页岩气在有机质中吸附规律的分子模拟研究

张风昀¹, 隋宏光^{1*}, 姚军², 孙海², 张磊²

1. 中国石油大学理学院, 青岛 266580;

2. 中国石油大学石油工程学院, 青岛 266580

*联系人, E-mail: suihg@upc.edu.cn

收稿日期: 2016-12-22; 接受日期: 2017-02-23; 网络出版日期: 2017-07-15

国家自然科学基金(编号: 51574268, 51234007, 51490654, 51504276)和山东省自然科学基金(编号: ZR2014EM050)资助

摘要 甲烷(CH_4)在页岩有机质中的吸附行为对页岩气的开采有重要的意义, 选取有机质作为研究对象, 构建I型干酪根模型, 采用巨正则系综蒙特卡罗(Grand Canonical Ensemble Monte Carlo, GCMC)方法和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)方法研究不同温度、不同压力下 CH_4 气体在I型干酪根中的吸附行为. 结果表明: (1) CH_4 气体吸附时吸附量随着压力的增大会增大, CH_4 气体吸附符合朗缪尔(Langmuir)吸附规律, 可以使用Langmuir方程进行拟合; (2) 温度对 CH_4 的吸附有着较大的影响, 高温不利于 CH_4 气体在干酪根中的吸附, 相同的平衡压力下, 温度越高, 吸附量越小; (3) 径向分布函数表明干酪根中不同的原子对 CH_4 气体的吸附起着不同的作用; (4) 在低压阶段, 吸附是引起体积应变的主要原因, 在高压阶段, 压力则对体积应变发挥明显作用.

关键词 CH_4 , 干酪根, 吸附, 分子模拟

PACS: 31.15.at, 47.56.+r, 51.10.+y

页岩气藏的高效开发, 对缓解能源紧张和环境保护有着重要的意义^[1-3]. 页岩气是以甲烷为主要成分同时含有乙烷、丙烷等气体的混合物, 页岩气主要以吸附态和游离态存在, 以吸附态赋存于页岩中有机质表面, 以游离态赋存于孔隙发育的页岩层中, 还有少量的溶解态, 其中吸附态占20%–85%^[4]. 吸附态是页岩气的主要特征, 页岩气的开采过程是游离气释放-吸附气解析-游离气再释放的动态过程, 页岩气藏的吸附特性对页岩气的储量计算^[5]、开采方案制定、开采过程中在纳米孔隙中的渗流机理和后期的产能预测研究具有重要指导意义^[6]. 页岩气藏中对页岩气吸附起主要作用

的为黏土矿物^[7,8]和有机质, 其中有机质主要为干酪根, 有不溶于水和普通有机溶剂的性质^[9]. 干酪根种类繁多, 结构复杂, 并非一种化合物, 而是由多种有机质组成的混合物, 不同油气藏中的干酪根有着不同的组成成分, 根据其成分及埋藏的形成过程, 不同的干酪根有着完全不同的性质. 根据Van Krevelen^[10]的分类, 可以根据其来源分为3种类型^[9,11]. Sui等人^[12-14]根据干酪根的性质, 构建干酪根模型研究了甲烷、二氧化碳在干酪根中的吸附行为. 研究发现, 在甲烷、二氧化碳的混合气体中, 二氧化碳更容易吸附在干酪根的表面; 当有水存在时, 干酪根的弱亲水性会使水优先吸附到干酪

引用格式: 张风昀, 隋宏光, 姚军, 等. 页岩气在有机质中吸附规律的分子模拟研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 114615
Zhang F Y, Sui H G, Yao J, et al. Molecular simulation of shale gas adsorption in organic matter (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 114615, doi: [10.1360/SSPMA2016-00542](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00542)

根表面,影响甲烷、二氧化碳的吸附. Lu等人^[15]通过DFT和巨正则系综蒙特卡罗(Grand Canonical Ensemble Monte Carlo, GCMC)方法研究了理想碳材料边缘带有不同官能团对页岩气体吸附行为. 结果表明,在低压条件下,所研究材料的吸附能力依次为 $\text{NH}_2\text{-NPC}>\text{COOH-NPC}>\text{OH-NPC}>\text{H-NPC}>\text{NPC}$. Majewska等人^[16]通过实验的方法研究了二氧化碳和甲烷的单组分气体以及它们的混合气体在含有沥青质煤中的吸附. 实验结果发现,在压力为2.6MPa的条件下,二氧化碳和甲烷混合气体中,实验中所研究的煤更有利于甲烷的吸附. Billemont等人^[17]借助于实验和分子模拟方法研究了纳米孔隙中存在水时对二氧化碳、甲烷吸附的影响. 结果表明,水的存在会降低二氧化碳和甲烷的吸附. Kurniawan等人^[18]通过DFT和GCMC方法研究了二氧化碳、甲烷的单组分气体以及它们的混合气体在理想狭缝孔隙中吸附行为. 结果表明,在所研究的条件下,在甲烷和二氧化碳的二元混合气体中,与甲烷比较,二氧化碳更容易发生吸附. 姚军等人^[19]采用考虑努森层影响和高压影响的微尺度LB模型,研究了压力、温度和孔隙尺寸对页岩气在干酪根中吸附及流动的影响,并对流动的影响机理进行了分析. Zhang等人^[20]通过建立页岩气藏有机质-无机基岩-裂缝三重介质模型,进行研究,表明常规的拟稳态窜流函数不再适用,非稳态窜流函数来描述无机基岩-裂缝之间的窜流过程更加合适. Lin等人^[21-23]借助于分子动力学方法

研究了甲烷气体在受限空间中的吸附解吸规律. 同时研究了水、二氧化碳和氮气的驱替. Chen等人^[24,25]研究了甲烷在石墨烯狭缝中吸附解吸,模拟页岩气的驱替开采,根据干酪根各种元素含量,构建含有碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)的较真实干酪根分子模型,模拟甲烷气体在非晶体、化学结构异性的干酪根孔隙中的吸附行为. 本文结合巨正则蒙特卡罗方法和分子动力学方法模拟 CH_4 在有机质干酪根孔隙中的吸附行为,研究干酪根对 CH_4 的吸附性能,阐明 CH_4 在干酪根中的吸附机理,计算 CH_4 在页岩储层有机质中不同埋深(压力)的吸附量.

1 模拟方法

1.1 模型

有机质干酪根为各向异性的无定型结构,主要含有碳、氢、氧元素,同时也含有少量的氮、硫元素,没有固定的化学式和分子结构. 本文选用I型成熟度较低有机质模拟干酪根^[26],其分子式为 $\text{C}_{252}\text{H}_{294}\text{O}_{24}\text{N}_6\text{S}_3$,如图1,其中,灰色为碳原子,白的代表氢原子,红色代表氧原子,蓝色代表氮原子,黄色代表硫原子,具体参数见表1. 选取10个分子构建密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、尺寸为 $3.983\text{nm}\times 3.983\text{nm}\times 3.983\text{nm}$ 的超晶包模型,所有模型使用Materials Studio软件的Amorphous Cell模块构建.

孔隙结构与拓扑形态对气体的吸附储存起着重要

表1 干酪根分子结构参数^[21]

Table 1 Structural parameters of the kerogen model units [21]

模型	H/C	O/C	N/C	S/C	芳香碳	吡咯(mol % of N)	吡啶(mol % of N)	芳香硫(% of organic S)
I型	1.53	0.052	0.028	0.012	29%	72	14	33

图1 (网络版彩图)干酪根分子模型(a)及超晶包(b)

Figure 1 (Color online) Molecular model unit of kerogen I (a) and supercell (b).

的作用^[27]. 借助于Materials Studio软件测量模型的有效孔隙体积, 表面积并计算孔隙度. 对于微观孔隙结构, 其孔隙体积及表面积的计算不同于宏观孔隙^[28,29], 需考虑吸附质分子直径大小, 即不同的吸附质分子直径大小对应着不同的有效(可接触)孔隙体积及表面积大小, 如图2, 其中灰色区域为骨架, 蓝色区域包围着的则表示有效孔隙体积. 文中CH₄的分子直径为0.38 nm, 对应CH₄的有效体积和表面积分别为0.115 cm³/g和6851 m²/g.

1.2 分子模拟方法

蒙特卡罗方法模拟计算采用Materials Studio软件包中Sorption模块. 在分子间的vdW(范德瓦尔斯)相互作用和静电相互作用分别采用Atom和Ewald求和方法, 模型体系采用周期性边界条件. 每个循环都包括4种可能尝试: (1) 插入一个分子到模拟盒子中; (2) 从模拟盒子中随机删除一个分子; (3) 完全重生一个分子; (4) 移动一个分子, 每种尝试的概率分别为0.4, 0.2, 0.2, 0.2. 每个数据点的前5×10⁶步为吸附平衡阶段, 后1×10⁷步作为平衡后吸附量数据统计样本, 力场选择COMPASS力场^[30], 非键截断半径设置为1.7 nm. 模拟中用逸度代替压力模拟CH₄的吸附, 逸度通过逸度系数计算, 逸度系数通过Peng-Robinson方程^[31]计算得到. 分子动力学方法模拟计算采用Focite模块, 力场与分子间作用力设置与蒙特卡罗方法一样. 采用正则系综(NVT), 用Andersen热浴控温, 进行1 ns的分子动力学运算, 步长为1 fs, 其中前5×10⁵步使体系达到平衡, 后

5×10⁵步统计要计算的热力学性质.

2 结果与讨论

借助于分子模拟方法研究不同压力, 不同温度下CH₄在干酪根孔隙中的吸附行为, 并研究干酪根中除碳氢元素外其他元素对CH₄吸附的影响.

2.1 吸附等温线

图3为在温度为298 K, 压力由0.01–30 MPa条件下CH₄在I型干酪根孔隙中的吸附等温线以及Langmuir拟合曲线. 可以看出, CH₄在I型干酪根中的等温吸附线呈I型Langmuir吸附, 结果符合Langmuir吸附^[32]特征, 采用Langmuir吸附公式^[33]拟合

$$A = \frac{A_L P}{P + P_L}, \quad (1)$$

式中, A 是吸附气含量, A_L 是Langmuir体积, 代表最大吸附量, P_L 是Langmuir压力, 其值是当吸附量达到最大吸附量一半所对应的压力, P 是当前所处的压力. 通过Langmuir公式拟合可以得到: $A_L=1.81$ mmol/g, $P_L=1.00$ MPa. 拟合程度为 $R^2>0.9934$. 结果表明CH₄在有机质干酪根孔隙中的吸附符合Langmuir吸附规律.

图4为在温度为298 K, 压力由0.01–30 MPa条件下CH₄在I型干酪根孔隙中吸附的等温吸附线, 黑色为绝对吸附等温线, 红线为超额吸附等温线. 由图4可以看

图2 (网络版彩图)模型的有效体积及表面积
Figure 2 (Color online) The accessible volume and surface area.

图3 (网络版彩图)甲烷的等温吸附线及Langmuir公式拟合
Figure 3 (Color online) Adsorption isotherm and Langmuir equation fitting of CH₄.

图4 (网络版彩图)甲烷在I型干酪根孔隙中的等温吸附线和超额等温吸附线

Figure 4 (Color online) Adsorption isotherm and excess Adsorption isotherm of CH_4 in kerogen.

出, 甲烷气体的绝对吸附量随着压力的变大而增大, 超额吸附量则随着压力的变大先迅速增大, 达到峰值后在缓慢变小. 由吸附等温线可以看出, 甲烷气体在I型干酪根中的最大超额吸附量约为 1.20 mmol/g , 对应的压力为 6 MPa .

2.2 温度的影响

页岩气藏随着地层深度的变化, 温度也会随之发生变化, 温度对页岩气的吸附有着重要的影响, 即不同深度的页岩气藏对应着不同的温度, 不同的地层温度对应着不同的吸附性质. 本文研究 $298, 340, 380 \text{ K}$ 这3种不同温度甲烷在成熟度较低的I型干酪根的吸附特性, 并同时定性定量评价温度的影响程度. 图5为甲烷在温度为 $298, 340, 380 \text{ K}$ 下的I型干酪根孔隙中的吸附等温线, 可以看出, 随着温度的升高会导致吸附量下降, 高温不利于甲烷在干酪根中的吸附, 因为温度的升高会增加甲烷分子的动能, 使其不易被干酪根捕获而吸附. 当压力为 6 MPa 时, 与温度为 298 K 时甲烷的吸附量相比, 当温度为 $340, 380 \text{ K}$ 时, 吸附量变为 81.63% 和 64.23% . 即对页岩气的加热也是一种有效的开采方式.

2.3 径向分布函数

为研究干酪根中不同原子对甲烷分子吸附的影响, 计算压力为 6 MPa , 温度为 298 K 条件下甲烷分子与干酪根及其各种元素(C, H, O, N和S)的径向分布函数,

图5 (网络版彩图)甲烷在温度为 $298, 340, 380 \text{ K}$ 下的等温吸附线

Figure 5 (Color online) Adsorption isotherms of CH_4 in kerogen at temperatures of $298, 340, 380 \text{ K}$.

如图6. 由图可以看出, 干酪根模型中不同的元素对相同的吸附质分子有着不同的作用. 干酪根中的S元素与甲烷形成的径向分布函数在 0.39 nm 处出现第一个峰值, 其值最大, 表明它们之间有着较强的相互作用, 且在 0.81 nm 处出现第二个峰值. O元素在 0.37 nm 处出现一个较为明显的峰值. 与S元素相似, N元素与甲烷也有两个峰值, 分别位于 $0.39, 0.81 \text{ nm}$ 处, 但其值不是很大.

图6 (网络版彩图)甲烷与干酪根中各种元素(C, H, O, N, S)的径向分布函数

Figure 6 (Color online) The radial distribution functions (RDFs) between CH_4 and atoms (C, O, H, S, N) in kerogen.

2.4 体积应变

干酪根的孔隙度、渗透率和形变对CH₄在其内部的流动有着重要的影响. 干酪根中含有大量的孔隙, 吸附CH₄会使其产生膨胀变形, 降低渗透率影响甲烷的流动, 反之, 甲烷的解吸也会使干酪根收缩, 增大渗透率, 有利于甲烷的运移, 因此有必要对干酪根由于吸附解吸而产生的形变进行研究. Brochard等人^[34,35]扩展Coussy^[36]的模型, 研究吸附解吸对多孔介质体积的影响

$$\varepsilon = -\frac{P}{K} + \frac{C_{\text{CH}_4}}{K} \int_{-\infty}^{\mu_{\text{CH}_4}} n_{\text{CH}_4} d\mu_{\text{CH}_4}, \quad (2)$$

其中, ε 为体积应变, P 为压力, K 为体积模量, C_{CH_4} 为CH₄气体的耦合常数, n_{CH_4} 为CH₄气体的绝对吸附量, μ_{CH_4} 为CH₄气体的化学势, 又因为

$$d\mu_i = RT d \ln f_i, \quad i = \text{CH}_4, \quad (3)$$

其中, f_i 为气体对应的逸度, 根据公式(2)和(3)可以得到

$$\varepsilon = -\frac{P}{K} + \frac{C_{\text{CH}_4}}{K} \int_0^{f_{\text{CH}_4}} \frac{n_{\text{CH}_4} RT}{f_{\text{CH}_4}} df_{\text{CH}_4}, \quad (4)$$

通过公式(4)和常数 $C_{\text{CH}_4} = 6.05$, $K = 2.65 \text{ GPa}$ ^[29]以及吸附量, 可计算出体积应变, 如图7. 由图可以看出, 体积应变随着压力的变大迅速变大, 达到最大值, 随着压力的继续增大, 体积应变会缓慢减小. 由此可以得出, 体积应变是由吸附引起的膨胀和压力作用的压缩共同引起, 在低压阶段吸附起主要作用, 而在高压阶段压缩发挥更明显的作用, 两种作用的平衡位置对应着体积应变的最大值, 最大值约为1.8%.

图7 甲烷吸附引起体积应变

Figure 7 Volumetric strain for CH₄ adsorption at 298 K.

3 结论

(1) CH₄气体吸附时吸附量随着压力的增大会增大. CH₄气体吸附符合Langmuir吸附规律, 可以使用Langmuir方程进行拟合;

(2) 温度对CH₄的吸附有着较大的影响, 高温不利于CH₄气体在干酪根中的吸附, 相同的平衡压力下, 温度越高, 吸附量越小; 由吸附等温线可以看出, CH₄在I型干酪根中的最大超额吸附量约为1.20 mmol/g, 对应的压力为6 MPa;

(3) 径向分布函数表明干酪根中不同的原子对CH₄的吸附起着不同的作用. 相比于其他原子, S原子(或含有硫原子的官能团)对CH₄吸附的作用最大, 并能呈现多层吸附的特点;

(4) 干酪根本体的体积变化是由吸附和外界压力共同作用的结果, 在低压阶段吸附是引起的体积应变起主要原因, 在高压阶段, 压力则对体积应变发挥明显作用.

参考文献

- Zhang J C, Wang Z Y, Nie H K, et al. Shale gas and its significance for exploration (in Chinese). *Geoscience*, 2008, 22: 640–646 [张金川, 汪宗余, 聂海宽, 等. 页岩气及其勘探研究意义. *现代地质*, 2008, 22: 640–646]
- Yao J, Sun H, Huang Z Q, et al. Key mechanical problems in the development of shale gas reservoirs (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2013, 43: 1527–1547 [姚军, 孙海, 黄朝琴, 等. 页岩气藏开发中的关键力学问题. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 43: 1527–1547]
- Sun H, Yao J, Sun Z X, et al. Recent development and prospect on numerical simulation of shale gas reservoirs (in Chinese). *Pet Geol Recov Effic*, 2012, 19: 46–49 [孙海, 姚军, 孙致学, 等. 页岩气数值模拟技术进展及展望. *油气地质与采收率*, 2012, 19: 46–49]

- 4 Curtis J B. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bull*, 2002, 86: 1921–1938
- 5 Ambrose R J, Hartman R C C, Akkutlu I Y. Multi-component sorbed-phase considerations for shale gas-in-place calculations. In: *Proceedings of Society of Petroleum Engineers*. Oklahoma City: SPE, 2011
- 6 Zhang X F, Lu X C, Zhang L Y, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2010, 25: 597–604 [张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义. *地球科学进展*, 2010, 25: 597–604]
- 7 Sui H G, Yao J. Molecular simulation of CH₄/CO₂ adsorption in clay minerals (in Chinese). *J Northeast Pet Univ*, 2016, 40: 90–98 [隋宏光, 姚军. 页岩黏土矿物CH₄/CO₂吸附规律的分子模拟. *东北石油大学学报*, 2016, 40: 90–98]
- 8 Sui H, Yao J, Zhang L. Molecular simulation of shale gas adsorption and diffusion in clay nanopores. *Computation*, 2015, 3: 687–700
- 9 Durand B. *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Paris: Editions Technip, 1980
- 10 Van Krevelen D W. *Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution*. Amsterdam: Elsevier Sci, 1993
- 11 Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer, 2013
- 12 Sui H, Yao J. Effect of surface chemistry for CH₄/CO₂ adsorption in kerogen: A molecular simulation study. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 31: 738–746
- 13 Sui H G, Yao J. The CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen: A molecular simulation (in Chinese). *Sci Technol Eng*, 2016, 16: 128–131 [隋宏光, 姚军. CO₂/CH₄在干酪根中竞争吸附的分子模拟. *科学技术与工程*, 2016, 16: 128–131]
- 14 Sui H G, Yao J. Molecular simulation of CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen (in Chinese). *J China Univ Pet*, 2016, 40: 147–154 [隋宏光, 姚军. CO₂/CH₄在干酪根中竞争吸附规律的分子模拟研究. *中国石油大学学报*, 2016, 40: 147–154]
- 15 Lu X, Jin D, Wei S, et al. Competitive adsorption of a binary CO₂–CH₄ mixture in nanoporous carbons: Effects of edge-functionalization. *Nanoscale*, 2015, 7: 1002–1012
- 16 Majewska Z, Ceglarska-Stefańska G, Majewski S, et al. Binary gas sorption/desorption experiments on a bituminous coal: Simultaneous measurements on sorption kinetics, volumetric strain and acoustic emission. *Int J CoalGeol*, 2009, 77: 90–102
- 17 Billemont P, Coasne B, De Weireld G. An experimental and molecular simulation study of the adsorption of carbon dioxide and methane in nanoporous carbons in the presence of water. *Langmuir*, 2011, 27: 1015–1024
- 18 Kurniawan Y, Bhatia S K, Rudolph V. Simulation of binary mixture adsorption of methane and CO₂ at supercritical conditions in carbons. *AIChE J*, 2006, 52: 957–967
- 19 Yao J, Zhao J L, Zhang M, et al. Shale gas flow simulation based on lattice Boltzmann method (in Chinese). *Acta Petrolei Sin*, 2015, 36: 1280–1289 [姚军, 赵建林, 张敏, 等. 基于格子Boltzmann方法的页岩气微观流动模拟. *石油学报*, 2015, 36: 1280–1289]
- 20 Zhang M, Yao J, Sun H, et al. Triple-continuum modeling of shale gas reservoirs considering the effect of kerogen. *J Nat Gas Sci Eng*, 2015, 24: 252–263
- 21 Lin K, Yuan Q, Zhao Y P, et al. Which is the most efficient candidate for the recovery of confined methane: Water, carbon dioxide or nitrogen? *Extreme Mech Lett*, 2016, 9: 127–138
- 22 Yuan Q, Zhu X, Lin K, et al. Molecular dynamics simulations of the enhanced recovery of confined methane with carbon dioxide. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 31887–31893
- 23 Zhu X, Zhao Y P. Atomic mechanisms and equation of state of methane adsorption in carbon nanopores. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 17737–17744
- 24 Chen J, Wang F C, Liu H, et al. Molecular mechanism of adsorption/desorption hysteresis: Dynamics of shale gas in nanopores. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 014611
- 25 Wu H A, Chen J, Liu H. Molecular dynamics simulations about adsorption and displacement of methane in carbon nanochannels. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 13652–13657
- 26 Ungerer P, Colléll J, Yiannourakou M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity. *Energ Fuels*, 2015, 29: 91–105
- 27 Konstas K, Osl T, Yang Y, et al. Methane storage in metal organic frameworks. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16698–16708
- 28 Sarkisov L, Harrison A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Mol Simul*, 2011, 37: 1248–1257
- 29 Düren T, Millange F, Férey G, et al. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 15350–15356
- 30 Sun H. Compass: An *ab initio* force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7338–7364
- 31 Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw Hill Book Co, 1987
- 32 Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc*, 1940, 62: 1723–1732
- 33 Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc*, 1918, 40: 1361–1403

- 34 Brochard L, Vandamme M, Pellenq R J M. Poromechanics of microporous media. *J Mech Phys Solids*, 2012, 60: 606–622
- 35 Brochard L, Vandamme M, Pellenq R J M, et al. Adsorption-induced deformation of microporous materials: Coal swelling induced by CO₂–CH₄ competitive adsorption. *Langmuir*, 2012, 28: 2659–2670
- 36 Coussy O. Poromechanics. New York: John Wiley and Sons, 2004

Molecular simulation of shale gas adsorption in organic matter

ZHANG FengYun¹, SUI HongGuang^{1*}, YAO Jun², SUN Hai² & ZHANG Lei²

¹ College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

² School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

The CH₄ adsorption behavior in organic matter in shale has important significance. We choose organic matter as the research object and construct type I kerogen molecular model to study the adsorption behavior of CH₄ using the Monte Carlo and Molecular Dynamic methods. The results show: (1) the adsorption amount of CH₄ increases with pressure increases. The adsorption of CH₄ is accorded with the law of Langmuir adsorption and is fit by Langmuir equation; (2) temperature has a greater impact on the adsorption of methane, high temperature is not conducive to the adsorption of CH₄, at the same equilibrium pressure, the higher the temperature, the smaller the amount of adsorption; (3) radial distribution function indicate there is a strong interaction between kerogen and CH₄, different atomic plays a different role for adsorption in kerogen; (4) at low pressures, the adsorption is the main reasons for volumetric strain, and at high pressures, the pressure play a significant role in volumetric strain.

CH₄, kerogen, adsorption, molecular simulation

PACS: 31.15.at, 47.56.+r, 51.10.+y

doi: [10.1360/SSPMA2016-00542](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00542)