

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：B16090183



中國石油大學

博士学位论文

China University of Petroleum Doctoral Dissertation

致密储层中 CO₂ 驱油微观机制的分子模拟研究 Molecular Insight into Displacement Mechanisms of CO₂ Flooding in Tight Oil Reservoirs

学科专业： 材料科学与工程

研究方向： 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名： 房体明

指导教师： 张 军 教授

二〇二〇年五月

**Molecular Insight into Displacement Mechanisms of CO₂ Flooding
in Tight Oil Reservoirs**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Candidate: Fang Timing

Supervisor: Prof. Zhang Jun

School of Materials Science and Engineering
China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘 要

应用CO₂提高致密油采收率具有巨大的发展潜力，目前已经成为致密油藏开发领域的研究热点，有望成为缓解我国能源问题的重要途径之一。然而，CO₂的物理性质对储层的非均质性十分敏感，裂缝或高渗透区域的存在易使CO₂/原油混相带退化，造成开发过程中的难混相或局部混相的现象，极大限制了致密油采收率的提高。明确致密油气极端环境中的混相特点，探究CO₂微观驱油机制，对充分了解CO₂驱油稳定性的基本规律具有重要意义。致密储层中的油气富集空间多以微纳米孔基质为主，目前受限于实验制备技术，无法对岩石微纳孔隙中油气的流动进行实时监控，同时对油气及岩石间的分子间作用也无法精确表征，导致注气提高采收率的微观机制尚不清楚。近年来，分子模拟方法在探究纳米尺度下分子间相互作用方面展现出巨大的技术优势。因此，本论文采用分子动力学模拟方法，研究了体相及纳米孔隙中CO₂/原油的混相机理，以及纳米孔隙中CO₂驱替原油的作用规律；另外，根据现场应用时CO₂的注采工艺特点，分别开展了CO₂加压驱替以及降压抽提原油时的混相行为研究；最后，根据气驱的基本特点，提出并分析了CO₂/N₂段塞驱提高致密油采收率的方法与微观机理，本论文的研究具体成果如下：

(1) 明确了体相及纳米孔隙中CO₂/原油的混相机理。通过结合Gibbs分界面与界面衰减法确定了体相中油气的最小混相压力值将该方法引入到分子模拟研究中，并采用分子模拟方法计算了纳米孔隙中的混相压力；研究表明，在CO₂分子扩散与包覆原油行为的作用下，油气两相的作用面积增强，导致油气两相在纳米孔隙中更容易达到混相状态，从而使纳米孔隙中的混相压力明显小于体相值。因此，相对常规油藏，CO₂驱替对以纳米孔隙为主的致密油藏更适用。

(2) 明确了纳米孔隙中CO₂驱替原油的微观机理。选取典型的石英、方解石和高岭石代表储层矿物，并选取更加贴近原油的多组分代表原油，开展了纳米孔隙中CO₂驱替原油的机理研究。首先在油气溶胀过程中，不同储层类型表面的溶胀有所差别，石英孔壁处剥离与溶解共存，方解石孔壁处剥离为主溶解为辅，高岭石表面溶解为主剥离为辅；在加压驱动过程中，不同类型矿物表现也有所不同，石英和方解石孔中原油是整体推进的，高岭石孔则是前期整体推进和后期气体突破。此外，在静态溶胀体系中，多组分油相中更容易实现油气界面间的混相，在动态驱替体系中，CO₂更容易驱替单组分原油。

(3) 研究了CO₂加压驱替原油的混相微观机理。通过分析裂缝-基质体系中，不同

注入压力下的油气动态混相过程，明确了注入压力的增加可降低 CO_2 与原油的混相能力。研究表明， CO_2 在流动状态下，其表面吸附能力下降会引起 CO_2 在基质孔入口处的堆积，从而抑制了基质孔内原油的抽提。此外，在加压驱替的过程中，添加助溶剂增强 CO_2 溶解原油的能力，提高了纳米孔隙中油气混相带的稳定性，进而有利于原油驱替。

(4) 研究了 CO_2 降压抽提原油的混相微观机理。通过考察 CO_2 在不同的降压速率下的原油抽提行为，得到不同油气相互作用能的衰减时间，发现较长的衰减时间可以更好地稳定油气混相带并延长抽提时间，从而增强抽提效果；此外，考察了温度对降压抽提效果的影响，研究发现，降压过程中随着温度的升高，基质中的烷烃分子更容易向裂缝中运移；最后，研究了从基质中降压抽提的原油数量与温度之间的 Arrhenius 关系，并给出了纳米尺度下原油抽提的定量预测方法。

(5) 分析了注入方式对油气驱替行为的影响。 CO_2 和 N_2 是目前注气驱油常用的两种注气类型，通过对比 CO_2 驱、 N_2 驱、 CO_2/N_2 混合驱和 CO_2/N_2 段塞驱的驱替效果，可以发现段塞驱效果明显优于其它注气方式， CO_2/N_2 段塞驱综合利用了 CO_2 溶胀剥离原油与 N_2 排驱能力。进一步研究表明， CO_2/N_2 段塞驱时将 CO_2 作为前置气体时驱替效果更佳，分析发现， CO_2 作为前置气体时可延迟气体突破油相的时间，降低了气窜的可能性，增加了分子间的相互作用时间，有利于提高原油的采收率。

关键词：分子动力学，致密油， CO_2 ，混相，驱替

Molecular Insight into Displacement Mechanisms of CO₂ Flooding in Tight Oil Reservoirs

Fang Timing (Material Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

The technology of CO₂ flooding is effective in enhancing tight oil recovery by improving the permeability of reservoirs, which has attracted a great deal of attention for research from the field of tight oil and gas reservoir development. Nevertheless, it is possible for reservoir heterogeneity and sensitive CO₂ properties to cause fluid immiscibility or local miscibility, which could result in the low efficiency of CO₂ in enhancing oil recovery, thus restricting the application and development of CO₂ flooding. By analyzing the characteristics of phase interaction in tight oil reservoirs, the displacement mechanism can be understood to facilitate the efficient development of CO₂ flooding. However, due to the current experimental preparation technology, the existing systems used to explore the microscopic interaction mechanism and the miscible behavior of oil and gas molecules are relatively large, and the matrix containing residual oil in tight oil reservoirs is mostly micro/nanopores, which causes most of the research results to be unaffected by the confined space. In addition, as it is impractical to observe and analyze the migration behavior of the molecules in nanopores directly, it is difficult to rationally regulate the displacement process according to the results. The molecular simulation method has advantages in exploring intermolecular interactions at the nanoscale.

Therefore, the molecular dynamics simulation methods are applied in this thesis to study the miscible and displacement mechanism of the CO₂/oil in bulk phase and nanoslits. In addition, according to the characteristics of injection and production during the application of CO₂, the miscible behavior of CO₂ under high pressure flooding and depressurized extraction of crude oil was carried out. Finally, based on the basic characteristics of gas flooding, CO₂/N₂ plug flooding method was proposed and micro-mechanisms was analyzed to improve tight oil recovery. The main contents of research conducted in this thesis are summarized as follows.

(1) The miscible mechanism of CO₂/oil phase in bulk and nanoslits was revealed. In this

study, the minimum miscibility pressure (MMP) of the oil/gas in bulk phase is determined by combining the Gibbs divided interface and the diminishing interface method, which makes the method feasible in molecular simulation research. The research extends the method to determination in nanoslits. MMP value in nanoslits is significantly smaller compared to the bulk phase value, and the oil and gas phases are more likely to reach the miscible state within a confined space. By studying the changes in energy barriers and molecular competitive adsorption behavior, it is discovered that the improved possibility of intermolecular interactions is a significant influencing factor for the miscible results.

(2) It is clarified that how quartz, calcite, kaolinite and complex crude oil components affect the miscible and displacement behavior in nanoslits. As revealed by the study, oil and gas exhibit three patterns of interaction in equilibrium, including coexistence of detachment and dissolution (quartz), detachment with partial dissolution (calcite) and dissolution with partial dissolution (kaolinite). In the displacement process, there are two ways of migration, which are overall migration (quartz and calcite) and gas breakthrough (kaolinite). Different displacement behaviors result from the stability of different displacement front. The excessively high CO₂ concentration at the center of the nanoslits has an adverse effect on the stability of the displacement front. In addition, compared to the single-component system, it is more likely for oil molecules to transfer mass in two directions between oil and gas interfaces in the multi-component swelling system. In the dynamic displacement system, the oil phase exhibits such characteristics as poor fluidity and high viscosity, which hinders the detachment and migration of the multi-component oil phase.

(3) The miscible micromechanism of CO₂ pressurized displacement of crude oil was studied. By analyzing the dynamic miscibility process of oil and gas under different injection pressures, it is clear that the miscibility of CO₂ and crude oil decreases with the increase of injection pressure. The entrance effect caused by the deterioration in CO₂ adsorption capacity and the disruption of oil dissolution gradient to inhibit continuous extraction of the oil phase play a crucial role in the simulation results. In addition, the additives with different properties can contribute to a more stable dissolution gradient. Enhancing the ability of CO₂ to dissolve crude oil is the key to improving crude oil recovery in nanopores.

(4) The miscible micro-mechanism of crude oil extraction by CO₂ depressurization was

studied. By analyzing the effect of CO₂ on oil phase extraction behavior at different depressurization rates, it was revealed that the attenuation of the interaction energy during the depressurization process can promote the extraction results, and the stable miscible region can extend the duration of alkane extraction. In addition, the dispersion of alkane molecules is enhanced during the depressurization process, and the effect of temperature on the extraction results is more significant. Finally, the study clarifies the Arrhenius relationship between the number of alkane extracted and the temperature before and after depressurization. A prediction method for the extraction amount of alkanes at microscale was proposed.

(5) The influence mechanism of CO₂ injection method on oil-gas displacement behavior was analyzed. The swelling effect of CO₂ and the driving effect of N₂ tend to play different roles in the process of crude oil extraction. Therefore, CO₂ and N₂ are combined for the purpose of coordinated flooding, it is found out that the displacement efficiency of slug flooding is not only superior to CO₂ and N₂, but also to mixed gas flooding, especially when CO₂ is taken as the front gas. The change in viscosity and fluidity of the oil phase leads to a time delay for the gas to break through the oil phase, while extending the time required for intermolecular interaction to occur.

Key words: Molecular Dynamics, Carbon Dioxide, Tight Oil Reservoir, Miscibility, Displacement

论文创新点摘要

本课题创新性地引入分子动力学模拟方法，突破传统实验研究的局限性，可实现致密储层中 CO₂ 驱油的微观机制研究，揭示 CO₂/原油/岩石间的微观相互作用，为 CO₂ 开发致密油藏的相关研究提供新的思路和方法。

1. 研究了体相及纳米孔隙中 CO₂/原油的混相特征，建立了纳米孔隙中油气混相压力的计算方法。目前对于油气混相行为的判断主要是基于界面张力的变化，而在纳米孔隙中，利用实验和模拟计算方法直接确定界面张力的难度较大且精度较低。本论文通过研究原油混相结果随压强的变化规律发现，界面张力与界面厚度的数值具有一致的变化规律，通过将界面衰减法引入到分子动力学模拟中，建立了纳米孔隙中油气混相压力的计算方法；进一步地，根据赋存原油孔道中 CO₂ 与原油的作用能力，给出了油气混相发生的孔径下限。（见第二章）

2. 揭示了纳米孔隙注气驱油中驱替前缘的稳定性是高效驱油的关键，阐明了驱替前缘稳定性的影响机制。注气驱油中稳定的驱替前缘不仅可以延缓气窜的发生，而且可以增加油气的作用时间，有利于油气混相，从而实现高效驱油。本论文研究发现，纳米孔隙中显著的界面效应和油气作用对驱替前缘的稳定性具有重要影响，CO₂ 与原油的充分溶胀有利于提高驱替前缘的稳定性；原油在孔壁处的吸附导致气体过早突破，降低了驱替前缘的稳定；进一步阐明了石英、方解石与高岭石三类典型矿物对驱替前缘稳定性的影响机制。（见第三、六章）

3. 揭示了非均质纳米孔道中加压驱替与降压抽提不同的 CO₂ 驱油机制，建立了纳米孔隙中原油抽提的定量计算方法。研究发现在加压驱替过程时，CO₂ 在基质孔壁的吸附能力下降使 CO₂ 在基质入口处堆积，抑制了基质内原油的持续抽提，导致采收率下降；在降压抽提时，合理的降压速度可以增加对基质内原油的抽提能力，获得较高的采收率。进一步地，阐明了降压前后抽提的原油量与温度间的 Arrhenius 关系，结合活化能变化规律建立了纳米尺度下原油抽提的定量计算方法。（见第四、五章）

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 CO ₂ 开发致密油研究现状.....	2
1.2.1 致密油特征及开发研究现状.....	2
1.2.2 超临界 CO ₂ 提高致密油采收率的技术特征.....	5
1.3 致密储层中 CO ₂ 混相驱稳定性研究现状.....	6
1.3.1 混相驱与驱替前缘.....	6
1.3.2 CO ₂ 与原油的作用机制研究.....	9
1.4 分子模拟方法在 CO ₂ 研究中的应用.....	13
1.4.1 分子模拟简介.....	13
1.4.2 CO ₂ 提高原油采收率的分子模拟研究.....	15
1.5 本论文的研究意义、研究思路及研究内容.....	20
第二章 体相及纳米孔隙中 CO ₂ /原油混相机理研究.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 模型建立与计算方法.....	23
2.2.1 分子结构模型的建立.....	23
2.2.2 纳米孔隙压力分布的计算与验证.....	24
2.2.3 分子模拟参数设置.....	26
2.2.4 界面参数计算与拟合方法.....	27
2.3 结果与分析.....	29
2.3.1 体相油气混相行为.....	29
2.3.2 纳米孔隙内油气混相行为.....	30
2.3.3 孔隙尺寸对油气混相状态的影响.....	35
2.4 本章小结.....	36
第三章 纳米孔隙中 CO ₂ 驱替原油行为机理研究.....	37
3.1 引言.....	37
3.2 模型建立与计算方法.....	37

3.2.1	矿物成分及其势能参数的选取	37
3.2.2	原油成分及比例分布	38
3.3	纳米孔隙内 CO ₂ 与单组份油相的作用机制	40
3.3.1	静态溶胀行为	40
3.3.2	动态驱替行为	43
3.4	纳米孔隙内 CO ₂ 与多组份油相的作用机制	46
3.4.1	静态溶胀行为	46
3.4.2	动态驱替行为	47
3.5	本章小结	49
第四章	CO₂ 加压驱替原油的油气混相行为研究	50
4.1	引言	50
4.2	模型建立与计算方法	50
4.2.1	分子结构模型的建立	50
4.2.2	注入压力与分子受力计算	51
4.3	注入压力对 CO ₂ 抽提残余油行为的影响	53
4.3.1	分子入口效应	53
4.3.2	溶解梯度对混相带的影响	54
4.3.3	混相带稳定性分析	55
4.4	表面粗糙度对 CO ₂ 抽提残余油行为的影响	57
4.5	本章小结	59
第五章	CO₂ 降压抽提原油的油气混相行为研究	60
5.1	引言	60
5.2	模型建立与计算方法	60
5.3	降压速度对抽提行为的影响	61
5.3.1	降压对相互作用能衰减的影响	61
5.3.2	混相带稳定性分析	63
5.4	降压抽提行为的微观机理	64
5.4.1	降压抽提的基本特点	64
5.4.2	降压抽提的评估计算	66

5.5 本章小结.....	68
第六章 CO₂ 驱油中 N₂ 的辅助作用机制	69
6.1 引言.....	69
6.2 模型建立与计算方法.....	69
6.2.1 模型建立.....	69
6.2.2 模拟方法.....	70
6.3 CO ₂ 及 N ₂ 的微观驱替机理	70
6.3.1 驱替结果.....	70
6.3.2 驱替机理.....	71
6.4 CO ₂ 及 N ₂ 的段塞驱替机理	73
6.4.1 驱替结果.....	73
6.4.2 驱替机理.....	74
6.5 本章小结.....	77
结论与展望.....	78
参考文献.....	81
攻读博士学位期间取得的研究成果.....	98
致谢.....	101
作者简介.....	102

第一章 绪论

1.1 引言

随着我国经济的快速发展，人们的生产生活对于能源的需求日益增长，石油的供需矛盾凸显，作为非常规油气资源的重要组成部分，致密油已成为继页岩气资源之后全球勘探开发的新热点，成为非常规油气革命的新生力量。我国致密油地质资源量丰富且开发潜力巨大，已逐步成为我国战略性接替能源。然而，我国致密油主要以陆相沉积为主，地质特征存在较大差异，并具有储集层类型多、物性差，非均质性强和低渗特征明显等特点，这些往往在常规油藏中忽略不计的影响因素，却能够在致密油藏中对流体产生巨大的影响，致使应用常规驱替方法采收致密油藏的效果并不理想，开发效益也随之受损。因此，发展适用于致密油藏特点以提高原油采收率（Enhanced Oil Recovery, EOR）技术是至关重要的。自1952年Whorton获得首个CO₂驱油技术专利起，CO₂驱油技术逐渐成为石油开发的研究重点，历经70年之久的发展，该技术已逐步形成产业规模并走向成熟。目前应用多是针对常规储层开发，随着对CO₂应用的认识加深，人们发现CO₂可极大改善储层的渗透率，从CO₂综合利用的水平来看，应用CO₂提高原油采收率具有很大的潜力。目前，研究人员虽然已在现场应用中取得了一定的效果，但CO₂驱油技术尚未成为我国油气资源开发的主要手段，其主要原因在于我国相关技术的发展仍处于初级阶段，基础研究薄弱，已有理论少；与此同时，由于对致密储层中CO₂驱油机制的不明确，随着开采程度的加深，储层环境愈加致密复杂，产量预测和储量评估出现不同程度的偏差，导致产量与预期严重不符。因此，开展更多基础性研究工作，对我国致密油开发以及CO₂驱油技术的发展和完善具有重要意义。

目前CO₂驱油的研究趋势在于突破传统油藏理论分析方法，探索致密储层中CO₂驱油提高原油采收率机制，建立适用于CO₂驱油技术的基础理论体系，以加快我国CO₂驱致密油的工业化发展。近年来，CO₂在提高原油采收率方面的研究越来越精细化，但是目前针对CO₂驱油微观机制的研究大多以探索性的基础研究为主，得到的作用机制相对简单。基于已有的实验制备技术所获取的研究体系较大，不能满足纳米流体输运行为的监测和作用机理的分析。因此，丰富纳米尺度下油气运移规律的理论分析及模拟方法，对于深入挖掘CO₂开发致密油藏的内在微观机理，以及致密油开发技术的快速发展至关重要。

1.2 CO₂ 开发致密油研究现状

1.2.1 致密油特征及开发研究现状

致密油是指储集在基质渗透率小于或等于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的储集层中的石油资源^[1]。具体来讲,致密油具有以下 4 个明显的特点:(1)致密储层的基质覆压渗透率 $K < 0.1 \text{ mD}$ 、孔隙度 $< 10\%$ 以及孔喉直径 $d < 1 \mu\text{m}$, 致密储层分布范围广如图 1-1 所示, 其估算总量达到深层油气等非常规资源的两倍之多^[2]; (2) 广覆式分布的成熟优质生油岩; (3) 致密储层具有连续或准连续的分布特征, 且邻近生油岩, 圈闭界限不明显, 传统的“油藏”概念不适用于致密油藏; (4) 致密油的密度一般小于 0.8251 g/cm^3 , 属于轻质原油, 多以吸附态或游离态赋存于致密储层中^[3]。由于储层岩石极为致密, 开发过程中致密油从储层岩石到采收井筒间的流动均是受限的。

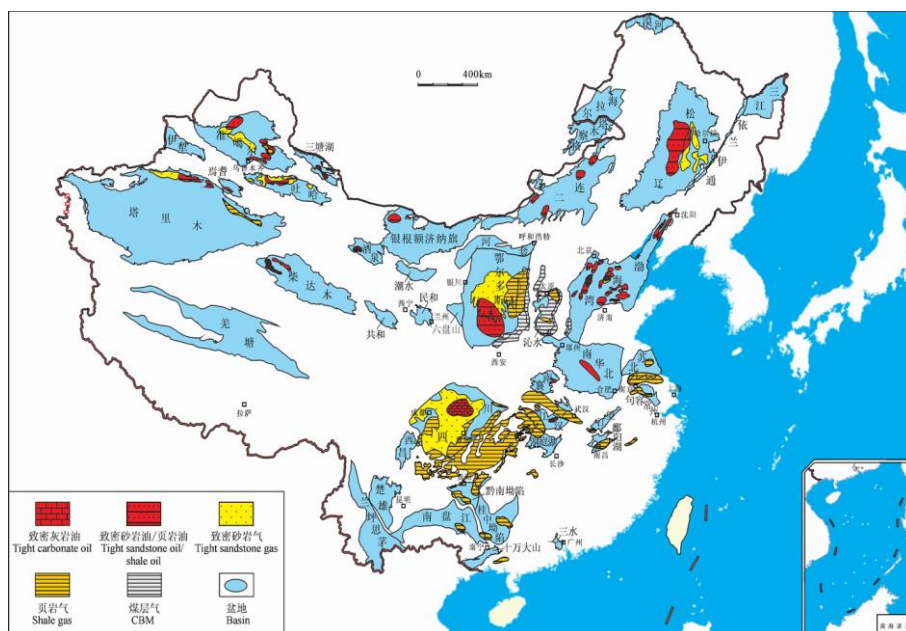


图 1-1 中国陆上不同类型非常规油气有利区分布^[4]

Fig1-1 Distribution of favorable zones for different types of unconventional oil and gas on land in China^[4]

在我国,致密油藏主要由陆相沉积构成,在储集层类型、物理性质和岩石特征等方面均存在较大差异,主要地质特征如下^[5-7]:(1)陆相致密油分布面积较为局限,但致密储层的烃源岩厚度较大,厚度一般多于 30 m 且含较多有机碳成分;(2)致密储层中矿物类型多且非均质性强,其中裂缝-基质体系普遍;(3)储层低渗透特征明显,在常规储层中以毫米到微米级孔道为主,而对于致密储层来讲,多是以微纳米级的孔喉系统为主要结构^[6],图 1-2 为鄂尔多斯与四川盆地孔喉尺寸分布直方图,数据突出了微纳米尺度

特征 ($<1\ \mu\text{m}$)；如图 1-3 所示，在不同尺度下，流体在孔内所表现出的物理性质是存在差别的，微纳米级的流体不仅需要克服粘性阻力，来自孔壁的相互作用对流体的运移也会带来较大的影响，空间受限所带来的影响凸显^[8,9]；(4) 源内源外储集层含油饱和度差别较大，储层空间网络特点明显，即基质缝+基质孔+微裂缝^[10]，储层石油运移充注动力弱，导致原油在不同区域的分布差异大；(5) 原油的物性、密度以及油气比差别大，但黏度低且流动性强，这在一定程度上缓解致密储层不易开发的状况^[11,12]。

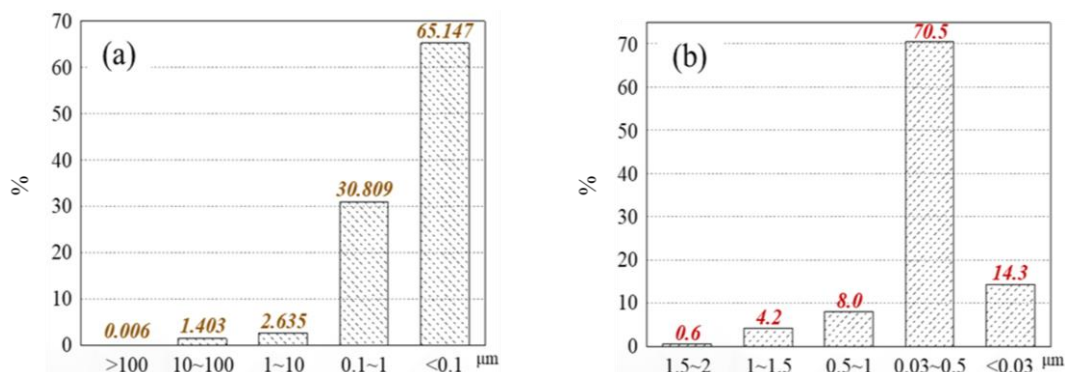


图 1-2 (a) 鄂尔多斯盆地孔喉分布直方图；(b) 四川盆地孔喉分布直方图^[5,6]

Fig1-2 Histogram of pore throat distribution in Ordos Basin (a) and Sichuan Basin (b)^[5,6]

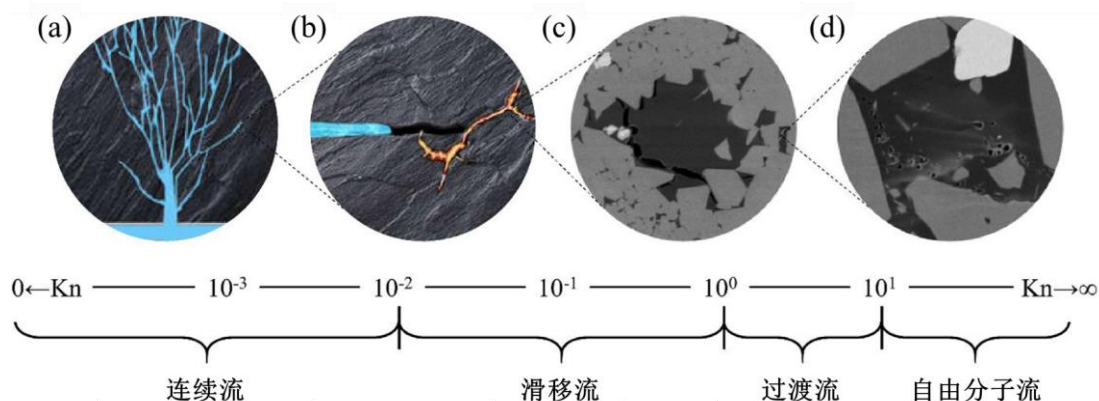


图 1-3 各孔隙内流体尺度分布图^[9]

Fig1-3 Flow regimes in multiscale channels^[9]

在致密油藏开发的过程中，流体的运移行为极易受到纳米尺度孔隙的影响^[13]，例如在常规油藏中往往可以忽略不计的毛细管压力，会在致密油藏中对流体产生巨大的影响。因此，完善适用于致密油藏特点的开采技术是至关重要的，而其独特的岩石物理属性也决定了增产措施和完井方法^[14,15]。根据目前资料可以发现，国内外对于致密储层特征的认识以及开发流程的建立越来越完备。技术的日益革新促使非常规油藏的开发研究不断进步，但是也存在许多需要细化深化的具体问题。例如，陆相致密油具有突出的低孔、

低渗、低压等特征，导致开发过程中产量递减快、能量补充困难、动用效果差，有效开发面临诸多挑战^[16-18]。同样地，在储层介质中，基本概念的提出和规律的分析，多是基于岩石的宏观特征，如孔隙度、渗透率、流体饱和度和毛管压力等，而缺少基于储层微观特征的流体性质研究。因此，致密储层中环境和流体作用规律的特殊现象，为常规驱替方法带来很多注采技术上的挑战。具体来讲，体现在以下几个方面：

(1) 储层的非均质性。由于储层沉积环境不同，以及构造与成岩作用的差异，原油的赋存特征和内部属性都存在不均匀的特点，这种特点可体现在储层的各个尺度，并将其统称为储层的非均质性，这也是储层描述和表征的核心内容。作为非均质性的重要组成部分，微观非均质性主要通过岩石颗粒形状、孔喉空间分布、孔隙尺寸及孔壁粗糙度等孔隙特征表现^[19]。特别是对于以纳米孔隙为主的致密储层，微观非均质性带来的影响尤为突出，易造成不同流动单元之间的形态差异^[20,21]。

从结构上看，储层的成岩作用十分复杂，导致致密油藏的储层结构具有很强的非均质性。碳酸盐储层以空穴、缝隙以及溶蚀空洞发育为主，砂岩储层以裂缝、原生粒间孔发育为主。曾溅辉等人^[22]通过以鄂尔多斯盆地合水地区储层为例，考察了致密砂岩储层的非均质性，研究认为在微纳米尺度下，油相多发育在空间较大的条带状孔隙中，条带状孔隙连通性虽差，但微裂缝的存在有助于致密油的富集，毫米级的层理缝、层理构造和微纳米级的孔喉结构决定了致密油的富集结果与空间分布。

从储层孔隙尺度上看，在不同岩石基质中，孔隙尺度分布范围广，多以微纳米孔隙为主。如图 1-4 所示，图中涵盖了七个尺度数量级，包含四种砂岩、五种致密砂岩和五种页岩的尺度分布^[23]，储层砂岩的孔径通常大于 $20\ \mu\text{m}$ ，孔喉尺寸大于 $2\ \mu\text{m}$ ，而致密砂岩的孔喉尺寸范围约为 2 至 $0.03\ \mu\text{m}$ ，页岩中的孔喉尺寸约为 $0.005\ \mu\text{m}$ ，最大为 $0.05\ \mu\text{m}$ ，已接近压汞测试的充注下限。因此，总的来看储层孔隙尺度跨度大且尺寸小，部分尺度接近流体分子尺度。

从储层矿物成分上看，储层成分以石英、碳酸盐岩及黏土矿物等类型为主。黏土含量越高，导致孔喉尺寸减小，流体渗透性降低，对微观非均质性带来各种影响，例如难以在储层基质中形成大面积的缝网结构。而与之相反的是，石英或碳酸盐等脆性物质含量的增加使得储层更有利于形成复杂的缝网，导致结构多样。另外，矿物学特征如岩石矿物、基质及胶结类型、原生孔隙和次生孔隙演化与比例、微裂缝及其矿物成分等均对储层微观非均质性带来影响。

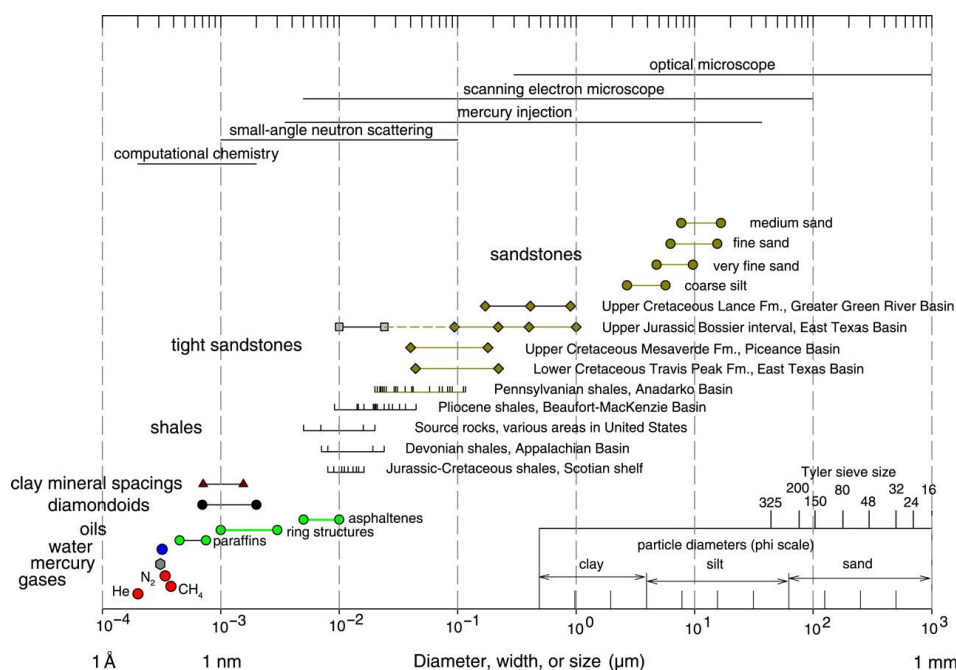


图 1-4 分子及储层孔隙的尺度对比^[24]

Fig1-4 Sizes of molecules and pore throats on a logarithmic scale^[24]

(2) 储层压力的不足。抽提装置可以使流体从地层中连续不断地流出，将每次抽提回收的流体体积作为时间的动态函数记录下来，可确定从地层到井筒的流体流入速度^[25]。在致密油藏中，储层流体的输运能力较差，井中液位在短时间内会发生变化，而对于常规油藏，由于流体的流动能力较强，产液量可由油藏中其他位置的流体来填充，液位相对稳定。因此，保证井下流体的流动压力高于饱和压力对于致密油藏的开发是非常关键的，但也为驱替剂注入条件的控制和采收结果的预判带来了难度。

(3) 纳米孔隙的影响。纳米孔隙可以影响地下流体的分布，导致驱替剂有效波及面积和流体运移的异常变化。根据 Barnett 页岩孔隙结构数据，孔隙大小约为砂岩孔隙的 1/400^[26,27]，在这种纳米受限空间中分子取向特殊，壁面与流体之间的相互作用导致油分子的热动力学行为异常，进而临界压力和临界温度发生变化^[20]。因此，可将纳米孔划分为两个区域，即吸附区域和体相区域。在吸附区域处，靠近孔壁表面的流体分子与孔壁表面存在强烈的分子间相互作用，而距表面较远的体相中，游离分子与吸附分子存在一定的相互作用，但不直接与孔表面作用。上述分子间的相互作用是纳米孔内流体分子性质不均匀的主要原因，并进一步引发孔内相平衡的变化^[28]，在多孔介质中，固液相互作用在某种程度上破坏了液液间的有效相互作用。因此，为解决上述问题，驱替介质需要兼具优异的扩散性与溶解性，以改善驱替剂的有效波及面积和致密油的驱油效率。

1.2.2 超临界 CO₂ 提高致密油采收率的技术特征

自 1920 年以来, 关于 CO₂ 驱油技术的研究开始有文献记录, 并逐渐成为石油开发技术的研究重点。在美国, CO₂ 驱油技术的应用相对成熟, 根据美国能源信息署 (EIA) 的数据, 美国已建立起超过 5800 公里的 CO₂ 输送管道网络, 并实现约 1500 万吨石油的增产, 占其国内石油总产量的 5%。自 1970 年以来, 美国累计增加 2.7 亿吨石油产量。从 CO₂ 综合利用的结果来看, CO₂ 驱油技术已达到市场成熟阶段^[29,30]。在我国, 长庆油田于 2017 年完成多口井注气任务, 可实现注气 37.6 万吨, 产油 31.5 万吨, CO₂ 埋存率达到 73.2%。与水驱相比, 增油可达 19.9 万吨, 采收率可提高 10.1 个百分点。对后期在鄂尔多斯盆地形成 10 万吨级 CO₂ 驱先导试验区 and 建设百万吨级示范工程将有重要的指导意义。胜利油田于 2018 年在鲁源采油管理区采取“间断式”注入法, 根据压力数据及时调整闷井周期, 由平常的 7 天左右延长到 25 天。即便油藏开发已到达中后期, 单井采收效果依然由注水驱的日产油仅 0.9 吨, 含水 57.3%, 升至日产油 3.1 吨, 含水 52.7%, 因此, CO₂ 驱技术为人们带来了石油绿色增产的新思路^[31]。

致密油藏具有一定的特殊性, 产量高度依赖于油藏相对渗透率、原油黏度、油藏润湿性以及油井与目标地层之间的接触面积^[32]。而 CO₂ 可有效解决相应问题, 在不同环境下呈现出不同的驱油机理: (1) 低压环境: 膨胀原油, 降低原油黏度, 改善流体流度比, 提高储层渗透性和溶解气驱作用; (2) 中压环境: CO₂ 开始萃取原油轻质组分, 压力越大, CO₂ 萃取的原油越多; (3) 高压环境: CO₂ 萃取、气化原油能力大幅提高, 在较短的时间内距井眼较近的地方出现混相; (4) 其他特性: 黏度低, 扩散系数高, 可有效启动赋存于致密孔隙中的原油^[15,32,33]。而就基本机理而言, 在各种采收过程中都是同时存在的, 储层环境的特点决定了每一种作用机理所占比重的大小, 如在稠油油藏中, CO₂ 对原油的降粘起着关键作用; 在压力不足的轻质油储层中, CO₂ 对原油的溶胀行为更为重要; 在高含水油藏中, CO₂ 降低流体间流度比对储层开发的积极作用最大, 结合储层环境特点进行设计, CO₂ 开发致密油才能更有成效^[34]。

1.3 致密储层中 CO₂ 混相驱稳定性研究现状

1.3.1 混相驱与驱替前缘

混相驱: 致密储层地质环境和开发方案的不同, 往往导致采收率结果存在差异^[35]。根据实验研究和现场应用情况的分析, 虽然注入 CO₂ 可对提高原油产量带来积极的影响, 但不同的驱油方式会对采收结果带来不同作用^[36], 因此, 合理的开发方案对致密油藏的采收至关重要。为进一步提高致密油的采收效率, 人们提出了 CO₂ 混相驱油技术。在混

相条件下，CO₂进入微小的孔隙空间的阻力压力为零，即原油与CO₂混为一相，局部驱替效率可大幅度升高^[37]。理论上，CO₂混相驱可以获得100%的最终采收率^[28]。另外，CO₂与原油之间的最小混相压力（Minimum Miscibility Pressure, MMP）明显低于其他气体，如氮气、烟道气或天然气等^[38]。因此，CO₂混相驱可应用在压强跨度较大的储层中。与常规的非混相驱相比，CO₂混相驱通常具有更好的采收率。根据实验研究对致密岩心样品的分析发现，与非混相驱相比，混相驱可至少获得幅度为15%原始原油地质储量（Original oil in place, OOIP）的采收率增量，为致密油藏开发带来更好的采收效果^[39]，同时，也可通过添加助溶剂促进混相的发生，如图1-5（b）中添加乙醇后，在相同时间内较（a）体系更易达到混相状态^[40]。图1-5（d-g）为混相驱与非混相驱效果对比，可以发现混相驱的效果更具优势^[41]。从流体分布细节上看，混相界面的厚度往往更大，并进一步的增加分子间的作用接触面积^[42]。

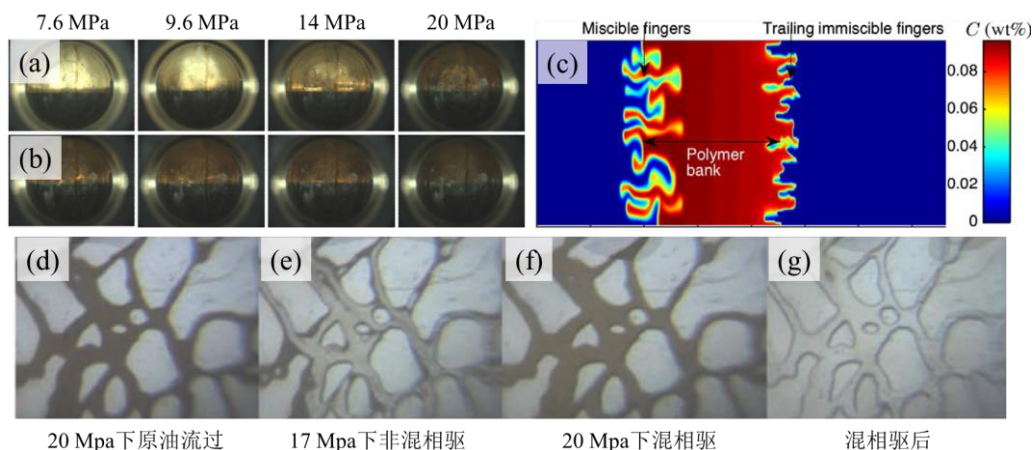


图 1-5 （a）CO₂+原油体系与（b）CO₂+原油与 5%乙醇混合体系在 343.15 K 不同压强下气液相平衡图^[40]；（c）混相与非混相界面指进结构图^[42]；（d-g）CO₂混相驱和非混相驱实验对比图^[41]

Fig1-5 The gas-liquid phase equilibrium diagram of (a) CO₂+ crude oil system and (b) CO₂+ crude oil with 5% alcohols mixture system under different pressures at 343.15 K^[40]; (c) Miscible and immiscible viscous fingers^[42]; (d-g) Fluid flow of CO₂ miscible and immiscible flooding^[41]

尽管 CO₂ 混相驱注入技术可以获得较好的采收结果，但该技术的局限性是不能忽视的。CO₂ 混相驱技术对储层的非均质性非常敏感，裂缝或高渗透区域的存在使致密储层的渗透率易发生突变，导致驱油效果不理想，获得的最终采收率降低^[36]。另一方面，CO₂ 的连续注入会消耗大量的 CO₂ 气体，由于油田周边 CO₂ 气源资源往往不足，导致 CO₂ 驱油成本升高，需要不断完善技术以提升 CO₂ 利用率。上述情况均对 CO₂ 混相驱的广泛应用带来了负面的影响^[43]。致密储层具有裂缝性基质普遍存在的特点，并伴随较低的地层压力以及明显的结构非均质性，这对 CO₂ 混相驱的开展是不利的，不易实现油气混相

或者形成局部混相都会引发气窜等问题,为致密储层中 CO₂ 混相驱稳定性带来诸多不确定因素^[44]。

驱替前缘: 驱替前缘是混相过渡带前缘处的剩余油区域,混相过渡带的性质决定了驱替前缘的形态。在驱替初期,注入气与油相在一定的温度压力下形成混相带,即一次接触混相;当经过多轮次注入并与油相作用后,可形成新的气液接触混相过渡带,即多次接触混相。随着储层环境条件的变化,驱替前缘附近呈现出不同的形态,即混相界面与非混相界面,两者在流经多孔介质环境下会体现出本质的不同。混相流体在流动的过程中不易观测到清晰的界面,而在非混相流体中,两相界面较为清晰,特别是在宏观层面上,可以比较容易地分辨出油气界面。

粘性指进,是发生在驱替前缘附近重要的不稳定现象,也是多相渗流的重要特征之一。该现象多发生于低黏度流体驱替高黏度流体时,普遍存在于油田开发过程中。特别是在 CO₂ 驱或 N₂ 驱时,由于注入气与待开采的油相黏度差别大,当注入压力高于稳定驱替的临界值时,就会在驱替前缘处发生粘性指进现象,导致注入气沿着优势通道排出。在油藏开采的过程中,粘性指进的发生极大抑制了采收效率,同时也为注入过程的合理控制带来了难度。在孔道环境中,油气运移的变化将决定 CO₂ 驱替进行的是否稳定。在纳米孔隙中驱替前缘受致密环境的影响,稳定驱替的临界速度变大。驱替前缘受到约束后更加稳定,而且随着孔径的减小,受限空间所带来的影响越大。假设当驱替前缘在平均孔径为 10 nm 的多孔介质中移动时,纳米孔隙环境减小了气相的扩散行为,稳定的油气比有助于粘性指进的抑制,减小了气体突破过早的可能性。特别是当孔径小于 100 nm 时,在推进的过程中流体断面稳定,混相带不易变薄,受限空间对前缘稳定性的影响不可忽视。在 CO₂ 注入速度非常低时,CO₂ 向前移动溶解并推动油相。当注气速度足够大时,油气界面受力不均匀并不再稳定,变得不规则导致指进现象的萌发^[45,46]。

构建裂缝-基质模型开展裂缝性油藏中油气作用特点的研究,可以探究 CO₂ 连续注入驱、CO₂ 吞吐驱以及水气交替驱等多种驱替方式的作用规律。除此之外,对在储层缝网体系中,CO₂ 流动形态的作用机制也可具有针对性的展开,如在裂缝-基质中的切向萃取与纵向抽提等行为。Ding 等人^[47]通过对传统模型进行改进,建立裂缝-基质模型开展了 CO₂ 吞吐驱采收死油的研究,经分析发现采收结果受注入方式的影响较大,即按一次接触混相、多次接触混相和不混相的顺序下降,CO₂ 连续注入驱难以显著地提高裂缝-基质模型原油的采收率。另外,在 CO₂ 注入的初始阶段,由于油相成分变化较小,作用的主要机理为溶胀;在注入的后期,由于原油成分发生了较大变化,作用的主要机理为萃

取抽提，混相带稀释导致整体均质性变差，总体产量较差。在 CO₂ 连续注入驱之后进行 CO₂ 吞吐驱，总体产量可大幅提高，由于 CO₂ 对于温度压力的变化极其敏感，准确控制物质的相态以及性质的变化难度较大，因此在吞吐驱操作的过程中，采收率很大程度上依赖于压差的设定。物质相行为的变化往往不利于气液相的稳定，微纳孔道中泡点压力与露点压力的异常变化，导致气体析出与液体冷凝规律不同于宏观结果，进而纳米孔内油气发生连续或不连续的冷凝和蒸发现象^[48,49]，为油气的开发带来不确定性。Zhang 等人^[50]利用构建的双孔裂缝-基质体系观测 CO₂ 与油相静态和动态作用，不仅避免流动时对流和冲击产生的影响，还可以更客观的反映裂缝-基质特点。研究结果显示气泡优先生成于大孔，并扩散到所有体系；冷凝优先生成于小孔，随压强升高扩散到所有体系。研究为大孔更易产生气泡和气窜做出新解释，也为多孔介质和传统单孔研究的融合构建了桥梁。

总的来说，在生产过程中混相带极易发生退化，特别是当油层压力变化、流体断面扩大、油层均质性变差以及气窜绕流现象发生时，都会导致混相带稀释或变薄消失。为保证混相带稳定，可在一定范围内提高油藏压力，利用多途径提高油气间的作用强度，如注入充足的 CO₂ 流体或加入适当的助溶剂等形式，并可将消失或退化的混相带重建。明确储层纳米孔隙中油气作用机制，对充分了解混相驱稳定性的基本规律是十分必要的。

1.3.2 CO₂ 与原油的作用机制研究

根据上述概述及文献资料显示，目前研究对 CO₂ 驱油机理分析的思路设计，是基于 CO₂/原油在裂缝-基质储层环境中的不同作用方式而展开的；按照致密储层的岩石结构特征，注入气与原油存在三种作用方式：CO₂ 对孔内原油的降粘行为研究，CO₂ 对缝隙表面吸附态原油的剥离行为研究，以及 CO₂ 对岩石孔隙中油相的驱替行为研究，具体总结如下。

(1) CO₂ 对原油的降粘行为研究

CO₂ 与常规流体不同，CO₂ 具有较强的可压缩性和扩散性，黏度极低，对轻质和非极性组分有较强的溶解效果。溶解度参数 (Solubility Parameter, SP) 是衡量液体物质相溶性的物理参数，其物理意义是材料内聚能密度的开平方，不同物质的溶解度参数差别很大。一般来讲，物质的极性越大，内聚能力越强，其溶解度参数越大。两种物质的溶解度参数越相近，即表明两者的相容性越好，因此该参数可以作为选择合适溶剂的参考依据^[50]，也可用于评判油气间混溶性。由于注入的 CO₂ 和轻质原油的溶解度参数彼此接

近，所以需要克服的范德华力差值相对较小。Zanganeh 等人^[51]通过分析 CO₂ 溶解多组分原油发现，由于 CO₂ 对轻质烷烃具有较强的选择性溶解，增加 CO₂ 可出现沥青质等重质组分的沉积现象，如图 1-6 所示，该现象会造成储层渗透率降低、管道堵塞等诸多工程问题。因此，通过分析油气作用基本规律，明确溶胀溶解机制对于实际应用至关重要。

然而，与体相空间作用结果不同，在微纳米尺度下，流体的特征尺度与分子平均自由程相近，体现出强烈的尺度效应，主导流动的作用力发生变化，分子的方向和排列与体相中不同，体系中组分的临界性质也随之改变。宏观尺度中可忽略的表面效应和滑移等现象，在微观尺度下开始凸显出来，这导致低渗透油藏和常规油藏中流体的运移行为存在明显差别。受限空间特别是纳米孔隙环境中，气相和液相组分的空间分布会受到很大影响，CO₂ 与油相的混溶性也随之发生改变^[52]。细管实验（Slim Tube Test）可用来评价 CO₂/油相是否达到混相状态。实验中，CO₂ 注入到含有饱和原油的细管中以排出原油，在每个压力下注入 1.2 孔体积（PV）的 CO₂ 后测量相应的采收率。当采收率达到 90% 左右并且不会出现较大波动时，此时对应的压力即为最小混相压力^[48-49]。尽管该方法没有考虑到其他因素的影响，如重力偏析和储层非均质性等，但细管实验仍是评估混相和降粘行为最常用的方法。基于常规方法与分析手段，对孔内 CO₂ 溶胀原油的微观降粘机制，以及不同组分含量对其相互作用的影响仍难以定量分析，相关研究的开展将有助于注入条件的合理规划^[53]。

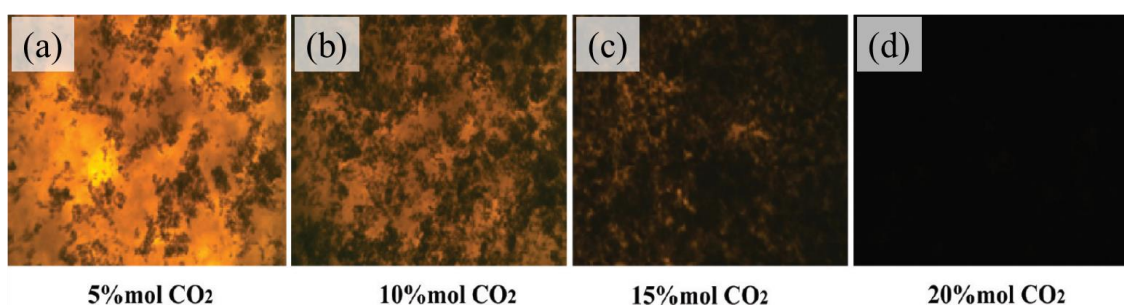


图 1-6 注入不同比例 CO₂ 导致重质组分沉积程度的不同^[51]

Fig1-6 Effect of different CO₂ mol % on deposition for the asphaltene sample^[51]

(2) CO₂ 对吸附态原油的剥离行为研究

致密储层中岩石渗透率低，孔隙空间相对较小，因而岩石表面对 CO₂ 驱替原油过程起到了关键作用。CO₂ 以及原油各组分在岩石表面的吸附强度，决定了原油的可动性，原油组分的分子质量越大吸附性往往越强，CO₂ 对原油的剥离效果越差。由于 CO₂ 对原油的溶解剥离存在一定的选择性，因而，在 CO₂ 剥离吸附态原油的过程中，会产生一系列问题，如 CO₂ 驱替后储层润湿性转为亲水，导致水相在亲水孔道中滞留堵塞，该现象

在小孔道中表现的尤为突出；随着 CO₂ 注入量的提高，重质油等难溶物比例升高，造成油藏堵塞等冷伤害加剧，导致储层可流动空间减小等问题。致密储层中 CO₂ 对原油的溶解剥离行为，其本质是两相在岩石表面处的竞争吸附，环境对竞争吸附的影响是不可忽视的，如岩石表面结构、成分以及原油组分含量等。例如 Seyyedsar 等人^[54]通过构建 CO₂/多组分油膜体系如图 1-7，揭示了 CO₂ 萃取-溶胀-剥离的作用过程，通过油相的溶胀体积，判断油膜剥离的比例，并推测油膜中甲烷等轻质组分分析出是油膜溶胀的直接原因。

除此之外，研究人员开展了大量研究以分析 CO₂ 在岩石表面的吸附作用，该研究对 CO₂ 驱油和 CO₂ 地质埋存等领域都有重要意义，为 CO₂ 驱替特别是 CO₂ 孔壁处剥离原油的研究提供了有意义的借鉴和参考。Xu 等人^[55]通过建立玻璃刻划体系模拟 CO₂ 在储层中的赋存形态变化，通过改变体系压强观测从 CO₂ 溶出/聚并的析出过程，到流动隔断/界面传质的溶解过程，分析了溶解态、流动态与捕集态 CO₂ 的转换关系，在拆分常规的降压过程中，发现新的转换现象，丰富 CO₂ 吸附的研究体系，使得研究更具多元化。另外，Bora^[56]以及 George^[37]等人通过改变体系的温度压强条件，基于 CO₂ 溶解气驱分析了 CO₂/原油在岩石界面处的作用行为，以明确不同状态下 CO₂ 对原油的剥离规律。岩石表面处 CO₂/原油的吸附行为已被广泛研究，并通过大量的实验表征分解工程现象，以确定其微观行为对宏观问题的影响规律。然而，对于渗透率较低的致密储层来说，纳米孔隙孔壁处 CO₂/原油竞争吸附的微观机制，岩石成分及孔壁结构对 CO₂/原油分子间作用行为的影响仍需进一步研究。

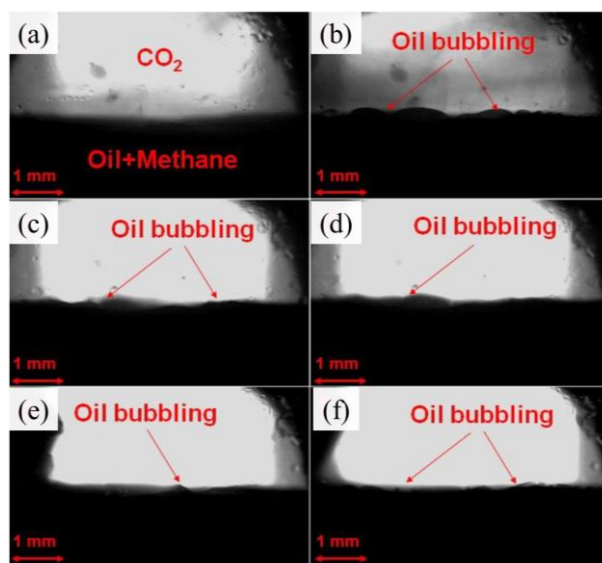


图 1-7 CO₂/油接触(a) 0, (b) 1, (c) 4, (d) 10, (e) 20, (f) 100min 时油剥离情况^[54]

Fig1-7 Extraction of oil components by CO₂ (a) first contact, (b) 1 min, (c) 4 min, (d) 10 min, (e) 20 min, (f) 100 min after the first contact^[54]

(3) CO₂对孔内油相的驱替行为研究

微纳米级别的致密孔隙对各个组分分子的分布与排列产生重要影响,导致各相的物性发生变化并影响 CO₂ 驱替行为^[57,58]。致密油藏与常规油藏中 CO₂ 驱油的流动行为过程存在很大不同^[59,60],在致密油藏开发的过程中,流体流动的启动压力较大,分布梯度明显。研究的开展主要依据短岩心驱替实验测定启动压力梯度,以判断驱替过程中原油的可动能力。章星等人^[61]通过物理实验模型,分析低渗透岩心的压力梯度与流量分布关系,认为 CO₂ 驱替过程中存在非线性流动和线性流动,CO₂ 对原油的降粘效果可降低启动压力值,并有助于致密油的排驱。由于没有考虑微纳尺度下的分子界面作用,无法直接提供该尺度下的微观作用信息,因此传统实验方法的适用性受到极大限制,更难以应用到高温高压环境下 CO₂ 驱替的研究当中^[23,62]。

基于岩心渗流实验可反映岩心中流体流动的统计平均,得出岩心孔隙结构、岩石矿物组成及表面性质、流体性质等综合因素的宏观结果。而纳米体系中油气运移特征不易捕获,难以刻画致密储层油气运移的微观过程、渗流机理及传质特性。对此,后期人们开始通过玻璃刻蚀模型,构建 CO₂ 驱替原油的孔道体系,观测 CO₂ 在微纳孔道中对原油的排驱行为。Seyyedi 等人^[63]针对 30-500 μm 的纳米孔隙体系,考察了 CO₂ 驱替原油的微观过程,分析驱替过程中两相间过渡相的生成和生长过程,该过渡区域的生成有助于将束缚态原油与降粘后的可动用原油连接起来,以促进混相区域的进一步生长,该研究详细说明了流动相与束缚相原油的转换规律,明确了受限空间中原油的驱替规律。目前人们已通过多种方式对该动态过程进行表征分析,探究微观规律,然而纳米孔隙中 CO₂/原油的微观作用机制尚不清楚。综上所述,为了能够更准确的分析实验结果,微尺度下相应的微观机制仍有待进一步分析,从原子分子水平揭示致密油藏纳米孔隙中 CO₂ 驱替原油流动规律及微观作用机制,可为 CO₂ 有效开发致密油藏提供理论指导。

分子模拟是微观作用机制研究的重要手段之一。由于分子模拟在微观水平研究复杂问题方面极具优势,因此已逐步发展成为实验研究的重要补充手段。目前通过对微观相互作用的理论分析,已经成功实现了对理论与实验相结合的研究开展,部分理论结果的可行性已经被实验所证实。然而,由于目前对孔隙内流体作用机制认识欠缺,导致人们对致密储层中 CO₂ 驱油设计存在盲目性。因此,深入研究致密油藏纳米孔隙中 CO₂ 驱替原油流动规律,探索油气间微观作用机制,找到可行的理论分析方法,将会大大促进气体埋存、能源开发等多学科的发展,应当得到更多的关注。

1.4 分子模拟方法在 CO₂ 研究中的应用

由上节的介绍可知，CO₂ 可有效开采致密油资源，但在致密储层中 CO₂ 驱油的微观机制的挖掘，以及适用于 CO₂ 驱油技术的基础理论体系的建立仍需进一步完善。然而，受限于高温高压以及微尺度环境，传统研究方法和手段难以精细地描述流体流动，实验难度大、成本高；除此之外，微纳尺度流动模拟虽是基础与前沿研究的热点，现有实验所针对的研究对象与超临界 CO₂/油相在物性方面存在较大不同，不能代表致密储层中 CO₂ 与油相间的作用规律。因此，在 CO₂ 驱致密油的工程设计以及实验开展的过程中，有必要首先对其进行分子原子尺度分析，从理论上证明可行性与适用性，而分子模拟是分析微观过程与机制的重要手段之一。本节我们针对分子模拟方法在 CO₂ 驱油领域的研究现状进行总结。

1.4.1 分子模拟简介

分子模拟（Molecular Simulation）作为一种计算机模拟技术，可从分子原子水平出发，基于传统的力学方程得到原子间相互作用随时间的演化规律，通过对结果的定量描述与统计分析，详细考察不同材料的构象关系、预测分子行为、验证试验结果与各种物理化学性质，进而为计算化学、药物设计、材料科学及石油化工等领域提供理论依据与数据补充，并发挥着其他方法无法替代的重要作用。一般来讲，分子模拟包含三个方面，蒙特卡洛（Monte Carlo, MC）、分子力学（Molecular Mechanics, MM）及分子动力学（Molecular Dynamics, MD）模拟。

蒙特卡罗模拟方法。该方法通过分析分子或原子在体系中随机运动结果，并结合统计力学中概率分布原理特点得到体系统计与热力学信息，可应用于大规模体系计算。蒙特卡罗模拟方法的特点在于，计算大体系统计数据前，需根据待解决问题的规律构建概率模型。该方法的不足在于，计算结果获取的目的在于对问题的解决，而计算过程的动态信息与细节不能被获取。

分子力学模拟方法。通过结合分子力场函数计算体系的稳定构象及热力学性质，因此其核心在于可描述分子能量和分子结构关系的分子力场函数。分子的能量可由分子中原子的空间坐标计算近似而得，所以原子核的坐标位置决定了大体系各种集合性质、动态行为和热力学特性等基本属性。分子的力场函数可由量子力学及科学实验获得并验证，因此，分子力学模拟的基本参数便归为分子的力场函数与空间坐标。

分子动力学模拟方法。随着材料科学与生物化学等领域的不断发展，对于复杂体系的设计与分析处理能力的要求越来越高。作为分子模拟方法重要组成部分，分子动力学模拟基于分子力学模拟的发展与完善而建立起来，为典型的统计力学层次的计算方法，应用的过程中体现出两方面的基本特点。首先，分子动力学模拟将原子视为独立的受力颗粒，模拟过程不会考虑原子内部的电子影响，颗粒可相互碰撞运动，并根据其运动轨迹坐标与稳定结构展开分析；另外，分子动力学是一种确定性方法，初始位置和速度确定之后，再基于牛顿运动力学原理和力场函数随时间进行的演化，计算结果准确性高，可用于描述与分析体系的整体特性。分子动力学模拟方法虽然计算精度粗糙，然而，在概念表达和计算分析上是最直接的方法，因此在热力学和传输结果获取方面是非常实用的，对于计算复杂庞大的体系也极具优势，目前已成为应用较为广泛的计算方法。

(1) 力场

力场 (Force Field) 通常是以简单的数学形式表达出来的势能函数。以经验势函数为基础，力场可描述各个原子之间的相互作用并决定了模拟结果的准确性，通过求解牛顿运动方程来获得粒子的运动轨迹。在开展分子模拟计算之前，需要利用实验与理论计算相结合的方法，确定准确的、完备的力场参数。力场一般由多个部分组成，主要包括了范德华非键相互作用 (E_{vdw})、库伦静电势能 (E_{elec})、键伸缩势能 (E_{str})、键角弯曲势能 (E_{bond})、二面角扭转势能 (E_{tors}) 以及耦合作用能 (E_{cross}) 等，各类型势能之和为总势能 (E_{total})，其表达形式如下：

$$E_{\text{total}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{str}} + E_{\text{bond}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{cross}} \dots \quad (1-1)$$

根据模拟体系中环境和研究对象的特点，目前，人们开发了多种分子模拟力场，以 CVFF、OPLS、AMBER、COMPASS 等力场为代表。为了能够保证分子模拟结果的准确性，选择合适的分子力场是十分重要的。

(2) 系综理论

在模拟计算的过程中，基于统计力学原理，体系内部所有量子态的统计平均可由系统的宏观性质表现出来，因此需要基于力学性质，定义体系的系综来反映宏观整体性质。宏观性质相同而微观性质存在差异的集合称为系综，系综包含了体系内部所有的微观性质，根据具体特点，可分为四类：微正则系综 (Microcanonical Ensemble, NVE)、正则系综 (canonical ensemble, NVT)、等温等压系综 (Constant Temperature and Pressure Ensemble, NPT) 以及等压等焓系综 (Constant Pressure and Enthalpy Ensemble, NPH)。

在微正则系综 NVE 中，粒子数与体系的体积不变，并需要通过改变粒子的动能控

制体系的能量保持恒定。因此，从宏观上看，该 NVE 系综是独立且保守的；在正则系综 NVT 中，为了使模拟结果与实际情况更为接近，我们需要保持模拟体系的温度恒定，然而，体系中物质的能量是不断变化的，需要通过控制粒子的速度以调节动能进而稳定温度。另外，NVT 系综还可以利用热浴法来实现温度的恒定。目前常用的控温方法包括 Andersen、Berendsen、Nosé 热浴法以及 Nosé-Hoover 方法等；在等温等压系综 NPT 中，控温方法与 NVT 系综的相同，压力的恒定是通过调节体系体积以及原胞中各个方向的尺寸大小来实现的，目前常用的控压方法包括 Parrinello-Rahman、Andersen 及 Berendsen 控压法等；在等压等焓系综 NPH 中焓值不变，与化学反应中的恒压体系相类似，NPH 引入了压力恒定项，但是保持压强与焓值的同时稳定难度较大，在实际操作的过程中不易实现。

（3）周期性边界条件

一般来讲，模拟体系的尺寸多处于微纳米级别，而利用该级别的体系来反映物质的宏观性质是不合理的，存在边界效应影响模拟结果。周期性边界条件通过以模拟盒子为中心，在三维空间中复制出 26 个相同的映像，当中心盒子内某粒子运动到盒子外时，可进入到其他映像中继续运动，而后面相邻体系中的粒子则以同样的方式运动到中心盒子中，保证了中心盒子的粒子数完整与性质合理，进而由全面处理边界粒子的受力情况消除边界效应，而对于界面与表面处的分子吸附模型等，周期性边界条件可能造成计算结果的不准确。

1.4.2 CO₂ 提高原油采收率的分子模拟研究

（1）CO₂ 溶解性质的模拟研究

由于超临界 CO₂ 具有较强的溶解能力，在药物萃取、干洗染色以及精密仪器清洗等领域都有广泛应用。目前，随着分子模拟方法的发展日趋完善，工业生产及科学研究精细化的需求也得到了满足。例如人们在研究物质的溶解和扩散特性等方面做了大量工作，Zhang 等^[64]和 Li 等人^[65]采用 CO₂ 包覆烷烃油滴的模型进行分子模拟，如图 1-8 所示，通过改变体系的烷烃链长、温度及压强以观察 CO₂ 溶胀油滴的变化过程，经分析可知油滴的溶胀系数与 CO₂ 分子在油滴中的溶解度成线性关系，分子之间的相互作用是导致现象变化的主要因素，模拟结果与实验结果吻合良好，并可以细致观察溶胀过程。Cao 等人^[66]通过分析不同压力和温度条件下超临界 CO₂ 萃取原油的分子选择性发现，操作压力（20-30 MPa）对萃取结果的影响大于温度（50-70℃）的影响，CO₂ 优先萃取芳香烃

和极性相对较低的小分子，含有多个杂原子的化合物类的萃取效率低于烃类，而羧酸和酚类化合物在 CO_2 中的溶解度较差。为改善 CO_2 溶胀性能，Du^[67]等人通过添加助溶剂以提升 CO_2 溶解轻烃能力，研究发现，在 CO_2 体系中加入一定量的助溶剂可以明显改善体系的溶解度参数， $\text{CO}_2 + 20\%$ 乙醇可有效提取直链烷烃，环烷烃和芳香烃等轻烃组分，其中非键 vdW 相互作用对 CO_2 体系的溶解度参数起着主导作用， CO_2 的溶解度参数随压强的增加而增加，随温度的升高而降低。

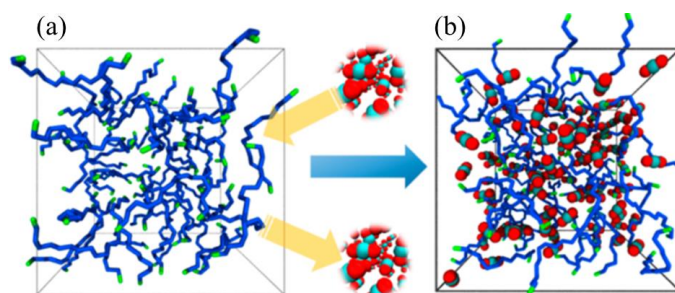


图 1-8 模拟构型 (a) 纯 C_{16} 相，(b) C_{16} - CO_2 饱和体系^[65]

Fig1-8 Simulation unit cells of (a) pure and (b) CO_2 -saturated C_{16} ^[65]

研究人员对不同环境下 CO_2 表现的不同性质进行了大量工作。 CO_2 在常温常压下的键角为 180° ，当温度和压力变化时，会导致键角发生改变且影响其宏观性质。此外，研究发现，温度压力的变化会带来 CO_2 键角的改变，导致其正负电荷的中心无法重合，进而引发分子间的局部聚集^[68]，但是这种变化对键角的改变具有瞬间性及不确定性，更增加了分子作用的不确定性，因此从宏观上来看，表现为不均匀的密度分布，即 CO_2 的密度涨落现象。此外，Zhao 等人^[69]通过构建水/超临界 CO_2 模型如图 1-9，研究了力场的选择对界面张力以及 CO_2 与水界面扩散的影响，并解释了导致 CO_2 与水间有较大界面张力的主要原因是 LJ 作用，其次是液态水内部的相互作用。类似地，对于 CO_2 降低油水界面张力问题 Mohammed 等人^[70]和 Zhao 等人^[71]均给出了详细的分析，其中油水界面粗糙度的改变和界面物质的传质作用，是界面张力得以降低的关键。

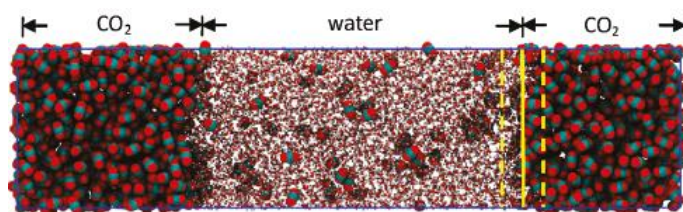


图 1-9 超临界 CO_2 与水体系界面模型^[69]

Fig1-9 Interface system between supercritical CO_2 and water^[69]

相比较其他体系，分子模拟技术在 CO_2 体相溶解性能研究的应用较广，不仅可以观

测微观结构变化，更能通过定量分析来对其性能做出优化改进。除此之外，分子模拟在微尺度环境下 CO₂ 吸附/传输等行为的研究中，均显现出一定的优势。

(2) CO₂ 吸附/传输行为的模拟研究

了解 CO₂ 吸附对于优化 CO₂ 应用设计至关重要，有助于发展具有经济效益和吸附效率的 CO₂ 驱油及 CO₂ 捕集埋存技术，这种推动作用更是辐射到多种领域的相关技术如气固反应^[72]，分离技术^[73]，气体储存^[74]和多相催化^[75]等。超临界 CO₂ 在驱油过程中涉及诸多吸附现象，如 CO₂ 和原油在岩石孔壁上的竞争性吸附行为等，而流体与受限空间的孔壁作用导致其发生与普通流体不同的行为机制。在已有研究中，分子模拟方法已用于解决受限空间中 CO₂ 流体的诸多问题，并为更多的实验研究带来新思路。Chialvo 等人^[76]利用分子动力学模拟方法，通过分析含水环境下 CO₂ 在岩石表面处的溶解扩散行为，发现表面处水和 CO₂ 层的形成取决于与其相接触的表面性质，基于分子原子层面揭示了吸附等温等压线的变化规律。Qin 等人^[77]分析了超临界 CO₂ 与修饰后固体表面的作用规律，研究了 CO₂ 分子在羟基化与甲基化石英表面间的吸附行为，并由振动密度形态分析光谱位移-费米振动特征，由于 CO₂ 和表面基团之间存在氢键，因此羟基化表面对 CO₂ 具有更强的吸附约束效果。

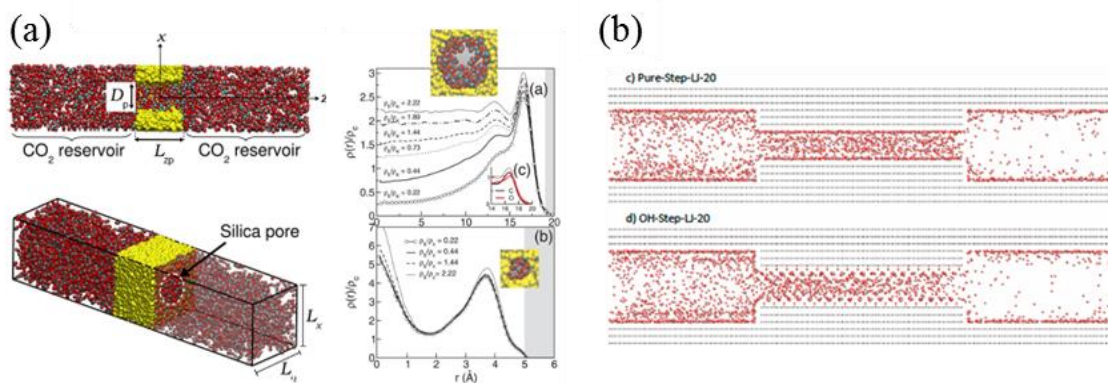


图 1-10 (a) CO₂ 在不同孔径的二氧化硅孔道中的吸附行为;

(b) CO₂/在纳米孔道中运移的入口效应行为^[78]

Fig1-10 (a) Adsorption behavior of CO₂ in silica channels with different pore sizes;

(b) Entrance effect of CO₂/migration in nanopores^[78]

以界面吸附作用为基础，微尺度下 CO₂ 的传输性质表现出与宏观性质不同的特点，基于分子模拟方法可探寻常规方法所触及不到的机制层面。Kirchofer 等人^[78]对于微纳孔道中 CO₂ 的吸附运移行为进行了描述，经研究发现 CO₂ 在孔道中的运输行为具有较强的入口效应，在孔口位置出现明显的压力差，该现象受温度和压力的影响较大，导致 CO₂

在孔口处不同程度的发生堆积难以进入孔道，如图 1-10 (b) 所示，对 CO_2 在地质埋存及驱油方面影响较大。Cao 等人^[79]通过建立无机矿物基质及有机质吸附膜，分析 CO_2 驱过程中甲烷的吸附与解吸附行为，研究发现少量吸附状态的 CO_2 有助于甲烷吸附，而 CO_2 埋存量与深度成反比；随后作者比较分析了 1 km 到 4 km 四个地层深度条件下， CO_2 置换甲烷并实现埋存的模拟结果，1 km 时的 CO_2 埋存效果最佳，无论孔径多少，最佳驱替埋存深度均为 1 km。Sun 等人^[80]构建了复杂的无规则干酪根孔道体系如图 1-11 (a)，并分析了甲烷及 CO_2 作为单组分在纳米孔中的吸附扩散行为，对比两种气体在孔道中的填充特点，研究发现 CO_2 置换甲烷能力随压强升高而升高，但捕获于干酪根基质内的甲烷分子不受影响，该研究揭示了分子在孔道壁的渗透吸附行为，不同压强下吸附分布区域的界定也是值得借鉴的。Yuan 等人^[81]对竞争吸附过程给出了更为细致的刻画，该研究针对了 CO_2 驱替甲烷时运动角度以及孔道曲率与尺寸对驱替结构的影响，研究得出甲烷在石墨烯环处 C-H 键指向环外为其最稳定位置， CO_2 在石墨烯键处且 C=O 键指向环心为稳定位置，当 CO_2 驱替甲烷时路径角度越大即越接近垂直， CO_2 与表面吸附位点间的势垒越小，更易达到驱替效果。

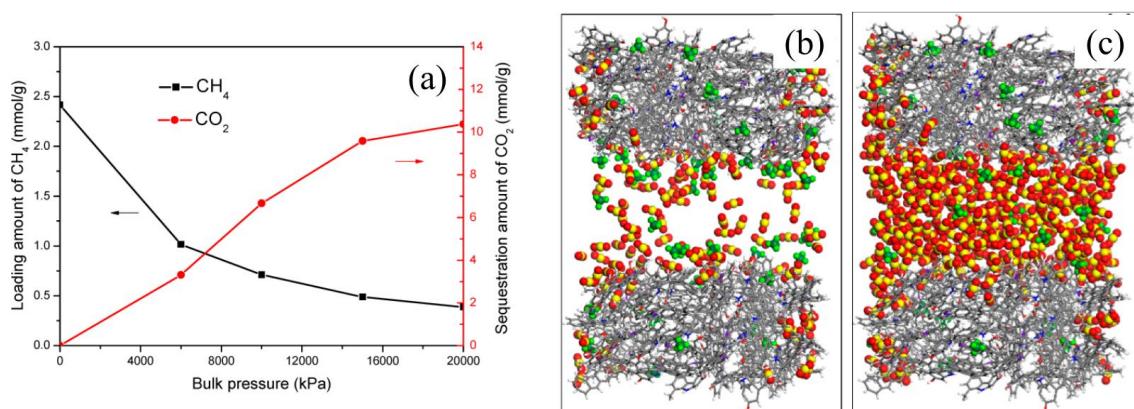


图 1-11 (a) 在 323 K 时干酪根狭缝中 CH_4 负载量 (黑线) 和 CO_2 的埋存量 (红线) 随压强变化曲线，以及在压强为 (b) 6 MPa 和 (c) 20 MPa 时干酪根纳米狭缝中残余气体的结构分布，黄红: CO_2 ，绿色: 甲烷^[80]

Fig1-11 (a) Loading amount of CH_4 (black line) and CO_2 (read line) with the variation of bulk pressures in kerogen nanoslit at 323 K; The residual gases in kerogen slit at the bulk pressure of (b) 6 MPa and (c) 20 MPa^[80]

注 CO_2 开发致密气/页岩气方面已不断取得进展，而在油相开发方面，目前研究多是针对矿物构型与原油类型等对油气间相互作用的影响。Mohammed 等人^[82]通过分析 CO_2 -丙烷、 CO_2 -丙烷-甲苯和 CO_2 -甲苯混合物在 2-10 nm 的石英狭缝中的吸附选择性，认为 CO_2 对石英表面有更高的吸附选择性，另外，受限空间中分子的吸附选择性和扩散

能力呈反比，丙烷存在的情况下，CO₂对表面的吸附亲和力越高，孔内的扩散系数越低，而甲苯则相反。在有机质环境中，Zhu 等人^[83]对富含有机物的页岩中 CO₂ 和烷烃混合物进行了一系列吸附和溶解测试。通过分析烷烃类型、页岩性质和温度的影响发现，烷烃在 CO₂ 中溶解量随链长的增加而降低，随有机碳含量和温度的升高而增加。另外，在不同页岩样品中，有机碳含量对 CO₂ 置换烷烃的能力没有明显规律，需要进一步的分析。除了常规的注 CO₂ 方法，也有考虑到酸性气体的辅助作用如图 1-12，Badmos 等人^[84]尝试利用酸性气体 CO₂、H₂S 及混合物驱替石英、白云母和氧化镁纳米孔隙中的烷烃相，结果表明，气体的驱替效果取决于岩石类型的化学性质，CO₂ 从石英表面驱替烷烃的效率更高，而 H₂S 在白云母中效率更高，两种气体在 MgO 中表现出相似的性能。Babaei 等人^[85]通过构建双孔结构以反映 CO₂ 在简化的裂缝-基质体系中的相互作用，结果表明，分子在孔内的扩散行为有助于 CO₂ 在油相与基质中的驻留，而且促进了 CO₂ 在水中的溶解，最终提高了原油采收率。CO₂ 扩散行为和注气成分带来的影响，对 CO₂ 地质埋存和 CO₂-EOR 有重要意义。

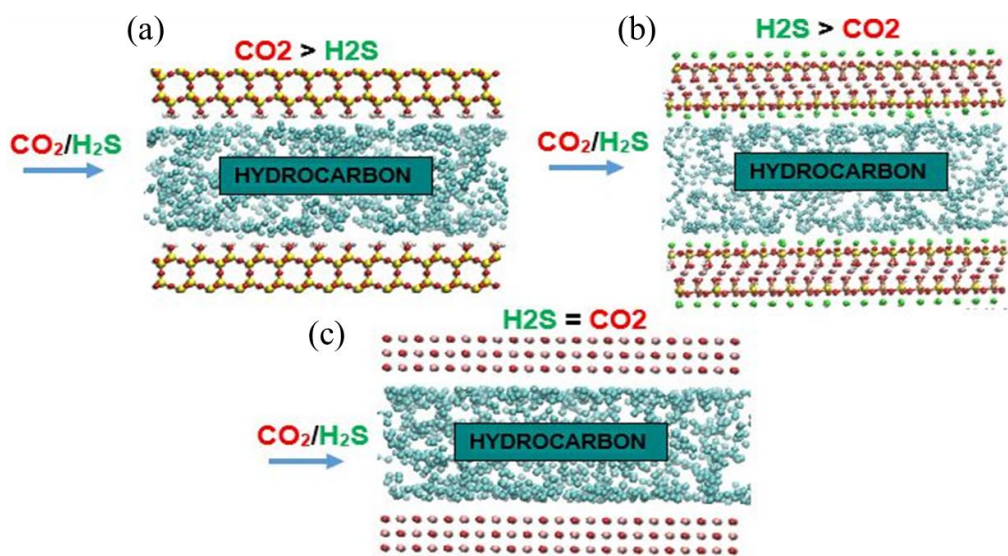


图 1-12 包含正丁烷和注入气 CO₂/H₂S 的 (a) 石英、(b) 氧化镁和 (c) 白云母孔隙^[84]

Fig1-12 Simulation snapshots for systems containing *n*-butane and CO₂/H₂S in (a) silica (b) MgO and (c) muscovite^[84]

通过文献调研我们可以发现，在关于 CO₂ 提高致密油采收效率的研究中，研究方法具有多元化的特点。当研究尺度处于微纳米尺寸时，特别是对于探究受限空间中油气分子互溶与竞争吸附行为，分子模拟方法成为了主要的研究手段。基于上述研究内容，对目前现状做出如下总结：

首先，提高 CO₂ 与原油的相互作用是确保油气混相行为稳定进行的前提条件。目前

研究主要致力于分析油相溶胀机制与表面吸附形态变化规律，分子模拟方法可以从分子原子层面探究微观构型变化与作用机制，可以直接捕捉分子内及分子间的相互作用信息，逐渐成为实验研究的重要补充方法，并且随着计算机与模拟技术在各个领域的长足发展，不断深入的科学研究需要更新颖的视角与方法去融合，准确的物质间相互作用机制也有待提出。

另外，明确纳米孔隙中油气混相机制是开展 CO₂ 提高致密油采收效率的基础，尽管相关机制已被大量报道，但对于纳米孔隙混相行为及组分含量对其影响难以定量分析，纳米孔隙孔壁处 CO₂/原油竞争吸附微观机制仍难以表征分析，纳米孔隙中 CO₂ 驱替原油的排驱流动机制尚不清楚，仍有待进一步分析。结合致密储层孔道特点，提出相互作用与混相指标的定量分析方法，对 CO₂ 提高致密油采收效率研究体系的建立具有重要意义。

1.5 本论文的研究意义、研究思路及研究内容

经现场试验和工程应用表明，CO₂ 可有效开采致密储层中的油气资源，极大改善致密储层的渗透率，并取得较好的增产效果。然而，随着开采程度的加深，储层环境愈加致密复杂，油气混相不稳定或局部混相现象普遍，致使产量预测和储量评估出现不同程度的偏差，因此，开展 CO₂ 开发致密油的相关理论及模拟分析，已成为目前研究的当务之急。主要有以下两个方面：（1）CO₂ 在油藏环境中的驱油效果，是各个体系相互作用的结果，而对于环境复杂的储层来说，想要进一步提高原油采收效率，需要明确微尺度下油气相互作用的基本原理，特别是对于纳米孔隙内油气的混相行为与稳定性分析难以定量表征的问题；（2）需要突破传统油藏理论分析方法，探索适用于致密储层中 CO₂ 驱油微观机制的新手段，这是微尺度下 CO₂ 驱油理论研究的必经之路，分子模拟的发展完善有望在此方面做出巨大的贡献。综上所述，明确微尺度下 CO₂ 驱替原油的作用规律，丰富 CO₂ 开发致密油的相关理论及模拟方法，可为致密油开发技术的快速突破提供基础理论支持，有助于加快我国致密油开发工业化发展的步伐。

因此，本论文采用分子模拟方法，根据致密储层结构特点进行 CO₂ 微观驱油机制研究。具体研究思路如下：首先根据体相及纳米孔隙中 CO₂/原油的混相机理，建立纳米孔隙环境中油气的混相指标，并分析纳米孔隙中 CO₂ 驱替原油行为的微观机理，明确纳米尺度下油气相互作用的基本规律；根据 CO₂ 驱油时的注采特点，分别开展 CO₂ 加压驱替与降压抽提原油过程中的混相行为。本论文的研究内容框架如图 1-13 所示：

致密储层中CO₂微观驱油机制的分子模拟研究

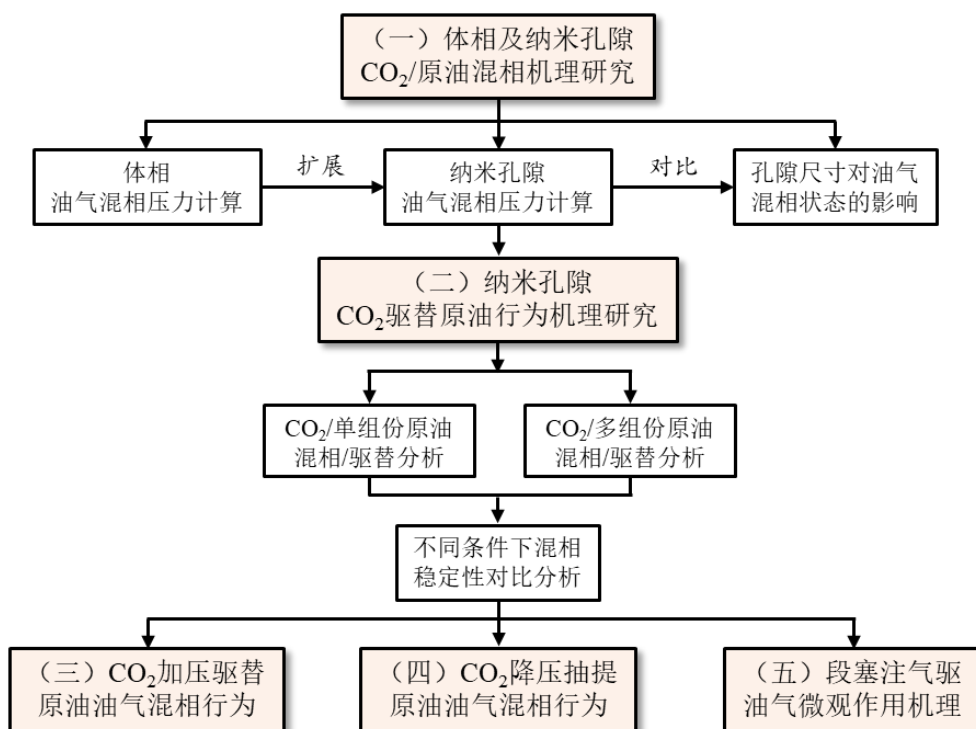


图 1-13 本论文的研究框架图

Fig1-13 Technical route of this work

首先采用分子动力学模拟方法研究体相及纳米孔隙中 CO₂/油相的混相机理，对体相及纳米孔隙环境中油气混相指标进行建立及验证。研究不同孔径下油气最小混相压力值，探究考虑分子吸附层时纳米孔隙尺寸效应对混相行为的影响机制，明确受限空间中 CO₂/原油相互作用的基本特点（第二章）；分析纳米孔隙中 CO₂ 驱替原油行为机理，探究矿物组分对纳米孔隙中 CO₂/原油驱替行为影响机理，考察流固相互作用对油相运移方式的影响，明确驱替前缘的稳定性对油相平稳运移的关键作用。在原油多组分体系中，考察油分子在油气界面混相行为，阐明油相在动态驱替体系中，较差的流动性对多组分油相运移和剥离的抑制机理（第三章）。

然后，基于 CO₂ 驱油时的注采特点，依次开展不同条件下油气混相稳定性的对比分析。构建 CO₂ 加压驱替原油的分子结构模型，并通过施加不同的注气压差观测排驱结果，明确油气动态混相的微观机理。考察固体表面粗糙度对动态混相行为的影响，对比分析分子驱替速度相关性，阐明岩石表面结构对动态混相结果影响的微观规律（第四章）；构建 CO₂ 降压抽提原油的分子结构模型，通过分析不同降压速率带来的抽提结果，分析抽提过程中残余油的构型变化，考察油气分子间相互作用能衰减的持续时间，探究混相带稳定性及抽提分子数的变化规律；明确降压抽提的动力学和结构特性（第五章）；通过

构建 CO₂/N₂ 段塞驱的结构模型，分析注入气成分及比例对驱替结果的影响，揭示 CO₂ 溶胀和 N₂ 驱动在驱替过程中的不同作用，阐明纳米孔隙中 CO₂/N₂ 段塞驱的优势及微观机理（第六章）。

第二章 体相及纳米孔隙中 CO₂/原油混相机理研究

2.1 引言

CO₂ 较强的传质能力可使致密油采收率提高到 8-14% 的 OOIP^[86-88]。当储层压力高于最小混相压力 (Minimum Miscibility Pressure, MMP) 时, 通过注入 CO₂ 可极大提高采收率。而反之若压力低于 MMP, 油与 CO₂ 相将不完全混溶或不混溶, 导致最终采收率降低^[89]。因此, 准确获知 MMP 值对于致密油的高效开发至关重要。通常认为细管试验^[90]、气泡法^[91]和界面张力消失 (Vanishing Interfacial Tension, VIT) 法^[92]是最为常见的 MMP 实验测量方法。其中, VIT 法最具代表性, 该方法可与理论分析及分子模拟结合^[93], 以使测量对象范围更广, 结果分析更精确。该方法基于油气间界面张力 (Interfacial Tension, IFT) 与体系压力的关系曲线, 将结果线性外推延长至 IFT 为零以获取对应压力值^[94], 即确定最小混相压力值, 该方法主要针对体相中混相压力的确定而非纳米孔中^[95]。考虑到受限空间中流体性质的特殊性, 研究人员利用理论建模和推导代替直接测量, 进而发展出一些有效方法, 如界面衰减法 (Diminishing Interface Method, DIM)。DIM 可根据孔内互溶相的界面厚度变化与压力之间的关系确定 MMP 值^[96,97]。

致密储层中 CO₂ 与原油的作用对混相行为的影响机理非常复杂, 如何在纳米尺度上准确地对其进行分析尚属世界难题。为了探究实验和理论方法中尚不明确的微观机制, 以及纳米孔中油分子的微观结构变化和动力学特征, MD 模拟方法已逐渐得到广泛应用。MD 模拟为分析复杂的相互作用及揭示微观特性提供了一种更直观更便捷的方法, 然而, 在分子和原子水平上, 借助 MD 模拟开展关于纳米孔内分子混相行为的研究较少, 而该方面研究将为 CO₂ 高效开发致密油资源提供重要理论支持。在这一节中, 我们基于 MD 模拟方法, 采用界面衰减法表征了 CO₂/癸烷 (C₁₀) 体系在纳米孔中的混相行为, 并对纳米孔中油气间 MMP 值进行估算与验证。随后, 分别测量了孔径分别为 2、3、5、9 和 15 nm 的不同纳米孔隙中的油气混溶行为, 进而讨论了受限空间效应对混相行为的影响。

2.2 模型建立与计算方法

2.2.1 分子结构模型的建立

体相构建: 在对油气界面性质研究的过程中, 通过构建油气两相界面模型可较为准确地反映体相环境的作用特点, 这也是分析油气性质常用的基本模型。图 2-1 为研究所

需的体相及孔道体系，体系由 Materials Studio (MS)构建^[98]，所有分子均随机分布于盒子内，油膜的厚度设定为 5 nm。油气分子数根据 $n_{\text{CO}_2}=x_{\text{CO}_2}\cdot n_t$ 确定^[99]，其中 x_{CO_2} 是 CO₂ 在烷烃中的溶解度（以摩尔分数计）， n_t 为分子总数。考虑到致密油以轻质油为主，以及致密原油密度和成分的典型特点，研究中选取 C₁₀ 作为主要原油成分^[100]，其密度与致密油平均密度相近。为确保足够的 CO₂ 与 C₁₀ 相互作用，基于实验文献我们选择 344.15 K 和 12.62 MPa 下的溶解度 x_{CO_2} 作为标准^[101]，再将 300 个 CO₂ 分子添加到体系中确保充足。

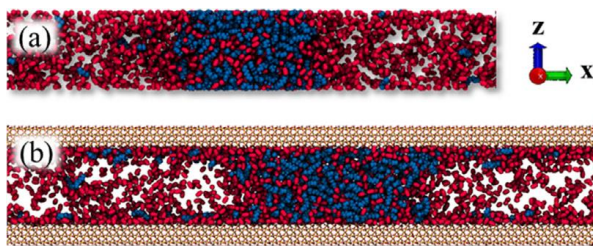


图 2-1 含 CO₂/C₁₀ 的 (a) 体相和 (b) 纳米孔隙体系，CO₂: 红色，C₁₀: 蓝色

Fig2-1 A CO₂/C₁₀ system in (a) bulk phase & (b) a nanoslit. CO₂: red, C₁₀: blue

孔内构建：扫描电镜等孔隙结构表征方法显示孔隙形状及尺寸分布广泛，但在纳米尺度上的基础研究中，都采用较为规则的纳米孔隙结构，且在实验及模拟分析的过程中并没有发现孔隙形状对密度分布等基本参数的影响。为简便起见，通过构建纳米孔隙模型近似代替致密储层基质环境，同时保证孔隙壁面厚度大于势能作用的截断半径。首先，我们将 CO₂/C₁₀ 放置于在纳米孔隙中心，如图 2-1 (b) 所示。纳米狭缝由两个羟基化的二氧化硅表面表示，每个表面均从 α -石英面沿 (100) 平面切割，尺寸 xyz 分别为 39.98 nm×2.70 nm×1.507 nm。由于储层中纳米孔的尺寸通常介于 3~8 nm 之间^[102,103]，因此所设置的 CO₂/C₁₀ 纳米孔隙体系的 z 轴方向为 5 nm。

2.2.2 纳米孔隙压力分布的计算与验证

受固体表面的影响，纳米孔隙中压力的分布往往不易直接测量，需要通过借助分子的受力情况换算得到，因此为计算孔内的压力值，我们将体系沿 z 轴方向每 0.5 Å 分割一层，并基于下式 (2-1) 及 (2-2) 利用 Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) (Version 16 Mar 2018) 软件^[104] 计算每层受力及换算后的压力值：

$$P_{bin} = -\frac{S_{xx} + S_{yy} + S_{zz}}{3V} \quad (2-1)$$

其中， i 为所对应的原子， S 为对应的应力张量， a 和 b 取值于 x , y , z 三个方向对称张量的六个分量。等式 (2-2) 中，右边第 1 项为原子 i 贡献的动能。第 2 项为成对点势能，

其中 n 为在原子 i 的 N_p 个相邻原子的迭代数， r_1 和 r_2 是两个原子的位置， F_1 和 F_2 是两个原子成对相互作用时产生的力；第 3 至第 8 项分别来自 N_b 键， N_a 键角， N_d 二面角，以及 N_i 非共面扭转作用，长程库仑作用（Kspace）和内部约束力。该方法已被广泛应用于计算受限体系的压力值^[105,106]。

$$S_{ab} = - \left[\begin{aligned} &mv_a v_b + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \\ &+ Kspace(r_{ia}, F_{ib}) + \sum_{n=1}^{N_p} r_{ia} F_{ib} \end{aligned} \right] \quad (2-2)$$

为了证明压强分布计算的合理性，我们构建并模拟计算了 CH₄ 分子在石墨纳米孔隙中的压强分布，该纳米孔隙的宽度为 3.6 nm。图 2-2 显示了沿 z 轴（垂直于孔表面）的纳米孔隙中 CH₄ 的密度（a）和压力（b）分布。在纳米孔隙的中间，密度和压力均处于稳定，可理解为“自由气体”，与孔隙表面的相互作用可忽略不计。如表 2-1 所示，游离态 CH₄ 的密度和压力值均与文献值吻合^[105]。在本研究中，如图 2-3 所示，在纳米孔隙中亦可观察到稳定的 CO₂ 区域。

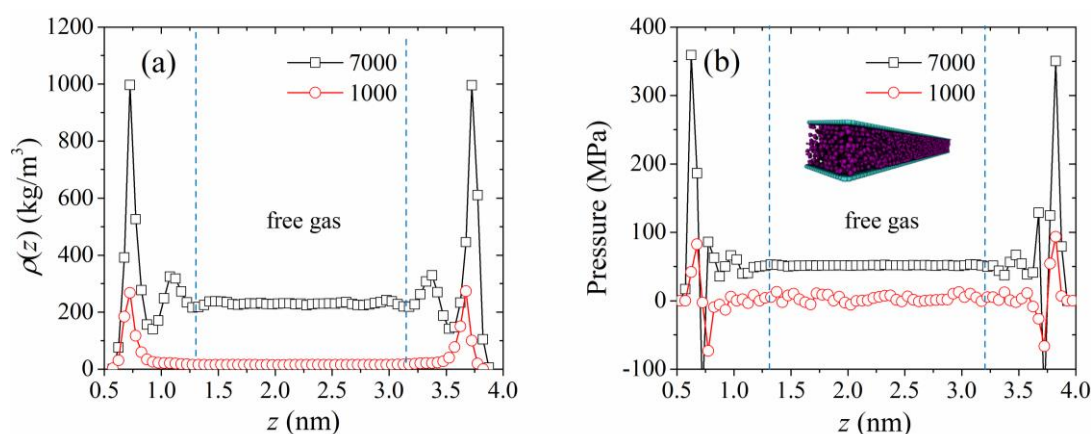


图 2-2 CH₄ 分子在石墨孔隙中的 (a) 密度和 (b) 压力分布，图 (b) 中蓝色虚线间的区域为自由气体分子区域，7000 和 1000 指纳米孔隙中 CH₄ 分子总数

Fig2-2 (a) Density and (b) pressure profiles of CH₄ in a graphitic nanoslit. The region between two dashed lines indicates “free gas”. “7000 and 1000” refer to the total number of CH₄ in the nanoslit

表 2-1 CH₄ 分子密度和压强值

CH ₄ 分子数	Pressure (MPa)	Pressure (MPa)	Density (kg/m ³)	Density (kg/m ³)
	文献 ^[105]	本研究	文献 ^[105]	本研究
1000	2.61	2.73	15.07	15.11
7000	47.25	47.41	224.90	225.01

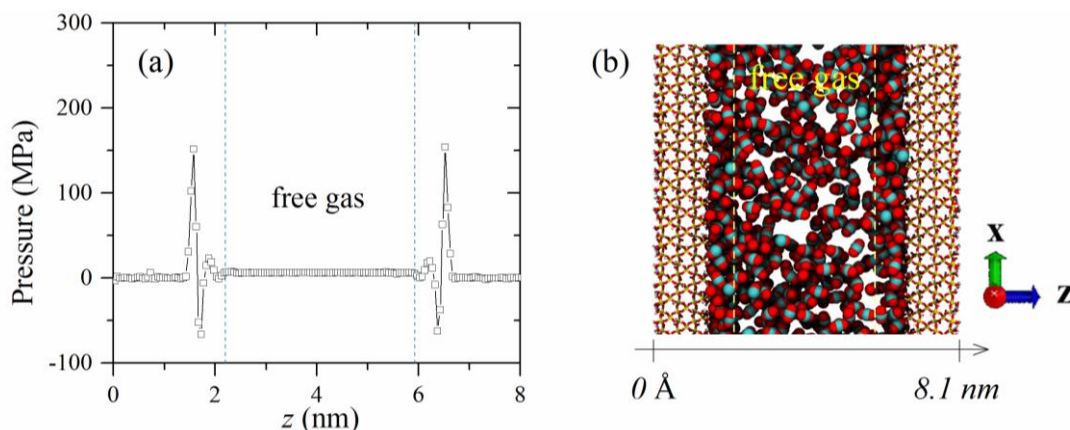


图 2-3 (a) CO₂ 压强分布和 (b) CO₂ 分子在二氧化硅纳米孔隙中空间分布
固体表面分别位于 0-1 nm 和 7-8 nm 区域

Fig2-3 (a) Pressure profile of CO₂ and (b) CO₂ molecules in a silica nanosilt.

The silica pore surfaces are located in the region 0-1 nm and 7-8 nm, respectively

2.2.3 分子模拟参数设置

分子动力学模拟利用 LAMMPS 软件进行计算。根据实际油藏条件，温度保持在 344.15 K，并由 Nosé-Hoover 控温方法进行控制^[107]。LJ 势（Lennard-Jones 势）相互作用的截断半径为 1.0 nm，利用 Ewald 求和方法进行静电相互作用计算，周期性边界条件应用于所有方向。随后进行 10 ns 的全原子 MD 模拟计算，采用 ppm 求和处理长程静电相互作用，时间步长为 1 fs，每 1000 个步长进行一次数据分析，利用 VMD 软件进行结果显示与部分分析^[108]。

1. 体相：体相中 CO₂/C₁₀ 体系的模拟在 NPT 系综中进行（具有恒定的分子数，压力和温度）。每个体系在 x 和 y 方向上的尺寸设置为 5 nm。

2. 纳米孔隙：羟基化二氧化硅表面由 CLAYFF 力场描述^[109]，模拟在 NVT 系综中进行（分子数量，体积和温度恒定）。与体相体系相同，为获得合理的初始油相，首先对 C₁₀ 进行 5 ns 模拟。再将密度相同的 CO₂ 相放置在 C₁₀ 相的两侧进行 10 ns 分子动力学模拟平衡计算。

非键相互作用包括短距范德华（vdW）和长距静电相互作用。vdW 由 Lennard-Jones

(LJ) 势表示，静电相互作用由库仑势表示，

$$V_{\text{non-bonded}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-3)$$

其中 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 是井深和碰撞直径， r_{ij} 为原子 i 和 j 间的距离， q_i 是原子 i 的电荷， $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ 为真空的介电常数。力场的具体参数在表 2-2 中列出。

表 2-2 石英二氧化硅^[109]，C₁₀^[110]及 CO₂^[111]分子力场参数

Table 2-2 Force-field parameters for quartz^[109], C₁₀^[110]and CO₂^[111]

非键势能				
原子	ϵ (kcal/mol)	δ (Å)	q (e)	
C (CH ₃ -)	0.0660	3.5000	-0.1800	
C (-CH ₂ -)	0.0660	3.5000	-0.1200	
H (H-C)	0.0300	2.5000	0.0600	
C (C=O)	0.0559	2.7570	0.6512	
O (C=O)	0.1599	3.0330	-0.3256	
Si	1.8405×10^{-6}	3.3020	2.1000	
O (O-Si-O)	0.1554	3.1665	-1.0500	
O (Si-OH)	0.1554	3.1665	-0.9500	
H (Si-OH)	0	0	0.4250	
键伸缩能				
分子键类型	K_r , kcal/(mol·Å ²)	r_0 (Å)		
C-C	268.0000	1.5290		
C-H	340.0000	1.0900		
C=O	615.3220	1.1490		
O-H (Si-OH)	554.1349	1.0000		
键角弯曲能				
键角类型	K_θ , kcal/(mol·rad ²)	θ_0 (deg)		
C-C-C	58.35	112.70		
C-C-H	37.50	110.70		
H-C-H	33.00	107.80		
O=C=O	295.4110	180.00		
Si-O-H	30.00	109.47		
二面角势能				
二面角类型	V_1 (kcal/mol)	V_2 (kcal/mol)	V_3 (kcal/mol)	V_4 (kcal/mol)
C-C-C-C	1.30	-0.05	0.30	0.00
C-C-C-H	0.00	0.00	0.30	0.00
H-C-C-H	0.00	0.00	0.30	0.00

2.2.4 界面参数计算与拟合方法

界面张力计算：界面张力 (IFT) 由 LAMMPS 中吉布斯界面张力 (Gibbs interfacial tension) 公式 (2-4) 计算而得。对于本体相的 CO₂/C₁₀ 体系，两个界面均垂直于 x 轴且

平行于 zy 平面，并且通过压力张量的表达式^[8,112]计算 CO₂ 和 C₁₀ 相间的 IFT。

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_x} (P_N(x) - P_T(x)) dx = \frac{1}{2} \left[P_{xx} - \frac{(P_{yy} + P_{zz})}{2} \right] L_x \quad (2-4)$$

其中 P_N 和 P_T 分别是法向和切向压力； $P_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) 是压力张量的对角元素；和 L_x 为盒子 x 轴长度，压力分量通过方程计算：

$$P_{\alpha\beta} V = \sum_{i=1}^N m_i v_{i,\alpha} v_{i,\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij,\alpha} \mathbf{f}_{ij,\beta} \quad (2-5)$$

其中 $v_{i,\alpha}$ 为原子 i 在 α 方向的速度； $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ； \mathbf{f}_{ij} 是原子 j 施加在原子 i 上的力， V 是模拟盒子体积，并将最后 2 ns 内的 IFT 平均值作为最终值进行分析。

界面厚度计算： 由于较强的互溶性，在体相和纳米孔隙中，CO₂ 和油相之间没有明显的界面，油的密度沿 x 轴分布不均匀。为了计算 CO₂/油的界面厚度，研究参考了已有文献提出的用于聚合物/溶剂界面体系的表征方法^[113]。如图 2-4 所示，基于吉布斯分割面 (Gibbs dividing surface, GDS)，利用公式 (2-6) 拟合 C₁₀ 沿 x 轴的密度分布：

$$\rho(x) = \frac{1}{2} \rho_0 \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x-x_1}{\sigma\sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-x_2}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] \quad (2-6)$$

其中 ρ_0 是远离 CO₂/C₁₀ 界面的油相体相密度， x_1 和 x_2 表示 Gibbs 界面位置； σ 表示长度的标准差。 δ 是两个 Gibbs 面之间的长度 ($x_2 - x_1$)。由于 Gibbs 面是分隔两相的理想边界，因此可以将 δ 视为系统中油相的有效厚度。

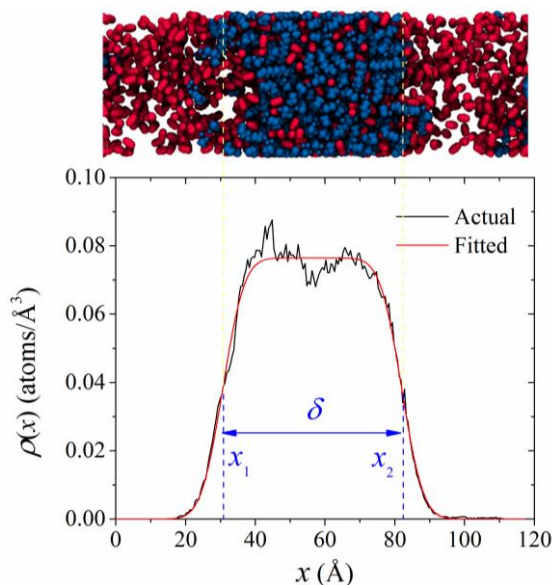


图 2-4 C₁₀ 沿 x 轴的密度分布，顶图为 CO₂/C₁₀ 体相平衡构型图，蓝色：C₁₀，红色：CO₂

Fig2-4 Density profile of C₁₀ along the x -axis, blue: C₁₀, red: CO₂.

The equilibrium snapshot for CO₂/C₁₀ in bulk phase is shown on the top

2.3 结果与分析

2.3.1 体相油气混相行为

(1) VIT 法计算 MMP

图 2-5 显示了在 344.15 K 时 CO₂ 和油之间的 IFT 与体相压力的关系。本研究中预测的 IFT 与 Shaver 等人^[114]的实验研究非常吻合。随着压力的升高, IFT 单调减小, 并且与压力呈线性关系。通过对模拟结果进行线性拟合得到 IFT=19.61-1.62 P, 实验结果为 IFT=19.14-1.63 P。利用 VIT 法通过将 IFT 外推到零来评估 MMP。结果显示了 MMP 值为 12.07 MPa, 与实验测量结果 11.76 MPa 接近。这证明了本研究中对 CO₂/C₁₀ 采用的力场与研究方法是可靠的。

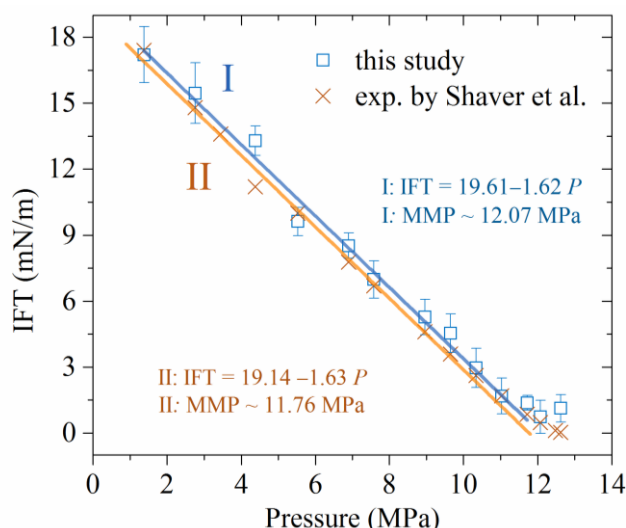


图 2-5 CO₂/C₁₀ 相界面张力随压强变化曲线, □: 本研究; ×: Shaver 等研究^[114]

Fig2-5 IFT between CO₂ and C₁₀ versus pressure. □: in this study; ×: exp. by Shaver et al ^[114]

(2) DIM 法计算 MMP

在实验及理论计算方面, 亦可利用 DIM 法通过将 $d\delta/dP$ 曲线外推到零来评估 MMP 值, 其中 $d\delta/dP$ 是界面厚度 δ 对体系压力 P 的求导值。物理上 $d\delta/dP=0$ 可解释为界面厚度不会随着 P 的变化而变化, 进而油气界面达到稳定的增长状态。因此, 当 CO₂ 与油相互混溶时, 在一定的压力范围内即可获得稳定变化的界面厚度 δ ^[96], 原油进入到较为稳定的溶胀状态。

图 2-6 展示了 CO₂/C₁₀ 体系在体相时界面厚度 δ 与压强关系曲线, 其中 δ 由 GDS 确定 (参见图 2-4)。在所测量的整个压力范围内, 界面厚度 δ 单调增加, 并没有观察到恒定的值。该现象与实验观察的结果形成鲜明对比, 因为本研究中的体相处于微观尺度,

在 CO₂ 扩散进入油相的过程中，存在大量的物质交换转移，且在达到混相状态后，有大量的 C₁₀ 溶解在 CO₂ 中。如图 2-4 (b) 所示， $d\delta/dP$ 呈现出三个区域。随着 P 的增加， $d\delta/dP$ 值首先略有增加，然后迅速增加，最后接近常数。其主要原因在于体相中的油相经过充分溶胀和溶解后，界面形态不受空间限制，这种规律与纳米狭缝中的溶胀和溶解不同，详见后文分析。当压强超过 13 MPa 后，由于油分子的完全溶解，已无法精确测量油相的厚度，从后两个区域的交点即可确定 MMP 为 11.38 MPa。DIM 法与 VIT 法计算的结果和实验结果吻合^[101]。因此，经过对结果的评价和对比，我们确定了两种计算方法的前提条件和应用环境，以便于我们将 DIM 方法进一步扩展应用到纳米孔隙中油气 MMP 的计算中。

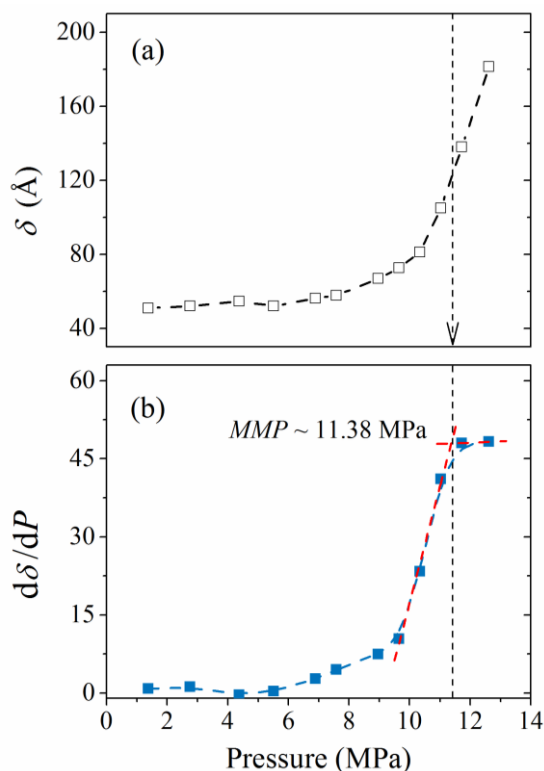


图 2-6 (a)界面厚度 δ ; (b) $d\delta/dP$ 随体相压强变化曲线

Fig2-6 (a) Interfacial thickness; δ (b) $d\delta/dP$ versus pressure in bulk phase

2.3.2 纳米孔隙内油气混相行为

(1) MMP 的计算

图 2-7 (a) 为 5 nm 纳米孔隙中的油相厚度 δ 对 P 的变化关系曲线，在计算的过程中，油膜厚度针对的是不包含吸附层的孔隙中心区域。由于孔隙表面的限制作用，厚度不能持续增加，因此， $d\delta/dP$ 值随 P 先增大后稳定。如图 2-7 (b) 中所示，通过外推 $d\delta/dP$ 为零时，此时压力即 MMP 约 8.33 MPa。

显然，纳米孔隙中的 MMP 低于体相中所预测的 MMP (11-12 MPa)，表明油更易在受限空间中与 CO₂ 达到混相状态。为了定量分析两个体系中油气相互作用的差异，我们计算了平均力势 (Potentials of Mean Force, PMF)，以评价 C₁₀ 溶于 CO₂ 所需要克服的能量势垒，

$$PMF(x) = -k_B T \ln \left[\frac{\rho(x)}{\rho_0} \right] \quad (2-7)$$

其中 $\rho(x)$ 为 C₁₀ 沿 x 轴的密度值， ρ_0 为 C₁₀ 在 CO₂ 相中的密度值， k_B 为玻尔兹曼常数。图 2-8 比较了在 6.29 MPa 时体相和 5 nm 纳米孔隙中的 PMF 值。值得注意的是，纳米孔隙中的压力是针对 CO₂ 相而计算的。以 CO₂ 相为基准，油相对应的 PMF 值为负（即较低）。因此，C₁₀ 分子若从油相转移到 CO₂ 相中时，需克服一定的自由能势垒 ΔF ，体相体系的 ΔF 约 3.58 kcal/mol 高于纳米孔隙中的 1.11 kcal/mol。这表明在纳米孔隙中，C₁₀ 更易于穿过界面并溶解于 CO₂ 中。因此，纳米孔隙中的 MMP 值较低，以便于混相行为的发生。通过 CO₂ 和 C₁₀ 的竞争性吸附和受限空间中的扩散行为可以进一步阐明这种差异发生的原因。

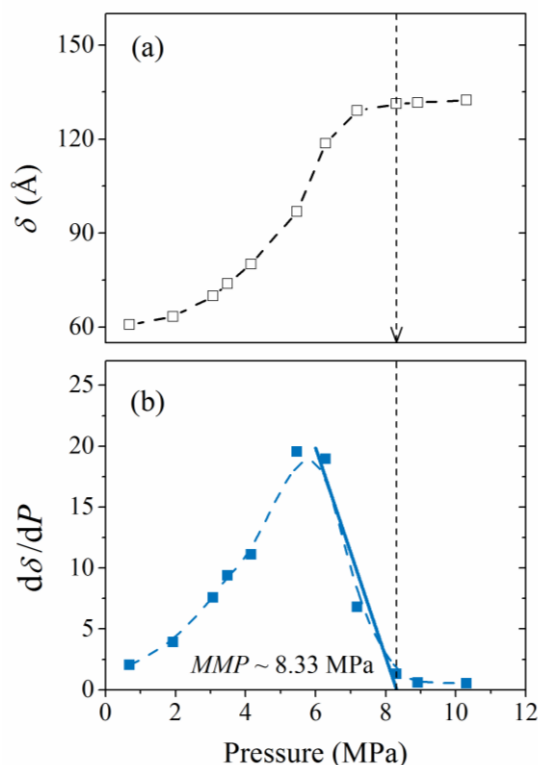


图 2-7 (a) 界面厚度 δ ; (b) $d\delta/dP$ 在 5 nm 孔中随压强变化曲线

Fig2-7 (a) Interface thickness δ ; (b) $d\delta/dP$ versus pressure in 5 nm nanoslit

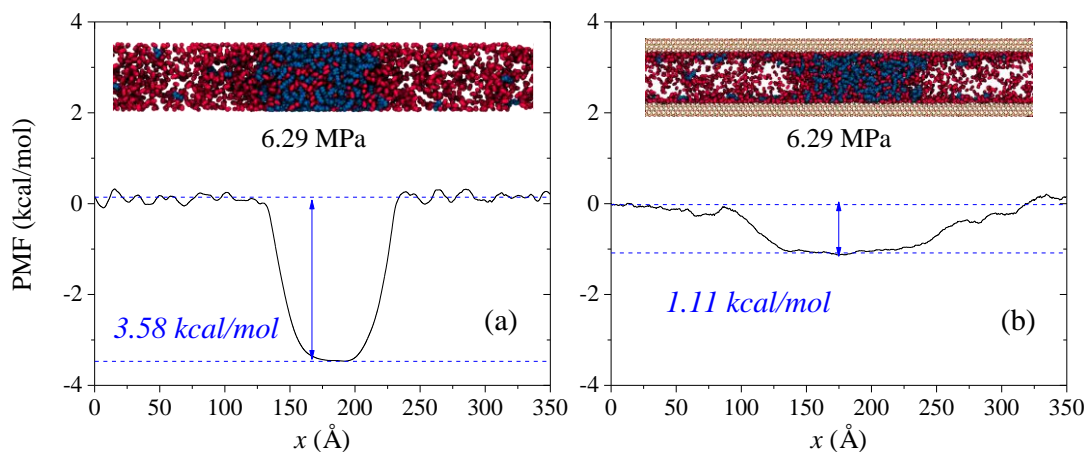


图 2-8 C₁₀ 在 6.29 MPa 时 (a) 体相及 (b) 5 nm 纳米孔中溶于 CO₂ 中所需的平均力势
CO₂:红色, C₁₀:蓝色

Fig2-8 Potentials of mean force of C₁₀ upon CO₂ flooding at 6.29 MPa (a) in bulk phase and (b) in 5 nm nanoslit, CO₂: red, C₁₀: blue

(2) 竞争吸附行为

图 2-9 给出了纳米孔隙 (a) 和体相 (b) 中从 0.1 ns 到 5 ns 时 CO₂ 溶胀油相的模拟结果。所考虑的压力为 6.29 MPa。在 0.1 ns 时, 两个体系内油气界面均清晰可见。在 2.5 ns 时, 纳米孔隙中有大量的 CO₂ 分子吸附在固体表面上, 导致油相与表面分离并被 CO₂ 分子包围。而在体相中, 两相的作用行为仍沿单一方向进行。在 5 ns 时, 我们可观察到在纳米孔隙中, 有更多的 C₁₀ 分子溶解在 CO₂ 中, 而在体相中 C₁₀ 分子仍以聚集态居多。

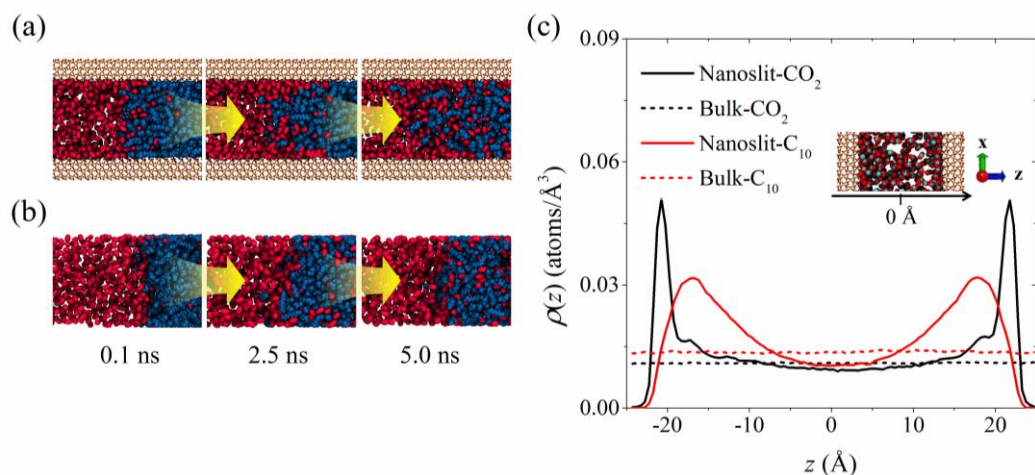


图 2-9 压强为 6.29 MPa 时 CO₂/C₁₀ 体系在 (a) 5 nm 纳米孔隙和 (b) 体相中, 从 0.1 到 5 ns 的构型变化图, CO₂:红色, C₁₀:蓝色; (c)沿 z 轴 5 ns 时的 CO₂ 和 C₁₀ 密度分布

Fig2-9 CO₂/C₁₀ system in (a) 5 nm nanoslit and (b) bulk phase at 6.29 MPa from 0.1 to 5 ns. CO₂: red, C₁₀: blue; (c) Densities of CO₂ and C₁₀ along z-axis at 5 ns

图 2-9(c)中密度分布可定量描述分子的分布差异。与体相中分子的均匀分布不同，纳米孔隙中分子密度的分布曲线显示出明显的峰。从峰值位置发现 CO₂ 可以从表面剥离并包裹住油相，这也证明了 CO₂ 对油分子分布的影响是明显的。

基于孔内油相受 CO₂ 影响更大的特点进一步分析发现，纳米孔隙中 C₁₀ 分子的分布对压力变化十分敏感。图 2-10 (a) (b) 展示了在不同压力下纳米孔隙中的 C₁₀ 和 CO₂ 分子的密度分布。在较高压力时 CO₂ 的密度波动明显，尤其对于孔表面附近吸附的 CO₂ 分子，在图 2-10 (c) 中可观察到随着压力的增加 CO₂ 吸附峰值明显增加，且第二吸附层逐渐出现。在图 2-10 (d) 所示的油相中，孔中心处油的密度波动较小，而吸附态油的密度降低明显，且峰位逐渐向孔中心移动，即出现明显的解吸附行为。

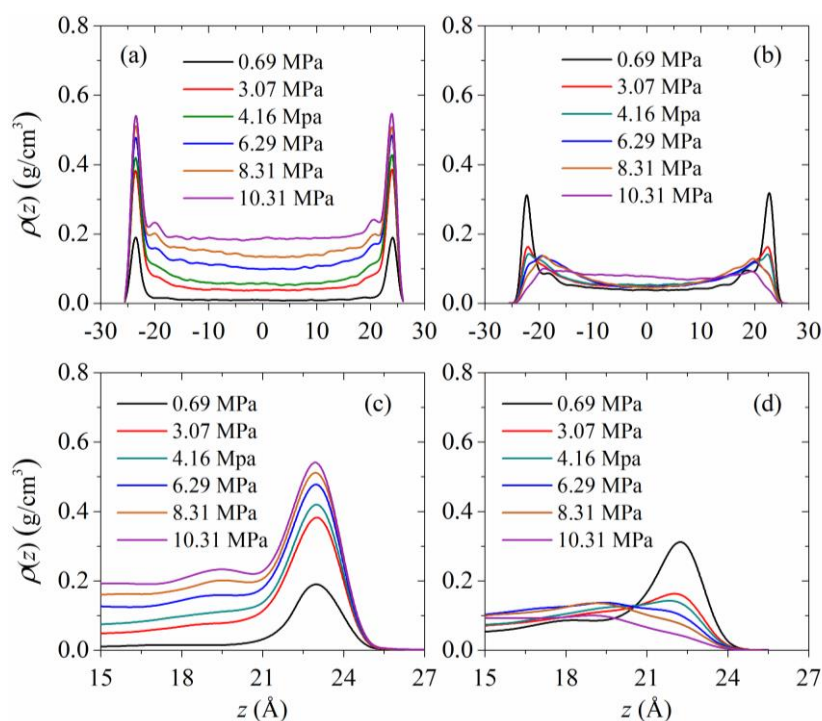


图 2-10 不同压力下 (a) CO₂ 和 (b) C₁₀ 在 5 nm 孔隙中的密度分布，以及 (c) CO₂ 和 (d) C₁₀ 在近孔壁处的密度分布

Fig2-10 Density evolution in 5 nm nanoslit at different pressure. (a) CO₂ and (b) oil in nanoslit (c) CO₂ and (d) oil near pore surface

除静态性质外，流体分子的动态性质也受到受限空间的严重影响。图 2-11 为纳米孔隙中 CO₂ 和 C₁₀ 的均方位移 (Mean Squared Displacements, MSD) 曲线，MSD 由公式 (2-8) 计算得出^[115]：

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (2-8)$$

⟨...⟩ 表示平均所有分子对应的数值。如图 2-11 所示，在整个过程中，MSD(x)的斜率

比 z 轴方向的斜率陡, 这表明 z 轴方向的扩散率受到很大抑制, 即纳米孔隙对分子的扩散有抑制效果。由于体相中不存在受限效应, 未出现较明显的密度波动, 因此界面处于均匀状态且没有大的波动, 这是导致体相中 CO₂/C₁₀ 处能垒较高的关键因素之一。

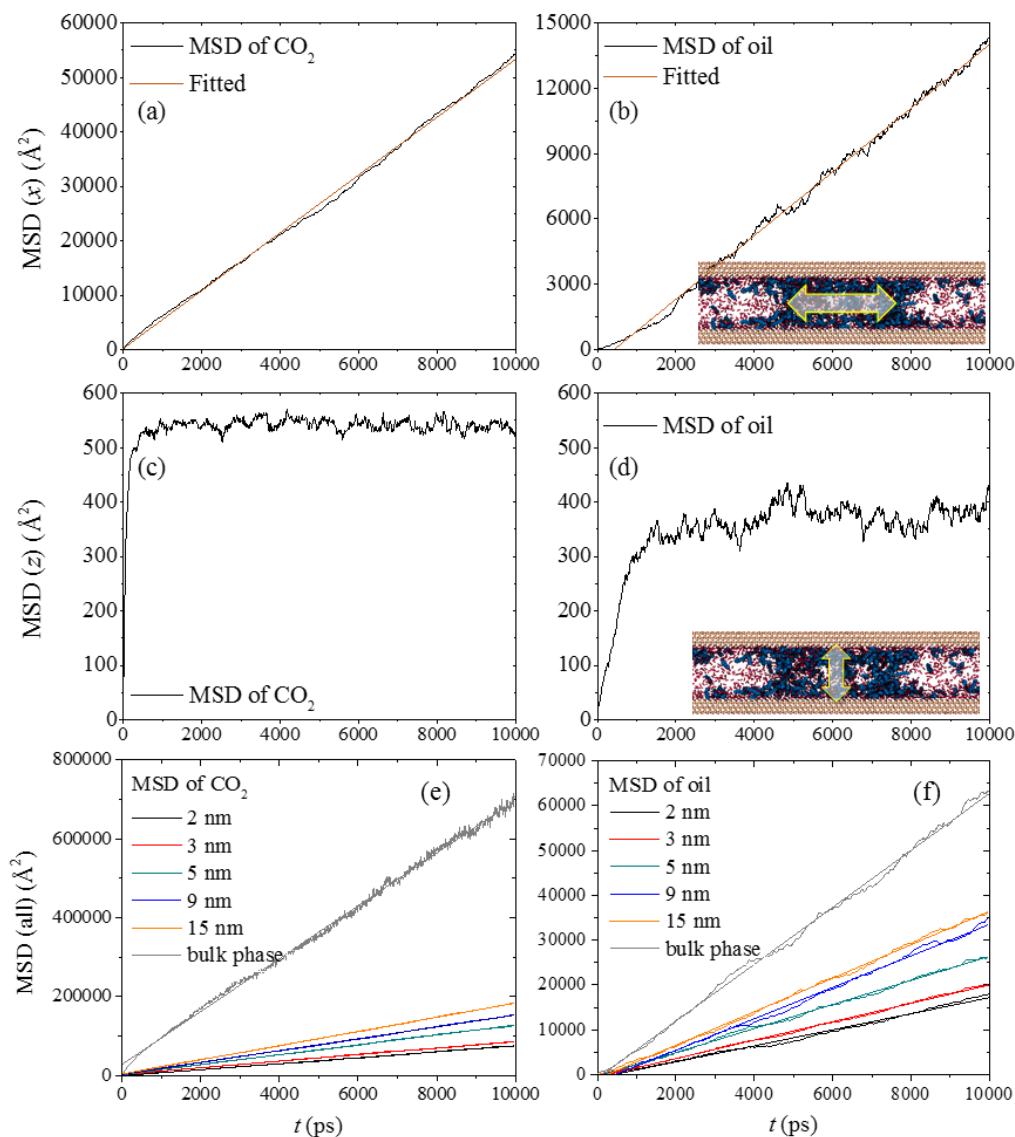


图 2-11 沿 x 及 z 方向的均方位移曲线, (a, c, e) : CO₂, (b, d, f) : C₁₀

Fig2-11 Mean-squared displacement along x -, z -axis, total value. (a), (c), (e): CO₂; (b), (d), (f): C₁₀

表 2-3 CO₂ 及 C₁₀ 扩散系数

Table 2-3 Diffusion coefficient of CO₂ and C₁₀

孔宽 (nm)	2 (6.27 MPa)	3 (6.20 MPa)	5 (6.29 MPa)	9 (6.37 MPa)	15 (6.47 MPa)	Bulk (6.29 MPa)
CO ₂ : 扩散系数 (10 ⁻⁸ m ² /s)	1.26	1.39	2.09	2.51	2.99	11.17
C ₁₀ : 扩散系数 (10 ⁻⁸ m ² /s)	0.29	0.34	0.45	0.59	0.62	1.06

2.3.3 孔隙尺寸对油气混相状态的影响

对于不同宽度（2, 3, 5, 9, 15 nm）的纳米孔隙，图 2-12 显示了每个纳米孔隙中的 δ 和 $d\delta/dP$ 与压力 P 的关系。图 2-13 列出了不同纳米孔隙对应的结果，并绘制了 MMP 与孔径的关系。由于较低的 MMP 值表示油气两相易达到混相状态。当孔径减小时，由于较强的受限作用使得油气分子更易实现混相。

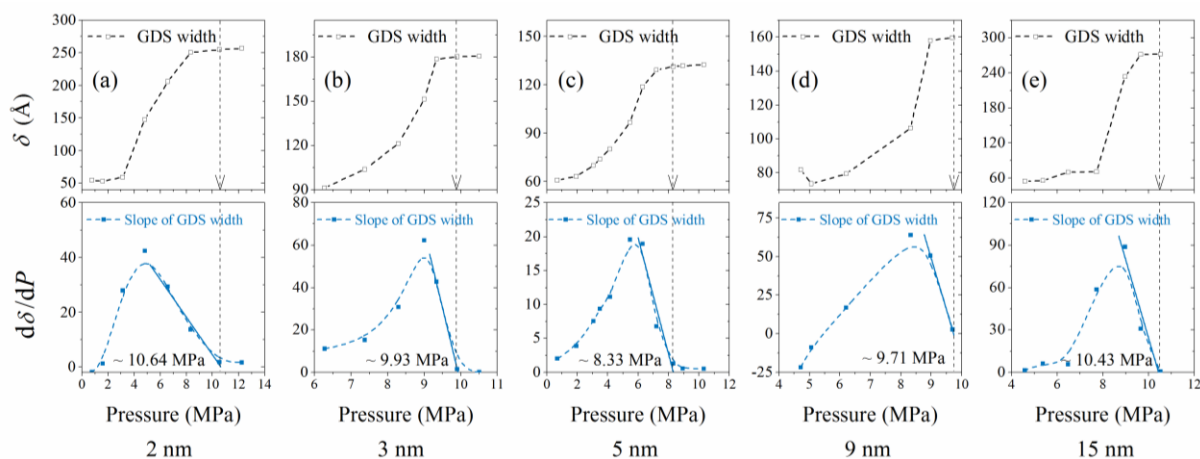


图 2-12 不同纳米孔隙中 CO₂/C₁₀ 的 MMP 值

Fig2-12 MMPs of CO₂/C₁₀ systems in different nanoslits

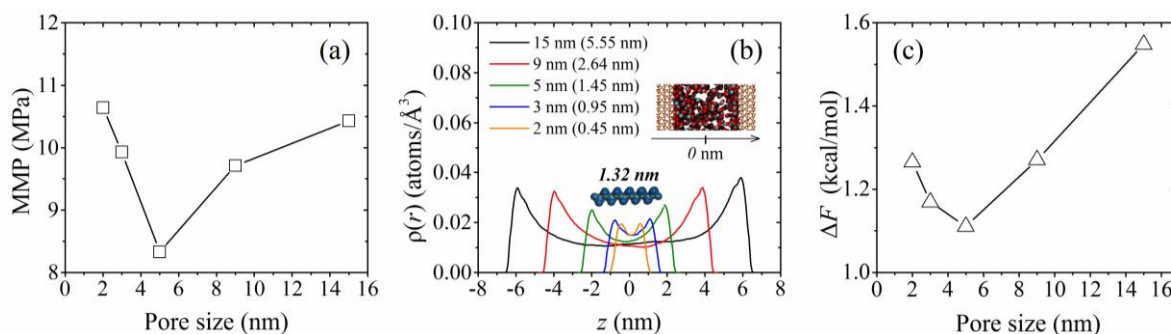


图 2-13 (a) 不同孔径下 MMP 值；(b) 压强 6.29 MPa 时各孔径下 C₁₀ 分子密度分布曲线；(c) C₁₀ 溶于 CO₂ 相中的自由能 ΔF 值

Fig2-13 (a) MMP versus pore size; (b) Number density of C₁₀ at 6.29 MPa; (c) Free energy barrier ΔF of C₁₀ in CO₂ flooding versus pore size

另外，值得注意的是，从图 2-13 (a) 中可以看出，一旦孔径小于 5 nm，MMP 值开始持续增加。这是因为随着孔径的减小，呈吸附态的 C₁₀ 分子所占比例增加，而游离态的 C₁₀ 分子比例减少。C₁₀ 的分子链尺寸已在图 2-13 (b) 中示意，C₁₀ 的长度约为 1.32 nm，因此 C₁₀ 可以在宽度大于 5 nm 的纳米孔隙中自由扩散。显然，油气两相达到混相状态的必要条件是液体和气体分子都可以在多孔介质中实现自由扩散。以上分析表明，如果考虑分子吸附层的作用，则最佳孔宽度值将增加，并且吸附层的稳定性将使分子的扩散行为更加不确定。

图 2-13 (c) 中显示了各孔径下 C₁₀ 溶于 CO₂ 所需的自由能垒 ΔF 与达到混相时的 MMP 值变化趋势相似。具体来讲, ΔF 随着孔径减小到 5 nm 时出现极小值, 然后继续增加。由于较小的 ΔF 导致更容易实现油气混溶, 因此, 受限作用促进了 CO₂/油的混相行为。然而, 孔径减小对混相行为的影响是存在下限的, 这是导致发生混相的必要条件。当分子自由运动的区域面积大于单个 C₁₀ 分子时, 可以实现互溶, 反之则难以实现。

2.4 本章小结

在这项研究中, 我们利用分子动力学模拟方法研究了体相及纳米孔隙中 CO₂/油相的混相机理。由于使用实验方法在纳米尺度下精确分析油气分子间相互作用是十分困难的, 因此该研究具有较明确的实际意义, 特别是对于涉及纳米尺度的分子微观相互作用行为的 CO₂-EOR 过程。

首先, 在这项研究中, 通过引入 Gibbs 分界面确定油相界面厚度。该方法解决了 MMP 值难以通过分子模拟定量描述的问题。此外, 研究证明了 DIM 法在分子模拟研究中的应用的可行性, 并将其扩展到纳米孔隙中 MMP 的计算, 从而有助于利用分子动力学模拟开展 MMP 计算的相关工作。

其次, 研究结果表明, 纳米孔隙中的 MMP 值明显小于体相值, 这表明油气两相在受限空间中更易达到混相状态。为了探究该现象, 我们计算了 C₁₀ 溶于 CO₂ 中所需的 PMF 曲线, 分析了流体分子的驱替和竞争吸附行为, 为受限空间中混相机理提供了微观解释。C₁₀ 和 CO₂ 间相互作用可能性的增加是影响混相结果的重要因素。

最后, 基于纳米孔隙对分子的影响机理, 我们分别计算了宽度从 2 nm 至 15 nm 的纳米孔隙中 MMP 值。研究结果表明, 随着孔隙尺寸的减小, 油气两相更易实现混相状态, 因此 CO₂ 对以微纳孔道为主的致密油藏开发具有一定优势。我们观测到分子吸附层的存在使分子的迁移行为不确定, 这是导致分子模拟结果与理论计算结果差异的关键因素。

第三章 纳米孔隙中 CO₂ 驱替原油行为机理研究

3.1 引言

在上一章节中，我们基于致密储层中孔隙结构特点，讨论分析了受限空间中油气混相的微观原理与基本规律。在油藏中，致密储层的复杂性不仅局限于广泛分布的纳米孔隙，由矿物和原油类型差异而引起的储层非均质性也为致密油开发带来不确定性^[116,117]。一方面，储层矿物主要由砂岩、碳酸盐岩及粘土矿物构成，矿物成分对储层岩性十分重要，储层岩性反映了储层沉积环境的特征^[118,119]；另一方面，原油成分的变化关系到 CO₂ 与油相的混相行为，并决定了 CO₂-EOR 的最终效果^[83,90]。

研究表明，CO₂ 驱油技术可适用于多种矿物类型和石油成分的储层^[120]。然而，天然裂缝和人工裂缝均显示出较高的孔隙度和渗透率非均质^[121,122]，Wang^[106]和 Cao^[123]等对各种矿物中甲烷的吸附和传质行为进行了分子尺度的研究，结果表明，有机环境中的甲烷比无机环境下具有更高的扩散率。此外，Zhang^[124]和 Li^[125]等人比较了各种页岩矿物中的油分子扩散系数，并得出油相的吸附强度存在碳酸盐岩>高岭石>砂岩的顺序。此外，CO₂ 对储层环境变化极为敏感^[126,127]，物性的敏感性易导致流体储层输运过程中的不连续和局部混相现象。Santos 等人^[128]通过 MD 模拟，分别探究了 CO₂ 注入对方解石纳米孔中轻质和重质油组分空间分布和输运特性的影响，研究发现不同组分的油分子在与 CO₂ 相互作用的微观过程和模式上都存在显著差异，作用的差异可引起储层表面性质的变化^[129,130]。进一步探究矿物类型和原油组分对驱替效果的影响，有助于完善 CO₂ 提高原油采油率的理论体系。

因此，在本章中，我们首先采用分子动力学模拟方法，通过研究由不同矿物（石英，方解石和高岭石）构成的纳米孔道中，CO₂ 与油相互溶（静态）及驱替（动态）行为，考察 CO₂/C₁₀ 与固体表面相互作用对油相运移方式的影响，明确驱替前缘的稳定性对油相驱替过程的重要性。在此基础上，考察多组分原油体系中的油气混相行为，分析分子在油气界面的双向传质行为和运移微观规律。

3.2 模型建立与计算方法

3.2.1 矿物成分及其势能参数的选取

表面构建：我们考虑到致密储层的主要类型，选取致密砂岩、碳酸盐岩和粘土质页

岩的主要成分作为表面基质，同时考虑到典型油藏的常见矿物成分，我们分别构建了石英、方解石及高岭石纳米孔隙。首先，石英表面，我们利用 Materials Studio 软件导入 α -quartz 结构，构建尺寸 (xyz) 为 3.60×50.00×0.81 nm 的石英表面，对称构建出羟基化石英纳米孔隙，基于储层孔道特点，我们设置孔隙的宽度为 5 nm；其次，高岭石表面，基于 SiO₄ 四面体和 AlO₆ 八面体单元构成，四面体与其他结构共享一角，八面体与其他结构共享一边，两单元由氧原子链接组成平行于 (001) 方向的 Si₄Al₄O₁₀(OH)₈ 片层结构^[131,132]。将以高岭石为代表的粘土矿物构建成宽度为 5 nm 的纳米孔隙，每个片层尺寸为 3.60×50.03×0.64 nm；最后，方解石表面，通过在 (104) 晶体表面上切割以形成方解石表面，尺寸为 3.60×50.00×0.78 nm，将以方解石为代表的碳酸盐岩构建成宽度为 5 nm 的纳米孔隙，孔隙的每一侧由 3 个方解石层构成^[133]，其力场参数如表 3-1 所示。

表 3-1 CO₂, C₁₀, 石英, 方解石^[116]及高岭石^[117]力场参数Table 3-1 Force-field parameters for CO₂, C₁₀, quartz, calcite and kaolinite

类别	原子	q (e)	ϵ (kcal/mol)	δ (Å)
C ₁₀ H ₂₂	C (CH ₃ -)	-0.1800	0.0660	3.5000
	C (-CH ₂ -)	-0.1200	0.0660	3.5000
	H (H-C)	0.0600	0.0300	2.5000
CO ₂	C (C=O)	0.6512	0.0559	2.7570
	O (C=O)	-0.3256	0.1599	3.0330
石英	Si	2.1000	1.8405×10 ⁻⁶	3.3020
	O (O-Si-O)	-1.0500	0.1554	3.1665
	O (Si-OH)	-0.9500	0.1554	3.1665
	H (Si-OH)	0.4250	0	0
方解石	Ca	1.668	0.4781	2.3700
	C	0.999	0.0882	3.8230
	O	-0.889	0.1391	3.0910
高岭石	Al	1.5750	1.3298×10 ⁻⁶	4.2713
	Si	2.1000	1.8405×10 ⁻⁶	3.3020
	O (-O-)	-1.0500	0.1554	3.1655
	O (-OH)	-0.9500	0.1554	3.1655
	H (-OH)	0.4250	0	0

3.2.2 原油成分及比例分布

我们基于已有文献确定了组分及其比例^[134,135]，具体参数和结构如表 3-2 和图 3-1 所

示。为了方便表达，每一种组分均被指定一个编号，并且分为四类：链状分子（S），环状分子（R），芳香族分子（B）及重质组分（H）。

表 3-2 原油组分及相关参数

Table 3-2 Oil component and relevant parameters

组分	符号	分子式	个数	分子量 (MW)	总分子量	分子量占比 MW%
nC ₆	S01	C ₆ H ₁₄	60	86	5160	6.66
nC ₁₀	S02	C ₁₀ H ₂₂	36	142	5112	6.59
nC ₁₀ -OOH/capric acid (癸酸)	S03	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	24	172	4128	5.33
Amine/decyl amine (癸胺)	S04	C ₁₀ H ₂₃ N	30	157	4710	6.08
nC ₁₀ -SH	S05	C ₁₀ H ₂₂ S	29	174	5046	6.51
mC ₆ /hexamethylene (环己烷)	R01	C ₆ H ₁₂	60	84	5040	6.51
Tol/methyl cyclohexane (甲基环己烷)	R02	C ₇ H ₁₄	52	98	5096	6.58
Naphthenic Acid (环烷酸)	R03	C ₇ H ₁₂ O ₂	36	128	4608	5.95
Propylcyclohexane (正丙基环己烷)	R04	C ₉ H ₁₈	40	126	5040	6.51
bC ₁₀	R05	C ₁₀ H ₁₈	36	138	4968	6.41
Pyridine (吡啶)	B01	C ₅ H ₅ N	55	79	4345	5.61
Benzene (苯)	B02	C ₆ H ₆	60	78	4680	6.04
Biphenyl (联苯)	B04	C ₁₂ H ₁₀	30	154	4620	5.96
Phenanthrene (菲)	B05	C ₁₄ H ₁₀	26	168	4368	5.64
nC ₁₇	H01	C ₁₇ H ₃₆	22	240	5280	6.81
pC ₁₇	H02	C ₁₇ H ₃₆	22	240	5280	6.81

纳米孔内均由 CO₂ 与油相填充，其中油相含有 300 个 C₁₀ 分子，在所有体系中温度均设置为 323 K。在动态及静态体系中，CO₂ 相分别放置于油相的左侧及两侧。对于含有复杂组分的油相中，各成分具体力场参数如表 3-2 所示。

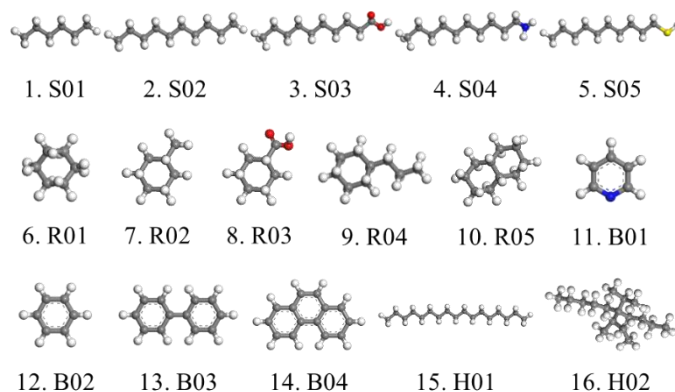


图 3-1 原油组分分子结构

Fig3-1 Molecular structure of oil components used in the study

在结果和讨论的第一部分中，我们利用 Nosé-Hoover 恒温方法对研究体系控温，并使用 NVT 系综进行 10 ns 的溶胀（静态）模拟，以获得合理的分子构型。在第二部分中，利用压力差进行了 CO₂ 排驱（动态）油相的模拟研究，以研究不同纳米孔隙中 CO₂ 驱油的机理。为了确保左侧压强更高，我们在孔左端放置了刚性的石墨烯片，然后将其固定以维持 CO₂ 相的压力，使得 CO₂ 分子不会因周期性而向其他方向运动。

3.3 纳米孔隙内 CO₂ 与单组份油相的作用机制

3.3.1 静态溶胀行为

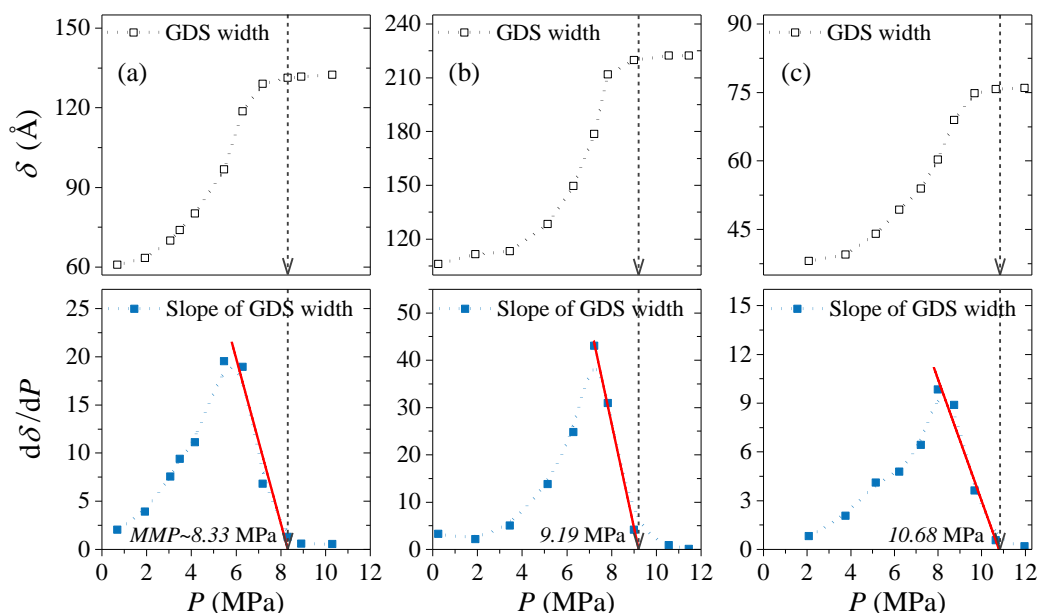


图 3-2 (a) 石英孔，(b) 方解石孔及 (c) 高岭石孔中 CO₂/C₁₀ 界面厚度 δ ，与压强变化关系 $d\delta/dP$ 以及 MMP 的对比曲线

Fig3-2 Interface thickness δ , $d\delta/dP$ and MMPs of CO₂/C₁₀ versus in different nanoslits, (a) quartz, (b) calcite and (c) kaolinite nanoslits

油气达到混相状态是衡量 CO₂-EOR 实施效果的关键标准，它也是帮助研究人员定量比较和分析储层状态的重要参数。最小混相压力（MMP）为油相和 CO₂ 在储层中达到混相的最小操作压力。针对纳米尺度孔道内，可利用界面衰减法（Diminishing Interface Method, DIM）来评估 MMP^[96]。图 3-2 对应了不同矿物类型的纳米孔隙，其中（a）为石英，（b）为方解石，（c）为高岭石，图中显示了每个纳米孔隙中 CO₂/C₁₀ 界面 δ 和 $d\delta/dP$ 的关系曲线。MMP 值越低则表示两相更易达到混相状态，因此，可以发现在石英孔道中两相更容易实现混溶，而高岭石孔道中相对较难。

在上一章节的研究中表明，孔内的最小混相压力值小于体相中，其主要原因来自于 CO₂ 与油分子在孔壁处的竞争吸附。当 CO₂ 分子将油相从固体表面处剥离后，导致油相被 CO₂ 分子包裹，进而有助于油相的溶解。该结论在石英和高岭石的纳米孔隙中 MMP 的结果可以体现出来。为了实现各个体系之间的准确对比分析，我们选择 6.22-6.29 Mpa 作为分析的压力条件，如图 3-3 所示。从图 3-3（a）和（c）可以观察到，在高岭石孔隙中，C₁₀ 密度分布的吸附峰位更接近于固体表面且峰值高于其他体系，这是因为 C₁₀ 分子在高岭石表面上的强烈吸附，以及 CO₂ 分子对 C₁₀ 分子的剥离行为较弱，进而两相不易充分接触而导致高的 MMP 值。

然而，与之前分析相反的是，方解石孔中油相的吸附分布与 MMP 的关系并不是如预期一样。图 3-3（b）中 C₁₀ 的吸附峰位比图 3-3（a）中的峰位更远离表面，但却具有较高的 MMP 值，也就是说，剥离效果好并不意味着就有较小的 MMP 值。为此，我们计算了烷烃溶解的 PMF 曲线，以探究 C₁₀ 分子在各个孔内混相差异的原因^[136]。对比发现，PMF 在图 3-3（e）方解石中的值介于石英和高岭石之间，代表了 C₁₀ 在方解石孔中的混相及溶解行为比石英孔中差。同为 6.29 MPa 的压强环境，却表现出不一样的溶解结果，这说明此时方解石孔中的 CO₂ 的数目不足以充分溶解对应的油相。总的来说，CO₂ 剥离原油的行为，带来的不仅是更多的充分溶解的机会，也使得孔内 C₁₀ 与 CO₂ 分子数的比例升高，进而导致 CO₂ 无法充分溶解 C₁₀ 分子。上述过程分别造成了剥离与溶解共存（石英孔），剥离而难以溶解（方解石孔），以及部分溶解而难以剥离（高岭石孔）三种情况。

另外，我们计算了 $E_{C_{10}-CO_2}$ 以直观地比较 CO₂ 和 C₁₀ 分子间的相互作用，图 3-4（a）中可清楚的看到，相比较在石英中的结果，方解石中 CO₂ 与 C₁₀ 分子间的相互作用能更弱。由 3-4（b）中 CO₂ 与 C₁₀ 间的 RDF 结果可知，石英孔中的油气分子间有更充分的接触，进而确保了油相充分溶胀；而在另外两个孔道中，虽然方解石孔中与高岭石孔中

的 RDF 曲线类似，但很明显，剥离未溶的体系（方解石）比以吸附为主的体系（高岭石）具有更高效的溶胀行为。

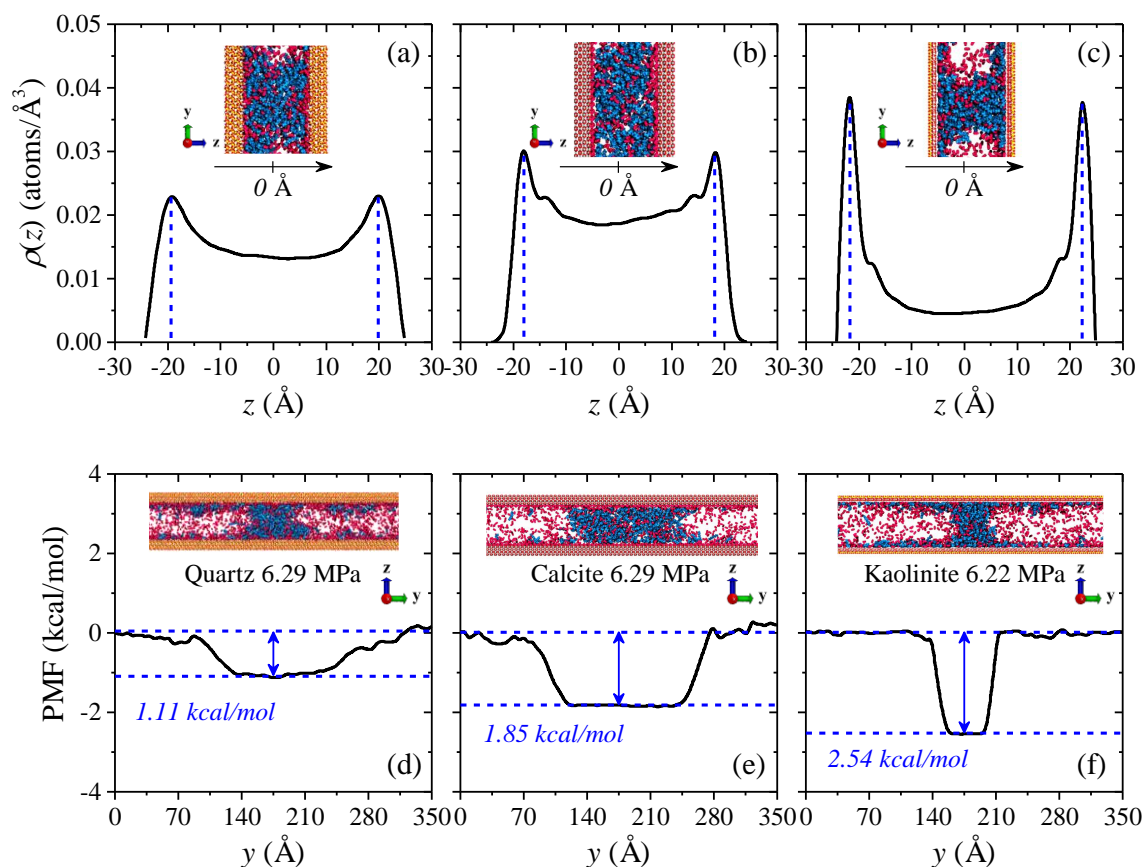


图 3-3 (a) (d) 石英孔, (b) (e) 方解石孔及 (c) (f) 高岭石孔中 C₁₀ 密度分布
及 C₁₀ 溶于 CO₂ 自由能曲线分布

Fig3-3 The number density profiles of C₁₀ molecules and potentials of mean force of C₁₀ upon CO₂ flooding in (a)(d) quartz, (b)(e) calcite and (c)(f) kaolinite nanoslits

矿物类型分布复杂是储层地质环境的重要特点，而矿物类型对 EOR 的影响不仅体现在单一体系剥离的差别上，复合表面的影响也是不能被忽视的，特别是对于不同矿物的衔接区域。复合表面体系的建立如图 3-4 (c) 中所示，其中 I 对应单一的石英表面，II 对应方解石与石英的拼接表面。然后，将体系分别置于 323 K 和 6 MPa 的 CO₂ 溶剂环境中，以观察溶胀与剥离行为。密度投影图 (Contour Plots) 可直观地展示两种表面上油膜剥离结果的差异。由于方解石表面与 CO₂ 较强的相互作用，导致复合表面中的方解石上出现明显的剥离行为，并进一步带动石英表面上的油膜与表面的分离。从两个油膜的密度分布结果可以发现，体系 I 中的吸附峰值更高且峰位更接近于表面，因此，含有复合表面上的剥离效率要高于单一表面。

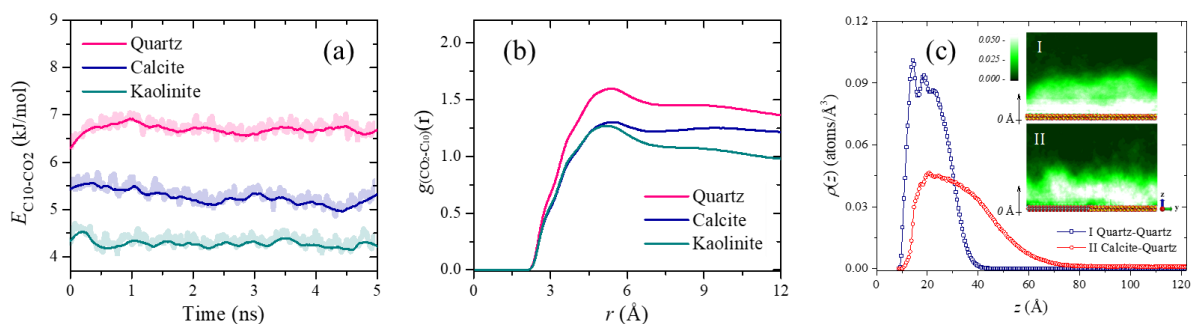


图 3-4 (a) $E_{C_{10}-CO_2}$ 与模拟时间关系曲线; (b) CO_2 与 C_{10} 分子之间的径向分布函数; (c) C_{10} 分子的数量密度分布, 插入图为 (I) 石英-石英和 (II) 方解石-石英表面附近的 C_{10} 密度分布投影图

Fig3-4 (a) $E_{C_{10}-CO_2}$ versus simulation time and (b) RDF between CO_2 and C_{10} molecules, (c) The number density profiles of C_{10} molecules, the insert picture is Contour plots showing the density distribution on (I) quartz-quartz and (II) calcite-quartz surface

3.3.2 动态驱替行为

在 CO_2 -EOR 的过程中, 原油的动态驱替是其主要环节之一。基于不同表面上 CO_2 对油膜的溶解及剥离行为, 分析在动态体系中 CO_2 驱替油的行为是十分重要的。如图 3-5 所示为构建的驱替过程图, 由于初始构型中油膜左右两侧的 CO_2 量不同, 进而导致压强差的形成, 并得到了单方向推动油相的过程。

基于 CO_2 驱替油相的模拟结果, 可以观察到两种不同的驱替类型: 整体推进 (a-b) 与后期形成气体突破 (c)。因此, 不同的驱替现象归因于驱替前缘处界面稳定性的差异, 而这种差异主要由以下两个方面引起的: 分子运移的特点差异和相互作用能的变化关系。

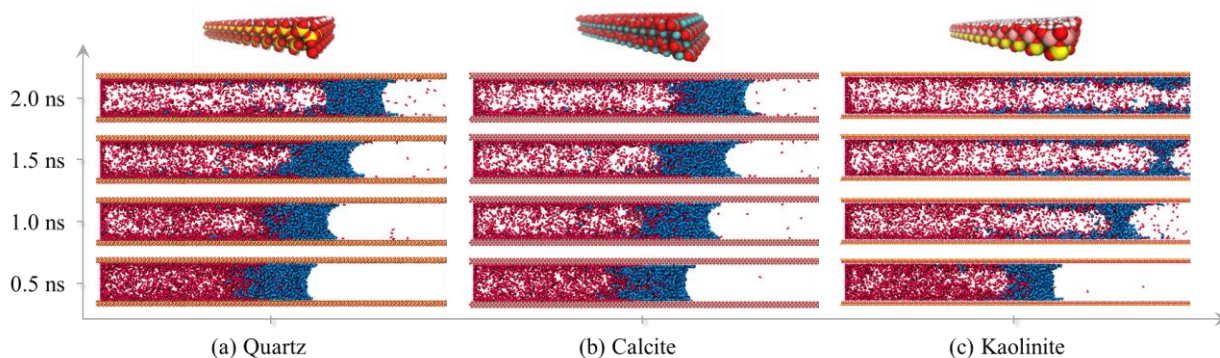


图 3-5 (a) 石英孔, (b) 方解石孔及 (c) 高岭石孔中, 在 0.1-2.0 ns 期间 CO_2 驱替过程图
 CO_2 : 红色, C_{10} : 蓝色

Fig3-5 Side views for the evolutions of CO_2 flooding from 0.1 to 2.0 ns in (a) quartz, (b) calcite and (c) kaolinite nanoslits, CO_2 : red, C_{10} : blue

为了直观地表现各个体系中分子运移的特点, 图 3-6 展示了 CO_2 及 C_{10} 分子的流动速度分布^[137]及密度分布曲线。在分析速度分布之前, 我们基于油相的 Gibbs 分界面, 即

垂直横坐标轴的蓝色实线，确定了流固界面的位置。

石英孔：从图 3-6 (a) 和 (b) 中可发现，流体在表面附近运移的过程中不存在滑移现象，CO₂ 在孔道中的驱替效率较高。原因在于 CO₂ 剥离吸附油分子的速度快，油相的推进主要发生在纳米孔隙的中心区域，而驱替前缘位置不断地进行着剥离-推进-再吸附的循环过程，如图 3-6 (g-k) 所示。因此，在驱替的过程中，表面处流体无滑移行为且保持较高的推进效率。

方解石孔：图 3-6 (c-d) 中方解石孔内流体运移速度稍慢于石英孔内流体，这是因为 CO₂ 分子与表面有极强的相互作用，导致孔内中心处 CO₂ 相的压强相比较石英孔内更低。而推进过程与石英孔中所发生的过程类似，以至于孔壁处不存在烷烃滑移的现象。而 CO₂ 分子与表面的强相互作用导致 CO₂ 流体也不存在滑移行为。

高岭石孔：与前两者相反，从速度分布曲线上可以观察到，高岭石孔中的流体表现出明显的滑移现象，其原因在于烷烃与高岭石强烈的吸引作用导致 CO₂ 对油相不能快速剥离，进而导致大量 C₁₀ 吸附于表面。上述过程导致了不稳定的前缘界面以及分子分布的密度梯度，这为 CO₂ 在油相中的指进行为提供了有利环境。而被推出去的油分子向表面再吸附的行为，导致表面附近的 C₁₀ 分子有了类似向前运移的速度，即出现了图 3-6 (f) 中的滑移现象。

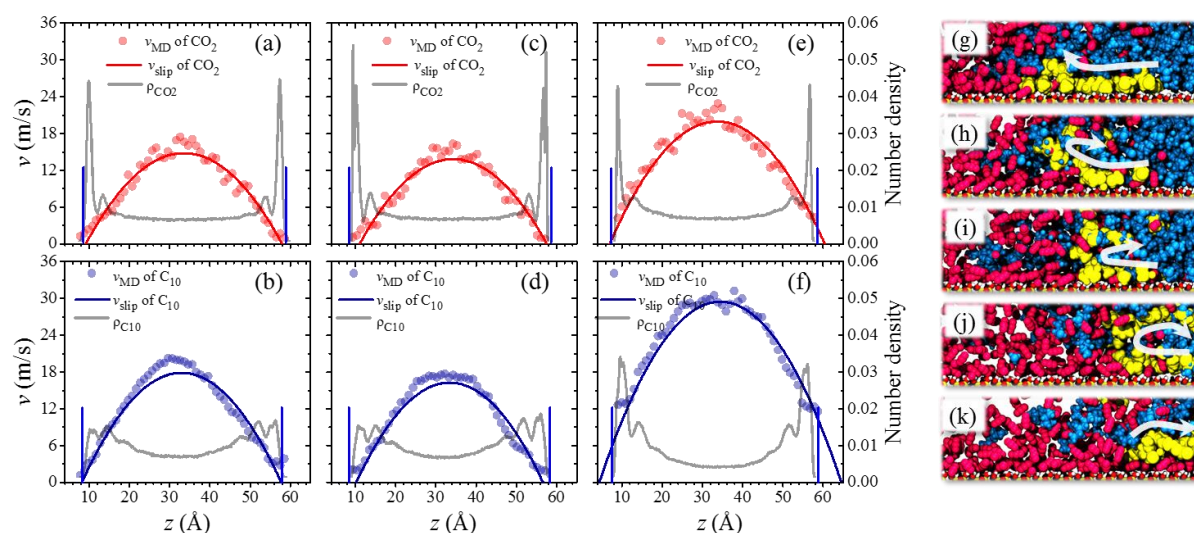


图 3-6 (a-b) 石英孔，(c-d) 方解石孔及 (e-f) 高岭石孔中数密度分布曲线 (灰) 及速度分布曲线 (红: CO₂, 蓝: C₁₀), (g-k) C₁₀ 分子运移循环过程: (g) 剥离, (h-j) 推进, (k) 再吸附

Fig3-6 The number density profiles (gray line) and velocity profiles (red: CO₂, blue: C₁₀) in nanoslits; (a)(b) Quartz, (c)(d) calcite and (e)(f) kaolinite nanoslits. (g)-(k) The cyclic process of detachment (g)-propulsion (h-j)- re-adsorption (k)

为表征相互作用能在驱替期间的变化及平衡关系，我们绘制了 C₁₀/固体表面相互作用能与 C₁₀/CO₂ 分子相互作用能的散点关系图，如图 3-7 (a, c, e) 所示。

当 C₁₀ 与 CO₂ 之间的相互作用增强时，石英表面与 C₁₀ 之间的作用强度出现小幅下降，而方解石表面与 C₁₀ 的相互作用强度下降幅度较大。两种体系的相互作用能的重心均偏向 C₁₀ 与 CO₂ 之间的作用，这证明了 CO₂ 对体系影响的主导地位。而与之相反的是，虽然 $E_{C_{10}-CO_2}$ 的值与图 3-7 (a, c) 体系中的类似，但在高岭石孔中，表面对 C₁₀ 分子的吸附能力更强，并占据主导地位。从 $E_{C_{10}-CO_2}$ 与 $E_{C_{10}-kaolinite}$ (C₁₀/高岭石) 间的能量差值随时间变化的关系上可以发现，在高岭石孔中，能量差值出现明显塌缩，即分子间相互作用出现明显的失衡状态，与该阶段相对应的是图 3-5(c) 所示的 CO₂ 突破油膜现象。

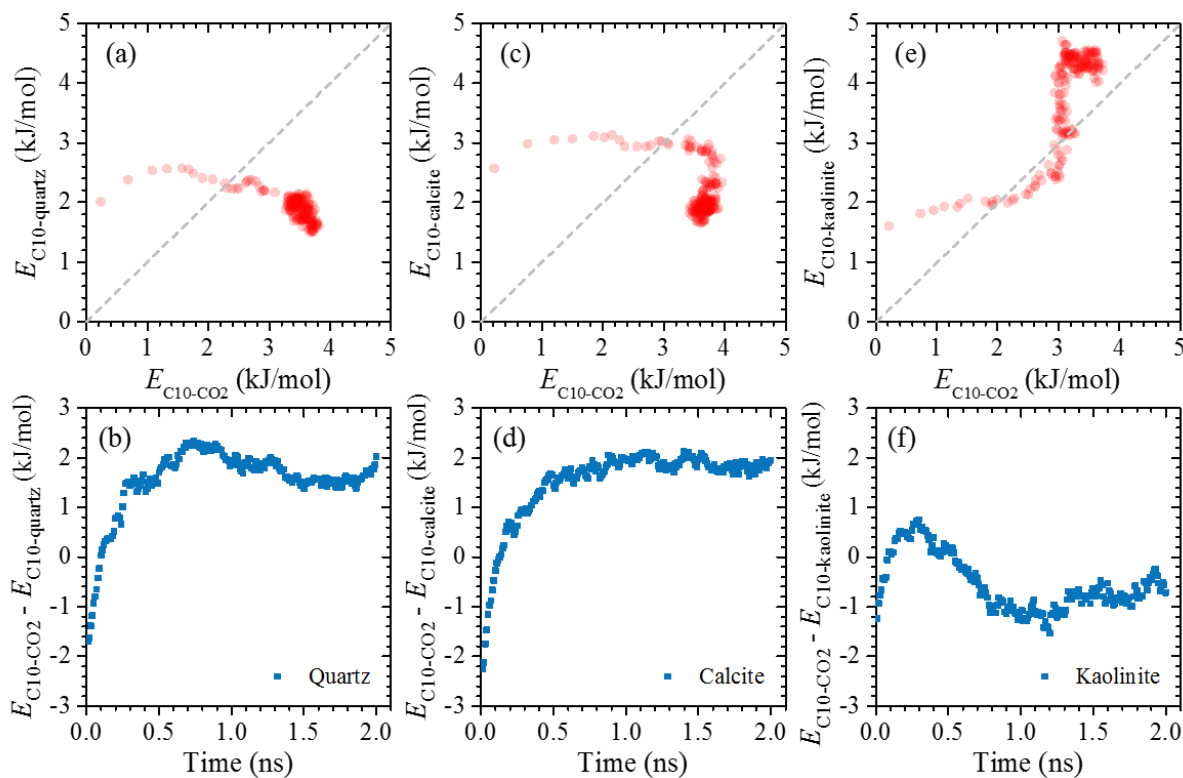


图 3-7 (a) $E_{C_{10}-quartz}$, (c) $E_{C_{10}-calcite}$ 及 (e) $E_{C_{10}-kaolinite}$ 与 $E_{C_{10}-CO_2}$ 对比散点图，虚线为能量平衡位置；(b) $E_{C_{10}-CO_2} - E_{C_{10}-quartz}$, (d) $E_{C_{10}-CO_2} - E_{C_{10}-calcite}$ 与 (f) $E_{C_{10}-CO_2} - E_{C_{10}-kaolinite}$ 与时间关系散点图

Fig3-7 Scatter plot showing (a) $E_{C_{10}-quartz}$, (c) $E_{C_{10}-calcite}$ and (e) $E_{C_{10}-kaolinite}$ versus $E_{C_{10}-CO_2}$. The dash line represents a balance match. (b) $E_{C_{10}-CO_2} - E_{C_{10}-quartz}$, (d) $E_{C_{10}-CO_2} - E_{C_{10}-calcite}$ and (f) $E_{C_{10}-CO_2} - E_{C_{10}-kaolinite}$ versus simulation time

因此，各个组分间的能量平衡关系决定了其运移行为方式的不同，特别是 CO₂ 与 C₁₀ 之间的相互作用。如何提高油气间相互作用及其稳定性，是确保 CO₂-EOR 成功的关键因素，该部分的研究结论或对纳米流体、表面活性剂等微流体运移特性的研究具有同样重要的借鉴意义。

3.4 纳米孔隙内 CO₂ 与多组份油相的作用机制

3.4.1 静态溶胀行为

与上述静态单组分体系相似，在充分达到混相状态之前，我们着重分析了压强 6.30 MPa 附近时，多组分体系中油气分子的相互作用行为。同样地，经过 10 ns 的溶胀和剥离，我们计算了 CO₂ 及矿物表面与油相各组分间的分子间相互作用。如雷达图 3-8 中所示，为各组分与 CO₂ 或表面间的相互作用能，占整体油相与 CO₂ 或表面间的相互作用能的比例贡献值。峰值越高则表示该组分作用或贡献值越高。

首先，如图 3-8 (a, c, e) 所示，在各组分与固体表面之间的作用中，含羧基的原油组分 (S03 及 R03) 作用的占比最大。而吡啶 (B01) 在高岭石孔中明显变弱。图 3-9 中的插图展示了多组分静态溶胀体系的最终模拟结果。与单组分的结果类似，在高岭石孔中，大量的油组分吸附在孔壁表面，导致作为小极性分子的吡啶在整体吸附的贡献值减小，而作为分子量较大的含羧酸的分子受到较小的影响。另一方面，图 3-8 (b, d, f) 中，在石英及方解石孔道中，轻质及含羧基的组分与 CO₂ 作用更为强烈，且随时间的增加而增加；在高岭石孔中，各组分与 CO₂ 作用强度相对均匀，这是因为各组分在表面的均匀吸附，导致其暴露于 CO₂ 的概率及接触面积相似。但即便这样，并不代表 CO₂ 驱在高岭石孔中有理想的抽提结果。

其次，在图 3-8 (b, d) 中，通过石英及方解石孔道中各组分与 CO₂ 的相互作用的比较中，可以发现，在方解石孔中油气间相互作用强度的贡献值变化波动更大，阶梯性溶解或是该结果的主要原因^[90]。而这种结果进一步导致了方解石孔内油相溶解的势垒低于石英孔内油相溶解的势垒，这是与单组分体系相反的。因此，可总结为，在方解石孔中，各组分与 CO₂ 的作用更容易受 CO₂ 溶解度参数变化的影响，随着 CO₂ 溶解能力的提升更多的吸附组分可溶于 CO₂ 中。因此，与单组分相比，受限空间中，多组分体系的分子更易在油气间实现双向传质，提升 CO₂ 的溶解能力，并增强油相的溶解行为。这种现象的表现顺序为方解石>石英>高岭石。

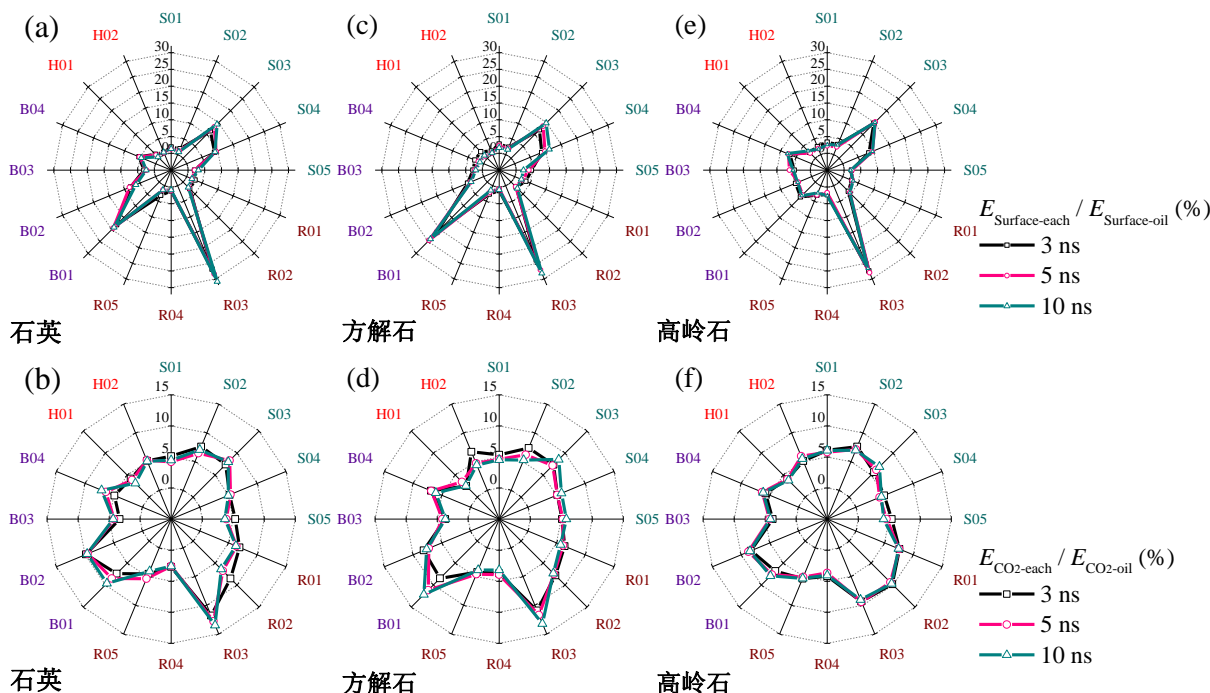


图 3-8 原油组分与矿物表面/CO₂之间的相互作用能占总相互作用能的比例

Fig3-8 The proportion of the interaction energy between each oil component and mineral surface/CO₂ accounts for the overall interaction energy

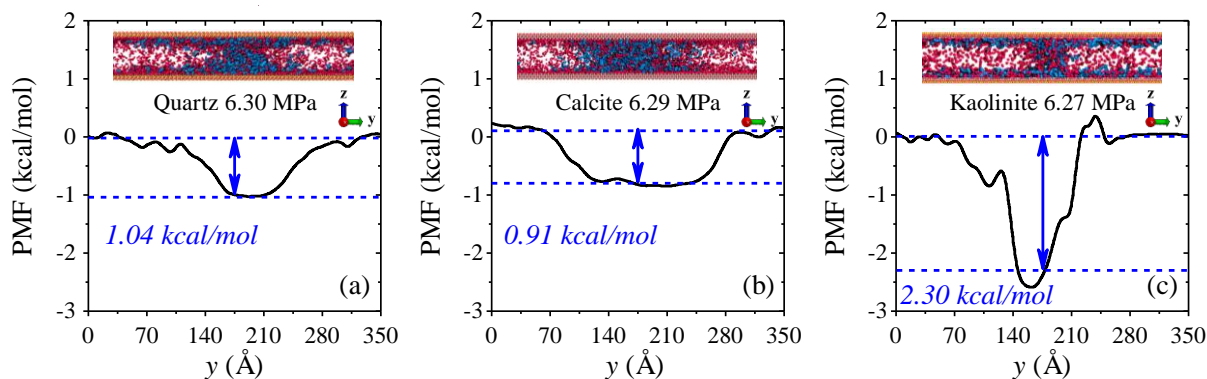


图 3-9 油相溶解于 CO₂ 中的平均力势 (PMF) 曲线, 插图为 10 ns 的平衡结果

Fig3-9 Potentials of mean force (PMF) profiles of oil phase upon CO₂ flooding. Inset figures show the simulation results at 10 ns

3.4.2 动态驱替行为

基于上述分析得知, 多组分体系使得油相溶解具有更低的能量势垒, 导致静态的多组分油相溶胀结果更好。然而, 在存在压差的动态体系下, 油气两相的作用结果比相同压强下的静态体系结果差很多。图 3-10 为石英孔道中两种体系下油气两相的径向分布函数, 基于结果可以发现, 动态驱替中多数组分与 CO₂ 分子的结合弱于静态溶胀中的结

合效果。这是因为，一方面随着 CO₂ 相压强的不断减小，导致 CO₂ 与油分子作用时的溶解度参数持续降低，且轻质组分对 CO₂ 溶解度参数的提高有限，导致 CO₂ 传质性质衰减且难以有效溶胀油相^[138]。另一方面，虽然多组分的存在有助于 CO₂ 对油相的阶梯式萃取，然而，对于动态体系，含有多组分的油相具有较差的可动性和较高的黏度，这抑制了油相的驱替和剥离。对此，我们分析了同处于动态驱替中的含多组分与纯组分的油相的运移行为，如图 3-11 所示。

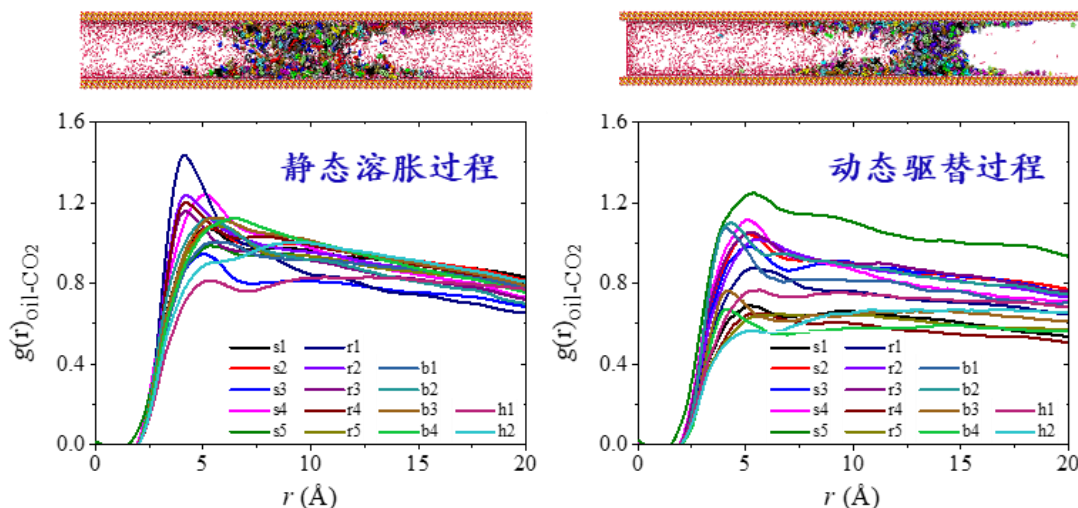


图 3-10 CO₂ 与各原油组分间径向分布函数，(a) 静态体系及 (b) 动态体系

Fig3-10 Radial distribution function (RDF) profiles between CO₂ and each oil component;

(a) Static system and (b) dynamic system

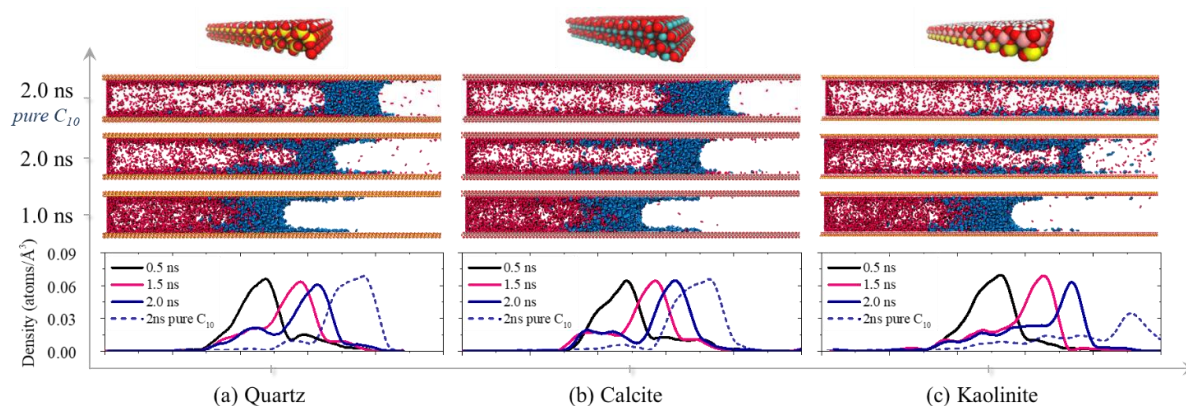


图 3-11 在 1.0 ns 和 2.0 ns 时多组分体系和 2.0 ns 对应单组分体系中

(a) 石英、(b) 方解石和 (c) 高岭石纳米孔隙中 CO₂ 驱过程图及油相密度分布曲线

Fig3-11 Side views for the evolutions of CO₂ flooding and density profiles of oil phase in the multi-component system at 1.0 and 2.0 ns, and in the one-component system at 2.0 ns, (a) quartz, (b) calcite and (c) kaolinite nanoslits

如图 3-11 所示，从各孔内的油相密度峰值变化可知，含多组分的油相密度峰位移动

较慢，且宽度变窄，即有大量残余分子吸附在表面。与此同时， CO_2 不能在短时间内完成对油相的剥离，最终表面具有了强亲油性，进一步阻碍了油气的推进。相反，含纯 C_{10} 的油相表现出较强的可动性。因此，在三种矿物类型组成的孔道中，油相成分对 CO_2 驱替油相过程扮演着不同的角色。

3.5 本章小结

本章利用分子动力学模拟方法，探索分别由三种矿物（石英，方解石和高岭石）组成的纳米孔隙中 $\text{CO}_2/\text{C}_{10}$ 混相和驱替行为的微观机理。

首先，研究了不同矿物类型纳米狭缝中的油气混相机理。在不同的纳米孔隙中，确定了 $\text{CO}_2/\text{C}_{10}$ 系统的三种相互作用模式，即剥离与溶解共存（石英），剥离但部分溶解（方解石）和溶解但少量剥离（高岭石）。在 CO_2 驱油过程中，发现了两种不同的驱替类型，即整体推进（石英和方解石孔）和后期气体突破（高岭石孔）。不同的驱替行为源自不同驱替前缘界面的稳定性。孔中心处过高的 CO_2 浓度给驱替前缘稳定性带来不利影响。同时，强烈的 CO_2 吸附可促进表面吸附的 C_{10} 分子剥离-推进-再吸收的循环过程，并进一步帮助分子实现有效排驱。

其次，通过建立包含 16 种原油组分的复杂体系，分析了复杂组分对 CO_2 驱油行为的影响。与单组分体系相比，由于 CO_2 对油相的多级抽提可使油溶解所需阈值降低，在多组分体系中，油分子更容易在油气界面间双向传质。但是，在具有压差的动态体系中，相同压力下油相的溶胀结果比静态溶胀结果差。通过分析密度和径向分布函数曲线，表明油相在动态驱替中表现出明显的流动性差和黏度高的特点，从而阻碍了含有多组分油相的剥离和运移。相反，含有纯 C_{10} 的油相显示出较好的输运效果。通过这项研究，我们基于矿物类型及油相成分的变化，从分子水平对 CO_2 驱中油气混相和驱替的微观过程有了更多的认识，其结果可为低渗透油藏的开发提供更多参考。

第四章 CO₂ 加压驱替原油的油气混相行为研究

4.1 引言

致密储层的复杂界面导致大量原油被限制在微尺度或纳米尺度的孔隙中，CO₂ 较强的传质与溶解能力可极大地降低原油黏度，提高原油流动性，这使其在致密油的开发中具有巨大优势^[86]。然而，尽管整体排驱效果显著，但是往往有大量残余油被束缚在不规则的纳米级旁路（by pass）或闭端孔隙（dead-end pore）的储层基质内^[139]。在加压驱替的过程中，难以实现有效的原油排驱。CO₂ 驱油的优势虽然明显，但受不规则孔道体系的影响，CO₂ 驱的有效波及体积受限，导致大量残留油仍滞留在储层裂缝-基质中^[140]，以至于实验结果和现场测试数据存在差异^[141]。

在 CO₂ 加压驱替原油的过程中，储层结构对流体行为及各组元之间相互作用的影响是不容忽视的。有研究表明，在光滑表面上分子的吸附能力取决于流体分子与固体表面的相互作用^[142,143]。然而，当材料表面的结构发生变化时，相互作用也会发生变化，如吸附行为与表面粗糙度存在的依赖关系^[49]。表面的结构不仅对吸附相的状态有很大影响，而且还会影响驱替剂与吸附相之间的相互作用。当驱替剂流过粗糙表面时，分子行为与在光滑表面上的行为存在不同^[144,145]。研究人员发现，在微尺度孔道体系中，布朗运动是一种极其低效的粒子输运行为，通过强化溶质的溶解梯度，即混相区域的稳定性，可极大增加受限空间内物质交换的几率^[146]。结合上述研究内容，可有助于我们对纳米孔隙中 CO₂ 驱油规律认识上的不断加强。然而，CO₂ 是一种扩散性极强的物质，其物理性质对环境条件的变化极为敏感，这也为非均质油藏环境下，CO₂ 驱油行为的科学认识带来了更多的挑战^[126]。

在本节研究中，通过采用分子动力学模拟，研究了裂缝-基质体系中 CO₂ 与烃类分子之间的动态混相行为。针对不同的 CO₂ 注入压力，分析储层基质的粗糙表面残留油的构型变化。基于残余油在基质与裂缝间的混相带变化规律来探究驱替效率差异，并通过添加助溶剂来提高溶质的溶解度以稳定混相带。最后，分析了固体表面粗糙度对 CO₂ 抽提溶解原油行为的影响。

4.2 模型建立与计算方法

4.2.1 分子结构模型的建立

基质粗糙表面：由 Materials Studio (MS)软件构建 α -石英面并沿 (100) 平面切割，得到 (xyz) 尺寸为 3.20 nm×6.60 nm×6.21 nm 的平面。为构建基质凹槽结构，需根据粗糙度定义，在原表面基础上删除部分原子。一般来说，粗糙度是由表面法向量方向的面积与绝对光滑表面法向量方向的面积偏差来定义的。因此，粗糙度 (R) 用粗糙表面的表面积与光滑表面的表面积之比表示^[147]:

$$R = \frac{(w+s)l + 2hl}{(w+s)l} = 1 + \frac{2h}{w+s} \quad (4-1)$$

式中, w 、 h 、 s 、 l 分别表示表面结构凹槽宽度、高度、外表面宽度和长度, 如图 4-1 (b) 所示。

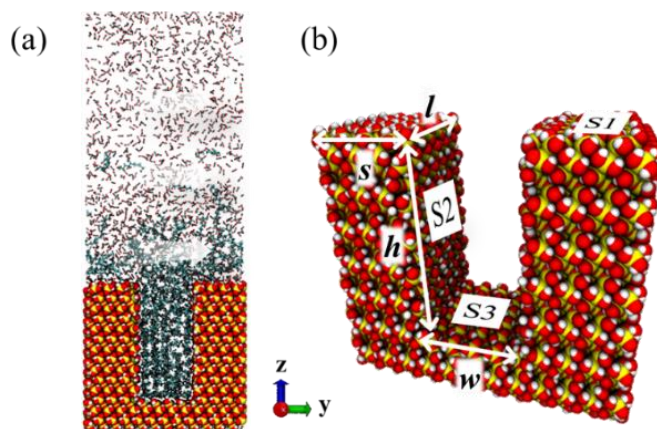


图 4-1 (a) 粗糙表面基本构型 ($R=3.3$), 白色箭头表示受力方向; (b) 凹槽单元侧面图, 宽度 (w)、高度 (h)、凹槽外壁宽度 (s)、外壁长度 (l)

Fig4-1 (a) Snapshots of basic model ($R=3.3$), white arrows represent the direction of applied force; (b) Side view of the unit structure of the silica groove with width (w), height (h), step width (s), and length (l)

流体建立：根据油藏条件，驱替体系的温度设置为 323 K。以癸烷 (C_{10}) 作为原油组分，油相共含有 161 个 C_{10} 分子，将油相放置于羟基化的石英凹槽中，分子键具有柔性。裂缝主通道初始构型含 2330 个 CO_2 分子（密度 0.71 g/ml，压力 15.38 MPa），置于油膜上。油相溶胀后，主通道中 CO_2 分子约 2000 个（密度 0.39 g/ml，压力 13.86 MPa）。体系中 CO_2 的临界点为 304.12 K 和 7.38 MPa，因此通道内的条件达到了 CO_2 相的超临界状态，且超过了 CO_2 与 C_{10} 的最小混相压力 11.63 MPa^[148,149]。

4.2.2 注入压力与分子受力计算

平衡分子动力学模拟 (Equilibrium Molecular Dynamics Simulation, EMD)

所有的模拟工作均利用 LAMMPS 进行，并使用 VMD 软件进行分析。为得到在 323

K 温度下合理的油相形态，采用了 NVT 系综及 Nosé-Hoover 控温法进行了 2 ns 的平衡动力学模拟。采用 OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom) 力场和 CLAYFF 力场分别描述流体与固体表面。

非平衡分子动力学模拟 (Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulation, NEMD)

目前，对于 CO₂ 注入时状态的假定主要有两种方式，将井筒内 CO₂ 假设为单一状态，以及针对不同井段中考虑不同相态进行研究。一般注入过程中，要求温度大于 283 K，压力大于 5 MPa，在井口处 CO₂ 状态一般呈液态或超临界状态。由于在加压充注过程中会不断伴随相态的转变，常规的理想气体状态方程已不再适用于对 CO₂ 性质的判断，特别是对于纳米孔隙等微尺度空间环境。注入压力与储层压力不同，在研究中我们不考虑由于加压注入而引起的储层压力变化。另外，在充分溶胀的基础上，通过对 CO₂ 分子施加单方向恒力以反映加压注入过程内部和外部的压差，注入时的压力分别为 5 MPa 和 10 MPa，均保证注入压力大于常规井口注入压力。为了模拟 CO₂ 注入的动态过程，在经原油溶胀过程的 EMD 后，对在裂缝主通道中 CO₂ 分子的每个原子施加沿 y 轴（横向）正方向的力。在 NEMD 模拟中，所施加的力与注入压力之间的转换关系为：

$$\Delta P = \frac{F \times N}{S_{xz}} \quad (4-2)$$

其中 F 是指施加力， ΔP 为沿轴向的注入压力， S_{xz} 为主通道 y 轴截面， N 表示 CO₂ 相中的原子数。为了达到更合理的加压效果，被施加力的目标原子只针对主通道内的 CO₂。表 4-1 给出了不同注入压力下所施加力的值。每个体系均在 EMD 模拟得到的平衡构型的基础上进行了 30 ns 的 NEMD 模拟。

表 4-1 施加力、注入压及表面结构参数

Table 4-1 The applied force, injection pressure through the nanoslit and structure parameters

粗糙度	施加力 (kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹)	注入压 (MPa)	外壁宽 (Å)	凹槽宽 (Å)	凹槽深 (Å)
	-	0			
2.2	0.00037	5	20.1	59.8	49.7
	0.00074	10			
	-	0			
3.3	0.00046	5	21.9	22.1	49.7
	0.00092	10			
	-	0			
3.9	0.00075	5	15.4	19.2	49.7
	0.00151	10			

4.3 注入压力对 CO₂ 抽提残余油行为的影响

固体表面上凹槽或凸起结构对流体的传质行为具有重要影响，这种影响最终将会反映在基质内部中的残余油上。如图 4-2 中所示，随着注入压力的增加，原油残余数量持续增长，即表明 CO₂ 的萃取能力随着压力差的增加而减弱。根据模拟结果，我们发现了两个不容忽视的细节，即 CO₂ 分子的入口效应和油分子的溶解梯度。

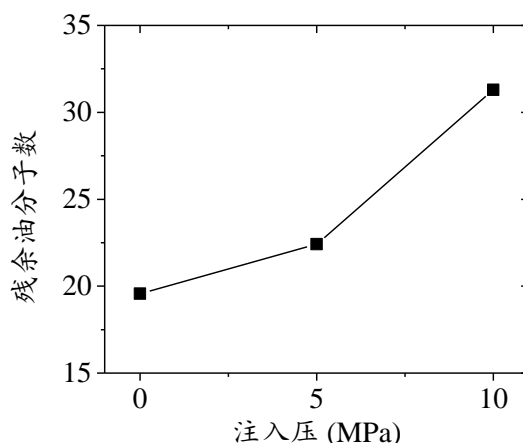


图 4-2 不同注入压力下凹槽残余油分子数变化曲线

Fig4-2 The number of residual oil molecules in the rough surface varies with the injection pressures

4.3.1 分子入口效应

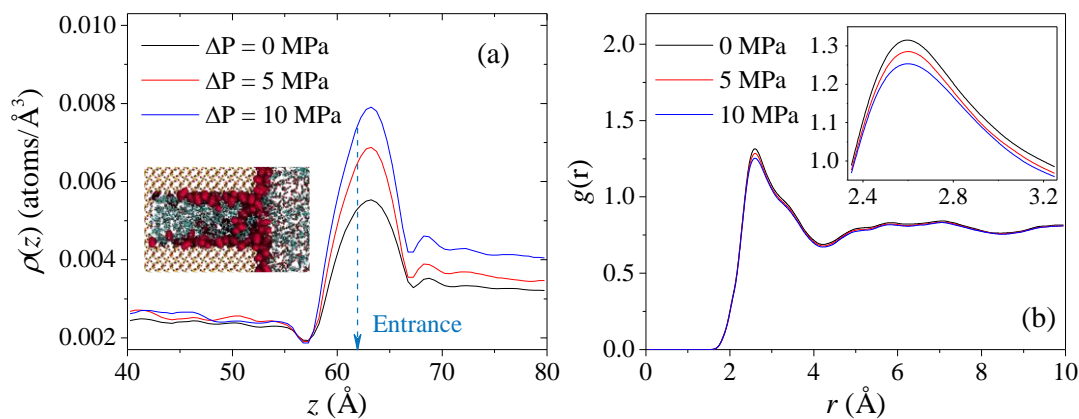


图 4-3 (a) CO₂ 分子在纳米孔入口附近的数密度分布，CO₂ 分子的堆积情况如插图所示；(b) CO₂/-OH（二氧化硅表面）的径向分布函数曲线，插图为 RDF 峰的局部放大图

Fig4-3 (a) The number density profile of CO₂ molecules near the entrance of the nanopore, the accumulation of CO₂ molecules is shown inset; (b) Radial distribution function profile of CO₂/-OH (silica surface), the inset image shows the partial enlarged drawing of RDF peaks

密度差异是衡量孔隙入口效应的重要指标。如图 4-3 (a) 插图所示，CO₂（红色）分子在入口及壁面附近存在堆积行为，可由密度分布予以刻画，而这种堆积在 10 MPa

时最明显。快速流动时，CO₂ 分子于外壁的吸附性减弱导致了入口处堆积升高，从而削弱了分子在入口处的扩散能力^[150]。通过计算 CO₂/-OH（二氧化硅表面）的径向分布函数 (RDF)，如图 4-3 (b) 所示，可以看出在不同注入压力的驱替过程中存在微弱的差异。各曲线峰值位置与较远处曲线的值趋于相等，但各主峰峰值存在差异，即在 0 MPa 时，CO₂ 分子的吸附比例最高，10 MPa 时，CO₂ 与石英表面的相互作用减弱。因此，入口效应对萃取过程有特殊的影响。

4.3.2 溶解梯度对混相带的影响

溶胀萃取是 CO₂ 驱提高原油采收率的主要原因。优先溶解的烷烃分子可促进残余油相的进一步溶解^[151,152]。但是，过高的注入压力将使体系不稳定，特别是对于对温压变化十分敏感的区域，例如基质-裂缝体系入口处的混相区域。图 4-4 (a) 为油分子的密度投影图，在静态平衡体系中 ($\Delta P=0$ MPa)，油相从基质的凹槽内部到裂缝区域间呈现出稳定的溶解梯度（白色区域）。在非平衡体系中（以 $\Delta P=10$ MPa 的模型为例），白色的混相带出现了明显的断层，该现象导致有效驱替效率降低。这种断层使得优先溶解的烷烃分子，无法通过溶解梯度促进基质凹槽内的残余油进一步向裂缝主通道溶解。

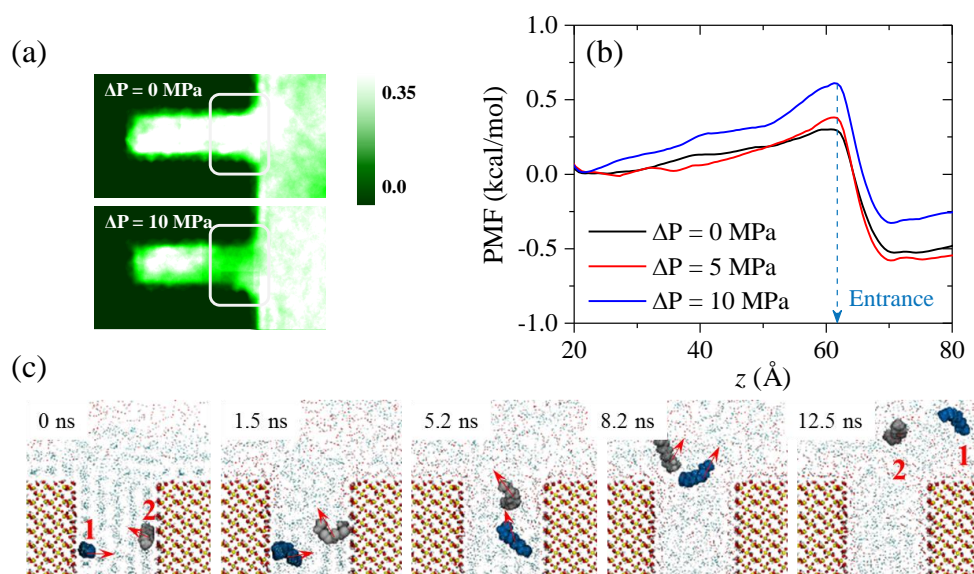


图 4-4 (a) 0 和 10 MPa 下油相在纳米孔中的密度分布等高投影图，颜色越浅表示 C₁₀ 密度越大；(b) 不同注入压力下油相的 PMF 曲线；(c) $\Delta P=10$ MPa 时油分子的运移构型图 (0, 1.5, 5.2, 8.2 和 12.5 ns)，为清晰起见，着重分析的两个分子用蓝色 (1) 和灰色 (2) 表示

Fig4-4 (a) Contour plots showing the density distribution at 0 and 10 MPa of the oil phase in nanopores, and lighter colors indicate higher density of C₁₀; (b) PMF curves of the oil phase in different injection pressures; (c) Representative snapshots of oil molecules at 0, 1.5, 5.2, 8.2 and 12.5 ns at $\Delta P=10$ MPa. The two molecules are highlighted in blue (1) and gray (2) for clarity

如图 4-4 (b) 中所示, 我们计算了平均力势曲线 (PMF) 以定量分析油分子通过孔口处所需克服的势垒。经计算而得的能垒和峰值可用于评价通道对油分子的阻断能力。显然, 油分子在 $\Delta P=10\text{ MPa}$ 时所需跨越的能垒最高, 进而导致大量的油分子残留于凹槽中。为进一步观测溶解梯度的结构细节, 我们对油分子的微观运移形态特征进行了分析, 如图 4-4 (c) 中所示。为清晰展示, 我们突出显示了一对 C_{10} 分子。从这两个分子的迁移路径可以发现, 烷烃分子的共同特征是首先从表面脱离, 然后沿着混相带运移出凹槽, 进而再次证明了混相带稳定性对于烷烃萃取行为的重要意义。

4.3.3 混相带稳定性分析

为了提高混相带的稳定性, 在实验研究的启发下, 将具有不同特性的助溶剂分子添加到 CO_2 相中。首先, 由于助剂分子可增加 CO_2 流体黏度并增强其与溶质分子的相互作用, 因而添加助溶剂是一种常见且有效的增溶方法。另外, 我们利用 Müller-Plathe 的反向非平衡分子动力学方法, 计算了混有不同助剂的 CO_2 相的黏度^[153]。如图 4-5 所示, 在某种程度上, 链状和极性分子确实可以增加 CO_2 的黏度。然而, 与预期相反的是, 对于添加链状表面活性剂体系, 烷烃的萃取效果并没有提高。

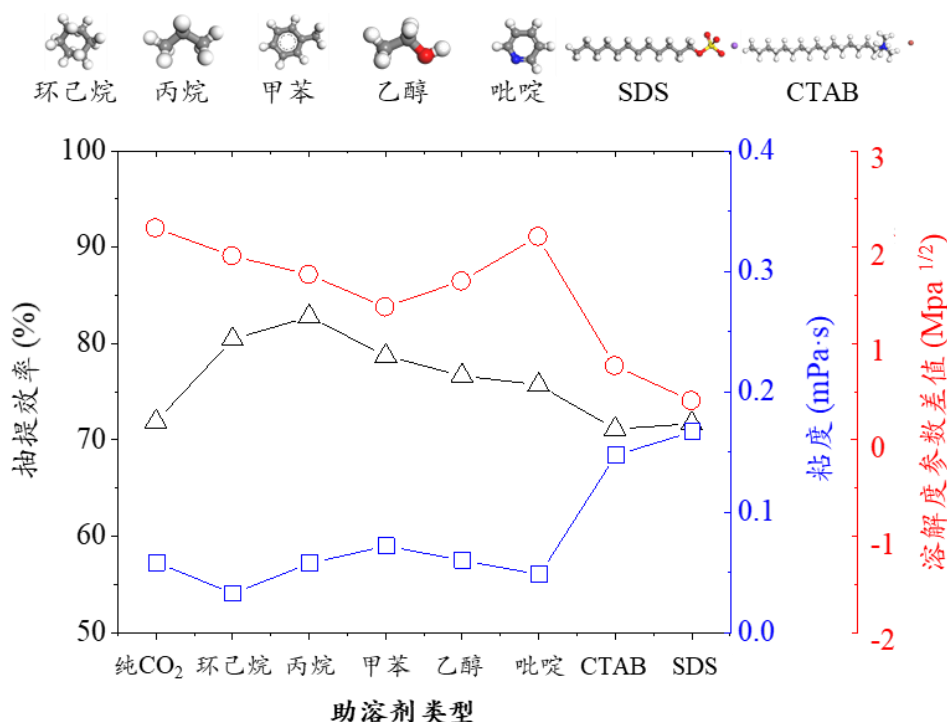


图 4-5 七种不同助溶剂分子结构及不同驱替剂时的 C_{10} 采收率、溶剂黏度和溶解度差

Fig4-5 Seven different cosolvents, and recovery efficiency, viscosity and solubility difference between displacement agents and decane

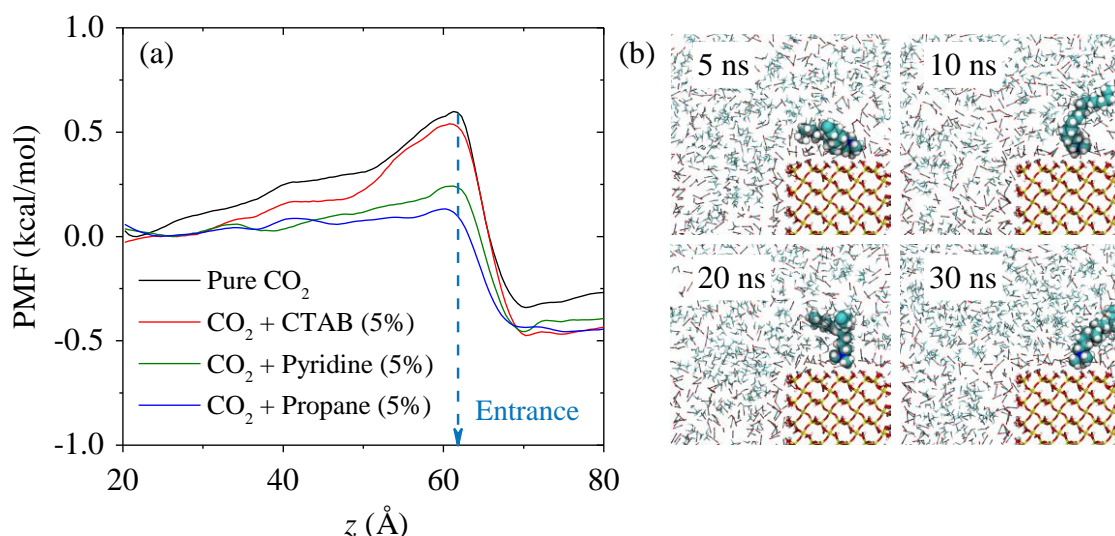


图 4-6 (a) 不同驱替剂抽提油相时 PMF 曲线;

(b) 不同时刻助剂 CTAB 分子在石英表面的吸附行为

Fig4-6 (a) PMF curves of the oil phase in different displacement agents; (b) Adsorption behavior of the CTAB molecule on the silica surface at different moments

而且, 图 4-6 (a) 表明, 表面活性剂分子并未降低烷烃出孔时的能量势垒。通过观察 CTAB 分子运移情况, 在图 4-6 (b) 中可以发现, 由于极性头基与羟基化表面之间的强相互作用, CTAB 分子被牢固地吸附在表面上, 表明 CTAB 对 CO₂ 抽提烷烃的影响可忽略不计。因此, 纳米孔隙中致密油的开发与常规大孔隙油藏的开发存在很大的差异。

基于上述分析, 我们通过计算每个体系的溶解度参数, 以揭示导致各体系不同萃取效率的深层机理。C₁₀ 及 CO₂ 相的内聚能密度 (Cohesive Energy Density, CED) 和溶解度参数 (Solubility Parameters, SP) 列于表 4-2 中。CED 可由式 (4-3, 4-4, 4-5) 得出^[154]。

$$E_{coh} = -\langle E_{inter} \rangle = \langle E_{intra} \rangle - \langle E_{total} \rangle \quad (4-3)$$

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} \quad (4-4)$$

$$CED = SP^2 \quad (4-5)$$

其中, 分子间相互作用 E_{inter} 为模拟体系中所有分子的总能量 E_{total} 减去分子内部能量 E_{intra} 。括号 $\langle \dots \rangle$ 代表数值的平均值。分子体系的内聚能 E_{coh} 是将所有分子彼此分离到无限距离时所需能量的平均值。CED 为每单位体积的内聚能, 溶解度参数 SP 为 CED 的平方根。表 4-2 列举了内均能以及溶解度参数的模拟与实验结果, 数据表明模拟结果 SP_{MD} 与实验值的 SP_{EXP} 具有较好的吻合度, 以确保模拟方法和过程的准确性。溶解度参数的差异反映了两种物质之间的互溶性, 差异越小, 则两种物质的互溶性越强^[155]。从图 4-5 (b) 中可以看出, 链状非极性分子不仅可提高 CO₂ 与油相的互溶性, 也可提高 CO₂

对油分子的萃取效率。因此，为了提高烷烃的萃取效率，有必要考虑各因素所带来的影响，不仅需要提高 CO₂ 的黏度，而且要降低 CO₂ 的流动性。但是，对于纳米孔隙中 CO₂ 的萃取过程，通过添加小分子助溶剂提高 CO₂ 溶解能力更为关键。

表 4-2 CO₂ 与 C₁₀ 的内聚能密度与溶解度参数

Table 4-2 Cohesive energy density and solubility parameters for CO₂ and decane

	T/K	P/MPa	CED/10 ⁸ Pa	MD/MPa ^{1/2}	SP _{exp} /MPa ^{1/2}
CO ₂	278.15	10	2.12	14.55	14.61 [156]
	298.15	10	1.55	12.46	12.45
	323.15	10	0.37	6.09	6.07
C ₁₀	303.15	0.1	2.46	15.69	15.60 [157]

4.4 表面粗糙度对 CO₂ 抽提残余油行为的影响

当油藏基质的表面结构发生改变时，注入压力对基质凹槽中残余油的影响也随之改变。如图 4-7 (a) 中所示，我们分别构建了粗糙度为 2.2、3.3 和 3.9 的表面结构。值得注意的是，如图 4-7 (b) 所示当粗糙度为 2.2 时，驱替效率会因注入压力的增加而增加。相反，当 R=3.9 时，驱替效率明显下降。

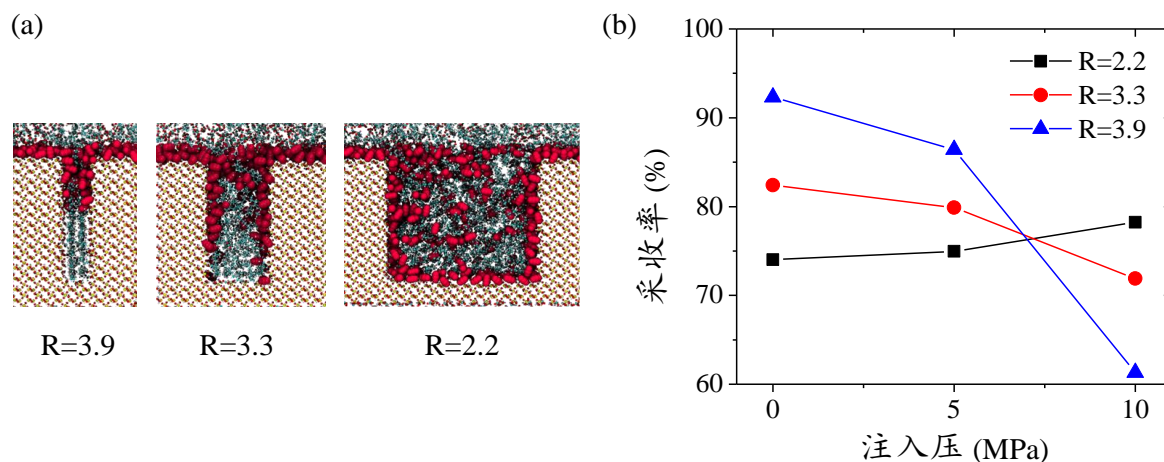


图 4-7 (a) 不同粗糙度的凹槽表面 (R=3.9、3.3、2.2)，红色球表示驻留在凹槽中的 CO₂ 分子；
(b) 不同注入压力和粗糙度下的采油效率

Fig4-7 (a) Silica grooves with different roughness (R=3.9, 3.3 and 2.2), and red balls indicate CO₂ molecules that reside in the groove; (b) Oil extraction efficiencies in different injection pressures and roughness in nanopores

驱替体系达到平衡状态后，在图 4-8 (a) 中我们展示了 CO₂ 流体的流场分布曲线，以更直观地反映 CO₂ 分子运移细节。在此，选择 5 MPa 作为注入压，如图 4-8 (a) 所示， $R=3.9$ 时 CO₂ 分子更趋向于沿主通道流动。而当粗糙度较大时，在入口附近会发生顺时针涡旋现象，这种扰乱行为可能会在一定程度上促进物质交换。

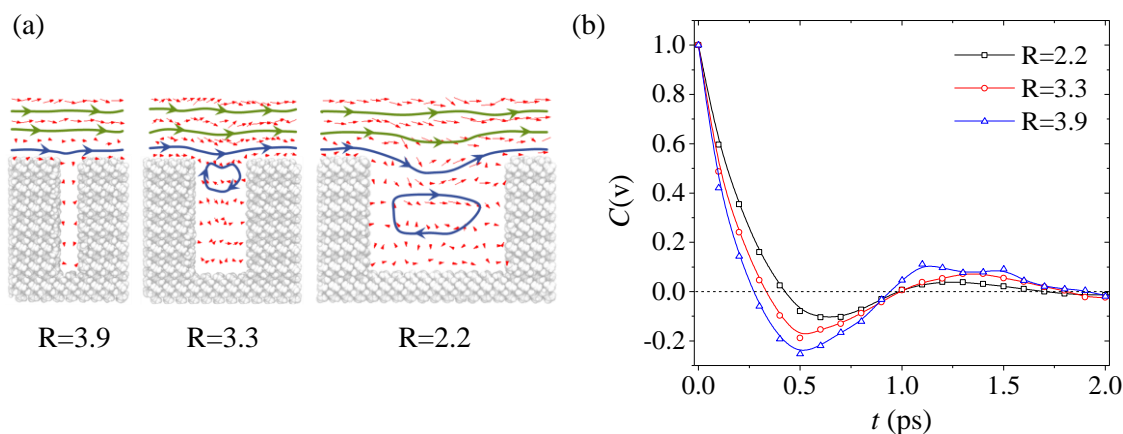


图 4-8 (a) 纳米孔中不同粗糙度时 CO₂ 分子流场曲线($\Delta P = 5$ MPa);
(b) 粗糙度对槽内油分子速度自相关函数变化的影响

**Fig4-8 (a) Streamlines of the CO₂ phase in different roughness ($\Delta P=5$ MPa) in nanopores;
(b) Effect of roughness on the computed VACFs for oil molecules in the groove. Each function is an average of five trajectories**

为了确定体系中上述现象对油分子的影响，通过式 4-6 中所示的速度自相关函数 (Velocity Autocorrelation Function, VACF) 计算了油分子的质心运移弛豫时间。

$$C(t) = \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle / \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle \quad (4-6)$$

其中 $\mathbf{v}(t_0)$ 为粒子初始速度， $\mathbf{v}(t)$ 为粒子在 t 时刻的速度，并对每个粒子对体系 VACF 的贡献取平均。归一化后的 VACF 从 1 开始，并且当函数衰减到 e^{-1} 时即发生分子之间的第一次碰撞^[158]。当粒子运动的初始方向反转时，该函数达到负值，然后收敛到零。该函数最终呈现出振荡形态，表明分子之间发生频繁碰撞，如图 4-8 (b) 所示。从图中可清楚地观察到在所有模拟体系中， $R=2.2$ 对应的平均碰撞时间 (第一个零或 x 截距) 值最高，这是因为其强烈的定向运移导致较长的松弛时间^[159]。可以发现，入口处的流体扰动对提取行为的影响不可忽视。因此，流动的 CO₂ 的扩散和溶解行为不仅促进了对油相的抽提，而且对动能的交换也起到了关键作用，这为油相的运移行为提供了更多的机会。

总之，CO₂ 与油相在不同位置相互作用的差异，因油分子暴露于 CO₂ 的程度的不同而不同。较小的粗糙度对应致密储层中的浅槽。在较浅的部分，由于油与 CO₂ 接触相对更充分，因此可以同时发生对原油的溶解与抽提。而对于更深的凹槽，CO₂ 与油相之间

的接触会极大减少。而抽提效率强烈地依赖于两相的接触面积，接触面积的降低不可避免地给抽提结果带来不利的影响^[160]。在这种情况下，溶解梯度在抽提溶解的过程中占据了主导地位。由于浅层/深层中流体之间不同形式的相互作用，导致提取效率出现差异，因此需要更有针对性的 CO₂ 注入策略来提高采收效率。

4.5 本章小结

本节研究通过分子动力学模拟，探究了裂缝-基质体系中 CO₂ 溶解抽提原油的行为机理。作为 CO₂ 驱替过程中普遍存在的现象，我们分别研究了不同的 CO₂ 注入压力时油气的动态混相过程。研究发现，当基质表面粗糙度等于 3.3 时，CO₂ 的抽提能力随注入压力的增加而降低。在 CO₂ 驱替的过程中，两个因素起到主导作用：首先，由于 CO₂ 吸附能力下降引起的入口效应，导致大量 CO₂ 分子堆积在裂缝-基质入口处；其次，由于溶解梯度的破坏而抑制了油相持续向裂缝主通道的溶解抽提。

因此，我们将具有不同性质的助剂加入到 CO₂ 相中，以获得更稳定的溶解梯度。通过计算各体系的黏度和溶解度参数可发现，首先，由于极性组分与岩石表面之间的强相互作用，导致黏度增加，但在纳米孔隙体系中对油相抽提影响较小。其次，研究认为提高 CO₂ 对油相的溶解能力是提高致密油采收率的关键。

此外，当表面结构改变时，注入压力对基质凹槽中残余油的影响表现不同。当粗糙度为 2.2 时，增加注入压力将有助于抽提效率的提升。最后，研究提供了对粗糙表面中 CO₂ 抽提原油机理的定量分析，并揭示了该过程中的关键因素。

第五章 CO₂ 降压抽提原油的油气混相行为研究

5.1 引言

当储层孔径到纳米级时,受限空间的尺寸效应将会凸显,孔内液相性质也随之改变^[161-163]。如界面处的分子相互作用的异常行为,流体的驻留时间和输运特性的异常变化等。因此,需要特殊的增产技术以有效提高致密油气资源的产量,如水力压裂和吞吐驱等方法^[117,164]。致密储层中复杂的界面问题是影响产量变化的关键因素,大量碳氢化合物限制在复杂的微米级或纳米级孔隙中,导致出乎意料的流体运移变化,如产量随开采时间迅速下降^[165]。CO₂-EOR 是开采致密油等非常规油气资源最常见的方法之一^[141],而传统的压力驱动难以开发裂缝-基质原油体系^[139]。因此,为了获得最理想的采收效果,人们通过 CO₂ 加压再降压抽提的方式来进行 CO₂ 吞吐驱。一般认为,油藏中吞吐驱实际上是一个周期性的压力耗竭过程,且原油的采收主要发生在降压阶段^[166]。岩心驱替实验表明,通过 CO₂ 吞吐驱可实现较为理想的采收效果,可将致密基质孔道中的大部分残余油驱替而出^[167,168]。而实际上,大多数现场试验的采收效果并不如预期,并且发现生产效率随着时间推移急剧衰减,这与期望结果存在较大差异^[169]。因此,CO₂/原油在降压体系中的微观相互作用有待深入分析。

致密油藏中烷烃作为主要成分,其动力学行为与气态分子不同,油气共存体系所涉及的微观作用机制更为复杂,在本节研究中,我们通过分子动力学模拟方法,构建典型的裂缝-基质储层体系,研究了储层降压过程中 CO₂ 与烷烃分子之间的动态混相与抽提行为。揭示不同降压速率时的残余油的构型变化。随后,分析油气分子相互作用能衰减的持续时间,探究保证混相带稳定性,及延长提取时间的降压速率。最后,对降压抽提的动力学和结构特性进行了分析,并且研究了温度对分子运输行为的影响。

5.2 模型建立与计算方法

降压过程与溶解气驱之间有一定的相似之处,随着压力的降低,溶解于油相的 CO₂ 从孔内液相中逸出并对残余油有连带的驱动作用,可提高基质中残余油向裂缝主通道的抽提效果。然而,由于致密储层基质存在结构上的微观非均质性,储层降压不具有整体同步性,易造成降压幅度与降压速度的差异,以及孔隙内部束缚气与残余油量的差异,特别是对于以纳米孔隙为主的基质环境。因此,在纳米尺度上合理构建降压体系存在一

定难度，而且在关于纳米地质与油气开发领域中相关可借鉴的研究较少，所以研究之初我们针对降压速度进行了详细的研究。如图 5-1 所示，首先构建高度为 5 nm，深度为 10 nm 的纳米孔隙，尺寸 (xyz) 为 80.0 nm×2.7 nm×20.0 nm 的盒子。在 yz 方向为周期性。

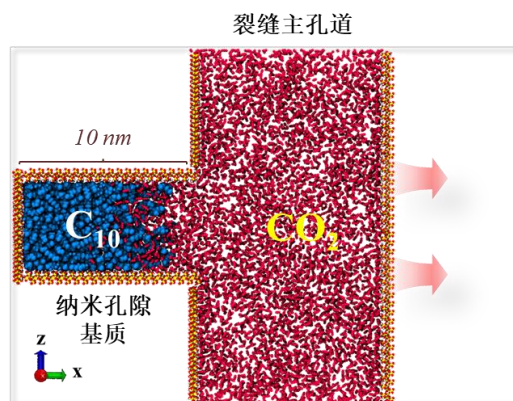


图 5-1 模拟体系初始构型，CO₂（红色）位于主通道，C₁₀（蓝色）位于旁路孔道，深度为 10 nm，宽度为 5 nm，旁路通道的外壁作为主通道的内壁

Fig5-1 Snapshot of basic model. CO₂ (red) is located in the main channel and C₁₀ (blue) is in the branch with a depth of 10 nm and width of 5 nm, the outer wall of the branch channel acted as the wall of the main channel

在流体中包含 257 个 C₁₀ 分子组成的致密油，主通道的初始构型包含 5556 个 CO₂ 分子，油溶胀后，主通道中的 CO₂ 压力为 14.07 MPa，根据典型的油藏条件，温度设定为 323 K，满足 CO₂ 的超临界状态。将刚性二氧化硅板放置在 CO₂ 相的右侧，并通过向盒子的右侧移动来控制系统的压力。所有模拟均使用 LAMMPS 软件完成，并使用 VMD 软件进行分析。使用 Nosé-Hoover 控温，利用 NVT 系综进行了 20 ns 的全原子平衡分子动力学 (EMD) 模拟。在油相充分溶胀后，分别以 0.1、0.5、1.0 和 2.0 ns 的时间跨度将硬质石英片向右恒定移动 40 nm，以完成非平衡动力学模拟的降压过程。

5.3 降压速度对抽提行为的影响

抽提行为的关键在于降压速率的选取，降压速率不仅影响物质相的瞬态转换，还决定了分子间相互作用的强度，最终导致抽提效率的差异^[55,170]。为此，我们从微观角度分析了这一因素所带来的影响。

5.3.1 降压对相互作用能衰减的影响

如图 5-2 (a) 所示，不同的降压速率导致烷烃抽提量的不同。在降压的初始阶段，压力的降低有助于烷烃的抽提。然而，若降压速度过快 ($\Delta P/0.1$ ns)，则由于持续时间短，导致提取效果较差，总抽提量受到限制；降压速度过低 ($\Delta P/2.0$ ns) 也会导致抽提效果

不佳, 适当的速度将使采出的 C₁₀ 分子数保持在较高的位置。抽提数下降则表明 C₁₀ 分子或重新吸附到孔内或外壁, 这意味着此时压力下的 CO₂ 不足以溶解前一时刻的 C₁₀ 分子数, 即系统过早的达到低压状态。由于本研究的主要通道为密闭的受限空间, 体系不涉及溶剂或溶质的持续动态流动和连续的对外物质交换, 这意味着烷烃分子在低压下的再吸附是不可避免的。因此, 体系压力达到最低点及相分离达到平衡后的结果分析不属于本节的研究范围。

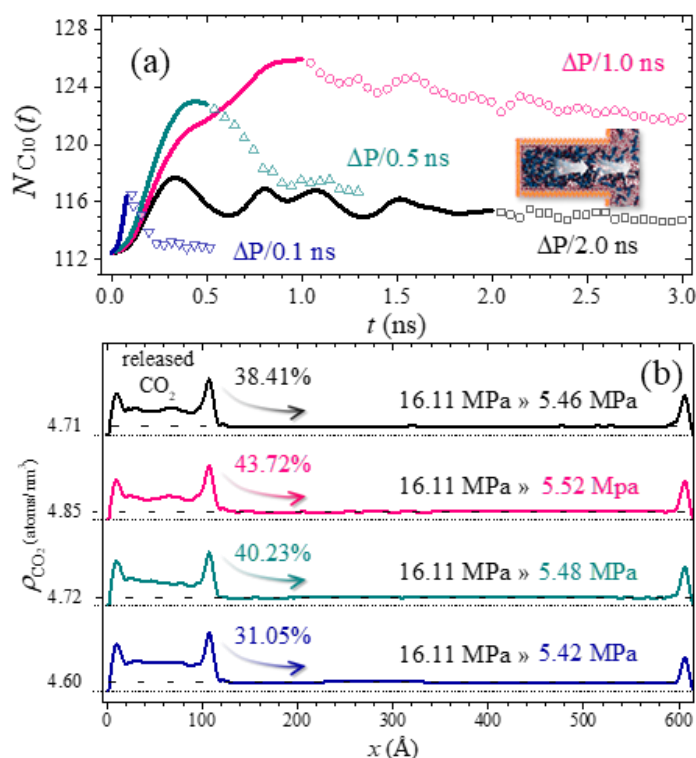


图 5-2 (a) 不同减压速率时 C₁₀ 分子的抽提结果, 实线表示 NEMD 结果, 虚线表示 EMD 结果; 提取次数基于三个独立模拟结果的平均值, 为了清晰地显示提取结果, 只保留平均值。(b) 减压前后沿 x 方向的密度分布、CO₂ 释放量及主通道内压强

Fig5-2 (a) Extraction results of C₁₀ molecules with different depressurization rate, solid line: NEMD period, dotted line: EMD period; Extraction numbers were based on the average of three independent simulation results as shown in Fig. S3. Only the average value is retained for the clear display of the extraction results. (b) Density profiles along the x direction, release amount of CO₂ and the pressure of main channel before and after depressurization occurred

图 5-2 (b) 中展示了不同体系经降压后所释放的 CO₂ 量和压力变化。CO₂ 释放量的顺序与烷烃抽提量的顺序一致, 因而证明了抽提效率与 CO₂ 释放量有关。为此, 我们计算了体系的能量变化以分析上述现象。通过式 (5-1) 计算 CO₂ 和 C₁₀ 之间的相互作用能, 结果如图 5-3 所示。

$$E_{inter(CO_2/C_{10})} = E_{CO_2+C_{10}} - (E_{CO_2} + E_{C_{10}}) \quad (5-1)$$

其中 $E_{inter(CO_2/C_{10})}$ 表示 CO_2 和 C_{10} 之间的相互作用能， $E_{CO_2+C_{10}}$ 是 CO_2 和 C_{10} 的总势能。 $E_{C_{10}}$ 和 E_{CO_2} 分别代表 C_{10} 分子和 CO_2 分子的势能。 $E_{inter(CO_2/C_{10})}$ 的绝对值越大，表示两个组分之间的相互作用越大。从图 5-3 中各能量值的比较可以看出，在最初的 0.1 ns 内，相互作用能迅速降低，并且图 5-2 (a) 中与之对应的烷烃抽提数也随之增加。

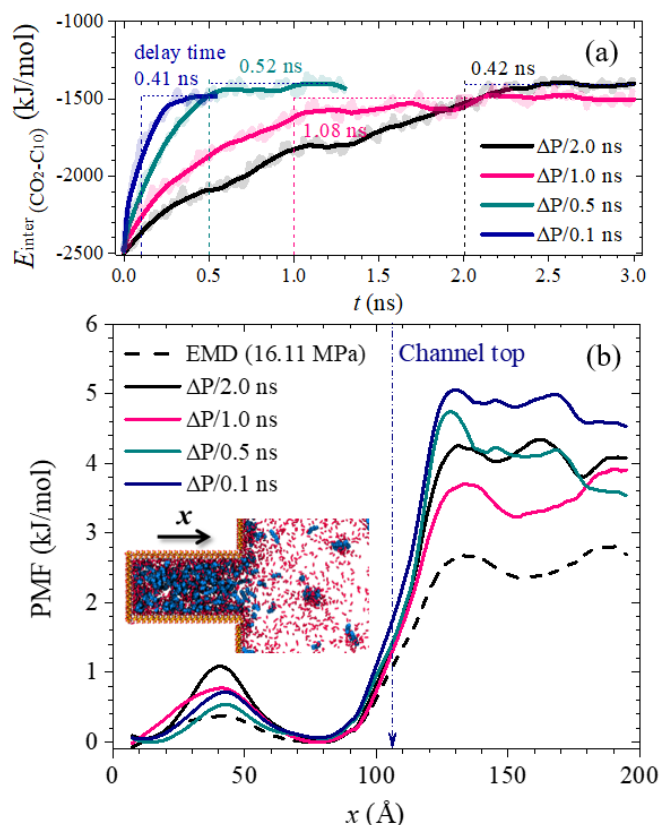


图 5-3 (a) CO_2 与 C_{10} 的相互作用能，垂直于横坐标的虚线表示不同体系中 NEMD 与 EMD 的时间边界位置，垂直于纵坐标的虚线表示持续时间跨度；(b) C_{10} 溶入主通道的平均力势 (PMF)

Fig5-3 (a) The interaction energy between the CO_2 and C_{10} , the dash lines perpendicular to horizontal coordinate represent the position of the time boundary between NEMD and EMD in different systems, the dash lines perpendicular to the vertical coordinate represent the delay time span; (b) the potential of mean force (PMF) for C_{10} dissolving into the main channel

5.3.2 混相带稳定性分析

上述分析表明，降压时的瞬时作用很重要，但是相互作用能衰减的速度也是影响抽提结果的关键因素。具体来说，在图 5-3 (a) 中可以看出，随着降压的发生， CO_2 和 C_{10} 之间的相互作用能开始减少，而在不同的降压模式下能量衰减的持续时间是不同的，这与烷烃的抽提效果是正相关的。值得注意的是，降压速度为 $\Delta P/1.0$ ns 时的相互作用能衰减的延迟时间约为 1.08 ns，比其他速度对应的时间长，因此抽提效果也是最好的。相

相互作用能衰减的持续时间为混相带的稳定性提供了保证，同时延长了抽提的持续时间。因此，通常来讲这是一个良性循环。另外，值得注意的是，与图 5-2 (b) 相比，可以看出相互作用能衰减的延迟与 CO₂ 的释放是分不开的。这是因为较强的分子间相互作用可导致孔中烷烃长时间处于混溶状态，这有助于分子的持续扩散和迁移。

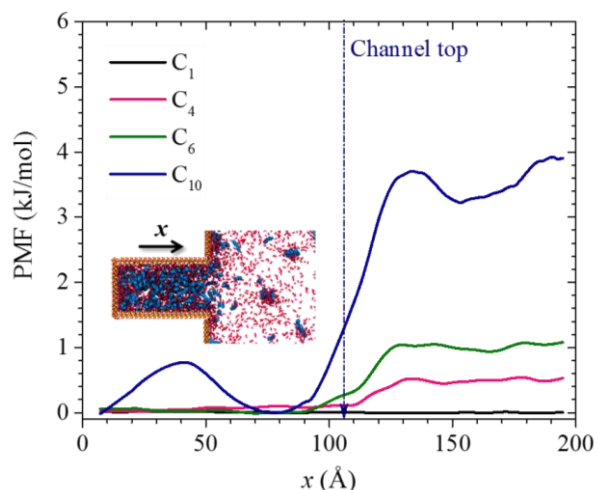


图 5-4 不同组分向主通道中溶解的平均力势 (PMF)

Fig5-4 The potential of mean force for different components dissolving into the main channel

显然，适当的降压速率将有助于烷烃分子从纳米孔隙中抽提而出，且持续的分子相互作用对抽提结果具有积极的作用。为了定量分析机理差异，我们计算了 C₁₀ 的平均力势 (PMF) 曲线，以评估 C₁₀ 经 CO₂ 抽提溶解到主孔道需克服的能量势垒。较高的势垒对应油气混相区的破坏，如图 5-4 的插图中所示，即孔道与主通道间入口处。较低的势垒为烷烃的抽提与溶解提供了有利的环境，这是导致 CO₂ 与 C₁₀ 分子之间相互作用衰减存在延迟的重要原因。但是，在更易互溶的短链烷烃/CO₂ 体系中，能垒值相对较小。特别在 CH₄/CO₂ 体系中，能垒值甚至近似等于零，如图 5-4 所示。因此，在实际应用中，提高吞吐驱抽提采收率的关键在于保持混相区域的稳定及延长相互作用时间。

5.4 降压抽提行为的微观机理

5.4.1 降压抽提的基本特点

根据上一节的研究结果，在机理探究部分我们选择降压速度为 $\Delta P/1.0$ ns 的体系进行分析。实际上，抽提行为主要由溶解和相分离过程组成。图 5-5 (a) 为 C₁₀ 分子聚集数随时间变化的波动曲线，曲线包含两个阶段，溶胀阶段和降压阶段。聚集体数量越多，油相分子的分布越松散，相反，聚集体数量越少，聚集的程度越大^[171]。

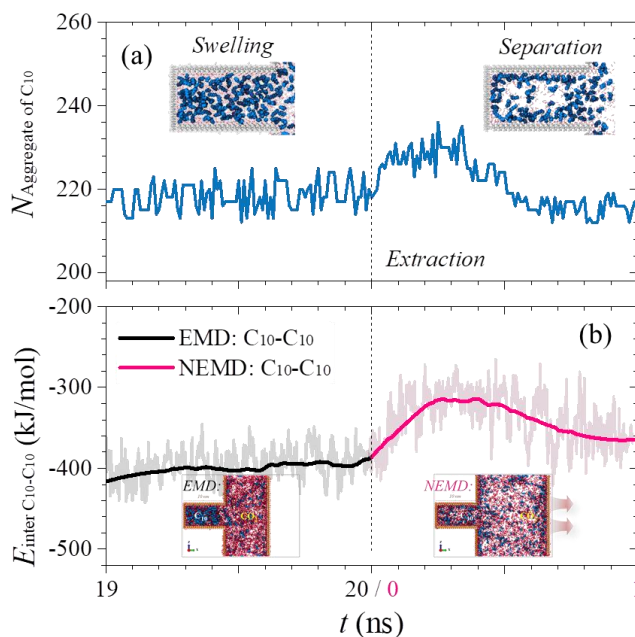


图 5-5 (a) 体系降压速率为 $\Delta P/1.0$ ns 时 C_{10} 分子聚集数变化曲线；(b) NEMD 和 EMD 体系中相互作用能 $E_{\text{inter } C_{10}-C_{10}}$ 变化曲线

Fig5-5 (a) The number of C_{10} aggregations in the system with a depressurization rate of $\Delta P/1.0$ ns; (b) $E_{\text{inter } C_{10}-C_{10}}$ in the NEMD and EMD systems

如图 5-5 (a) 所示，在溶胀阶段，聚集体数目相对稳定并没有大的波动。然而，在减压的初始阶段，油相的分散性持续增加，最终数目回落并趋于稳定。因此，随着压力的降低， CO_2 的溶解度逐渐下降，从而导致分子之间相互作用减少并进一步发生相分离。此外，图 5-5 (b) 中 C_{10} 分子之间的相互作用能也反映相同的趋势。烷烃分子分散性的提高可归因于高压转换为低压时，体系中分子能量的释放，该能量在很大程度上转化为动能促使分子的扩散。

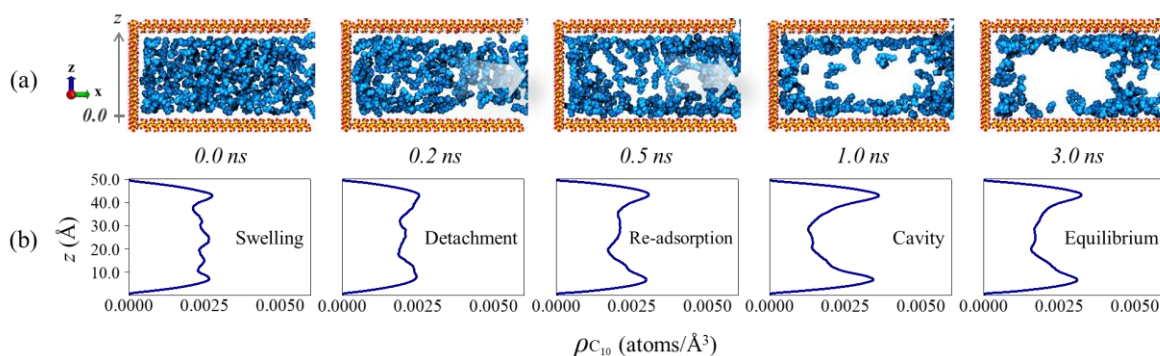


图 5-6 从 0.0 ns 到 3.0 ns 时 CO_2 抽提油组分的过程演化侧视图 (a) 和密度分布 (b)，为清晰起见 CO_2 分子已被隐藏

Fig5-6 Side views for the evolutions (a) and density profiles (b) of CO_2 extracting oil components from 0.0 to 3.0 ns, CO_2 molecules were hidden for clarity

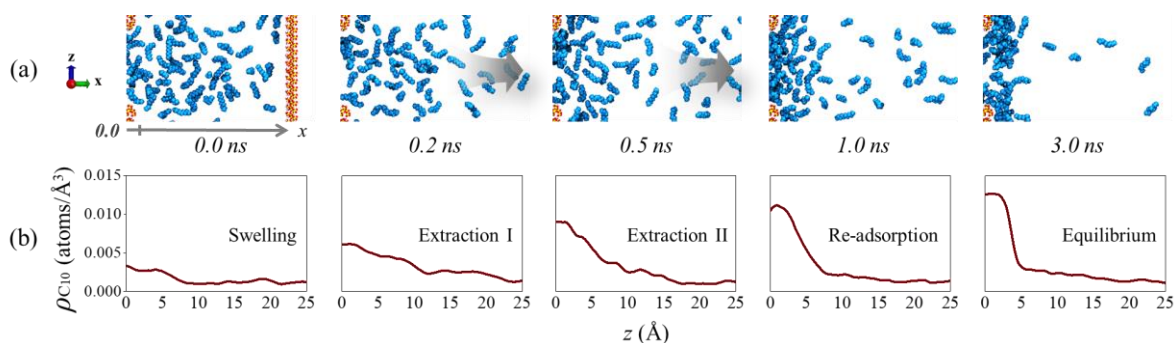


图 5-7 从 0.0 ns 到 3.0 ns 时孔道入口处 CO₂ 抽提油组分的过程演化侧视图 (a) 和密度分布 (b), 为清晰起见 CO₂ 分子已被隐藏

Fig5-7 Side views for the evolutions (a) and density profiles (b) of miscible area near the entrance from 0.0 to 3.0 ns, CO₂ molecules were hidden for clarity

具体来说, 如图 5-6 (a) 所展示的孔内动态抽提过程, 图中涵盖时间为 3.0 ns, 其中前 1.0 ns 为抽提的非平衡过程, 后 2.0 ns 为平衡状态, 而在此过程中, C₁₀ 分子的运移行为不是单调的。

- i: 油相完全溶胀 (0.0 ns) 后, 体系连续减压, 油相均匀分布如图 5-6 (b) 所示;
- ii: 在降压开始时 (0.2 ns), 入口附近的油分子开始分离。该过程对应图 5-5 (a) 中的扩散阶段, 这意味着能量释放极大地影响了分子的分布形态;
- iii: 当 CO₂ 的溶解度逐渐降低 (0.5 ns) 时, 不稳定的烷烃分子开始在小范围内发生聚集相分离, 并发生再吸附行为。吸附层的密度逐渐增加;
- iv: 停止降压 (1.0 ns) 后, 由于主通道和凹槽中的压力仍未完全平衡, 因此凹槽内部空腔会充满 CO₂ 分子;
- v: 达到平衡 (3.0 ns) 后, 部分残余油相保留在凹槽中。

研究人员曾发现, 混相带是抽提行为发生的关键。混相带在该体系中也起着重要作用。图 5-7 为凹槽入口附近的混相区域, 可用于稳定传质过程。随着压力的减弱, 混相区域经历了从变厚到收缩的过程, 其中收缩过程使油相向孔外部溶解的能量势垒升高, 进而抑制持续的抽提行为。图 5-7 (b) 中的密度分布亦可证明这一过程。

5.4.2 降压抽提的评估计算

图 5-8 (a) 绘制了通过入口的 C₁₀ 分子数与温度倒数 1000/T 的关系线。可以从 Arrhenius 方程^[172,173]估算 C₁₀ 运移的活化能 E_0 。计算时温度分别选择为 303 K, 323 K 和 343 K, 降压前后, E_0 分别约为 2.135 和 3.069 kJ/mol。CO₂/C₁₀ 的互溶性较好导致降压前的 E_{b0} 较低, 因此 C₁₀ 可以更容易地由孔内运移到主通道。而由于混相区被破坏抑制了 C₁₀ 的分子运移, 使得减压后的能量 E_{a0} 较高。此外, 该结果还可用于预测分子运移行为

对温度变化的敏感性^[174]。较高的 E_{a0} 值表明，降压后， C_{10} 的运移行为对温度变化更为敏感。因此，当体系处于非平衡状态时，温度对抽提效果的影响更加明显。

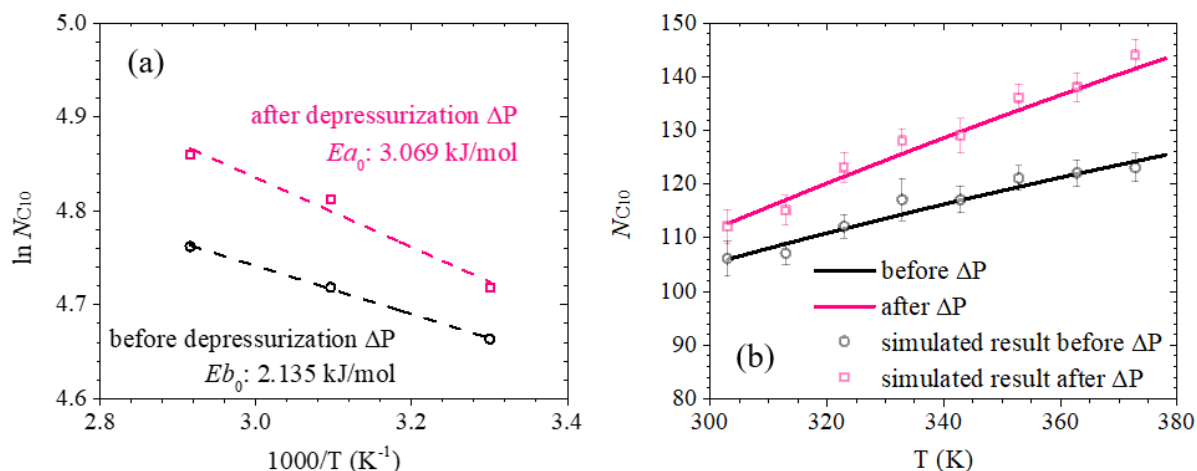


图 5-8 (a) C_{10} 分子抽提数 $N_{C_{10}}$ 与温度倒数 ($1000/T$) 关系曲线，降压后 ($\Delta P/1.0$ ns) 的平衡结果 (粉红色散点) 和降压前的平衡结果 (黑色散点)，虚线为 Arrhenius 方程拟合结果；(b) 由 Arrhenius 方程推导出的抽提数 $N_{C_{10}}$ 与温度 T 的关系曲线

Fig5-8 (a) The number of extracted C_{10} molecules $N_{C_{10}}$ vs inverse temperature ($1000/T$) in the equilibrium system after depressurization (pink scatter) ($\Delta P/1.0$ ns) and before depressurization (black scatter). The dashed lines fit to the Arrhenius equation; (b) $N_{C_{10}}$ vs temperature T deduced by Arrhenius equation

此外，根据 Arrhenius 方程 (5-2) 计算了 C_{10} 分子在不同温度环境下的抽提量。计算结果可在一定尺度下帮助完成烷烃分子采出量的评价。

$$N = N_0 \times e^{\left(\frac{-E_0}{RT}\right)} \quad (5-2)$$

其中 R 和 T 是气体常数和温度。图 5-8 (b) 中实线为 Arrhenius 方程的拟合结果，散点为本研究的分子模拟结果，两者结果一致性较高。因此，通过 Arrhenius 方程和活化能 E_0 的计算可以实现小范围的生产预测。类似地，通过比较抽提结果，可以发现非平衡体系更容易受到温度的影响，并且所带来的效果是积极的。

为分析该过程的影响，我们计算了 C_{10} 分子的均方位移 (MSD) 曲线，以探究产生不同结果的原因。如图 5-9 所示，MSD 在非平衡系统中的斜率比在平衡体系中的斜率更大，这表明平衡系统中的扩散行为受到较大限制。进一步比较表明图 5-9 (a) 中存在两个阶段，即主要 (约前 2 ns) 和次要 (其他时间) 扩散阶段。因此，整体上看扩散是不均匀的，并且受限空间对其影响较大。然而，在图 5-9 (b) 中，降压过程允许高温体系通过分子扩散及时释放能量。相反，由于受限空间所带来的影响，平衡体系中的分子不

能完全释放出来，因而温度带来的影响是微不足道的。因此，在混相驱替的过程中，对于 CO₂-EOR，需要合理的释放能量以达到更好的驱替效果。

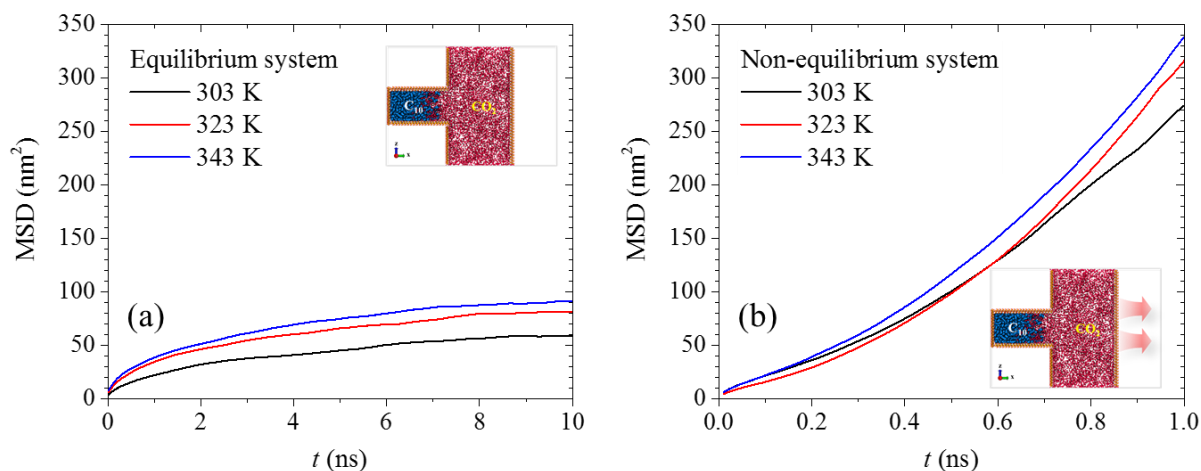


图 5-9 C₁₀ 分子在平衡 (a) 和非平衡 (b) 体系中的均方位移曲线

Fig5-9 Mean squared displacements of C₁₀ in the equilibrium (a) and non-equilibrium (b) system

5.5 本章小结

通过分子动力学模拟研究，我们探讨了储层降压作用对 CO₂ 抽提原油行为的影响机理。首先，通过分析不同降压速率 ($\Delta P/0.1$ 、 0.5 、 1.0 和 2.0 ns) 时 CO₂ 对油相的抽提行为，揭示了相互作用能的衰减是影响原油抽提结果的关键因素。为此计算了烷烃分子的抽提数和相互作用能的变化曲线，计算结果显示，CO₂/原油间相互作用能衰减的持续时间确保了混相区的稳定，且延长了烷烃提取的持续时间，有助于原油分子向裂缝主通道中持续溶解抽提。

其次，选择降压速率为 $\Delta P/1.0$ ns 的体系分析其降压抽提的特点。在降压初期，由于体系能量得到了释放，当高压转换成低压时烷烃分子向基质外的扩散运移能力增强。

最后，当体系处于非平衡状态时，在降压过程中，高温体系可以通过分子扩散的形式及时释放能量，温度对抽提结果的影响更为显著。而相反，在空间受限的平衡体系中，分子不能充分释放能量，原油分子抽提现象变化不大，温度的影响会受到极大的抑制。

第六章 CO₂ 驱油中 N₂ 的辅助作用机制

6.1 引言

在上述研究中，我们探究了 CO₂ 与原油在纳米孔隙中的混相与驱替行为，并认为不同的驱替行为取决于混相区域的稳定性。然而，在实际应用中，对混相稳定性的影响除了体现在储层及原油性质外，注入气成分及注入方式的影响也是不可忽视的。由于 CO₂-EOR 在操作的过程中存在一些不可避免的局限性，例如高昂的生产成本以及 CO₂ 对管道和井眼的严重腐蚀^[175,176]。与 CO₂ 相比，N₂ 的气源更加充足，成本更低并且对管道设备没有腐蚀性。实验研究表明，N₂ 的可压缩性和膨胀性均优于烟道气 (flue gas) 及 CO₂。此外，N₂ 具有良好的弹性能，有效改善储层中发生的弹性驱效果^[177]。然而，与 CO₂ 相比，N₂ 的 MMP 较高，在大多数油藏中均无法实现混相驱，这导致了较低的驱替效率^[178]。研究人员提出 N₂ 推动 CO₂ 段塞驱，既可以减少 CO₂ 用量又可以保持较高的采收效率，在某些区块甚至可达到 99% 的超高采收率，均优于 CO₂ 或 N₂ 单独驱替的效果^[179,180]。已有研究表明，CO₂/N₂ 段塞驱替是一种适用于 EOR 的可行技术^[181]。而潜在的 EOR 微观机制尚不清楚，例如 CO₂ 和 N₂ 的段塞在气驱中分别起到什么作用，注入气与原油在表界面处如何发生复杂的相互作用等。

在本节研究中，我们通过 MD 模拟在分子和原子水平上，开展了气驱的微观机理研究。本研究分为两个部分：首先，探究 CO₂ 和 N₂ 驱的过程中，原油分子的传质及构型变化特点，分析注气的溶胀与驱动作用。此外，比较三种作用方式：CO₂ 前置驱 (N₂ pushing CO₂ slug, pre CO₂)，N₂ 前置驱 (CO₂ pushing N₂ slug, pre N₂) 以及混合气 (烟道气) 驱油，分析在低渗透油藏中 CO₂/N₂ 段塞驱替的微观作用机制。

6.2 模型建立与计算方法

6.2.1 模型建立

注气驱在作用机理与规律上存在一定共性，都可以通过溶胀降粘等方式增强原油的流动性，达到高效的排驱效果。然而，在纳米孔隙中，各类气体分子宏观性质的贡献比例会发生一定变化，溶胀及驱动特点会被放大或缩小。因此，在本节研究中同样构建纳米孔隙体系，利用压差驱动实现排驱效果，以观察驱替前缘的稳定性规律。

孔道建立: 选择典型的矿物成分二氧化硅作为孔道表面，并通过 Material Studio (MS)

软件的数据库获取结构。通过沿 (100) 面晶体取向切割尺寸为 (xyz) 为 1.18 nm×2.55 nm×16.00 nm 的 α 石英来完成表面的构建。考虑到致密油藏中 3-8 nm 孔径范围为典型的纳米孔道尺寸^[73,103], 因此建立了沿 x 轴方向高度为 5.3 nm 的羟基化石英纳米孔隙^[181]。

流体构建: 根据油藏条件特点, 模拟体系的初始温度条件为 323 K。将油相置于纳米孔隙中, 分子键为柔性而非刚性。用 NVT 系综进行 2 ns 的模拟计算, 以达到合理的油密度。根据美国国家标准技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST)^[182]的数据, 初始气体密度分别为: $\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:4$ (0.23 g/cm^3), CO_2 (0.78 g/cm^3) 和 N_2 (0.19 g/cm^3) 模型, 此时 CO_2 及 N_2 相具有较高的扩散性及溶解性^[183]。将气相放置在二氧化硅纳米孔隙的左侧, 以产生压力差和推动流体, 如图 6-1 所示。

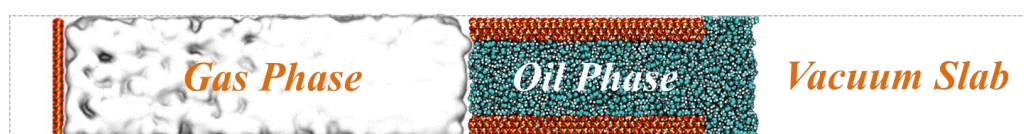


图 6-1 油气相作用体系的初始构型

Fig6-1 Snapshots of initial system configurations

6.2.2 模拟方法

12-6 Lennard-Jones 势 $4\epsilon[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^6]$ 用于计算范德华相互作用, 其中 r 表示两个原子之间的距离。截断半径设置为 1.1 nm。所有 MD 模拟均在 NVT (分子数, 体积和温度是恒定的) 系综中完成, 时间步长为 1 fs。温度保持在 323 K, 由 Nosé-Hoover 控温方法控制, 利用 LAMMPS 软件进行模拟, 每 1000 步输出一帧进行数据分析。模拟过程中, 在气体左侧放置一刚性石英板以维持气相压强。

6.3 CO_2 及 N_2 的微观驱替机理

6.3.1 驱替结果

图 6-2 (a-b) 中显示了 CO_2 和 N_2 驱替的微观过程。如图 6-2 (a) 所示, 在靠近 CO_2 的驱替前缘区域, 油分子与 CO_2 相的互溶性较好。结果显示, 尽管有大量油分子溶解于 CO_2 , 但均停留在纳米孔隙中间区域。 N_2 注入后, 在纳米孔隙中会形成穿过油相的优势通道, 而油分子在 2 ns 后仍保留并吸附在纳米孔隙中。

图 6-2 (b) 为孔内残余油分子的数量变化, 上述结果表明: (1) CO_2 具有良好的溶解性和扩散能力, 而 N_2 驱具有良好的弹性和膨胀能力; (2) 单次注入 CO_2 和 N_2 后, 纳米孔隙中仍残留各种形式的油分子。

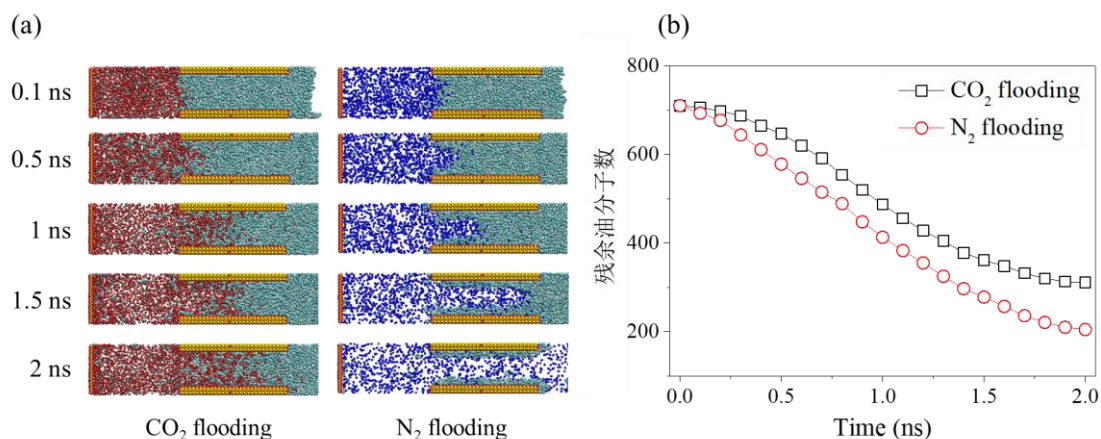


图 6-2 (a) 在 0-2 ns 时 CO₂ 驱和 N₂ 驱油过程图；

(b) CO₂ 驱和 N₂ 驱纳米孔隙中残余油分子数

Fig6-2 (a) Side views for the evolutions of CO₂ flooding and N₂ flooding from 0 to 2ns; (b) Number of residual oil molecules in nanoslits of CO₂ flooding and N₂ flooding

6.3.2 驱替机理

为了揭示上述现象的微观机理，我们针对油气互溶以及驱动行为进行了如下分析。

互溶行为：如图 6-3 所示，我们计算了油气相的密度分布曲线，以展示界面处分子的分布情况。在 0.5 ns 溶解后，CO₂/油界面处的密度差逐渐增大，而 N₂/油的密度变化不大，即只有少量的油分子溶解到 N₂ 中，而 CO₂ 中的溶解情况明显好于 N₂，这也是导致 N₂ 驱替过程中油气界面清晰的主要原因。

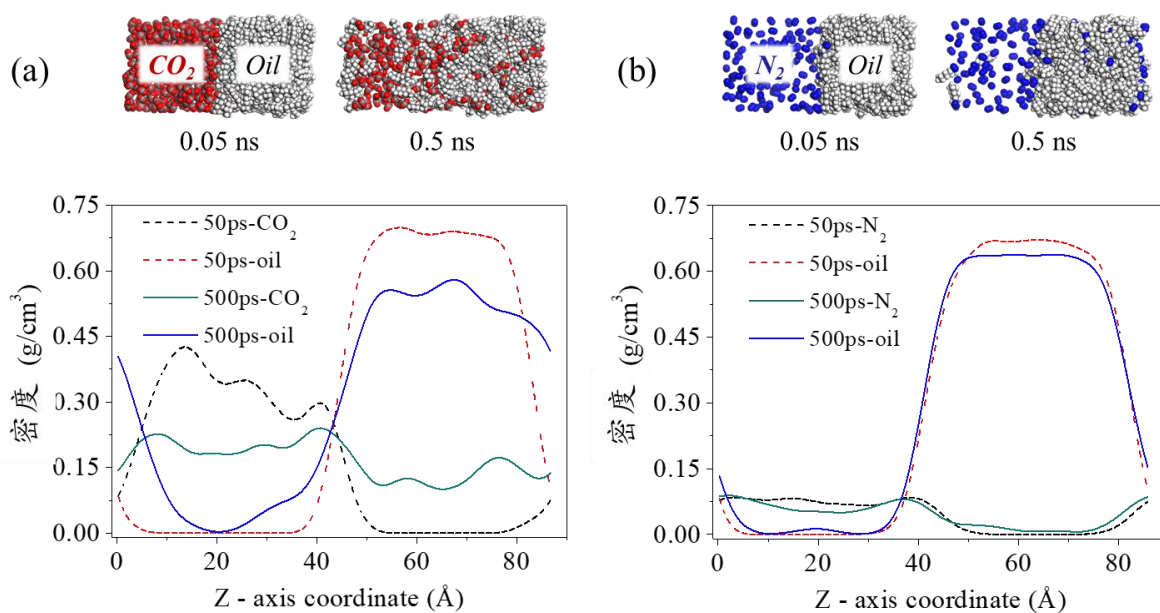


图 6-3 油气界面处密度分布曲线，(a) CO₂ 与 (b) N₂

Fig6-3 Snapshots of interface and density distribution of gas/oil in CO₂ (a) and N₂ (b) flooding

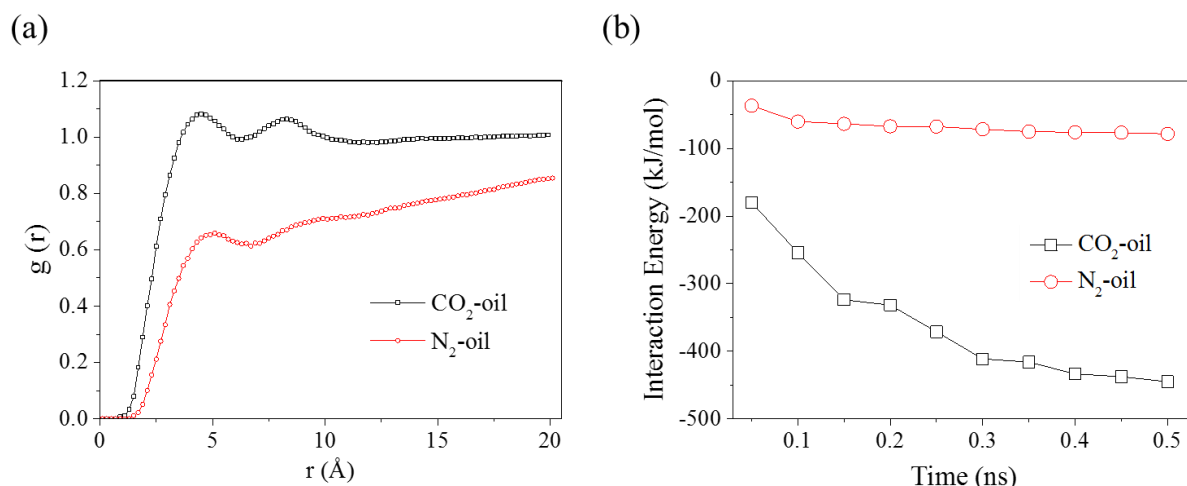


图 6-4 (a) CO₂ 及 N₂ 与油分子质心间径向分布函数曲线; (b) 油气间相互作用能曲线

Fig6-4 (a) Radial distribution functions (RDFs) for molecular mass centers of CO₂-oil and N₂-oil; (b) Dynamic interaction energy between various components (CO₂-oil and N₂-oil) during gas flooding

径向分布函数 (Radial Distribution Functions, RDF) [184]可清晰的描述粒子的空间分布情况, 我们分别计算了 CO₂ 及 N₂ 和油分子之间的 RDFs 曲线, 如图 6-4 (a) 所示。计算结果显示 $g(r)_{\text{CO}_2\text{-oil}}$ 在 4.5 Å (黑色线) 处有明显的峰, 而 $g(r)_{\text{N}_2\text{-oil}}$ 的第一个峰值较低且位于 5.1 Å (红色线) 处, 即 CO₂ 与油分子之间似乎比 N₂ 具有更强的相互作用, 油分子与 CO₂/N₂ 之间的相互作用能证明了这一点, 如图 6-4 (b)。而较强的相互作用能导致气体在孔中的停留时间增加, 增加了互溶几率与互溶程度。

驱动行为: 图 6-5 (a) 为 CO₂ 和 N₂ 驱过程中油相质心位移曲线。由图可知, N₂ 驱中油相运移速度明显快于 CO₂ 驱。造成这种差异的原因来源于两个方面: 一方面, N₂ 与油的互溶性差且油气界面清晰, 这为 N₂ 有效推动油相提供了有利条件; 另一方面, 如图 6-5 (b) 所示, 在 CO₂ 作用体系中, $g(r)_{\text{CO}_2\text{-SiO}_2(-\text{OH})}$ 出现了明显的峰, 即 CO₂ 分子较强的吸附能力导致二氧化硅表面处分布大量 CO₂ 分子, 这种较强的相互作用使得岩石表面附近形成清晰的 CO₂ 吸附层, 而图 6-5 (c) 中 $g(r)_{\text{N}_2\text{-SiO}_2(-\text{OH})}$ 的峰较弱, 即在岩石表面附近, N₂ 分子与残余油相比, 在竞争吸附方面不具优势。经过比较可以发现, 在注 CO₂ 体系中, 纳米孔隙表面处的油气相互作用不会与孔隙中间处的相互作用有较大差异, 稳定的驱替前缘可使得指进现象的发生概率要弱于注 N₂ 体系。因此, 较强的吸附作用最终会减慢 CO₂ 驱油的推进速度, 但充分的溶胀作用有助于提高最终采收率。

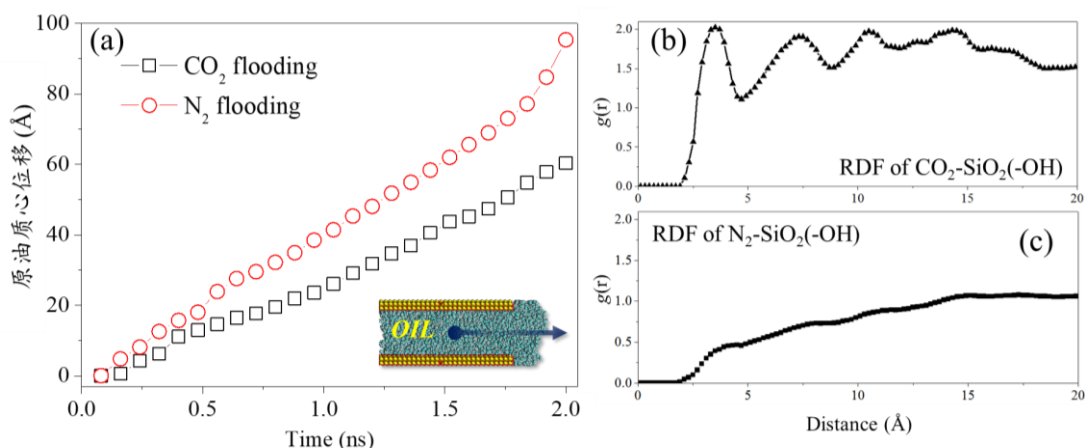


图 6-5 (a) CO₂ 及 N₂ 驱时油相质心位移曲线;

(b) CO₂-SiO₂(-OH) 及 (c) N₂-SiO₂(-OH) 间径向分布函数曲线

Fig6-5 (a) Displacement of mass center of oil phase in CO₂ flooding and N₂ flooding;
RDFs of (b) CO₂-SiO₂(-OH) and (c) N₂-SiO₂(-OH) on silica surface

6.4 CO₂ 及 N₂ 的段塞驱替机理

6.4.1 驱替结果

图 6-6 中分别为混合气体驱替、CO₂ 前置驱和 N₂ 前置驱的注入过程，时间跨度从 0.1 ns 到 2.0 ns。油气两相间的相互作用造成了明显不同的驱替效果。

图 6-6 (a) 中，注入混合气体后，孔内发生了溶解和驱替过程。尽管如此，二氧化硅表面仍吸附了大量的残留油，如图 6-7 (a) 所示。

图 6-6 (b) 中，对于 CO₂ 前置驱，当将 CO₂ 注入纳米孔隙中时，大量的油分子溶解到 CO₂ 相中，形成局部的 CO₂/油互溶相。当从孔隙左入口注入 N₂ 时，呈互溶状态的 CO₂/油相被整体推进。

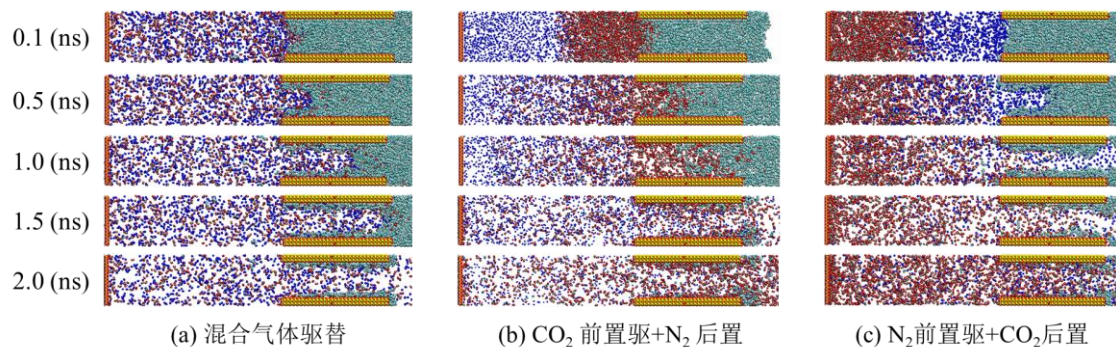


图 6-6 (a) 混合气体驱替、(b) CO₂ 前置驱和 (c) N₂ 前置驱过程图

Fig6-6 Snapshots of (a) Mixture gas flooding; (b) CO₂ slug+N₂ (pre CO₂) flooding;
(c) N₂ slug+CO₂ (pre N₂) flooding

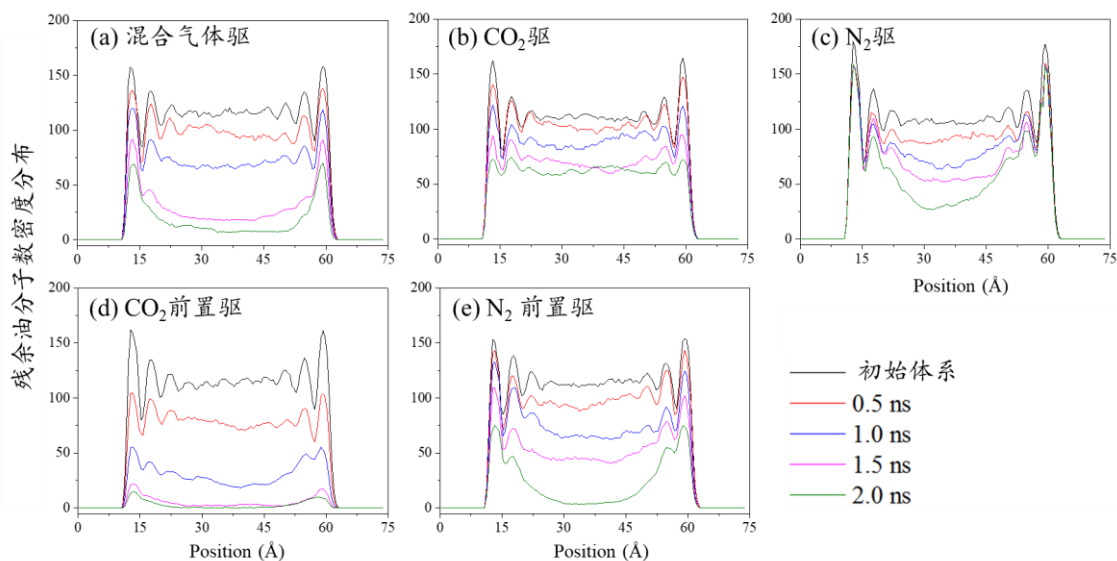


图 6-7 (a) 混合气体驱替、(b) CO₂ 驱、(c) N₂ 驱、(d) CO₂ 前置驱和 (e) N₂ 前置驱

Fig6-7 Density distribution of residual oil molecules for (a) Mixture gas flooding; (b) CO₂ flooding; (c) N₂ flooding; (d) CO₂ slug+N₂ (pre CO₂) flooding; (e) N₂ slug+CO₂ (pre N₂) flooding

图 6-6 (c) 中, 对于 N₂ 前置驱, 当 N₂ 进入纳米裂缝时, N₂ 出现了明显的指进现象。尽管经 N₂ 驱后仍有部分油分子残留于纳米孔隙中, 但随后的 CO₂ 可以充分溶解残留的油。如图 6-7 (a-e) 所示, 由纳米孔隙中残余油分子的数密度可知, CO₂/N₂ 的注入可为 EOR 带来一定的改善。

6.4.2 驱替机理

可动性评价

为了评价油分子的扩散和可动性, 基于公式 (6-1) 计算得到孔内烷烃的分层扩散系数 D , 结果如图 6-8 所示^[185,186]。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (6-1)$$

其中 $R_i(t)$ 表示原子 i 在时间 t 时的位置, $R_i(0)$ 表示初始位置, 符号 $\langle \dots \rangle$ 表示整体平均值。在每个纳米孔隙中划分出 11 层, 并分别计算每层的扩散系数。从扩散系数分布图可以看出 (图 6-8 (a) 和 6-8 (c)), 混合气驱和 N₂ 前置驱体系中, 油分子在纳米孔隙中部的流动性更大, 并且二氧化硅表面附近的运动能力较差。而到驱替后期, N₂ 前置驱的整体效果要好于混合气体。而与以上两个体系不同, 由于驱替前缘部分稳定, CO₂ 前置驱可导致油相溶胀并整体推进。结合图 6-7 中的密度分布以及扩散系数 D , 可得出结论, 在纳米孔隙中, CO₂ 前置驱可以使得油相先溶胀后推进, 油相的残余量减少, 是一种驱替效果更佳的驱油方法。

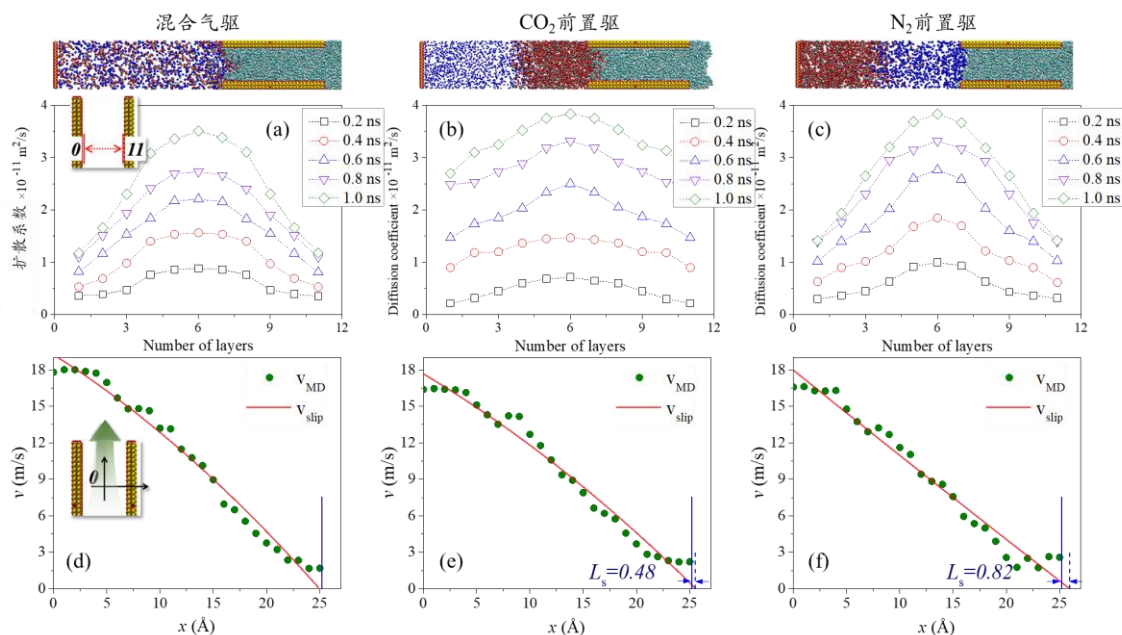


图 6-8 (a, d) 混合气体驱替、(b, e) CO₂ 前置驱和 (c, f) N₂ 前置驱中，油分子分层扩散系数及速度分布曲线，蓝色实线为固液界面

Fig6-8 Layered diffusion coefficient of oil molecules in (a) Mixture gas flooding; (b) CO₂ slug+N₂ (pre CO₂) flooding; (c) N₂ slug+CO₂ (pre N₂) flooding; Velocity profiles of oil molecules in nanoslits in (d) Mixture gas flooding; (e) CO₂ slug+N₂ (pre CO₂) flooding; (f) N₂ slug+CO₂ (pre N₂) flooding, slit center was set as the zero point

为了更直观的反映油相轴向的运移行为，在每个模拟体系中，我们计算了油相的速度分布曲线。在提取速度分布曲线之前，我们需要确定流固界面的位置。考虑到在目前的方法中，Green-Kubo 法结果收敛性差^[187]以及界面 x_{surf} 在一般方法中选择的随意性^[188,189]。因此，我们选择 Gibbs 分切面方法确定界面位置，即垂直于 x 轴的蓝色实线 x_{surf} ，流固界面位于距孔中心 25.11 Å 的位置，如图 6-8 (d-f)。由速度分布图，可观察到孔壁附近的油相速度要小得多。此外，尽管油相在运移的过程中确实存在滑移现象但并不明显。这证明了注入气对油相的整体推动并不是吸附态油分子被驱替的主要原因。为了揭示这种现象背后的机理，我们针对油分子的具体形态进行了分析。

结构变化

为了阐明气体分子在针对吸附态油相驱替过程中的作用，图 6-9 展示了油气分子间微观作用时的结构变化。

首先，如图 6-9 (a) 所示，当注入混合气体时，注入气优先在纳米孔隙中间与油相作用，而岩石表面上的吸附油难以剥离。当混合气体完全通过纳米孔隙并达到平衡时，只有部分吸附态的原油分子被剥离。

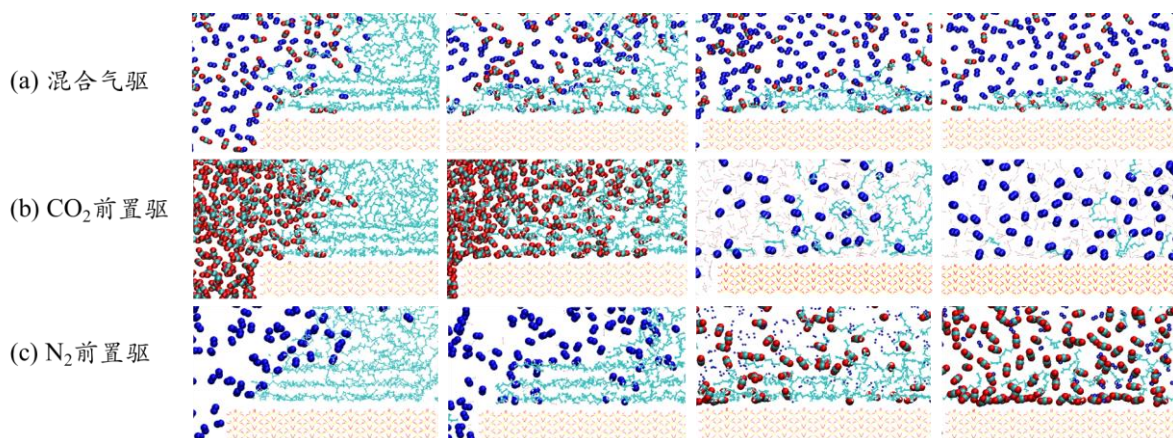


图 6-9 (a) 混合气驱、(b) CO₂ 前置驱和 (c) N₂ 前置驱过程图；浅蓝:C，深蓝:N，红:O，黄:Si

Fig6-9 Side views for the evolutions of (a) mixture gas flooding; (b) CO₂ slug+N₂ (pre CO₂) flooding; (c) N₂ slug+CO₂ (pre N₂) flooding. Notes: C, light blue; N, deep blue; O, red; Si, yellow

其次，在图 6-9 (b) 中，CO₂ 前置驱时，CO₂ 作为最先注入的气体，可与油相形成较充分的互溶效果。从过程图中可以观察到，这种互溶性在纳米孔中体相和壁面附近的效果都是相近的，这促使整个油相与注入气间的界面结构均匀。随后，由于注入的 N₂ 具有较强的驱动能力，因此可以更好地将互溶后的 CO₂/油相进行排驱。

最后，如图 6-9 (c) 所示，N₂ 前置驱时，N₂ 作为最先注入的气体具有很强的推动能力。N₂ 可以较快地推动纳米孔隙中部的油相，经驱替后该油相与吸附油相分离。随注入的 CO₂ 使得吸附油逐层溶解分离。然而，在油相中一旦形成 N₂ 通道，CO₂ 分子驻留在纳米孔隙中的时间将大大减少，进而吸附的油相将无法进一步有效溶解和剥离。因此，基于上述分析，可以得出结论，纳米孔隙中油相的溶胀决定了气驱的效果。

通过计算自由体积 (V_{free}) 定量分析了各体系中油相的溶胀过程。由于油膜内部存在许多不被油分子占据的腔，通过虚拟探针颗粒试探油膜内部的可及区域，该区域之和或可及空腔的总体积定义为 V_{free} ，自由体积对于分子的扩散运移具有重要作用^[190-192]。在这项工作中，测得的自由体积分数 (FFV) 由式 (6-2) 给出。

$$FFV = \frac{V_{free}}{V_{free} + V_{occupy}} \quad (6-2)$$

FFV 作为定量分析油膜内部结构疏松度的方法而被提出，一般而言， FFV 值越大，油相内部越疏松^[193]。在纳米孔隙中， $FFVs$ 的时间演变如图 6-10 (a) 所示。在前 1.0 ns 内 $FFVs$ 值迅速增加，并且在初始阶段腔体的总体积相应增加。

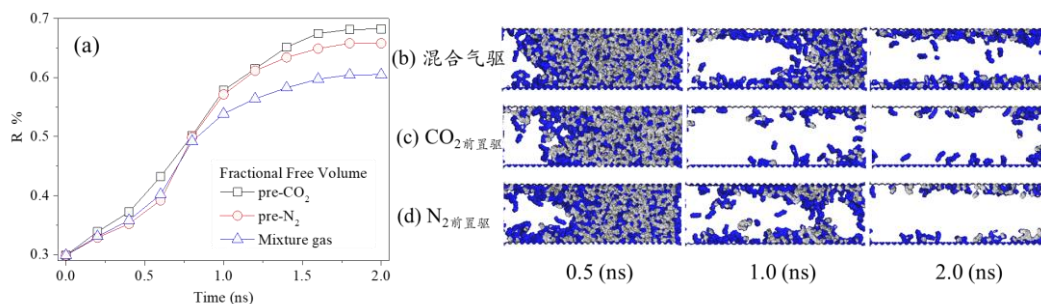


图 6-10 (a) 纳米孔隙中油相自由体积 FFV 随时间变化曲线；(b) 混合气体驱替、(c) CO_2 前置驱和 (d) N_2 前置驱在 0.5 ns、1.0 ns 和 2.0 ns 时油相自由体积变化过程图，深蓝：油膜自由体积，银灰色：分子占据体积。为了表达清晰，只其他分子被隐藏

Fig6-10 (a) Time evolution of FFV of oil molecules in nanoslit; Snapshots of free volume in oil phase at 0.5 ns, 1.0 ns and 2.0 ns of (b) mixture gas flooding; (c) CO_2 slug+ N_2 (pre CO_2) flooding; (d) N_2 slug+ CO_2 (pre N_2) flooding. Notes: free space in oil film, deep blue; spatial volume occupied by oil molecules, silver. For clarity of presentation, only oil molecules are present

在图 6-10 (b) (d) 注入的早期阶段，混合气体驱与 N_2 前置驱几乎保持一致，形成了明显的边界界面，这意味着油气两相间存在相似的相互作用行为。在注入后期，气体突破油相后混合气体 FFV 值趋于恒定。然而，在图 6-10 (c) 中 CO_2 前置驱时， FFV 值在 0.5 ns 之后开始以更快的速率上升，并保持在较高的位置直到 2.0 ns。 CO_2 前沿界面处的 CO_2 结构、油相的黏度和流动性发生了变化，这导致了气体突破油相的时间延迟，从而增加了分子间的相互作用时间。从以上讨论可以得出结论，纯 CO_2 前置驱的效果明显好于混合气体的驱替效果。

6.5 本章小结

在这项工作中，为了研究 CO_2 和 N_2 驱中的驱油机理，揭示了 CO_2 的溶胀作用和 N_2 的驱动作用使它们在原油开采的过程中发挥出的不同作用。然而，该研究发现两者均具有明显的不足，例如 CO_2 的较弱的驱动能力，以及 N_2 与原油之间较弱的互溶性并导致 N_2 在纳米孔隙中较快的突破时间。此外，我们考虑到 CO_2 和 N_2 的各自特性，将 CO_2 和 N_2 结合进行协同驱油，分别研究了混合气体驱替、 CO_2 前置驱和 N_2 前置驱。模拟结果表明，段塞驱油的驱替效率不但分别高于 CO_2 和 N_2 驱，而且也优于混合气驱。特别是当 CO_2 作为前置气的驱替效果更好。这一部分研究的目的在于深入分析低渗透油藏中的气驱机理，并为注入方式的优化与改善提供更多的理论支持。

结论与展望

1. 结论

与常规储层相比，致密储层具有广泛分布的微纳米裂缝-基质结构，而且基质的矿物类型及油气成分存在明显的差异，流体在纳米孔隙中的作用机制与流动规律也更加复杂。开展致密储层裂缝-基质体系中CO₂/原油混相行为和流动微观规律的研究，对于准确评价CO₂驱油采收效果，推动致密油气高效开发具有重要意义。鉴于此，本文针对致密储层中CO₂微观驱油机制展开研究，主要结论如下：

(1) 为了揭示体相及纳米孔隙中CO₂/原油的混相机理，本文通过结合Gibbs分界面与界面衰减法，证明了分子动力学模拟方法计算纳米孔隙中最小混相压力的可行性，并讨论了体相/纳米孔隙、孔隙尺寸等因素对混相压力值的影响。结果表明：①纳米孔隙中的油气最小混相压力值小于体相值，CO₂在岩石表面处与油相的竞争吸附增加了CO₂/原油间相互作用的可能性，促进了混相的发生；②一般来讲，纳米孔隙尺寸的减小有助于油气混相，而当孔隙尺寸小于原油分子长度时，CO₂分子不易于原油在孔内充分作用，导致混相能力迅速衰减；③分子吸附层会减小孔隙实际尺寸，这是导致模拟结果与理论计算结果出现差异的主要因素。

(2) 鉴于致密储层的矿物成分复杂，本文分别研究了石英，方解石和高岭石孔隙中CO₂驱替原油的微观机理，不同岩石孔隙中油气作用规律差别较大，主要结论如下：①在静态溶胀体系中，油气两相存在三种作用模式，即油相在孔壁处剥离与溶解共存（石英），剥离但部分溶解（方解石）和溶解但少量剥离（高岭石）；②CO₂对含有多组分的原油存在多级抽提现象，油分子更容易在油气界面间双向传质；③在动态驱油体系中，油气两相存在两种作用模式，即整体推进（石英和方解石）和后期气体突破（高岭石），驱替前缘界面稳定性的不同导致驱替行为的不同；④由于不同组分在岩石表面的强吸附行为，导致表面具有强亲油性，以至于多组分原油的运移效果普遍较差。

(3) 为明确CO₂加压驱替过程中的油气混相机理，本文开展了三部分研究，主要结论如下：①通过分析裂缝-基质体系中，CO₂的注入压力对孔内动态混相行为的影响发现，随着注入压力的升高，储层基质内残余油的溶出量降低。注入压力大可导致CO₂在基质入口处的堆积，导致混相区域被破坏，抑制油相的持续抽提溶解；②CO₂相中添加助溶剂可提升CO₂的溶解度参数SP，驱替效果与溶解度参数变化呈正相关，提高CO₂

的油溶解能力是提高复杂纳米孔隙体系采收率的关键；③当表面结构改变时，注入压力对基质凹槽中残余油的影响表现不同，当粗糙度降低时，增加注入压力将有助于提升基质残余油的抽提效率。

(4) 为明确 CO_2 降压抽提过程中的油气混相机理。考察了不同降压速率时 CO_2 抽提基质残余油行为的差异，主要结论如下：①降压过程中，延长 CO_2 与原油间相互作用能的衰减时间，稳定 CO_2 与原油间的混相区域，将有助于基质中残余油向裂缝空间的持续抽提；②结合烷烃抽提量与 Arrhenius 关系式得到了分子运移的活化能，基于活化能的变化规律，总结出了纳米尺度下烷烃抽提量的定量计算方法；③相比较于静态溶胀体系，降压过程中温度对抽提结果的影响更为显著，通过控制温度以合理的释放基质内部残余油的能量，可达到更好的原油抽提效果。

(5) 考察了 CO_2 注入方式以及添加 N_2 对驱替行为的影响，研究发现， CO_2 的溶胀作用和 N_2 的驱动作用在原油驱替的过程中发挥了不同的影响。本研究将 CO_2 和 N_2 结合进行协同驱油得到以下结论：①段塞驱油的驱替效率更佳，而且也优于 CO_2 和 N_2 的单独使用，特别是当 CO_2 作为前置气体时， CO_2 与油相间的相互作用强，促使界面结构均匀，使得气体突破油相的时间延迟，提高了纳米孔隙中原油的采收效率；②当 N_2 作为前置气体时，油气混相区域薄且极不稳定，注入后的短时间内即发生了气体突破现象，因此注气流程与方法的合理设计，对于有效提高致密油采收效率至关重要。

综上所述，油气混相状态的稳定是气驱应用的核心，而本文对纳米孔隙中异常现象的深入探讨，将有助于人们对混相稳定性有更加准确的控制，希望本论文的研究内容与结论设想，可为以后实验设计与分析提供基础数据和理论指导。

2. 展望

分子模拟方法作为实验研究的重要补充手段，已经成为探究纳米孔隙体系分子间相互作用的有力工具，在描述油气混相作用、明确储层非均质性对混相的影响、揭示混相稳定性的变化规律等方面发挥着巨大的作用。本文通过分子动力学模拟方法，研究了致密储层中 CO_2 微观驱油机制，为致密油藏的开发提供了系统的理论支撑。围绕本论文的研究内容，在后续的工作当中可以重点围绕以下几个方面来展开研究：

(1) 微观与介观模拟的跨尺度结合。尽管纳米孔隙体系中油气分子间相互作用的研究可以在纳米尺度上展开，但是，仍然有大量流体运移行为是发生在介观尺度的，包括尺度效应对原油降粘结果的影响， CO_2 发生气体突破的临界孔隙直径等。目前，分析

介观尺度的动力学研究如耗散粒子动力学等相关理论，可有助于展开一定的辅助研究。而大多数方法不基于分子动力学理论，难以准确定量的刻画受限空间中流体分子的作用特征，大量组分和复杂结构的力场参数仍有待于完善。通过微观与介观尺度的理论结合，不仅有助于拓宽分子模拟研究的广度与深度，而且能够反映纳米孔隙体系中油气分子作用的更多性质，具有重要的科学价值。

(2) 进一步考察混相及驱替行为的敏感性。基于研究问题与研究对象的细化拆分是分子模拟的特点之一，本论文针对典型矿物类型与纳米孔隙结构开展研究，拆分 CO_2 驱替流动特点，分别讨论了 CO_2 加压驱替与降压抽提原油的微观机制。致密储层中通道结构复杂多样，目前所考察的环境因素不够全面，有必要开展各个影响因素的叠加效应以及影响的权重分析。例如，以现有理论为基础，探究在致密储层空间网络体系中， CO_2 切向与纵向流体驱替的复配作用，储层应力影响，有机质与无机质孔道环境的影响对比，以及无序孔道中油气分子间作用特点等。

(3) 进一步考察 CO_2 物性变化对驱替整体效果的影响。在油气开发过程中， CO_2 常处于超临界状态，其密度等性质对环境变化高度敏感，因此，在致密储层中可能存在油气之间的相态转变，这必然会对 CO_2 驱替原油的作用规律带来难预测的影响。建议对纳米孔隙环境中 CO_2 与原油混相时的相态变化进行详细研究，而鉴于微纳尺度混相行为研究需要更精准的操作设备和更耗时的实验周期，在实验操作中难以进行，因此对研究的开展提出了更多的挑战。建议后期结合油气状态方程等理论方法，开展分子模拟研究以明确微观机制，为后期实验研究提供理论支持。

(4) 分子模拟与实验研究相结合。本论文提出了一些评价指标与优化方法，尽管部分研究结果与相关实验分析一致，但有很多结论和设想仍需通过实验进一步验证。充分利用分子模拟工作给出的微观机制与具体的优化参数，为相关实验研究的后续开展提供更多更实际的理论指导与数据支持。当实验合成与构建方法、模拟理论与模型不断完善后，由模拟技术进行前沿探索，揭示实验机理，由实验研究验证理论设想，拓展研究思路，将对实际工程应用具有重要意义。分子模拟与实验研究相结合将为致密油开发等应用带来新思路。

随着计算机软硬件条件的进步和研究方法的完善，分子模拟技术将会更全面更精准的捕获实验研究不易观测到的微观信息，揭示分子相互作用的机理，预测油气混合的性能，减少研究开展过程中的盲目性。这对致密油藏中 CO_2 微观驱油机制的研究具有重要的指导意义。分子模拟技术将为非常规油气开发领域的研究注入新的活力。

参考文献

- [1] Clarkson C. R., Pedersen P. K. Production Analysis of Western Canadian Unconventional Light Oil Plays [C]. Canadian Unconventional Resources Conference, 2011.
- [2] Ashraf M., Satapathy M. The Global Quest for Light Tight Oil: Myth or Reality [J]. Energy Perspectives, 2013: 16-23.
- [3] Furimsky E. Properties of Tight Oils and Selection of Catalysts for Hydroprocessing [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(4): 2043-2058.
- [4] 邹才能, 杨智, 张国生, 等. 非常规油气地质学建立及实践[J]. 地质学报, 2019, 93(1): 12-14.
- [5] 贾承造, 邹才能, 李建忠, 等. 中国致密油评价标准, 主要类型, 基本特征及资源前景 [J]. 石油学报, 2012, 33(3): 343-350.
- [6] 邹才能, 陶士振, 白斌, 等. 论非常规油气与常规油气的区别和联系[J]. 中国石油勘探, 2015, 20(1): 1-16.
- [7] Hu S., Tao S., Yan W., et al. Advances on Enrichment Law and Key Technologies of Exploration and Development of Continental Tight Oil in China (2016-2018) [J]. Journal of Natural Gas Geoscience, 2019, 4(6): 297-307.
- [8] Iglauer S., Salamah A., Sarmadivaleh M., et al. Contamination of Silica Surfaces: Impact on Water-CO₂-Quartz and Glass Contact Angle Measurements [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 22: 325-328.
- [9] Huang X., Zhao Y. P. Characterization of Pore Structure, Gas Adsorption, and Spontaneous Imbibition In Shale Gas Reservoirs [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 159: 197-204.
- [10] 杜金虎, 刘合, 马德胜, 等. 试论中国陆相致密油有效开发技术[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(2): 198-205.
- [11] Cui G., Liu J., Wei M., et al. Why Shale Permeability Changes under Variable Effective Stresses: New Insights [J]. Fuel, 2018, 213: 55-71.
- [12] 邱振, 李建忠, 吴晓智, 等. 国内外致密油勘探现状, 主要地质特征及差异[J]. 岩性油气藏, 2015, 27(4): 119-126.
- [13] Esfe M. H., Esfandeh S. Flooding Simulation of Heterogeneous Oil Reservoir Using

- Different Nanoscale Colloidal Solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019: 111972.
- [14] Rickman R., Mullen M. J., Petre J. E., et al. A Practical Use of Shale Petrophysics for Stimulation Design Optimization: All Shale Plays Are Not Clones of The Barnett Shale [C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2008.
- [15] Zhang K., Qin T., Wu K., et al. Integrated Method to Screen Tight Oil Reservoirs for CO₂ Flooding [C]. SPE/CSUR Unconventional Resources Conference, 2015.
- [16] 曾溅辉, 杨智峰, 冯泉, 等. 致密储层油气成藏机理研究现状及其关键科学问题[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(6): 651-661.
- [17] Liu H., Wang H., Liu R., et al. The Present Status and Essential Points of Developing The Unconventional Hydrocarbon Resources in China [J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(9): 113e6.
- [18] 胡文瑞. 中国非常规天然气资源开发与利用[J]. *大庆石油学院学报*, 2010(5): 9-16.
- [19] Spence Jr A. P., Watkins R. W. The Effect of Microscopic Core Heterogeneity on Miscible Flood Residual Oil Saturation [C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1980.
- [20] Pitakbunkate T., Balbuena P. B., Moridis G. J., et al. Effect of Confinement on Pressure/Volume/Temperature Properties of Hydrocarbons in Shale Reservoirs [J]. *SPE Journal*, 2016, 21(02): 621-634.
- [21] Xiao P., Lv C., Wang R., et al. Laboratory Study Heterogeneity Impact on Microscopic Residual Oil Distribution in Tight Sandstone Cores During CO₂ Immiscible Flooding [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2019, 41(23): 2895-2905.
- [22] 杨智峰, 曾溅辉, 冯泉, 等. 致密砂岩储层小尺度非均质性与石油富集特征[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(1): 119-127.
- [23] Xiao T., Kweon H., Mcpherson B., et al. Wormhole Generations in Indiana Limestone with CO₂ Intrusion: Numerical Simulations Based on Core Flooding Experiments [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 12487-12499.
- [24] Nelson P. H. Pore-Throat Sizes in Sandstones, Tight Sandstones, and Shales [J]. *AAPG Bulletin*, 2009, 93(3): 329-340.
- [25] Bradley H. B. *Petroleum Engineering Handbook* [J], 1987.
- [26] Loucks R. G., Reed R. M., Ruppel S. C., et al. Morphology, Genesis, and Distribution of

- Nanometer-Scale Pores In Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2009, 79(12): 848-861.
- [27] Lin S Z. C. Status Quo of Tight Oil Exploitation in the United States and Its Implication [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2011, 23(4): 25-30.
- [28] Jensen C. R., Seaton N. A., Gusev V., et al. Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using a New Model of Adsorbed Phase Nonuniformity [J]. *Langmuir*, 1997, 13(5): 1205-1210.
- [29] Qiu R., Zhang H., Zhou X., et al. A Multi-Objective and Multi-Scenario Optimization Model for Operation Control of CO₂-Flooding Pipeline Network System [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 247: 119157.
- [30] Xu T., Yang Z., Zhou T., et al. Carbon Capture and Storage and CO₂ Flooding Technology Development in the United States and China [J]. *International Petroleum Economics*, 2016, 24(4): 12-17.
- [31] Zhang N., Yin M., Wei M., et al. Identification of CO₂ Sequestration Opportunities: CO₂ Miscible Flooding Guidelines [J]. *Fuel*, 2019, 241: 459-467.
- [32] Zhang K., Perdomo M., Kong B., et al. CO₂ Near-Miscible Flooding for Tight Oil Exploitation [C]. *SPE Asia Pacific Unconventional Resources Conference and Exhibition*, 2015.
- [33] Zhang K., Seetahal S., Alexander D., et al. Effect of Confinement on Gas and Oil Relative Permeability During CO₂ Flooding in Tight Oil Reservoirs [C]. *SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference*, 2016.
- [34] 林吉生. CO₂ 提高特超稠油采收率作用机理研究[D]. 东营: 中国石油大学, 2008.
- [35] Ghaderi S. M., Clarkson C. R., Chen S., et al. Evaluation of Recovery Performance of Miscible Displacement and WAG Processes in Tight Oil Formations [C]. *SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference & Exhibition-From Potential to Production*, 2012: cp-285-00031.
- [36] Arshad A., Al-Majed A. A., Menouar H., et al. Carbon dioxide (CO₂) Miscible Flooding in Tight Oil Reservoirs: A Case Study [C]. *Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition*, 2009.
- [37] George D., Hayat O., Kovscek A. A Microvisual Study of Solution-Gas-Drive Mechanisms

- in Viscous Oils [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2005, 46(1-2): 101-119.
- [38] Assef Y., Kantzas A., Almao P. P. Numerical Modelling of Cyclic CO₂ Injection in Unconventional Tight Oil Resources; Trivial Effects of Heterogeneity and Hysteresis in Bakken Formation [J]. *Fuel*, 2019, 236: 1512-1528.
- [39] Al-Saedi H. N., Flori R. E., Alkhamis M., et al. Coupling of Low-Salinity Water Flooding and Steam Flooding for Sandstone Unconventional Oil Reservoirs [J]. *Natural Resources Research*, 2019, 28(1): 213-221.
- [40] Yang Z., Wu W., Dong Z., et al. Reducing the Minimum Miscibility Pressure of CO₂ and Crude Oil Using Alcohols [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 568: 105-112.
- [41] 李孟涛, 单文文, 刘先贵. 超临界二氧化碳混相驱油机理实验研究[J]. *石油学报*, 2006, 27(3): 80-83.
- [42] Vishnudas R., Chaudhuri A. A comprehensive Numerical Study of Immiscible and Miscible Viscous Fingers During Chemical Enhanced Oil Recovery [J]. *Fuel*, 2017, 194: 480-490.
- [43] Lv G., Li Q., Wang S., et al. Key Techniques of Reservoir Engineering and Injection-Production Process for CO₂ Flooding in China's SINOPEC Shengli Oilfield [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 11: 31-40.
- [44] Jayne R. S., Zhang Y., Pollyea R. M. Using Heat as a Predictor of CO₂ Breakthrough in Highly Heterogeneous Reservoirs [J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(11): 5879-5888.
- [45] Lake L. W. *Enhanced Oil Recovery* [M], 1989.
- [46] Kleppe J. TPG4150 Reservoir Recovery Techniques [J]. *Handout Notes*, 2007, 6: 1-5.
- [47] Ding M., Wang Y., Wang Y., et al. Experimental Investigation of Bypassed-Oil Recovery via CO₂ Soaking and Huff and Puff Injection: Effects of Miscibility and Bypassed-Oil Size [J]. *Fuel*, 2019, 248: 152-160.
- [48] Wang L., Yin X., Neeves K. B., et al. Effect of Pore-Size Distribution on Phase Transition of Hydrocarbon Mixtures in Nanoporous Media [J]. *SPE Journal*, 2016, 21(06): 1981-1995.
- [49] Zhong J., Zandavi S. H., Li H., et al. Condensation in One-Dimensional Dead-End Nanochannels [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 304-313.

- [50] Zhang K., Jia N., Li S., et al. Static and Dynamic Behavior of CO₂ Enhanced Oil Recovery in Shale Reservoirs: Experimental Nanofluidics and Theoretical Models with Dual-Scale Nanopores [J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113752.
- [51] Zanganeh P., Ayatollahi S., Alamdari A., et al. Asphaltene Deposition during CO₂ Injection and Pressure Depletion: a Visual Study [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(2): 1412-1419.
- [52] Ahmadi Rahmataba K. Advances in Calculation of Minimum Miscibility Pressure [D]. 2011.
- [53] Emera M. K., Sarma H. K. Use of Genetic Algorithm to Estimate CO₂-Oil Minimum Miscibility Pressure-a Key Parameter in Design of CO₂ Miscible Flood [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2005, 46(1-2): 37-52.
- [54] Seyyedsar S. M., Sohrabi M. Visualization Observation of Formation of a New Oil Phase during Immiscible Dense CO₂ Injection in Porous Media [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 199-210.
- [55] Li R., Jiang P., He D., et al. Experimental Investigation on the Behavior of Supercritical CO₂ during Reservoir Depressurization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8869-8876.
- [56] Bora R., Maini B., Chakma A. Flow Visualization Studies of Solution Gas Drive Process in Heavy Oil Reservoirs Using a Glass Micromodel [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2000, 3(03): 224-229.
- [57] Teklu T. W., Brown J. S., Kazemi H., et al. Residual Oil Saturation Determination-Case Studies in Sandstone and Carbonate Reservoirs [C]. *EAGE Annual Conference & Exhibition incorporating SPE Europec*, 2013.
- [58] Teklu T. W., Alharthy N., Kazemi H., et al. Phase Behavior and Minimum Miscibility Pressure in Nanopores [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2014, 17(03): 396-403.
- [59] Didar B. R., Akkutlu I. Y. Confinement Effects on Hydrocarbon Mixture Phase Behavior in Organic Nanopore [C]. *Unconventional Resources Technology Conference*, San Antonio, Texas, 20-22 July 2015, 2015: 2180-2189.
- [60] Luo S., Lutkenhaus J. L., Nasrabadi H. Experimental Study of Confinement Effect on Hydrocarbon Phase Behavior in Nano-Scale Porous Media Using Differential Scanning

- Calorimetry [C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2015.
- [61] 章星, 杨胜来, 文博, 等. 低渗油藏 CO₂混相驱启动压力梯度实验研究[J]. 石油实验地质, 2013(5): 583-586.
- [62] Yin G., Deng B., Li M., et al. Impact of Injection Pressure on CO₂-Enhanced Coalbed Methane Recovery Considering Mass Transfer Between Coal Fracture and Matrix [J]. Fuel, 2017, 196: 288-297.
- [63] Seyyedi M., Sohrabi M. Pore-Scale Investigation of Crude Oil/CO₂ Compositional Effects on Oil Recovery by Carbonated Water Injection [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(6): 1671-1681.
- [64] Zhang J., Pan Z., Liu K., et al. Molecular Simulation of CO₂ Solubility and Its Effect on Octane Swelling [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(5): 2741-2747.
- [65] Li C., Pu H., Zhao J. X. Molecular Simulation Study on the Volume Swelling and the Viscosity Reduction of n-Alkane/CO₂ Systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(20): 8871-8877.
- [66] Cao X., Peng B., Ma S., et al. Molecular Selectivity in Supercritical CO₂ Extraction of a Crude Oil [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(5): 4996-5002.
- [67] Du Y., Zhang H., Li X., et al. A Molecular Dynamics Study On The Suitable Compatibility Conditions Of CO₂-Cosolvent-Light Hydrocarbon System By Calculating the Solubility Parameters [J]. Energy & Fuels, 2020.
- [68] 张新波. 水和二氧化碳体系的分子模拟研究[D]. 厦门大学, 2007.
- [69] Zhao L., Lin S., Mendenhall J. D., et al. Molecular Dynamics Investigation of the Various Atomic Force Contributions to the Interfacial Tension at the Supercritical CO₂-Water Interface [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(19): 6076-6087.
- [70] Mohammed S., Mansoori G. A. Effect of CO₂ on the Interfacial and Transport Properties of Water/Binary and Asphaltenic Oils: Insights from Molecular Dynamics [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 5409-5417.
- [71] Zhao L., Tao L., Lin S. Molecular Dynamics Characterizations of the Supercritical CO₂-Mediated Hexane-Brine Interface [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(9): 2489-2496.
- [72] Eren B., Weatherup R. S., Liakakos N., et al. Dissociative Carbon Dioxide Adsorption and

- Morphological Changes on Cu (100) and Cu (111) at Ambient Pressures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(26): 8207-8211.
- [73] Yan Y., Wang W., Li W., et al. A Graphene-Like Membrane with an Ultrahigh Water Flux for Desalination [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(47): 18951-18958.
- [74] Xue X., Yu C., Wang J., et al. Superhydrophobic Cones for Continuous Collection and Directional Transportation of CO₂ Microbubbles in CO₂ Supersaturated Solutions [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 10887-10893.
- [75] Zhang L., Hu Z., Jiang J. Sorption-Induced Structural Transition of Zeolitic Imidazolate Framework-8: A Hybrid Molecular Simulation Study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(9): 3722-3728.
- [76] Chialvo A. A., Vlcek L., Cole D. R. Aqueous CO₂ Solutions at Silica Surfaces and within Nanopore Environments. Insights from Isobaric-Isothermal Molecular Dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(26): 13904-13916.
- [77] Qin Y., Yang X., Zhu Y., et al. Molecular Dynamics Simulation of Interaction Between Supercritical CO₂ Fluid and Modified Silica Surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(33): 12815-12824.
- [78] Kirchofer A., Firouzi M., Psarras P., et al. Modeling CO₂ Transport and Sorption in Carbon Slit Pores [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(38): 21018-21028.
- [79] Zhang H., Cao D. Molecular Simulation of Displacement of Shale Gas by Carbon Dioxide at Different Geological Depths [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 156: 121-127.
- [80] Sun H., Zhao H., Qi N., et al. Molecular Insights into the Enhanced Shale Gas Recovery by Carbon Dioxide in Kerogen Slit Nanopores [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(18): 10233-10241.
- [81] Yuan Q., Zhu X., Lin K., et al. Molecular Dynamics Simulations of the Enhanced Recovery of Confined Methane with Carbon Dioxide [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(47): 31887-31893.
- [82] Mohammed S., Gadikota G. CO₂-Induced Displacement and Diffusive Transport of Shale Geofluids in Silica Nanopores of Varying Sizes [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 32: 37-45.
- [83] Zhu C., Qin X., Li Y., et al. Adsorption and Dissolution Behaviors of CO₂ and n-Alkane

- Mixtures in Shale: Effects of the Alkane Type, Shale Properties and Temperature [J]. *Fuel*, 2019, 253: 1361-1370.
- [84] Badmos S. B., Bui T., Striolo A., et al. Factors Governing the Enhancement of Hydrocarbon Recovery via H₂S and/or CO₂ Injection: Insights from a Molecular Dynamics Study in Dry Nanopores [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(39): 23907-23918.
- [85] Babaei M., Mu J., Masters A. J. Impact of Variation in Multicomponent Diffusion Coefficients and Salinity in CO₂-EOR: a Numerical Study Using Molecular Dynamics Simulation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 162: 685-696.
- [86] Mondal S., De S. CO₂ Based Power Cycle with Multi-Stage Compression and Intercooling for Low Temperature Waste Heat Recovery [J]. *Energy*, 2015, 90: 1132-1143.
- [87] Rezk M. G., Foroozesh J. Determination of Mass Transfer Parameters and Swelling Factor of CO₂-Oil Systems at High Pressures [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 126: 380-390.
- [88] Yu W., Lashgari H. R., Wu K., et al. CO₂ Injection for Enhanced Oil Recovery in Bakken Tight Oil Reservoirs [J]. *Fuel*, 2015, 159: 354-363.
- [89] Zhang K., Kong B., Zhan J., et al. Effects of Nanoscale Pore Confinement on CO₂ Immiscible and Miscible Processes [C]. *SPE Low Perm Symposium*, 2016.
- [90] Nguyen P., Mohaddes D., Riordon J., et al. Fast Fluorescence-Based Microfluidic Method for Measuring Minimum Miscibility Pressure of CO₂ in Crude Oils [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(6): 3160-3164.
- [91] Zhang K., Jia N., Zeng F. Application of Predicted Bubble-Rising Velocities for Estimating the Minimum Miscibility Pressures of the Light Crude Oil-CO₂ Systems with the Rising Bubble Apparatus [J]. *Fuel*, 2018, 220: 412-419.
- [92] Escrochi M., Mehranbod N., Ayatollahi S. The Gas-Oil Interfacial Behavior during Gas Injection into an Asphaltenic Oil Reservoir [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(9): 2513-2526.
- [93] Mejía A. S., Cartes M., Segura H., et al. Use of Equations of State and Coarse Grained Simulations to Complement Experiments: Describing the Interfacial Properties of Carbon Dioxide+Decane and Carbon Dioxide+Eicosane Mixtures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(10): 2928-2941.

- [94] Rao D. N., Lee J. Application of the New Vanishing Interfacial Tension Technique to Evaluate Miscibility Conditions for the Terra Nova Offshore Project [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, 35(3-4): 247-262.
- [95] Wang R., Peng F., Song K., et al. Molecular Dynamics Study of Interfacial Properties in CO₂ Enhanced Oil Recovery [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 467: 25-32.
- [96] Zhang K., Jia N., Zeng F., et al. A New Diminishing Interface Method for Determining the Minimum Miscibility Pressures of Light Oil-CO₂ Systems in Bulk Phase and Nanopores [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 12021-12034.
- [97] Sharbatian A., Abedini A., Qi Z., et al. Full Characterization of CO₂-Oil Properties On-Chip: Solubility, Diffusivity, Extraction Pressure, Miscibility, and Contact Angle [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(4): 2461-2467.
- [98] Accelrys I. *Materials Studio* [J]. Accelrys Software Inc, 2010.
- [99] Liu B., Shi J., Sun B., et al. Molecular Dynamics Simulation on Volume Swelling of CO₂-Alkane System [J]. *Fuel*, 143: 194-201.
- [100] Liu Y., Teng Y., Lu G., et al. Experimental Study on CO₂ Diffusion in Bulk n-Decane and n-Decane Saturated Porous Media Using Micro-CT [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 417: 212-219.
- [101] Yang Z., Li M., Peng B., et al. Dispersion Property of CO₂ in Oil. 1. Volume Expansion of CO₂+Alkane at Near Critical and Supercritical Condition of CO₂ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(3): 882-889.
- [102] Yan Y., Li C., Dong Z., et al. Enhanced Oil Recovery Mechanism of CO₂ Water-Alternating-Gas Injection in Silica Nanochannel [J]. *Fuel*: S0016236116311139.
- [103] Dong T., Harris N. B. 8 Pore Size Distribution and Morphology in the Horn River Shale, Middle and Upper Devonian, Northeastern British Columbia, Canada [J], 2013.
- [104] Plimpton S. *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics* [R]. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1993.
- [105] Li Z.-Z., Min T., Kang Q., et al. Investigation of Methane Adsorption and Its Effect on Gas Transport in Shale Matrix through Microscale and Mesoscale Simulations [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 98: 675-686.
- [106] Wang S., Feng Q., Zha M., et al. Supercritical Methane Diffusion in Shale Nanopores:

- Effects of Pressure, Mineral Types, and Moisture Content [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 169-180.
- [107] Nosé S. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble [J]. *Molecular Physics*, 1984, 52(2): 255-268.
- [108] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [109] Cygan R. T., Liang J.-J., Kalinichev A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [110] Jorgensen W. L., Maxwell D. S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225-11236.
- [111] Harris J. G., Yung K. H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(31): 12021-12024.
- [112] Thompson A. P., Plimpton S. J., Mattson W. General Formulation of Pressure and Stress Tensor for Arbitrary Many-Body Interaction Potentials under Periodic Boundary Conditions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(15): 154107.
- [113] Xu Q., Jiang J. Computational Characterization of Ultrathin Polymer Membranes in Liquids [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7169-7177.
- [114] Shaver R., Robinson Jr R., Gasem K. An Automated Apparatus for Equilibrium Phase Compositions, Densities, and Interfacial Tensions: Data for Carbon Dioxide+Decane [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 179(1-2): 43-66.
- [115] Benkabou F., Aourag H., Becker P. J., et al. Molecular Dynamics Study of Zinc-Blende GaN, AlN and InN [J]. *Molecular Simulation*, 2000, 23(4-5): 327-341.
- [116] Falk K., Coasne B., Pellenq R., et al. Subcontinuum Mass Transport of Condensed Hydrocarbons in Nanoporous Media [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6949.
- [117] Lee T., Bocquet L., Coasne B. Activated Desorption at Heterogeneous Interfaces and Long-Time Kinetics of Hydrocarbon Recovery from Nanoporous Media [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-10.

- [118] Mohammed S., Gadikota G. Dynamic Wettability Alteration of Calcite, Silica and Illite Surfaces in Subsurface Environments: A Case Study of Asphaltene Self-Assembly at Solid Interfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2019: 144516.
- [119] Hawthorne S. B., Miller D. J., Jin L., et al. Rapid and Simple Capillary-Rise/Vanishing Interfacial Tension Method to Determine Crude Oil Minimum Miscibility Pressure: Pure and Mixed CO₂, Methane, and Ethane [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6365-6372.
- [120] Koottungal L. 2012 Worldwide EOR Survey [J]. *Oil Gas Journal*, 2012, 110: 57-69.
- [121] Chilingar G., Yen T. Some Notes on Wettability and Relative Permeability of Carbonate Reservoir Rock [J]. *Energy Sources*, 1992, 7(1): 21-27.
- [122] Fernø M. Enhanced oil recovery in fractured reservoirs [J]. *Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites*, 2012, 89(110): 89-110.
- [123] Wang H., Wang X., Jin X., et al. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Shale Oils in Montmorillonite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(16): 8986-8991.
- [124] Zhang W., Feng Q., Wang S., et al. Oil Diffusion in Shale Nanopores: Insight of Molecular Dynamics Simulation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111183.
- [125] Li X., Bai Y., Sui H., et al. Understanding Desorption of Oil Fractions from Mineral Surfaces [J]. *Fuel*, 2018, 232: 257-266.
- [126] Safi R., Agarwal R. K., Banerjee S. Numerical Simulation and Optimization of CO₂ Utilization for Enhanced Oil Recovery from Depleted Reservoirs [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 144: 30-38.
- [127] Fang T., Wang M., Wang C., et al. Oil Detachment Mechanism in CO₂ Flooding from Silica Surface: Molecular Dynamics Simulation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 164: 17-22.
- [128] Santos M. S., Franco L. F., Castier M., et al. Molecular Dynamics Simulation of n-Alkanes and CO₂ Confined by Calcite Nanopores [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1934-1941.
- [129] Han J., Han S., Sung W., et al. Effects of CO₂ Miscible Flooding on Oil Recovery and the Alteration of Rock Properties in a Carbonate Reservoir [J]. *Journal of CO₂ Utilization*,

- 2018, 28: 26-40.
- [130] Zhao J., Yao G., Ramiseti S. B., et al. Molecular Dynamics Investigation of Substrate Wettability Alteration and Oil Transport in a Calcite Nanopore [J]. *Fuel*, 2019, 239: 1149-1161.
- [131] Warne M., Allan N., Cosgrove T. Computer Simulation of Water Molecules at Kaolinite and Silica Surfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(16): 3663-3668.
- [132] Zhang B., Kang J., Kang T. Effect of Water on Methane Adsorption on the Kaolinite (001) Surface Based on Molecular Simulations [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 792-800.
- [133] Mohammed S., Gadikota G. The Influence of CO₂ on the Structure of Confined Asphaltenes in Calcite Nanopores [J]. *Fuel*, 2019, 236: 769-777.
- [134] Uddin M., Coombe D., Ivory J. Quantifying Physical Properties of Weyburn Oil via Molecular Dynamics Simulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 249-259.
- [135] Sedghi M., Piri M., Goual L. Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Crude Oil/Brine Displacement in Calcite Mesopores [J]. *Langmuir*, 2016, 32(14): 3375-3384.
- [136] Corry B. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(5): 1427-1434.
- [137] Wang P., Zhang Q., Wang M., et al. Atomistic Insights into Cesium Chloride Solution Transport through the Ultra-Confined Calcium-Silicate-Hydrate Channel [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(22): 11892-11902.
- [138] Zhou J., Tian S., Zhou L., et al. Experimental Investigation on the Influence of Sub-and Super-Critical CO₂ Saturation Time on the Permeability of Fractured Shale [J]. *Energy*, 2020, 191: 116574.
- [139] Kar A., Chiang T.-Y., Ortiz Rivera I., et al. Enhanced Transport into and Out of Dead-End Pores [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 746-753.
- [140] Talebian S. H., Masoudi R., Tan I. M., et al. Foam Assisted CO₂-EOR: A Review of Concept, Challenges, and Future Prospects [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 120: 202-215.
- [141] Ding M., Wang Y., Han Y., et al. Interactions in Bypassed Oil-CO₂ Systems and Their Utilization in Enhancing the Recovery of Bypassed Oil [J]. *Fuel*, 2019, 237: 1068-1078.

- [142] Hou D., Li T., Wang P. Molecular Dynamics Study on the Structure and Dynamics of NaCl Solution Transport in the Nanometer Channel of CASH gel [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9498-9509.
- [143] Kumar V., Errington J. R. Impact of Small-Scale Geometric Roughness on Wetting Behavior [J]. *Langmuir*, 2013, 29(38): 11815-11820.
- [144] Wu C.-D., Kuo L.-M., Lin S.-J., et al. Effects of Temperature, Size of Water Droplets, and Surface Roughness on Nanowetting Properties Investigated Using Molecular Dynamics Simulation [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 53(1): 25-30.
- [145] Durret J., Szkutnik P.-D., Frolet N., et al. Superhydrophobic Polymeric Films with Hierarchical Structures Produced by Nanoimprint (NIL) and Plasma Roughening [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445: 97-106.
- [146] Shin S., Um E., Sabass B., et al. Size-Dependent Control of Colloid Transport via Solute Gradients in Dead-End Channels [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(2): 257-261.
- [147] Zhu X., Chen D., Zhang Y., et al. Insights into the Oil Adsorption and Cyclodextrin Extraction Process on Rough Silica Surface by Molecular Dynamics Simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(5): 2997-3005.
- [148] Abedini A., Mosavat N., Torabi F. Determination of Minimum Miscibility Pressure of Crude Oil-CO₂ System by Oil Swelling/Extraction Test [J]. *Energy Technology*, 2014, 2(5): 431-439.
- [149] Tsau J.-S., Bui L. H., Willhite G. P. Swelling/Extraction Test of a Small Sample Size for Phase Behavior Study [C]. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 2010.
- [150] Liu L., Nicholson D., Bhatia S. K. Effects of Flange Adsorption Affinity and Membrane Porosity on Interfacial Resistance in Carbon Nanotube Membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34706-34717.
- [151] Shen Z., Sheng J. J. Experimental and Numerical Study of Permeability Reduction Caused by Asphaltene Precipitation and Deposition during CO₂ Huff and Puff Injection in Eagle Ford shale [J]. *Fuel*, 2018, 211: 432-445.
- [152] Jia B., Tsau J.-S., Barati R. Role of Molecular Diffusion in Heterogeneous, Naturally Fractured Shale Reservoirs during CO₂ Huff-n-Puff [J]. *Journal of Petroleum Science and*

- Engineering, 2018, 164: 31-42.
- [153] Müller-Plathe F. Reversing the Perturbation in Nonequilibrium Molecular Dynamics: an Easy Way to Calculate the Shear Viscosity of Fluids [J]. *Physical Review E*, 1999, 59(5): 4894.
- [154] Koenhen D., Smolders C. The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with Other Physical Quantities [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19(4): 1163-1179.
- [155] Murase M., Kitahara G., Suzuki T. M., et al. Efficient Catalytic Electrode for CO₂ Reduction Realized by Physisorbing Ni (cyclam) Molecules with Hydrophobicity Based on Hansen's Theory [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(37): 24315-24318.
- [156] Yoon T. J., Son W.-S., Park H. J., et al. Tetracycline Nanoparticles Precipitation Using Supercritical and Liquid CO₂ as Antisolvents [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 107: 51-60.
- [157] Verdier S., Andersen S. I. Internal Pressure and Solubility Parameter as a Function of Pressure [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 231(2): 125-137.
- [158] Ray P., Elfgen R., Kirchner B. Cation Influence on Heterocyclic Ammonium Ionic Liquids: a Molecular Dynamics Study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(8): 4472-4486.
- [159] Zhu L., Guo Z. Application of Discrete Unified Gas Kinetic Scheme to Thermally Induced Nonequilibrium Flows [J]. *Computers & Fluids*, 2019, 193: 103613.
- [160] Spirov P., Rudyk S. Effect of RegenOx Oxidant as a Modifier on Crude Oil Extraction by Supercritical Carbon Dioxide [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(3): 1492-1498.
- [161] Hou D., Lu Z., Li X., et al. Reactive Molecular Dynamics and Experimental Study of Graphene-Cement Composites: Structure, Dynamics and Reinforcement Mechanisms [J]. *Carbon*, 2017, 115: 188-208.
- [162] Hou D., Yu J., Wang P. Molecular Dynamics Modeling of the Structure, Dynamics, Energetics and Mechanical Properties of Cement-Polymer Nanocomposite [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162: 433-444.
- [163] Zhang J., Wang Z., Liu S., et al. Prediction of Hydrate Deposition in Pipelines to Improve Gas Transportation Efficiency and Safety [J]. *Applied Energy*, 2019, 253: 113521.

- [164] Ma J., Wang X., Gao R., et al. Enhanced Light Oil Recovery from Tight Formations Through CO₂ Huff ‘n’ Puff Processes [J]. *Fuel*, 2015, 154: 35-44.
- [165] Fan J. C., Wang F. C., Chen J., et al. Molecular Mechanism of Viscoelastic Polymer Enhanced Oil Recovery in Nanopores [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(6): 180076.
- [166] Li L., Su Y., Sheng J. J., et al. Experimental and Numerical Study On CO₂ Sweep Volume During CO₂ Huff-n-Puff Enhanced Oil Recovery Process in Shale Oil Reservoirs [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4017-4032.
- [167] Wang Z., Sun B., Wang J., et al. Experimental Study on the Friction Coefficient of Supercritical Carbon Dioxide in Pipes [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 25: 151-161.
- [168] Zhang K., Gu Y. Two Different Technical Criteria for Determining the Minimum Miscibility Pressures (MMPs) From The Slim-Tube and Coreflood Tests [J]. *Fuel*, 2015, 161: 146-156.
- [169] Song-Shui P. Gas Channeling Rules of CO₂ Flooding in Extra-Low Permeability Reservoirs in Zhenglizhuang Oilfield [J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2013, 3: 147-149.
- [170] Bacci G., Korre A., Durucan S. An Experimental and Numerical Investigation into The Impact of Dissolution/Precipitation Mechanisms on CO₂ Injectivity in The Wellbore and Far Field Regions [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(3): 579-588.
- [171] Wang M., Fang T., Zhong H., et al. Optimal Aggregation Number of Reverse Micelles in Supercritical Carbon Dioxide: A Theoretical Perspective [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(16): 3323-3329.
- [172] Zhao Z., Gupta K. M., He Z., et al. Dipeptide Crystals as Reverse Osmosis Membranes for Water Desalination: Atomistic Simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(11): 6026-6032.
- [173] Amabili M., Grosu Y., Giacomello A., et al. Pore Morphology Determines Spontaneous Liquid Extrusion from Nanopores [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1728-1738.
- [174] Dang Y., Yao Y., Liu Y., et al. Diffusion Properties of Aromatic Hydrocarbons in

- Mesoporous Alumina: A Molecular Dynamics Study [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 204: 110-117.
- [175] Crolet J.-L., Bonis M. Prediction of the Risks of CO Corrosion in Oil and Gas Wells [C]. *Offshore Technology Conference*, 1990.
- [176] Macintyre K. Design Considerations for Carbon Dioxide Injection Facilities [J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1986, 25(02).
- [177] Sinanan B. S., Budri M. Nitrogen Injection Application for Oil Recovery in Trinidad [C]. *SPETT 2012 Energy Conference and Exhibition*, 2012.
- [178] Siregar S., Hidayaturobbi A., Wijaya B., et al. Laboratory Experiments on Enhanced Oil Recovery with Nitrogen Injection [J]. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 2007, 39(1): 20-27.
- [179] Fischer D. D., Bilhartz D., Holt C., et al. Response of North Cowden and Goldsmith Crudes to Carbon Dioxide Slugs Pushed by Nitrogen [J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1984, 36(01): 96-100.
- [180] Grieve C., Guillory T., Murray T. H., et al. Nitrogen-Driven CO₂ Slugs Reduce Costs [J], 1979, 51: 20-27.
- [181] Karim F., Berzins T., Schenewerk P., et al. Light Oil Recovery from Cyclic CO₂ Injection: Influence of Drive Gas, CO₂ Injection Rate, and Reservoir Dip [C]. *SPE Rocky Mountain Regional Meeting*, 1992.
- [182] Lemmon E. Thermophysical Properties of Fluid Systems [J]. *NIST Chemistry WebBook*, 1998.
- [183] Zhang K. Potential Technical Solutions to Recover Tight Oil: Literature and Simulation Study of Tight Oil Development [D]. *Institutt for petroleumsteknologi og anvendt geofysikk*, 2014.
- [184] Gereben O., Petkov V. Reverse Monte Carlo Study of Spherical Sample Under Non-Periodic Boundary Conditions: the Structure of Ru Nanoparticles Based on X-Ray Diffraction Data [J]. *Journal of Physics Condensed Matter An Institute of Physics Journal*, 25(45): 454211.
- [185] Gholizadeh R., Wang Y. Molecular Dynamics Simulation of the Aggregation Phenomenon in the Late Stages of Silica Materials Preparation [J]. *Chemical Engineering*

- Science, 184: 62-71.
- [186] Xu Z., Yuan S. L., Yan H., et al. Adsorption of Histidine and Histidine-Containing Peptides on Au: a Molecular Dynamics Study [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 380(1-3): 135-142.
- [187] Bocquet L., Barrat J. L. Hydrodynamic Boundary Conditions, Correlation Functions, and Kubo Relations for Confined Fluids [J]. Physical Review E Statistical Physics Plasmas Fluids & Related Interdisciplinary Topics, 49(4): 3079-3092.
- [188] Bourg I. C., Steefel C. I. Molecular Dynamics Simulations of Water Structure and Diffusion in Silica Nanopores [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 116(21): 11556-11564.
- [189] Wang S., Javadpour F., Feng Q. Molecular Dynamics Simulations of Oil Transport through Inorganic Nanopores in Shale [J]. Fuel, 2016, 171: 74-86.
- [190] Petzetakis N., Doherty C. M., Thornton A. W., et al. Membranes with Artificial Free-Volume for Biofuel Production [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7529.
- [191] Hu H., Xing Y., Li X. Self-diffusivity, M-S and Fick diffusivity of CO₂ in Na-Clay the Influences of Concentration and Temperature [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-10.
- [192] Ronova I. A., Rozhkov E. M., Alentiev A. Y., et al. Occupied and Accessible Volumes in Glassy Polymers and Their Relationship with Gas Permeation Parameters [J]. Macromolecular Theory and Simulations, 12(6): 425-439.
- [193] Fang T., Shi J., Sun X., et al. Supercritical CO₂ Selective Extraction Inducing Wettability Alteration of Oil Reservoir [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 113: 10-15.

攻读博士学位期间取得的研究成果

发表的学术论文

- [1] **Timing Fang**, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Zhiyuan Wang, Jun Zhang. Molecular Insight into the Oil Extraction and Transport in CO₂ Flooding with Reservoir Depressurization [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020. 148: 119051.
- [2] **Timing Fang**, Yingnan Zhang, Bin Ding, Youguo Yan, Jun Zhang. Static and Dynamic Behavior of CO₂ Enhanced Oil Recovery in Nanoslits: Effects of Mineral Type and Oil Components [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 153, 119583.
- [3] **Timing Fang**, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Molecular Insight into The Aggregation and Dispersion Behavior of Modified Nanoparticles [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020. Accepted.
- [4] **Timing Fang**, Muhan Wang, Yang Gao, Yingnan Zhang, Youguo Yan, Jun Zhang. Enhanced Oil Recovery with CO₂/N₂ Slug in Low Permeability Reservoir: Molecular Dynamics Simulation [J]. Chemical Engineering Science, 2019, 197, 204-211.
- [5] **Timing Fang**, Yingnan Zhang, Rui Ma, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Oil Extraction Mechanism in CO₂ Flooding from Rough Surface: Molecular Dynamics Simulation [J]. Applied Surface Science, 2019, 494, 80-86.
- [6] **Timing Fang**, Yingnan Zhang, Jie Liu, Bin Ding, Youguo Yan, Jun Zhang. Molecular Insight into the Miscible Mechanism of CO₂/C₁₀ in Bulk Phase and Nanoslits [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141, 643-650.
- [7] **Timing Fang**, Muhan Wang, Jiawei Li, Bing Liu, Yue Shen, Youguo Yan, Jun Zhang. Study on the Asphaltene Precipitation in CO₂ Flooding: A Perspective from Molecular Dynamics Simulation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(3), 1071-1077.
- [8] **Timing Fang**, Muhan Wang, Chao Wang, Bing Liu, Yue Shen, Caili Dai, Jun Zhang. Oil Detachment Mechanism in CO₂ Flooding from Silica Surface: Molecular Dynamics Simulation [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 164, 17-22.
- [9] Yingnan Zhang[†], **Timing Fang**[†], Ruchuan Li, Youguo Yan, Wenyue Guo, Jun Zhang. Molecular Insight into the Oil Charging Mechanism in Tight Reservoirs [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 211, 115297.
- [10] Yingnan Zhang, **Timing Fang**, Bin Ding, Wendong Wang, Youguo Yan, Zhen Li, Wenyue

- Guo, Jun Zhang. Migration of Oil/Methane Mixture in Shale Inorganic Nano-Pore Throat: A Molecular Dynamics Simulation Study [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 187, 106784.
- [11]Muhan Wang, **Timing Fang**, Hong Zhong, Jiawei Li, Youguo Yan, Jun Zhang. Optimal Aggregation Number of Reverse Micelles in Supercritical Carbon Dioxide: A Theoretical Perspective [J]. Soft Matter, 2019, 15(16): 3323-3329.
- [12]Shaoxiang Liang, **Timing Fang**, Wei Xiong, Bin Ding, Youguo Yan, Jun Zhang. Oil Detachment by Modified Nanoparticles: A Molecular Dynamics Simulation Study [J]. Computational Materials Science, 2019, 170, 109177.
- [13]Muhan Wang, **Timing Fang**, Pan Wang, Youguo Yan, Jun Zhang, Bing Liu, Xiaoli Sun. Molecular-Scale Design of Hydrocarbon Surfactant Self-Assembly in Supercritical CO₂ [J]. Langmuir, 2017, 33(21), 5291-5297.
- [14]Muhan Wang, **Timing Fang**, Pan Wang, Xinpeng Tang, Baojiang Sun, Jun Zhang, Bing Liu. The self-assembly structure and the CO₂-philicity of a hybrid surfactant in supercritical CO₂: effects of hydrocarbon chain length [J]. Soft matter, 2016, 12(39), 8177-8185.
- [15]Muhan Wang, Shuai Pei, **Timing Fang**, Youguo Yan, Jiafang Xu, Jun Zhang. Dissipative Particle Dynamics Simulation on Vesicles Self-Assembly Controlled by Terminal Groups [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(46): 10607-10614.
- [16]Muhan Wang, Junfeng Wang, **Timing Fang**, Youguo Yan, Zhiyuan Wang, Jun Zhang. Shape transition of water-in-CO₂ reverse micelles controlled by the surfactant midpiece [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(22), 15535-15542.
- [17]Youguo Yan, Chuanyong Li, Zihan Dong, **Timing Fang**, Baojiang Sun, Jun Zhang. Enhanced Oil Recovery Mechanism of CO₂ Water-Alternating-Gas Injection in Silica Nanochannel [J]. Fuel, 2017, 190, 253-259.
- [18]Youguo Yan, Zihan Dong, Yingnan Zhang, Pan Wang, **Timing Fang**, Jun Zhang. CO₂ Activating Hydrocarbon Transport Across Nanopore Throat: Insights from Molecular Dynamics Simulation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(45), 30439-30444.

参与或主持的科研项目

- [1] 项目名称: **致密储层中 CO₂ 与油微观相互作用的理论研究** (项目编号: 18CX06006A)
项目来源: 中国石油大学(华东)自主创新项目
研制时间: 2018 年 01 月-2019 年 12 月
主要工作: 项目负责人 位次 1
- [2] 项目名称: **致密油 CO₂ 驱渗流机理的分子动力学模拟研究** (项目编号: YCX2017067)
项目来源: 研究生创新工程资助项目
研制时间: 2017 年 01 月-2018 年 12 月
主要工作: 项目负责人 位次 1
- [3] 项目名称: **基于分子动力学模拟的深部储层原油赋存特征研究** (项目编号: 51874332)
项目来源: 国家自然科学基金面上项目
研制时间: 2019 年 01 月-2022 年 12 月
主要工作: 主要负责启动压力计算及油相充注行为的分子模拟研究 位次 4
- [4] 项目名称: **基于表面活性剂自组装的超临界 CO₂ 压裂液增粘机理研究** (项目编号: ZR2014EEM035)
项目来源: 山东省自然科学基金面上项目
研制时间: 2014 年 01 月-2017 年 12 月
主要工作: 主要负责表面活性剂构建及自组装行为的分子模拟研究 位次 6
- [5] 项目名称: **二氧化碳与页岩气竞争吸附动力学** (项目编号: 2014CB239204)
项目来源: 国家 973 计划项目子课题
研制时间: 2014 年 01 月-2018 年 12 月
主要工作: 主要负责油/气在非常规油气藏内输运行行为的分子模拟研究 位次 10

致谢

星霜荏苒，岁月不居，时间是让人猝不及防的东西，十年如一日，我从青涩少年成长为博士生涯即将结束的青年，从踏进东营校区时的未知彷徨，到写完博士论文最后一个字时内心的知恩感恩，有激动、有不舍、有不安，但更多的是感激。

衷心感谢我的导师张军教授，从本科毕业设计到博士论文工作的完成，离不开张老师的悉心指导。张老师的言传身教使我学会了如何独立思考主动思考、如何开展科学研究、如何将工作做的细致系统，更重要的是如何充实自己的内心得以更加自信，这些足以让我受益终生。张老师注重培养学生综合能力的同时，谦逊和蔼的人格魅力一直影响着我，忘不了与张老师分享第一次提取数据时的期待，第一次文章被接收时的喜悦，第一次对论文反复打磨的通宵熬夜，这些都是我人生中的财富，将会永记于心中。此外，感谢我在新加坡国立大学联合培养的导师 Jiang Jianwen 教授，感谢他对我论文的细心修改与耐心指导，专注严谨的科研态度帮助我建立更加成熟的学术思维。在论文完成之际，向两位导师致以最真挚的感谢与敬意。

感谢燕友果老师、李振老师对本论文研究内容的悉心指导与帮助，在研究思路设计和工作开展的过程中提供了宝贵建议，让我认识到探索与发现真理应忠于过程而非结果，忠于真理而非欲望，强大的内心与成熟的思想是这个过程最宝贵的产物。感谢徐海老师、郭文跃老师、李吉君老师、徐加放老师等对博士论文提出的宝贵意见与建议。

感谢材料多尺度模拟课题组中的每一位成员，与你们相识相知是我最大的荣幸，和谐轻松的氛围为我提供了源源不断的幸福感。感谢已经毕业了的王攀、钟杰、王磊、李文、王慕涵等师兄的帮助与指导，感谢张英男、李嘉伟、王俊峰、李力文、马睿、钟宏、侯全刚、么强、李汝传、巩克、尹志鹏、祁凯、李淑军、于顺昌、万挺、王一宁等所有师弟师妹们对我的支持与鼓励，你们让我懂得了责任的重量与团队的力量。

感谢我的母校中国石油大学（华东）十年来对我的培养，“惟真惟实”的石大校训时刻为我指明前进的方向。饮水思源，不忘母校培育之恩，愿母校的发展日新月异，积历史之厚蕴，培养出更多国之栋梁。

特别感谢我的父母，用辛勤的双手为我创造幸福，严格的家教是我成长的土壤，让我学会踏踏实实、不骄不躁。今后我会承担更多家庭的责任，不负期望，通过自己的努力让父母更加幸福。

最后，在特殊时期，祝愿我的祖国山河无恙，万里安宁！

作者简介

房体明，男，汉族，中共党员，1990年6月出生于黑龙江省齐齐哈尔市。2009年9月至2013年6月，就读于中国石油大学（华东）理学院，材料物理专业，获理学学士学位；2013年9月至2016年6月，就读于中国石油大学（华东）理学院，材料工程专业，获工学硕士学位；2018年08月至2019年08月受国家留学基金委资助赴新加坡国立大学进行联合培养（导师：Jiang Jianwen）。2016年至今，就读于中国石油大学（华东）材料科学与工程学院，攻读材料科学与工程专业博士学位。曾担任学院博士生学生党支部书记，多次获得校优秀研究生、优秀研究生干部等荣誉称号，并获2018年博士研究生国家奖学金，中国石油大学（华东）第十四届研究生“学术十杰”提名奖（全校10名），山东省优秀毕业生。