

中图分类号: TE357.45

单位代码: 10425

学 号: Z21140015



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum

(专业学位) ←

CO₂/致密油混相能力的分子模拟研究

Molecular Simulation of CO₂/ Tight Oil Miscibility

学科专业: 材料与化工

研究方向: 材料基因工程

作者姓名: 贾泽昊

指导教师: 燕友果 教授

二〇二四年五月

Molecular Simulation of CO₂/ Tight Oil Miscibility

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Zehao Jia

Supervisor: Prof. Youguo Yan

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	20 年 月 日		
答辩地点			
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席			
委员			

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

本学位论文作者完全了解中国石油大学（华东）有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许本学位论文被查阅和借阅。本人授权中国石油大学（华东）可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印、扫描或其它手段保存和汇编本学位论文。（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

随着传统油气资源的逐渐枯竭，致密油的开发利用日益受到重视，致密储层发育丰富的微纳尺寸缝网结构渗流阻力大开采难度的问题。提高致密储层油气产量和采收率成为当下研究热点之一。注 CO_2 混相驱开发成为当前重要的致密油开发方式，在提高采收率的同时，可以实现 CO_2 的封存，对保障国家能源安全和实现“双碳”目标具有重要意义。针对 CO_2 混相驱，前期已经开展了大量关于溶胀、降粘、降低界面张力、混相特征等方面的工作，然而，关于油气混相的表征仅仅存在于停留在是否混相这一层面，而针对原油不同组分的混相行为的研究现有报道。本论文选取了新疆维吾尔自治区哈密地区的巴里坤县与伊吾县的交界处三塘湖油田牛圈湖区块原油作为研究对象，构建了多组分原油模拟模型；采用分子动力学模拟方法，研究了多组分原油与 CO_2 的混相行为；探讨了油气混相过程的驱动力和阻力，提出了多组分原油的梯次溶解的混相动力学，揭示了油气混相的物理机制；进一步考察了混相压力、温度和原油组分等对混相能力的影响规律。本论文的研究具体成果如下：

（1）揭示了多组分原油/ CO_2 混相机理：混相动力主要来自于油气间的相互作用，导致油气两相的扩散溶解；混相阻力源于原油缔合体间的相互作用，它抑制了原油组分的溶出。进一步从混相动力和阻力的角度解析了模拟原油四组分在油气混相中梯次溶解行为，轻质组分动力大于阻力溶出，重质组分混相阻力大于动力进一步聚集析出。

（2）建立了油气混相能力的定量评价方法：基于油气混相中溶解机制，利用原油组分溶解时被 CO_2 吸附的数量，给出了原油组分混相能力的定量评价标准；利用该标准，定量评价了原油四组分的混相能力：饱和烃>芳烃>树脂>沥青质，并得到在相同条件下 CO_2 的混相能力优于 CH_4 的混相能力；并从混相的动力和阻力角度揭示了不同原油组分和不同注入气导致混相能力差异的物理机制。

（3）储层条件等对原油混相能力的影响规律研究：基于原油组分混相能力的定量评价方法，考察了温度压力下原油四组分的混相能力的变化规律，得到原油四组分的混相能力与储层压力保持正相关，而温度对原油四组分混相能力的影响存在复杂的相关性，呈现出非单调性变化；进一步考察了原油组分对混相能力的影响，当原油组分中稠油的含量增加时，原油四组分的混相能力均呈现出下降趋势；并从混相的动力和阻力角度揭示了储层压力和温度以及原油组分差异导致混相能力差异的物理机制。

关键词：致密油； CO_2 混相驱；分子动力学模拟；混相能力

Abstract

With the gradual depletion of traditional oil and gas resources, the development and utilization of tight oil has been paid more and more attention, and the seepage resistance of micro-nano fracture network structure developed in tight reservoirs is difficult to exploit. Improving oil and gas production and recovery efficiency in tight reservoirs has become one of the research hotspots. CO₂ injection miscible flooding development has become an important tight oil development way, which can achieve CO₂ storage while improving oil recovery, which is of great significance for ensuring national energy security and realizing the goal of "dual carbon". For CO₂ miscible flooding, a lot of work has been carried out in the early stage on swelling, viscosity reduction, interfacial tension reduction, miscible characteristics, etc. However, the characterization of oil and gas miscible only exists at the level of miscible or not, while the research on the miscible behavior of different components of crude oil has been reported. In this thesis, the Niuquanhu block of Santanghu Oilfield, at the junction of Balikun County and Yiwu County in Hami Region of Xinjiang Uygur Autonomous Region, is selected as the research object, and a multi-component crude oil simulation model is constructed. The miscible behavior of multi-component crude oil and CO₂ was studied by molecular dynamics simulation method. The driving force and resistance of oil-gas miscibility process are discussed, and the miscibility dynamics of multi-component crude oil is proposed, and the physical mechanism of oil-gas miscibility is revealed. The effects of miscible pressure, temperature and oil composition on the miscibility were further investigated. The research results of this thesis are as follows:

(1) The miscible mechanism of multi-component crude oil /CO₂ is revealed: the miscible power mainly comes from the interaction between oil and gas, resulting in the diffusion and dissolution of the two phases of oil and gas; Miscible resistance is due to the interaction between crude oil associations, which inhibits the dissolution of crude oil components. The step dissolution behavior of four components of simulated crude oil in the oil-gas miscible phase is further analyzed from the perspective of miscible dynamics and resistance. The dynamic dissolution of light components is greater than the resistance, and the miscible resistance of heavy components is greater than the dynamic accumulation and further precipitation.

(2) A quantitative evaluation method for oil and gas miscibility was established: based on the dissolution mechanism in oil and gas miscibility, a quantitative evaluation standard for oil and gas miscibility was given based on the amount of CO₂ adsorbed by crude oil components during dissolution. Using this standard, the miscibility of four components of crude oil was evaluated quantitatively: saturated hydrocarbon > aromatics > resin > asphaltene, and the miscibility of CO₂ was better than that of CH₄ under the same conditions. The physical mechanism of the difference of miscibility caused by different crude oil components and different injected gas is revealed from the perspective of the dynamic and resistance of miscibility.

(3) Study on the influence of reservoir conditions on the miscibility of crude oil: Based on the quantitative evaluation method of the miscibility of crude oil components, the change law of the miscibility of four crude oil components under temperature and pressure is investigated. It is found that the miscibility of four crude oil components is positively correlated with the reservoir pressure, while the influence of temperature on the miscibility of four crude oil components is complicated and shows a non-monotonic change. The influence of crude oil components on the miscibility is further investigated. When the content of heavy oil in crude oil components increases, the miscibility of four crude oil components shows a downward trend. The physical mechanism of miscibility caused by reservoir pressure, temperature and oil composition difference is revealed from the perspective of dynamic and resistance of miscibility.

Key words: Tight oil; CO₂ miscible flooding; Molecular dynamics simulation; miscibility

目 录

摘要	i
Abstract	ii
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 致密油藏特征及开发现状	2
1.2.1 致密油特征	2
1.2.2 国外致密油开发现状	3
1.2.3 中国致密油开发现状	4
1.3 CO ₂ 开发致密油发展现状	5
1.3.1 国外 CCUS-EOR 发展现状	5
1.3.2 我国 CCUS-EOR 发展现状	6
1.3.3 致密油注 CO ₂ 驱发展现状	7
1.4 分子模拟方法在 CO ₂ 混相研究中的应用	8
1.4.1 分子模拟简介	8
1.4.2 CO ₂ 混相提高原油采收率的分子模拟研究	11
1.5 本论文的研究意义、研究思路及研究内容	13
第 2 章 混相机制研究	16
2.1 引言	16
2.2 模型建立与计算方法	16
2.2.1 分子结构模型的建立	16
2.2.2 分子模拟参数设置	19
2.3 结果分析	20
2.3.1 构型分析	20
2.3.2 混相动力	22
2.3.3 混相阻力	25
2.4 本章小结	28
第 3 章 混相评价方法的建立	29
3.1 引言	29

3.2 模型建立与计算方法	29
3.2.1 模型盒子的建立	29
3.2.2 分子模拟参数设置	30
3.2.3 评价标准的建立	31
3.3 原油四组分分子混相程度分析	32
3.3.1 饱和烃分子	33
3.3.2 芳香烃分子	34
3.3.3 胶质分子	35
3.3.4 沥青分子	36
3.4 本章小结	37
第4章 混相程度的影响规律研究	39
4.1 引言	39
4.2 模型建立与计算方法	39
4.2.1 注入气影响下的混相模型建立	39
4.2.2 温度影响下的混相模型建立	40
4.2.3 压力影响下的混相模型建立	40
4.2.4 原油组分影响下的混相模型建立	40
4.3 结果分析	40
4.3.1 油气混相能力对注入气类型的响应特性	40
4.3.2 油气混相能力对压力的响应特性	48
4.3.3 油气混相能力对温度的响应特性	51
4.3.4 油气混相能力对原油组分的响应特性	53
4.4 本章小结	55
第5章 结论	56
参考文献	57
攻读硕士学位期间取得的研究成果	68
致谢	69

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

随着国家飞速发展，人们对能源需求日益提高，尤其是石油，随着近几年常规油气资源的开采，油气开采技术日益成熟，人们逐渐把目光放到了非常规油藏的开采上，非常规油气资源的开发利用日益受到重视。非常规油气资源主要包括页岩油气、致密油气、天然气水合物、煤层气等，非常规致密储层蕴藏着巨大的石油开采潜力但开采难度大^[1, 2]，提高非常规油气的采收率已成为当前的研究热点^[3-5]。美国页岩油革命的成功，一举将美国从能源输入国转为能源输出国，从某些程度讲，改变了世界能源格局。我国致密油资源丰富，储量大分布广，在鄂尔多斯、四川、准噶尔等地均发现了致密油藏，有着巨大的开发潜力，也使得越来越多的石油领域科研人员和工作者的不断地对致密油藏进行研究与开发^[6-10]，近年来在鄂尔多斯、四川、准噶尔等地相继发现了致密油区，但目前一次采油的采收率仍然较低，平均采收率低于 10%^[11, 12]。这主要是由于两个原因导致的：首先，致密储层渗透率极低，非达西渗流明显，常规的注水开发补充能量较为困难，导致注水压力过高、套损严重、油水井寿命短。其次，水驱开发产量递减快、采收率低，需要长期注入介质以补充地层能量。为了提高致密储层的开发效果，近年来的研究证明，气体注入是提高石油采收率的有效方法^[13-19]，尤其是在致密油藏和页岩油藏中^[20-24]。注入的气体分子可以很好地溶入油相，引起原油膨胀、粘度降低和原油胶体结构解离，原油流动速度加快，从而获得更高的 EOR(Enhanced Oil Recovery)值^[25-28]。在各种气体驱替方法中，混相驱可以大幅提高原油的采收率，显示出特别的优势^[29-31]。油气界面消失形成一相，油气流动的毛管力降为零，可以显著提高油气的流动能力，进而提高采收率。

说起 CO₂ 驱油，在 1952 年，Whorton 获得第一项二氧化碳驱油技术专利，从那以后，二氧化碳驱油技术逐渐成为石油开发的研究重点。经过 70 年的发展，CO₂ 驱已经得到广泛的应用，技术也愈发成熟。一般认为，当压力和温度分别高于 7.39 MPa 和 31.06℃ 时，CO₂ 处于超临界状态^[32]。超临界 CO₂ 可以很好地渗透到微孔和介孔中溶解原油。CO₂ 与原油充分混合后，流体间的界面张力 (IFT) 趋于零^[33, 34]，油气流动的毛管力降为零，可以显著提高油气的流动能力。在储层多孔介质多相流过程中，IFT 和岩石润湿性是两个关键参数，决定了流体流动能力和对储层的波及系数，从而决定了剩余油饱和度。对于非混相 CO₂ 驱，采油效果取决于注入流体的驱替效率、体积波及和 CO₂ 在油相中的溶

解度^[35]。二氧化碳混相驱替过程中的采收率还受到以下因素的影响：原油溶胀机制、被置换流体和置换流体的密度和粘度差异、相对渗透率、储层岩石的润湿行为等^[33]。此外，通过在储层深处对二氧化碳进行封存处置，有助于我国 CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage) 的发展，减少二氧化碳引起的环境问题^[36]。

近年来有关于混相的研究不断增多，实验上，通过细管实验、升泡仪等测定原油的最小混相压力，通过岩心驱替实验测定特定温压条件及不同组分原油的采收率，以及采用段塞驱、水气交替驱等不同混相驱替手段提高原油的采收率等；模拟上，学者们开展了岩石类型、储层非均质性、油气溶胀、降粘、降低界面张力、界面稳定性等方面的工作。众所周知原油是一个复杂的混合物，由多组分构成，按照常用的四组分分类，可以将其分为沥青质、胶质、饱和烃和芳香烃，且每类组分又由多种组分沟通。混相开发中由于不同组分与注入气的相互作用不同，导致混相驱中存在轻质组分萃取和重质组分析出等问题，因此揭示不同原油组分与注入气的混相能力对混相驱开发能力评价至关重要，而相关研究鲜有报道。

因此，本论文以位于新疆维吾尔自治区哈密地区的巴里坤县与伊吾县的交界处三塘湖油田牛圈湖区块原油为研究对象，构建四组分原油，采用分子动力学模拟方法考察注入气与四组分模拟原油的混相行为，建立了基于溶解度的原油混相程度定量评价方法，探究不同原油组分在不同注入气中混相能力的差异性，并揭示其差异性的物理机制；进一步考察储层温度压力和原油组分对原油组分混相能力影响的规律。研究工作的开展为致密储层注气开发应用实践提供了理论指导，对致密储层的注气高效开发具有深远的意义。

1.2 致密油藏特征及开发现状

1.2.1 致密油特征

致密油这个概念，最早应用于致密砂岩，在 20 世纪 40 年代提出^[37,38]。目前，诸多相关领域专家对于如何定义致密油这个概念存在分歧^[38-40]，主要观点如下：（1）美国能源信息署认为，用压裂和水平钻井技术，在低渗透储层、页岩储层中开采出的原油称为致密油^[38,40]；（2）美国国家石油委员会认为，致密油存在于低渗透率的沉积岩中，如碳酸盐岩、砂岩、粉砂岩等^[40]；（3）加拿大自然资源协会认为，致密油就是页岩油，认为致密油主要来自页岩组内的砂岩等^[40]；（4）加拿大国家能源委员会认为，页岩油及砂岩油都是致密油^[40]；（5）挪威国家石油公司认为，致密油多来源于低孔低渗的储层中^[41]；（6）

Clarkson 等认为,致密油有多种,根据不同组分和性质可分为常规油藏外围的环形油、紧邻源岩的致密油和页岩油^[38, 42]。我国诸多学者也曾提出诸多有关致密油的定义:(1)林森虎等^[40, 43]认为致密油赋存于低孔低渗的暗色页岩、泥质粉砂岩和砂岩夹层系统及有机质中,多以吸附或游离状态存在;(2)贾承造等^[8, 40]认为致密油赋存于生油岩中,或与源岩紧邻、互层的砂岩、碳酸盐岩等储层中,多以游离或吸附的形式存在;(3)邹才能等^[40, 44]认为致密油赋存在各类致密储层中,主要分为致密砂岩和致密灰岩;(4)赵政璋和杜金虎^[40, 45]认为致密油赋存在碳酸盐岩或致密碎屑储层中,渗透率小于 1 mD,地下覆压渗透率小于 0.1 mD;(5)童晓光^[40, 46]认为致密油赋存在低孔低渗的储层中,多为轻质油;(6)姚涇利等^[40, 47]认为致密油指覆压基质渗透率小于 0.2 mD 或空气渗透率小于 2 mD 的油层;(7)姜在兴等^[40, 48]认为致密油是存在于低孔低渗储层中的石油,储集岩类型广泛;根据 2017 年方法,致密油指储集于渗透率极低的致密砂岩、碳酸盐岩等储层中或流度极低的石油。尽管定义各异,但大多一致认为致密油属非常规油气资源。

1.2.2 国外致密油开发现状

全球致密油资源储量可观,主要分布于北美、亚太、中亚及拉丁美洲等地区,探明可采总量约为 5.9×10^{10} 吨,是未来全球石油产量增长的主要来源,预计到 2030 年,全球石油产量将增加 225.4 万吨/天,其中近一半来自致密油,届时,致密油将满足全球 5%-9% 的需求。其中,北美地区在致密油藏开发技术方面处于领先地位,美国和加拿大等国家的致密油产量快速增长。

美国在致密油藏勘探开发方面走在了全球前列。美国主要致密油产区包括 Bakken 组、Naiebral、Barnett 和 Eagle Beach 致密油区^[49],最初于上世纪 50 年代首次对 Bakken 组致密页岩油进行勘探,但当时技术限制只能开采顶部裂缝性油气藏^[50-52]。随着不断探索和技术进步,到 2000 年, Bakken 组致密油产能达到每日 7000 吨^[53]。2005 年开始大规模应用水平井分段压裂技术后,次年产量突破每日 7950 吨,为全球致密储层开发注入信心。2008 年,凭借各种增产措施, Bakken 组致密油藏实现大规模开采,开发突破被评为全球十大发现之一^[54]。同年,美国德克萨斯州也成功勘探发现储集于致密灰岩中的 Eagle Beach 组致密油。Eagle Beach 组储层厚、含油面积广阔,至 2012 年底日产量高达 7.6 万吨,仅次于 Bakken 组,成为美国第二大致密油区块。2013 年,美国原油日产量为 853 万吨,其中致密油产量就超过 407 万吨,约占总产量的 47.7%^[55]。到 2021 年,美国致密油日产量已攀升至 480 万吨,占原油总日产量的 51%^[56]。目前,美国 48 个州已探

明致密油气储层，70%的钻机投入致密油气勘探开发^[57]。到 2023 年，这四个致密油区产量均超过 3000 万吨。

加拿大也是世界上致密油开发规模较大的国家，致密油主要分布在加拿大西部盆地和东部的阿巴拉契亚山脉，包括萨斯喀彻温省、马尼托巴省和阿尔伯塔省^[58-60]。根据美国地质调查局的评价，加拿大培根组致密油可采储量达数亿吨，是加拿大致密油的主要产区^[61-65]。该产区生产稳定。但近年来生产贡献率不断下降。阿尔伯塔省 Kartim 地区致密油资源量在 1.4~4.2 亿吨之间。截至 2011 年，已建立致密油探明储量 1820 万吨。致密油的日产量约为 5600 吨，是加拿大第二大致密油产区，仅次于 Bakun/Ecshaw。2011 年，该地区用于致密油开发的水平钻机数量从 10 台增加到 140 台。Viking 致密油区分布在阿尔伯塔省和萨斯喀彻温省^[66-70]。截至 2011 年，该地区已宣布的致密油资源为 812 万吨，生产能力约为 2800 吨/天。

1.2.3 中国致密油开发现状

中国拥有丰富的致密油资源储量分布如图 1-1 所示，中国致密油地质资源量为 100~150 亿吨，有利勘探面积为 10.3 万 km²，可采资源量为 15~20 亿吨。位居世界前列^[44, 71-78]。我国致密油藏主要为陆相沉积，分布广泛，涵盖鄂尔多斯、四川、准噶尔、松辽、吉木萨尔、渤海湾、柴达木等多个盆地以及新疆玛湖地区和大庆古龙组等。其中以鄂尔多斯盆地中生代延长组致密砂岩和川中侏罗系致密砂岩、致密灰岩最为典型。在烃源岩、储层、地层压力、原油品质等方面与巴肯致密储层、鹰潭致密储层相当。鄂尔多斯盆地延长组致密油源、储层配置优于巴昆组致密油。松辽盆地中深层青山口组、富阳组致密砂岩，准噶尔盆地二叠系平地泉组、芦草沟组白云化岩，三塘湖盆地二叠系芦草沟组致密灰岩，吐哈盆地侏罗系致密砂岩，酒泉盆地白垩系致密灰岩，均具备形成致密油的地质条件。

虽然我国在致密储层研究起步较晚，但近年来借鉴国外成功经验，致密油勘探开发取得了长足进展。目前，各主要盆地的致密油藏均已开展规模化生产，其中鄂尔多斯盆地储量最大。中石油旗下长庆油田作为重点试验区，已对长 6 和长 7 致密油藏储层进行规模开发。新疆地区的吉木萨尔芦草沟组和玛湖区块也已大规模投产。截至 2018 年底，新疆玛湖致密储层已钻探水平井 174 口，平均单井日产油 27.5 吨，总采油量达 188.5 万吨。2020 年，玛湖储层致密油产量再创新高，全年产油 200 万吨，同比增长 38.6%。根

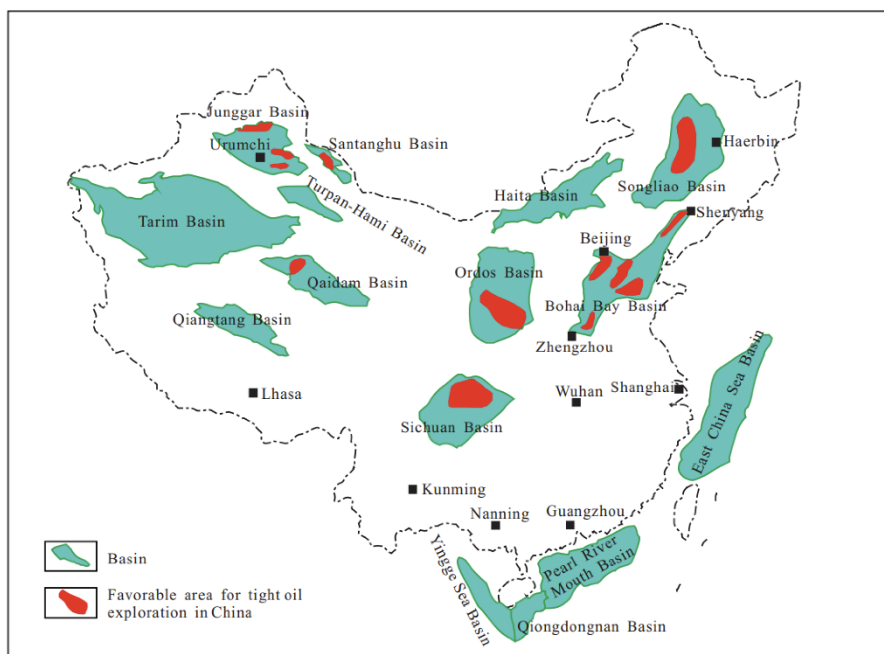


图 1-1 中国致密油资源分布^[79]

Figure 1-1 Distribution of tight oil resources in China^[79]

据规划，到 2025 年 MH 储层原油产量将达 500 万吨，并稳产 6 年，对实现新疆 5000 万吨和全国 1 亿吨产能目标做出重要贡献。国内外的成功案例表明，致密油完全可以成为常规油藏的有力接替。随着理论研究和技术创新不断深入，必将进一步释放我国致密油资源的潜力，在油气总产量中占据重要地位。

1.3 CO₂ 开发致密油发展现状

1.3.1 国外 CCUS-EOR 发展现状

国外 CCUS-EOR 主要集中在美国和加拿大，目前美国占全球总数约 50%。美国经过 70 年的发展和完善，在 CO₂ 捕集技术、大规模输气管道建设、CO₂ 驱油技术以及碳补贴政策等方面进行了攻关，建立起成熟的 CCUS-EOR 商业化工业体系^[80]。美国 CO₂ 驱的气源充足，主要来自油田附近的天然气田和工业废气的捕集。20 世纪 80 年代，美国进行大规模 CO₂ 输气管道建设，显著降低了 CO₂ 运输成本，为 CO₂ 驱油的规模化应用奠定了基础。1982 年，美国 CO₂ 驱产油量达到 125 万吨/年；1994 年突破 1000 万吨/年；2012 年达历史最高 1587 万吨/年；2020 年为 1365 万吨/年^[81]。CO₂ 驱油带来可观经济效益，有力支撑了 CCUS-EOR 项目的商业化发展。另外，美国实施碳补贴政策，补贴标准从 2018 年的每吨 15.29 美元提高到 2026 年的 35.00 美元^[82]，对 CCUS-EOR 发展提

供了强力促进。以美国 Kelly-Snyder 油田的 Sacroc 区块为例，截至 2020 年，该区块累积增油量达 2456 万吨，累积注气量 3900 万吨，预计提高采收率 26%，碳补贴 20-35 美元/吨。2000 年，加拿大 Weyburn 低渗透油田开展了规模最大的 CCUS-EOR 项目之一，采用煤制气捕集和 330 公里长输气管道来降低成本。项目年注 CO₂ 量为 160-200 万吨，累积封存 CO₂ 超过 2000 万吨^[83]。

1.3.2 我国 CCUS-EOR 发展现状

中国 CCUS-EOR 发展可大致分为三个阶段。第一阶段：1965-2007 年为早期 CO₂ 驱油技术攻关和先导试验阶段；第二阶段：2008-2019 年为多种排放源 CO₂ 捕集技术攻关和 CCUS-EOR 全链条先导试验阶段；第三阶段：2020 年“双碳”目标提出后，开始从工程示范向商业化应用转化。

20 世纪 60 年代，大庆油田和胜利油田开始探索 CO₂ 驱油技术，并在 20 世纪 90 年代开展 CO₂ 驱矿场试验。2005 年，提出发展 CCUS 项目倡议；2007 年，苏北盆地草舍油田开展 CO₂ 驱矿场先导试验，CO₂ 注入量达 4 万吨/年；同年，吉林油田建设 CCUS-EOR 项目，从天然气田捕集 CO₂，封存量达 35 万吨/年^[84]。

2008 年起，中国开始探索多种排放源的 CO₂ 捕集技术。2010 年，胜利油田建成燃煤电厂 CCUS-EOR 示范项目，CO₂ 捕集量达 4 万吨/年；2012 年，陕西延长石油公司建立煤化工 CCUS-EOR 项目，CO₂ 捕集量达 5 万吨/年；2015 年，中原油田建立炼厂尾气 CCUS-EOR 项目，原油采收率提高 15%^[85]。

2020 年“双碳”目标提出后，中国 CCUS-EOR 获得快速发展。截至 2021 年，中国石油已建立多个 CCUS 先导试验项目，CO₂ 注入量超过 50 万吨/年，增油量 20 万吨/年，大庆和吉林油田 CO₂ 累积注入量达 452 万吨^[86]；2022 年 8 月，胜利油田建成百万吨级 CCUS 全链条示范工程，气源来自齐鲁石化的煤制气 CO₂，15 年内预计累积增油 296.5 万吨、CO₂ 封存量达 1068 万吨^[87]；2022 年，中国石化等公司在华东启动开放式千万吨级 CCUS 项目，为周边企业提供碳减排方案。

与其他国家相比，中国 CCUS-EOR 发展快速但规模较小，存在气源不足问题，捕获得到的 CO₂ 成本高；且中国为陆相沉积，储层的黏土含量高，储层非均质性强，原油黏度高，气驱中存在较为严重的气窜问题；气驱开发中混相对采收率的影响机制认识不足，对注气提高采收率缺少必要的行业指导标准。

1.3.3 致密油注 CO₂ 驱发展现状

致密储层环境条件的不同和采取开发手段的不同,会导致不同的采收效果^[88],虽然注 CO₂ 驱可以提高原油采收率,但不同的驱替方式能获得不同的采收效果,因此,采取合适的驱替方案对提高致密油藏采收率异常重要。随着研究的深入,驱替方式和注气方式也变得多元化。根据气体能否与原油相混,CO₂ 驱油可分为混相驱和非混相驱,混相驱的概念,是科研人员为了获得更好的采收效果而提出的,当驱替压力大于最小混相压力 (Minimum Miscibility Pressure, MMP),即注入气和原油达到混相时最小的压力。油气达到混相状态,意味着驱替流体可以通过一次接触或多次接触与原油形成混相,原油和注入气体可以以任意比例互溶,此时,原油和气体界面消失,贾敏效应消失,气体能够更容易的进入微纳孔道,大幅提高致密储层的局部驱替效率^[89]。理论上来说,混相驱替的采收率能达到 100%^[90],与氮气、甲烷气、天然气等相比,CO₂ 的最小混相压力更低^[91]。因此,在相同的致密油藏条件下,CO₂ 混相驱可以更好地混相获得更高的采收率,因此也具有更加广阔的应用前景。

在致密油藏中,与一般的非混相驱相比,二氧化碳混相驱能提高约 15%的采收率^[92]。李孟涛等人^[93]通过可视化实验,直观地观察了混相驱与非混相驱的驱替差异,如图 1-2 所示。他们观察到在高的混相压力 (20 MPa) 下,混相驱提高了气体的波及面积,使得小孔隙中的残余油被采出;在低的混相压力 (17 MPa) 下,非混相驱提高了原油的采收率,而在非混相驱仍有部分残余油未被采出。通过添加一些助混剂,可以使体系更容易混相^[94],如图 1-3(b),在同等条件下,添加了助混剂乙醇的体系与未添加助混剂的体系 (a) 相比,更容易混相。

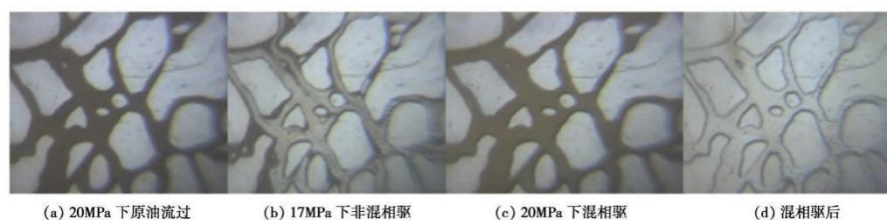


图 1-2 CO₂ 混相驱和非混相驱实验对比图^[93]

Figure 1-2 Comparison of CO₂ miscible flooding and immiscible flooding experiments^[93]

虽然二氧化碳混相驱技术可以获得较高的采收率,但是其仍存在一些问题,例如,在一些非均质性强的储层中,特别是裂隙较多,以及渗透率变化较快的区域,二氧化碳波及效率低,采收效果往往不理想;其次,二氧化碳混相驱需要持续注入气体,会消耗大量的二氧化碳,如果油田周围的气源不足时,注入二氧化碳的捕获和运输成本就会居

高不下，造成 CCUS-EOR 实施的经济可行性降低。此外诸如我国致密储层的黏土含量高、致密油重质组分含量高等也会造成采收率不理想。

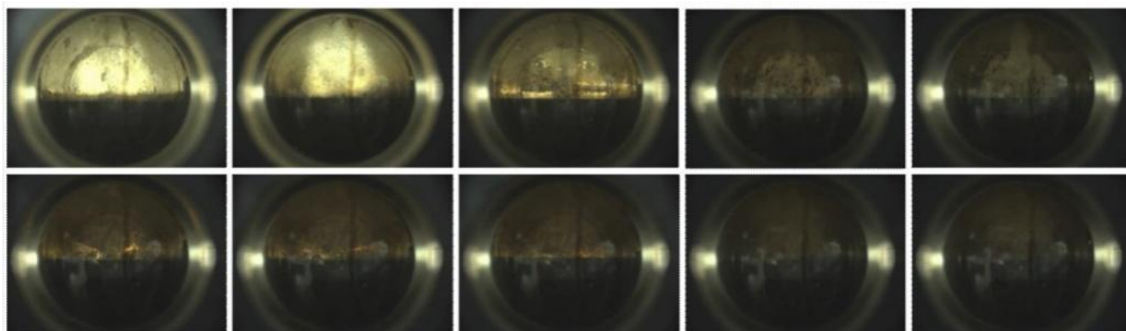


图 1-3 (a) CO_2 +原油体系与 (b) CO_2 +原油与助混剂混合体系在 343.15 K 不同压强下气液相平衡图^[94]

Figure 1-3 Gas-liquid equilibrium diagram of (a) CO_2 + crude oil system and (b) CO_2 + crude oil and Assistant miscible reagent system at different pressures of 343.15 K^[94]

通过实验可以得到混相驱替过程中的一些关键参数，如 MMP、采收率对注入压等采收率的响应特征等，为混相驱提高采收率工程实践提供了一定的指导。但是油气混相过程中涉及到油气两相间分子的扩散传质，受控于其分子间的相互作用；揭示混相的微观机制以及混相行为对储层条件等因素的响应规律，对于注气开发工程实践具有重要的意义，而实验无法洞悉分子层面的混相机理，需要从微观角度揭示混相行为及其背后的物理机制。近年来，快速发展的分子模拟技术已经成为继实验后的新型研究方法，成为解释实验和验证理论的重要手段；该方法已被广泛地应用于复杂体系研究，在微观结构、动态过程解析方面，分子模拟是微观作用机制研究的重要手段之一，在注气开发方面开展了大量有意义的工作。

1.4 分子模拟方法在 CO_2 混相研究中的应用

1.4.1 分子模拟简介

随着计算机软硬件及相关理论的发展，分子模拟技术已逐渐成为从原子和分子层次探究微观世界的重要研究方法。利用分子模拟技术，可以模拟复现复杂体系微观结构及动态演变过程、定量分析分子间相互作用，是实验研究方法的有力补充。一般来说，分子模拟包括三种方法：蒙特卡洛 (Monte Carlo, MC)、分子力学 (Molecular Mechanics, MM) 和分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟。

蒙特卡洛(MC)方法包含了一大类随机模拟技术，可用于解决科学和工程中的许多优

化和推理问题。本质上，MC 方法通过获取所需参数的大量潜在值，并用样本平均值代替积分来进行。在实践中，这些参数值可以通过物理复制所需的实验或通过概率表征并生成一组随机实现来获得。

分子力学中利用有限元方法的形式，以一种计算效率高的方式来分析原子结构的行为。基于原子相互作用的原子相关考虑，建立底层原子相互作用势的类型与相关有限元设计之间的直接关联。每种势都用一个特定的有限元来表示，还可以考虑与键长、价角、二面角、非二面角和反转角有关的任意对角线项和交叉项。

分子动力学模拟能够从微观层次揭示材料和生物大分子的结构、动力学行为及热力学性质,被广泛应用于化学、材料、生物等多个领域。随着计算机算力的不断提高和力场算法的完善,分子动力学模拟在复杂体系建模和性能预测方面具有巨大潜力,体现出两个基本特点:

(1) 模拟过程无需考虑电子的影响，将原子识别为单独受力的颗粒，原子之间可以相互运动碰撞，并根据其稳定构象和轨迹进行能量相互作用等角度的分析；

(2) 体系完成建模，具有初始位置和速度后，根据牛顿运动定律和力场函数，计算的结果相当精准，可用于分析体系特性，揭示微观机理及相互作用本质。

对于分子动力学模拟，有几项重要参数：

(1) 力场：力场（Force Field）可以看成是一种势能函数，其基于经验势，可以精准的描述分子原子间的相互作用，粒子的运动轨迹可以通过求解牛顿运动方程获得。力场参数往往需要结合工程实践及实验中，研究对象的物理化学性质，才能逐步确定准确描述分子原子理化特性的力场参数。力场可以分成很多部分，主要包括非键相互作用：范德华键（ E_{vdw} ）、静电势：库仑力（ E_{elec} ）、键缩势能（ E_{str} ）、键角弯曲势（ E_{bond} ）、二面角扭转势（ E_{tors} ）和耦合作用能（ E_{cross} ）等。各类型势能之和为总势能（ E_{total} ），表达形式如下：

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

根据研究对象的不同及所关注的科学问题的不同，所开发的力场也不同，学者们结合相关科学问题开发了诸多力场，如 OPLS、EPM2 和 COMPASS 等。选择合适的分子力场针对不同科学问题开展科学研究，才能得出准确的模拟结果。

(2) 系综理论：在分子动力学模拟过程中，根据统计力学原理，体系中所有量子态的统计平均，可以表现其宏观性质。因此，在反映体系宏观性质时，需要以其力学性质为基础。这种微观性质存在差异，而宏观性质相同的集合称为系综。系综包括了体系内

部所有粒子的微观性质，根据确定参量的不同，可以分为四类：

微正则系综 (Microcanonical Ensemble, NVE)：对于微正则系综，NVE 分别代表体系中粒子的数量、模拟体系体积及体系总能量保持不变，体系总能量不变主要通过控制粒子的动能实现。

正则系综 (canonical Ensemble, NVT)：对于正则系综，NVT 分别代表体系中的粒子数量、模拟体系体积及模拟温度保持不变，温度恒定主要通过控制粒子速度，进而调节动能以此达到使体系温度保持不变的效果。对于该系综，主要通过热浴法来实现体系温度恒定不变，控压方法有很多，常用的有 Nosé-Hoover 法、Berendsen 法、Nosé 热浴法和 Andersen 法等。

等温等压系综 (Constant Temperature and Pressure Ensemble, NPT)：对于等温等压系综，NPT 分别代表体系的粒子数量、压力及体系温度恒定不变，在该系综中，控制温度恒定的方法通过控制粒子速度，调节动能实现，与前述正则系综相同。控制压力恒定不变则是依托调节晶胞尺寸大小和模拟体系体积来实现的。常用的控压方法有很多，常用的有 Berendsen 控压法、Andersen 法和 Parrinello-Rahman 法等等。

等压等焓系综 (Constant Pressure and Enthalpy Ensemble, NPH)：在等压等焓系综中，NPH 分别代表体系的粒子数量、压力及体系焓值稳定不变。由于在等压等焓系综中引入了压力恒定项，而保持焓值和压强同时稳定异常困难，在实际模拟中不好实现。

(3) 周期性边界条件：对于分子动力学模拟来说，构建的体系多处于微米、纳米级别，由于体系太小，因此使用该体系去反映宏观性质是非常不合理的，导致模拟结果不合理。周期性边界条件的原理是以目标模拟盒子作为中心，在该盒子周围复制出 26 个相同的空间。当目标盒子内的某些粒子运动到目标盒子以外时，就能够进入复制出的 26 个相同的空间中去继续运动，而相邻空间中的粒子也以相同的方式运动到目标盒子中去。因此，周期性边界条件保证了中心盒子中的粒子数量的完整与性质的合理，

(4) 能量最小化：在分子动力学模拟中，我们初步依据理论构建出来的分子构象很可能还不稳定，因此，我们需要去进行优化去降低分子的势能，使体系趋于能量和构型稳定，得到稳定的低能构象，这类方法称之为能量最小化。实现能量最小化需要找到分子的势能面上的极小值，并以期找到整个体系能量的最小值。实现能量最小化的方法通常分为两类：

(1) 对势能一阶导数求解为零：主要有共轭梯度法、最速下降法、牛顿拉普森法、变尺度法；

(2) 对非势能一阶导数求解为零：如单纯形法。经典的分子力学的能量最小化算法有以下几种：

①最速下降法（Steepest Descents）

最速下降法属于对势能函数一次求导的方法，通过不断迭代求导，找寻目标函数的极小值，通过找到能量梯度下降的方向，给坐标相应的位移，最速下降法通过粒子当前位置的导数作为前进方向，进行搜寻，寻求势能面的极小值。

②共轭梯度法（Conjugate Gradient）

共轭梯度法把二次函数共轭方向与最陡下降法相结合，通过已求得的位置处的梯度，沿着其方向搜索，求解出极小值点。共轭梯度法能较精准的预测的下一步方向，因此收敛性比较好，但其要求分子的初始结构精度高。

③Newton-Raphson 法

Newton-Raphson 法将应用函数的一阶和二阶微商相结合，一阶主要确定搜索的方向，二阶主要调整搜索方向。通常的二次函数可以一次收敛，对于非二次函数只要二阶导数可以求出选择较好的初始点时，收敛速度也很快。但是由于需要二阶导数矩阵和其逆矩阵，因此该方法不太适合较大的分子。

④单纯形法（Simplex Algorithm）

单纯型方法不要求导，而是通过调整每个原子的位置去改进分子的几何构型，直到原子上的受力低于目标值。对于某些扭曲性大的分子来说，其能量和势能面对坐标的微分不连续，所以单纯形方法可以处理，但其寻找到的可能不是局部的最小值。单纯形方法比较简单，但是应用效率低

1.4.2 CO₂ 混相提高原油采收率的分子模拟研究

李春程等人^[95]通过构型偏置蒙特卡罗(CBMC)模拟和分子动力学(MD)模拟对一系列正构烷烃/CO₂ 体系进行了研究。考察了碳链长度、压力和温度对 CO₂ 溶解度和溶胀系数的影响。CO₂ 饱和正构烷烃溶解度和溶胀系数与压力呈正相关，与碳链长度和温度负相关。随着 CO₂ 溶解量的增加，正构烷烃分子间负相互作用能减小，表明正构烷烃/CO₂ 体系溶胀。碳链越长的正构烷烃分子间负相互作用能越大，与 CO₂ 饱和后膨胀系数越小。随着 CO₂ 摩尔分数的增加，正构烷烃/CO₂ 体系的粘度降低。随着溶解 CO₂ 量的增加，碳链较长的正烷烃具有较大的粘度降低。该研究为原油的体积膨胀和粘度降低提供了可靠的评估。

王润曦等人^[96]通过修改 Lorentz-Berthelot 组合规则, 将 CO_2 和正癸烷的力场耦合到分子动力学(MD)模拟中, 以更准确地计算 CO_2 -正癸烷体系的关键物理性质。研究了不同压力下 CO_2 -n-癸烷二元体系的相平衡和界面性质。研究了 CO_2 -正癸烷混合物在石英纳米孔中的界面特性, 发现 CO_2 对正癸烷的吸附力强于正癸烷, 有利于将正癸烷从孔表面置换, 从而提高采收率。正癸烷的扩散随 CO_2 注入量的增加而增加, 而过量 CO_2 注入时, CO_2 和正癸烷在纳米孔中的扩散率均下降。

房体明等人发现 CO_2 与 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 在纳米缝中的最小混相压力小于体相, 说明原油与天然气在纳米缝中更容易混相, 强调了限域效应在二氧化碳混相驱过程中的关键作用, 并且通过界面厚度法和界面张力消失法, 预测并拟合了最小混相压力曲线, 与实验做到较好的吻合^[97], 打破了此前只能通过实验细管法, 升泡仪等方法测定最小混相压力的局面, 并且揭示了致密储层中微纳油气赋存空间存在尺寸效应对最小混相压力的影响, 为注入气压力控制提供了有益的参考。

李小芳等人^[98]研究了不同气体 (CO_2 、 N_2 、 CH_4 、 C_3H_8) 和不同原油在 413 K 和 60 MPa 条件下在纳米狭缝中的混相行为。研究了气相类型、极性和原油链长对气原油混相过程的影响。模拟结果表明, 由于极性原油与二氧化硅表面的相互作用更强, CO_2 、 CH_4 、 C_3H_8

和 N_2 与极性原油的混相性比极性原油强。值得注意的是, 极性原油在 CO_2 相中的溶解度高于在烃气相和 N_2 相中的溶解度。此外, 还发现原油链长会影响原油在烃类气体和氮气中的溶解。相反, 它对原油与 CO_2 的混相的影响可以忽略不计。

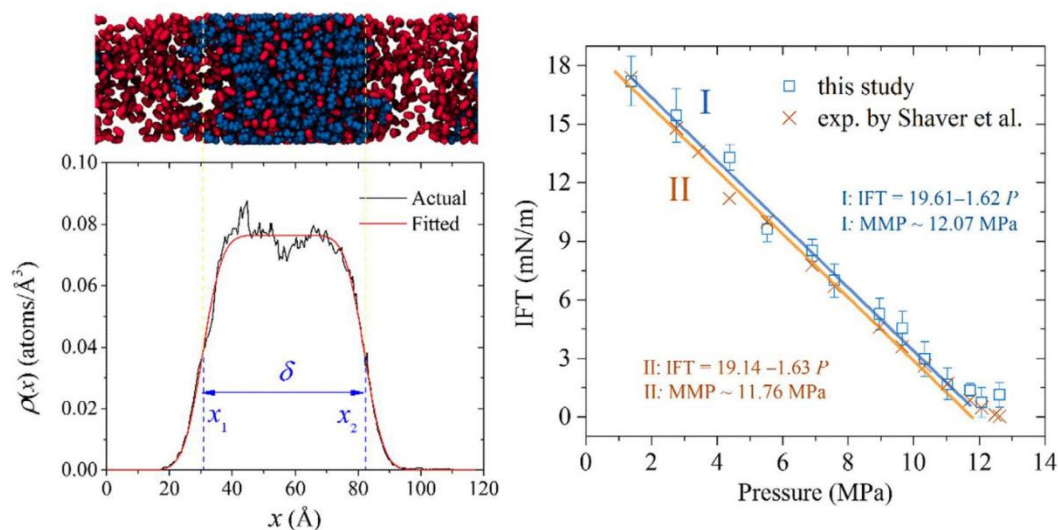


图 1-4 (a) 界面厚度法与 (b) 界面张力消失法实验与模拟拟合对比^[97]

Figure 1-4 (a) interfacial thickness method and (b) interfacial tension loss method for experimental and simulated fitting comparison^[97]

刘冰等人基于非平衡分子动力学（NEMD）模拟，研究了在不同注入速率时，页岩无机纳米孔中 CO_2 /十二烷的吸附和易位^[99]。由于 CO_2 和页岩孔道的-OH 基团之间的氢键相互作用， CO_2 优先吸附在孔道表面附近并形成层状结构。由于 CO_2 的滑移、Knudsen 扩散和渗吸共同作用，吸附层中的部分 CO_2 分子保持了迁移性。 CO_2 将吸附的十二烷部分从孔道表面剥离， CO_2 与十二烷竞争吸附，从而增强了十二烷的流动性，提高了采收率。研究发现油体积膨胀和界面变化对采收率有重要影响。在 CO_2 原油驱替前沿，十二烷的溶胀和界面张力（IFT）降低增强了十二烷分子的剥离，这在 CO_2 提高采收率过程中起着至关重要的作用。

通过深入调研，我们可以发现，大多数研究只针对于特定原油组分。周所周知，原油是一个复杂的混合物，由多组分构成，例如常见的饱和烃、芳香烃、胶质、沥青质等等，而工程中不同的注气压力下采出油的组分不同，此外，随着注气开发的不断进行，采出井端采出油的组分中重质组分比例逐渐增大，那么在混相中，每种组分又有多少比例达到混相状态，每种原油组分在混相中又扮演着什么样的角色，其混相程度与注入气之间的相关性是如何的，这些工程现象背后的科学问题尚未可知。

1.5 本论文的研究意义、研究思路及研究内容

经过工程实际应用及现场试验，二氧化碳混相驱可以有效开发致密油。但是在多组分原油的混相行为尚不清楚，原油组分混相能力缺少定量评价，各种储层参数对混相的影响机制也有待解析。鉴于此，本论文采用分子模拟方法，开展致密油与 CO_2 之间的混相行为研究，揭示多组分原油的混相机制，并定量评价原油组分的混相能力，考察期混相能力对储层环境条件的响应规律，论文具体研究思路如下：

- （1）首先研究了混相的机理，从分子角度明确混相发生的原因及可能性。
- （2）打破传统认识，解决缺乏明确的定性定量评价标准的现状，建立混相评价标准，丰富二氧化碳开发致密油的相关理论，加速二氧化碳开发致密油相关研究的发展。
- （3）研究影响混相的主控因素，二氧化碳在储层油藏中的驱替效果，受多因素影响，是多因素相互作用的结果，其中又以注入气类型、压力、温度、原油组分为主控因素，探究这些主控因素变化时，体系混相程度的变化规律，以期在现场开发提供理论指导。

论文的研究内容如图 1-5 所示。研究采用分子动力学模拟（molecular dynamics simulation）的方法，第二章我们研究了混相的机制，首先通过构型较为直观地展示不同原油组分的混相程度，并引入二维密度分布图来印证体系的混相程度；通过分析油气混相的动力和阻力在混相过程中的变化，揭示油气混相的物理本质，解析轻质组分易混相而重质组分析出的微观机制。第三章我们建立了混相程度的评价标准，通过定义理想状态和实际模拟过程中不同原油组分被 CO_2 溶出的情况，给出混相程度的定量评价标准；基于定量评价标准，给出不同原油组分在两类注入气中的混相程度。第四章探究储层条件对混相程度的影响规律，考察了储层压力温度以及原油组分变化时，原油四组分混相程度的变化规律，并从混相动力和阻力角度揭示了规律变化背后的物理机制。研究工作以期为注气开发致密油提供理论支撑。

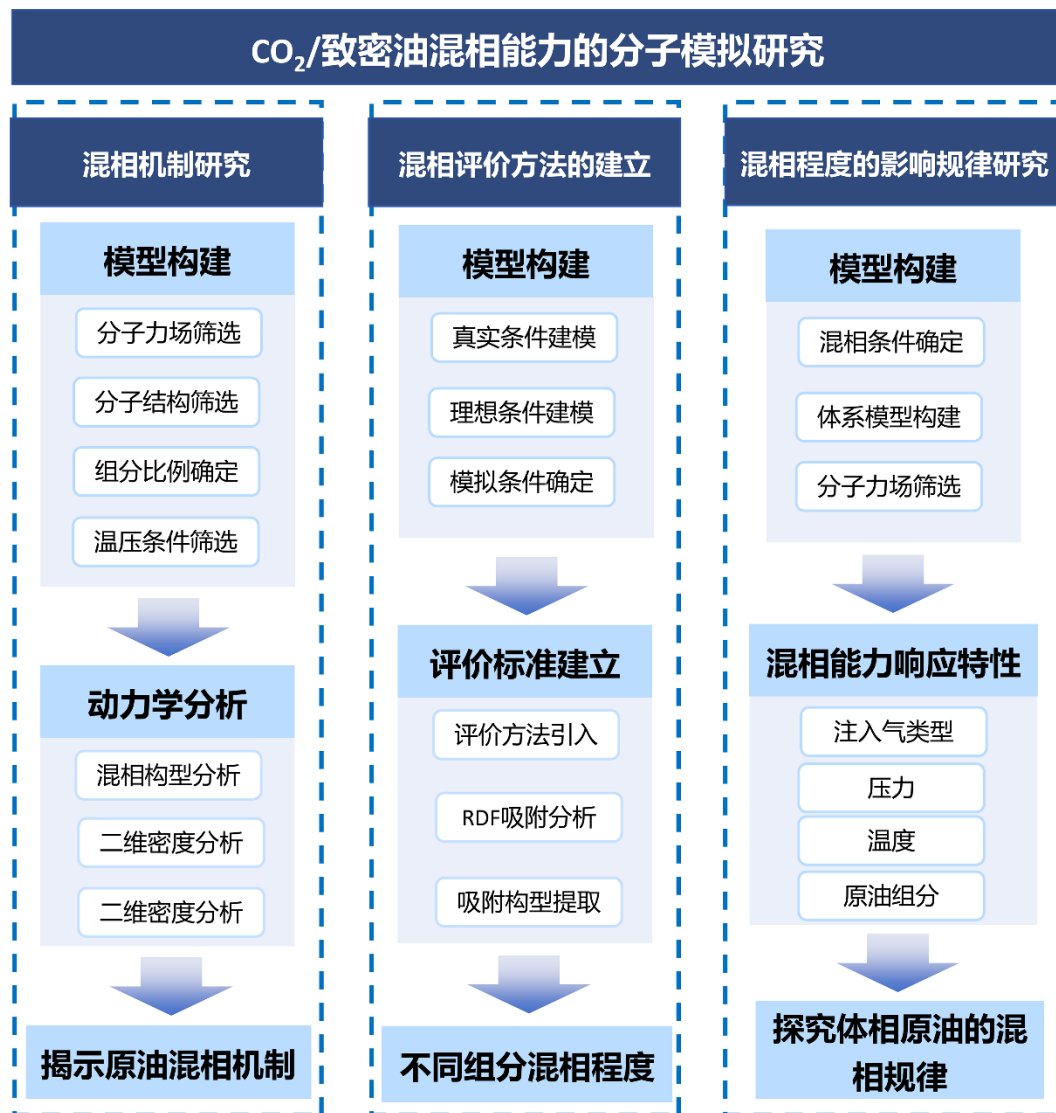


图 1-5 本论文的研究框架图

Figure 1-5 The research frame diagram of this paper

第2章 混相机制研究

2.1 引言

近年来, CO_2 与原油的混相行为被广泛研究^[100-106], 以往的研究大多只采用简单的油类模型, 如采用单一烷烃代替复杂的原油, 虽然研究工作有助于我们理解油气混相的相关行为。但是, 原油是一种复杂的胶体结构, 这些油组分之间的相互作用对混相行为有重要影响。随着混相的发生, 原油中的轻烃组分优先溶入到气相中, 气体分子也进入原油的胶体结构, 原油的胶体结构被破坏。这一混相过程受控于多组分原油与注入气之间的相互作用, 因此, 采用复杂的模拟原油考察混相过程可以更准确的还原油气的混相行为。

本章采用分子动力学模拟 (Molecular dynamics simulation) 的方法研究了 CO_2 与多组分原油的混相过程。我们通过 Materials Studio 软件进行建模, 使用 LAMMPS 进行动力学模拟, 使用 VMD 和 OVITO 进行可视化分析, 在本章中, 我们对多组分原油相互作用进行深度剖析, 从混相动力和阻力角度剖析了混相过程中多组分原油的混相行为, 揭示了混相的物理本质。

2.2 模型建立与计算方法

2.2.1 分子结构模型的建立

多组分原油模拟体系构建: 然而, 以往的研究几乎都只采用简单的石油模型如单组份石油。然而, 真实的原油是一种复杂的胶体结构, 由沥青质、胶质、饱和烃和芳烃等多组分构成, 且不同原油组分具有不同的特性, 如饱和烃芳香烃等轻质组分很容易被注入气从原油胶体结构中萃取出来, 而胶质、沥青质等重质组分伴随着轻质组分的萃取分子间缔合作用加强, 从原油中析出吸附在储层壁面, 导致渗透率的下降, 造成储层伤害。因此, 我们这里采用的模拟原油是四组分原油。原油配比来源于新疆维吾尔自治区哈密地区的巴里坤县与伊吾县的交界处的三塘湖油田牛圈湖区块, 此次原油构型采用四组分构型, 分别为饱和烃、芳香烃、胶质与沥青质, 各组分占比、单体结构及油盒子构型如图 2-1 及表 2-1 所示, 本次测试四种油组分我们分别选用饱和烃: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, 芳香烃: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, 胶质: $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{S}$, 沥青质: $\text{C}_{67}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{OS}_2$, 这四种组分是分子模拟常用的原油组分, 能够更加真实的还原原油物性。

表 2-1 原油四组分数量及占比

Table 2-1 Quantity and proportion of four components of crude oil

组分	牛圈湖 (w%)	数量
饱和烃	53.87	235
芳香烃	18.09	71
胶质	24.26	35
沥青质	3.78	5

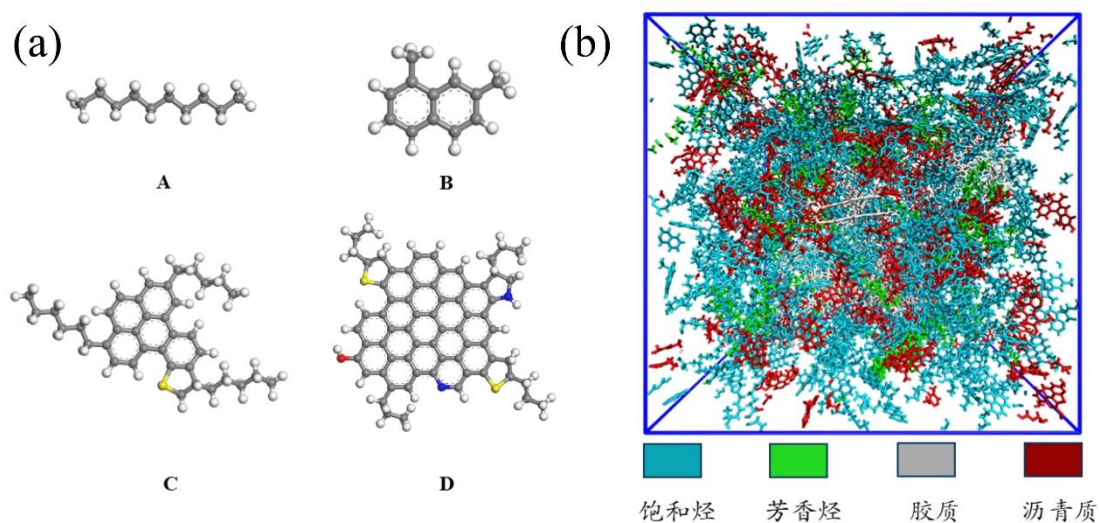


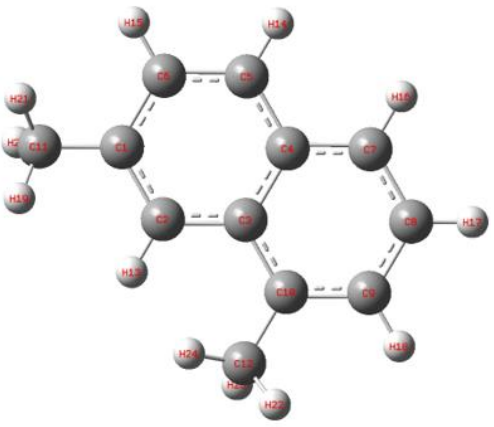
图 2-1 (a) 四组分分子单体构型; (b) 原油拟合构型

Figure 2-1 (a) four-component molecular monomer configuration; (b) Crude oil fitting configuration

模拟体系构建：在对油气混相研究过程中，通过构建油气双界面模型可以较为准确的反应体相环境的特点，并且能够直观的看到混相界面，便于分析混相相关问题，这也是常用的用于分析油气性质的模型，图 2-2 为我们研究的体相油气体系，原油四组分和气体分子通过 Materials Studio 软件构建，首先用 New Document 板块的 3D Atomistic 选项切换出建模初始界面，使用 Sketch Atom 分子画笔画出油分子和 CO₂ 分子的单体结构，随后使用高斯计算对应分子的电荷，以芳香烃为例，高斯计算的电荷如表 2-2 所示，并将电荷信息、Forcefield Type 及 Name 信息附到分子单体上。

表 2-2 芳香烃分子中每个原子电荷信息

Table 2-2 Information about the charge of each atom in an aromatic hydrocarbon molecule

芳香烃电荷信息示意	序号	电荷	序号	电荷
	C ₁	0.2345320293	H ₁	0.1649900078
	C ₂	-0.3109977411	H ₂	0.1497461040
	C ₃	-0.0122253256	H ₃	0.1456379830
	C ₄	0.2180564369	H ₄	0.1518779440
	C ₅	-0.2488887802	H ₅	0.1247958221
	C ₆	-0.2115491960	H ₆	0.1588490870
	C ₇	-0.2954493722	H ₇	0.0985934516
	C ₈	-0.0736825427	H ₈	0.0985934516
	C ₉	-0.2959608435	H ₉	0.0985934516
	C ₁₀	0.2007573071	H ₁₀	0.0935573175
	C ₁₁	-0.3473143091	H ₁₁	0.0935573175
	C ₁₂	-0.3296269179	H ₁₂	0.0935573175

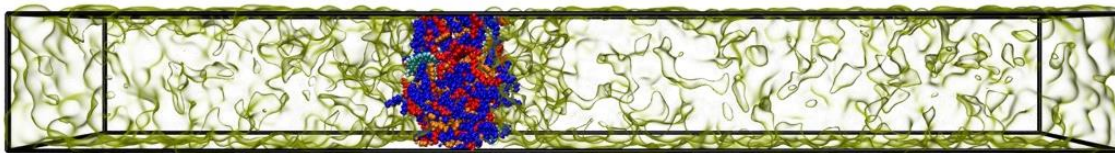


图 2-2 油气混相体系构型

Figure 2-2 Configuration of oil-gas miscible system

根据实际储层情况和 NIST 物性网站获得对应储层条件的原油及 CO₂ 密度, 使用 PACKMOL 构建油气盒子, 油团中各分子和 CO₂ 分子均随机分布, 油气比为 1:17, 以保证油分子能有足够的气体分子充分混相, 我们将建立好的模型进行能量最小化, 之后采用平衡分子动力学, 待油滴体系稳定后, 进行体系密度拟合, 经过多次拟合, 最终确定原油各组分比例, 最终拟合的油滴一密度为 0.803 g/cm³, 与目标区块原油平均密度 0.816 g/cm³ 吻合较好, 油滴二较油滴一含有更多的重质组分, 目标区块原油密度为 0.867~0.9201 g/cm³, 平均密度为 0.8923 g/cm³, 原油体系的构建具有一定的合理性。基于油田现场实际情况及应用, 我们选取 343.15 K 和 30 MPa 作为典型温压条件进行研究。

2.2.2 分子模拟参数设置

在本研究中，所有分子动力学模拟（Molecular dynamics simulation）程序均在大规模原子/分子并行模拟器(LAMMPS)^[107] 软件包中进行计算。模拟结果的可视化由 Visual Molecular Dynamics（VMD）软件生成。12-6 Leonard-Jones 势和库仑势分别用于描述范德华（vdW）和静电相互作用。在该公式中：

$$V = \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-1)$$

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。粒子—粒子—粒子—网格（PPPM）求和法用于计算长程静电相互作用^[108]。本研究采用三维周期性边界条件，截断半径为 $10\text{\AA}$ ，时间步长为 1fs ，每 1000 步保存一次用于分析。模拟在 NPT 系综下进行，进行的全原子 MD 模拟共持续 25ns ，并使用 Nosé-Hoover 控温方法^[109]进行控温。原油力场采用 OPLS-AA（Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom，OPLS-AA）力场^[110]， CO_2 采用 EPM2 力场^[111]，甲烷采用 OPLS 力场，具体参数如表 2-2 到 2-6 所示，经验证，该混合力场已成功应用于气体—流体系统，四组分原油和 CO_2 的电荷信息及力场参数如表 2-3 到 2-6 所示。

表 2-3 二氧化碳分子和甲烷分子的部分原子电荷和 LJ 势（Lennard-Jones 势）

Table 2-3 Partial atomic charges and the Lennard-Jones Potential of CO_2 and CH_4 molecules

	CO_2		CH_4	
	C	O	C	H
ϵ (kcal/mol)	0.0559	0.1599	0.0660	0.0300
σ ($\text{\AA}$)	2.7570	3.0330	3.5000	2.5000
$q / e $	0.2400	0.1200	0.2400	0.0600

表 2-4 饱和烃的部分原子电荷和 LJ 势（Lennard-Jones 势）

Table 2-4 Partial atomic charge and LJ potential of saturates (Lennard-Jones Potential)

Element	C3	C2	H
ϵ (kcal/mol)	0.0660	0.0660	0.0300
σ ($\text{\AA}$)	3.5000	3.5000	2.5000
$q / e $	-0.1800	-0.1200	0.0600

表 2-5 芳香烃的部分原子电荷和 LJ 势 (Lennard-Jones 势)

Table 2-5 Partial atomic charge and LJ Potential of aromatics (Lennard-Jones Potential)

Element	C1	C2	H
$\epsilon(\text{kcal/mol})$	0.070	0.070	0.0300
$\sigma (\text{\AA})$	3.5500	3.5500	2.5000
$q / e $	-0.2100	-0.3300	0.0600

表 2-6 胶质的部分原子电荷和 LJ 势 (Lennard-Jones 势)

Table 2-6 Partial atomic charges and the Lennard-Jones Potential of resins

Element	C1	C2	C3	C4	S	H
$\epsilon(\text{kcal/mol})$	0.080	0.066	0.066	0.066	0.355	0.030
$\sigma (\text{\AA})$	3.5000	3.5000	3.5000	3.5000	3.6000	2.5000
$q (e)$	0.0200	0.0300	0.0600	0.1100	-0.108	0.1500

表 2-7 沥青的部分原子电荷和 LJ 势 (Lennard-Jones 势)

Table 2-7 Partial atomic charge and LJ potential of asphaltene (Lennard-Jones Potential)

Element	C1	C2	C3	N1	N2	S1	O	H
$\epsilon(\text{kcal/mol})$	0.08	0.066	0.066	0.170	0.170	0.355	0.170	0.030
$\sigma (\text{\AA})$	3.500	3.500	3.500	3.250	3.300	3.600	3.120	2.500
$q / e $	0.081	0.035	0.257	0.191	0.623	0.229	0.525	0.055

2.3 结果分析

2.3.1 构型分析

构型分析，是分子模拟最为直观的分析手段，我们可以从构型中获得许多信息，如通过构型可以给出分子的精细结构信息，如原子间距离、键长、角度等，这对于研究分子的性质和活性至关重要，我们从构型中还可以得到分子在不同时间点的运动轨迹，从而了解其动力学特性。这有助于研究分子的扩散、聚集、转换等过程，通过构型分析，有助于我们深入研究分子的结构、动力学和性质等方面的问题。对 CO_2 油气混相初始构型如图 2-3 进行分析，我们建模的原则是模拟 CO_2 注入后，对原油混相的影响，所以建立模型时，原油单独聚集，二氧化碳分子于原油两侧且没有进入，随着模拟的进行，由于二氧化碳扩散系数远大于原油，扩散性很强，所以二氧化碳逐渐向原油中扩散，在构型中，我们把二氧化碳进行了隐藏处理，因为相比于二氧化碳，我们只关注原油的混相情

况，并且分别提取四组分中每种组分的单独构型，以对比四种组分在同一时刻的混相程度，从图中可以看出随着模拟时间的进行，芳香烃、饱和烃组分逐渐溶出，而沥青、胶质组分非但没有溶出，由于轻质组分的溶出，变得结合的更加紧密，直至体系平衡后，大部分的芳香烃、饱和烃溶出，其中饱和烃溶出的数量大于芳香烃，沥青组分以片层状结合在一起，胶质吸附在沥青上，我们将这种聚集态定义为胶核，且胶核内存在未被二氧化碳解离的轻质组分。

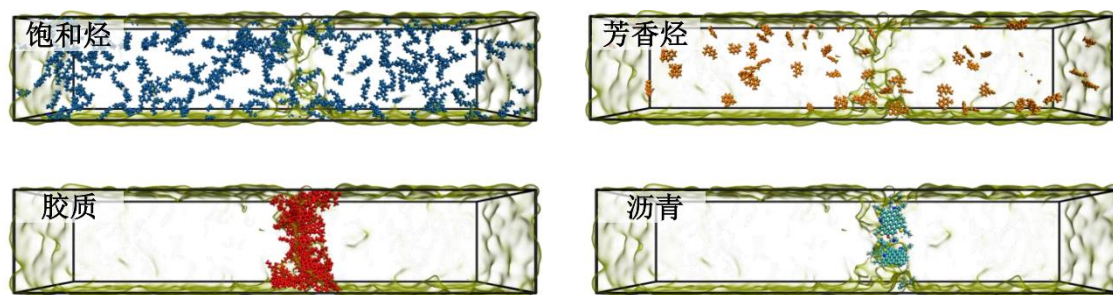


图 2-3 四组分混相后构型图

Figure 2-3 Configuration diagram of four components after miscible

为了更加清楚地观察四种原油组分在 CO_2 相中的分散程度，我们分别提取了不同组分的二维密度随时间的变化，如图 2-4 所示，我们分别统计了 5 ns、15 ns、25 ns 时刻，四种单一油组分的二维密度，由上面分析我们可知，体系在 25 ns 已经达到平衡状态，首先分析 5 ns 时刻，先看轻质组分，其中饱和烃组分密度分布仍然很集中，边缘只有少量的分子溶出，芳香烃组分已经有部分溶出，由此我们可以看出，单从混相速率方面看，芳香烃也要优于饱和烃组分，再看重质组分，两组分都未溶出，且沥青相较于胶质结合的更紧密。再分析 15 ns 时刻，先看轻质组分，饱和烃组分相较于 5 ns 已大量析出，芳香烃组分继续析出，但析出量和析出速率低于饱和烃组分，再看重质组分，为数不多的胶质分子被解离出胶核，而大量的胶质分子仍然在胶核中，且由于轻质组分的析出，胶质分子的密度分布更加集中，和沥青分子结合的更加紧密，而沥青组分未有沥青分子析出，且同样由于轻质组分及少数胶质分子的析出，聚集的更加紧密，且占据胶核结构的核心部分。分析 25 ns，同样先看轻质组分，之前已析出的饱和烃分子在二氧化碳作用下在盒子中扩散的更加均匀，仍有部分饱和烃分子从胶核内析出，已析出的芳香烃分子在盒子中扩散的更加均匀，少部分的芳香烃分子继续从胶核结构中析出，重质组分变化不明显，因此，结合油组分构形图、二维密度分布和各组分混相程度，我们可以得出结论：饱和烃析出量最多，混相程度最好，芳香烃析出含量次之，在模拟刚开始时，芳香烃混

相速度要比饱和烃的析出速率快，模拟结束时芳香烃混相程度略低于饱和烃，胶质组分只有少量析出，且随着模拟的进行，胶核结构中胶质组分结合的更加紧密，沥青组分不混相，且随着饱和烃、芳香烃、胶质组分的析出，结合的更加紧密。

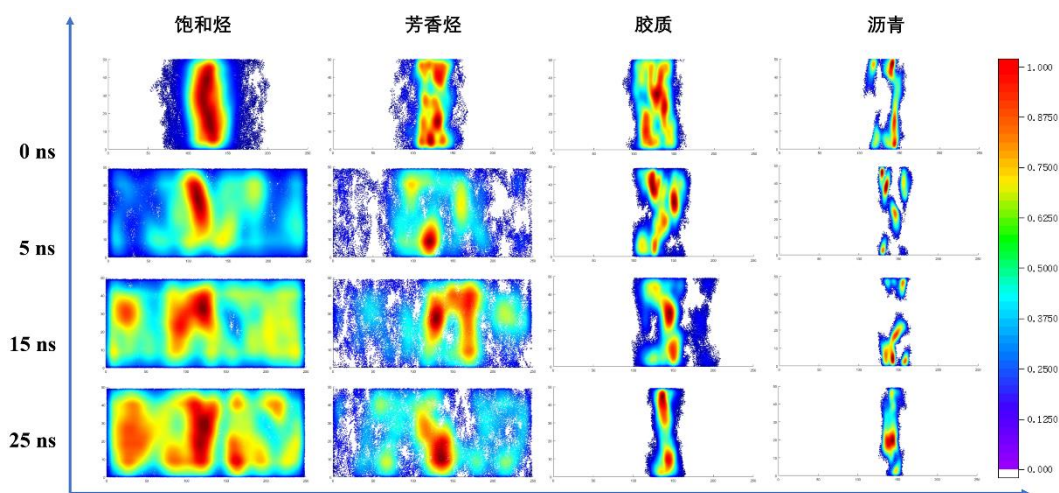


图 2-4 原油四组分随着模拟时间的二维密度图

Figure 2-4 Two-dimensional density diagram of four components of crude oil with simulation time

2.3.2 混相动力

(1) 浓度扩散

首先，从驱动力角度分析，扩散是不可或缺的。扩散是一种质量传递现象，这一过程可以使物质随着时间的推移在空间上的分布更加均匀，这里所说的物质可以是溶剂中溶解的化学物质，也可以是气体混合物中的一个组分，例如空气中的氧气。物质的质量传递是其浓度在空间和时间上的演化。如果一种物质的浓度最初并不均匀（例如，容器中某一区域的浓度可能大于其他区域），那么在一段时间后，扩散会引起质量传递，使物质的浓度趋于均匀。扩散的驱动力是分子的热运动。当温度高于绝对零度时，分子会做永不停息的运动。分子的动能意味着它们总是在运动，分子频繁地相互碰撞，使运动方向随机变化。

对于我们混相，当注入足量的 CO_2 并与原油初次接触时，此时为我们模拟的起点，此时，油气两相分居两侧并以界面相互隔开，油气两相对侧分别出现了自身的巨大浓度差，因此，油气两相进行顺浓度梯度扩散，使体系趋于均匀，众所周知 CO_2 扩散系数远大于油相扩散系数，因此， CO_2 气体向油相中扩散作为驱动油气混相中扩散的主驱动力，与此同时，我们统计了四种油组分的 MSD 曲线，MSD 解释为粒子随时间移动后的位置

相对于参考位置的偏差的量度。当观测时间趋于无穷大时，MSD 与极限观测时间成正比，在统计力学中其定义为 t 时刻的系综平均，其计算公式为：

$$MSD = \langle |x(t_0 + t) - x(t_0)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i(t_0 + t) - x_i(t_0)|^2 \quad (2-2)$$

式中， N 为粒子数， t 为时间， $|x(t_0 + t) - x(t_0)|$ 为目标粒子在 t 时间内经过的矢量距离，MSD 的斜率是扩散系数 RDC（Running Diffusion Constant, RDC）的 $1/6$ ，其计算公式为 2-3

$$D_\alpha = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle |(t_0)x_i(t_0 + t) - x_i(t_0)|^2 \rangle \quad (2-3)$$

即 $6D_\alpha t = MSD$ ，其作用是说明粒子扩散的速度

我们提取了四种油组分的 MSD 曲线如图 2-5 用以说明不同油组分向气相的扩散速率，分析四组分斜率可以得出，轻质组分扩散系数大于重质组分，说明轻质组分更容易扩散，轻质组分中饱和烃扩散系数又大于芳香烃，前文从构型角度说到，重质组分基本不混相，因此，我们得出结论，从扩散作为驱动力角度，轻质组分向气相中的扩散也能为油气混相提供部分动力。

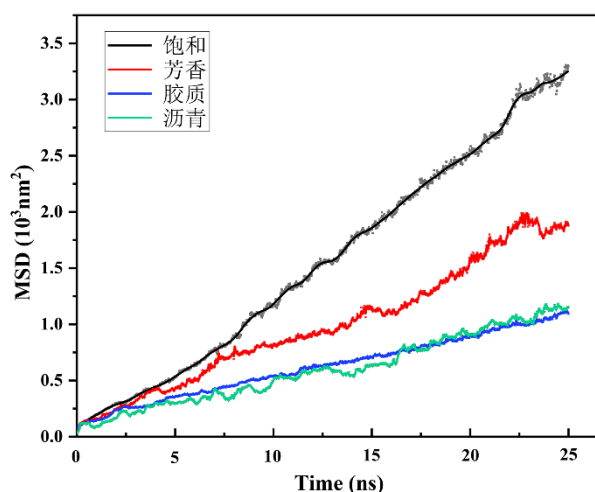


图 2-5 原油四组分的 MSD 曲线

Figure 2-5 MSD curves of four components of crude oil

(2) 油/气间的相互作用

油气混相的另一驱动力为各油组分和 CO_2 气体分子之间的作用，当两个分子互相远离时彼此相吸，而靠近在一起时，又彼此排斥。位能函数如图 2-6 可方便地表达吸引力或排斥力，纵坐标分子间位能和分子间作用力直接相关（位能的负梯度就是分子间

作用力), 借助位能函数可以清晰地看出分子间距对分子间作用力的影响规律, 位能函数梯度的负数等于这些力。因此, 分子间力和分子间位能就彼此间接相关了。

分子间力是导致非理想气体的行为、溶液现象以及相转变现象的主要原因。当一个分子附近有另一个分子时, 它的行为要受到分子间吸引力和排斥力的强烈影响。物质的位形性质可以看作是使分子相互接近的力与使分子彼此分开的力相互妥协的结果。

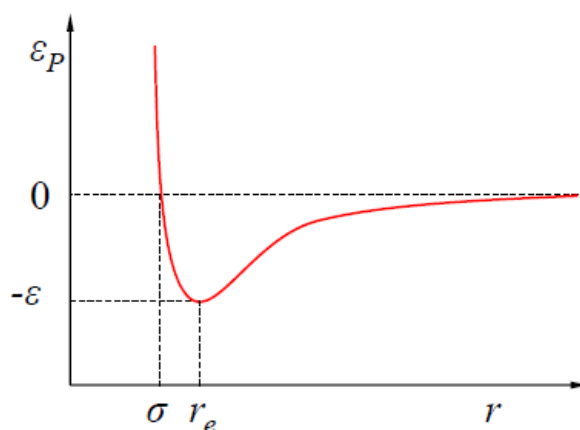


图 2-6 Lennard-Jones 位能函数

Figure 2-6 Lennard-Jones potential energy function

我们在此处讨论的作用力主要为范德华力, 范德华力包括原子、分子、表面间作用力, 有以下三个来源: ① 极性分子的永久偶极矩之间的相互作用; ② 一个极性分子使另一个分子极化, 产生诱导偶极矩并相互吸引; ③ 分子中电子的运动产生瞬时偶极矩, 它使临近分子瞬时极化, 后者又反过来增强原来分子的瞬时偶极矩; 它与其他力不同, 来自于离子之间的极性涨落。

为了确定理想情况下二氧化碳分子与四种油组分的相互作用能的大小, 模拟选取 GAUSSIAN 量子化学计算软件。在考虑数据准确性的前提下, 提高系统计算效率, 特采用 b3lyp/6-31G* 基组对分子间的相互作用能进行计算。由于计算过程无法直接获得气体分子与四组份油分子的相互作用能, 但可以通过间接的方式来获取, 具体计算过程如下:

- (1) 计算气体, 各组分的单点能 α_i
- (2) 计算气体与原油组分结合后的体系总能量 β_{ij}
- (3) 相互结合能 $\gamma = \alpha_i + \alpha_j - \beta_{ij}$

模拟共分为四组, 分别计算了 CO_2 -饱和烃、 CO_2 -芳香烃、 CO_2 -胶质、 CO_2 -沥青。计算结果如下表 2-8:

表 2-8 气体—组分相互作用能
Table 2-8 gas-component interaction energy

原油四组分	Total energy(kJ/mol)	原油组分 (kJ/mol)	注入气 (kJ/mol)	Interaction energy(kJ/mol)
饱和烃	-15888790.86	-1035290	-1.5E+07	-57.8135
芳香烃	-16273074.71	-1219650	-1.5E+07	-79.24
胶质	-19770487.59	-4916879	-1.5E+07	-245.826
沥青	-24197920.75	-9344338	-1.5E+07	-356.517

动力学计算中我们选用范德华力这一指标作为衡量各组分油分子与气体分子的作用力强弱，比较表中数据可以得到，原油四组分与 CO₂ 的相互作用能大小为，沥青>胶质>芳香烃>饱和烃，表明原油四组分在注入其中的溶解动力：饱和烃<芳香烃<胶质<沥青，这可能和以往的认知不同，此排序意味着沥青有者更足的混相动力，这是因为在此部分，我们只考虑了动力部分，阻力及作用力加和部分会在本章的后面部分解释，为了更直观的看到四组分油的动力（范德华力）我们提取了 CO₂ 与四种油组分的范德华力曲线如图 2-7。

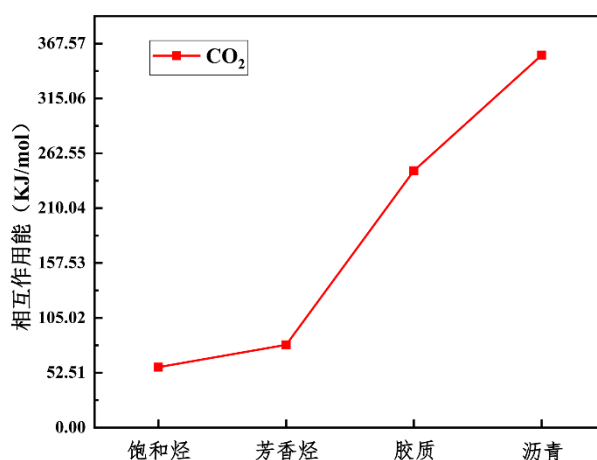


图 2-7 高斯计算四组分油与 CO₂ 相互作用能

Figure 2-7 Gauss calculation of the interaction energy between four components of oil and CO₂

2.3.3 混相阻力

原油各组分的间相互作用是抑制各组分原油溶解的阻力。讨论完驱动力，我们讨论混相的阻力，即原油各组分之间的相互作用，为了解四种原油组分析出的阻力，设计了阻力验证实验，通过 GAUSSIAN 量子化学计算软件，将每种原油组分与其他三种油组分的相互结合能进行单独计算。 $E(\text{饱和烃-芳香烃}) = E(\text{芳香烃-饱和烃})$ ，为确保模拟

的准确性以及与上述模拟结果的可比性，仍采用 b3lyp/6-31G* 基组进行计算。得到结果如下表 2-9 所示。

表 2-9 组分间相互作用能
Table 2-9 Interaction energy between components

相互作用能 (kJ/mol)	饱和烃	芳香烃	胶质	沥青
饱和烃	-----	-1.549045	-66.714	-84.9349
芳香烃	-1.54904	-----	-58.994985	-89.477
胶质	-66.714	-58.994985	-----	-222.275
沥青	-84.9349	-89.477	-222.275	-----

为了更直观的分析阻力，我们绘制了相互作用能曲线如图 2-8 所示，从图中可以明显看出，四组分的混相阻力为：沥青>胶质>芳香烃>饱和烃。

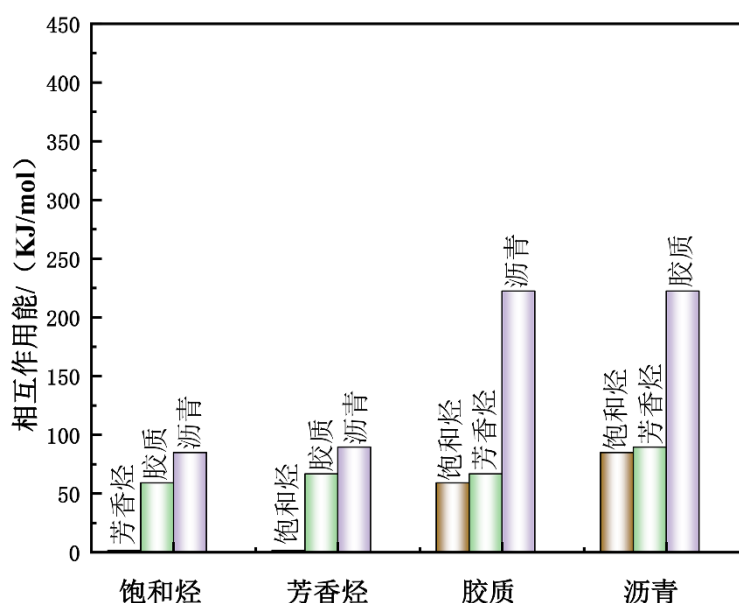


图 2-8 高斯计算四组分原油间相互作用能

Figure 2-8 Gaussian calculation of the interaction energy between the four components of crude oil

通过以上两组数据我们得到原油的四种组分中沥青具有最大的溶解动力，同时拥有最大的析出阻力。由于沥青分子具有最大分子质量，且具有复杂的杂化原子，导致沥青分子具有最强的吸附其他类型分子的能力；胶质分子结构小于沥青分子，阻力与动力均小于沥青分子；芳香烃分子与饱和烃分子结构更小，动力阻力均很小，而饱和烃又是简单的线性结构分子。要进一步解释原油组份在混相过程中的析出、混溶过程，需要了解整个混相过程中体系各组分阻力与动力之间的变化关系。动力学中很容易得到这个系

统中动力与阻力之间的变化关系，因此我们分别提取了四组分间的相互作用能曲线用于表征该组分从原油中被剥离的难易程度。首先我们提取了四种组分随时间的相互作用能曲线如图 2-9 所示，为了方便分析，我们将四组分的相互作用能随时间的变化分别作图，阻力部分进行了加和便于与动力部分进行比较，阻力来源于自身组分分子与其他三种原油组分的相互作用，我们进行了长达 25 ns 的模拟，首先分析饱和烃分子，对于饱和烃分子，模拟进行到 5 ns 时，饱和烃能量基本达到稳定，并略有波动，从图中（a 图）可以明显观察到，饱和烃分子的混相动力远远大于阻力，证明饱和烃分子具有优秀的混相能力；分析芳香烃分子，模拟进行到 8 ns 能量基本稳定，从图中（b 图）可以看出，芳香烃分子的动力大于阻力，但能量差也就是混相驱动力小于饱和烃分子，因此，芳香烃分子具有混相潜力，但混相能力要低于饱和烃分子；分析胶质分子，模拟进行到 4 ns 时，胶质能量基本达到稳定，从图中（c 图）可以明显看到胶质分子的动力与阻力基本持平，这也暗示了胶质分子混相能力较差，从能量角度而言，混相可能性较低；最后，分析沥青分子，从图中可以看出，沥青分子的阻力远远大于动力，因此，沥青分子不具有混相的可能。

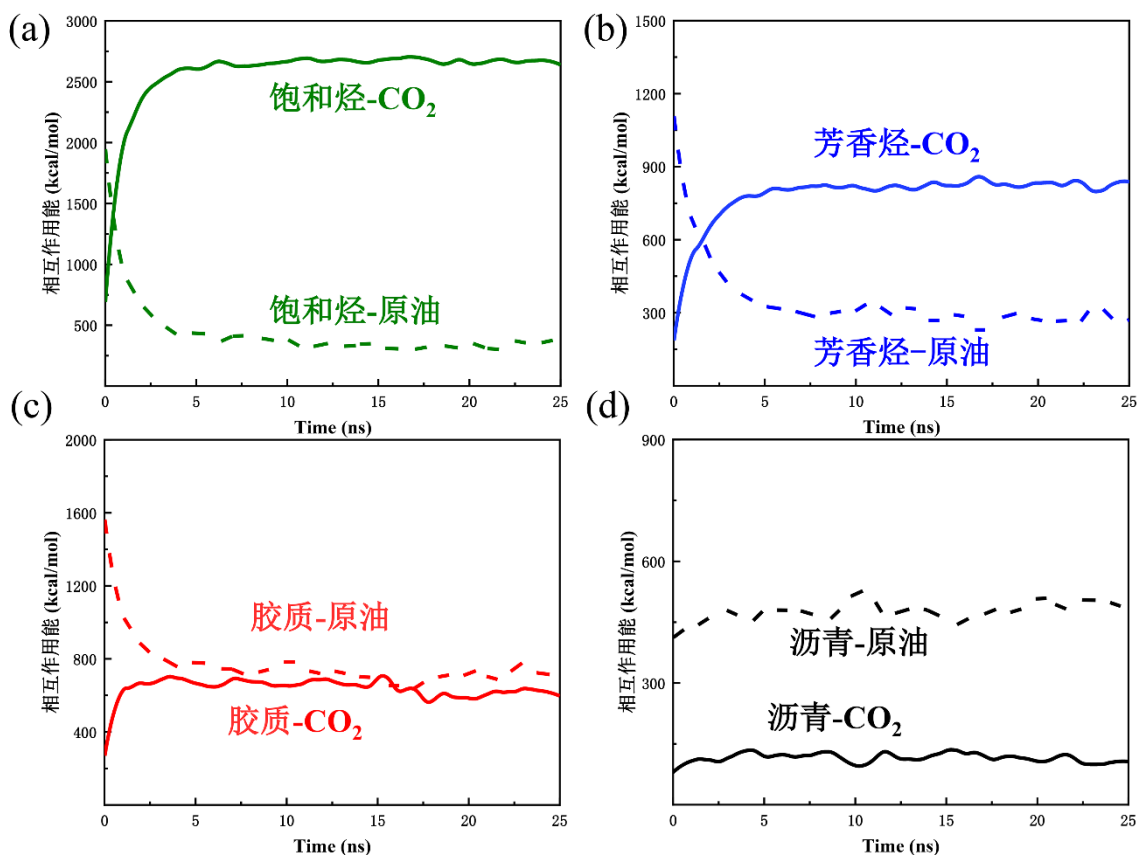


图 2-9 （a）饱和烃（b）芳香烃（c）胶质（d）沥青的混相动力与阻力

Figure 2-9 Miscible power and resistance of (a) Saturates (b) Aromatics (c) Resins (d) Asphaltenes

2.4 本章小结

对以上结果进行总结, 结合强度越大表明越难被剥离, 原油四组分间的相互作用能表明, 原油四组分被注入气剥离进而溶解混相的难易程度为: 饱和烃>芳香烃>胶质>沥青。这也很好解释出现这种情况的原因, 由于沥青质、胶质等重质组分分子体积较大, 气体与其有更多的作用位点, 能够多点与油作用, 单从驱动力中作用力角度所得出的数据来看, 重质组分拥有更好的混相能力, 但值得注意的是, 此次相互作用能数据的提取, 是建立在理想条件下, 没有考虑油分子之间的相互作用力。并且, 在之前我们提到了, 重质组分会形成一种胶核结构, 且由于轻质组分的析出, 此胶核结构会结合的更加紧密, 这就导致了气体分子在重质组分中只有极少数的作用位点, 大多数作用位点被沥青-沥青之间形成大 π 键以及沥青-胶质结合所占据, CO_2 与 CH_4 无法使其解离。此外, 油组分间的相互作用能较强, 会阻碍各油组分从原油中解离以及油气混相的发生。本章取得的认识如下:

(1) 我们分析了混相过程的驱动力以及阻力, 驱动力主要有气体自身的扩散以及气体与油分子间的相互作用能, 阻力为原油各组分间的相互作用能。

(2) 重质组分的混相动力并不弱, 但是由于胶核结构的形成, 占据了气体与重质组分间的作用位点, 使得大量气体无法与重质组分直接作用, 阻碍了重质组分的混相。

(3) 虽然重质组分混相动力充足, 但由于重质组分的结构特性, 阻力即重质组分自身的相互作用同样很大, 并且类胶核结构的形成使得组分间以及重质组分分子自身间的相互作用成为主导, 阻碍着混相的进行, 使得重质组分无法混相。

第3章 混相评价方法的建立

3.1 引言

定量评价标准对于研究混相问题至关重要，本章内容也是整篇论文的核心部分，在以往的研究中，人们过多的关注于确定最小混相压力，因为在实际的工程开发过程中，人们发现，随着注入压力的增加，储层的采收率不断提高，当到达某个临界时，会迎来采收率的大幅提高，此临界压力就是最小混相压力，当压力到达临界压力后，采收率缓慢上升，最终不变，因此，出现了很多使用分子模拟方法去获取甚至预测最小混相压力，对于为什么出现这种情况，达到最小混相压力后，不同原油组分的混相情况到底如何认知不清，而分子模拟的优势就在于可以进行机理性的分析研究，因此，本章内容致力于建立一种分子模拟领域用来定量分析特定组分及原油整体混相程度的评价标准，以期对于含有不同原油组分及特定储层条件的特定油藏，有一个标准去衡量混相程度，可以采取相应的条件获取最优的注入条件和方式，指导现场开发。

3.2 模型建立与计算方法

3.2.1 模型盒子的建立

我们对典型油气混相构型进行分析，提出一种定量评价混相的方法，我们要建立混相体系的定量评价，就要分别得出不同组分的混相程度。

（1）理想条件建模

理想条件建模，就要是要排除其他分子的干扰，让目标分子的吸附位点只被 CO_2 分子占据，能够得到最大数量的吸附气体分子。以沥青组分为例，在模拟盒子中，我们构建了一个沥青分子以及足量的二氧化碳分子的盒子如图 3-1 所示， CO_2 分子和沥青分子的建模方法同上一章一致，模拟盒子通过 Materials Studio 软件 Amorphous Cell Tools 模块的 Construction (Legacy) 选项进行构建， CO_2 的密度通过 NIST 物性网站获取，并在盒子中心放置了一个沥青分子，在此处选取的典型稳压条件（318.15 K，30 MPa）下的密度。

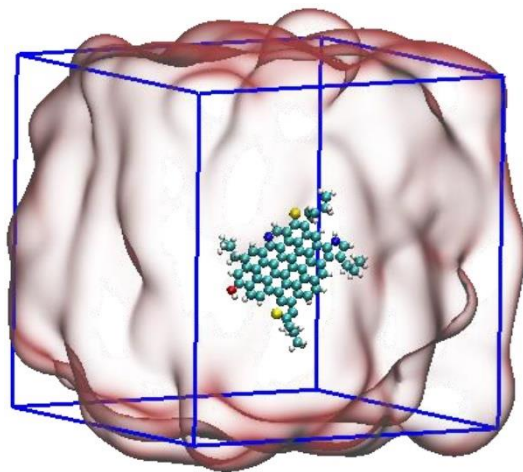


图 3-1 理想条件建模的模型

Figure 3-1 Model of ideal condition modeling

(2) 真实条件建模

真实条件建模，目的是为了更加真实的与实际情况去契合，对于我们的体系，目标分子的干扰来源于其他几种组分的原油分子占据目标分子的吸附位点，使得气体分子不能占据，因此，真实条件的建模，与上一章建模方法一致，使用 Materials Studio 软件获得，符合真实注入和储层条件，并提供足量的 CO_2 ，最终建模如图 3-2 所示

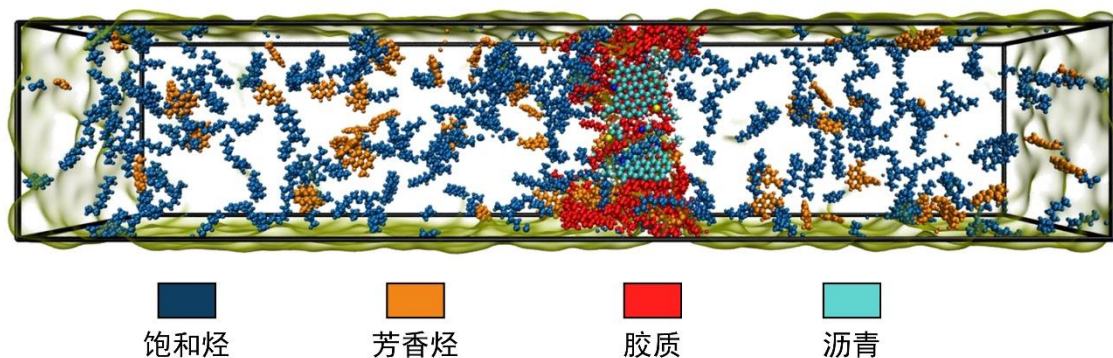


图 3-2 真实储层条件油气混相模型

Figure 3-2 Oil-gas miscible model under real reservoir conditions

3.2.2 分子模拟参数设置

体系进行完能量最小化后，我们开始进行平衡分子动力学模拟，在典型温压条件下（318.15 K，30 MPa），采用 real 全原子力场，采用三维周期性边界条件，atom_style 使用 full，bond style 与 angle_style 使用 harmonic，cut off 截断半径选择 12.0 Å，为确保体系达到稳定状态，我们进行了 25 ns 的平衡分子动力学，待体系能量稳定后，判定体系已经达到稳定，图 3-3（a）为混相体系随时间的总能量的变化，从图中可以看出，一开

始体系能量很高，随着模拟的进行，体系能量逐渐降低，在 25ns 时，体系能量基本不变了，达到稳定值，说明体系达到稳定状态。

为确保判据准确且合理，我们选用了另一个参量团簇，并通过原油组分团簇数量变化当作判定体系是否稳定的另一指标，团簇被定义为，原滴被解离成小聚集态油滴或者单个油分子的数量变化，当团簇数量趋于不变时，说明体系已经达到该体系所能溶解或者分散的最大限度，因此，将团簇也视为体系平衡的判据，如图 3-3 (b)，我们统计了混相体系中原油的团簇数量，因为混相体系中，CO₂ 并未聚集，因此不具有统计意义，且说明不了体系分散程度，而油气混相的本质，是气体进入原油后，将原油解离成小的团簇，因此我们统计了原油的团簇，用以评判体系的分散程度，并作为体系是否稳定的判据，从图中统计的原油团簇可以看到，随着时间进行，原油逐渐分散，并在 21ns 后，体系团簇数量无明显变化，判定体系已经达到最大混相程度。

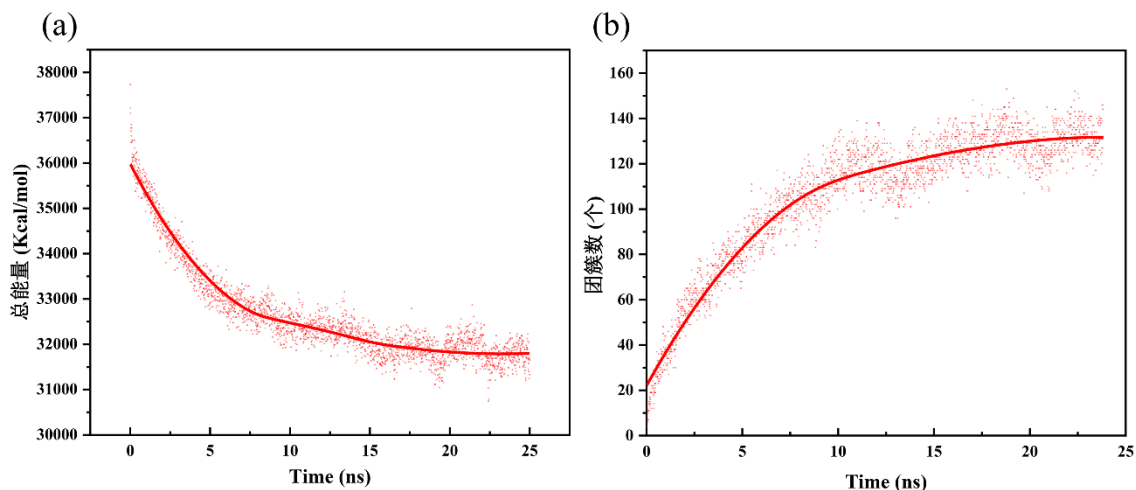


图 3-3 (a) CO₂-原油混相体系能量变化 (b) 原油团簇数量变化

Figure 3-3 (a)Energy change of CO₂-crude oil miscible system(b)Changes in the number of crude oil clusters

3.2.3 评价标准的建立

等到模拟平衡后，我们提取吸附在沥青分子上的二氧化碳分子，因为他们对于原油的混相有贡献，参与了沥青分子的混相，因此我们将其定义为对混相有贡献的二氧化碳分子，至于如何统计他们的数量，在这里，我们引入一个参量：径向分布函数，又称对关联函数 (pair correlation function)，通常指的是给定某个粒子的坐标，其他粒子在空间的分布几率（离给定粒子多远）。所以径向分布函数既可以用来研究物质的有序性，也可以用来描述电子的相关性。径向分布函数是一个在凝聚态物理里面经常用到的参数。它给出了 how density varies as a function of distance from a reference particle（粒子密度随着

距离的变化), $g(r)$ (公式 3-1) 的定义是, 在 r 到 $r+dr$ 之间的平均粒子密度比上总平均的粒子密度, 对于一个紧密排列的系统, $g(r)$ 会先快速达到峰值, 然后降低到 1 其中 $\rho g(r)$ 的在第一峰值的积分就是, 在该处球壳内的平均粒子数。

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\rho} \quad (3-1)$$

如图 3-4, 我们提取了沥青上各基团以及 C 骨架和 C 链上的 CO_2 分布 RDF 曲线, 从图中可以看出, 在第一峰处, CO_2 的分布概率高, 可以判定此处为吸附的 CO_2 , 统计第一峰峰谷位置 (约为 $5.7\text{\AA}$) 前的 CO_2 数量, 我们把该数量定义为理想状态下, 沥青分子所能吸附 CO_2 分子的最大数量 N_1 , 因为在真实的油藏环境下, 原油各组分是以类胶体的形式存在的油滴, 且各组分间相互缠绕粘连, 油滴内自由体积有限, 另一点, 除非完全解离, 各组分并不能完全暴露在 CO_2 中, 这就导致了各组分并不能达到理想的完全混相状态, 得到理想状态下沥青分子吸附 CO_2 分子数量后, 同理我们也可以分别得到饱和烃、芳香烃、胶质组分的理想状态 CO_2 分子吸附数量, 并从典型温压条件下的油气混相模型中, 得到实际条件下各组分所能吸附的 CO_2 数量 N_2 , 将比值 N_2/N_1 定义为该组分在该温压条件下的混相程度, 混相程度标准建立后, 我们就可以定量的分析不同体系中不同组分的混相程度, 并评价出各组分对整体混相的贡献。

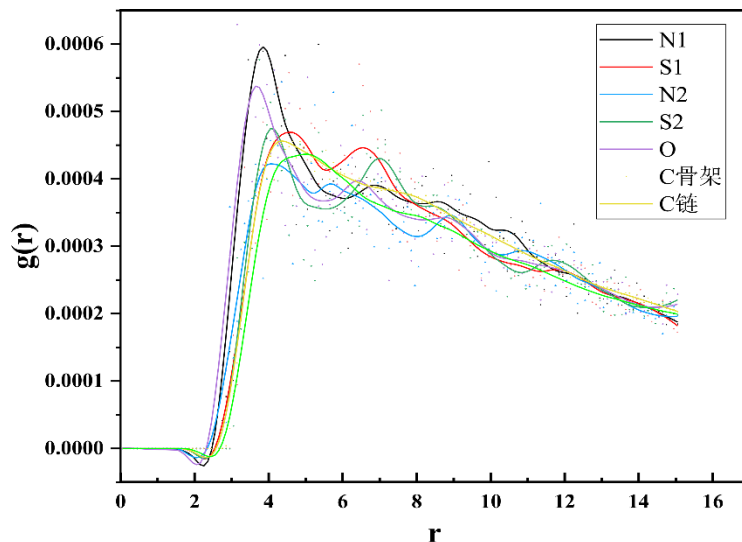


图 3-4 沥青上各基团对 CO_2 的 RDF 分布曲线

Figure 3-4 The RDF distribution curve of CO_2 for each group on asphaltene

3.3 原油四组分分子混相程度分析

通过上述我们依据理论建立了评价标准的方法, 下面将逐一分析原油四组分分子与

CO₂ 分子的吸附原理及吸附构型的成因，原油四组分的分子结构和命名如图 3-5 所示，在后续的研究中我们会解释命名的原因

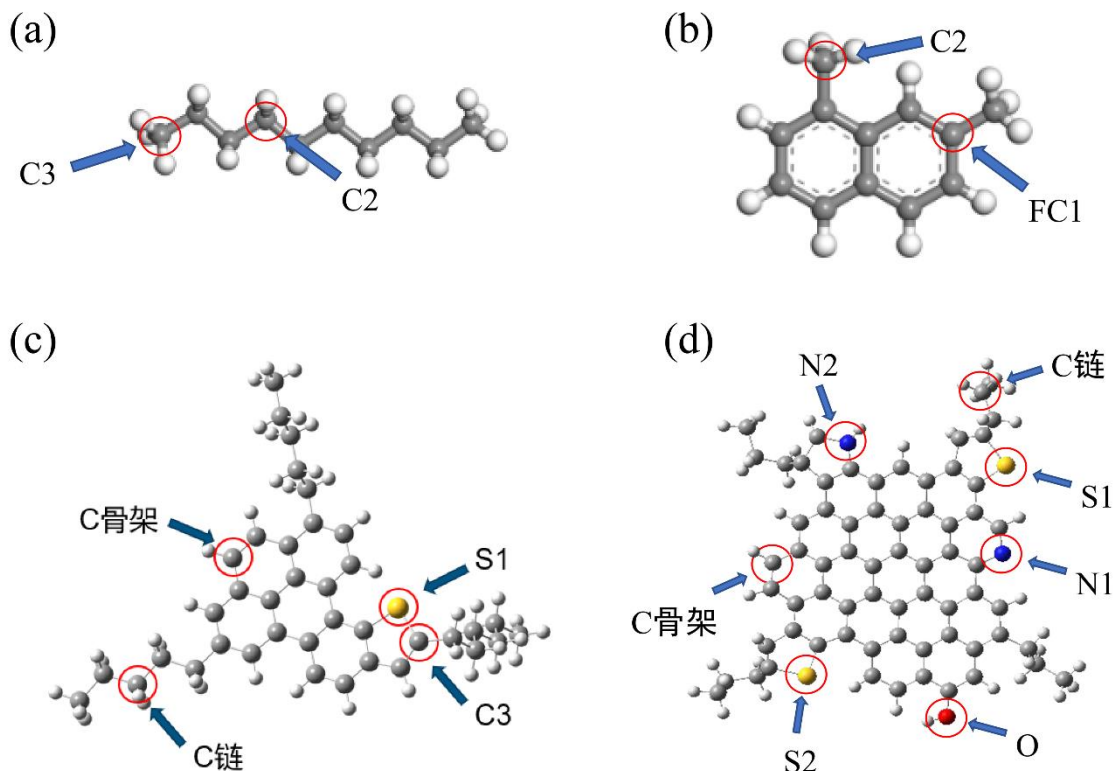


图 3-5 原油四组分分子构型及命名

Figure 3-5 Molecular configuration and nomenclature of four components of crude oil

3.3.1 饱和烃分子

饱和烃分子我们选取的 C₁₀ 链烃，共有两种类型的 C 原子如图 3-5 (a) 所示，第一种位于链的两端，连接三个 H 原子，我们把这种 C 原子命名为 C₃，第二种是位于链中间的，连接两个 H 原子的 C 原子，我们把它命名为 C₂，因为链接 H 原子的数量和位置不同，其性质也不同。首先，饱和烃在与 CO₂ 吸附过程中，饱和烃末端上的碳原子带电状态与二氧化碳带电状态相反，相较于饱和烃中的非末端 C 原子，末端 C 原子具有更占优势的电子分布状态：其次，末端 C 原子比非末端碳原子有大的吸附区域，因而二氧化碳在与饱和烃的吸附过程中，在末端 C 原子吸附 CO₂ 的数量要高于非末端碳原子^[112]。

通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证，选取实验中的饱和烃末端碳原子与非末端碳原子为中心，制作径向分布函数，构型图及数据结果如下图 3-6 所示。

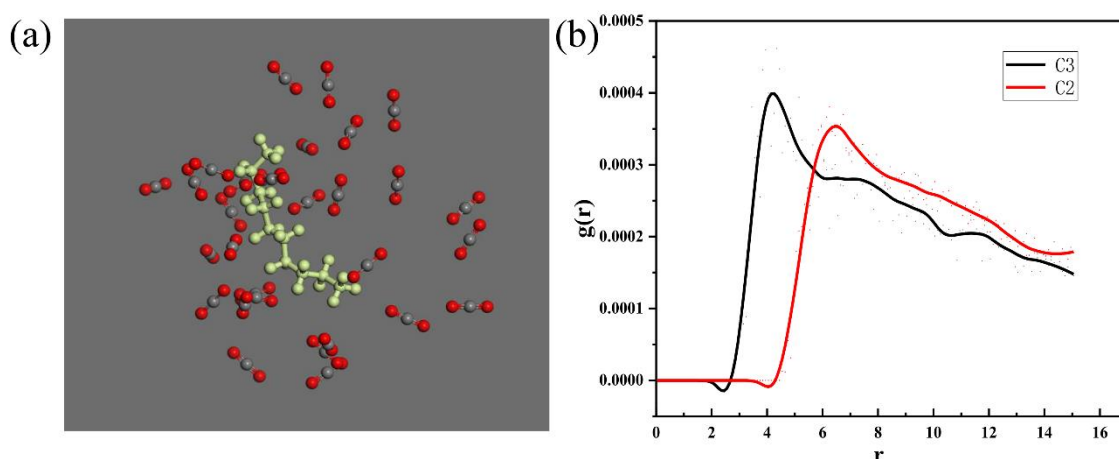


图 3-6 饱和烃- CO_2 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线

Figure 3-6 (a) adsorption configuration diagram of saturate CO_2 (b) RDF curve

末端碳原子相较于非末端碳原子具有更高的吸附峰,证明以末端碳原子为中心的空间中二氧化碳密度比非末端碳原子为中心的空间中的二氧化碳密度更高。通过比较图 3-6 中的吸附峰位可知,在末端碳原子与吸附二氧化碳分子间的平均距离要小于非末端碳原子,证明末端碳原子有更加舒展的吸附空间^[113],我们最终得到的结果为,吸附峰值位置为 $5.3\text{\AA}$,理想吸附数量为 16.5 个 CO_2 分子,实际吸附数量为 14.05 个 CO_2 分子,混相程度为 85.15%

3.3.2 芳香烃分子

芳香烃存在苯环结构,分子整体展现出片层状结构如图 3-5 (b) 所示,而二氧化碳分子整体展现出线性分子结构,对于芳香烃分子, OPLS-AA 力场也将 C 原子识别为两类,第一类为片层状结构上的 C 原子,命名为 FC1;第二类为支链上的 C 原子,命名为 FC2。通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证,分别选取实验中的芳香烃中的片层状结构 C 原子与支链 C 原子为中心,统计二氧化碳分子的径向分布函数,吸附构型及结果如下图 3-7 所示。由统计结果可知,两类原子的吸附峰强度和吸附峰位置无明显差异,与理论结果相同,为了让二氧化碳分子与芳香烃分子发生充分吸附,实验中加入了足够量的二氧化碳分子与芳香烃发生吸附作用。吸附构型图进一步证明推理的合理与真实性。我们最终得到的结果为,吸附峰值位置为 $4.7\text{\AA}$,理想吸附数量为 16.5 个 CO_2 分子,实际吸附数量为 12.68 个 CO_2 分子,混相程度为 76.87%

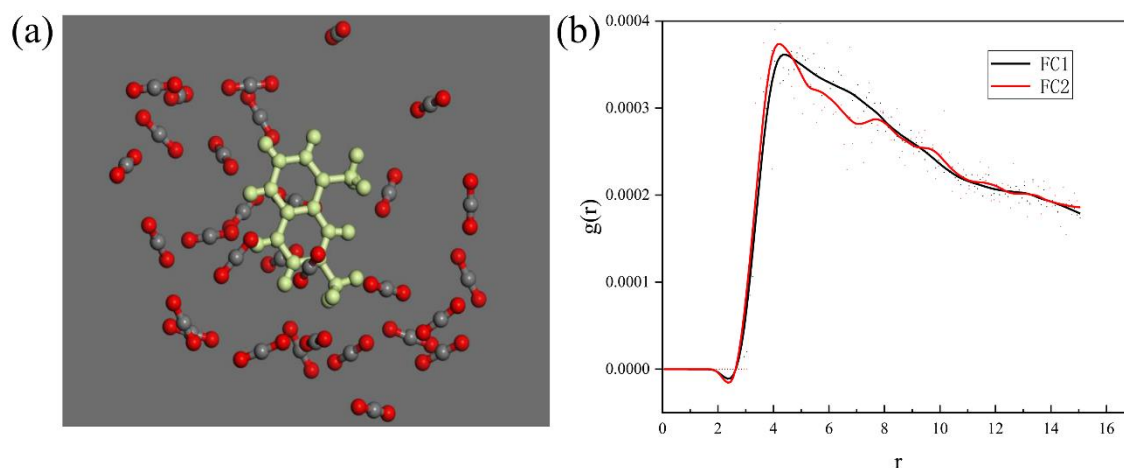


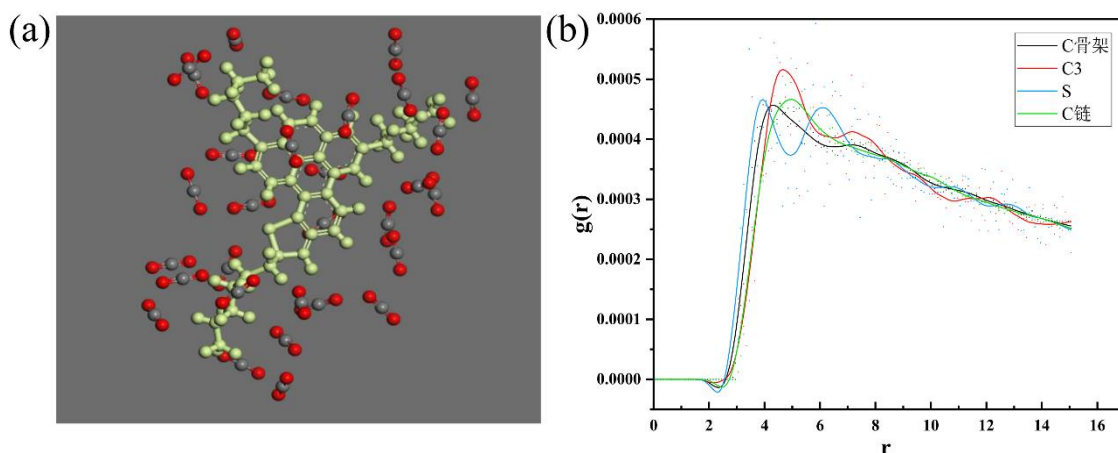
图 3-7 芳香烃- CO_2 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线

Figure 3-7 (a) adsorption configuration diagram of aromatic- CO_2 (b) RDF curve

3.3.3 胶质分子

相较于芳香烃分子和饱和烃分子,胶质分子具有更大的分子量和杂化原子(S 原子)如图 3-5 (c) 所示,在 OPLS-AA 力场中,C 原子被分为了三类,第一类为片层状结构上的 C 原子,我们把这一类 C 原子命名为 C 骨架;第二类为支链上的 C 原子,我们把这一类 C 原子命名为 C 链;第三类为连接 S 原子的 C 原子,因其性质受 S 原子影响,故单独命名为 C3。

通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证,实验过程中为了保证后续提取数据的变量唯一性,放入与胶质分子实验相同数量的二氧化碳分子,分别选取实验中的胶质中的片层状结构 C 原子、支链 C 原子、杂化 S 原子与 C3 原子为中心,统计二氧化碳分子的径向分布函数,吸附构型和结果如下图 3-8 所示。由统计结果可知,四类原子的吸附峰强度和吸附峰位置 C3 原子吸附峰要稍高于其他几类原子中心。我们最终得到的结果为,吸附峰值位置为 $5.05 \text{ \AA}$,理想吸附数量为 55 个 CO_2 分子,实际吸附数量为 11.53 个 CO_2 分子,混相程度为 20.97%

图 3-8 胶质- CO_2 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线Figure 3-8 (a) adsorption configuration diagram of Resin- CO_2 (b) RDF curve

3.3.4 沥青分子

相较于芳香烃分子、饱和烃分子和胶质分子，沥青分子具有更大的分子量和杂化原子（S 原子、N 原子）如图 3-5（d）所示，在 OPLS-AA 力场中，C 原子被分为了两类，第一类位于片层状结构上，我们把这一类 C 原子命名为 C 骨架；第二类在支链上，我们把这一类 C 原子命名为 C 链。在沥青分子中，存在三种杂化原子，因为所处位置不同，性质也会有所差异，因此我们把这些杂化原子用元素命名，分别命名为 S1、S2、N1、N2、O。

实验过程中为了保证后续提取数据的变量唯一性，放入与胶质分子实验相同数量的二氧化碳分子，实验得到如下图 3-9（a）形态的吸附结构。通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证，分别以沥青中的片层状结构 C 原子、支链 C 原子、杂化 S1、S2、N1、N2、O 原子为中心，统计二氧化碳分子的径向分布函数，结果如下图 3-9（b）所示。由统计结果可知，四类原子的吸附峰强度和吸附峰位置 N1 与 O 原子吸附峰要远高于其他几类原子，且两者相比 N1 原子的吸附峰要略高于 O 原子的吸附峰与理论推导结果相同。我们最终得到的结果为，吸附峰值位置为 $4.7\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 120 个 CO_2 分子，实际吸附数量为 19.54 个 CO_2 分子，混相程度为 16.28%。

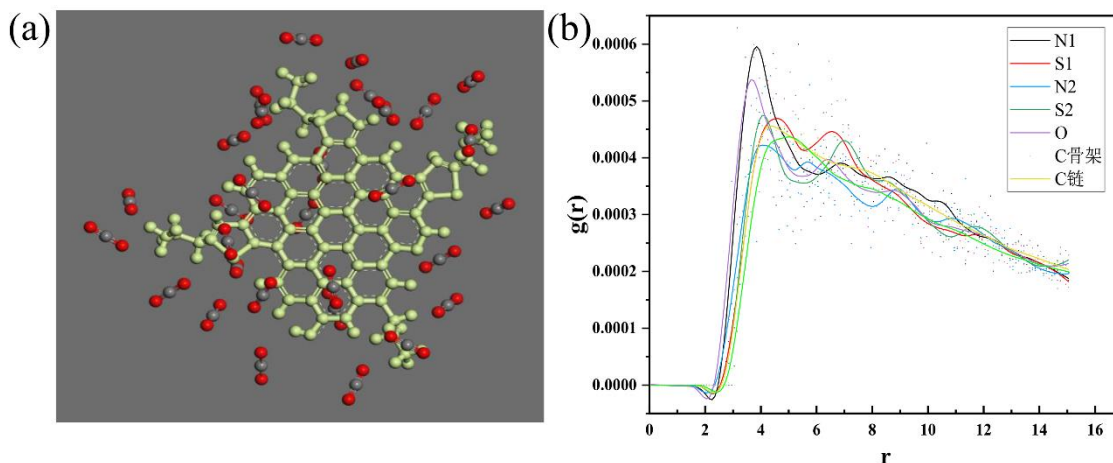


图 3-9 沥青-CO₂ 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线

Figure 3-9 (a) adsorption configuration diagram of Asphaltene CO₂ (b) RDF curve

根据上述，我们得到了在典型温压条件下（318.15 K，30 MPa），二氧化碳—原油体系的混相程度如表 3-1，从表中可以看出，两种不同气体环境下四组分的混相程度不同，在 CO₂ 体系中混相程度大小为：饱和烃 > 芳香烃 > 胶质 > 沥青。

表 3-1 CO₂-原油混相程度
Table 3-1 CO₂-crude miscible degree

组分	峰值位置	理想数量	吸附数量	混相程度
饱和烃	5.3	16.5	14.05	85.15%
芳香烃	4.7	16.5	12.68	76.87%
胶质	5.05	55	11.53	20.97%
沥青	4.7	120	19.54	16.28%

3.4 本章小结

通过对本章的研究，我们得到以下结论：

(1) 建立了混相程度评价标准，依据理想吸附模型及真实原油四组分中原油分子吸附气体分子的数量，定义不同组分原油的混相程度，将混相问题定量化。

(2) 对混相程度贡献较大的组分为饱和烃和芳香烃，也就是混相后，能够大幅度促进饱和烃和芳香烃的析出。沥青和胶质组分基本不混相，而且混相比好的组分，受油组分自身分子间及不同组分间相互作用能的影响，也不能达到完全混相的状态

(3) 为助混剂的设计提供了一定的思路，一种是，助混剂能够将不能混相的芳香烃和饱和烃组分继续被从原油中持续溶解萃取出，即助混剂为增大轻质组分析出量而设计，

第二种思路是，沥青胶质组分的混相程度特别小，说明他们仍然以聚集体的形式存在，通过助混剂的设计，破坏沥青、胶质重质组分的胶核结构，促进重质组分的解离与析出，然而，沥青、胶质组分的苯环间相互作用力较强^[114]，不容易分离，结合现场及实验测试，助混剂助重质组分析出并不容易实现，因此，助混剂的设计应设法继续增加轻质组分的析出，本结论为助混剂的设计提供了一定的设计思路^[115]。

第4章 混相程度的影响规律研究

4.1 引言

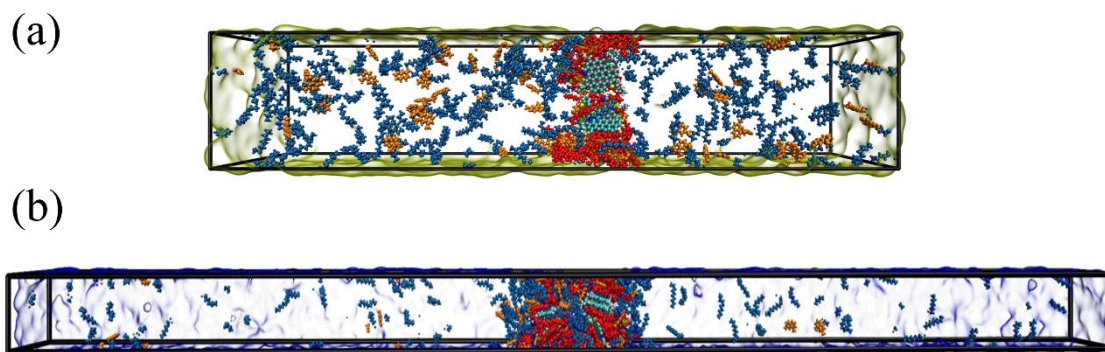
在前两章里，我们完成了对混相机制的探索，以及混相程度评价标准的建立，在本章中，我们将运用建立的评价标准探究注入气类型、压力、温度及原油组分的影响。对于注入气类型，在工程中，采油时往往会有伴生气的存在，比如 CH_4 等，有不少油田会选择将伴生气回注，以期能够提高原油采收率，同时，有研究表明 CH_4 注入气的使用可以较好的萃取出原油的轻质组分，因此，有必要将注 CO_2 驱与注 CH_4 驱进行对比。众所周知，温度和压力是影响混相的主导因素，受储层环境影响，压力越大， CO_2 密度越高，原油越容易混相。而温度是一把双刃剑，当温度升高时，一方面，原油和气体的扩散系数升高，加速了对流传质的过程，使得体系趋向于混相；另一方面，温度升高使得气体的密度降低，不利于体系的混相。对于同一油田不同埋深及不同区块，原油组分及比例也会有所不同，使得混相性能有所差异。因此，为了更好的对比相同储层条件下的混相程度及混相程度受影响因素的影响，以及体现 CO_2 混相驱替性能的优异，本章四部分部分将两种注入气（ CO_2 和 CH_4 ）进行对比。

4.2 模型建立与计算方法

本研究的目标储层为新疆维吾尔自治区哈密地区的巴里坤县与伊吾县的交界处三塘湖油田牛圈湖区块。根据区块试油温压测试结果：西山窑组油藏的地层压力和地层温度均属于同一个温度压力系统。地温梯度为 $2.17^\circ\text{C}/100\text{m}$ ，压力系数为 0.75，属异常低温低压力系统，典型温压条件为 318.15 K，30 MPa

4.2.1 注入气影响下的混相模型建立

对于注入气类型，我们选择了 CH_4 在相同温压条件下（ 45°C 、10 MPa）作为典型注入气。为了保证单一变量的原则， CO_2 和 CH_4 体系的油组分比例及数量、气体分子的数量及储层条件需保持一致，模型图如图 4-1 所示， CH_4 体系模型在同等条件下比 CO_2 体系模型要长，是因为 CH_4 的密度比 CO_2 低导致。

图 4-1 (a) CO₂ (b) CH₄/油气体系构型Figure 4-1 (a) CO₂ (b) Initial configuration of CH₄/Oil miscible system

4.2.2 温度影响下的混相模型建立

为了刚好的反应真实储层情况，探究温度对混相行为的影响，压力取为典型压力 30 MPa，温度分别取 30 °C、45 °C、60 °C、75 °C、90 °C 共计十组模型进行探究，建模方法与 4.2.1 一致，使用 Materials Studio 进行建模，VMD 进行渲染。

4.2.3 压力影响下的混相模型建立

为了刚好的反应真实储层情况，探究温度对混相行为的影响，温度取为典型温度 45 °C，压力分别取为 5 MPa、10 MPa、20 MPa、30 MPa、40 MPa 共计十组模型进行探究，建模方法与 4.2.1 及 4.2.2 一致，使用 Materials Studio 进行建模，VMD 进行渲染。

4.2.4 原油组分影响下的混相模型建立

为了更好的对比原油组分及比例不同时，对于混相程度的影响，选取牛圈湖区块原油及路 44 区块原油进行对比，选取 45 °C、30 MPa 作为典型温压，建模方法与上述一致，使用 Materials Studio 进行建模，VMD 进行渲染。

4.3 结果分析

4.3.1 油气混相能力对注入气类型的响应特性

原油组分与注入气接触被溶解，相互作用越强原油溶解越充分，原油组分吸附的注入气数量可以用于表征其溶解能力；原油组分中不同原子类型电性不同，对注入气的吸附能力可以评价出不同类型原子对原油组分溶解的贡献。对于 CH₄ 体系的分析，我们还是从构型、能量、混相程度的逻辑展开，并与 CO₂ 进行对比，此模型与 CO₂ 模型只改

变了气体类型，确保了单一变量的基本原则，待到模型能量稳定后，我们提取了该模型的构型信息。

首先从构型角度分析，我们提取了 CO_2 及 CH_4 两种体系的混相过程构型图如图 4-2 所示，从图中可以看出 CO_2 与原油的混相能力大大高于 CH_4 。详细观察表明，在油/ CO_2 混相过程中，模拟前 5 ns 饱和烃迅速溶入 CO_2 相。随后，芳香烃逐渐溶解到 CO_2 的混合相中并饱和。胶质和沥青质首先随着轻质油组分溶解到 CO_2 相中而膨胀。在原油胶体结构中，这些轻质油组分起到溶剂的作用能有效分散重质油组分。因此，在轻油组分溶解后，由于它们之间的强相互作用，重油组分聚集在一起。胶质和沥青质在 CO_2 相中具有较小的溶解性。对于 CH_4 ，只有少量饱和烃和极少量芳香烃溶解到 CH_4 相中。

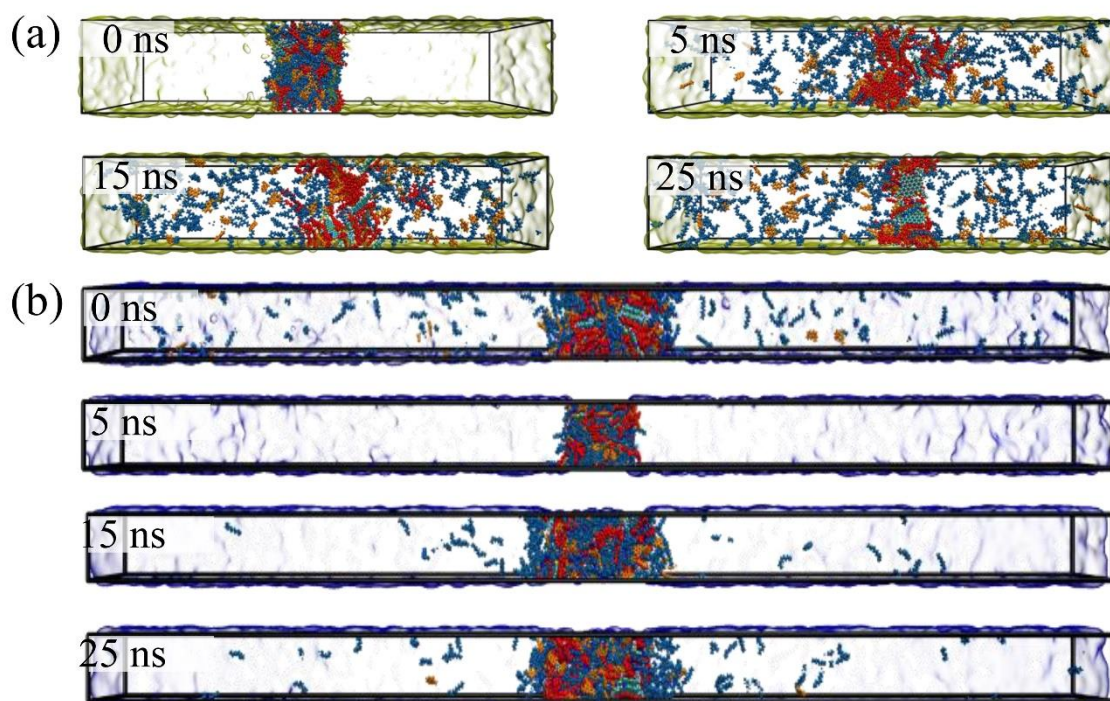


图 4-2 (a) CO_2 (b) CH_4 油气体系混相过程构型图

Figure 4-2 (a) Configuration of miscible process of CO_2 (b) CH_4 oil and gas system

为了更好的表示各油组分在 CO_2 和 CH_4 相中的平衡分散状态。各油组分在 25 ns 时 CO_2 和 CH_4 相的平衡构型如图 4-3 所示。可以看出，在 CO_2 的体系中，饱和烃在整个模拟中呈现均匀分散。芳香烃具有较好的分散性，部分芳香烃分子聚集在由胶质和沥青质分子组成的胶核结构周围。胶质和沥青质聚集在一起，没有分散能力。在 CH_4 的体系中，胶质和沥青质的分布与 CO_2 体系相似，饱和烃和芳香烃在胶质和沥青分子组成的胶核结构周围聚集更强，只有少量的饱和烃和芳香烃分散在 CH_4 相中。此外，如图 4-4 所示的密度热点图也清楚地证实了四种油组分在 CO_2 和 CH_4 体系中随模拟时间的溶解和聚集行

为,在这里,我们提出一种梯次溶解混相机制,轻质组分会随着模拟的进行逐渐混相出,重质组分基本不混相,继续以胶核形式存在,而随着轻质组分的溶出,胶核会结合的更加紧密,使重质组分混相更加困难。

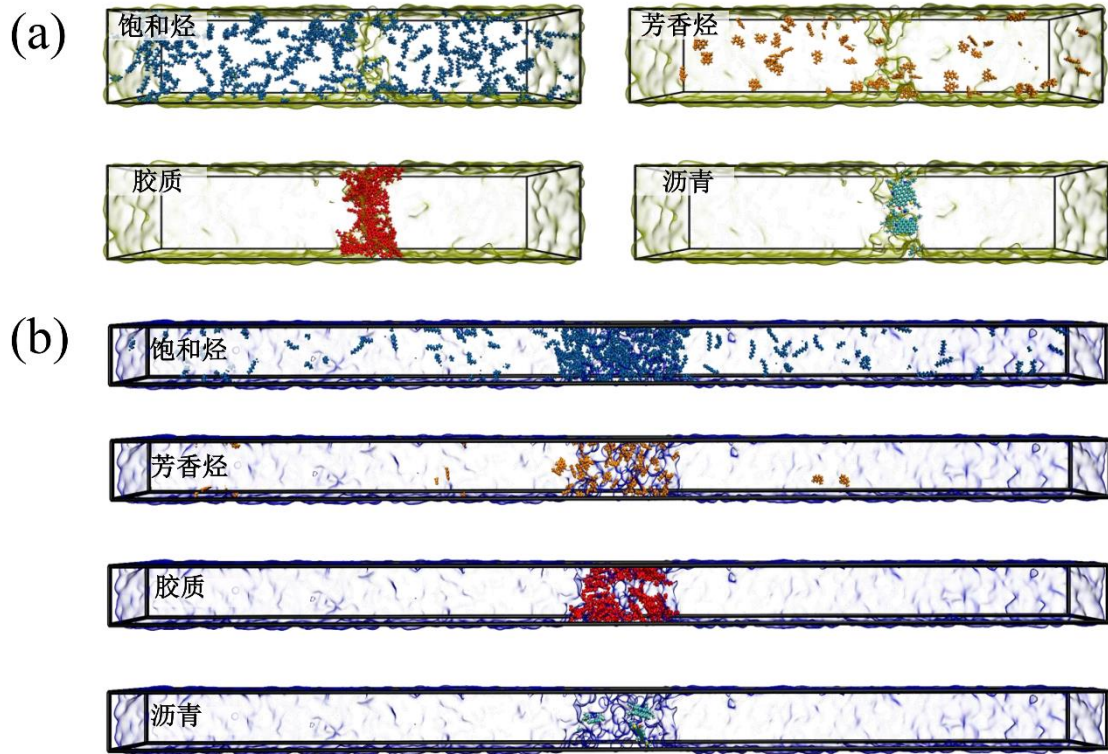


图 4-3 (a) CO_2 (b) CH_4 油气体系混相完成时四组分构型图

Figure 4-3 (a) Four-component configuration diagram of CO_2 (b) CH_4 oil and gas system when miscible phase is completed

分析完构型,下面我们研究 CH_4 体系的能量。首先,我们通过量化计算计算了单个原油分子与注入气间的相互作用能如图 4-5 所示,值得注意的是,我们相互作用能数据是在理想条件下获得的,即保证每个油分子的作用位点只能被气体占据,我们经过平衡分子动力学模拟后,捕获吸附层内的气体分子。进行相互作用能的计算,我们在理想条件下分别考察两种注入气与四种油组分间的两两相互作用力,共计八个模型;通过对比两条曲线,可以发现 CO_2 对原油四组分的作用强度要大于 CH_4 对原油四组分的作用强度,这解释了为什么 CO_2 气体比 CH_4 气体更容易与油混相;其次,可以发现两种气与四组分的作用能大小顺序一致:沥青>胶质>芳香烃>饱和烃,在此处我们可以得出结论是: CO_2 提供的混相驱动力远大于 CH_4 。

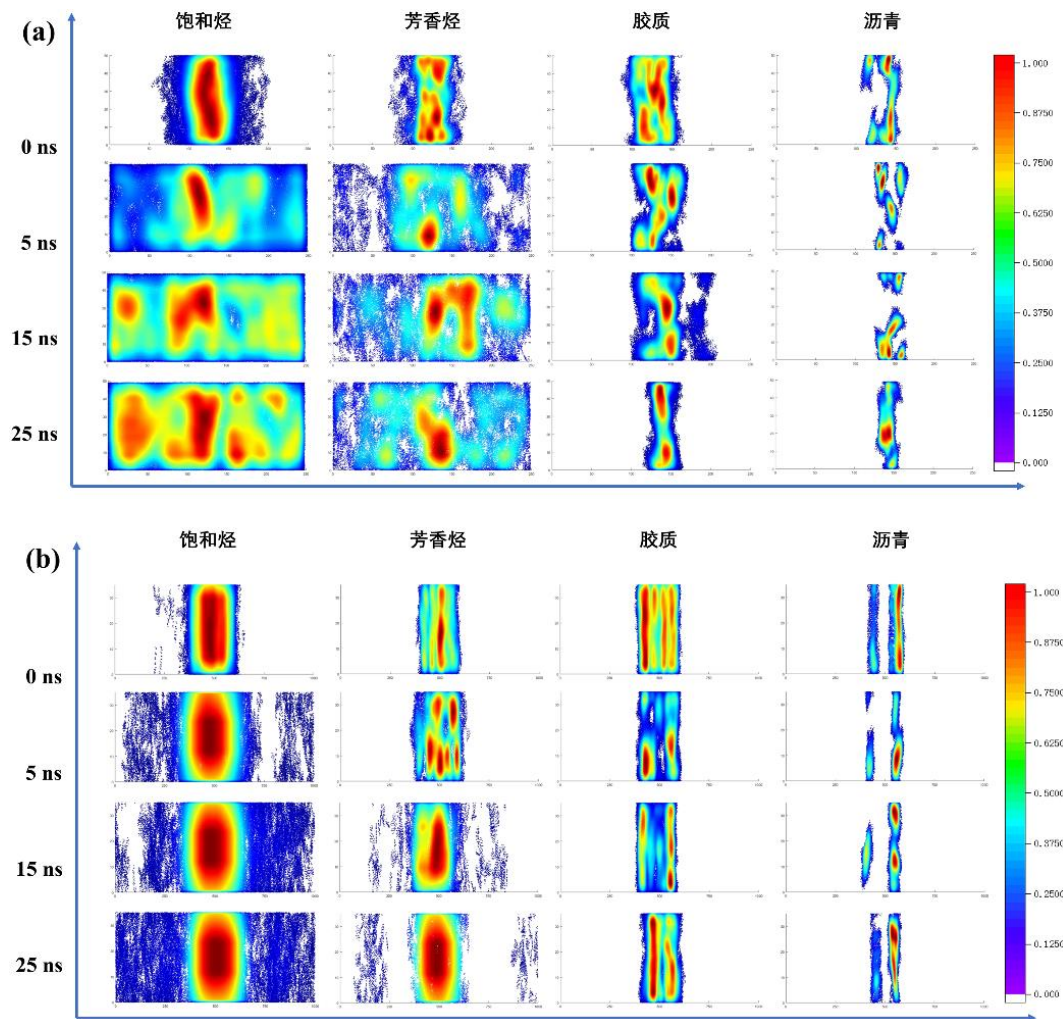


图 4-4 (a) CO₂ (b) CH₄ 四组分原油二维密度图

Figure 4-4 Two-dimensional density diagram of CO₂ (b) CH₄ four-component crude oil

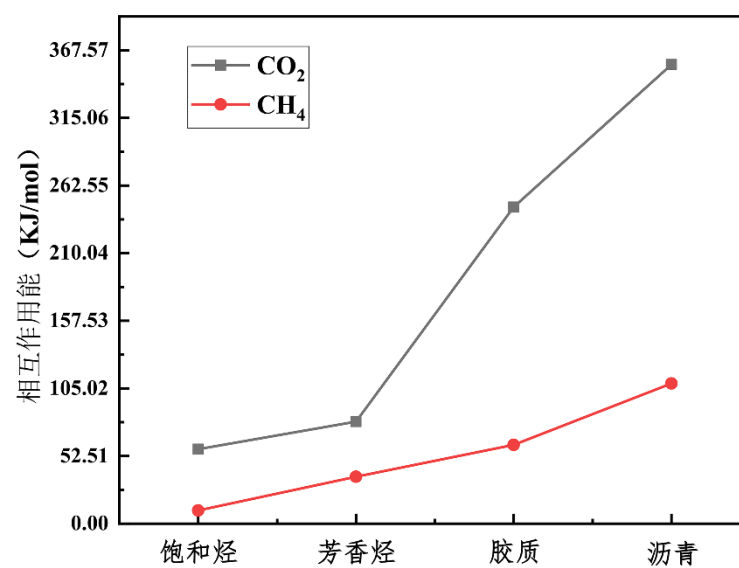


图 4-5 高斯计算四组分油与 CO₂、CH₄ 相互作用能

Figure 4-5 Gauss calculation of the interaction energy of four components of oil with CO₂ and CH₄

想要进一步解释原油组份在混相过程中的析出、混溶过程，需要了解整个混相过程中体系各组分阻力与动力之间的变化关系。动力学中很容易得到这个系统中动力与阻力之间的变化关系，因此我们分别提取了四组分间的相互作用能曲线用于表征该组分从原油中被剥离的难易程度。首先我们提取了四种组分随时间的相互作用能曲线如图 4-6 所示，为了方便分析，我们将四组分的相互作用能随时间的变化分别作图，阻力部分进行了加和便于与动力部分进行比较，阻力来源于自身组分分子与其他三种原油组分的相互作用，我们进行了长达 25 ns 的模拟，首先分析饱和烃分子，对于饱和烃分子，模拟进行到 23 ns 时，饱和烃能量基本达到稳定，并略有波动，从图 4-6a 可以明显观察到，饱和烃分子的混相阻力一直大于动力，直到模拟最后时刻，动力才大于阻力，能量

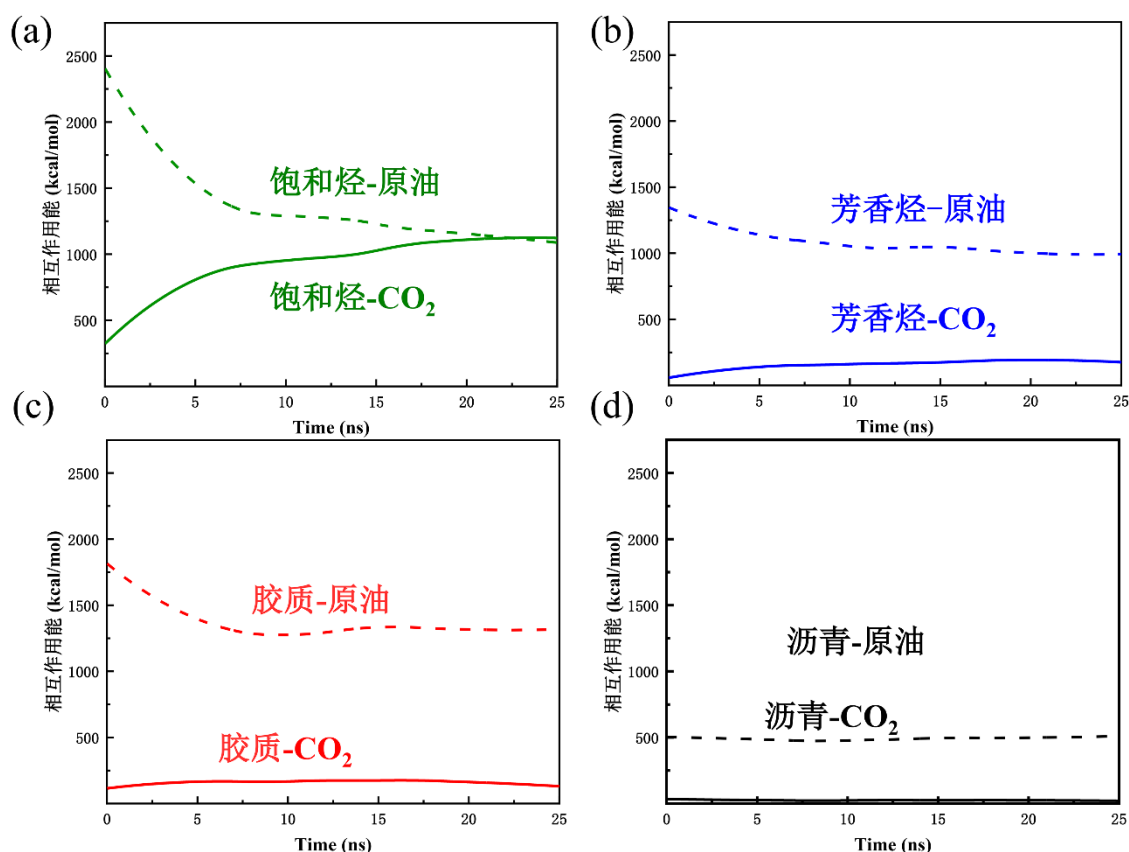


图 4-6 (a) 饱和烃 (b) 芳香烃 (c) 胶质 (d) 沥青的混相动力与阻力

Figure 4-6 Miscible power and resistance of (a) Saturates (b) Aromatics (c) Resins (d) Asphaltenes

分析完能量，我们研究 CH_4 体系的混相程度。通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证，对于饱和烃分子，分别选取 C3、C2 原子为圆心做径向分布函数比较两种原子对甲烷吸附数量的差异，甲烷分子均匀的吸附在饱和烃分子周围的吸附构型及 RDF 曲线如图 4-7 所示，从统计结果来看，C3 原子与 C2 原子在吸附甲烷的能力上中吸附强度与吸附距离上都没有明显的差异。为了完成使饱和烃

分子充分吸附甲烷分子，体系中加入足够数量的甲烷分子。我们最终得到的结果为，吸附峰值位置为 $5.81\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 16.5 个 CH_4 分子，实际吸附数量为 6.81 个 CH_4 分子，混相程度为 41.27%。同等温压条件下 CO_2 体系吸附峰值位置为 $5.3\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 16.5 个 CO_2 分子，实际吸附数量为 14.05 个 CO_2 分子，混相程度为 85.15%，研究表明， CO_2 萃取饱和烃（C10 组分）的能力优于 CH_4 。

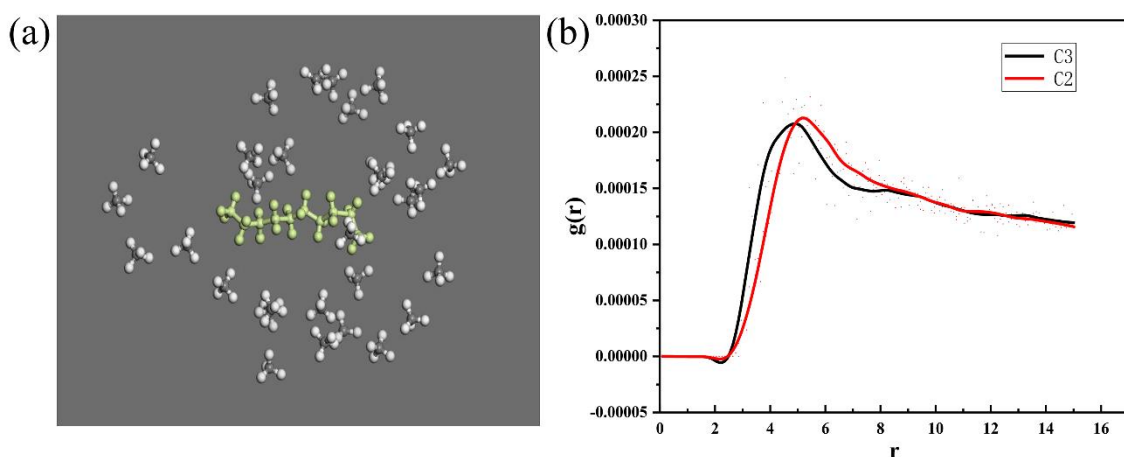
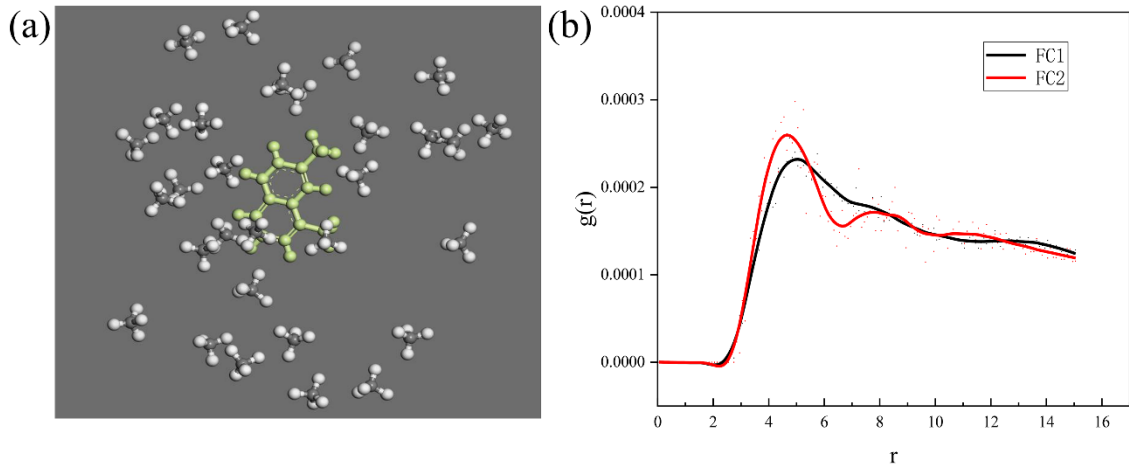


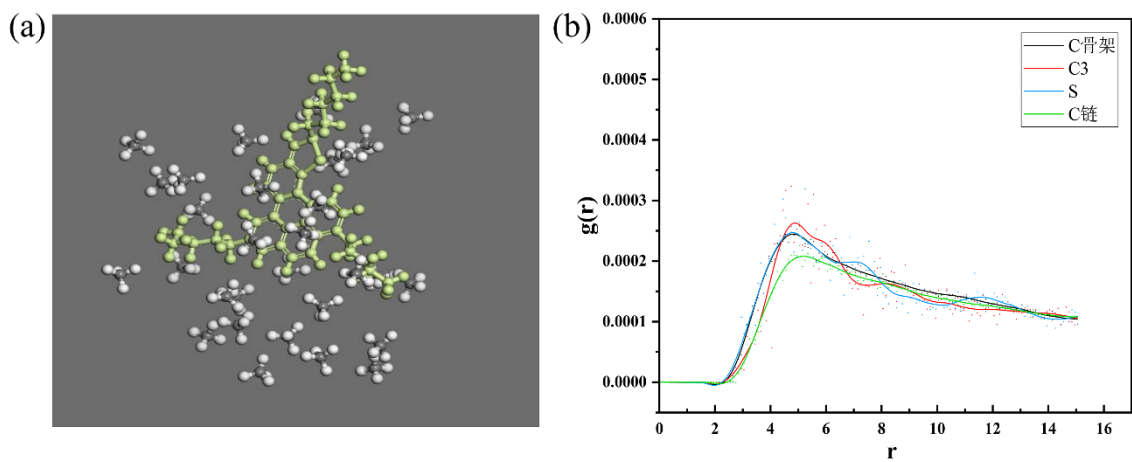
图 4-7 饱和烃- CH_4 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线

Figure 4-7 (a) adsorption configuration diagram of the saturate CH_4 (b) RDF curve

对于芳香烃分子，在第三章有提到，芳香烃存在苯环结构，分子整体展现出片层状结构，而二氧化碳分子整体展现出线性分子结构，对于芳香烃分子，OPLS-AA 力场也将 C 原子识别为两类，第一类为片层结构上的 C 原子，命名为 FC1；第二类为支链上的 C 原子，命名为 FC2。通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证，选取片层区 C 骨架与支链上的 C 原子为统计中心原子，以甲烷分子作为被统计对象，吸附构型图及径向分布函数如图 4-8 所示，观察图像得到支链 C 原子相较于片层区 C 原子吸附峰值更高，吸附峰位更小，证明支链 C 原子比片层区 C 原子对甲烷分子具有更大的吸附数量与更小的吸附距离。我们最终得到的结果为，吸附峰值位置为 $5.4\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 16.5 个 CH_4 分子，实际吸附数量为 4.63 个 CH_4 分子，混相程度为 28.02%。同等温压条件下 CO_2 体系吸附峰值位置为 $4.7\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 16.5 个 CO_2 分子，实际吸附数量为 12.68 个 CO_2 分子，混相程度为 76.87%，研究表明， CO_2 萃取芳香烃的能力优于 CH_4 。

图 4-8 芳香烃-CH₄ 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线Figure 4-8 (a) adsorption configuration diagram of aromatic-CH₄ (b) RDF curve

对于胶质分子，胶质分子与芳香烃分子都是片层状分子，由于胶质分子存在杂化原子导致吸附过程中胶质分子与芳香烃分子存在些许差异通过选取典型温压条件下动力学模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证，选取片层区碳骨架与外围甲基基团与杂化 S 原子与 C3 运载为统计中心原子，以甲烷分子作为被统计对象，吸附构型及径向分布函数如图 4-9 所示，从图中可知 C3 原子吸附 CH₄ 能力略优于 C 骨架、S 原子略优于 C 链。我们最终得到的结果为，吸附峰值位置为 5.1 Å，理想吸附数量为 55 个 CH₄ 分子，实际吸附数量为 4.68 个 CH₄ 分子，混相程度为 8.51%。同等温压条件下 CO₂ 体系吸附峰值位置为 5.05 Å，理想吸附数量为 55 个 CO₂ 分子，实际吸附数量为 18.6 个 CO₂ 分子，混相程度为 20.97%，研究表明，CO₂ 与 CH₄ 体系中的胶质组分只有少部分混相，且 CO₂ 略优于 CH₄。

图 4-9 胶质-CH₄ 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线Figure 4-9 (a) adsorption configuration diagram of resin-CH₄ and (b) RDF curve

对于沥青分子，在几何结构上，沥青分子于芳香烃和胶质分子一样同样为片层状分子，由于沥青分子存在大量的杂化原子，其 CH_4 分子吸附分布相对复杂，通过选取典型温压条件下模拟结果对理论推理的合理性与真实性进行验证，以沥青分子中的片层状结构中的 C 原子、支链 C 原子、杂化 S1、S2、N1、N2、O 原子为中心，吸附构型及甲烷分子的径向分布函数如图 4-10 所示，观察图像得到片层区 N1 分子吸附能力最强，碳骨架分子吸附能力其次，其余分子吸附峰位和吸附距离大致相同。我们最终得到的结果为，吸附峰值位置为 $5.4\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 120 个 CH_4 分子，实际吸附数量为 7.09 个 CH_4 分子，混相程度为 5.91%。同等温压条件下 CO_2 体系吸附峰值位置为 $4.7\text{\AA}$ ，理想吸附数量为 120 个 CO_2 分子，实际吸附数量为 19.54 个 CO_2 分子，混相程度为 16.28%， CO_2 与 CH_4 体系中的沥青组分基本不混相混相。

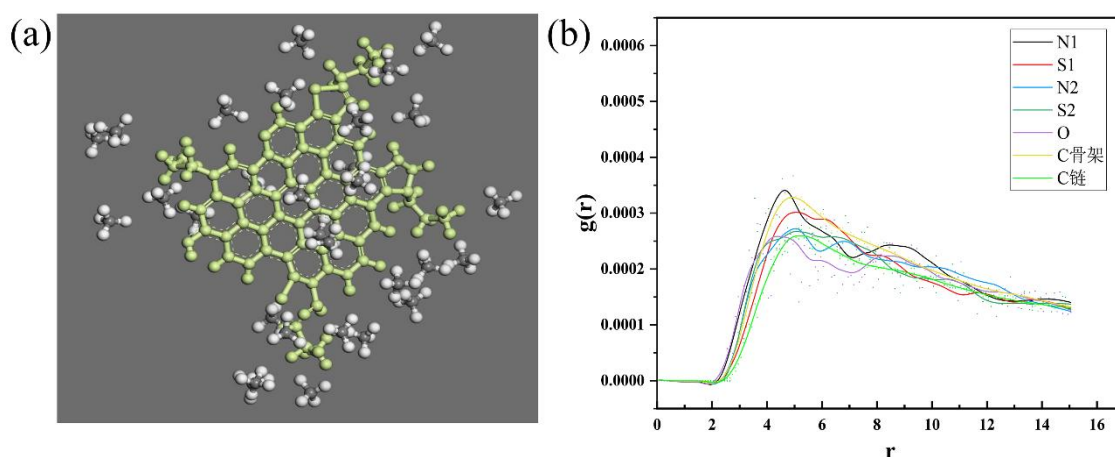


图 4-10 沥青- CH_4 的 (a) 吸附构型图 (b) RDF 曲线

Figure 4-10 (a) adsorption configuration diagram of asphaltene - CH_4 (b) RDF curve

我们把上述数据进行整理，提取理想、实际混相构型的相关参数，得到了 CH_4 注入气混相不同组分原油的混相程度如表 4-1 所示。

表 4-1 CH_4 -原油混相程度
Table 4-1 CH_4 -crude miscible degree

CH_4	峰值位置 ($\text{\AA}$)	理想数量	吸附数量	混相程度
饱和烃	5.81	16.5	6.81	41.27%
芳香烃	5.4	16.5	4.63	28.02%
胶质	5.1	55	4.68	8.51%
沥青	5.4	120	7.09	5.91%

为了分析注入气 CH_4 与原油组分的混相行为, 本小节与注入气 CO_2 进行比较, 从构型、能量、动力学角度分析了 CH_4 气体的混相能力。混相发生的动力来源于 CH_4 与油分子间的分子间作用力, 阻力来自于油分子之间的相互作用力, 当油分子周围聚集足够的 CH_4 分子时, CH_4 分子对于原油分子的作用强于其他油组分分子对原油分子的作用时, 原油分子将会自发向 CH_4 中运移, 进而发生混相行为。我们分别计算了 CO_2 与 CH_4 体系中四组分的径向分布函数如图 4-11 所示, 从图中可以直观看出四种组分对 CO_2 的吸附能力均大于对 CH_4 的吸附, 揭示了 CO_2 比 CH_4 对四组分具有更强的溶解能力的物理机制。

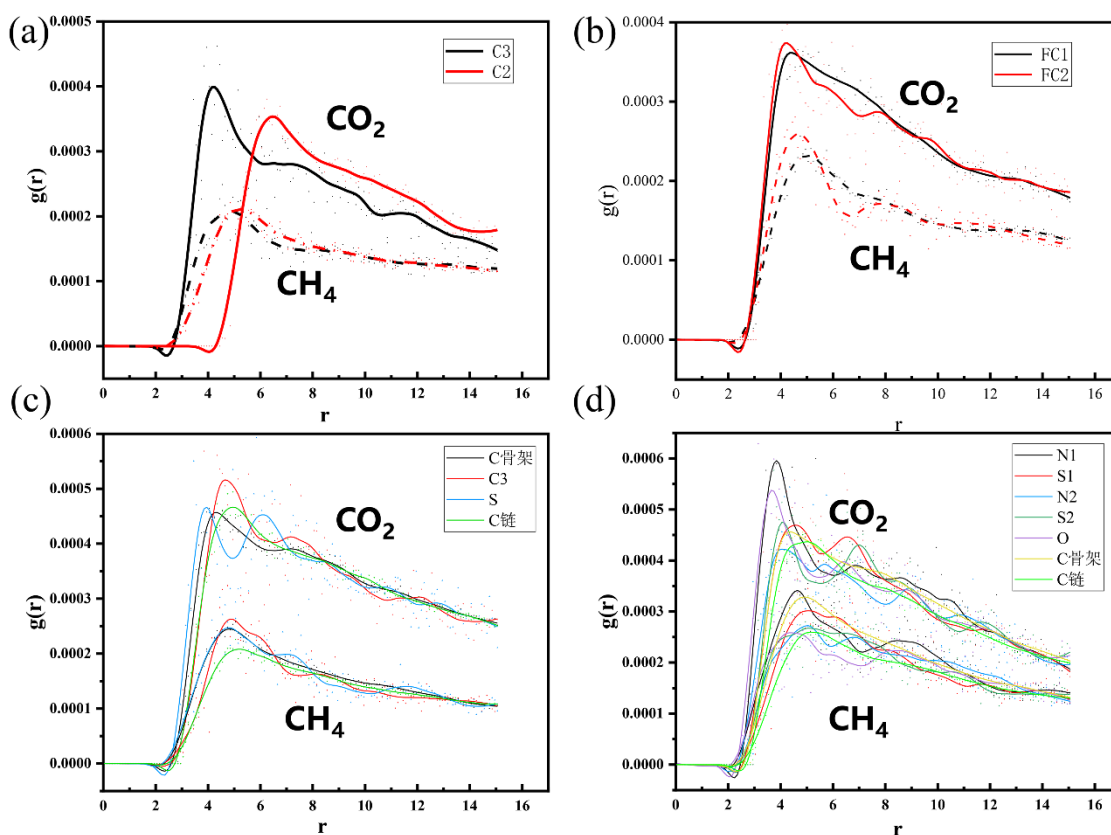


图 4-11 CO_2 与 CH_4 体系中四组分的径向分布函数

Figure 4-11 Radial distribution function of four components in CO_2 and CH_4 system

4.3.2 油气混相能力对压力的响应特性

众所周知, 压力是影响混相行为的关键因素。压强主要受油气相互作用这一主控因素作用, 压强升高能够增加原油与注入气体之间的相互作用, 使得体系容易混相。在压强条件变化时, CO_2/CH_4 体系原油混相性能及混相程度的变化, 压强升高会影响原油的密度, 导致原油粘度增加, 不好溶解, 同时, 压强升高能够增加原油与注入气体之间的相互作用, 使得体系容易混相, 因此, 压强这一影响因素也是动力与阻力共同作用的结

果，两者间的关系将直接导致四组分混相的程度。本小节研究了四组分原油在五种不同压力下（5 MPa、10 MPa、20 MPa、30 MPa、40 MPa）在 CO_2 和 CH_4 中的混相行为。首先，我们计算了四种油组分在 CO_2 体系中的混相能力，如图 4-12(a)所示。可以看出，随着压力的增加，所有油组分的混相能力都有所提高。压力为 5 MPa 时，体系整体混相程度较低，当压力从 5 MPa 增加到 10 MPa 时，混相能力随压力的增加整体增速达到最快，饱和烃混相程度由 12.9%增加到 70.12%，增加 57 个百分点；芳香烃混相程度由 15.51%增加到 52.67%，增加 37 个百分点；胶质混相程度由 7.66%增加到 15.14%，沥青混相程度由 4.45%增加到 11.38%，增速变化缓慢。当压力从 10 MPa 增加到 20 MPa 时，混相能力随压力的增加整体增速下降，饱和烃混相程度由 70.12%增加到 81.51%，增加 11 个百分点；芳香烃混相程度由 52.67%增加到 73.52%，增加 21 个百分点；胶质混相程度由 15.14%增加到 22.06%，沥青混相程度由 11.38%增加到 13.49%，混相能力变化缓慢。当压力从 20 MPa 增加到 30 MPa 时，整体混相程度增加缓慢，胶质混相程度略有降低。当压力从 30 MPa 增加到 40 MPa 时，胶质混相能力增强，混相程度由 20.97%增加到 33.81%，增加了 13 个百分点，其余组分混相能力变化不明显。

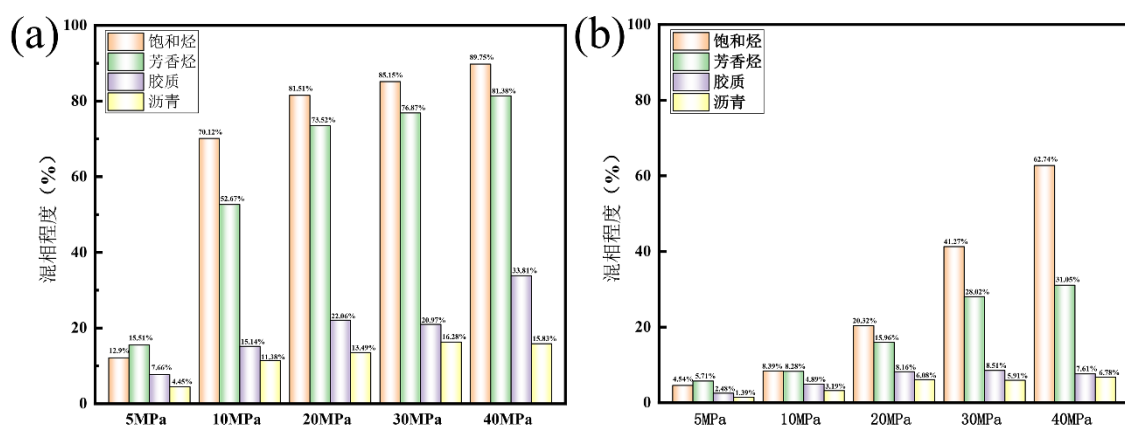


图 4-12 四种油组分在不同压力下的混相能力 (a) CO_2 (b) CH_4 体系

Figure 4-12 Miscibility of four oil components under different pressures in (a) CO_2 (b) CH_4 system

其次，我们计算了四种油组分在 CH_4 体系中的混相能力，如图 4-12 (b) 所示。可以看出，随着压力的增加，所有油组分的混相能力都有所提高。当压力从 5 MPa 增加到 10 MPa 时，混相能力随压力的增加而缓慢增加，体系整体采收率变化并不明显；当压力从 10 MPa 增加到 20 MPa 时，混相能力随压力的增加增速加快，饱和烃混相程度由 8.39%增加到 20.32%，芳香烃混相程度由 8.28%增加到 15.96%。胶质混相程度基本无变化，沥青混相程度甚至稍有降低；当压力从 20 MPa 增加到 30 MPa 时，混相能力随压力的增

加整体增速达到最快,饱和烃混相程度由20.32%增加到41.27%,芳香烃混相程度由15.96%增加到28.02%,胶质混相程度基本无变化,沥青混相程度甚至稍有降低;压力从30 MPa增加到40 MPa时,饱和烃增速保持不变,混相程度由41.27%增加到62.74%,芳香烃混相程度增速缓慢由28.02%增加到31.05%,胶质混相程度略有降低,沥青混相程度略有升高。

在此基础上,可以从驱动力和阻力两方面揭示压力影响混相能力的潜在机理。以饱和烃为例,计算饱和烃与 CO_2 的相互作用为驱动力,饱和烃与 CO_2 的相互作用为阻力,如图4-13(a)所示。在5 MPa时,驱动力小于阻力,在5 MPa时油气几乎不发生混相。当压力增加到10 MPa后,驱动力大大高于阻力,显著提高了油气混相性。详细观察表明,在10 MPa后,驱动力增长缓慢,阻力波动不大,导致混相能力增长缓慢。

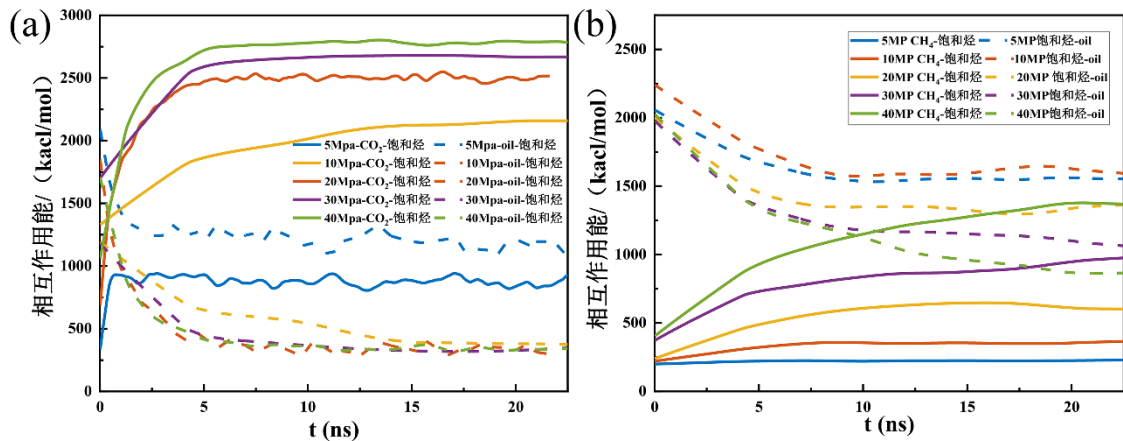


图 4-13 (a) CO_2 (b) CH_4 体系中饱和烃在不同压力下的相互作用能

Figure 4-13 Interaction energy of saturated hydrocarbons in (a) CO_2 (b) CH_4 system under different pressures

同时,以饱和烃为例,我们也计算了饱和烃与 CH_4 的相互作用力、饱和烃与 CH_4 的相互作用力,如图4-13(b)所示。对于 CH_4 体系。但从能量角度,我们发现只有30 MPa和40 MPa具有混相动力,且40 MPa混相动力比30 MPa充足,这也与我们前面得出的结论一致,在30 MPa时,饱和烃的混相程度为41.27%,40 MPa时,饱和烃的混相程度为62.74%。这也就意味着,对于 CH_4 体系,若想获得更好的采收效果,需要施加比40 MPa更大的注入压力。

对上述做一个小结,对于 CO_2 体系,最优驱替压力为20 MPa,能获得不错的采收效果,也能相对减少注入压力的浪费,超过20 MPa后,四组分原油混相程度增速缓慢;对于 CH_4 体系,最优驱替压力为40 MPa,但整体采收率一般,说明 CH_4 气体对于含有该四组分的原油不适合作为一种注入气。横向对比完,我们对 CO_2 、 CH_4 两种体系进行

纵向对比,从图 4-12 及 4-13 中可以观测到对于该致密储层,可以明显发现,在同等压力环境下,CO₂ 气体中各组分混相程度均优于 CH₄ 气体环境,应选用 CO₂ 混相驱的方式,并且优选注入压力为 20 MPa。这也印证了我们之前的结论,CO₂ 气体具有更优的混相能力。分析 CO₂ 气体,在 CO₂ 气体环境中,随着压强的升高,四组分的混相程度均升高,四组分的混相程度依次为:饱和烃>芳香烃>胶质>沥青质^[116],最终在 CO₂ 气体环境中,给定条件下,饱和烃所达到的最大混相程度为 89.75%,芳香烃所达到的最大混相程度为 81.38%,胶质所达到的最大混相程度为 33.81%,沥青所达到的最大混相程度为 15.83%;最终在 CH₄ 气体环境中,给定条件下,饱和烃所达到的最大混相程度为 62.74%,芳香烃所达到的最大混相程度为 31.05%,胶质所达到的最大混相程度为 8.51%,沥青所达到的最大混相程度为 6.78%。

4.3.3 油气混相能力对温度的响应特性

众所周知,温度是影响混相行为的关键因素。本小节将分析温度这一影响因素,本小节涉及机理性研究,主要进行规律性探索。温度因素受多机制共同作用影响,温度升高对油气混相能力的影响规律为非单调变化,对混相的影响有正反两个方面,首先,温度升高会使气体扩散系数不断增大,导致分子热运动加剧,使得原油结合能力下降,同时油气的扩散能力增强有利于混相的发生;同时随着温度的升高,原油及气体的密度下降,使得油气间相互作用下降,导致混相不易发生^[117]。对此,以 CO₂ 体系为例,我们首先提取了 CO₂ 的 MSD 曲线如图 4-14 (a) 所示,意味着 CO₂ 的扩散能力随着温度呈正相关。

同时,以饱和烃为例,我们计算了饱和烃随温度变化的相互作用能曲线如图 4-14(b) 所示,用以表明饱和烃在温度变化下的混相能力,与 CO₂ 扩散能力不同的是,从能量角度来看,饱和烃组分的混相能力与温度呈负相关,因 CO₂ 扩散能力及混相驱动力两种作用随温度变化一正一负,推测有可能导致饱和烃的混相程度不单调变化。

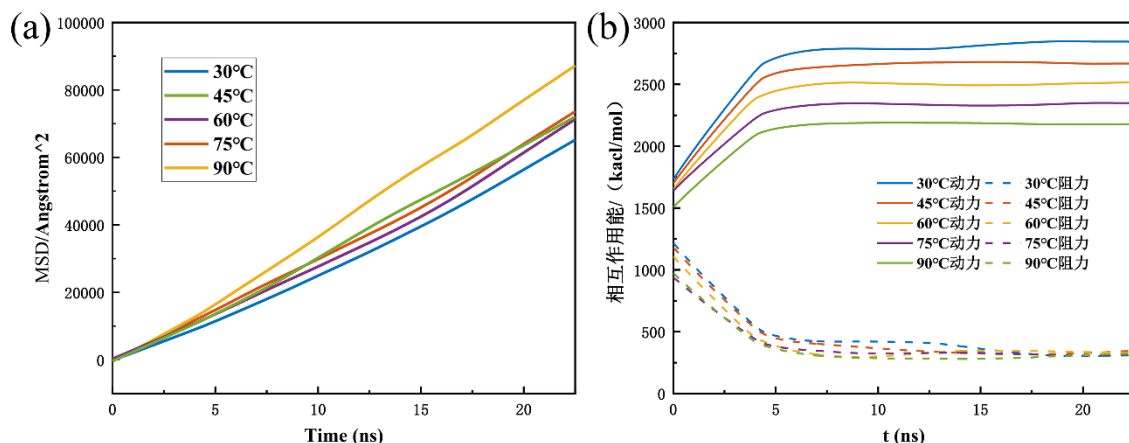


图 4-14 CO₂ 体系 (a) 随温度变化的 MSD 曲线 (b) CO₂ 体系饱和烃在不同温度下的相互作用能
Figure 4-14 (a) MSD curve of CO₂ system under different temperature (b) Interaction energy of saturates in CO₂ system at different temperatures

通过第三章叙述的混相程度的计算方法,我们得到了 CO₂ 体系及 CH₄ 体系在 30 MPa 条件下,不同组分随温度变化下混相程度的变化如表 4-2、4-3,我们首先对比两种气体条件下四组分的混相程度,可以明显看出,在相同的温度条件下,四组分在 CO₂ 气体环境中的混相程度均要优于在甲烷气体环境中的混相程度^[118],也就是说,单考虑温度的影响,对于 CO₂ 气体环境,轻质组分中,饱和烃的混相程度最佳,要优于芳香烃,同时,芳香烃的混相程度也较大,也就是说,CO₂ 气体能够在极大限度的萃取出芳香烃的同时,也能够萃取出可观数量的饱和烃,重质组分虽然仍以胶核的形式存在,但其高于甲烷气体环境中的混相程度,仍能说明其能够接触到更多的气体,为重质组分的混相提供了更多的可能性;我们分别得到了四组分在 CO₂ 温度变化过程中的最佳混相程度,饱和烃在 60°C 具有最佳混相程度 96.29%,芳香烃在 90°C 具有最佳混相程度 82.1%,胶质在 75°C 具有最佳混相程度 25.38%,沥青在 30°C 具有最佳混相程度 24.98%。分析 CH₄ 气体环境,轻质组分中,饱和烃的混相程度最佳,要优于饱和芳香烃;重质组分虽然仍以胶核的形式存在,但其低于 CO₂ 气体环境中的混相程度,我们分别得到了四组分在 CH₄ 温度变化过程中的最佳混相程度,饱和烃在 90°C 具有最佳混相程度 48.74%,芳香烃在 90°C 具有最佳混相程度 31.69%,胶质在 45°C 具有最佳混相程度 8.51%,沥青在 75°C 具有最佳混相程度 6.55%,这也印证了我们之前的结论与推测,二氧化碳气体的混相性能更优,在温度变量影响下混相程度并不单调变化。

表 4-2 CO₂-原油四组分混相程度随温度变化Table 4-2 The degree of miscibility of four components of CO₂-crude oil varies with temperature

30MPa	饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质
30°C	92.31%	73.25%	24.7%	24.98%
45°C	85.15%	76.87%	20.97%	16.28%
60°C	96.29%	65.03%	22.18%	20.35%
75°C	88.72%	76.7%	25.38%	14.33%
90°C	79.82%	82.1%	20.91%	18.27%

表 4-3 CH₄-原油四组分混相程度随温度变化Table 4-3 The degree of miscibility of four components of CH₄-crude oil varies with temperature

30MPa	饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质
30°C	46.25%	21.37%	7.49%	6.24%
45°C	41.27%	28.03%	8.51%	5.91%
60°C	44.89%	22.16%	7.69%	5.12%
75°C	42.69%	26.07%	7.75%	6.55%
90°C	48.74%	31.69%	6.14%	5.88%

4.3.4 油气混相能力对原油组分的响应特性

在本小节，我们考察了不同原油组分对混相程度的影响，根据路 44 区块的原油情况，原油密度为 0.8579~0.9201 g/cm³，平均 0.8923g/cm³，粘度为 7.4~422.3MPa·s，平均 88.4MPa·s，凝固点为 25~35 °C，平均 28.4°C；含蜡量为 6.6%~18.2%，平均 10.8%；其中胶质沥青质占 17.1%—46.9%，平均 34.2%，根据原油情况，采集目标区块（牛圈湖&路 44）典型原油样本，实验表征获得原油成分、含量等信息，选取代表性组分构建原油模拟体系，体系模拟密度分别为 0.803、0.901g/cm³，与实验平均密度 0.816、0.892 g/cm³吻合较好，表明原油模拟体系具有一定的合理性，各占比如表 4-4 所示。

表 4-4 牛圈湖区块及路 44 区块原油各组分占比及数量

Table 4-4 Proportion and quantity of crude oil component in Niuquanhu block and Lu 44 Block

原油区块	牛圈湖		路 44	
组分	重质原油占比	数量	重质原油占比	数量
饱和烃	53.87%	235	43.87%	191
轻芳烃	18.09%	71	14.61%	57
胶质	24.26%	35	33.96%	49
沥青质	3.78%	5	7.56%	10

我们首先计算了两种组分原油在两种注入气下的阻力与动力如图 4-15 所示，用于机理性探究及混相程度预测，对于 CO_2 体系，牛圈湖原油（轻质原油）的混相动力略低于路 44 原油（重质原油），而混相阻力远小于路 44 原油，意味着牛圈湖原油混相驱动力大，有着更好的混相能力；对于 CH_4 体系，牛圈湖原油（轻质原油）的混相动力与路 44 原油（重质原油）大致相同，而混相阻力远小于路 44 原油，意味着牛圈湖原油混相潜力相对较大，但由于混相阻力大于混相动力，因此预测 CH_4 注入气中两种组分原油的混相程度较低

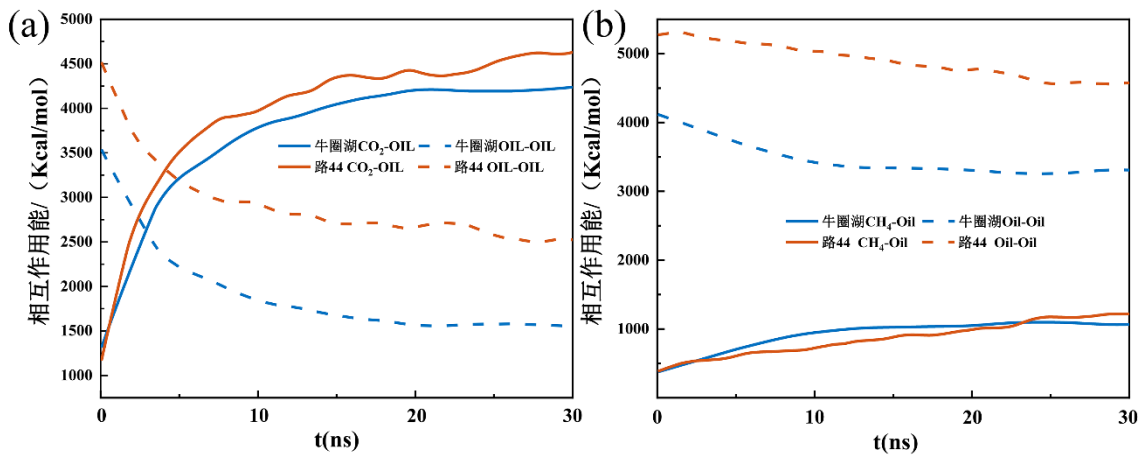


图 4-15 (a) CO_2 (b) CH_4 体系中两种类型原油的相互作用能

Figure 4-15 Interaction energy of two types of crude oil in (a) CO_2 (b) CH_4 system

为了验证前面的猜想，我们提取了两种组分原油在典型温压下的混相程度，模拟结果如表 4-5 所示，我们发现与前面能量结果预测一致，重质组分比例的增加抑制了轻质组分的混相，无论是 CO_2 气体环境还是 CH_4 气体环境，饱和烃、芳香烃组分混相程度均大幅下降，在 CO_2 气体环境中，饱和烃组分的混相程度从 85.15% 下降到 56.88%，芳香烃组分的混相程度从 76.87% 下降到 46.8%，在 CH_4 气体环境中，饱和烃组分的混相程度从 41.27% 下降到 34.16%，芳香烃组分的混相程度从 28.02% 下降到 19.89%，重质组分混相程度基本不变，我们得出结论，重质组分的增加会大幅度抑制轻质组分的混相，重质组分仍以胶核的形式聚集。

表 4-5 不同注入气环境下不同区块原油各组分混相程度

Table 4-5 Miscible degree of crude oil components in different blocks under different injection gas environment

注入气	CO ₂		CH ₄	
原油区块	牛圈湖	路 44	牛圈湖	路 44
饱和烃	85.15%	56.88%	41.27%	34.16%
芳香烃	76.87%	46.8%	28.02%	19.89%
胶质	20.97%	23.83%	8.51%	7.1%
沥青	16.28%	11.82%	5.91%	6.43%

4.4 本章小结

在本章，我们分别研究了注入气类型（CH₄）、压力、温度及原油组分（以轻质原油及重质原油做对比）影响因素对混相的影响；

（1）对于注入气类型，我们将注入气 CH₄ 与注入气 CO₂ 进行比较，从构型、能量、动力学角度分析了 CH₄ 气体的混相能力，揭示了 CO₂ 比 CH₄ 对四组分具有更强的溶解能力的物理机制。

（2）对于压力影响因素，我们取了五组典型压力条件。对于 CO₂ 体系，最优驱替压力为 20 MPa，能获得不错的采收效果，也能相对减少注入压力的浪费，超过 20 MPa 后，四组分原油混相程度增速缓慢；对于 CH₄ 体系，最优驱替压力为 40 MPa，但整体采收率一般，说明 CH₄ 气体对于含有该四组分的原油（牛圈湖原油组分）不适合作为一种注入气。

（3）对于温度影响因素，我们取了五组典型温度条件，我们得出结论，原油的混相能力与温度大致趋势呈负相关，因 CO₂ 扩散能力及混相驱动力两种作用随温度变化一正一负，导致原油的混相程度并不单调变化。对于 CO₂ 体系，饱和烃最优驱替温度为 60℃，芳香烃最优驱替温度为 45℃，胶质最优驱替温度为 75℃，沥青最优驱替温度为 30℃。对于 CH₄ 体系，饱和烃最优驱替温度为 90℃，芳香烃最优驱替温度为 90℃，胶质最优驱替温度为 45℃，沥青最优驱替温度为 75℃。

（4）对于原油组分，我们选择牛圈湖区块和路 44 区块原油进行对比，从能量角度分析混相能力并计算混相程度，我们得出结论，轻质组分多的原油混相程度较大，混相动力足，易混相，易采收。

第5章 结论

本文针对致密储层 CO_2 混相驱油机理做了深入的研究。采用分子动力学模拟的方法，研究了 CO_2 混相驱的微观机理，建立了一套定量评价混相程度的评价标准，并探究了注入气类型、压力、温度、原油组分对于混相的影响。本论文的主要结论如下：

(1) 首先，我们研究了混相的微观机理，分析了混相过程的驱动力以及阻力，驱动力主要有气体自身的扩散以及气体与油分子间的相互作用能，阻力为原油各组分间的相互作用能，通过分析我们得出，气体扩散作为混相过程的主要驱动力，油气间相互作用作为油气混相的次驱动力，通过分析油气间相互作用，以及油各组分间的相互作用，从油气间相互作用角度考虑，重质组分的混相动力并不弱，但是由于胶核结构的形成，占据了气体与重质组分间的作用位点，使得大量气体无法与重质组分直接作用，阻碍了重质组分的混相，其次，虽然重质组分混相动力充足，但由于重质组分的结构特性，阻力即重质组分自身的相互作用同样很大，并且类胶核结构的形成使得组分间以及重质组分分子自身间的相互作用成为主导，阻碍着混相的进行，使得重质组分无法混相。

(2) 其次，我们建立了定量评价混相程度的评价标准，通过 RDF 曲线确定理想条件及真实原油条件下的气体吸附峰位置，确定吸附强度，即吸附的气体数量，将两者的比值定义为该组分在该条件下的混相程度，此方法的建立改变了以往关于混相的认知，将抽象的混相概念具体化，推动了致密储层 CO_2 混相驱的研究进展。

(3) 最后，我们探究了注入气类型、压力、温度、原油组分对于混相的影响。对于注入气类型，我们选择了 CH_4 与 CO_2 进行对比，从构型、能量、动力学角度分析，明确了 CO_2 具有极好的混相性能，有效的提高了致密储层的原油采收率。对于压力影响因素，我们研究发现，各组分的混相程度与压力呈正相关，压力越大，混相程度越好。对于温度，我们研究发现，温度受多因素影响，因此，温度与混相程度无对应关系，有需要时可探究特定储层温压下的混相程度，以指导工程实际开发。对于原油组分，我们研究发现，轻质原油含量越多，原油混相程度越大，越容易被开采。

参考文献

- [1] Kabir S, Rasdi F, Igboalisi B. Analyzing Production Data From Tight Oil Wells [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2011, 50(05): 48-58.
- [2] Wei B, Lu L, Pu W, et al. Production dynamics of CO₂ cyclic injection and CO₂ sequestration in tight porous media of Lucaogou formation in Jimsar sag [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 157: 1084-1094.
- [3] Kumar N, Augusto Sampaio M, Ojha K, et al. Fundamental aspects, mechanisms and emerging possibilities of CO₂ miscible flooding in enhanced oil recovery: A review [J]. Fuel, 2022, 330: 125633.
- [4] Xue C, Ji D, Wen Y, et al. Promising combination of CO₂ enhanced oil recovery and CO₂ sequestration in calcite nanoslits: Insights from molecular dynamics simulations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 391: 123243.
- [5] Wang T, Wang L, Meng X, et al. Key parameters and dominant EOR mechanism of CO₂ miscible flooding applied in low-permeability oil reservoirs [J]. Geoenergy Science and Engineering, 2023, 225: 211724.
- [6] 杜金虎, 何海清, 杨涛等. 中国致密油勘探进展及面临的挑战 [J]. 中国石油勘探, 2014, 19(01): 1-9.
- [7] 霍进, 何吉祥, 高阳等. 吉木萨尔凹陷芦草沟组页岩油开发难点及对策 [J]. 新疆石油地质, 2019, 40(04): 379-388.
- [8] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景 [J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(02): 129-136.
- [9] 庞正炼, 邹才能, 陶士振等. 中国致密油形成分布与资源潜力评价 [J]. 中国工程科学, 2012, 14(07): 60-67.
- [10] 邹才能, 陶士振, 杨智等. 中国非常规油气勘探与研究新进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31(04): 312-322.
- [11] Alfarge D, Wei M, Bai B, et al. Lessons learned from IOR pilots in Bakken formation by using numerical simulation [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 171: 1-15.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Mohammed S, Mansoori G A. Molecular insights on the interfacial and transport properties of supercritical CO₂/brine/crude oil ternary system [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 263: 268-273.
- [15] Rezaei N, Zendehboudi S, Chatzis I, et al. Combined benefits of capillary barrier and injection pressure control to improve fluid recovery at breakthrough upon gas injection: An experimental study [J]. Fuel, 2018, 211: 638-648.
- [16] 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.
- [17] Tang Y, Chen Y, He Y, et al. An improved system for evaluating the adaptability of natural gas flooding in enhancing oil recovery considering the miscible ability [J]. Energy, 2021, 236: 121441.
- [18] 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.
- [19] Luo Y, Xiao H, Liu X, et al. Diffusion coefficient and the volume swelling of CO₂/light oil systems: Insights from dynamic volume analysis and molecular dynamics simulation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 382: 121943.
- [20] 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.
- [21] Luo P, Luo W, Li S. Effectiveness of miscible and immiscible gas flooding in recovering tight oil from Bakken reservoirs in Saskatchewan, Canada [J]. Fuel, 2017, 208: 626-636.
- [22] Lashgari H R, Sun A, Zhang T, et al. Evaluation of carbon dioxide storage and miscible gas EOR in shale oil reservoirs [J]. Fuel, 2019, 241: 1223-1235.
- [23] Wang L, Yu W. Mechanistic simulation study of gas Puff and Huff process for Bakken

- p tight oil fractured reservoir [J].
- Fuel*
- , 2019, 239: 1179-1193.
- [24] 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.
- [25] Ajoma E, Saira, Sungkachart T, et al. Effect of miscibility and injection rate on water-saturated CO₂ Injection [J]. *Energy*, 2021, 217: 119391.
- [26] Zuloaga P, Yu W, Miao J, et al. Performance evaluation of CO₂ Huff-n-Puff and continuous CO₂ injection in tight oil reservoirs [J]. *Energy*, 2017, 134: 181-192.
- [27] Hemmati-Sarapardeh A, Ayatollahi S, Ghazanfari M-H, et al. Experimental Determination of Interfacial Tension and Miscibility of the CO₂-Crude Oil System; Temperature, Pressure, and Composition Effects [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(1): 61-69.
- [28] Lashkarbolooki M, Ayatollahi S. Experimental investigation on CO₂-light crude oil interfacial and swelling behavior [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(2): 373-379.
- [29] Zhang K, Jia N, Li S, et al. Quantification and Evaluation of Thermodynamic Miscibility in Nanoconfined Space [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(11): 4609-4624.
- [30] Zhang K, Jia N, Liu L. CO₂ storage in fractured nanopores underground: Phase behaviour study [J]. *Applied Energy*, 2019, 238: 911-928.
- [31] 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.
- [32] Wei B, Zhang X, Liu J, et al. Supercritical CO₂-EOR in an asphaltenic tight sandstone formation and the changes of rock petrophysical properties induced by asphaltene precipitation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 184: 106515.
- [33] Moghadasi R, Rostami A, Hemmati-Sarapardeh A. Enhanced Oil Recovery Using CO₂ - ScienceDirect [J]. *Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs*, 2018: 61-99.
- [34] Seyyedi M, Sohrabi M, Farzaneh A. Investigation of Rock Wettability Alteration by

- Carbonated Water through Contact Angle Measurements [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 5544-5553.
- [35] Vega B, Kovscek A R. 4 - Carbon dioxide (CO₂) sequestration in oil and gas reservoirs and use for enhanced oil recovery (EOR) [M]//MAROTO-VALER M M. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology*. Woodhead Publishing, 2010, 2: 104-126.
- [36] Abdelaziz Nasr E-h, Saad D. CO₂ Miscible Flooding for Enhanced Oil Recovery [M]//RAMESH K A. *Carbon Capture, Utilization and Sequestration*. Rijeka; IntechOpen, 2018, 10: Ch. 5.
- [37] Ledingham G W. Santiago Pool, Kern County, California [J]. *AAPG Bulletin*, 1947, 31(11): 2063-2067.
- [38] 曹喆, 柳广弟, 柳庄小雪等. 致密油地质研究现状及展望 [J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(10): 1499-1508.
- [39] 邹才能, 陶士振, 侯连华. 非常规油气地质学 [M]. 北京地质出版社, 2014.
- [40] 张君峰, 毕海滨, 许浩等. 国外致密油勘探开发新进展及借鉴意义 [J]. *石油学报*, 2015, 36(02): 127-137.
- [41] 邹才能, 朱如凯, 白斌等. 致密油与页岩油内涵、特征、潜力及挑战 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(01): 3-17+1-12.
- [42] Clarkson C R, Pedersen P K. Production analysis of Western Canadian unconventional light oil plays; proceedings of the SPE Canada Unconventional Resources Conference, F, 2011 [C]. SPE.
- [43] 林森虎, 邹才能, 袁选俊等. 美国致密油开发现状及启示 [J]. *岩性油气藏*, 2011, 23(04): 25-30+64.
- [44] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望——以中国致密油和致密气为例 [J]. *石油学报*, 2012, 33(02): 173-187.
- [45] 赵政璋, 杜金虎. 致密油气 [M]. 北京石油工业出版社, 2012.
- [46] 童晓光. 非常规油的成因和分布 [J]. *石油学报*, 2012, 33(S1): 20-26.
- [47] 姚泾利, 邓秀芹, 赵彦德等. 鄂尔多斯盆地延长组致密油特征 [J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(02): 150-158.
- [48] 姜在兴, 张文昭, 梁超等. 页岩油储层基本特征及评价要素 [J]. *石油学报*, 2014,

- 35(01): 184-196.
- [49] 林森虎, 邹才能, 袁选俊等. 美国致密油开发现状及启示 [J]. 岩性油气藏, 2011, 23(4): 7.
- [50] Pollastro R M, Cook T A, Roberts L N R, et al. Assessment of Undiscovered Oil Resources in the Devonian-Mississippian Bakken Formation, Williston Basin Province, Montana and North Dakota, 2008 [J], U.S. Geological Survey Fact Sheet. 2008, 3021.
- [51] Lantz T G, Greene D T, Eberhard M J, et al. Refracture Treatments Proving Successful In Horizontal Bakken Wells; Richland Co, MT; proceedings of the Rocky Mountain Oil & Gas Technology Symposium, F, 2007 [C].
- [52] Arthur J D, Bohm B, Coughlin B J, et al. Evaluating implications of hydraulic fracturing in shale-gas reservoirs [J]. 2009, 61: 53-54.
- [53] 邹才能, 张国生, 侯连华等. 全球非常规油气勘探与理论研究新进展; proceedings of the 中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会, F].
- [54] 景东升, 丁锋, 袁际华. 美国致密油勘探开发现状、经验及启示 [J]. 国土资源情报, 2012, (01): 18-19+45.
- [55] 赵前, 杜伟. 美国致密油增长潜力与发展前景 [J]. 国际石油经济, 2014, 22(10): 80-83.
- [56] 侯明扬, 杨国丰. 北美致密油勘探开发现状及影响分析 [J]. 国际石油经济, 2013, 21(07): 11-16+110.
- [57] Fic J, Pedersen P K. Reservoir characterization of a “tight” oil reservoir, the middle Jurassic Upper Shaunavon Member in the Whitemud and Eastbrook pools, SW Saskatchewan [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 44: 41-59.
- [58] Mo F, Du Z, Peng X, et al. Pore-scale analysis of flow resistance in tight sandstones and its relationship with permeability jail [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 44: 314-327.
- [59] Li Z, Liu D, Cai Y, et al. Pore Structure and Compressibility Characteristics of Heat-Treated Coals by N₂ Adsorption/Desorption and Mercury Intrusion Porosimetry [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(3): 3173-3187.
- [60] Sun F, Yao Y, Chen M, et al. Performance analysis of superheated steam injection for heavy oil recovery and modeling of wellbore heat efficiency [J]. Energy, 2017, 125: 795-804.

- [61] Sun F, Yao Y, Li X. The heat and mass transfer characteristics of superheated steam coupled with non-condensing gases in horizontal wells with multi-point injection technique [J]. *Energy*, 2018, 143: 995-1005.
- [62] Liu D, Zhao Z, Cai Y, et al. Review on Applications of X-ray Computed Tomography for Coal Characterization: Recent Progress and Perspectives [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(13): 6659-6674.
- [63] Liu Z, Liu D, Cai Y, et al. Experimental Study of the Effective Stress Coefficient for Coal Anisotropic Permeability [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5856-5867.
- [64] You L, Zhang N, Kang Y, et al. Zero Flowback Rate of Hydraulic Fracturing Fluid in Shale Gas Reservoirs: Concept, Feasibility, and Significance [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(7): 5671-5682.
- [65] Mastalerz M, He L, Melnichenko Y B, et al. Porosity of Coal and Shale: Insights from Gas Adsorption and SANS/USANS Techniques [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5109-5120.
- [66] Milad M, Junin R, Sidek A, et al. Huff-n-Puff Technology for Enhanced Oil Recovery in Shale/Tight Oil Reservoirs: Progress, Gaps, and Perspectives [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17279-17333.
- [67] Wang W, Li X, Wei Z, et al. Effect of CO₂-Brine-Rock Interactions on the Pore Structure of the Tight Sandstone during CO₂ Flooding: A Case Study of Chang 7 Member of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin, China [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(4): 3998-4009.
- [68] Ouyang Z, Liu D, Cai Y, et al. Investigating the Fractal Characteristics of Pore-Fractures in Bituminous Coals and Anthracites through Fluid Flow Behavior [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 10348-10357.
- [69] Pan S, Wang Q, Bai J, et al. Investigation of Behavior of Sulfur in Oil Fractions During Oil Shale Pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 10622-10637.
- [70] Ren X-Y, Feng X-B, Cao J-P, et al. Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(9): 10307-10363.
- [71] 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(03): 343-350.
- [72] Dai Quanqi L Q, Chen Z, Chaojin L, et al. Pore structure characteristics of tight-oil

- sandstone reservoir based on a new parameter measured by NMR experiment: a case study of seventh Member in Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(7): 887.
- [73] Chunsong S, Nenggui C, Chaofeng Y, et al. Sedimentary characteristics of tight oil reservoir in Permian Lucaogou Formation, Jimsar Sag [J]. *石油实验地质*, 2013, 35(5): 528-533.
- [74] Minglei W, ZHANG F, Yuting L, et al. Quantitative research on tight oil microscopic state of Chang 7 Member of Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 827-832.
- [75] 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(02): 198-205.
- [76] 孙龙德, 邹才能, 贾爱林等. 中国致密油气发展特征与方向 [J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(06): 1015-1026.
- [77] Zhen Q, Zhensheng S, Dazhong D, et al. Geological characteristics of source rock and reservoir of tight oil and its accumulation mechanism: A case study of Permian Lucaogou Formation in Jimusar sag, Junggar Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(6): 1013-1024.
- [78] Gao G, Zhang W, Xiang B, et al. Geochemistry characteristics and hydrocarbon-generating potential of lacustrine source rock in Lucaogou Formation of the Jimusaer Sag, Junggar Basin [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 145: 168-182.
- [79] Jia C, Zou C, Li J, et al. Evaluation criteria, major types, characteristics and resource prospects of tight oil in China [J]. *Petroleum Research*, 2016, 1(1): 1-9.
- [80] WALLACE M. The US CO₂ enhanced oil recovery survey (EOY 2020) [R]. Arlington: Advanced Resources International, Inc., 2021.
- [81] Jishun Q, Haishui H, Xiaolei L. Application and enlightenment of carbon dioxide flooding in the United States of America [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(2): 232-240.
- [82] Kalteyer J. A case study of SACROC CO₂ flooding in marginal pay regions: Improving asset performance; proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Conference, F, 2020 [C]. OnePetro.

- [83] Condor J, Suebsiri J, Wilson M, et al. Carbon footprint and principle of additionality in CO₂-EOR projects: the weyburn case; proceedings of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, F, 2010 [C]. OnePetro.
- [84] 袁士义, 王强, 李军诗等. 注气提高采收率技术进展及前景展望 [J]. 石油学报, 2020, 41(12): 1623-1632.
- [85] 张宗標, 吕广忠, 王杰. 胜利油田 CCUS 技术及应用 [J]. 油气藏评价与开发, 2021, 11(06): 812-822+790.
- [86] 袁士义, 马德胜, 李军诗等. 二氧化碳捕集、驱油与埋存产业化进展及前景展望 [J]. 石油勘探与开发, 2022, 49(04): 828-834.
- [87] 陈婉. 搭建碳循环模式提升碳减排能力中国石化开建我国首个百万吨级 CCUS 项目 [J]. 环境经济, 2021, (13): 58-59.
- [88] Ghaderi S M, Clarkson C R, Chen S, et al. Evaluation of recovery performance of miscible displacement and WAG process in tight oil formations; proceedings of the SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition, F, 2012 [C]. OnePetro.
- [89] Arshad A, Al-Majed A A, Menouar H, et al. Carbon dioxide (CO₂) miscible flooding in tight oil reservoirs: A case study; proceedings of the SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition, F, 2009 [C]. SPE.
- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] 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: 213-221.
- [93] 李孟涛, 单文文, 刘先贵等. 超临界二氧化碳混相驱油机理实验研究 [J]. 石油学报, 2006, (03): 80-83.
- [94] 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.

- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] Liu B, Wang C, Zhang J, et al. Displacement Mechanism of Oil in Shale Inorganic Nanopores by Supercritical Carbon Dioxide from Molecular Dynamics Simulations [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(1): 738-746.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] Luo Y, Liu X, Xiao H, et al. Microscopic production characteristics of tight oil in the nanopores of different CO₂-affected areas from molecular dynamics simulations [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122607.
- [104] 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.
- [105] Wang R, Bi S, Guo Z, et al. Molecular insight into replacement dynamics of CO₂ enhanced oil recovery in nanopores [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135796.

- [106] Dong X, Xu W, Liu H, et al. On the replacement behavior of CO₂ in nanopores of shale oil reservoirs: Insights from wettability tests and molecular dynamics simulations [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 223: 211528.
- [107] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [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] Bond S D, Leimkuhler B J, Laird B B. The Nosé–Poincaré Method for Constant Temperature Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, 151(1): 114-134.
- [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] Wang L, Lyu W, Ji Z, et al. Molecular Dynamics Insight into the CO₂ Flooding Mechanism in Wedge-Shaped Pores [J]. *Molecules*, 2023, 28(1): 188.
- [113] Wang S, Chen S, Li Z. Characterization of Produced and Residual Oils in the CO₂ Flooding Process [J]. *Energy&Fuels*, 2016, 30(1): 54-62.
- [114] 朱桂良, 刘中春, 宋传真等. 缝洞型油藏不同注入气体最小混相压力计算方法 [J]. *特种油气藏*, 2019, 26(02): 132-135.
- [115] 张烈辉 张, 鲁友常, 涂中. 模拟混相驱动态的拟四组分模型 [J]. *西南石油学院学报*, 1999, (04): 64-66+62.
- [116] 姜毅, 杨胜来, 章星等. 低渗透油藏二氧化碳混相驱超前注气实验研究——以吉林油田黑 79 区块为例 [J]. *油气地质与采收率*, 2012, 19(05): 78-80+116.
- [117] Yu H, Fu W, Zhang Y, et al. Experimental study on EOR performance of CO₂-based flooding methods on tight oil [J]. *Fuel*, 2021, 290(1): 119988.
- [118] Zhang N, Yin M, Wei M, et al. Identification of CO₂ sequestration opportunities: CO₂

miscible flooding guidelines [J]. Fuel, 2019, 241: 459-467.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] Youguo Yan, **Zehao Jia**, Xiangfei Geng, et al. Insight into miscibility mechanism of multiple components crude oil in CO₂/CH₄ by molecular dynamic simulation.[J]. Journal of Molecular Liquids. 398 (2024) 124283.
- [2] Xishun Hao, **Zehao Jia**, Lilai Zhang, et al. Molecular Insight into The Methane Occurrence Inside Shale Nanochannel with Formation Water[J]. Energy & Fuels. 2023, 37(2), 1207-1215.
- [3] **Zehao Jia**, Xishun Hao, Liang Dong, et al. Study on the influence mechanism of reservoir heterogeneity on CO₂ flooding for tight oil reservoirs [C]. International Conference on Molecular Simulations and Artificial Intelligence Application. 2023, 263.

攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目“CO₂、烃类气与原油混相机理及其影响因素分子模拟研究”（课题编号：2021DJ1102），位次：3/5（学生第一负责人）。

致谢

花开花落万物道，聚散别离终有时，青葱三年落笔为终，行文至此，皆为终章，意味着学生生涯即将宣告结束。罢亦始求学二十余载，始于癸未年秋，终于甲辰年夏。回首过往，如烟火，满眼繁华，目之所及，皆是回忆。万千思绪涌上心头，或遗憾、或满足、或喜悦、多感恩。好在回头看，轻舟已过万重山。

东逝流水，叶落知秋。三年研究生生活弹指一挥间，我携稚嫩而来，载着成熟而归。三年时光匆匆，回首过往，收获颇丰，感慨良多，在这所充满回忆的校园里，留下的是我的青春和沉甸甸的收获，纵有万般不舍，仍心怀感激。

山高水长有尽时，为我师恩日月长。首先，我要感谢张军老师对我的谆谆教诲，每当我出现问题或者困惑的时候，老师都会细心的给我答疑解惑。其次，我要感谢燕友果老师对我工作的大力支持，在我无心科研，浑浑噩噩混天度日的时候能及时点醒我，花费大量时间和精力培养我、监督我，在我准备公务员考试时，老师也给予了大力支持，给了我充分的时间复习，在论文撰写前后和论文纂写时，也给与我全力支持和帮助，在忙碌的工作中抽出时间来审查和修改我的论文，同时，也要感谢我们课题组的王晓老师、钟杰老师、李振老师，亦师亦友，在这三年里给予我的帮助与关怀。师者如光，虽微至远;得遇良师，人生之幸。

焉得萱草，言树之背。特别要感谢我的父母，谢谢你们总是无条件地爱我、尊重并支持我成长路上的每一个选择，竭尽所能给了我衣食无忧的生活，正因为你们自由的教育模式，锻炼了我健谈、自信的性格，让我有底气地大胆试错，无后顾之忧地只为追求自己的理想而活。正是有父母的爱与支持，我才能圆满完成学业。何其有幸，为其之子；春晖寸草，无以为报。你们的爱，让我在无数次无助想逃避的时候，又可继续前行的勇气。祈愿时光再慢一些，让我能兑现儿时的诺言。希望我这个不太乖的小孩，有一天能够成长为你们的骄傲，不再让你们担心。希望时光在你们身上过的慢一些，你们平安、健康和快乐是我最大的心愿。父母家人之恩，无以为报，唯继勉之，以劳籍之。

琴声易得，知音难寻。感谢人生的每段光阴，都能遇到朋友、知己、挚感谢一直陪伴我的各位朋友，感谢郝喜顺师兄、于顺昌师兄、郝羽键师兄、齐自强师兄、朱伯锦师兄、李淑军师兄、张立来师兄、解华晓师姐，对我的帮助和指导；感谢我的好朋友王同祎、王四维、丁瑞东、吴子琪、刘旭凤、王亚蕾、李金蓓、马昊宇、殷琪、郭牧之、吕笑焱、韩天坤、王吉玉以及研 2103 班的小伙伴们，我们一起分享喜怒哀乐、探讨人生

和未来；感谢师弟师妹梁栋、韦欣如、刘冰冰、邱羽佳、胡青扬、何彦树、付金满，对我工作的支持。山一程，水一程，祝我的师兄弟和朋友们永远保持一颗热爱生活的心，相信我们都会变成自己最想成为的人，我们高处终会再相见。愿大家既有前程可奔赴，亦有岁月可回首。

归期岂烂漫，别意终感激。同窗数载，感谢材料 2103 班这个大家庭，身为班级的体育委员、团支书和班长，感谢大家对我工作的配合、支持与包容，在此，祝愿大家关难过关关过，前路漫漫亦灿灿。

写尽千山，落笔是你，初见乍惊欢，久处亦砰然，感谢我的女朋友成文清女士，与卿相识，三生有幸，感谢你的陪伴与付出，你像一束光一样，给了我无尽的安全感和幸福感，也从不吝惜对我的夸赞，是你教会我人情世故，督促我、时时提醒我要不断努力、不断前行，虽然我们即将隔山海，但我相信我们定能继续幸福甜蜜下去，踏平山海，彼此牵挂，共同成长，早日修成正果。