪根各原子间的径向分布函数
Fig. 9 Radial distribution functions between atoms of CH_4 and kerogen

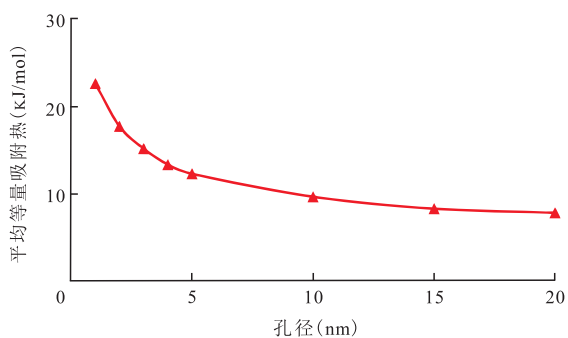


图 10 CH_4 在干酪根不同孔径中的平均等量吸附热
Fig. 10 Average heat of adsorption of CH_4 in kerogen with different pore sizes

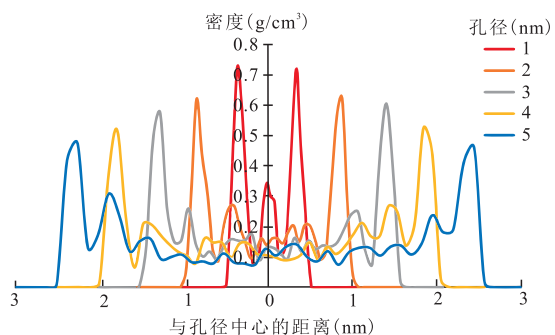


图 11 CH_4 在干酪根不同孔径中的密度分布
($T=338\text{ K}, p=20\text{ MPa}$)

Fig. 11 Density distribution of CH_4 in kerogen with different pore sizes ($T=338\text{ K}, p=20\text{ MPa}$)

现象,这与两侧干酪根原子的排列对称有关。在不同孔径的干酪根中,在靠近两侧孔壁面的位置出现明显的密度峰值,并且孔径在 1 nm 时,只有 1 个密度峰值。随着孔径的增加,曲线密度峰值也逐渐增多,这表明 1 nm 时孔隙中只存在吸附气。当孔径大于 1 nm 时,干酪根孔中出现游离气,随着孔径的增加,孔隙中将同时共存游离气和吸附气。

3 讨论

通过分子模拟研究页岩吸附可以弥补实验在微观研究的不足,其不仅可以实现对实验温度、压力范围的扩展,还能够基于原子细节揭示受限空间页岩气的动力学行为及其与干酪根表面的微观相互作用机理。页岩吸附气的动用程度与压力有密切关联,通过最大超额吸附量来确定临界解吸压力,可用于评价页岩吸附气的动用程度,能为提高页岩气的采收率提供更加准确的借鉴和帮助。

4 结论

研究利用真实的干酪根分子建立 II 型干酪根模型,通过蒙特卡洛方法和分子模拟方法,研究 CH_4 在干酪根中的吸附以及影响因素,得到以下结论:

- 1) 相同孔径条件下,随着压力增大,超额吸附量先增大后降低;且孔径越小,吸附效果越好。
- 2) 在压力一定的情况下,温度越高,超额吸附量越小,这就表明高温不利于 CH_4 在页岩干酪根中的吸附,而低温有利于 CH_4 在页岩干酪根中的吸附。这主要是由于高温使 CH_4 动能增加,吸附概率降低。
- 3) 干酪根中的 C 原子是造成 CH_4 吸附的主要原因,并且 CH_4 在干酪根中的等温吸附热介于 7.74 ~ 22.61 kJ/mol,说明吸附属于物理吸附。
- 4) CH_4 在页岩干酪根中吸附前后密度的变化表明:在孔径小于 1 nm 时,孔隙中没有游离气,随着孔径越来越大, CH_4 在页岩干酪根孔隙中游离态的 CH_4 就越多。也就是说,小孔径中 CH_4 主要以吸附气为主,基本上没有游离气,大中孔径中, CH_4 以吸附态和游离态形式共存。

参考文献

- [1] 张东晓,杨婷云.页岩气开发综述[J].石油学报,2013,34(4): 792-801.
ZHANG Dongxiao, YANG Tingyun. An overview of shale gas production[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(4): 792-801.

- [2] 闫建萍,张同伟,李艳芳,等.页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J].煤炭学报,2013,38(5):805-811.
YAN Jianping, ZHANG Tongwei, LI Yanfang, et al. Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 805-811.
- [3] 王瑞,杨晨曦,茹瀚昱,等.页岩和煤在容量法等温吸附实验中的误差对比[J].非常规油气,2021,8(3):43-48.
WANG Rui, YANG Chenxi, RU Hanyu, et al. Comparison of error in methane isotherm adsorption by volumetric method for shale and coal[J]. Unconventional Oil & Gas, 2021, 8(3): 43-48.
- [4] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [5] ZHANG T W, 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: 120-131.
- [6] WANG S, FENG Q H, ZHA M, et al. Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and slits of shale organic matter[J]. Petroleum Exploration and Development Online, 2015, 42(6): 844-851.
- [7] WANG T Y, TIAN S C, LI G S, et al. Selective adsorption of supercritical carbon dioxide and methane binary mixture in shale kerogen nanopores[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 50: 181-188.
- [8] AMBROSE R J, CLARKSON C R, YOUNGBLOOD J E, et al. Life-cycle decline curve estimation for tight/shale reservoirs [C]// Paper SPE-140519-MS presented at the SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, The Woodlands, Texas, USA, January, 2011.
- [9] 刘冰,史俊勤,沈跃,等.石墨狭缝中甲烷吸附的分子动力学模拟[J].计算物理,2013,30(5):692-699.
LIU Bing, SHI Junqin, SHEN Yue, et al. A molecular dynamics simulation of methane adsorption in graphite slit-pores[J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2013, 30(5): 692-699.
- [10] 陈磊,黄鼎斌,李仲珍,等.微狭缝中甲烷吸附特性的分子动力学模拟[J].热科学与技术,2016,15(2):92-96.
CHEN Lei, HUANG Dingbin, LI Zhongzhen, et al. Study on methane adsorption in graphite slit-pores by molecular dynamics simulation[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2016, 15(2): 92-96.
- [11] 田守增,王天宇,李根生,等.页岩不同类型干酪根内甲烷吸附行为的分子模拟[J].天然气工业,2017,37(12):18-25.
TIAN Shouceng, WANG Tianyu, LI Gensheng, et al. Molecular simulation of methane adsorption behavior in different shale kerogen types[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(12): 18-25.
- [12] 卢双舫,沈博健,许晨曦,等.利用GCMC分子模拟技术研究页岩气的吸附行为和机理[J].地球科学,2018,43(5):1783-1791.
LU Shuangfang, SHEN Bojian, XU Chenxi, et al. Study on adsorption behavior and mechanism of shale gas by using GCMC molecular simulation[J]. Earth Science, 2018, 43(5): 1783-1791.
- [13] 唐鑫,朱炎铭,郭远臣,等.四川盆地龙马溪组页岩储层孔隙及伊利石甲烷吸附特征[J].天然气地球科学,2018,29(12):1809-1816.
TANG Xin, ZHU Yanming, GUO Yuanchen, et al. Molecular simulation of methane adsorption within illite minerals in the shale of the Longmaxi Formation based on a grand canonical Monte Carlo method and pore size distribution[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(12): 1809-1816.
- [14] XIONG J, XIANGJUN LIU X J, LIANG L X, et al. Adsorption of methane in organic-rich shale nanopores: An experimental and molecular simulation study[J]. Fuel, 2017, 200: 299-315.
- [15] HAMZA J, MAYTHAM I, KOVSCEK A R. Experimental investigation and Grand Canonical Monte Carlo simulation of gas shale adsorption from the macro to the nano scale[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 48: 119-137.
- [16] KATTI D R, THAPA K B, KATTI K S. Modeling molecular interactions of sodium montmorillonite clay with 3D kerogen models[J]. Fuel, 2017, 199: 641-652.
- [17] 许晨曦,薛海涛,李波宏,等.页岩气在矿物孔隙中的微吸附机理差异性研究[J].特种油气藏,2020,27(4):79-84.
XU Chenxi, XUE Haitao, LI Bohong, et al. Microscopic adsorption mechanism difference in the mineral pore of shale gas reservoir[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(4): 79-84.
- [18] 邹才能,董大忠,王社教,等.中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J].石油勘探与开发,2010,37(6):641-653.
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653.
- [19] UNGERER P, COLLELLI 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.
- [20] 马青华,张学梅,郝静远,等.页岩气临界吸附量的初步研究[J].非常规油气,2020,7(6):76-80.
MA Qinghua, ZHANG Xuemei, HAO Jingyuan, et al. Preliminary Study on Critical Adsorption Capacity of Shale Gas [J]. Unconventional Oil & Gas, 2020, 7(6): 76-80.
- [21] GIBBS J W. The collected works of J. Willard Gibbs, Volume I: Thermodynamics[M]. New Haven Yale University Press, 1928.
- [22] 熊健,刘向君,梁利喜.甲烷在官能团化石墨中吸附行为的影响因素研究[J].中国矿业大学学报,2017,46(2):356-364.
XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. Investigation on the influence factors of the methane adsorption in functionalized graphite[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(2): 356-364.
- [23] GASPARIK M, BERTIER P, GENSTERBLUM Y, et al. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123: 34-51.
- [24] 范德赞,杜建芬,张玲玲.页岩气在Ⅱ型干酪根有机质中吸附的分子模拟[J].原子与分子物理学报,2018,35(4):537-543.
FAN Dezan, DU Jianfen, ZHANG Lingling. Molecular simulation of shale gas adsorption onto Ⅱ kerogen organic matter[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2018, 35(4): 537-543.