

ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

УДК 548.562

Г.Э. Норман, В.В. Писарев, В.В. Стегайлов

Атомистическое моделирование пластовых систем месторождений углеводородов

Современные вычислительные методы позволяют выполнять расчеты фазовых диаграмм и фазовых проницаемостей среды *ab initio* (лат. с начала), т.е. без непосредственного привлечения экспериментальных данных. Среди таких методов следует в первую очередь отметить методы атомистического моделирования – молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), когда свойства и поведение системы выводятся напрямую из формы межатомного взаимодействия.

Метод МК предназначен для определения равновесных термодинамических свойств веществ. Он заключается в усреднении параметров по последовательности случайно генерируемых пробных сдвигов атомов в моделируемой системе и позволяет рассчитывать уравнения состояния и фазовые диаграммы.

Метод МД подразумевает численное интегрирование уравнений движения для системы атомов [1] и в силу этого может применяться как универсальный метод исследования вещества. Единственным недостатком является ограничение размера моделируемой системы мощностью используемого компьютера. Современные многопроцессорные системы позволяют моделировать системы размером до 10^9 частиц, что соответствует характерному объему в несколько мкм³. Главное преимущество метода МД – возможность расчета не только термодинамических характеристик, но и кинетических свойств вещества, таких как коэффициенты переноса, а также динамики равновесных и неравновесных процессов, например нуклеационных [2–4]. Особенно полезен метод МД для изучения свойств вещества и процессов в нанометровых масштабах, поскольку экспериментальные исследования в этой области затруднены.

В классических методах МД и МК межатомное взаимодействие задается в виде парного или многочастичного потенциала, форма которого считается заранее известной. В последнее десятилетие с ростом вычислительной мощности компьютеров получили распространение также квантовые методы, когда расчет межатомного потенциала производится в ходе симуляции квантовомеханическими методами. В данной статье ограничимся классическими методами, поскольку квантовомеханические расчеты не подходят для описания плотных газов из-за недостаточно разработанных методов учета дисперсионных взаимодействий.

Ключевым фактором обеспечения достоверности результатов атомистического моделирования является выбор потенциала взаимодействия в модельной системе. Моделирование органических соединений чаще всего производится в рамках концепции «силового поля» (англ. forcefield), когда суммарная энергия $E_{\text{мол}}$ взаимодействия молекул вещества представляется в виде суммы вкладов ненаправленного парного взаимодействия $E_{\text{парн}}$, энергии напряжения связей $E_{\text{св}}$ и углов $E_{\text{угл}}$ в молекулах и энергии вращения по двугранным углам $E_{\text{двугр}}$:

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{парн}} + E_{\text{св}} + E_{\text{угл}} + E_{\text{двугр}}$$

Ключевые слова:

фазовая диаграмма, атомистическое моделирование, конденсация, коэффициенты переноса, фазовая проницаемость.

Keywords:

phase diagram, atomistic modelling, condensation, transport coefficients, phase permeability.

Различные параметризации этих взаимодействий позволяют моделировать вещества от простейших углеводородов до белков и ДНК.

Для углеводородов разработан ряд различных наборов параметров силового поля, из них наиболее широко применяются наборы OPLS (*англ.* Optimized Potentials for Liquid Simulations – оптимизированный потенциал для симуляции жидкостей) [5] и TraPPE (*англ.* Transferrable Potential for Phase Equilibria – переносимый потенциал для фазовых равновесий) [6, 7]. Параметризация межатомных потенциалов OPLS позволяет точнее воспроизвести теплофизические свойства жидкой фазы, а параметризация TraPPE предназначена для точного предсказания фазовых диаграмм. Эти параметризации позволяют прецизионно описывать наблюдаемые фазовые диаграммы чистых углеводородов (рис. 1) и их смесей (рис. 2).

Особый интерес представляет расчет методом МК свойств жидкостей, взаимодействующих с поверхностью, например, в порах. Потенциал TraPPE позволяет воспроизвести экспериментальные теплоты адсорбции углеводородов на силикатных материалах [8], поэтому представляется целесообразным его использование для расчета фазовых диаграмм газов в порах горных пород. В силу необходимости моделирования системы на атомарном уровне метод ограничен размерами систем до

нескольких десятков нанометров, чего, однако, обычно оказывается достаточно для расчета фазовых диаграмм и равновесных плотностей веществ.

Метод МД в силу универсальности подхода (прямое интегрирование уравнений движения) позволяет вычислить не только фазовые диаграммы материала с заданным потенциалом взаимодействия, но и фазовые проницаемости различных сред.

Возможны два подхода к расчету фазовой проницаемости пор методами атомистического моделирования. Первый подход состоит в создании начального состояния, соответствующего двум резервуарам, соединенным порой (наноканалом) и заполненным исследуемым веществом. Затем приложением внешнего давления (например, движением стенки одного из резервуаров) создается течение жидкости или газа через пору. Проницаемость поры в этом случае можно вычислить, рассчитав связь между внешним давлением и скоростью течения через пору. Достоинством этого подхода является наглядность и простота интерпретации получаемого результата. К недостаткам можно отнести то, что подход применим для изучения течения со скоростями от ~ 10 м/с и выше. Второй подход состоит в исследовании коэффициентов переноса в жидкости, находящейся в поровом пространстве, и последующего вычисления

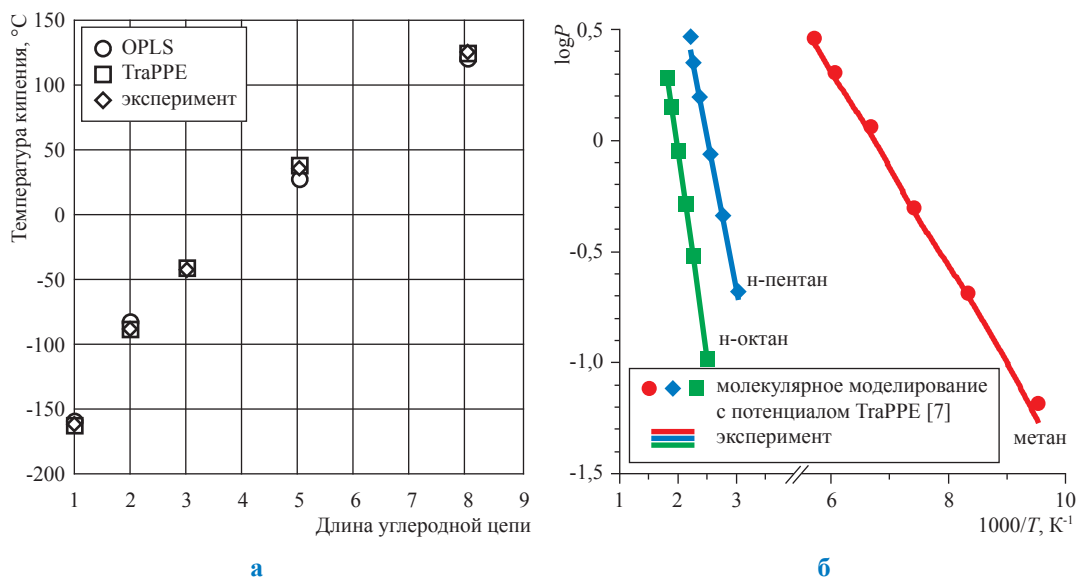


Рис. 1. Воспроизведение теплофизических свойств чистых углеводородов в молекулярном моделировании: а – температуры кипения n-алканов при атмосферном давлении; б – кривые испарения n-алканов
(T – термодинамическая температура, P – давление, МПа)

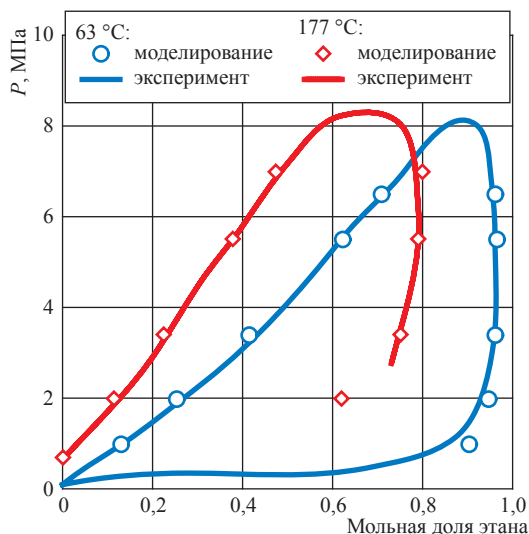


Рис. 2. Фазовые диаграммы смеси этан-н-гептана при температурах 63 и 177 °С: сопоставление результатов атомистического моделирования с потенциалом TraPPE [7] и эксперимента

фазовой проницаемости косвенным методом. Достоинство данного подхода – в возможности вычислить фазовые проницаемости в пределе малых градиентов давления и скоростей, что ближе соответствует условиям течения в пластах. Недостаток заключается в необходимости сложной обработки непосредственных результатов моделирования для получения величины фазовой проницаемости.

Последние исследования показывают применимость метода МД для изучения течений в наноразмерных каналах. Так, в работе [9] исследуется течение двухфазной смеси

гексана-воды через поры в каолините и влияние, оказываемое на проницаемость пор введением в поток наночастиц. Результаты молекулярного моделирования позволяют вычислить проницаемость поры в зависимости от ее размера, а также показывают возможность повышения проницаемости пор при введении силикатных наночастиц в небольшой концентрации. Установлена также возможность определять методом МД отличия в проницаемости пор в зависимости от их строения, структуры и вещества стенок [10]. Существует ряд моделей для описания межмолекулярных взаимодействий углеводородов с карбонатными и силикатными материалами [8, 11, 12], которые позволяют точно описать характеристики адсорбции. Такие модели можно использовать для предсказательного моделирования течений в порах пластов.

Дополнительным преимуществом метода МД является то, что он позволяет изучать конденсацию в поровом пространстве в неравновесных условиях. Неравновесность возникает по двум причинам: 1) изменения фазовой диаграммы углеводородной смеси при попадании в микропоры из-за капиллярных эффектов и 2) перехода в метастабильную фазу при быстром течении (например, вблизи забоя скважины). В работах [13–16] продемонстрирован метод исследования проницаемости пор для газов на примере моделей этана, азота и углекислого газа в порах силикатной мембраны. При некоторых начальных условиях при переходе газа в пору наблюдалась его конденсация и, как следствие, снижение проницаемости поры, уровень которой моделировался на

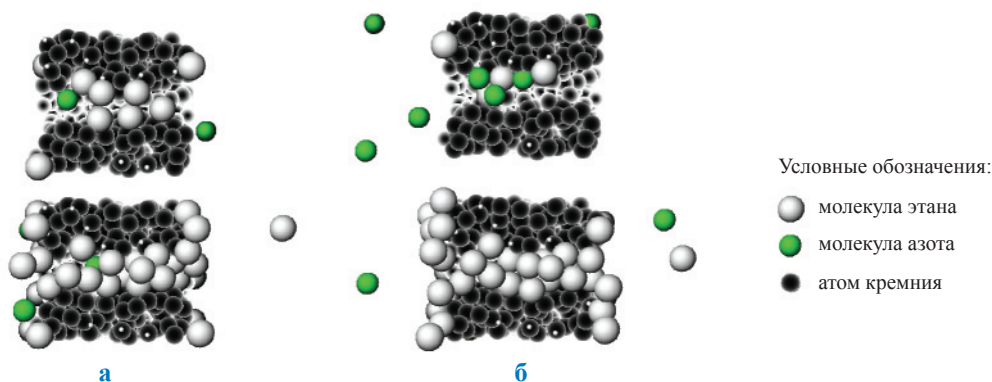


Рис. 3. Течение смеси этана-азота через пору в мембране из аморфного оксида кремния [16] (диаметр поры 0,8 нм, длина 2,85 нм, перепад давления 0,1 МПа): а – течение эквимольной смеси при 77 °С (сверху) и –13 °С (снизу); б – течение при –13 °С смесей этана-азота с мольными долями этана 5 % (сверху) и 90 % (снизу)

компьютере. Применительно к модели смеси этана-азота МД-моделирование показало образование пробки вследствие конденсации этана при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ при мольных долях этана в смеси более 15 % (рис. 3), что приводит к резкому снижению проницаемости поры для летучей компоненты (азота) (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что наличие микропор в породах газоносных пластов должно существенно влиять на фазовую диаграмму газовых смесей и проницаемость. Количественно рассчитать это влияние можно в рамках современных подходов атомистического моделирования. В работе [17] исследован процесс динамической конденсации модельного газа из метастабильной фазы на стенках пор. Показана разница в скорости конденсации газа в зависимости от смачиваемости поверхности.

Молекулярное моделирование целесообразно применять на масштабах отдельных пор для расчетов фазового равновесия и проницаемостей. Однако результаты МД-моделирования для отдельных пор возможно обобщить и применительно к модели пласта, если знать распределение пор в нем по размерам. В этом случае проницаемости компонентов газовых смесей могут быть усреднены и рассчитана проницаемость пласта. На масштабах пласта целесообразно применять гидродинамические модели, пользуясь в них уравнениями состояния и функциями фазовой проницаемости, рассчитанными в рамках молекулярного моделирования.

Гидродинамические модели фильтрации газоконденсата в пласте в одномерном приближении предложены в работах [18, 19]. На примере смеси метана-бутана показывается, что газоконденсатная залежь обладает свойствами колебательной системы. Применение молекулярного моделирования для расчетов фазовых диаграмм и проницаемостей пластов позво-

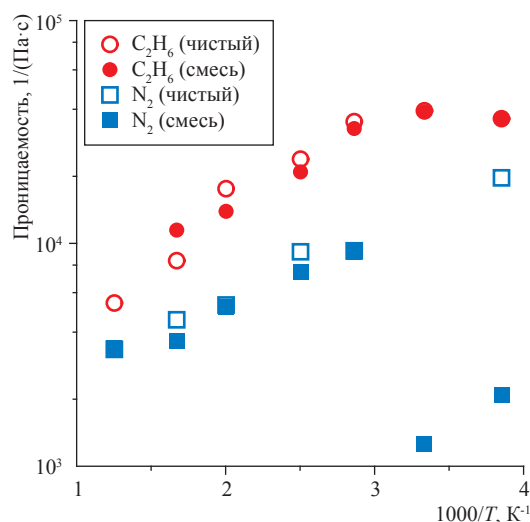


Рис. 4. Проницаемости поры в силикатной мембране для этана и азота без примесей и в составе эквимольярной смеси (результаты МД-моделирования [16])

ляет уточнить механизмы и параметры фильтрации углеводородных смесей для разработки гидродинамических моделей фильтрации газоконденсата в пластах на реальных месторождениях.

Работа проведена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 13-01-12070 оф-м, 14-08-31587_мол_a)

Авторы выражают благодарность В.М. Зайченко, обратившему внимание авторов на связь их исследований по нуклеации с моделированием свойств пластовых систем углеводородов, а также В.В. Качалову и В.М. Торчинскому за проявленный интерес к работе и ценные обсуждения.

Список литературы

1. Норман Г.Э. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики / Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов // Математическое моделирование. – 2012. – Т. 24. – № 6. – С. 3–44.
2. Писарев В.В. Неклассическая кинетика зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава / В.В. Писарев // ЖФХ. – 2014. – Т. 88. – № 7–8. – С. 1201–1206.
3. Норман Г.Э. Молекулярно-динамический анализ кристаллизации переохлажденного расплава алюминия / Г.Э. Норман, В.В. Писарев // ЖФХ. – 2012. – Т. 86. – № 9. – С. 1578–1583.
4. Норман Г.Э. Гомогенная нуклеация в перегретом кристалле. Молекулярно-динамический расчет / Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов // ДАН. – 2002. – Т. 386. – № 3. – С. 328–332.

5. Jorgensen W.L. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids / W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – № 45. – P. 11225–11236.
6. Martin M.G. Transferable potentials for phase equilibria. 1: United-atom description of n-alkanes / M.G. Martin, J.I. Siepmann // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 2569–2577.
7. Chen B. Transferable potentials for phase equilibria. 3: Explicit-hydrogen description of normal alkanes / B. Chen, J.I. Siepmann // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 5370–5379.
8. Bai P. TraPPE-zeo: Transferable potentials for phase equilibria force field for all-silica zeolites / P. Bai, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 24375–24387.
9. Wu J. Effect of nanoparticles on oil-water flow in a confined nanochannel: a molecular dynamics study / J. Wu, J. He, O. Torsæter, Z. Zhang // *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference proc.* – 2012. – P. 156995.
10. Nagayama G. Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation / G. Nagayama, P. Cheng // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2004. – V. 47. – P. 501–513.
11. Cygan R.T. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field / R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 1255–1266.
12. Jackson R.A. A transferable interatomic potential for Calcium Carbonate / R.A. Jackson, G.D. Price // *Molecular Simulation.* – 1992. – V. 9. – P. 175–177.
13. Yoshioka T. A molecular dynamics simulation of pressure-driven gas permeation in a micropore potential field on silica membranes / T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru // *Journal of Membrane Science.* – 2007. – V. 293. – P. 81–93.
14. Yoshioka T. Molecular dynamics studies on gas permeation properties through microporous silica membranes / T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru // *Separation and Purification Technology.* – 2001. – V. 25. – P. 441–449.
15. Yoshioka T. Condensable vapor permeation through microporous silica membranes studied with molecular dynamics simulation / T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru // *Separation and Purification Technology.* – 2003. – V. 32. – P. 231–237.
16. Yoshioka T. Transport properties of condensable and non-condensable gas mixtures through microporous silica membranes studied with molecular dynamics simulation / T. Yoshioka, J. Tanaka, T. Tsuru et al. // *Program and abstracts of Chemical Engineering congress of Asian Pacific Confederation.* – 2004. – P. 741.
17. Yasuoka K. Molecular dynamics simulation of supersaturated vapor nucleation in slit pore / K. Yasuoka, G.T. Gao, X.C. Zeng // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 4279.
18. Качалов В.В. Газоконденсатная залежь как колебательная система осцилляторного типа / В.В. Качалов, И.Л. Майков, Д.А. Молчанов и др. // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов.* – 2014. – № 2. – С. 106–112.
19. Зайченко В.М. Особенности фильтрации углеводородных смесей в пористых средах / В.М. Зайченко, И.Л. Майков, В.М. Торчинский // *ТВТ.* – 2013. – Т. 51. – № 6. – С. 855–863.