

中图分类号：TE319

单位代码：10425

学 号：Z19140033



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

深层原油气驱微观作用机理的分子模拟研究

Molecular Simulation Study on the Microscopic Mechanism of
Deep Oil in Gas Flooding

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 李淑军

指导教师： 张 军 教授

二〇二二年五月

**Molecular Simulation Study on the Microscopic Mechanism of
Deep Oil in Gas Flooding**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Li Shujun

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过的研究成果，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

随着国内经济的快速发展，油气资源消耗量逐年上升，现有产量无法满足社会发展需求，亟待提高原油采收率。目前油气开发主要针对中浅层油气藏，但其开发程度大、成本高，而深层油气资源储量丰富，有效开采深层资源可以极大的缓解能源危机。但深层油藏的高温高压特性使得相关实验有一定的危险性且无法对微观作用机理进行解释，导致深层油藏注气开采机理不明确，制约了深层油藏的开发利用。近年来，分子模拟已经发展成为一种从微观层次研究复杂体系的有效手段，不受温度、压力等条件的限制，能细致刻画研究对象的物化性质、微观机理等。因此，本文采用分子动力学模拟方法，以典型中浅层油藏条件做参照，研究典型深层条件下不同气体（ CO_2 、 CH_4 、 C_3H_8 和 N_2 ）驱替原油的微观机理。

首先对比了不同储层条件和“环境响应”影响下，油相在不同注入气中的静态溶解行为。当不存在“环境响应”时，深层条件下四种注入气都能够实现对油滴的有效溶解；中浅层条件油滴的溶解行为可以分为完全溶解（ CO_2 ），部分溶解（ N_2 和 CH_4 ）和部分聚集（ C_3H_8 ）三种模式。但是当存在“环境响应”影响时，两种条件下的溶解效果均为： $\text{CO}_2 \approx \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 \approx \text{N}_2$ ，其中深层条件溶解效果更好，因此“环境响应”严重阻碍了深层条件下油滴的溶解过程，极大地降低了原油采收率，但选用合适的气体（如 CO_2 ）作为注入气能够有效地克服“环境响应”的影响，有利于提高原油采收率。

我们进一步研究了油相的动态驱替行为，通过对比发现深层条件下油相在驱替过程中存在整体运移和气体指进两种驱替模式。油相驱替模式主要取决于油相吸附层的稳定性，若在驱替过程中油分子相比气体在孔道表面的竞争吸附中处于弱势，会使孔壁上的吸附油相不断剥离并进入孔道内以整体形式运移。相比气体指进，整体运移模式更有利于提高原油采收率。此外，典型深层条件下，疏松易溶解的油滴更有利于气体的扩散和维持气/油界面的稳定性，从而使得油相更易驱替，并具有更快的启动速度和更好的驱替效果。

论文相关的研究结果将有助于揭示不同注入气在深层油藏条件下溶解和驱替原油的微观机理，为深层油藏注气提高原油采收率提供理论参考。

关键词：深层油藏，气驱，分子动力学模拟，提高原油采收率

Molecular Simulation Study on the Microscopic Mechanism of Deep Oil in Gas Flooding

Li Shujun (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

With the rapid development of the domestic economy, oil and gas resources consumption has increased year by year, and the current production cannot meet the social development needs. Therefore, it is urgent to improve the oil recovery rate. The recent development is mainly aimed at medium-shallow oil and gas reservoirs, but its development level is high, and the cost is high. However, the deep oil and gas resources are rich in reserves, and the effective exploitation of deep resources can greatly alleviate the energy crisis. However, deep oil reservoirs' high-temperature and high-pressure characteristics make relevant experiments dangerous and unable to explain the microscopic mechanism of action, which leads to unclear gas injection and production mechanisms for deep oil reservoirs and restricts the utilization of deep oil reservoirs. In recent years, molecular simulation has developed into an effective method for studying complex systems at a micro level, not restricted by conditions such as temperature and pressure. In addition, the technique can meticulously describe the research object's physical and chemical properties and microstructure. Therefore, this thesis adopts the molecular dynamics simulation method, with the typical medium-shallow conditions as a reference, to study the microscopic mechanism of different gases (CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , and N_2) displacing crude oil under typical deep conditions.

Firstly, we compared the static dissolution behavior of crude oil in different injected gas under two reservoir conditions and environmental responsiveness. The four injected gases can achieve effective dissolution of crude oil under deep conditions while they were not affected by the reservoir environment, and the dissolution behavior of oil droplets under medium-shallow conditions can be divided into complete dissolution (CO_2), partial dissolution (N_2 , CH_4), and partial aggregation (C_3H_8). But when there is an environmental response, the dissolution effect under the two conditions is similar; the order is $\text{CO}_2 \approx \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 \approx \text{N}_2$. The environmental response behavior seriously hinders the dissolution process of oil droplets and greatly reduces

the oil recovery. Therefore, selecting a suitable gas (such as CO₂) as the injection gas can effectively overcome the impact of environmental response and help improve the oil recovery.

Further, we studied the dynamic displacement behavior of the oil phase and found two displacement modes of the oil phase in the displacement process under the deep conditions, the overall migration and the gas fingering. The oil phase displacement mode mainly depends on the stability of the oil phase adsorption layer. If the oil molecules are weaker than the gas in the competitive adsorption on the pore surface during the displacement process, the adsorbed oil phase on the pore wall will continuously peel off and enter the pores. Then it moves as a whole in the channel. Compared with gas fingering, the overall migration mode is more conducive to enhancing oil recovery. In addition, under typical deep conditions, loose and soluble oil droplets are more conducive to the diffusion of gas and maintain the stability of the gas/oil interface, thus making the oil phase more easily displaced, with faster start-up speed and better displacement effect.

The thesis's relevant research results will help reveal the microscopic mechanism of dissolving and displacing crude oil under the conditions of deep reservoirs with different injected gas. In addition, it may provide a theoretical reference for improving the efficiency of gas injection development in deep reservoirs.

Key words: Deep Reservoirs, Gas Flooding, Molecular Dynamics Simulation, Enhanced Oil Recovery

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 深层油气定义.....	2
1.3 深层油气特征.....	2
1.3.1 深层油藏温度、压力.....	2
1.3.2 深层油藏油气类型与赋存形式.....	2
1.4 气驱油藏开采研究现状.....	4
1.4.1 气驱开采的实验研究现状.....	4
1.4.2 气驱开采的分子动力学模拟研究现状.....	7
1.5 本论文的研究内容和意义.....	10
第二章 分子模拟简介及力场验证.....	12
2.1 分子动力学模拟简介.....	12
2.1.1 基本原理.....	12
2.1.2 系综简介.....	12
2.1.3 分子力场.....	13
2.2 分子动力学模拟软件.....	13
2.3 力场验证.....	13
2.4 本章小结.....	18
第三章 深部储层条件下油相静态溶解行为研究.....	20
3.1 模型及模拟方法.....	20
3.1.1 模型构建.....	20
3.1.2 模拟参数设置.....	21
3.1.3 受限空间内气体压强计算.....	22
3.2 结果与讨论.....	23
3.2.1 注入气类型对油滴静态溶解特性的影响.....	23
3.2.2 油滴性质对油滴静态溶解特性的影响.....	25
3.2.3 “环境响应”现象对于油滴静态溶解特性的影响.....	28
3.2.4 “环境响应”下气/油选择性溶解的机理研究.....	31

3.3 本章小结.....	35
第四章 深部储层条件下油相动态驱替行为研究.....	37
4.1 模型及模拟方法.....	37
4.1.1 模型构建.....	37
4.1.2 模拟参数设置.....	37
4.2 结果与讨论.....	38
4.2.1 注气类型及储层条件对油相驱替模式的影响.....	38
4.2.2 油相动态驱替中的启动过程行为研究.....	41
4.2.3 油相动态驱替中的运移过程行为研究.....	44
4.3 本章小结.....	48
结 论.....	50
参考文献.....	52
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	62
致谢.....	63

第一章 绪论

1.1 引言

作为重要的战略资源之一，石油一直以来是维持国家经济发展、社会稳定的重要支柱，是国家安全的重要命脉。特别是改革开放以来，我国进入经济发展的快车道，对于石油的需求逐年增大，石油消耗巨大。虽然我国是石油生产大国，但是由于我国的石油消耗量巨大，导致我国同样也是石油进口大国。2020年我国的石油对外依存度为73.5%^[1]，预计2021年的对外依存度可能会高达75%，这在一定程度上对于国家的能源安全造成了威胁。而我国的各大主力中浅层油藏已经进入了开采后期，在中浅层油藏中取得突破的可能性越来越小^[2-6]，因此亟需开发新的油气领域。

近年来随着钻探技术的提高和勘探工作的深入开展，我国在深层领域有重要的发现，陆续在塔里木、四川等盆地的4500~8000米的深部储层发现了一批规模储量区^[7-20]。根据新一轮全国自然资源评价结果，深层油气资源占油气总资源量的30%以上，因此高效开发深层油气资源对于推动油气开发，进而打破我国的石油能源对外依存困境、促进我国经济发展和社会进步有着重要的意义^[21-23]。

已有的研究发现深层油藏与中浅层油藏之间存在着显著的差异。首先是储层的温压条件不同，深层油藏高温高压条件普遍，温度在323 K到573 K之间，压力在30 MPa到90 MPa之间^[17]，这远高于常规中浅层油藏的温压条件；除此之外在深层条件下相同深度储层的温度和压力也可能不同^[17]。其次深层油藏储层中低渗透率和低孔隙度普遍，储层具有严重的非均质性^[17, 24, 25]。由于上述深层与中浅层油藏之间的差异，导致深层油藏的开采不能直接照搬中浅层油藏的开采经验，中浅层油藏开采中常用的水驱、聚合物驱等开发方式在深层油藏开发中效果并不理想。相较于其他的开发方式，注气提高原油采收率已经被证明是有效的开发方式^[26-28]，并且在低渗储层油藏的开采中表现优异^[29-31]。但是受限于高温高压的实验条件，深层注气开发的研究较少，缺乏对于深层油藏气驱的系统研究；另外针对深层油藏的低孔低渗特征，依靠传统方法研究其气驱的微观机理仍然存在困难。

目前对于深层油藏的气驱开发的研究方向在于突破高温高压和低孔低渗对实验研究的限制，建立适用于深层油藏气驱开发的基础理论体系，进而加快我国深层油藏的开发。因此我们从分子模拟的角度入手研究气驱深层原油的行为，既可以克服高温高压的

挑战, 又能够从微观层次深入地阐释深层原油的气驱微观作用机理, 可为深层油藏的气驱开采提供理论支撑。

1.2 深层油气定义

对于深层油藏中深层的定义一直以来是比较笼统的概念, 不同的国家、机构和学者对于深层的定义也是不尽相同。在我国对于深层的定义也是众说纷纭, 其中我国钻井工程把埋深介于 4500~6000 米作为深层, 把埋深大于 6000 米的作为超深层^[13, 19]; 赵文智等人根据实际勘探的我国东西部地区温度场差异, 将东部地区埋深介于 3500~4500 米的定义为深层, 大于 4500 米定义为超深层, 将西部地区埋深介于 4500~5500 米定义为深层, 大于 5500 米定义为超深层^[13]。在国际上相对认可的深层标准是指地层埋深大于 4500 米^[17, 19]。尽管关对于深层的界定标准不尽相同, 但是国内外研究人员普遍认为深层油藏是目前勘探开发的一大重点领域, 蕴含了丰富的油气藏资源。

1.3 深层油气特征

1.3.1 深层油藏温度、压力

高温高压是深层油藏赋存环境特殊且重要的地质条件。不同盆地的地温梯度和压力系数差别很大, 但总体上具有埋藏深度越大, 地层温度和压力越高的特点。经过大量的数据统计发现, 当埋深超过4500米时, 多数油藏的温度分布介于323~523 K之间, 最高可达643 K; 其压力分布介于30~150 MPa之间, 最高能够达到200 MPa^[10, 17]。

我国主要含油气盆地的勘探实践表明, 深层油藏所处的温度、压力条件远高于中浅层油藏。四川盆地川西和川北地区埋深 7000 米以下的油藏温度能够达到 423 K 以上^[32]; 塔里木盆地塔北地区在埋深 5000~6800 米间的储层温度分布范围为 377 到 437 K, 压力分布范围为 35 至 75 MPa^[11]; 渤海湾盆地东营凹陷胜科 1 井在 7026 米时甚至达到 508 K 和 123 MPa 的高温高压条件; 库车、塔北和塔中地区埋深 7000 米以下的油藏温度分布为 420 到 453 K 之间, 压力分布为 90 至 138 MPa 之间^[11]。深层高温、高压条件导致钻探成本和风险显著增加, 油气勘探难度大。

1.3.2 深层油藏油气类型与赋存形式

油气类型:

深层油气的来源十分广泛, 通过对深层烃源岩的地球化学特征的研究发现深层油气

既可以来源于原油的裂解，也可以来源于固体有机质^[33-35]。Tissot等人提出的干酪根热降解理论是油气勘探的理论基础^[36]，而根据这一理论基础可知深层油气的演化具有如下两个特点：一是随着地层埋深的增加和地层温度的升高，深层烃源岩中干酪根的热演化达到较高的成熟阶段，以生成轻质油和裂解气为主；二是固体有机质和重质原油受到深层条件下的高温影响能发生裂解，从而形成更轻质的液态烃或者天然气。

赋存状态：

通常情况下认为油气主要以两种形态在储层中存在：游离态和吸附态。其中游离态的油气是指赋存在储层中的各种孔隙和裂缝中的；而吸附态的油气会赋存在储层岩石的表面、有机质的表面及其孔隙中。除此之外可能还会有少量的油气以溶解状态存在于储层中^[37]。

通常情况下根据油气赋存的储层孔径大小，可以把油气聚集孔隙分成纳米级、微米级和毫米级孔隙，但是通过深层勘探的表明深层油藏的储层孔隙具有多尺度特征——纳米级、微米级、厘米/毫米级^[38,39]。因此一般认为深层油藏原油有以下三种赋存形式：一是大尺寸空洞-孔隙、裂缝中的体相游离油气，如图 1-1（a）所示；二是岩石裂缝表面的吸附油气，如图 1-1（b）所示；三是岩石微孔中赋存的油气，如图 1-1（c）所示。

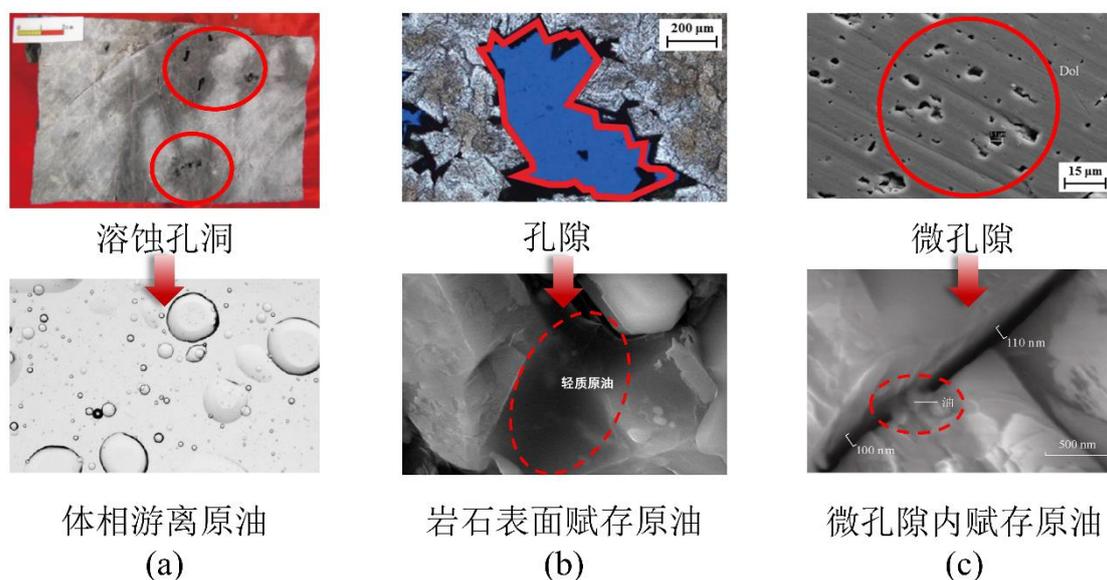


图 1-1 深层油藏中油气赋存形式

Fig.1-1 Oil and gas occurrence forms in deep conditions

不同赋存形式油气的物理性质各有不同，比如在游离状态下油气的物理性质可以等同于其在体相状态下的物理性质，而在岩石表面和微孔隙中赋存的油气由于油气与储层介质之间存在着强大的粘滞力和分子间相互作用，因此会表现出与体相不同的性

质，因此赋存于储层表面的油气与游离态的油气之间存在着明显差异^[37]。

1.4 气驱油藏开采研究现状

气驱作为一种具有前景的开采技术，近些年在致密油藏的开采以及老油田的深度开采中发挥了不可替代的作用。其中天然气、 CH_4 、 CO_2 和 N_2 等是注气提高原油采收率过程中常用的气体，已有的实验和模拟研究表明 CO_2 和天然气（富气）在提高原油采收率过程中具有良好的应用前景^[40]。

1.4.1 气驱开采的实验研究现状

不同的注入气对于提高原油采收率有着不同的效果，因此注入气类型对于提高原油采收率的效果影响及其机理一直以来都是注气提高原油采收率过程中的重要内容。

单注入气驱替研究：

CO_2 ：一直以来在诸多的文献和会议报道中都发现注入 CO_2 是油藏中回收碳氢化合物的有效手段。已有的实验对 CO_2 的注入压力、储层岩石物性、焖井时间、吞吐循环次数、含水饱和度和沥青质沉积等诸多因素进行研究^[40]。首先是关于注入压力方面的研究，已有的研究表明注入压力达到最小混相压力（MMP）能够有效的提高原油采收率。Li等人^[41]研究发现高于混相压力的注入压力对于采收率的影响不大。他们使用Wolfcamp区块岩心进行驱替研究，他们得出在其储层条件下的MMP约11.2 MPa，进一步的他们通过增加注入压力发现当注入压力在MMP附近时能够达到最高的采收率，继续增加注入压力对提高原油采收率的意义不大。关于注入压力大于最小混相压力之后能否继续提高采收率，不同的研究人员的研究结果不同。Tovar等人^[42]利用Wolfcamp岩心进行吞吐驱实验发现，在超过MMP之后继续提高注入压力仍然能够有效提高原油采收率。Wei等人^[43]通过 CO_2 驱替实验发现 CO_2 驱替对提高采收率的主要贡献来自较大孔隙，小孔对 CO_2 提高原油采收率的贡献远低于大孔。总的来说已有的研究发现注入压力在到达MMP后继续增加能够提高原油采收率，但是因为区块不同等诸多因素的影响，在注入压力超过MMP之后提高采收率的程度可能存在一定的差异。

除了注入压力外，注气过程中气体中的杂质也是影响采收率的重要原因。在注气过程中，由于诸多因素的影响导致注入气不能保持100%的纯净，而是会含有一定量的杂质，这些杂质在气体混溶过程中会对于两相之间混溶扩散过程造成一定的影响。Mahmoodpour等人^[44]对 CO_2 含杂质时与盐水混溶过程进行了研究，在接近真实地层条件

下，他们的研究发现与纯CO₂相比较，含有10% N₂（20%）杂质含量的气体在混溶过程中表现出更高（更低）的溶解通量和更大（更小）的压降，并且获得了分散系数和停止溶解时间之间的稳定比例关系；另外他们还通过结合多物理场耦合数值模拟实验阐明了杂质对CO₂混合效率的影响机理。

储层的岩石物性在CO₂驱提高原油采收率过程中也是一个不可或缺的影响因素。Jin等人^[45]通过分析Bakken地区的岩心对比了孔隙度、总有机物含量、渗透率、含水饱和度和孔喉半径五个储层特征对于驱替的影响，研究发现总有机物含量和孔喉半径是对驱替结果影响最大的因素。

部分研究注重驱替结果而忽略了驱替过程中流体的特性，而核磁共振成像（NMRI）和CT扫描等一系列的可视化技术可以准确地描述驱替过程中的各种流体特性。Wang等人^[46]使用高分辨率核磁共振技术研究CO₂驱油过程中的驱替前缘的稳定性，在不同的注气速率下使用向上和向下注入的方法进行实验。通过研究发现稳定的驱替前缘能够有效地实现原油的驱替，且在非混相状态下使用较低的注入速率向上注入能够有效的维持驱替前缘的稳定性，有着较好的驱替效果。另外他们的研究发现混相驱比非混相驱能够提高25%的CO₂地质埋存。Guo等人^[47]采用数字岩心技术和CT扫描的方式对孔隙结构和渗透率对驱油结束后剩余油分布的影响进行了直观的描述，研究发现较大的渗透率下驱替结束后剩余油分布更加分散，另外他们发现大孔喉比会降低驱替效率。

烃气：使用烃气驱替提高原油采收率的机理与CO₂的机理类似。Li等人^[48]使用天然气对于Wolfcamp地区的岩心进行驱替实验，发现与CO₂驱替相类似，在第一个循环的过程中获得的采收率最高，他们进一步对注气过程的参数进行优化，获得了较高的采收率。Meng等人^[49]对于Eagle Ford地区岩心进行CH₄驱替实验，通过NMRI进行测量后发现焖井时间对于CH₄驱替的采收率影响不大；随后他们使用Wolfcamp岩心进行实验，通过天然气吞吐驱研究发现采收率能够达到70%左右。

考虑到经济性及现场研究开展等诸多因素，对C₂H₆或者C₃H₈等气体的研究多数是分析天然气采收过程中各组分对提高采收率的贡献。Jin等人^[50]对于CO₂、C₂H₆、CH₄、CH₄/C₂H₆混合物、N₂等注气提高采收率的过程进行研究发现，C₂H₆对于原油的采收率是最高的，在6小时内能够采收接近100%的原油。在关于Bakken地区的原油最小混相压力研究中发现，C₃H₈的MMP（3.8 MPa）远低于C₂H₆（9.26 MPa），但是两者的MMP都远小于CH₄（31.1 MPa）。对C₂H₆已经完成了实验室规模高压水中的驱替评估，其中在较低渗透率（<15 mD）、347 K环境下研究发现，通过重力不稳定混相乙烷泡沫、重力稳

定混相乙烷（无泡沫）、重力不稳定混相乙烷三种方式进行实验，原油采收率分别达到98%、62%和43%，这表明即使在重力不稳定的情况下，混相的 C_2H_6 也能够提高采收率，添加泡沫能够进一步的提高采收率。

N₂: N_2 因其成本低且无腐蚀性而常常被用来作为常规储层三次采油的注入气。2013年 Gamadi 等人^[51]使用 Eagle Ford、Marcos、Barnett 的岩心进行 N_2 驱替研究，在 6.9 MPa、13.8 MPa、20.7 MPa、24.1 MPa 压力下测量采收率，在第一个采收周期出现最高采油量，在第七个周期趋于平稳，其中采收率在 33~72%之间；他们还发现增加注入压力比增加焖井时间提高采收率的效果更好。Yu 等人^[52]对于孔隙度为 8.5%的岩心进行驱替实验，在 6.9 MPa 的条件下将清理后的岩心使用矿物油进行饱和，利用 N_2 进行 10 次吞吐驱后发现，更快的压降速度和更长的焖井时间能够有效提高采收率。随后 Yu 又对孔隙度为 9.7%，渗透率为 300~500 md 的岩心进行 N_2 吞吐驱实验^[53,54]，发现增加循环次数和降压速度能够有效提高采收率，增加焖井时间能够有效提高采收率，但是当时间超过 12 小时后继续增加时间效果的提升并不明显。注入压力对提高原油采收率有着至关重要的影响。Yu 等人^[53, 54]研究了在 6.9 MPa、20.7 MPa、34.5 MPa 下 N_2 驱替行为，发现在 34.5 MPa 时的驱替效果最好。但是相同条件下 N_2 与其他气体的驱替效果会存在明显的差异。这在 Li 等人^[55]的研究中得到了证实，他们用 N_2 、 CO_2 和 CH_4 三种注入气进行岩心驱替实验，发现 N_2 与其他气体相比有明显差异，其中 CO_2 驱替效果最好， N_2 其次， CH_4 效果最差。

多种注入气驱替的对比研究：

Alharthy 等人^[56]用 CO_2 、 CH_4 、天然气（ CH_4 、 C_2H_6 混合物）、 N_2 作为注入气进行岩心驱替实验，发现储层条件（383 K、34.5 MPa）下 CO_2 在开采初期能极大地提高原油采收率，而在随后的时间里 CH_4 和天然气（ CH_4 、 C_2H_6 混合物）也能实现较好的采收效果，在 24 小时后出油量基本都能达到原油地质储量（OOIP）的 90% 左右，但是 N_2 驱的出油量仅占 OOIP 的 32% 左右。Jin 等人^[57]采用 Bakken 地区的岩心区块使用 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 和 N_2 进行气体驱替实验，在 24 小时内测量每个样品的采收率。研究发现使用 Bakken 地区的岩心驱替时， C_2H_6 的驱替效果最好， CO_2 、 CH_4 / C_2H_6 混合物（ CH_4 ：乙烷=85:15）、 CH_4 在实验 8 小时之后采收率基本与 C_2H_6 相同，能够达到约 90% 的采收率，但是 N_2 经过 24 小时的实验后采收率只有约 26%。除此之外 Li 等人^[55, 58]比较了 CO_2 、 CH_4 和 N_2 对于 Wolfcamp 岩心驱替的效果。他们发现 CO_2 的效果最好，大约为 OOIP 的 60~70% 之间；但是 CH_4 和 N_2 的驱替效果却与上述 Jin 等人的研究存在差异， CH_4 驱替效果约为 30~40%， N_2 的驱替效果

约为40~50%，N₂的驱油效果是略优于CH₄的。进一步地他们的模拟研究预测了当注入气中各种混合气的比例为约2% N₂、10% C₄、15% C₂、16% C₃和57%的C₁的时候，注入气的效果和经济性会略优于CO₂。Chen等人^[59]使用水、含表面活性剂水、CO₂、N₂对于鄂尔多斯盆地的岩心进行驱替实验。他们发现CO₂的效果最好，之后依次是N₂、含表面活性剂水和水，其中气体能够取得较高的采收率的主要原因是气体能够将更多微纳孔隙中的油驱替出来。Zhou等人^[60]得到了与上述Chen等人相类似的研究结论，他们使用CO₂、N₂和天然气与水进行岩心驱替实验。通过研究发现气驱能够达到较好的驱替效果，其中CO₂的效果最为优异，其次是天然气，N₂的表现最差；而水驱的效果明显差于气驱，水驱过程中会过早的发生突破导致驱替效果明显差于三种气驱的效果。他们的研究还发现调整合适的注气速率能够有效的提高原油采收率。

通过上述气体驱替提高原油采收率的研究我们可以发现，气驱作为一种行之有效的提高原油采收率的方式，在低渗透油藏的开发和老油藏的深度开采中发挥了重要的作用；但是关于各种注入气的驱替效果并不一致，不同注入气在储层岩石类型、孔隙度、渗透率等储层非均质性及注入压力、开采方式、焖井时间等开采工艺参数的影响下表现出不同的驱替效果。通常来说吞吐驱中更多的循环次数、更长的焖井时间、增加注入压力（即压力高于油/气的MMP）等都能够提高原油采收率。尽管已经在实验研究中发现气驱能够达到很好的提高原油采收率的效果，有些实验中甚至能够达到100%驱油效果，但是气驱在实验中的优异表现在现场开采中并没有完全体现出来。

1.4.2 气驱开采的分子动力学模拟研究现状

近年来，分子模拟在分子、原子层次解释复杂机制方面发挥了重要作用，可以细致刻画研究对象的物理性质、微观结构和相互作用机理^[61-63]。

最小混相压力一直是油藏开采中需要面对的重要问题，其中混相过程的研究是探究注气提高原油采收率过程中不可或缺的一环，因此对原油与注入气之间的混相行为的研究是至关重要的。Fang等人^[64]对CO₂与癸烷在体相和五种纳米受限空间（2~15 nm）尺寸内的混相行为进行研究，首先测得了不同情形下的MMP，发现在受限空间内的MMP小于体相中的值，这可能是由于受限空间中分子相互作用概率增加导致的，他们还发现受限空间中油相吸附层的存在也是影响混相过程和MMP测量的重要因素。Li等人^[28]对烃气与原油的混相过程进行研究，首次提出了绝对溶解度的概念来衡量气/油间的溶解程度，他们发现长链烷烃能够有效地促进混相；另外强极性烃类的存在会降低气/油间的混

相程度，这主要是较强的极性会增大与储层之间的作用进而降低混相程度导致的。Li等人^[65]首次对高温高压条件下的烃气与原油之间的混相机理进行研究。通过 C_3H_8 分别与 $C_{10}H_{22}$ 、 $C_7H_{17}N$ 的混相研究发现油相与注入气之间的范德瓦耳斯相互作用是驱动两者之间混相的重要驱动力，他们还发现非极性烃类能够更好地促进混相。考虑到储层非均质性这一重要影响因素，Li等人^[66]进一步研究了孔隙尺寸和储层岩石的润湿性对于高温高压条件下气/油间混相行为的影响。研究发现较大的孔隙尺寸可以通过减小注入气与孔隙之间的相互作用进而促进气/油间混相的进行，他们还发现水湿性储层表面由于氢键的形成会限制非极性组分的混相过程，同时油湿性储层表面会限制极性组分的混相过程。Wang等人^[67]研究了各种常见注入气（ CO_2 、 N_2 、 CH_4 和 C_3H_8 ）在高温高压条件下与原油之间的混相行为。研究发现注入气与非极性原油之间的混相程度远高于极性原油，他们还发现原油中烷烃链的长度对于原油与注入气（ N_2 、 CH_4 和 C_3H_8 ）之间的混相行为有着重要的影响。

在注气提高原油采收率的过程中，通常伴随着气体传输、原油溶胀剥离、原油与注入气之间的竞争吸附和运移等诸多过程。

在关于原油溶胀剥离的研究中，Fang等人^[68]研究了 CO_2 在不同温度（303 K、323 K、343 K、363 K和383 K）下对于砂岩储层表面原油的剥离过程。研究发现 CO_2 对于原油的剥离存在两种模式：整体剥离和逐层剥离，其中温度变化是影响原油剥离模式的重要因素，其中 CO_2 对砂岩表面原油剥离的最佳的温度在343 K左右。

在原油与注入气的竞争吸附研究中，Wang等人^[69]研究了 CO_2 吞吐驱过程中 CO_2 与 C_1 、 C_2 、 C_3 在干酪根孔道中的竞争吸附。他们发现降压过程能够实现 C_1 这类轻质烷烃的采收，而注入 CO_2 能够有效地促进 C_2 、 C_3 等较重烷烃的采收；他们的研究还表明在不同形状的干酪根孔道中烷烃的采收效率存在差异，吞吐驱对圆孔中的烃类回收效果最好，增大孔径也能够有效的促进烃类的采收。Zhang等人^[70]研究了页岩储层中 CO_2 驱替页岩气过程中 CO_2 与烃类之间的竞争吸附。他们发现使用压降法能够有效的对 C_1 进行采收，但是 C_2 、 C_3 等烃类会吸附在孔道表面和内部，而注入 CO_2 能够有效的对于烃类气体进行采收。他们还发现压降法在无机孔道中的采收效果更好，但是注入 CO_2 能够有效的采收有机孔道中的烃类。Liu等人^[71]研究了 CO_2 在黏土矿物储层中驱替页岩气的行为。通过研究发现 CO_2 在黏土矿物上的吸附强度顺序为：蒙脱石>伊利石 \approx 高岭石，而 CH_4 在黏土矿物上的吸附顺序为：高岭石>伊利石>蒙脱石，说明蒙脱石储层中的 CH_4 更加容易被驱替；进一步他们的研究发现蒙脱石和伊利石对于 CO_2 和 CH_4 吸附的选择性低，说明较低的注入压

力能够有效的回收 CH_4 并且实现 CO_2 的地质封存。类似的，Cao等人^[72]研究了黏土矿物中芳香烃、饱和烃、树脂的吸附行为。发现烃类在黏土矿物中的吸附强度为：蒙脱石>伊利石>高岭石，另外极性组分越多，烃类吸附越严重，流动性越低，这可能是制约页岩油开采的重要原因。Huang等人^[73]研究了有机-无机复合纳米孔道中 CO_2 驱替页岩气的过程。研究发现注入 CO_2 能够有效采收溶解态 CH_4 ，而压降法能够有效地采收游离态 CH_4 ，他们的研究还表明较低的含水量能够有效地促进 CO_2 对于 CH_4 的驱替。

在注入气对原油运移过程影响的研究中，Fang等人^[74]对不同储层类型（石英、方解石、高岭石）中 CO_2 驱替原油的行为进行研究。研究发现原油的运移行为受到 CO_2 、原油与储层之间相互作用的影响，驱替前缘的稳定性是保持原油高效运移的关键。Zhang等人^[75]研究了 CO_2 对方解石纳米孔道中辛烷的驱替行为。通过研究发现当 CO_2 含量较少时， CO_2 优先吸附在孔道上形成吸附层；当 CO_2 含量增加时， CO_2 会优先铺满整个孔道，然后再与辛烷混合来降低辛烷粘度进而促进其流动。Yu等人^[76]研究了有机与无机孔道中 CH_4 的运输行为。他们以两种类型孔道中的 CH_4 运输行为差异为基础，结合流体力学理论建立了有机-无机孔道 CH_4 运输的理论模型。Lee等人^[77]对于水力压裂后裂缝中油分子的抽提过程进行了研究，他们使用分子动力学模拟和统计模型研究发现在水力压裂后干酪根表面的界面效应阻碍了油分子的采收，这主要是因为干酪根表面回收油分子是热激活的过程，他们还发现使用 CO_2 或者 C_3H_8 能够有效地消除能量势垒进而促进油分子采收。Fang等人^[78]对于降压过程中 CO_2 抽提原油的行为进行研究，他们对比了不同降压速率对原油抽提的影响，验证了抽提量与相分离之间的关联；另外他们发现降压过程中抽提的原油数量与温度之间存在阿累尼乌斯关系，并利用活化能计算产量，发现在体系不稳定的抽提过程中，温度对于原油抽提有着重要的影响。进一步的Fang等人^[79]研究了不同粗糙度孔道下 CO_2 对原油的驱替行为。研究发现 CO_2 分子的入口效应和混相带的稳定性是影响 CO_2 萃取原油的重要因素，加入助溶剂能够有效地促进 CO_2 萃取原油；另外当储层的粗糙度发生变化时， CO_2 对原油的驱替也会受到影响。注气方式对于原油开采也存在重要影响，Yan等人^[80]对于 CO_2 /水交替驱替原油的方式进行研究，他们发现 CO_2 可以有效溶解原油，而随后水的注入能够有效的保证前置 CO_2 和原油的运移，这是 CO_2 /水交替驱替优于纯 CO_2 驱和水驱的重要原因。除此之外Fang等人^[81]研究了使用 CO_2 / N_2 段塞驱对原油运移的影响。他们研究发现两种气体各自在驱替中发挥不同的作用， CO_2 能够很好地溶解原油，而 N_2 能够实现有效的推进；进一步对不同驱替方式进行研究发现 CO_2 / N_2 段塞驱的驱替效果明显优于单相气驱和 CO_2 / N_2 混合气驱，特别是当 CO_2 前置、 N_2 后置的时候，

由于CO₂对原油的高效溶解和N₂的有力推动，能够实现原油的高效运移。

目前来说分子动力学模拟在解决石油工程领域的基础科学问题中得到了广泛的应用，在对于微观机制的刻画以及机理分析中发挥了重要的作用，作为实验的辅助手段极大地弥补了实验研究的不足。但是目前来说分子动力学模拟对注气提高原油采收率的研究仍然存在部分问题：一是研究的储层条件和注气类型单一，目前的研究多数是针对中浅层低温低压油藏条件的，温度压力条件普遍比较温和，缺乏对储层条件和注气类型的对比性研究；二是关于深层高温高压油藏条件下的研究主要是针对混相行为的研究，缺乏对高温高压条件下注入气溶解原油和驱替原油的系统性研究。

1.5 本论文的研究内容和意义

深层油气的有效开发是备受关注的重要问题，实现深层油气的有效开采对于减小我国能源对外依存度、保障国家能源安全具有重要意义。注气是一种实现深层油藏有效开发的重要手段，但是目前来说深层油藏的注气开发技术不成熟、不完善，受到高温高压储层条件的影响，常规的实验装置开展深层注气开发的相关实验难度较大、危险系数较高，目前鲜有报道。目前分子动力学模拟中对于注气开采的研究多数是针对于中浅层储层条件进行的，关于深层注气开发的报道多数是对深层条件下气/油混相行为的研究，而对储层环境、注气类型、储层岩石类型等诸多因素对于原油的溶胀、剥离和驱替研究鲜有报道。由研究现状可知，目前深层注气开发过程中的诸多影响因素对原油开采运移的影响还不清楚，这极大地制约了深层油藏的开采。针对于上述问题，我们采用分子动力学模拟的方法开展研究，研究内容如下：

(1) 深部储层条件油相静态溶解微观机理研究

选取常见注入气（CO₂、N₂、CH₄和C₃H₈）和烷烃分子^[82]构建气体溶解油滴的模拟体系，对比研究了典型深层条件（393 K、50 MPa）和中浅层条件（353 K、10 MPa）下气体对油滴的溶解行为。首先研究了不同注入气对油滴静态溶解模式的影响，明确了注入气导致的油滴溶解差异机理；其次研究了“环境响应”对油滴溶解过程的影响，明确了“环境响应”对于各种注入气溶解油滴的影响机理；最后对于注入气与油滴溶解过程中的选择性行为进行研究，明确了两种典型储层温压条件下烷烃与注入气的选择性溶解机理。

(2) 深部储层油相动态驱替微观机理研究

在前面研究的基础上构建典型深层条件下油相的动态驱替模拟体系，对动态驱替过

程的微观机理进行研究。首先通过对比研究油相的运移模式，明确了气体类型和储层条件对于运移模式的影响机制；随后对驱替过程中的油相启动和运移过程进行研究，明确了气体及油滴物性对启动过程的影响和油相吸附层稳定性对运移过程的影响机制，阐明了深层条件下油相动态驱替的微观机理。

通过本文对于不同注入气溶解、驱替深层原油的研究，可以从分子水平理解深层油藏的气驱微观作用机理，期望能对于深层油藏的气驱开发提供理论支撑。

第二章 分子模拟简介及力场验证

分子模拟技术作为一种能够从分子原子水平上对于复杂问题进行研究的手段，通过多年的发展已经成为一种比较成熟的研究手段。虽然分子模拟技术无法代替实验但是可以作为实验的辅助手段，对一些实验难以表征的问题进行研究，尤其是在特殊的实验条件下，例如高温、高压和剧毒等，可以发挥出较大的优势。

经典的分子模拟按照获得体系构型方法的分类，可以分为蒙特卡洛模拟（Monte Carlo, MC）和分子动力学模拟（Molecular dynamics, MD）^[83]。分子模拟技术已经在药物设计领域、生物科学领域、材料学领域以及石油化工领域得到了广泛的应用，能够与实验相结合加深对于科学问题的认知。当研究问题的尺度在微纳尺度下的时候，分子模拟技术能够表现出得天独厚的优势。在本研究中采用了分子动力学模拟的研究方法。

2.1 分子动力学模拟简介

2.1.1 基本原理

分子动力学模拟是通过求解牛顿运动方程来得到原子位置和速度的一种研究方法，其基本原理是假设粒子的运动可以用经典动力学方法处理。通过求解牛顿运动方程来获得每个时刻各个粒子的位置与速度，进而求解体系的相关性质。

首先在体系中的初始时刻，原子 i 的受力可以用力场的势能函数来表示，如式所示：

$$F_i = -\nabla_i U = -\left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + j \frac{\partial}{\partial y_i} + k \frac{\partial}{\partial z_i}\right) U \quad (2-1)$$

进一步可以求解牛顿运动方程，来获得原子 i 的加速度：

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{dv_i}{dt} \quad (2-2)$$

然后通过给定的原子 i 的初始位置和速度来带入牛顿运动方程，通过迭代求解可以得知体系中任意时刻的原子 i 的位置和速度，不断地重复迭代求解，获得体系中每个粒子的在目标时刻的位置速度和受力情况，最终得到分子动力学模拟的计算结果^[84]。

2.1.2 系综简介

系综是指的微观样本在一定的宏观状态下样本的集合，其宏观性质相同而微观性质存在差异。其中系综根据其特点不同可以分为微正则系综（NVE）、正则系综（NVT）、等温等压系综（NPT）以及等压等焓系综（NPH）四类。

2.1.3 分子力场

力场 (Force field) 在分子动力学模拟中的定义是在一定体系中用简单的数学形式来描述原子间作用的势能函数。其中力场的准确性是保证模拟结果准确的重要因素^[85]。通常来说力场可以看作为各种复杂势能的总和, 如公式(2-3)所示:

$$U = U_{nb} + U_b + U_\theta + U_\phi + U_\chi + U_{elec} \quad (2-3)$$

其中 U_{nb} 、 U_b 、 U_θ 、 U_ϕ 、 U_χ 和 U_{elec} 分别代表范德华非键结势能、键伸缩势能、键角弯曲势能、二面角扭曲势能、离平面震动势能和库仑静电势能。

力场是影响模拟结果准确性的重要因素, 选择合适的力场是模拟中的重要工作。针对于不同模拟体系各自的特点, 研究人员已经开发了多种分子力场用来描述不同的模拟体系。其中目前常见的力场包括: AMBER、COMPASS、CVFF、OPLS 等^[86-89]。因为各力场描述体系的特点不同, 所以各力场都有不同的适用范围。因此模拟工作首先是对于力场的选择和验证。在 2.3 节我们进行了力场验证, 确保所选用力场的合理性。

2.2 分子动力学模拟软件

现阶段常见的分子模拟软件主要有 LAMMPS、NAMD、CHARMM、AMBER、Materials Studio 等。针对于不同的研究目标和研究体系, 不同的分子动力学模拟软件都有各自的优缺点。其中 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 是最常用的分子动力学模拟软件之一, 它有着支持并行运算, 支持 GPU 加速的优点, 但是没有可视化界面和模型构建困难的缺点也同样显著。而 Materials Studio 软件具有方便的可视化操作界面和强大的建模、计算能力。

本文中的建模全部由 Materials Studio 软件完成, 分子动力学模拟过程由 LAMMPS 软件进行, 使用 VMD 软件进行模拟结果的可视化输出。

2.3 力场验证

在进行分子动力学模拟工作的时候, 需要首先对模拟体系附加相应的力场, 而力场的准确与否将直接影响分子动力学模拟结果的准确性。在本文的研究中, 我们采用了四种力场进行研究, 其中烷烃和 N_2 采用的是 Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom (OPLS-AA) 力场^[87], CO_2 采用的是 Elementary Physical Model (EPM2) 力场^[90], 方解石孔道和表面采用的是 Wang 等人^[91]开发的力场, 石英孔道和表面采用的是 CLAYFF 力场^[92]。

OPLS 力场: OPLS 力场作为一种可靠的力场, 已经被广泛应用在分子动力学模拟的相关研究中^[93-98]。如图 2-1 所示, 为了验证 OPLS 力场在我们运用体系中的准确性, 我们对于体相状态下烷烃和 N_2 的密度进行计算, 并且与美国国家标准与技术研究院 (NIST) 的标准数据库中的数据进行了对比。本文计算了在不同的温度(333 K、353 K、373 K、393 K、413 K)和不同压强(10 MPa、30 MPa、50 MPa)下所采用的烷烃和 N_2 的密度。首先, 对于烷烃分子的计算结果如图 2-1 (a) 所示, 选用癸烷作为轻质烷烃组分的代表进行力场验证。我们计算的烷烃分子的密度与 NIST 数据之间的密度变化趋势相同, 两者之间的差异在 1% 到 3% 之间。其次, 如图 2-1 (b) 所示, 通过计算 C_3H_8 分子的密度发现其密度随着温度压强的变化趋势与 NIST 数据相同, 并且两者之间的差异在 4% 到 10% 之间。然后计算 CH_4 的密度, 如图 2-1 (c) 所示, 发现在不同温度和压力条件下其密度与 NIST 数据的差异在 1% 到 8% 之间。最后计算了 N_2 的密度与 NIST 数据之间的差异, 如图 2-1 (d) 所示, 发现其差值在 1% 到 10% 之间。通过对比一系列温度和压力条件下分子动力学模拟计算的体相密度和 NIST 数据库中的密度, 我们发现在本文的研究中用 OPLS 力场来描述上述物质是合适的。

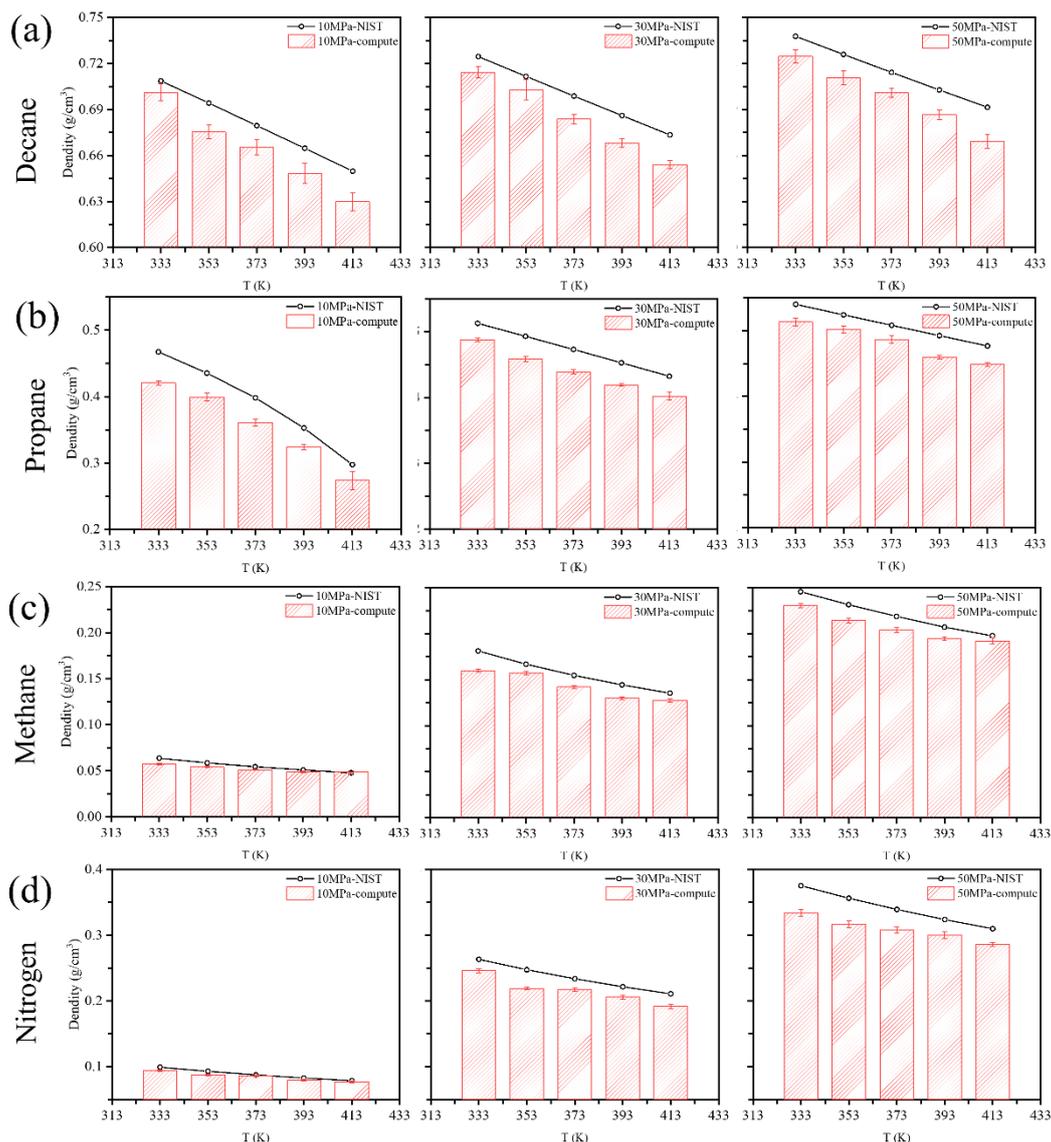


图 2-1 体相密度模拟结果与 NIST 数据比较, (a) 癸烷, (b) 丙烷, (c) 甲烷, (d) 氮气
 Fig.2-1 Comparison of (a) decane simulated bulk densities and NIST; (b) propane simulated bulk densities and NIST; (c) methane simulated bulk densities and NIST; (d) nitrogen simulated bulk densities and NIST

EPM2 力场: EPM2 力场能够准确刻画 CO₂ 的相互作用和性质^[99], 是一种准确描述 CO₂ 的力场。为了验证 EPM2 力场在研究中的准确性, 我们使用分子动力学模拟方法计算了 CO₂ 的扩散系数, 并且与实验数据进行比对。进行分子动力学模拟计算的体系包含 800 个 CO₂ 分子。其中体系的初始密度根据相同条件下 NIST 数据库中的密度数据进行设置, 分别是 0.81916 g/cm³ (373 K、50 MPa), 0.68489 g/cm³ (424 K、50 MPa), 0.20211 g/cm³ (348 K、9.115 MPa)。使用 NPT 系综进行 3 ns 的模拟, 计算结果如图 2-2 所示。在不同温度和压力条件下通过分子动力学模拟计算得到的扩散系数分别是 25.9×10⁻⁹ m/s(373 K、50 MPa), 38.8×10⁻⁹ m/s(424 K、50 MPa), 123.1×10⁻⁹ m/s(348 K、9.115 MPa),

而相同条件下实验测得的数据分别是 $24.3 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 、 $36.6 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 、 $113.4 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ ^[100, 101]。计算结果与实验测得的数据之间的差异在 6% 到 9% 之间, 这说明此力场的准确性。此外, EPM2 力场还改进了光谱性质的预测, 提供了超临界状态下正确的相共存曲线和几何结构, 这使得此力场在 MD 模拟中得到了广泛应用^[75, 99, 102-104]。

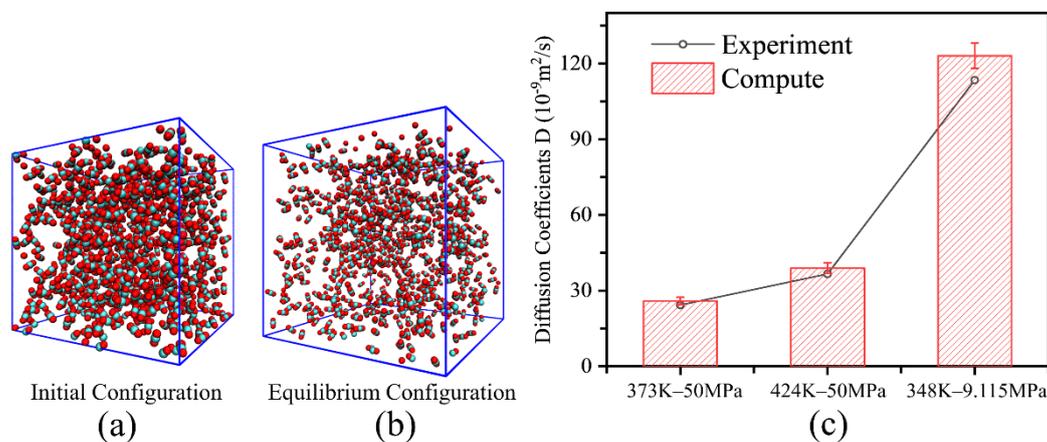


图 2-2 MD 模拟扩散系数和实验扩散系数的比较

Fig.2-2 Comparison between MD simulation diffusion coefficient and experimental diffusion coefficient

方解石力场: 如图 2-3 所示, 为了验证应用在方解石上力场的准确性, 我们计算了油/水/岩石体系中油分子在方解石表面的接触角, 这是我们模拟中的关键属性。如图 2-3 (a) 所示, 初始构型为方解石表面上的辛烷被水分子包裹。然后我们在 298 K 下进行了 3 ns 的平衡分子动力学模拟, 得到了油/水/岩石体系的平衡构型, 如图 2-3 (b) 所示。经过 MD 模拟之后, 我们测得的接触角约为 139° 。在相同条件下实验测得方解石表面的辛烷与水的接触角为 141.96° ^[105]。由于使用油柱计算接触角, 并且在盒子上应用了周期性边界条件, 所以油柱的线张力为零, 那么我们通过 MD 模拟测量的接触角就可以与宏观接触角进行比较^[106]。它们之间的差异约为 2.09%, 这说明了方解石力场是准确的。上述的验证方法也被 Zhang 等人用来验证固液相互作用的准确性^[107]。

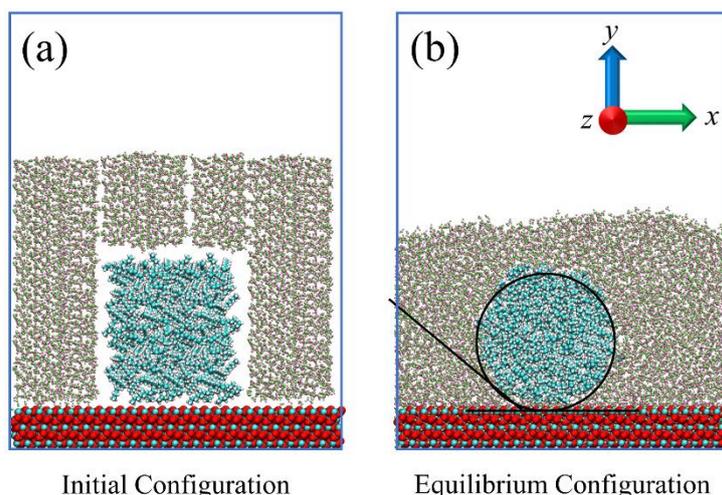


图 2-3 方解石力场的接触角测量的分子构型，(a) 初始构型，(b) 系统平衡和接触角测量的构型
 Fig.2-3 Molecular configurations of contact angle measurement in calcite force field, (a) Initial configuration, (b) Snapshot after system equilibrium and contact angle measurement

CLAYFF 力场：为了验证 CLAYFF 力场与油分子的相互作用的准确性，我们采用与上述方解石力场相同的验证方式。通过 MD 模拟测得 298 K 时油分子的接触角约为 109° ，而相同温度条件下实验中测得的碎屑岩（砂岩）表面与辛烷在水中的接触角为 $106.12^{[105]}$ ，根据上述方解石力场验证中的描述可知，MD 模拟测量的接触角可以与实验的宏观结果进行对比，MD 模拟结果与实验结果之间的差异约为 2.8%，由此可知 CLAYFF 力场在这里的应用是准确的。

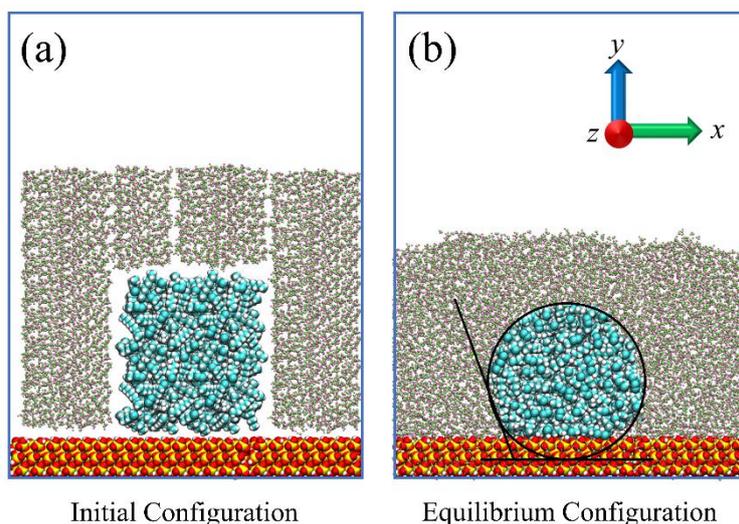


图 2-4 CLAYFF 力场接触角测量的分子构型，(a) 初始构型，(b) 系统平衡和接触角测量的构型
 Fig.2-4 Molecular configurations of contact angle measurement in CLAYFF force field, (a) Initial configuration, (b) Snapshot after system equilibrium and contact angle measurement

由上述的模拟结果可以发现，所选用的力场能够准确的反映研究对象的性质，其中各个力场的参数如表 2-1 所示。

表 2-1 分子动力学模拟中原子的力场参数^[87, 90-92]
 Table 2-1 Force field parameters of atoms in simulation modle^[87, 90-92]

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	δ (Å)	q (e)
Ca (方解石)	0.1000	2.8720	2.0000
C (方解石, CO ₃)	0.0576	2.7850	1.1233
O (方解石, CO ₃)	0.1554	3.1655	-1.0411
Si (石英)	1.8405×10 ⁻⁶	3.3020	2.1000
O (石英, -O-)	0.1554	3.1655	-1.0500
O (石英, O-H)	0.1554	3.1655	-0.9500
H (石英, O-H)	0	0	0.4250
C (烷烃, CH ₃ -)	0.0660	3.5000	-0.1800
C (烷烃, -CH ₂ -)	0.0660	3.5000	-0.1200
H (烷烃, H-C)	0.0300	2.5000	0.0600
C (CO ₂ , C=O)	0.0559	2.7570	0.6512
O (CO ₂ , C=O)	0.1599	3.0330	-0.3256
C (CH ₄ , CH ₄)	0.0660	3.5000	-0.2400
H (CH ₄ , H-C)	0.0300	2.5000	0.0600
N (N ₂ , N≡N)	0.0745	3.3100	0.0000

2.4 本章小结

本章节中对于分子动力学模拟进行了简要介绍，同时考察了模拟所用力场的准确性。分子动力学模拟作为一种有效的研究方法，已经在石油工程领域得到了广泛的应用，作为实验的补充手段能够有效地对流体运移、流固相互作用等方面进行描述，可以为油藏开采提供一定的理论支撑。

在进行力场准确性验证时，我们首先构建了烷烃分子、C₃H₈、CH₄和N₂的体相模拟体系，采用MD模拟对于一系列温度(333 K、353 K、373 K、393 K、413 K)和压强(10 MPa、30 MPa、50 MPa)条件下物质的密度进行考察，发现所采用的OPLS力场的模拟结果与NIST数据库的数据差异在合理范围内，能够反映出烷烃分子、C₃H₈、CH₄和N₂的物性。随后对于EPM2力场的验证发现，通过MD模拟计算得到的CO₂的扩散系数与实验数据贴合，EPM2力场能够很好的刻画CO₂分子的相关性质。最后在方解石力场

和碎屑岩用的 CLAYFF 力场中，我们通过验证油分子的接触角来验证固液之间相互作用的准确性，MD 模拟结果与实验结果的对比说明所选用的力场能够准确描述研究对象的性质。

第三章 深部储层条件下油相静态溶解行为研究

在油藏开发过程中，注入气对于原油的溶解过程是影响采收率的重要因素之一。气体对于原油的充分溶解能够有效地实现气/油间的混相，进而在驱替前缘形成稳定的混相区域，使得原油保持高效稳定的运输，进而提高原油采收率。但是在深层油藏的注气开采中，受到储层的高温高压条件影响，注入气对于原油的溶解行为变得难以预测。一方面深层条件较高的温度有利于气体分子的扩散，能够有效的促进气体溶解原油；另一方面较高的压力条件会限制分子的运动。这会导致高温高压条件下的注入气对于原油的溶解效果充满不确定性。

本章利用分子动力学模拟的方法来对比研究典型深层条件和中浅层条件下常见注入气对原油的溶解行为，分别探究了注入气类型、油滴性质和“环境响应”对原油溶解过程的影响，还对于注入气与油分子之间的选择性溶解行为进行了研究，探究了两者间选择性溶解的机理。

3.1 模型及模拟方法

3.1.1 模型构建

油滴溶解：模拟中所有流体均使用 Materials Studio (MS) 软件构建。如图 3-1 (a) 为注入气溶解油滴模型，首先使用 MS 软件构建一个边长为 10 nm 充满烷烃分子的立方体油盒，然后从油盒中截取一个包含 100 个烷烃分子的直径约为 4 nm 的油滴，把油滴放置在模拟体系的中间。为了保证能够有足够多的气体分子与油分子进行相互作用，构建一个包含 5000 个气体分子的气体盒子，然后删除中间位置直径约为 4 nm 的气体来放置油滴。模型构建过程如图 3-1 (a) 所示。

“环境响应”下油滴溶解：所有的模型构建均在 MS 软件中完成。“环境响应”是指注入气在溶解靠近储层介质表面的油滴时，由于储层介质表面与油滴之间强大的粘滞力和分子间相互作用存在，导致注入气对于油滴的溶解能力发生变化的现象。如图 3-1 (b) 所示为存在“环境响应”时油滴溶解模型，储层固体表面的尺寸为：2.457 nm×1.295 nm×8.201 nm。从 MS 数据库中导入 α -石英模型，然后沿着 (100) 晶面切割 α -石英得到初始构型，随后通过羟基化处理构造羟基化二氧化硅表面。包含 100 个烷烃分子油滴被放置在储层岩石表面，为了能够得到稳定且符合实际的油滴构型，首先对于油滴在储层岩石表面的吸附进行 1 ns 的全原子分子动力学模拟。随后将气体盒子放置到油滴和

储层岩石表面上，其中气体分子数的计算在 3.1.3 节中详细介绍，在气体盒子右侧放置一层由 533 个 He 原子构成的板，在 He 板右侧设置 2.2 nm 的真空层来避免横向周期性对于油滴溶解的影响，除此之外固定的 He 板可以用来维持气体压强稳定和防止气体分子进入真空层。

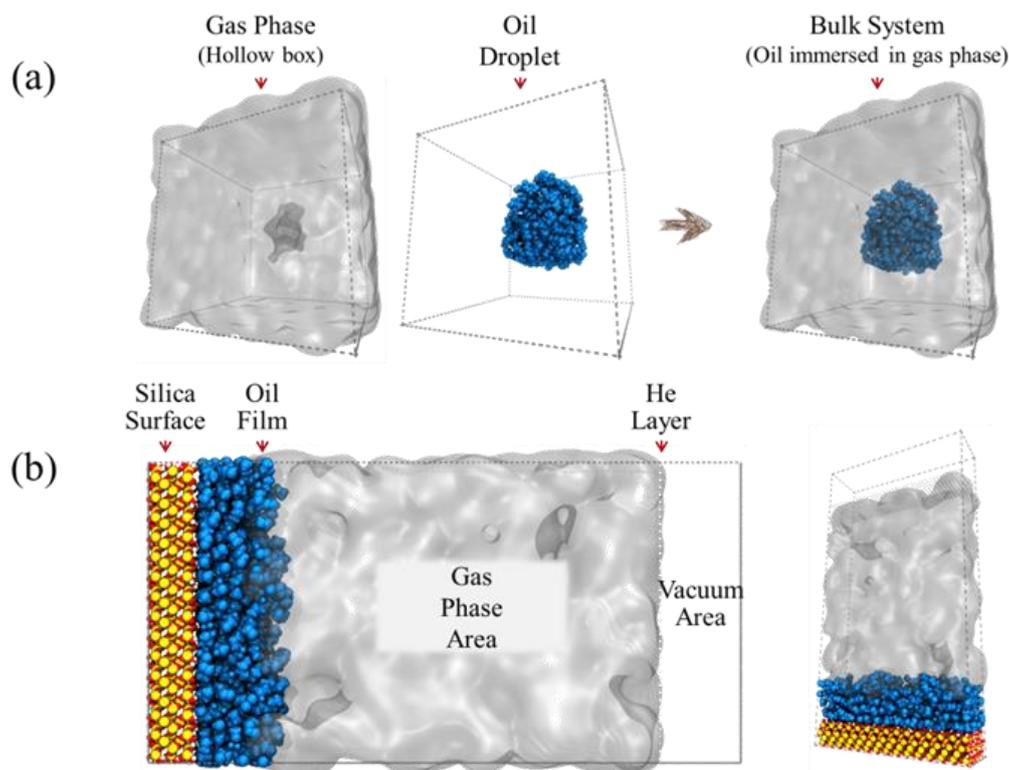


图 3-1 (a) 注入气溶解油滴模型，(b) 存在“环境相应”时注入气溶解油滴模型，其中灰色是注入气，蓝色是正十二烷分子，红色为氧原子，黄色为硅原子，白色为氢原子

Fig.3-1 A gas/oil system (a) in bulk phase & (b) near solid surface. Gas: gray, oil: blue, O: red, Si: yellow, H: white

3.1.2 模拟参数设置

本油滴溶解过程中采用NPT系综（分子数、压强和温度保持恒定）进行5 ns的全原子分子动力学模拟，“环境响应”下的油滴溶解采用NVT系综（分子数、体积和温度保持恒定）进行10 ns的全原子分子动力学模拟。因为NPT系综中压强的控制是通过调整模拟盒子尺寸来实现的，而“环境响应”时由于储层的存在导致无法通过改变盒子尺寸来调整压强，因此选用NVT系综进行模拟，其压强的调整是通过调整气体分子数来实现的，具体细节在3.1.3节中介绍。

模拟中采用全原子分子动力学模拟的方法，模拟步长为 1 fs 并且每 1000 步输出一次结果并保存轨迹，截断半径是 10 Å。长程静电相互作用的计算是通过 PPPM 求和法完成的^[108]。我们研究了中浅层的溶解行为作为参照，来更好地阐明深层条件下的溶解微

观作用机理。其中分别选择 393 K、50 MPa 和 353 K、10 MPa 作为深层和中浅层储层的典型温压条件。采用油田现场气驱常用的 CO₂ 和 N₂ 以及回注气的主要组分 CH₄ 和 C₃H₈ 作为注入气。

3.1.3 受限空间内气体压强计算

通常情况下压强的调整是通过调整气体的分子数来实现的，但是气体在受限空间中受到固体储层表面的影响，气体的压强分布难以直接测得，因此我们通过计算原子的受力进一步换算获得气体分子的压强。

压强计算采用 LAMMPS 软件中的分层方法 (ave/chunk)，对于体系沿着 z 方向每 0.5 Å 分割一层，然后根据公式(3-1)和(3-2)，计算每层气体中原子的受力，进一步换算得到气体压强。

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

其中对应的原子为 i ，对应的应力张量为 S ， a 和 b 为 xyz 三个方向上对称张量的六个分量。

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

等式右侧的第一项是原子 i 贡献的动能；第二项是成对点势能。其中 n 为原子 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的力；第三项至第八项分别是 N_b 键， N_a 键角， N_d 二面角，和 N_i 非共面扭转作用，长程库伦作用和内部约束力。上述对于受限空间内压力的计算已经得到了认证和应用^[64, 109]。

3.2 结果与讨论

3.2.1 注入气类型对油滴静态溶解特性的影响

为了更好地理解深层油藏高温高压条件下油滴的静态溶解行为，我们对比分析了中浅层条件和深层条件下注入气与油滴之间相互作用的差异。注入气对于两种条件下油滴的溶解过程如图 3-2 所示，研究发现在深层条件下，其高温高压的储层条件使得注入气对于油滴的溶解比中浅层条件的溶解效果更好。通过溶解过程图右侧的油分子的密度分布可以看出，在深层条件下油分子分布十分均匀，油滴能够得到充分地溶解。但是不同的注入气在储层条件变化时对于油滴的溶解能力会表现出明显的差异。

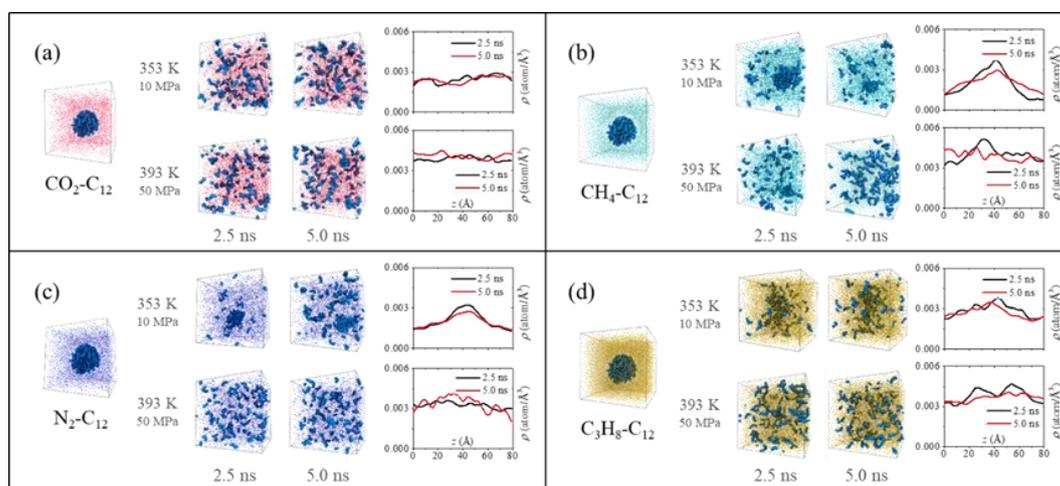


图 3-2 不同注入气溶解油滴过程图及油气密度分布曲线（注：密度分布曲线是三次独立模拟结果的平均值，此处仅保留平均值以清晰的展示模拟结果），(a) CO_2 体系，(b) CH_4 体系，(c) N_2 体系，(d) C_3H_8 体系

Fig.3-2 Snapshots of solution results and density profiles for oil droplets of different injected gases. The analysis of tests in the study is based on the average of three independent simulation results. Only the average value is retained for the clear display of the simulation results. (a) CO_2 , (b) CH_4 , (c) N_2 and (d) C_3H_8

作为油藏开采中表现优异的注入气， CO_2 气体在深层和中浅层两种储层条件下都对油滴表现出了优异的溶解能力，能够使得油滴在较短的时间内达到充分溶解的状态。 CH_4 和 N_2 表现出了相似的溶解趋势：在深层条件下能够使得油滴达到充分溶解的状态，但是在中浅层条件下对油滴的溶解能力有限，仍有大量的油分子聚集，无法实现油滴的充分溶解。作为回注气的主要代表成分之一， C_3H_8 对油滴有着十分出色的溶解效果，在深层条件下能够有效地对于油滴进行溶解，相较而言在中浅层条件下的溶解效果就稍显逊色，如图 3-2 (d) 所示，中浅层条件下油滴的密度分布仍然存在着不均匀的凸起，这表明 C_3H_8 溶解后的油滴存在局部聚集现象。

通过上述分析我们发现，在深层条件下四种注入气都能够充分地对油滴进行溶解，但是在中浅层条件下注入气对油滴的溶解效果却是存在显著差异。上述现象也能够从分子相互作用的强度上反应出来，如图 3-3 所示，计算了不同注入气体系中油分子与气体之间的的径向分布函数（RDF），并以此来说明注入气与油分子之间的作用强度。

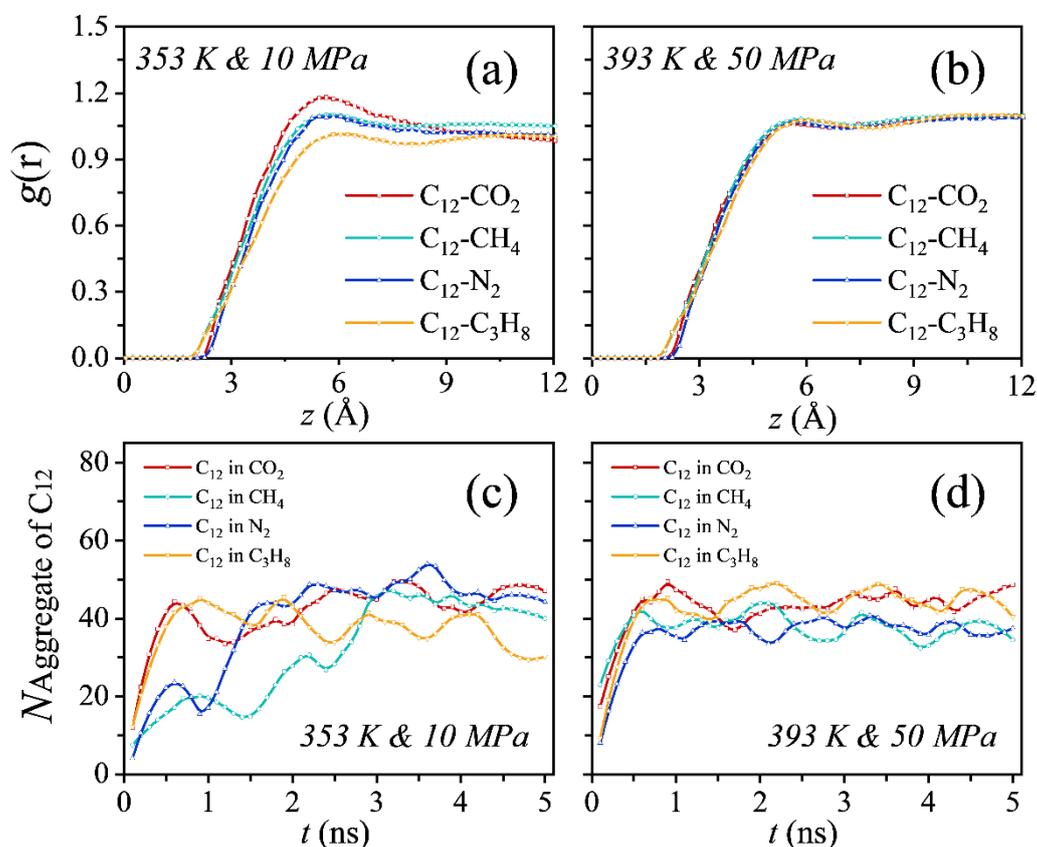


图 3-3 油分子与注入气之间的径向分布函数曲线，(a) 中浅层条件，(b) 深层条件；油分子聚集数随时间变化曲线，(c) 中浅层条件，(d) 深层条件

Fig.3-3 RDFs profiles of oil-injected gas at (a) deep conditions and (b) middle-shallow conditions. Aggregation number of oil molecules vs simulation time t at (c) deep conditions and (d) middle-shallow conditions

径向分布函数可以使用公式(3-3)： $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ 来表示，其中 $\rho(r)$ 代表局部的密度，

ρ_0 代表整体的密度。径向分布函数能够对于中心粒子周围的粒子空间分布进行描述，可以反映粒子密度作为距离中心粒子在距离 r 处的函数时粒子的空间分布变化情况。作为另一个粒子出现的概率密度与平均概率密度的比，径向分布函数可以反映原子之间键合强度随着距离的变化。其中第一个峰表示中心粒子和周围粒子之间发生相互作用的强度。

如图3-3 (b) 所示，在深层条件下四种注入气与油分子之间的径向分布函数曲线的第一个峰值几乎重合，这进一步证实了不同类型的注入气在深层条件下对油滴的溶解效

果相似。而在中浅层条件下， C_3H_8 周围的油分子配位数较小， C_3H_8 不能与油分子进行充分的接触，因此 C_3H_8 溶解后的油滴出现整体分散但是局部集中的现象。为了能够定量表述这一现象，我们进一步计算了不同体系中油分子的聚集数来揭示油滴溶解时的分散特性。

不同类型的注入气体体系中油分子聚集数不同并且存在一定的数据波动，油分子的聚集数越大越分散，或者说是溶解效果更好。如图3-3（d）所示，在深层条件下油分子聚集数波动相对稳定，油分子的溶解和分散过程也更加稳定，因此注入气对油滴的溶解可以更快的到达稳定状态。而在中浅层条件下，各注入气体体系的聚集数波动很大。因为中浅层条件下的体系压力低、体积大，而且各种注入气的物理性质差异也很大，所以不同体系油气之间的相互作用变得不稳定，这是导致四种注入气在中浅层条件下对于油滴溶解效果差的重要原因。

通过上述分析可以发现注入气对油滴的溶解存在三种模式：完全溶解、部分溶解和部分聚集。在深层条件下，四种注入气均能够使得油分子完全溶解；在中浅层条件下，油滴的溶解行为可以分为完全溶解（ CO_2 ），部分溶解（ N_2 和 CH_4 ）和部分聚集（ C_3H_8 ）三种模式。

3.2.2 油滴性质对油滴静态溶解特性的影响

油滴的初始结构：

通过计算油滴的自由体积和表面积，可以对油滴的初始结构特征进行评估。在初始油滴结构中能够观察到有大量未被油分子占据的空腔，这些空腔被定义为自由体积（ V_{free} ），自由体积对分子的转移起到至关重要的作用。自由体积是描述油分子在体相和受限空间的结构和溶胀行为的重要参数，其中自由体积与总体积之比称为自由体积分数（ FFV ），可通过公式(3-4)得到自由体积：

$$FFV = \frac{V_{free}}{V_{free} + V_{occupy}} \quad (3-4)$$

其中 V_{occupy} 是油分子占据的体积大小。

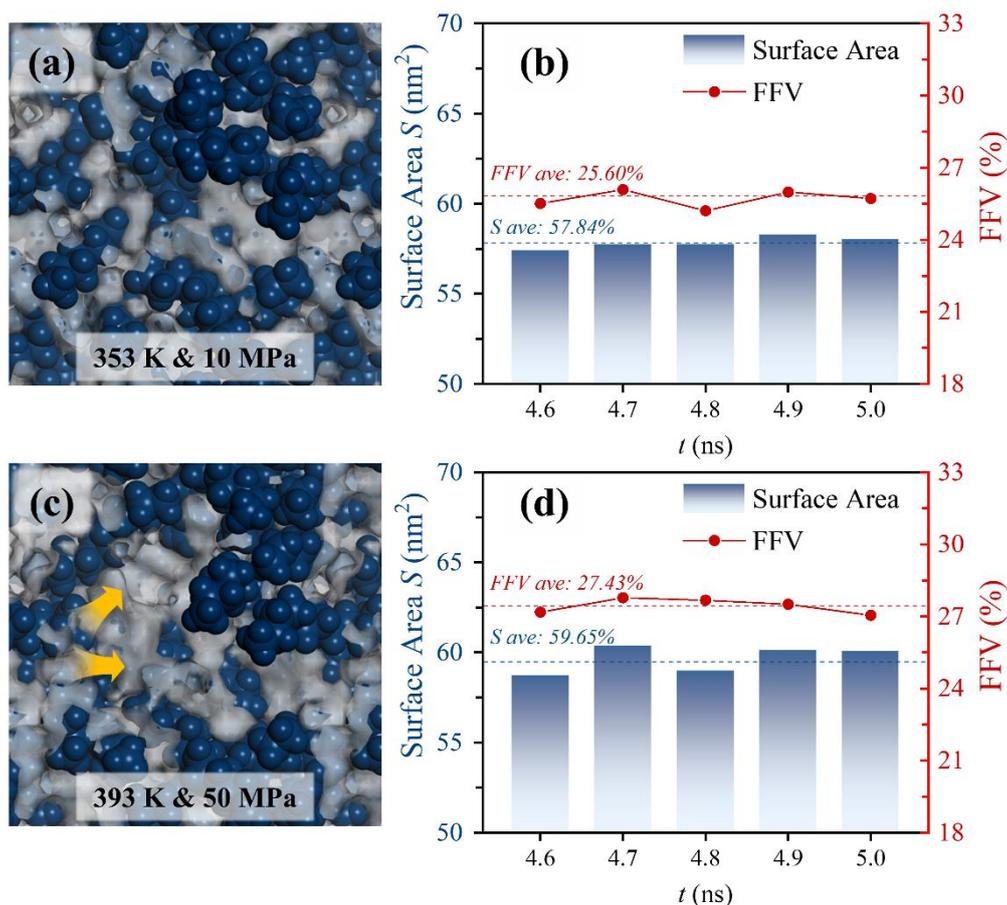


图 3-4 (a) (b) 中浅层条件下纯油的自由体积和表面积, (c) (d) 深层条件下纯油的自由体积和表面积; 银色, 油滴中自由体积; 深蓝色, 油分子占据的体积
 Fig.3-4 Free volume and surface area of pure oil phase under the different circumstances, (a)(b) middle-shallow conditions and (c)(d) deep conditions. Notes: free space in oil phase, silver; spatial volume occupied by oil molecules, deep blue

油滴的自由体积分数越大, 说明油滴结构越松弛。如图 3-4 (b) (d) 所示, 在深层条件下的油滴有着更大的自由体积分数, 说明此状态下的油滴结构更加松散膨胀, 能够为注入气的扩散提供更大的空间, 进而促进注入气在油滴中的扩散及油滴的溶解。除此之外如图 3-4 (a) (c) 所示, 深层条件下的油滴表面积比中浅层的大 1.81%, 更大的表面积能够使油滴表面能够存在更多的气体分子, 为注入气与油滴之间的相互作用提供了更多的机会, 这也是促进油滴在注入气中溶解的重要原因。

油滴的物理性质

首先对油滴与注入气的溶解度进行了研究, 以确定注入气在不同储层环境下的基本物理性质, 进而通过计算气/油的溶解度参数 (δ) 来揭示溶解的潜在机制。由于溶解度参数与内聚能密度 (CED) 之间的关系如公式 (3-5) 所示, 因此首先对 CED 进行阐释: CED 可以用于表征分子的聚集特性, 并且由每单位体积的内聚能表示。它可以从公式 (3-5)、(3-6)和(3-7)得出。

$$CED = \delta^2 \tag{3-5}$$

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} \tag{3-6}$$

$$E_{coh} = -\langle E_{inter} \rangle = \langle E_{intra} \rangle - \langle E_{total} \rangle \tag{3-7}$$

其中 E_{inter} 是系统中所有分子的总能量减去分子内部的总能量($E_{total} - E_{intra}$)。括号 (" \dots ")表示系统的平均值，内聚能 (E_{coh}) 是将所有分子彼此分离到无限距离远所需的平均能量。

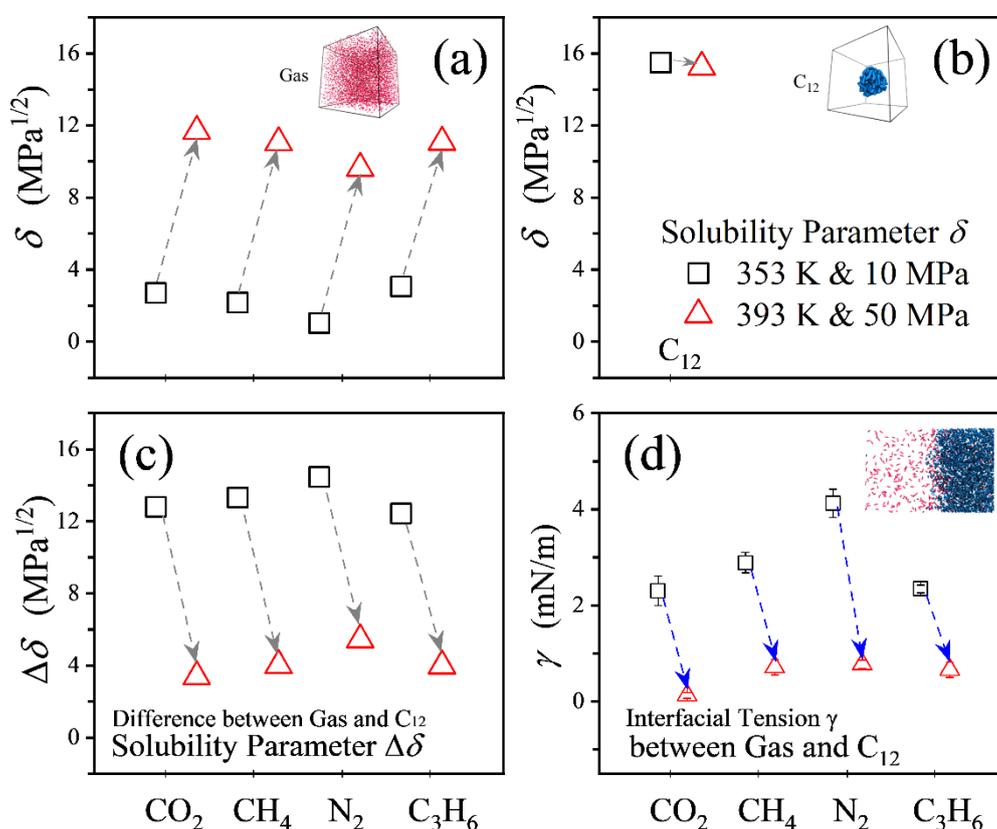


图 3-5 (a) 注入气在两种储层条件下的溶解度，(b) 油分子在两种储层条件下的溶解度，(c) 油/气溶解度参数差异，(d) 注入气与油相之间的界面张力；红色：深层条件；黑色，中浅层条件

Fig.3-5 Solubility parameter (a)(b), solubility parameter difference (c) and interfacial tension between injected gas and oil phase (d). Black point: 353 K、10 MPa; red point: 393 K、50 MPa.

如图3-5 (a) 所示，溶解度参数随着储层条件由中浅层到深层的变化而明显增加，也就是说明所有气体的溶解度都因为储层条件的变化得到了显著的提升。溶解度参数差异的大小能够反应两种物质之间的互溶程度，溶解度参数差异越小说明两者之间的互溶程度越高。如图3-5 (c) 所示，深层条件下的油气互溶程度比中浅层提高了大约66.7%，

这将极大地促进注入气对油滴的溶解。除此之外，如图3-5 (d) 所示，当储层条件由中浅层变化为深层时，由其导致的注入气与油滴的物性变化能够显著降低油气之间的界面张力，从而能够进一步地促进混相的发生，进而加速油滴的溶解过程。

通过上述分析可知，在深层油藏中，油滴初始结构松散，高温高压下气/油界面张力较小，使得四种注入气溶解油滴的结果普遍较好，进一步地也导致了四种注入气对于油滴溶解效果差异较小。在中浅层油藏中，油滴在注入气中的溶解是有限的，具有较高溶解度参数的 CO_2 相较于其他气体而言，能够更好地对油滴进行溶解，而其他三种气体由于其物性的限制导致对于油滴的溶解存在局限性。

3.2.3 “环境响应”现象对于油滴静态溶解特性的影响

通从图 3-6 中可以看出，“环境响应”存在时，即注入气溶解靠近储层介质的油滴时，对于储层表面油滴的溶解与无“环境响应”情况下的溶解有显著差异，深层条件下无“环境响应”时四种气体都能够有效地溶解油滴，但是存在“环境响应”时只有 CO_2 和 C_3H_8 才能较好地完成溶解。其中差异最明显的气体是 CH_4 和 N_2 ，主要表现为大量的油分子仍然附着在储层介质表面，其油分子分布在靠近储层介质的位置并且形成堆积，油分子仍然大量的吸附在储层表面，并且气体分子几乎无法在储层表面吸附，因此这两种气体对于油滴的溶解存在强烈的“环境响应”行为。与这两种气体相反的是，在深层条件下油滴几乎被 CO_2 和 C_3H_8 完全溶解并且离开储层表面，油分子形成了均匀的密度分布，另外通过图 3-6 中的气体的密度分布表明这两种注入气在储层表面能够形成稳定的吸附层，可以有效地阻止已经溶解的油分子再次聚集到储层表面，从而对油分子形成有效剥离，这与 CH_4 和 N_2 气体形成了鲜明的对比。

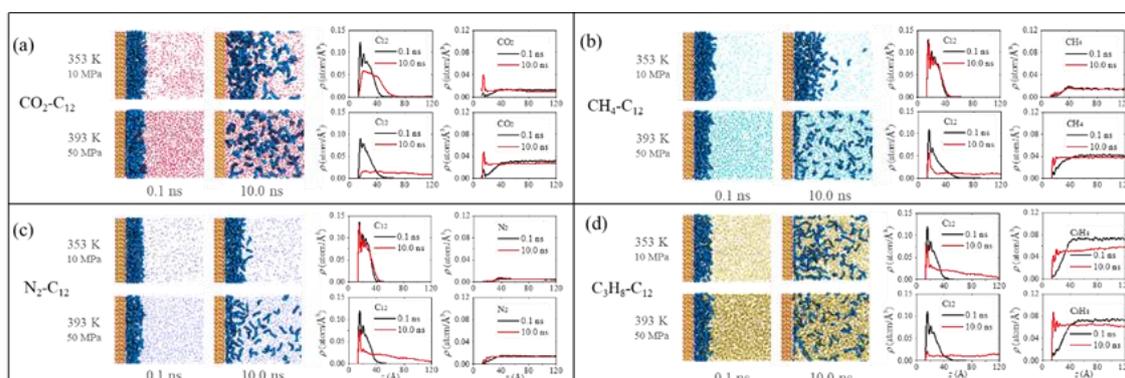


图 3-6 两种储层条件下油滴溶解过程以及油分子和注入气的密度分布，(a) CO_2 ，(b) CH_4 ，(c) N_2 和 (d) C_3H_8

Fig.3-6 Snapshots of solution and detachment results, and density profiles for oil film at 0.1 ns and 10 ns. (a) CO_2 , (b) CH_4 , (c) N_2 and (d) C_3H_8 . Deep conditions and middle-shallow conditions

进一步地通过计算深层条件下油/注入气/储层表面三者之间的相互作用来定量的说明“环境响应”对油滴溶解的影响。通过图 3-7 (a) 中不同注入气与储层表面之间的相互作用随时间变化曲线来看，当储层表面存在时四种注入气与储层表面相互作用强度的顺序为： $\text{CO}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ，其中 CO_2 与储层表面之间的相互作用要远高于其他三种注入气，强烈的气/固相互作用能够有效地实现气体分子对于油分子的溶解，并且能够使得气体分子吸附在储层表面从而防止油分子在储层表面再次聚集。另外不同体系中油分子与储层之间的相互作用存在较大的差异。油分子与储层之间的相互作用越强说明油分子在储层表面的吸附越牢固，在四种注入气体系中油分子与储层表面相互作用的顺序为： $\text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CO}_2$ ，储层表面对 N_2 体系中油分子的吸附是最强的，对 CO_2 体系中油分子的吸附是最弱的，由此可见在“环境响应”下不同注入气体系中油滴溶解难度存在差距。“环境响应”现象使得深层条件下注入气对油滴的溶解存在明显差异。

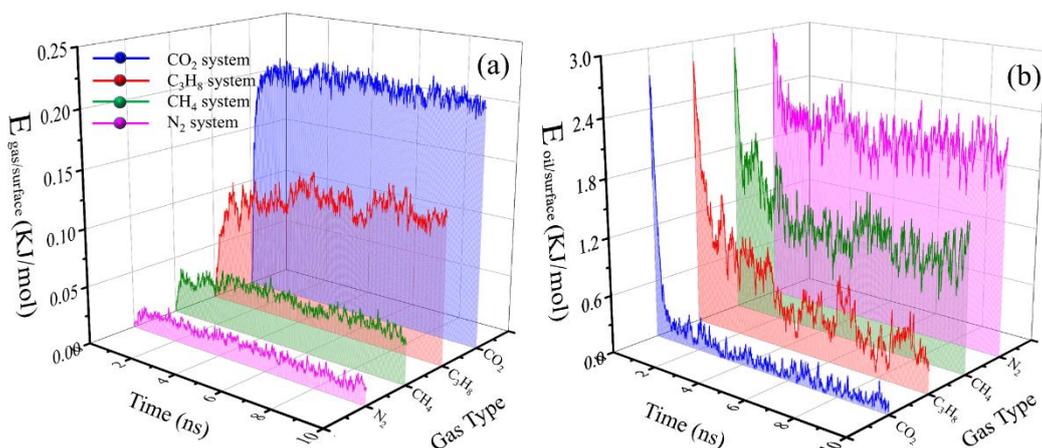


图 3-7 深层条件下 (a) 注入气与储层表面的相互作用和 (b) 油分子与储层表面的相互作用随时间变化图

Fig.3-7 Time variation diagram of (a) interaction between injected gas and reservoir surface and (b) interaction between oil molecules and reservoir surface under deep conditions

“环境响应”还会对油滴的结构造成影响进而导致溶解行为的差异，进一步通过研究油滴在不同的储层条件下的结构来说明“环境响应”的影响。图 3-8 展示了经过 5 ns 模拟之后的油滴结构，在深层条件下“环境响应”会使油滴的自由体积减小，在中浅层条件下“环境响应”也会使得油滴的自由体积分数从 25.6%降低到 24.73%，油滴的结构会变得更加紧密进而阻碍油滴的溶解。在“环境响应”影响下的深层条件与中浅层条件相比，由于温度和压力的升高，原本有序、致密的油滴变得无序、松散。

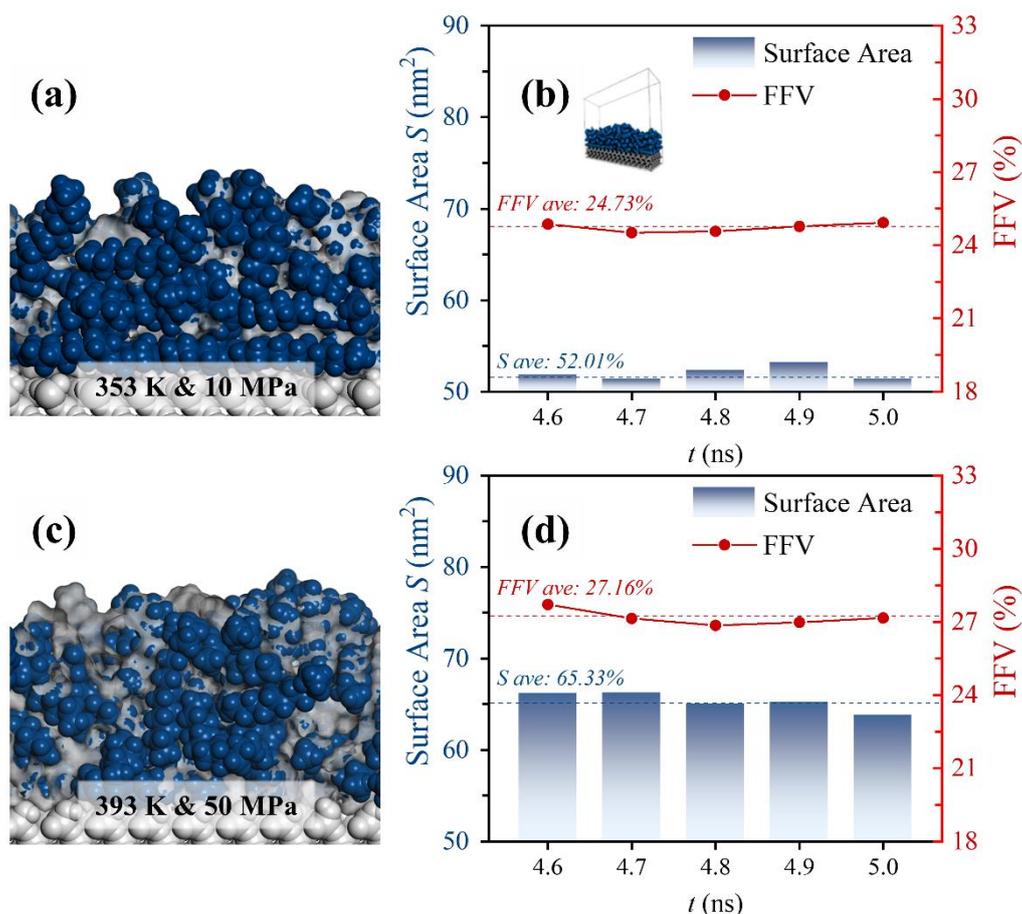


图 3-8 不同储层条件下油滴的自由体积和表面积，(a) (b)，中浅层条件；(c) (d)，深层条件；银色，油滴内部自由空间；深蓝色，油分子占据的体积

Fig.3-8 Free volume and surface area of oil film under the different circumstances, (a)(b) 353 K & 10 MPa and (c)(d) 393 K & 50 MPa. Notes: free space in oil phase, silver; spatial volume occupied by oil molecules, deep blue

在深部储层中碳酸盐岩和碎屑岩是主要的储层岩石类型^[110]，我们先选用碳酸盐岩作为储层岩石对油滴溶解行为进行研究，如图 3-9 所示，发现在碳酸盐储层中也存在阻碍注入气溶解油滴的“环境响应”行为。在长时间溶解过后我们发现，CO₂ 和 C₃H₈ 能够较好的溶解油滴，使油分子远离储层并分散开；而 CH₄ 和 N₂ 与在碎屑岩储层中的溶解效果类似，只能对于上层的油分子进行溶解，但是对靠近储层介质的油分子却无能为力，无法实现对于油滴的充分溶解。

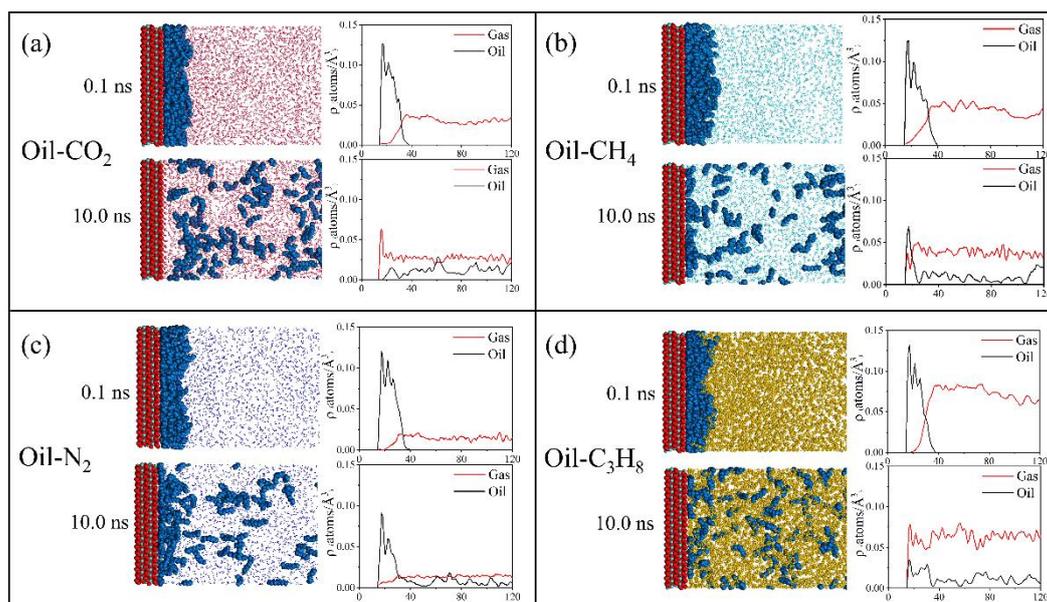


图 3-9 碳酸盐岩储层下注入气对于油滴的溶解过程及油分子和气体的密度分布
Fig.3-9 Snapshots of solution and detachment results, and density profiles for oil film at 0.1 ns and 10 ns

通过上述讨论我们得知“环境响应”的本质是通过储层介质与油分子之间的相互作用以及改变油滴的结构来阻碍注入气对于油滴的溶解，而 CO₂ 作为注入气时能够通过与其储层介质的强相互作用以及优异的扩散能力有效地克服“环境响应”带来的影响，保证油滴的充分溶解。

3.2.4 “环境响应”下气/油选择性溶解的机理研究

注入气的选择性：

在“环境响应”下油滴的溶解过程中，当注入气靠近油分子时，气体分子与油分子作用强度的顺序没有变，仍然与无“环境响应”下油滴溶解过程保持一致。但是注入气与油分子之间的径向分布函数的差异范围却明显变大。上述结果进一步表明由于储层表面的存在，使得注入气对于油分子的溶解产生差异，即注入气对油滴的溶解过程由于“环境响应”的存在而产生了选择性，上述选择性在深层条件下同样是存在的。

为了确定不同注入气对储层表面油滴中油分子的影响，油分子的迁移弛豫时间通过速度自相关函数（VACF）进行表征，如公式(3-8)所示：

$$C(t) = \frac{\langle v(t_0) \cdot v(t) \rangle}{\langle v(t_0) \cdot v(t_0) \rangle} \quad (3-8)$$

其中每个粒子对于速度自相关函数的贡献是指的其初始时刻的速度矢量 $v(t_0)$ 乘以当前时刻的速度 $v(t)$ 。如图3-10（c）（d）所示，速度自相关函数从1开始衰减，当数值衰

减到 e^{-1} 时，分子间发生第一次碰撞。当粒子运动的初始方向翻转时，函数值达到负值，然后收敛到0。x轴上曲线的第一个截距表示迁移反转的弛豫时间，最后曲线在x轴附近呈现振荡形状，说明油分子之间频繁发生碰撞。由图3-10 (c) (d) 我们发现油分子在 CO_2 和 C_3H_8 体系中具有更长的平均碰撞时间，油分子迁移更强，因此注入气对油滴的溶解能力在很大程度上取决于分子之间的动能交换效率，更大的动能交换效率能够为储层表面吸附油滴中油分子的剥离提供更多的机会，促进油滴的剥离。

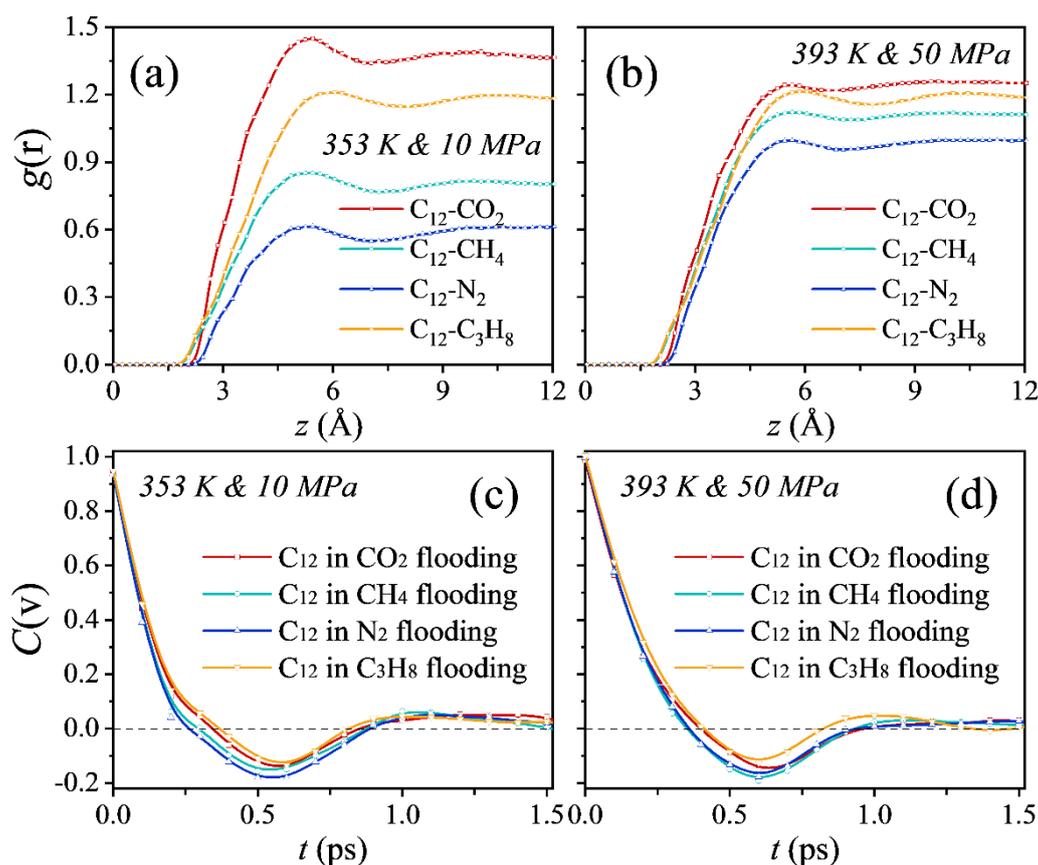


图 3-10 油分子与注入气之间的径向分布函数 (a) (b) 和油分子在储层表面的速度自相关函数 (c) (d)，中浅层条件，(a) (c)；深层条件，(b) (d)

Fig.3-10 RDFs profiles of oil-injected gas at (a) middle-shallow conditions and (b) deep conditions. Effect of reservoir condition on the computed VACFs for oil molecules near the surface, (c) middle-shallow conditions and (d) deep conditions

除此之外，作为相互作用过程的主要组成部分，非键相互作用通常决定了注入气对储层介质表面油分子的溶解效果。因此我们通过相互作用能的关系对上述结果进行比较分析。

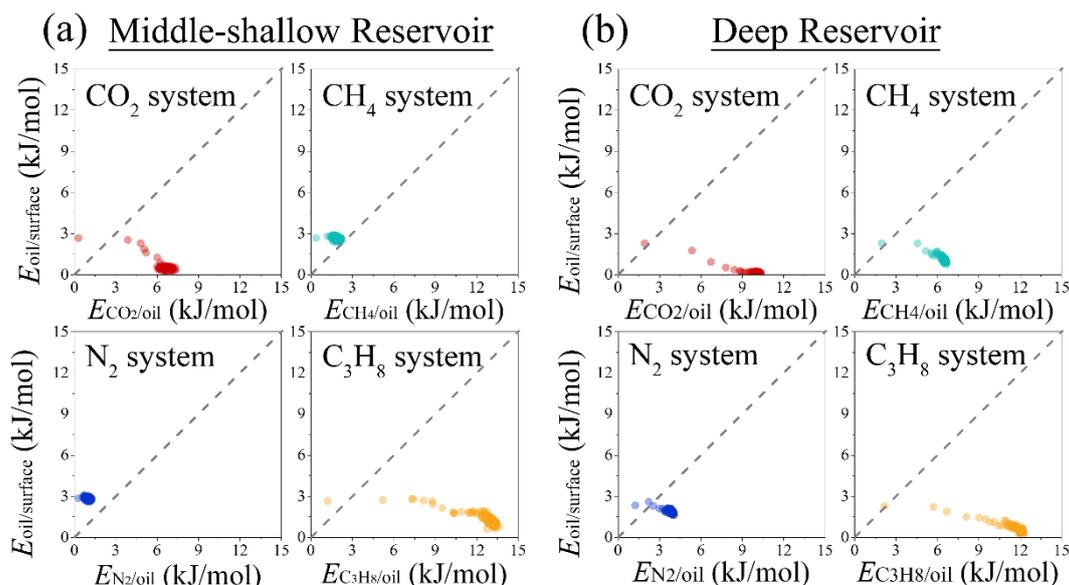


图 3-11 油分子/储层介质间相互作用能与油分子/气体分子间相互作用能的能量散点图；(a) 中浅层条件, (b) 深层条件

Fig.3-11 Scatter plot showing (a) $E_{oil/surface}$ in middle-shallow conditions and (b) $E_{oil/surface}$ in deep conditions versus $E_{gas/oil}$

为了说明溶解过程中的平衡关系，我们通过油分子与固体表面相互作用和油分子与气体分子之间相互作用的散点图^[111]来说明，相互作用能的计算公式(3-9)和(3-10)如下：

$$E_{CO_2/oil} = \frac{(E_{CO_2} + E_{oil} - E_{CO_2+oil})}{N_{oil}} \quad (3-9)$$

$$E_{CO_2/surface} = E_{CO_2} + E_{oil} - E_{CO_2+oil} \quad (3-10)$$

其中 $E_{CO_2/oil}$ 是CO₂和油分子之间的平均相互作用能， E_{CO_2+oil} 是两相的总势能， E_{CO_2} 和 E_{oil} 分别代表CO₂和油分子的势能， N_{oil} 是油分子的数量。对应的散点图如图3-11所示。

注入气对于储层介质表面油滴的溶解过程可以看作是气体分子与油分子在储层表面竞争吸附的过程，即当气体在竞争中占据主导地位时，气体能够吸附在储层表面而油分子脱离储层表面进入气体被溶解。如图3-11所示，图中散点倾向于哪一侧说明哪种相互作用更占优势，其中横坐标和纵坐标分别代表各驱替体系中的气/油间相互作用和储层/油间的相互作用。据此我们可以根据上述结果得到两个结论：一是结合图3-6中的现象，我们可以发现气体分子与油分子之间的相互作用十分关键。当气体在竞争中占据主导地位时，能够实现油滴的脱离、溶解。在CH₄和N₂体系中，中浅层条件的气体分子显然在与油分子的竞争吸附中处于弱势，所以没有实现对油滴的脱离和溶解。二是尽管在图3-11 (b) 中能量散点图跨越了平衡线，但是CH₄和N₂对于油滴的脱离和溶解效果仍然不如其他两种气体，通过前面图3-7 (a) 深层条件下气体与储层表面之间的相互作用能

来分析注入气与储层之间的作用，我们可以清楚的发现即使在深层条件下， CH_4 和 N_2 在储层表面的吸附也很弱，所以无法对于油分子进行有效的脱离。另外 C_3H_8 也会因为高温环境而出现解吸附，造成已剥离油分子的再次吸附。通过前面的分析可以发现，各组分之间的能量平衡关系决定了油滴脱离和溶解的结果，保持相互作用能较高的稳定性是提高采收率的关键因素。

在不同注入气体体系的对比中可以发现，气体能够显著溶解上层油分子，但是由于“环境响应”的存在难以脱离靠近储层的油滴。气体分子的扩散和输送能力与温度和压力的变化直接相关， N_2 和 CH_4 分子由于其较轻的分子质量而具有更强的扩散能力，但在相同压力下，由于分子数和密度较小， N_2/CH_4 与油相的相互作用会减弱。同时，它们与矿物表面的微弱相互作用能不足以抑制其自身强大的扩散能力，使得注入的气体在与矿物表面的油分子竞争吸附过程中处于不利地位。这导致油滴上部溶解，但油滴的第一吸附层似乎没有受到明显损坏（图3-6）。这种强烈依赖环境变化的特点给原油开发带来了很大的不确定性。

通过前面的讨论发现，在深层油藏中 CO_2 和 C_3H_8 中的油滴几乎完全脱离和溶解， CH_4 和 N_2 系统中油滴部分溶解，这取决于油滴的初始结构和气体的选择性。更重要的是在深层条件下，储层表面难以吸附扩散性强的气体（如 N_2 和 CH_4 ），导致油滴脱离效率低下，而在中浅层油藏中，低密度的 N_2 和 CH_4 难以充分溶解油滴。因此在原油剥离过程中，可以明显观察到 $\text{CO}_2 \approx \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 \approx \text{N}_2$ 的强弱关系。

油组分的选择性：

经过前面的分析我们发现“环境响应”的差异在很大程度上取决于油滴的初始结构和注入气对储层表面的吸附能力。除了前面提到的气体类型和储层条件外，原油的性质也同样重要。对于以轻质油为主要成分的深层油藏^[82]，分子量小于癸烷的成分占比也很大，其中选择 C_6 和 C_8 进行对比分析，论证“环境响应”对于油组分选择性的影响。

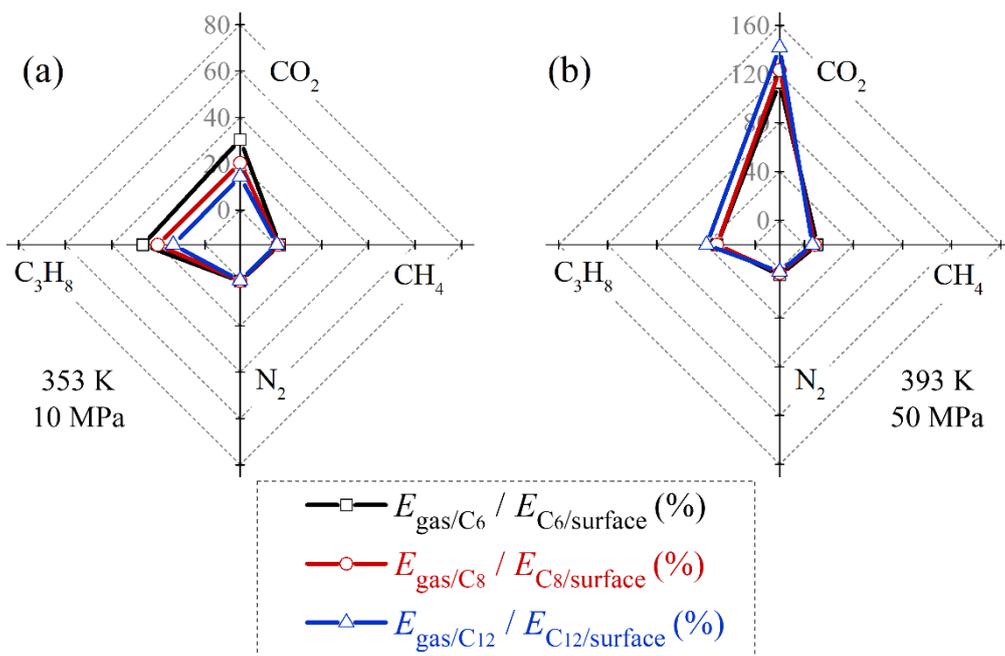


图 3-12 油相与矿物表面/注入气的相互作用能占总相互作用能的比例，(a) 深层条件，(b) 中浅层条件

Fig.3-12 The proportion of the interaction energy between oil phase and mineral surface/injected gas accounts for the overall interaction energy. (a) deep conditions and (b) medium-shallow conditions

在构建含有不同成分的油滴的过程中，油分子的数量是不同的，以此来保证油滴的质量一致。通过比较 $E_{\text{gas}/\text{oil}}$ 和 $E_{\text{oil}/\text{surface}}$ 之间的多重关系，分析了油组分对气体的选择性。该值越大，说明油分子对气体的选择性越显著。如图 3-12 所示，首先 CO_2 在三种不同的油组分系统中起主要作用。尽管比 CO_2 弱，但 C_3H_8 的波动范围比 CO_2 小得多，这表明相互作用具有极好的稳定性。其次，可以明显看出，中浅层储层中 C_6 与注入气的相互作用更为显著，而深部储层中 C_{12} 与注入气之间的相互作用更为强烈。 C_6 能够先于其他组分达到溶解状态，而 C_6 与气体充分相互作用对环境要求相对较低，这使得能量要求更高。然而当温度和压力增加时，长链分子与注入气体之间就获得了充分相互作用的条件。由于 C_{12} 的单分子质量大，与 C_6 相比，它与气体的相互作用更强烈。此外在深层储层中， C_{12} 和气体充分作用的能力比其他组分的增强更显著。通过上述分析我们可知，在中浅层油藏中，原油中轻质组分越多，采油过程对注气类型变化越敏感；在深层油藏中，油分子质量的提高会使上述敏感性更明显。

3.3 本章小结

本章构建了深层和中浅层典型温压条件下的注入气溶解油滴模型并且采用全原子

分子动力学模拟的研究方法研究了注气类型、油滴性质、“环境响应”对油滴溶解的影响机制，此外还探究了注入气与油滴之间的选择性溶解机理。

在油滴溶解过程中，首先注入气类型在深层条件下对油滴溶解的影响有限，四种注入气基本都能有效地实现油滴的溶解；而在中浅层油藏中，不同注入气下油滴存在完全溶解（ CO_2 ）、部分溶解（ CH_4 和 N_2 ）和部分聚集（ C_3H_8 ）三种溶解模式。其次，油滴的初始结构对溶解也有着重要的影响，深层条件下油滴松散的结构更加有利于油滴的溶解，另外当储层条件由中浅层变为深层时，注入气与油滴溶解度差异减小，气/油互溶度提高66.7%，可轻松实现气/油互溶。

在“环境响应”的影响下，油滴溶解过程中由于远离储层部分油滴结构松散，所有注入的气体通常能更好地溶解油滴的上部区域。然而由于“环境响应”的存在，低密度和低分子质量使得 N_2/CH_4 气体吸附和油分子的能量转换效率低下，从而导致油分子的剥离不充分。相反， CO_2 和 C_3H_8 在深层和中浅层条件下对于油滴表现出优异的脱离和溶解能力。可以观察到溶解能力的顺序依次为： $\text{CO}_2 \approx \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 \approx \text{N}_2$ 。另外研究发现注入气与油相之间的溶解存在选择性，在中浅层条件下轻质组分较多时，油滴溶解对气体类型的变化更为敏感，与之相反的是在深层条件下较重组分的油滴对于气体类型变化更敏感。

第四章 深部储层条件下油相动态驱替行为研究

在上一章节中，我们基于典型的深层和中浅层温压条件，讨论了各种注入气溶解油滴的微观机理和规律。当油藏中储层的孔径到达纳米级别的时候，尺寸效应的影响会使得孔道内的液相性质发生改变^[112-114]。例如流体的运输特性发生变化，孔道内两相之间界面处异常的分子相互作用行为等。因此注入气在微纳孔道中对油分子的驱替行为及其微观作用机制会变得更加复杂。所以在本章中我们通过分子动力学模拟的方法，构建注入气动态驱替体系，研究了典型深层和中浅层温压条件下油相的启动和运输过程。首先研究了注入气及储层条件对油相驱替模式的影响，随后将整个驱替过程分为启动、运移和自扩散三个阶段，分别对影响各个过程的因素进行研究，揭示了深层油藏的动态驱替机理。

4.1 模型及模拟方法

4.1.1 模型构建

首先是孔道模型的构建，在方解石孔道构建过程中，从Material Studio软件数据库中导入方解石孔道的原始晶体结构，沿(1 0 4)面切割得到目标晶体结构，然后沿着这些晶格结构扩展目标晶体结构以获得方解石立方体。在切割中间原子得到尺寸为50.30 nm×2.70 nm×5.23 nm的方解石纳米孔道。碎屑岩孔道的构建是首先从Material Studio软件数据库中导入 α -石英，然后沿(1 0 0)晶面来切割 α -石英，再对表面进行羟基化处理，最终得到纳米孔道尺寸为49.85 nm×2.70 nm×5.10 nm。其次是油滴模型的构建，将300个烷烃分子放置到孔道内，然后进行1 ns的平衡模拟来获得稳定的孔道内油滴构型。最后是注入气模型构建，对于注入气压强的控制是通过调整气体分子数来实现，具体细节可见前文中3.1.3节，其中各种气体的分子数为CO₂:5098、N₂:3413、CH₄:2997、C₃H₈:3299（深层条件）；CO₂:1699、N₂:1048、CH₄:1133、C₃H₈:2331（中浅层条件）。

4.1.2 模拟参数设置

模拟中采用全原子分子动力学模拟的方法，模拟步长为1 fs并且每1000步输出一组结果并保存轨迹，截断半径是10 Å。长程静电相互作用的计算是通过PPPM求和法完成的^[108]。采用NVT系综（分子数、体积和温度保持恒定）进行5 ns的全原子分子动力学模拟。以中浅层条件下的驱替行为为参照，对深层条件下油相的驱替机理进行研究。

4.2 结果与讨论

4.2.1 注气类型及储层条件对油相驱替模式的影响

注入气类型：

了解气驱提高原油采收率过程中注气类型对油相驱替的影响对于揭示提高采收率的微观机理至关重要。如图 4-1 所示，通过模拟结果发现，不同注入气体体系在驱替过程中存在整体运移和气体指进两种油相驱替方式。部分气体（ CH_4 和 N_2 ）在推动油相前进的过程中在孔道中间聚集并且形成优势气体通道，进而形成气体指进行为使得气体从油相中间穿过导致油相运移缓慢。其他气体（ CO_2 和 C_3H_8 ）可以在驱替前期与油分子形成一个相对稳定的混相带，使得注入气能够实现整体运移，有利于维持油分子的高效输送。由此可见，油相的运移模式在很大程度上受到注入气类型的影响。

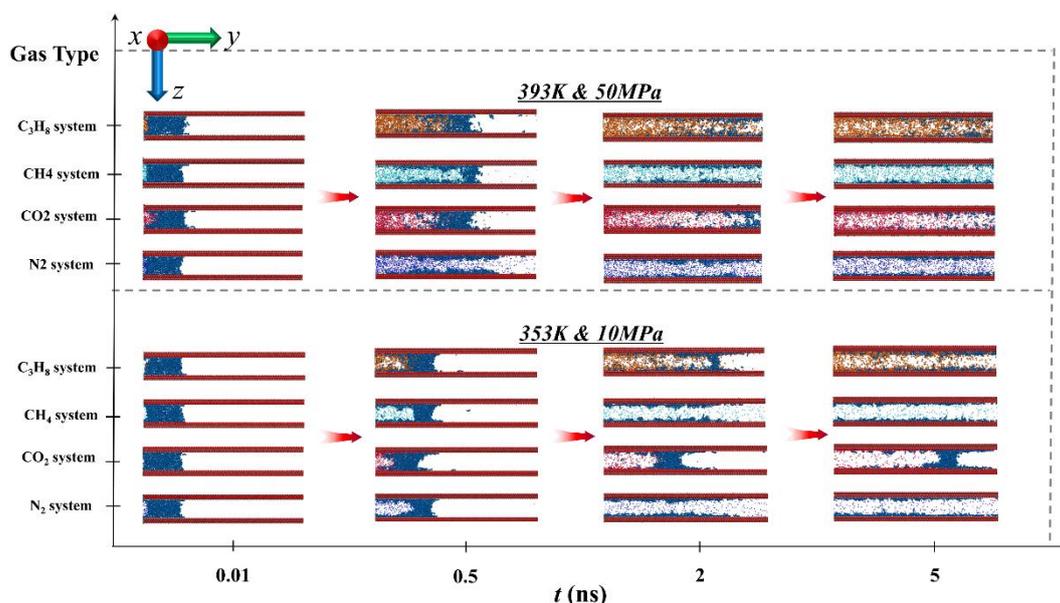


图 4-1 模拟结果图， C_3H_8 分子，棕色； CO_2 分子，色； CH_4 分子，青色； N_2 分子，蓝色；油分子，深蓝色；方解石孔道，红色

Fig.4-1 snapshots of flooding results. C_3H_8 molecules, brown; CO_2 molecules, pink; CH_4 molecules, cyan; N_2 molecules, blue; oil molecules, deep blue; nanoslits, red

为了更好地理解不同注入气对油相驱替模式的影响，使用油相的质心（COM）位移曲线来表征驱替结果，油相的质心位移越大说明驱替效果更好。如图 4-2 (a) 所示，深层条件下驱油效率为 $\text{CO}_2 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ，四种注入气体体系中油分子的置换主要发生的前 2.0 ns 内，其中 CO_2 驱油体系中油相的质心位移呈现小幅下降趋势，这是因为随着时间的推移， CO_2 气体对油相的驱动作用减弱，难以抑制油分子的自扩散使油分子继续保持前进。在中浅层储层条件下的结果是 $\text{CO}_2 \approx \text{C}_3\text{H}_8 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$ ，其中 CH_4 和 N_2 两种体系中

对油相的驱替过程发生在前 2.0 ns 内。油相的质心位移在 2.0 ns 后保持稳定，而 C₃H₈ 和 CO₂ 的驱替行为始终贯穿整个模拟过程。

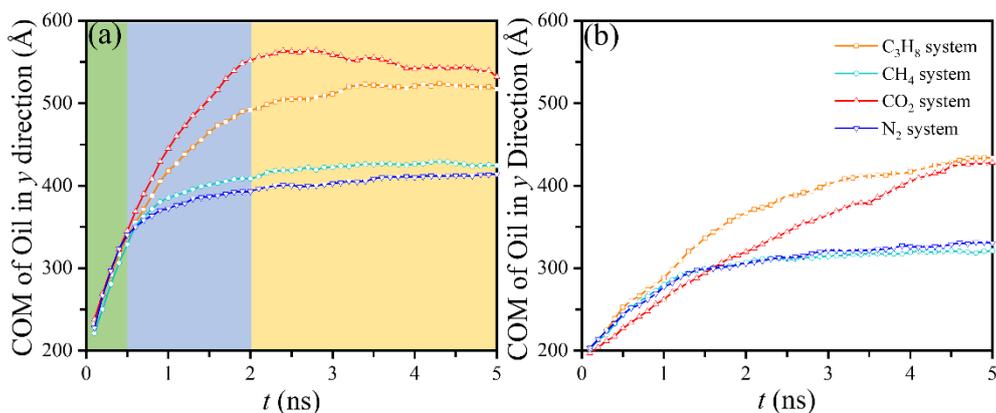


图 4-2 (a) 深层和 (b) 中浅层条件下油分子在 y 方向的 COM 曲线。启动过程，绿色；迁移过程，蓝色；自扩散过程，黄色

Fig.4-2 COM curve of oil molecule in y direction at (a) deep conditions and (b) middle-shallow conditions. The start-up process, green; the migration process, blue; the self-diffusion process, yellow

储层温压条件：

储层的温压条件对油相的驱替也会产生重要的影响，从图 4-1 可以看出，在油分子运动过程中，相同时间下油分子的运移效率是存在差异的，单靠油分子的 COM 不能完全表征油分子的运移行为。为了清楚地解释油分子的运动，在这里提出了用油分子数的变化来反应驱替特点的公式(4-1)：

$$e = \frac{N_{r1}}{(N_{r1} + N_{r2})} \quad (4-1)$$

其中 e 是初始区域中的油百分比， r_1 表示初始时刻油分子占据的区域，初始时刻孔道中没有油分子的区域定义为 r_2 ， N 表示油相中的原子数。则 N_{r1} 表示区域 r_1 中油相中的原子数。

根据上述方法，初始区域中油分子百分比随时间变化的结果如图 4-3 所示。在深层条件下，四种注入气体中 e 的变化主要发生在前 0.5 ns，并且在 2.0 ns 后几乎保持稳定，整个驱替过程倾向于整体运移。相比之下，中浅层条件下这四种注入气中 e 的变化是在 0~2 ns 的范围内逐步完成的，使得驱替模式更倾向于气体指进，并且发现在模拟结束后的油分子驱替效率也与深层条件存在显著差异。这说明深层条件下油分子的驱替速度更快且时间集中在前 0.5 ns，在中浅层条件下四种注入气对油分子的动用相对较慢，而且各体系中油分子的驱替效率低于深层条件下相同注入气的驱替效率。

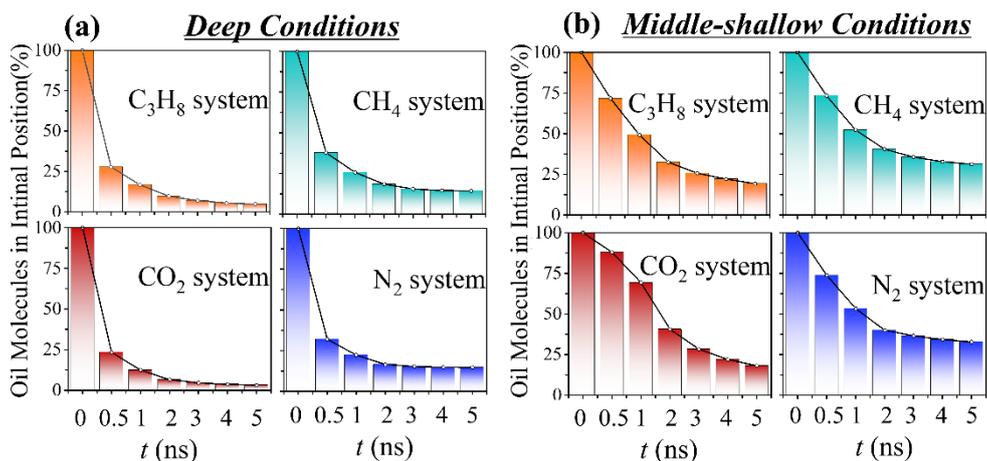


图 4-3 (a) 深层条件和 (b) 中浅层条件初始位置剩余油分子百分比

Fig.4-3 Percentage of remaining oil molecules in the initial position at (a) deep conditions and (b) middle-shallow conditions

储层岩石类型:

在深部储层中的储层岩石类型主要有两种:碳酸盐岩和碎屑岩^[110]。已有的研究表明储层的岩石类型对油相的驱替也存在一定程度的影响^[74, 115],在油相的驱替过程中储层的岩石类型也是不可忽略的重要影响因素。因此进一步地考察了碎屑岩作为储层岩石时对深层条件下油相驱替的影响。如图 4-4 所示,与碳酸盐岩类似,在碎屑岩孔道中也存在整体运移和气体指进两种驱替模式,其中 CO_2 和 C_3H_8 倾向于油相的整体运移, CH_4 和 N_2 趋向于气体指进。两种孔道对驱替的影响差别在于碎屑岩孔道使 CO_2 和 C_3H_8 在前期能够保持油相的整体运移但是在驱替后期容易形成气体指进,也就是说深层条件下,储层岩石类型的变化对同种气体驱替前期的驱替模式影响较小。

通过上述研究发现,注入气类型和储层条件都会对油分子的驱替行为产生重要的影响。为了更好地阐释各种影响因素对油相动态驱替的影响,选取碳酸盐岩储层进行进一步的研究,如图 4-2 (a) 所示将驱替过程根据模拟时间分为三个阶段:启动过程(0~0.5 ns)、运移过程(0.5~2.0 ns)和自扩散过程(2.0~5.0 ns)。进一步的研究主要集中在油相的启动过程和运移过程。

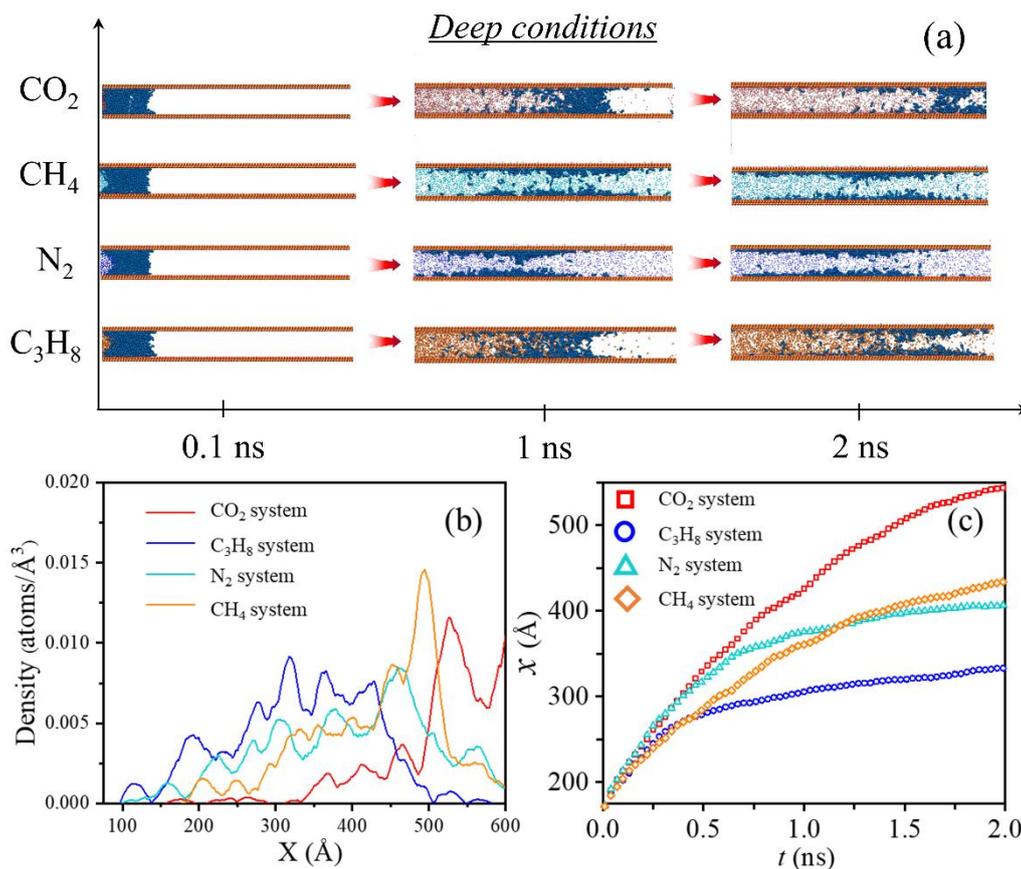


图 4-4 (a) 深层条件下碎屑岩储层中的注入气对于油相的驱替过程及驱替过后油分子, (b) 密度分布和 (c) 质心位置变化

Fig.4-4 The displacement process of the injected gas in the sandstone reservoir to the oil phase under the deep conditions, and the oil molecule density distribution and the change of the centroid position after the displacement

4.2.2 油相动态驱替中的启动过程行为研究

启动效果:

油相的启动是油相后续运移的先决条件。如图 4-3 所示, 在深层条件下 CH₄ 和 N₂ 驱替体系中的 e 小于 C₃H₈ 和 CO₂ 驱替体系。此外, 深部油藏条件下的启动效果远优于中浅层油藏条件下的启动效果。即使是在深部油藏条件下启动效率最低的 CH₄, 也略高于在中浅层油藏条件下表现最好的 C₃H₈。针对这一差异, 本文从系统能量和油相结构两个方面进行了研究。

首先, 针对深部条件下驱替的启动效率高于中浅部条件下的启动效率的现象, 探讨了相互作用能对于这一结果的影响。 ΔE 表示两种储层条件之间的相互作用能之差, 即 ΔE 为气体与储层孔道在深层和中浅层条件下两者之间能量的差值。如图 4-5 所示, 通过比较两种不同储层条件下气体和储层孔道之间相互作用能的变化, 可以发现 $\Delta E > 0$, 这意味着在高温高压环境下, 气体与岩石孔道之间的相互作用能远高于中浅层储层条件

下的相互作用能。在 C_3H_8 、 CH_4 和 N_2 驱油系统中，两种储层条件下相互作用能的变化非常接近。然而， CO_2 与岩石孔道之间的相互作用能会因为储层条件的改变有较大的变化，这意味着 CO_2 与储层孔道之间的相互作用在深层储层条件下会加强。这四个体系中相互作用能的变化表明，在高温高压环境下，气体与岩石孔道之间的相互作用比中浅层条件下更为强烈。由于气体与岩石孔道之间的相互作用增强，在深层条件下气体可以更有效地吸附到储层孔道上。因此可以得出在深层条件下，气体与储层孔道之间的相互作用会增强，而增加的相互作用能有利于气体在储层孔道上的吸附，并从孔道表面上剥离更多的油分子，同时能够有效防止孔道中已剥离油分子再次吸附到孔道表面，从而使深层条件下油藏的启动效率要高于中浅层油藏。

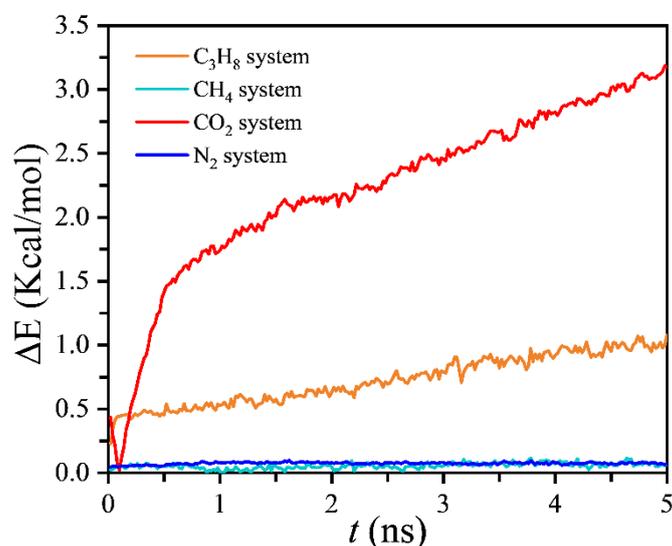


图 4-5 在两种储层条件下气体和岩石孔道之间相互作用的变化差值

Fig.4-5 The changes in the interaction between gas and nanoslits under two reservoir conditions

其次，从油气结构角度分析了两种情况的差异，通过计算自由体积来评价原油结构特征。如图4-6所示，深层条件下的FFV大于中浅层条件，FFV值越大说明油相越疏松，松散的结构将为分子扩散提供更大的通道。深层条件下能够进入油相的气体分子数量比中浅层条件下更多，这有利于油相的启动。

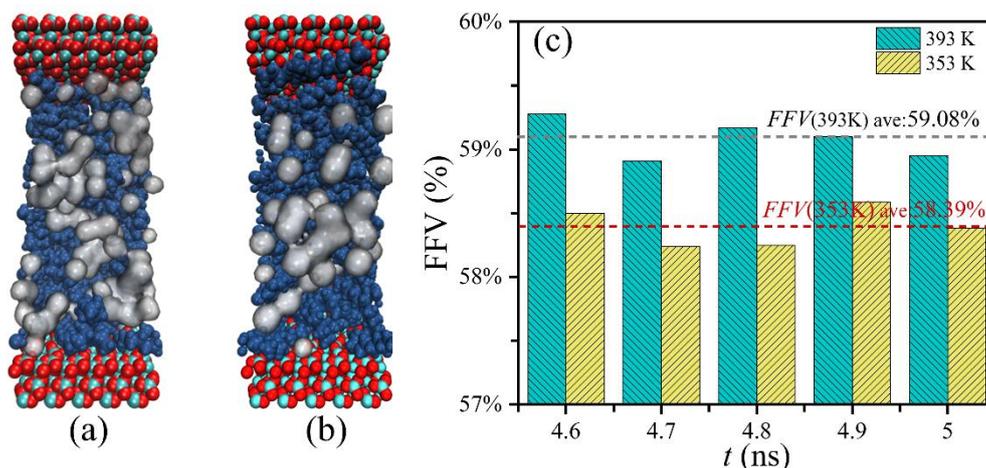


图 4-6 (a) 深层条件和 (b) 中浅层条件下油相自由体积, (c) 不同条件下 FFV 的平均值。注: 油相自由空间, 银色; 油分子占据的空间体积, 深蓝色

Fig.4-6 Free volume of oil at (a) deep conditions and (b) middle-shallow conditions. The average of FFV under different conditions (c). Notes: free space in oil phase, silver; spatial volume occupied by oil molecules, deep blue

启动速度:

如图4-3所示, 在两种储层条件下, 气驱是提高采收率的有效方法, 但是不同注入气在启动速度上存在显著差异。例如在深层条件下, CO_2 体系的启动速度在前 1.0 ns 内最快, 但是其在中浅层条件下的启动速度是最慢的。

基于此进行了深入的研究来探究两种储层条件下启动速度的差异。首先我们分析了 0.5 ns 时油分子沿 y 方向的密度分布。如图 4-7 所示, 在深层条件下 N_2 和 CH_4 体系中形成了明显的气体指进现象, 而 CO_2 和 C_3H_8 体系中却没有发现明显的气体通道。在 CO_2 和 C_3H_8 体系中, 气/油界面处的气相和油相混合更加均匀, 这意味着形成了较为稳定的驱替前缘, 而这种稳定的驱替前缘使得 CO_2 和 C_3H_8 气体能够以比其他气体更好地维持油相的整体运移。

此外溶解度参数的变化也是启动效率变化的主要原因。根据上一章中图3-5的研究发现不同的储层条件下, 气/油间的溶解度参数差值是不同的。在中浅层条件下气/油溶解度参数的差值大小为 $\text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2 > \text{C}_3\text{H}_8$, 深层条件下差值为 $\text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CO}_2$ 。由此可知 N_2 和 CH_4 与油分子的溶解度参数差异很大, 较大的溶解度差异导致这两种气体无法在气/油界面处混溶, 无法形成稳定的混相区, 进而导致气体指进现象过早的出现阻碍了油相的启动。在深部条件下, CO_2 气体和油分子的溶解度参数之间的差异在四种气体中最小, CO_2 分子和油相在气/油界面处迅速溶解, 形成稳定的混相区域来促进油相的启动。通过上述分析可以发现, 气/油间的溶解度差异对油相的启动速度有着本质的影响, 更小

的溶解度差异会使得气/油界面处的混相区域更加稳定，进而能够提高油相的启动速度。

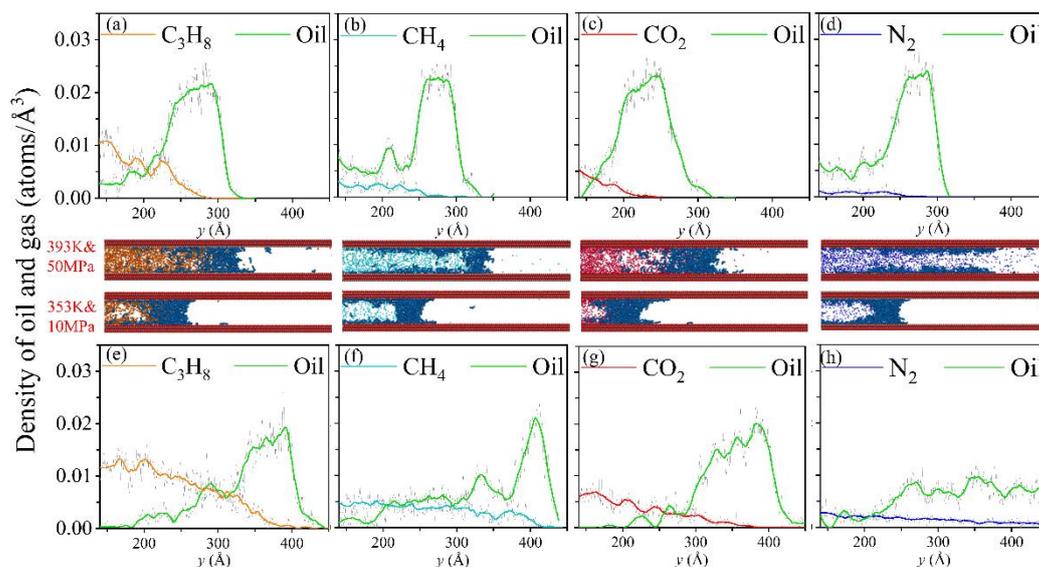


图 4-7 在深层和中浅层条件下各驱替体系中沿 y 方向的油气密度分布

Fig.4-7 Oil and gas density distribution along y-direction at deep conditions and middle-shallow conditions

通过上述研究可以得出深层条件下的启动效果优于中浅部条件下的启动效果，这是因为深层条件下 FFV 较大、油相结构疏松，有利于气体分子的扩散。另外注入气与油相之间溶解度参数差异的大小对于油相的启动速度有重要影响，较小的溶解度参数差异会使得气/油界面更加稳定进而能够提高油相的启动速度。

4.2.3 油相动态驱替中的运移过程行为研究

运移结果：

根据前面的分析可以得知油相运移过程主要发生在前 2.0 ns。图 4-1 中的模拟结果表明在深层条件下， CH_4 、 N_2 和 C_3H_8 驱替体系中形成了气体指进，在 CO_2 驱替体系中气体可以维持油相的整体运移。另外值得注意的是 C_3H_8 驱替体系同样可以在中浅层条件下维持油相的整体运移。

为了清楚地探究这一行为，我们首先研究了油分子在 0.5 ns 和 2.0 ns 下的密度分布。如图 4-8 所示，深层条件下的油分子在 2.0 ns 时分布更分散，油分子沿 y 方向的分布更宽。 CO_2 和 C_3H_8 驱替体系中的油分子质心移动更远，这与图 4-2 中质心分布所反映的现象一致。虽然深层条件下油分子在 0.5 ns 时的分布相对接近，但是从图 4-1 的模拟结果来看在 CH_4 和 N_2 驱替体系中已经形成了气体指进。在中浅层条件下结合图 4-1 和图 4-8 发现，0.5 ns 时四个驱替体系中油分子分布相对集中，没有形成气体指进；在 2.0 ns 时，除 CO_2 驱替体系外，其他体系中的油分子分布更分散，且形成了气体指进。y 方向上的

密度分布能够有效地反应出气体对于油分子的推动效果，却不能有效地反映气体指进行为。

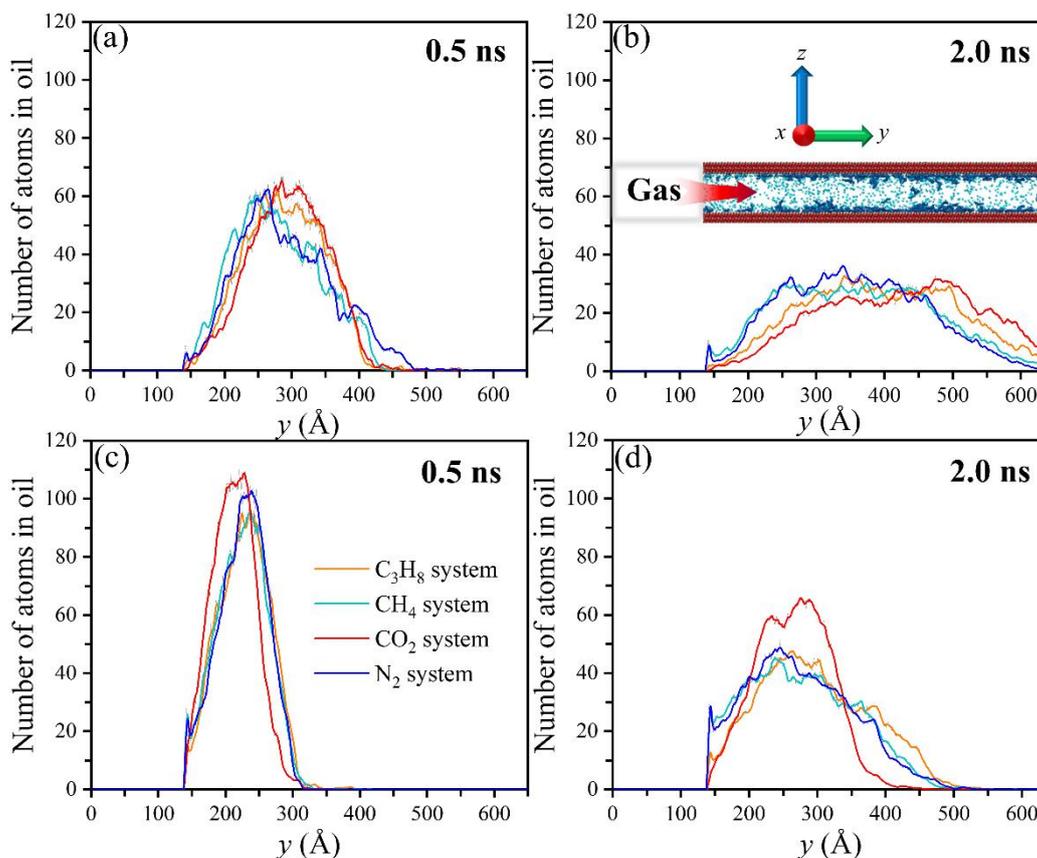


图 4-8 在深层条件 (a) (b) 和中浅层条件 (c) (d) 下 y 方向上的油密度分布
Fig.4-8 Density profiles of oil in y-direction at deep conditions (a) (b) and middle-shallow conditions (c) (d)

对此我们进一步分析了 z 方向（垂直于通道的方向）上的油分子分布来更好地说明气体指进等驱替行为。从图 4-9 中发现深层条件下的 CH₄ 和 N₂ 驱替体系中，在 0.5 ns 时孔道内侧附近的油分子密度分布形成两个峰值，这说明油分子在孔道处堆积严重，结合图 4-8 和图 4-9 中 y 方向上的油分子分布，可以说明在 CH₄ 和 N₂ 驱替体系中形成了气体指进。综合图 4-1 和图 4-9 可以发现，在发生气体指进行为的体系中，气体突破越严重，那么靠近孔道中心油分子越少同时会有更多的油分子吸附在孔道表面。

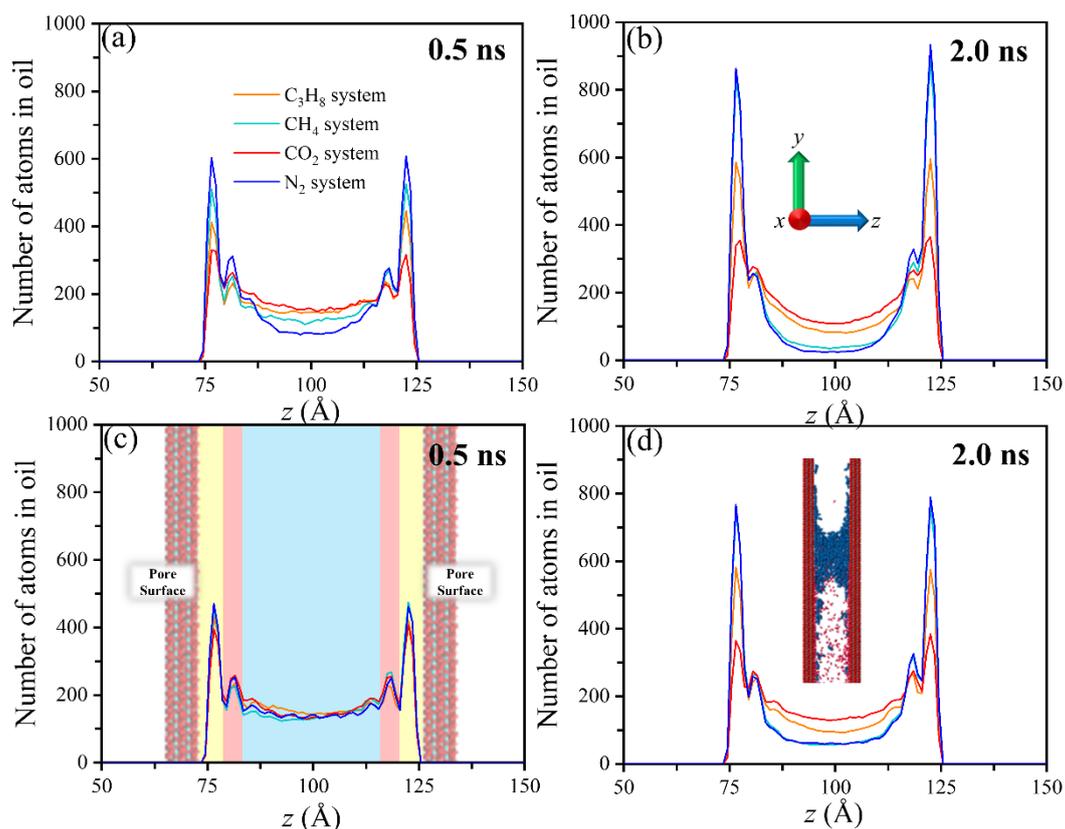


图 4-9 在深层条件 (a) (b) 和中浅层条件 (c) (d) 下, z 方向上的油分子密度分布。第一吸附层 (FAR), 黄色; 第二吸附层 (SAR), 粉红色; 中间未吸附区域 (BR) 为蓝色
 Fig.4-9 Density profiles of oil in z direction at deep conditions (a) (b) and middle-shallow conditions (c) (d). The First Adsorption Region (FAR), yellow; The Second Adsorption Region (SAR), pink; The Bulk Region (BR), blue

运移特征:

进一步为了探究油分子的迁移特征, 我们根据油分子沿 z 方向的分布来将孔道内划分为三个区域, 如图 4-9 (c) 所示。第一吸附区 (FAR) 定义为距纳米硅表面 0.51 nm 范围内的区域, 距表面 0.51 nm 至 0.89 nm 范围内的区域定义为第二吸附区 (SAR), 孔道内侧 0.89 nm 外的区域定义为体区 (BR)。然后对 FAR、SAR 和 BR 中的油分子的百分比进行统计。如图 4-10 所示, 在两种储层条件下 SAR 中的油分子数量变化不大, 与其他两个区域的变化相比几乎可以忽略不计。在深层条件下, CH₄ 和 N₂ 驱替体系的 FAR 中的油分子随时间的推移持续增加, 这表明有大量分子持续地吸附到孔道上无法被气体驱替; 而 CO₂ 和 C₃H₈ 驱替体系的 FAR 中的油分子数量在 2.0 ns 之前基本保持平稳, 在这之后开始下降, 这表明油分子没有吸附在孔道上而是被气体驱替前进, 其中下降的趋势说明油分子被气体驱替到孔道外。在 CO₂ 驱替体系中, 三个区域的油分子数量保持不变, 这表明 CO₂ 分子能够维持油分子的整体运移。在中浅层油藏条件下, 三个区域油分子变化与深部油藏基本一致, 但没有下降趋势。通过上述分析可知, 保持 FAR 的

稳定性对石油运移至关重要，气体指进的程度与 FAR 中的油分子数正相关，气体指进程度越严重那么 FAR 中的油分子数会越多。因此保持各吸附区油分子的稳定性有利于气体对于油相的驱替，进而能够提高原油采收率。

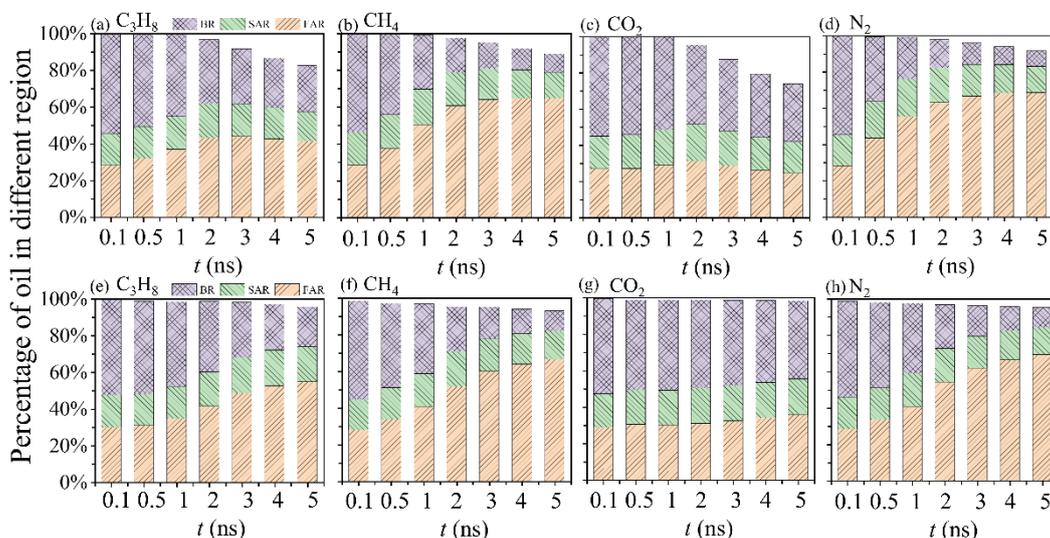


图 4-10 在深层 (a) (b) (c) (d) 和中浅层 (e) (f) (g) (h) 条件下，每个吸附区域中的油分子百分比

Fig.4-10 Percentage of oil molecules in each adsorption region at deep conditions (a) (b) (c) (d) and middle-shallow conditions (e) (f) (g) (h)

通过以上研究可以发现，如果是气体分子吸附在孔道上，那么可以保持油相的整体运移不会形成气体指进；如果是油分子聚集在孔道上，那么油相无法保持整体运移，而且气体分子将从孔道中间位置快速通过形成气体指进。因此在驱替过程中保持每个吸附区油分子的稳定性是必要的。

为了研究表面气/油在驱替过程中的平衡关系，绘制了气/油与孔道相互作用能的散点图。通过表达式 (4-2) 计算相互作用能，以对角线为平衡位置，散点偏向哪一侧表明它在竞争吸附中占据优势地位，也就是会优先吸附。如图 4-11 所示，两种条件下 N₂ 和 CH₄ 驱替体系中的能量散点图偏向左上侧，这说明油分子在竞争过程中占据优势地位。因此油分子比这两种气体更容易吸附在表面上，气体分子可以通过孔道中间推进，使得 BR 中的油分子被向前推。前进的油分子和气体分子继续在孔道表面竞争，其中占据优势地位的油分子吸附在表面，这样不断地推进竞争最终形成了气体指进行为。在这种情况下，各吸附区不能稳定存在，油分子不能被有效驱替。另外深层条件下 N₂ 和 CH₄ 驱替体系的能量散点图对油分子一侧的倾向性较弱，说明油分子的竞争优势在深层条件下比中浅层弱。不同的是在 CO₂ 驱替体系中，两种条件下的能量散点图都偏向于气体侧，这表明 CO₂ 在与油分子竞争的过程中可以获得优势地位，CO₂ 分子能更好地吸附在孔道

上并从孔道上剥离油分子，可以保持 FAR 和 BR 的稳定性使从而得油相保持整体运移。在 C_3H_8 驱替体系中，深层条件下图中的散点比中浅层条件更偏向于 C_3H_8 一侧， C_3H_8 在深层条件下与油分子的竞争中占有优势地位，所以 C_3H_8 在深层条件下的驱替效果更好。油分子在运移过程中有两种运移方式，即整体运移和气体指进，如果吸附区都能保持稳定，油分子将以整体运移的方式推进，否则以气体指进的方式推进。

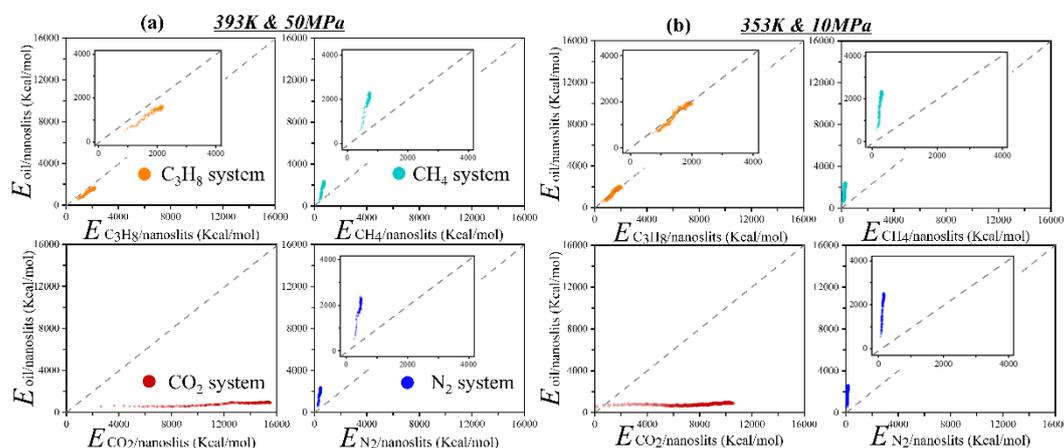


图 4-11 (a) 深层条件下 $E_{oil/nanoslits}$ 和 (b) 中浅层条件下的 $E_{oil/nanoslits}$ 与 $E_{gas/nanoslits}$ 的能量散点分布图，虚线表示平衡位置

Fig.4-11 Scatter plot showing (a) $E_{oil/nanoslits}$ in deep reservoir and (b) $E_{oil/nanoslits}$ in middle-shallow reservoir versus $E_{gas/nanoslits}$. The dash line represents a balance match

通过上述研究可以发现，注入气类型对油相运移行为有着本质的影响。这种影响主要是指气体和油分子在孔道上的竞争吸附行为。因此在深层油藏注气开发过程中，保持 FAR 和 BR 的稳定是油气运移的关键。如果能够保持吸附区的稳定，油分子可以有效地迁移；反之如果吸附区不稳定，气体会形成气窜阻碍油分子运移。

4.3 本章小结

在本章中我们对典型深层和中浅层温压条件下的注气驱替油相模型使用全原子分子动力学模拟的研究方法进行研究，研究了注气类型和储层条件对油相驱替模式的影响，进一步地将整个驱替过程拆分为启动、运移和自扩散过程，并且对各种因素影响启动和运移过程的微观机理进行探究。

首先通过研究发现注入气对油相的驱替存在两种模式：整体运移和气体指进。当 CO_2 和 C_3H_8 作为注入气时，驱替模式倾向于第一种，而 CH_4 和 N_2 作为注入气时会使得驱替倾向于第二种；相比较而言深层条件下倾向于整体运移模式，而中浅层条件下倾向于气体指进模式；在碎屑岩孔道中 CH_4 和 N_2 体系的驱替模式与碳酸盐岩孔道一致，但

是碎屑岩孔道中的 CO_2 和 C_3H_8 体系只能在驱替前期能保持整体运移模式。随后对启动过程的研究发现深层条件下的油相启动效果是明显优于中浅层的。相较于中浅层条件，深层条件下的油相结构更加松散，这将有利于气体的扩散和与油分子的碰撞，而且深层的气体与孔道的相互作用更强，能够有效的推动油相的前进。另外我们通过对油相的启动速度的研究发现气/油间的溶解度差异是影响启动速度的重要因素。最后我们对油相运移过程的特征进行研究。发现在运移过程中油相各个吸附层对油相的运移有着重要影响，保持吸附层的稳定能够很好地维持油相的整体运移。

结 论

本文对于深层原油气驱过程中的微观作用机理进行了详细的研究，构建了深层原油的静态溶解和动态驱替模型，采用全原子分子动力学模拟的方法研究了典型深层温压条件下 CO_2 、 N_2 、 CH_4 和 C_3H_8 对原油的静态溶解和动态驱替过程，并且结合典型中浅层温压条件的溶解和驱替行为进行对比，揭示了深层原油的气驱微观作用机制，本论文的主要结论如下：

(1) 通过研究四种注入气在典型深层和中浅层条件下对于油滴的溶解行为发现，在油滴的溶解过程中存在三种溶解模式：完全溶解、部分溶解和部分聚集。如果溶解过程不受到“环境响应”的影响，那么在深层条件下所有气体对油滴的溶解都是完全溶解模式；而在中浅层条件下只有 CO_2 能够完全溶解油滴， N_2 和 CH_4 对油滴的溶解能力较弱，只能部分溶解油滴，相较于其他三种气体而言分子更大的 C_3H_8 对油滴的溶解属于部分聚集模式，溶解后的油分子整体分散但局部聚集。当溶解过程受到“环境响应”的影响时，会严重地阻碍油滴的溶解。在深层条件下各气体对于油滴的溶解从原来的全部完全溶解变成了 $\text{CO}_2 \approx \text{C}_3\text{H}_8 > \text{CH}_4 \approx \text{N}_2$ 的溶解效果，中浅层的效果顺序也是如此。这说明“环境响应”使得各注入气在深层优异的溶解效果出现差异，并且严重的阻碍了油滴的溶解过程。因此注气提高深层原油采收率的过程中选用合适的气体（如 CO_2 ）来克服“环境响应”是十分必要的。

(2) 构建了深层油藏的动态驱替模型，通过研究发现深层油藏在驱替过程中存在整体推进和气体指进两种驱替模式。注入气类型、储层温压条件和岩石类型等因素都会对于油相的驱替模式产生影响，其中 CO_2 和 C_3H_8 使得驱替模式倾向于整体运移， CH_4 和 N_2 使得驱替模式倾向于气体指进；深层条件下的驱替模式倾向于整体运移，中浅层条件下倾向于气体指进；储层岩石类型的变化对于驱替前期的驱替模式影响较小。上述的影响因素对于驱替模式的影响是通过影响油相吸附层的稳定性来实现的，气体在驱替过程中如果能够在与油分子在孔道表面竞争吸附中占据优势，会使得表面处的油分子进入孔道并且形成稳定的驱替界面，进而能够使得油相倾向于整体运移，有利于提高原油采收率。

(3) 进一步地对于驱替过程的研究发现深层条件下由于油滴物性更加有利于维持气/油界面的稳定性，能够使得油相趋向于整体运移。首先是深层条件下的气体与孔壁更强的相互作用会使得油分子的从孔道表面剥离进入孔道内，能够形成稳定的驱替界面；

其次深层条件下油相具有更大的自由体积，能够为气体与油相的作用提供更多的机会；最后深层条件下的气/油间溶解度参数差异更小，使得两者在界面处能够更好地互溶，形成稳定的驱替界面。这会使得油相的驱替更加容易，能够有着更好地启动效果和更快的启动速度。

基于上述的模拟结果我们可以做出推断，在深层条件下气驱可以有效的溶解、驱替油滴进而有利于提高原油采收率，其中选择合适的注入气（如 CO_2 ）对于提高采收率是至关重要的。本文对典型深层条件下的气驱溶解、驱替原油微观作用机理进行详细的分析，研究结果可以为气驱提高深层原油采收率提供理论支撑。

参考文献

- [1] 金之钧, 王冠平, 刘光祥, 等. 中国陆相页岩油研究进展与关键科学问题[J]. 石油学报, 2021, 42(07): 821-835.
- [2] Saleh T. A. Nanotechnology in oil and gas industries[M]. Cham, Switzerland: Springer, 2018.
- [3] Saleh T. A. Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2020, 25: e00080.
- [4] Wang H., Ma F., Tong X., et al. Assessment of global unconventional oil and gas resources[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 925-940.
- [5] Sheng J. J. Critical review of field EOR projects in shale and tight reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 159: 654-665.
- [6] Zhang Y., Gao M., You Q., et al. Smart mobility control agent for enhanced oil recovery during CO₂ flooding in ultra-low permeability reservoirs[J]. Fuel, 2019, 241: 442-450.
- [7] 翟光明, 王世洪, 何文渊. 近十年全球油气勘探热点趋向与启示[J]. 石油学报, 2012, 33(S1): 14-19.
- [8] 滕吉文, 杨辉. 第二深度空间(5000~10000m)油、气形成与聚集的深层物理与动力学响应[J]. 地球物理学报, 2013, 56(12): 4164-4188.
- [9] 王宇, 苏劲, 王凯, 等. 全球深层油气分布特征及聚集规律[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(03): 526-534.
- [10] 徐春春, 邹伟宏, 杨跃明, 等. 中国陆上深层油气资源勘探开发现状及展望[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(08): 1139-1153.
- [11] 朱光有, 张水昌. 中国深层油气成藏条件与勘探潜力[J]. 石油学报, 2009, 30(06): 793-802.
- [12] Sun L., Zou C., Zhu R., et al. Formation, distribution and potential of deep hydrocarbon resources in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(6): 687-695.
- [13] 赵文智, 胡素云, 刘伟, 等. 再论中国陆上深层海相碳酸盐岩油气地质特征与勘探前景[J]. 天然气工业, 2014, 34(04): 1-9.
- [14] 贾承造, 庞雄奇. 深层油气地质理论研究进展与主要发展方向[J]. 石油学报, 2015,

- 36(12): 1457-1469.
- [15] 姚根顺, 伍贤柱, 孙赞东, 等. 中国陆上深层油气勘探开发关键技术现状及展望[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(08): 1154-1164.
- [16] 庞雄奇. 中国西部叠合盆地深部油气勘探面临的重大挑战及其研究方法与其意义[J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(05): 517-534+541.
- [17] 庞雄奇, 汪文洋, 汪英勋, 等. 含油气盆地深层与中浅层油气成藏条件和特征差异性比较[J]. 石油学报, 2015, 36(10): 1167-1187.
- [18] 白国平, 曹斌风. 全球深层油气藏及其分布规律[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(01): 19-25.
- [19] 张光亚, 马锋, 梁英波, 等. 全球深层油气勘探领域及理论技术进展[J]. 石油学报, 2015, 36(09): 1156-1166.
- [20] 罗晓容, 张立宽, 付晓飞, 等. 深层油气成藏动力学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(05): 876-889+806.
- [21] 李慧莉, 马安来, 蔡勋育, 等. 塔里木盆地顺北地区奥陶系超深层原油裂解动力学及地质意义[J]. 石油实验地质, 2021, 43(05): 818-825.
- [22] 何治亮, 李双建, 刘全有, 等. 盆地深部地质作用与深层资源——科学问题与攻关方向[J]. 石油实验地质, 2020, 42(05): 767-779.
- [23] 马永生, 黎茂稳, 蔡勋育, 等. 中国海相深层油气富集机理与勘探开发:研究现状、关键技术瓶颈与基础科学问题[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(04): 655-672+683.
- [24] Zhu D., Meng Q., Jin Z., et al. Formation mechanism of deep Cambrian dolomite reservoirs in the Tarim basin, northwestern China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 59: 232-244.
- [25] 庞雄奇, 林会喜, 郑定业, 等. 中国深层和超深层碳酸盐岩油气藏形成分布的基本特征与动力机制及发展方向[J]. 地质力学学报, 2020, 26(05): 673-695.
- [26] Liu Z., Cheng Y., Wang Y., et al. Experimental investigation of CO₂ injection into coal seam reservoir at in-situ stress conditions for enhanced coalbed methane recovery[J]. Fuel, 2019, 236: 709-716.
- [27] Zhang K., Jia N., Zeng F., et al. A review of experimental methods for determining the Oil-Gas minimum miscibility pressures[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 183: 106366.

- [28] Li X., Wang P., Wang S., et al. Dynamics and miscible behaviors of hydrocarbon gas and crude oil in nanoslits: Effects of light gas type and crude oil components[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127012.
- [29] 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.
- [30] Zhang K., Jia N., Liu L. CO₂ storage in fractured nanopores underground: Phase behaviour study[J]. *Applied Energy*, 2019, 238: 911-928.
- [31] Wang L., Yu W. Mechanistic simulation study of gas Puff and Huff process for Bakken tight oil fractured reservoir[J]. *Fuel*, 2019, 239: 1179-1193.
- [32] Zhu G., Zhang S., Su J., et al. Alteration and multi-stage accumulation of oil and gas in the Ordovician of the Tabei Uplift, Tarim Basin, NW China: Implications for genetic origin of the diverse hydrocarbons[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 46: 234-250.
- [33] 赵文智, 王兆云, 何海清, 等. 中国海相碳酸盐岩烃源岩成气机理[J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 2005(07): 638-648.
- [34] 刘文汇, 王杰, 腾格尔, 等. 中国南方海相层系天然气烃源新认识及其示踪体系[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(06): 819-825.
- [35] 刘文汇, 王杰, 腾格尔, 等. 中国海相层系多元生烃及其示踪技术[J]. *石油学报*, 2012, 33(S1): 115-125.
- [36] Tissot B., du Petrole E. N. S., Welte D. *Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration*[M]. Springer-verlag, 1978.
- [37] 卢双舫, 薛海涛, 王民, 等. 页岩油评价中的若干关键问题及研究趋势[J]. *石油学报*, 2016, 37(10): 1309-1322.
- [38] 李永平, 王永辉, 程兴生, 等. 高温深层非均质性碳酸盐岩水平井分段改造技术[J]. *石油钻采工艺*, 2014, 36(01): 107-111.
- [39] 倪新锋, 黄理力, 陈永权, 等. 塔中地区深层寒武系盐下白云岩储层特征及主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(03): 489-498.
- [40] Burrows L. C., Haeri F., Cvetic P., et al. A Literature Review of CO₂, Natural Gas, and Water-Based Fluids for Enhanced Oil Recovery in Unconventional Reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5331-5380.

- [41] Li L., Zhang Y., Sheng J. J. Effect of the Injection Pressure on Enhancing Oil Recovery in Shale Cores during the CO₂ Huff-n-Puff Process When It Is above and below the Minimum Miscibility Pressure[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3856-3867.
- [42] Tovar F. D., Barrufet M. A., Schechter D. S. Gas Injection for EOR in Organic Rich Shale. Part I: Operational Philosophy[C]. *SPE Improved Oil Recovery Conference*, 2018: D031S007R005.
- [43] Wei B., Zhang X., Liu J., et al. Adsorptive behaviors of supercritical CO₂ in tight porous media and triggered chemical reactions with rock minerals during CO₂-EOR and -sequestration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122577.
- [44] Mahmoodpour S., Amooie M. A., Rostami B., et al. Effect of gas impurity on the convective dissolution of CO₂ in porous media[J]. *Energy*, 2020, 199: 117397.
- [45] Jin L., Sorensen J. A., Hawthorne S. B., et al. Improving Oil Recovery by Use of Carbon Dioxide in the Bakken Unconventional System: A Laboratory Investigation[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2016, 20(03): 602-612.
- [46] Wang S., Jiang L., Cheng Z., et al. Experimental study on the CO₂-decane displacement front behavior in high permeability sand evaluated by magnetic resonance imaging[J]. *Energy*, 2021, 217: 119433.
- [47] Guo C., Wang X., Wang H., et al. Effect of pore structure on displacement efficiency and oil-cluster morphology by using micro computed tomography (μ CT) technique[J]. *Fuel*, 2018, 230: 430-439.
- [48] Li L., Sheng J. J., Sheng J. Optimization of Huff-n-Puff Gas Injection to Enhance Oil Recovery in Shale Reservoirs[C]. *SPE Low Perm Symposium*, 2016: SPE-180219-MS.
- [49] Meng X., Yu Y., Sheng J. J., et al. An Experimental Study on Huff-n-Puff Gas Injection to Enhance Condensate Recovery in Shale Gas Reservoirs[C]. *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference*, 2015: URTEC-2153322-MS.
- [50] Jin L., Hawthorne S., Sorensen J., et al. A Systematic Investigation of Gas-Based Improved Oil Recovery Technologies for the Bakken Tight Oil Formation[C]. *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference*, 2016: URTEC-2433692-MS.
- [51] Gamadi T. D., Sheng J. J., Soliman M. Y. An Experimental Study of Cyclic Gas Injection to Improve Shale Oil Recovery[C]. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*,

- 2013: D031S041R009.
- [52] Yu Y., Sheng J. J. An Experimental Investigation of the Effect of Pressure Depletion Rate on Oil Recovery from Shale Cores by Cyclic N₂ Injection[C]. SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, 2015: URTEC-2144010-MS.
- [53] Yu Y., Li L., Sheng J. J. Further Discuss the Roles of Soaking Time and Pressure Depletion Rate in Gas Huff-n-Puff Process in Fractured Liquid-Rich Shale Reservoirs[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2016: D021S035R005.
- [54] Yu Y., Sheng J. J. Experimental Evaluation of Shale Oil Recovery from Eagle Ford Core Samples by Nitrogen Gas Flooding[C]. SPE Improved Oil Recovery Conference, 2016: SPE-179547-MS.
- [55] Li L., Sheng J. J., Xu J. Gas Selection for Huff-n-Puff EOR in Shale Oil Reservoirs Based upon Experimental and Numerical Study[C]. SPE Unconventional Resources Conference, 2017: D011S001R007.
- [56] Alharthy N., Teklu T., Kazemi H., et al. Enhanced Oil Recovery in Liquid-Rich Shale Reservoirs: Laboratory to Field[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2017, 21(01): 137-159.
- [57] Jin L., Hawthorne S., Sorensen J., et al. Utilization of Produced Gas for Improved Oil Recovery and Reduced Emissions from the Bakken Formation[C]. SPE Health, Safety, Security, Environment, & Social Responsibility Conference - North America, 2017: D021S006R001.
- [58] Li L., Sheng J. J. Upscale methodology for gas huff-n-puff process in shale oil reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 153: 36-46.
- [59] Chen T., Yang Z., Luo Y., et al. Evaluation of Displacement Effects of Different Injection Media in Tight Oil Sandstone by Online Nuclear Magnetic Resonance[J]. Energies, 2018, 11(10): 2836.
- [60] Zhou X., Wang Y., Zhang L., et al. Evaluation of enhanced oil recovery potential using gas/water flooding in a tight oil reservoir[J]. Fuel, 2020, 272: 117706.
- [61] Wan X., Wang X., Wan T., et al. Bio-inspired ferromagnetic graphene oxide/magnetic ionic liquid membrane for highly efficient CO₂ separation[J]. Applied Materials Today, 2021, 24: 101164.

- [62] Wang M., Zhao Y., Zhang L., et al. Unexpected Role of Achiral Glycine in Determining the Suprastructural Handedness of Peptide Nanofibrils[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10328-10341.
- [63] Chang Y., Xiao S., Ma R., et al. Displacement dynamics of trapped oil in rough channels driven by nanofluids[J]. *Fuel*, 2022, 314: 122760.
- [64] Fang T., Zhang Y., Liu J., et al. 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.
- [65] Li X., Wang S., Feng Q., et al. The miscible behaviors of C₁₀H₂₂(C₇H₁₇N)/C₃H₈ system: Insights from molecular dynamics simulations[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118445.
- [66] Li X., Wang P., Yan Z., et al. The miscible behaviors of C₃H₈/C₈H₁₈(C₇H₁₇N) system in nanoslits: Effects of pore size and rock surface wettability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133988.
- [67] Wang P., Li X., Tao Z., et al. The miscible behaviors and mechanism of CO₂/CH₄/C₃H₈/N₂ and crude oil in nanoslits: A molecular dynamics simulation study[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121461.
- [68] 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.
- [69] Wang S., Yao X., Feng Q., et al. Molecular insights into carbon dioxide enhanced multi-component shale gas recovery and its sequestration in realistic kerogen[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130292.
- [70] Zhang M., Zhan S., Jin Z. Recovery mechanisms of hydrocarbon mixtures in organic and inorganic nanopores during pressure drawdown and CO₂ injection from molecular perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122808.
- [71] Liu Y., Hou J. Selective adsorption of CO₂/CH₄ mixture on clay-rich shale using molecular simulations[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 39: 101143.
- [72] Cao Z., Jiang H., Zeng J., et al. Nanoscale liquid hydrocarbon adsorption on clay minerals: A molecular dynamics simulation of shale oils[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127578.

- [73] Huang L., Zhou W., Xu H., et al. Dynamic fluid states in organic-inorganic nanocomposite: Implications for shale gas recovery and CO₂ sequestration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128423.
- [74] Fang T., Zhang Y., Ding B., et al. 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.
- [75] Zhang W., Feng Q., Wang S., et al. CO₂-regulated octane flow in calcite nanopores from molecular perspectives[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119299.
- [76] Yu H., Fan J., Xia J., et al. Multiscale gas transport behavior in heterogeneous shale matrix consisting of organic and inorganic nanopores[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 75: 103139.
- [77] 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): 11890.
- [78] Fang T., Zhang Y., Yan Y., et al. 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.
- [79] Fang T., Zhang Y., Ma R., et al. Oil extraction mechanism in CO₂ flooding from rough surface: Molecular dynamics simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 80-86.
- [80] Yan Y., Li C., Dong Z., et al. Enhanced oil recovery mechanism of CO₂ water-alternating-gas injection in silica nanochannel[J]. *Fuel*, 2017, 190: 253-259.
- [81] Fang T., Wang M., Gao Y., et al. Enhanced oil recovery with CO₂/N₂ slug in low permeability reservoir: Molecular dynamics simulation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 197: 204-211.
- [82] 张英男, 李汝传, 于顺昌, 等. 基于深层原油物性模拟的分子力场优选及验证[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(06): 162-169.
- [83] Frenkel D., Smit B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*[M]. Elsevier, 2001.
- [84] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. *力学进展*, 2003(01): 65-73.

- [85] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 科学出版社, 2013.
- [86] Dauber - Osguthorpe P., Roberts V. A., Osguthorpe D. J., et al. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase - trimethoprim, a drug - receptor system[J]. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 1988, 4(1): 31-47.
- [87] 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.
- [88] Pearlman D., Case D., Caldwell J. AMBER, a computer program for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to elucidate the structures and energies of molecules[J]. *Comp Phys Commun*, 1995, 91: 1-41.
- [89] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [90] 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.
- [91] Wang J., Becker U. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO₃)[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(2-3): 380-386.
- [92] 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.
- [93] Yu Z., Wang H., Kong X., et al. Molecular design for electrolyte solvents enabling energy-dense and long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(7): 526-533.
- [94] Wan J., Xie J., Kong X., et al. Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(7): 705-711.
- [95] Staus D. P., Hu H., Robertson M. J., et al. Structure of the M2 muscarinic receptor-β-arrestin complex in a lipid nanodisc[J]. *Nature*, 2020, 579(7798): 297-302.

- [96] Yu J., Xie L. H., Li J. R., et al. CO₂ Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9674-9754.
- [97] Sacco M. D., Ma C., Lagarias P., et al. Structure and inhibition of the SARS-CoV-2 main protease reveal strategy for developing dual inhibitors against M^{pro} and cathepsin L[J]. *Science Advances*, 2020, 6(50): eabe0751.
- [98] Amanchukwu C. V., Yu Z., Kong X., et al. A New Class of Ionically Conducting Fluorinated Ether Electrolytes with High Electrochemical Stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(16): 7393-7403.
- [99] Chong L., Myshakin E. M. Molecular simulations of competitive adsorption of carbon dioxide-methane mixture on illitic clay surfaces[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 472: 185-195.
- [100] Groß T., Buchhauser J., Lüdemann H. D. Self-diffusion in fluid carbon dioxide at high pressures[J]. *The Journal of chemical physics*, 1998, 109(11): 4518-4522.
- [101] Etesse P., Zega J. A., Kobayashi R. High pressure nuclear magnetic resonance measurement of spin-lattice relaxation and self-diffusion in carbon dioxide[J]. *The Journal of chemical physics*, 1992, 97(3): 2022-2029.
- [102] Zhang J., Zhang Y., Yuan L., et al. Dynamic Adsorption of CO₂ in Different Sized Shale Organic Pores Using Molecular Dynamic Simulations under Various Pressures[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(19): 15950-15961.
- [103] Nan Y., Li W., Zhang M., et al. Ethanol Blending to Improve Reverse Micelle Dispersivity in Supercritical CO₂: A Molecular Dynamics Study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(33): 9621-9628.
- [104] Mahmoodi M. H., Manteghian M., Naeiji P. Study the effect of Ag nanoparticles on the kinetics of CO₂ hydrate growth by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 343: 117668.
- [105] Shuangfang L., Shansi T., Chunzheng W., et al. Measurement and Analysis of Oil water Contact Angle on Several Common Minerals[J]. *Geoscience*, 2018, 32(4): 842-849.
- [106] Tenney C. M., Cygan R. T. Molecular Simulation of Carbon Dioxide, Brine, and Clay Mineral Interactions and Determination of Contact Angles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 2035-2042.

- [107] Zhang W., Feng Q., Jin Z., et al. Molecular simulation study of oil-water two-phase fluid transport in shale inorganic nanopores[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 245: 116948.
- [108] Wang X., Zhang Z., Zhang J., et al. Insight into the pressure-induced displacement mechanism for selecting efficient nanofluids in various capillaries[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(9): 2785-2794.
- [109] 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.
- [110] 邹才能, 翟光明, 张光亚, 等. 全球常规-非常规油气形成分布、资源潜力及趋势预测[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(01): 13-25.
- [111] Zhong J., Wang P., Zhang Y., et al. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study[J]. *Energy*, 2013, 59: 295-300.
- [112] 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.
- [113] 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.
- [114] 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.
- [115] Zhang Y., Guo W. Molecular insight into the tight oil movability in nano-pore throat systems[J]. *Fuel*, 2021, 293: 120428.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] **Shujun Li**, Xishun Hao, Shunchang Yu, Youguo Yan, Jun Zhang, Xiao Wang. Influence of Injected Gas Type and Reservoir Conditions on the Oil Migration in Calcite Nanoslits[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2022, 208: 109754.
- [2] Chunming Xiong[‡], **Shujun Li**[‡], Bin Ding, Xiangfei Geng, Jun Zhang, Youguo Yan. Molecular insight into the oil displacement mechanism of gas flooding in deep oil reservoir[J]. Chemical Physics Letters, 2021, 783: 139044. (‡:共同一作)
- [3] Timing Fang, **Shujun Li**, Yingnan Zhang, Yuliang Su, Youguo Yan, Jun Zhang. How the oil recovery in deep oil reservoirs is affected by injected gas types: A molecular dynamics simulation study[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 231: 116286.

攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 国家自然科学基金面上项目“基于分子模拟的 CO₂ 分离用二维材料支撑离子液体膜优化设计”（项目编号：52073305），位次：6/9。

致谢

行文至此，落笔为终。始于己亥，终于壬寅；蓦然回首，感慨万分；喜于毕业，悲于别离。回首过去三年，有迷茫，有开心，有拼搏，点点滴滴，满眼回忆。

有师如此，庆幸之至。感谢我的导师张军老师以及课题组的燕友果老师、王晓老师、钟杰老师和李振老师在我攻读硕士学位期间的关心和帮助。首先我最想感谢的是我的导师张军老师，感谢张老师三年来的关心和培养，从入学的课题选定到毕业论文完成，这其中的点点滴滴都离不开老师的指导和帮助。张老师不仅是我科研路上的指路人，更是我人生路上的灯塔，感谢在谷底的时候老师没有放弃我，给予我鼓励和帮助；更感谢张老师对我的言传身教，教会我人生大智慧，使我清楚地认识自己的优点和不足，让我更加自信的走在人生路上，也让我更加清晰了自己的人生规划，更让我学会了感知幸福的能力。感谢王晓老师在我文章修改、回稿和毕业论文撰写期间给予大量的帮助和指导，王老师细心认真的工作态度和严谨的逻辑思维深深地影响了我。感谢燕老师在研究课题的选择以及文章回稿期间给予的宝贵意见和建议，燕老师活跃的科研思维和卓越的工作能力对我产生了巨大的影响。再次对各位老师表示衷心的感谢，感谢这三年来的帮助和关心，谢谢！

山水一程，不负遇见。感谢房体明师兄、张英男师兄和李汝传师兄在我刚入组的时候不厌其烦的指导和帮助，让我从一知半解到现在的毕业，感谢师兄们的付出和帮助。同时特别感谢王慕涵师兄和张英男师兄在文章回稿期间给我提供了大量的建议，感谢师兄们的帮助，祝两位师兄在今后的工作岗位上顺顺利利。感谢油气方向小组的张立来、于顺昌和郝喜顺在平时工作中给予的大量帮助和支持，感谢！最后感谢课题组这个大家庭，让我有一个温馨舒适的学习工作氛围，谢谢大家！

以梦为马，不负韶华。感谢跌跌撞撞一路走来的自己，感谢那个没有轻言放弃的自己，也感谢那些不断激励我的人们，一切的经历都是为了成长，一切都是最好的安排，一切都是为了更美好的明天。

谁言寸草心，报得三春晖。最后我要感谢我的父母，感谢他们给我生命，感谢他们点点滴滴的付出，他们对我的鼓励和支持是让我一路前行的最大动力，感谢他们在我人生路上做出的每一个安排。

雄关漫道真如铁而今迈步从头越。毕业是过往的总结，也是未来的开端，未来大家一切安好。