

纳米孔隙页岩油赋存规律及 CO₂ 驱油分子动力学模拟

张凤昀¹, 隋宏光¹, 李 兵¹, 张 磊², 王殿生¹

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘 要:选取 SiO₂ 作为页岩基质, 构建 CO₂ 驱油模型, 采用分子动力学(MD)模拟方法, 研究不同原油组分在 SiO₂ 狭缝孔隙中的赋存方式和不同驱替压力下的 CO₂ 驱替页岩油行为, 分析原油在狭缝中的密度分布、取向顺序参数等, 以及驱替过程中的密度、相互作用能和驱替压差等对驱油的影响。结果表明:页岩油分子关于孔隙中心呈对称分布。靠近壁面处, 页岩油与 SiO₂ 表面具有较强的相互作用, 形成明显的吸附层, 密度曲线表现较剧烈的震荡, 孔隙中心区域密度曲线较为平滑;靠近壁面的油分子几乎平行于壁面排列, 孔隙中心区域的油分子随机排列;CO₂ 分子、油分子和 SiO₂ 壁面相互之间的作用能依次减小;低压差(5 MPa)驱替时, 进入孔隙的 CO₂ 分子吸附在壁面并沿壁面推进, 密度分布呈“V”型;高压差(20 MPa)驱替时, CO₂ 分子沿壁面和孔隙中心区域同时推进, 密度分布呈“W”型;在压力作用下, CO₂ 分子沿壁面推进速度大于沿孔隙中心区域推进速度。与 C₈H₁₈ 相比, C₁₂H₂₆ 具有更大的位阻, 导致较低的采收率, 二者整体驱替行为基本一致。该结果为石英孔隙中非常规页岩油的开采提供模拟数据。

关键词:页岩油; CO₂ 驱油; 分子动力学; 石英孔隙; 纳米孔隙

中图分类号: TE319 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-4107(2025)04-0080-09

0 引言

页岩油气资源分布广、储量大, 基质渗透率极低, 油藏储层物性差, 开发难度大。中国页岩油气储量丰富, 勘探开发处于起步阶段, 研究页岩油气的赋存特征、开发方式等有利于缓解中国能源紧张情况^[1-2]。CO₂ 具有良好的驱油特性, CO₂ 提高页岩油采收率(CO₂ enhanced oil recovery, CO₂-EOR)技术可以提高页岩油产量, 能较好地地质封存 CO₂, 是一项潜力巨大的 CO₂ 捕集、利用与封存技术^[3]。

人们分别采用实验、理论和分子模拟方法对 CO₂ 驱油进行研究^[4-8]。SEYYEDI M 等^[4]设计高压微流体系统模拟 CO₂ 驱油, 发现孔隙的非均质性导致 CO₂ 早期突破, 大量原油残留在孔隙中。ZHOU X 等^[5]开展三种 CO₂ 注入方式的实验, 研究致密油藏的采油产能, 在非常规致密地层中注入 CO₂ 是提高原油采收率的最佳方法, 原油采收率可达 38.96%。HAN J 等^[9]设计二维 CO₂ 驱油装置, 研究重力作用对采油和 CO₂ 封存的影响, 进行垂直体系实验, 在非混相体系下, 重力效应对原油产量影响很大;在混相体系下, CO₂ 封存效率远优于非混相体系的。实验结果表明 CO₂ 注入具有驱油效率, 但无法解释 CO₂ 注入后原油黏度、密度和比体积等性质的复杂变化, 无法从分子尺度上解释驱油机理。分子模拟方法是研究分子水平上的动力学、能量和结构性质的有效方法, 可揭示油气分子的空间分布和轨迹^[5, 10-15]。MEJÍA A 等^[16]将理论和分子模拟相结合, 研究 CO₂-油分子的混合过程, 包括张力测量、共存密度、浓度分布、表面活性和界面区域的相对吉布斯吸附等温线。FANG T 等^[17-18]采用分子动力学方法研究中浅层和深层油藏注气驱油机理, 揭示不同储层深度下气-油的相互作用。ZHANG W 等^[19]研究 CO₂ 与 nC₈ 在方解石纳米孔中的相互作用, CO₂ 较好地吸附在方解石表面, 形成一层较薄的 CO₂ 膜。WANG R 等^[20]分析 CO₂ 置换不同孔径石英狭缝中的油分子机理, 发现置换效率随孔径的增大而降低。HUANG T 等^[21]比较 CO₂ 置换不同基质组成的狭缝中的页岩油, 发现干酪根中流体组分解吸显著, 石英、伊利石等解吸作用明显。

收稿日期: 2024-06-12; 编辑: 蔡田田

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974342); 中央高校基本科研业务费专项(24CX03007A); 教育部产学研合作协同育人项目(231000532070106); 教育部产学研合作协同育人项目(230703370213739)

作者简介: 张凤昀(1979—), 女, 硕士, 高级实验师, 主要从事计算化学、油气渗流及 CO₂ 驱等方面的研究。

在实际应用中,CO₂驱对提高采收率及碳捕获的微观规律不明确。笔者采用分子动力学(MD)模拟方法,从分子水平上研究页岩油赋存规律及不同驱替压力下CO₂驱替页岩油行为,分析页岩油在狭缝中的密度分布、分子排列特征等,以及驱替过程中的密度、相互作用能和驱替压差等对驱油的影响,为石英孔隙中非常规页岩油的开采提供数据。

1 模拟方法

1.1 模型构建

非常规储层的特征为由有机和无机矿物组成的岩石储层,其中石英是最常见的(体积分数达80%)无机矿物之一^[22],采用石英作为基质可以研究CO₂驱页岩油的开采。(1)构建页岩油分子模型:选择正辛烷(C₈H₁₈)与正十二烷(C₁₂H₂₆)作为典型页岩油组分(见图1(a-b)),通过几何优化获得能量最低构型。(2)构建SiO₂狭缝模型:选取SiO₂晶体,调整晶格参数,沿热力学稳定的晶面进行切割;对新生表面实施羟基化修饰,通过动力学结构优化实现体系能量最小化;将优化的表面扩展至4.252 nm×2.121 nm×13.748 nm(见图1(c)),构建宽度约为5 nm的SiO₂狭缝孔隙。

CO₂驱页岩油模型见图1(d),将构建的页岩油分子放置在狭缝右侧,CO₂分子放置在狭缝左侧,并在CO₂分子左侧放置一个可移动的碳板I,在CO₂和狭缝之间放置一个刚性碳板II(保证在CO₂驱替前油分子和CO₂分子不接触),在油分子右侧放置一个可移动的刚性碳板III。为保证驱替过程,在可移动的刚性碳板III右侧加入足够大的真空层。

1.2 计算过程

固定碳板I、碳板II、CO₂分子和SiO₂狭缝,沿z方向对碳板III施加20 MPa的恒定压力,将油分子推入SiO₂狭缝孔隙并持续2 ns,保证狭缝孔隙全部被油分子填满,且处于相对稳定状态,分析油分子在SiO₂狭缝中的赋存状态,如密度分布等。在驱油模拟过程中,首先移除中心碳板II,使油分子与CO₂分子互相接触;然后沿z方向对碳板I分别施加25、30、40 MPa压力,以确保两个碳板之间(碳板I和碳板III)的压差为5、10、20 MPa;最后CO₂分子被推入孔隙,进行油分子驱替。

CO₂驱油模拟为非平衡动力学,借助于LAMMPS软件^[23]完成,系统温度设为333 K,采用正则系综和Velocity Verlet算法^[24],时间步长为1 fs,根据不同的驱替模型采用不同的驱替时长。采用Nose-Hoover控温方法控制动力学计算过程中的温度,采用Ewald方法计算粒子间的库仑相互作用,采用PPPM方法^[25]计算范德华作用力,截断半径为10.5 Å,计算步长为1 fs,每隔1 000 fs记录一次体系的轨迹信息。对体系轨迹信息进行分析,得到体系中物质的势能、密度分布等信息。

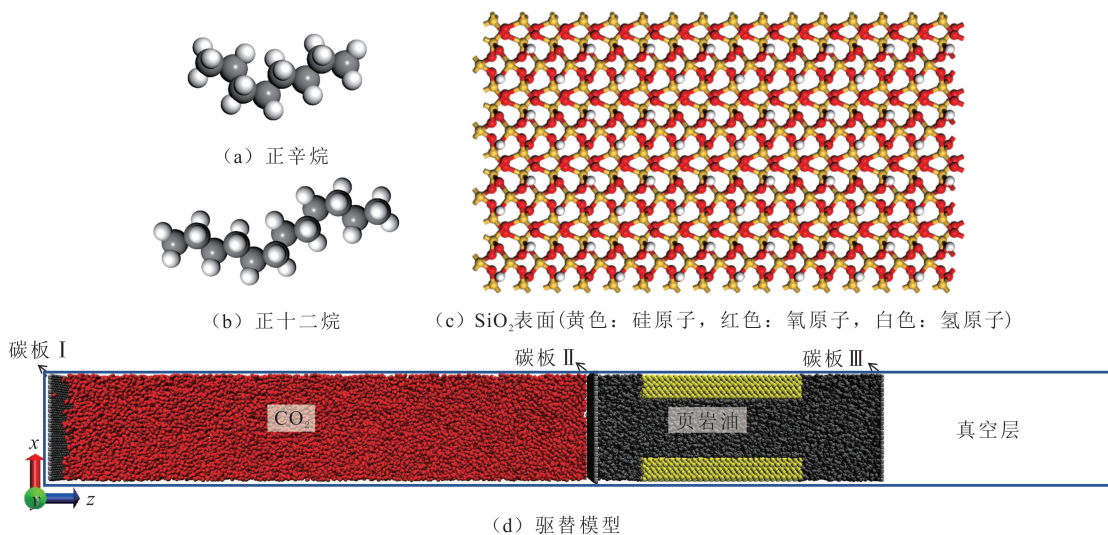


图1 CO₂驱页岩油分子结构及驱替模型

Fig. 1 The molecular structure and CO₂ displacement model of shale oil

1.3 力场选择

计算力场采用 COMPASS(condensed-phase optimized molecular potential for atomistic simulation studies) 力场^[26], 表达式为

$$E = E_{\text{val}} + E_{\text{cro}} + E_{\text{non}}; \quad (1)$$

$$E_{\text{val}} = \sum_b [A_2(b - b_0)^2 + A_3(b - b_0)^3 + A_4(b - b_0)^4] + \sum_{\phi} [B_2(\phi - \phi_0)^2 + B_3(\phi - \phi_0)^3 + B_4(\phi - \phi_0)^4] + \sum_{\gamma} [C_1(1 - \cos \gamma) + C_2(1 - \cos 2\gamma) + C_3(1 - \cos 3\gamma)] + \sum_{\chi} D\chi^2; \quad (2)$$

$$E_{\text{cro}} = \sum_{b,b'} H_{bb'}(b - b_0)(b - b_0') + \sum_{b,\phi} H_{b\phi}(b - b_0)(\phi - \phi_0) + \sum_{b,\gamma} (b - b_0)(H_1 \cos \gamma + H_2 \cos 2\gamma + H_3 \cos 3\gamma) + \sum_{\phi,\gamma} (\phi - \phi_0)(F_1 \cos \gamma + F_2 \cos 2\gamma + F_3 \cos 3\gamma) + \sum_{b,\phi} V(\phi - \phi_0)(\phi - \phi_0') + \sum_{b,\phi,\gamma} Y(\phi - \phi_0)(\phi - \phi_0'); \quad (3)$$

$$E_{\text{non}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{ele}} = \sum \epsilon_{\text{LJ}} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (4)$$

式(1-4)中: E_{val} 、 E_{cro} 和 E_{non} 分别为价能、交叉项相互作用能和非键相互作用项; q 为原子电荷; ϵ_{LJ} 为介电常数; r_{ij} 为原子 i 与原子 j 之间的距离; b 、 ϕ 、 γ 和 χ 分别为键长、键角、二面角和离平面振动角; b_0 、 ϕ_0 、 A_i ($i=2,3,4$)、 B_i ($i=2,3,4$)、 C_i ($i=1,2,3$)、 D 、 $H_{bb'}$ 、 $H_{b\phi}$ 、 H_i ($i=1,2,3$)、 F_i ($i=1,2,3$)、 V 和 Y 为量子力学拟合计算参数; E_{vdw} 和 E_{ele} 分别为范德华相互作用力和静电相互作用力。SiO₂ 壁面、CO₂ 和 C₈H₁₈ (C₁₂H₂₆) 的 LJ-9-6 力场参数见表 1。

表 1 SiO₂ 壁面、CO₂ 和 C₈H₁₈ (C₁₂H₂₆) 的 LJ-9-6 力场参数
Table 1 LJ-9-6 function parameters for SiO₂ surface, CO₂ and C₈H₁₈ (C₁₂H₂₆)

原子类型	$\epsilon_{\text{LJ}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$r_{ij} / \text{\AA}$
O(SiO ₂ 壁面)	0.335	3.300
Si(SiO ₂ 壁面)	0.829	4.405
H(SiO ₂ 壁面)	0.033	1.087
C(CO ₂)	0.285	3.915
O(CO ₂)	0.280	3.360
C(C ₈ H ₁₈ , C ₁₂ H ₂₆)	0.260	3.854
H(C ₈ H ₁₈ , C ₁₂ H ₂₆)	0.096	2.878

2 页岩油赋存规律

在温度为 333 K、压力为 20 MPa 的条件下, 采集模型平衡的数据, 狭缝沿 x 方向每隔 0.05 nm 划分为一个区域, 在区域内计算油分子密度, SiO₂ 狭缝孔隙中油分子密度分布见图 2。由图 2 可以看出, C₈H₁₈ 和 C₁₂H₂₆ 两种油分子关于孔隙中心呈对称分布, 在靠近壁面处, SiO₂ 表面与油分子之间相互作用, 密度曲线出现较剧烈的震荡, 在靠近狭缝孔隙中心处曲线较为平滑。密度分布表明壁面附近油分子的分层结构, 两个密度峰之间(或每一层)的宽度约为 0.5 nm, 与文献[27]结果相似。靠近壁面处出现多个吸附层, 其中第一吸附层密度峰值分别为 1.15 g/cm³ (C₈H₁₈) 和 1.29 g/cm³ (C₁₂H₂₆), 分别约为孔隙中心处油分子密度的 1.83 倍和 1.87 倍。比较两种油分子, 分子质量较大的 C₁₂H₂₆ 分子的第一吸附层密度峰值和靠近孔隙中心的密度, 分别大于分子质量较小的 C₈H₁₈ 分子的。

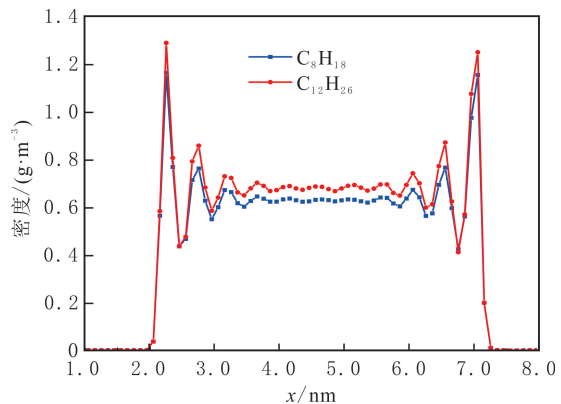


图 2 SiO₂ 狭缝孔隙中油分子密度分布
Fig. 2 Mass density for C₈H₁₈ and C₁₂H₂₆ in SiO₂ slit pore

壁面附近区域油分子的较高密度及相同宽度的吸附层厚度,表明油分子在壁面附近分布具有一定规律性。油分子的排列可以用 x 方向的取向顺序参数 $H(x)$ 表示,基于勒让德多项式并应用分子动力学^[28]模拟方法,研究壁面对狭缝孔隙中油分子排列的影响,即

$$H(x) = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle, \quad (5)$$

式中: θ 为分子取向向量与垂直于界面的单位向量之间的角度;角括号表示系综平均值。 $H(x)$ 反映分子取向(链接油分子两端C原子),取值范围为 $-0.5 \sim 1.0$,当 $H(x)$ 为正值时,表示油分子矢量倾向垂直于壁面,当 $H(x)=1$ 时,所有油分子垂直于壁面;当 $H(x)$ 为负值时,表示油分子倾向平行于壁面, $H(x)=-0.5$ 时,所有油分子平行于壁面;当 $H(x)=0$ 时,表示油分子在孔隙中随机分布^[29-31]。

为研究油分子在SiO₂狭缝孔隙中各区域的分子取向,将狭缝沿 x 方向每隔0.05 nm划分为一个区域,并计算区域内油分子的取向顺序参数 $H(x)$ (见图3)。由图3可以看出,两种油分子的 $H(x)$ 曲线形态基本一致,在靠近壁面区域, $H(x)$ 在 $-0.50 \sim 0.50$ 之间震荡,表明油分子呈规则排列^[32-35]。与油分子密度分布比较,第一吸附层对应的 $H(x)$ 为负值,且最小接近 -0.50 ,表明油分子倾向平行于壁面分布,即油分子与壁面之间存在较大相互作用^[32]。在孔隙中心区域, $H(x)$ 接近于0,表明油分子随机分布。油分子在狭缝孔隙中有规则地平行于壁面排列,形成更好的孔隙填充和更高密度的吸附层^[36]。比较两种油分子,分子质量较大、链长较长的C₁₂H₂₆分子在靠近壁面处与壁面的平行性更好。

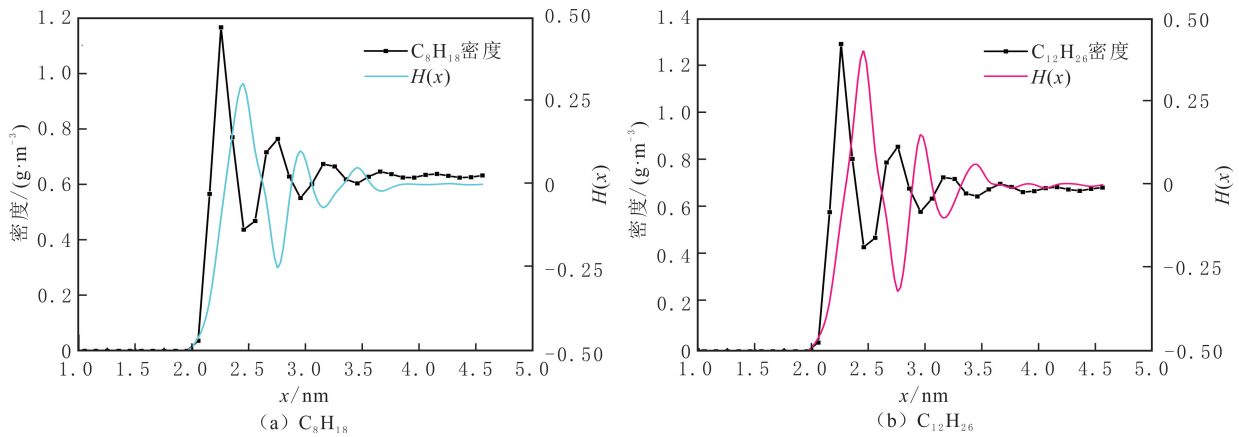


图3 两种油分子密度与取向顺序参数分布
Fig. 3 Distribution of density and orientation order parameter for C₈H₁₈ and C₁₂H₂₆

3 CO₂ 驱油模拟

3.1 驱替过程

对碳板 I 施加持续且恒定的压力,模拟连续注入 CO₂ 驱替油分子的行为。不同驱替时间下,系统中 CO₂ 分子和油分子的分布见图 4(a)。当 $t=0$ ns 时,CO₂ 分子和油分子被放置在不同的孔隙空间中,可以看到清晰的界面。随驱替的进行,在恒定压力的作用下,CO₂ 分子缓慢地被推入含有油分子的 SiO₂ 孔隙空间,油分子与 CO₂ 分子互相融合,降低油分子黏度,增加流动能力。根据不同时刻的狭缝孔隙中 CO₂ 分子数和油分子数(见图 4(b)),当 $t=2.0$ ns 时,几乎所有油分子被驱替出狭缝孔隙。沿驱替方向(z 方向),不同时刻的 CO₂ 分子和油分子的密度分布见图 4(c-d)。由图 4(c-d)可以看出,驱替前沿的密度在 $t=1.0$ ns 时比在 $t=0.5$ ns 时的平缓,表明随着时间的增加,越来越多的 CO₂ 分子溶解到油相中,驱替前沿没有明显的界面,即 CO₂ 分子和油分子具有良好互溶特性。

为解释驱替行为中溶解度、残余油等的变化,计算 CO₂ 分子、油分子和 SiO₂ 壁面之间的相互作用能,计算方法为

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{CO}_2} + E_{\text{oil}}), \quad (6)$$

式中： E_{inter} 为气体和油分子之间的相互作用能； E_{total} 为系统的总能量； E_{CO_2} 和 E_{oil} 分别为 CO_2 分子和油分子的能量。更大的相互作用能负值表明两种成分之间更强的相互作用^[35]。

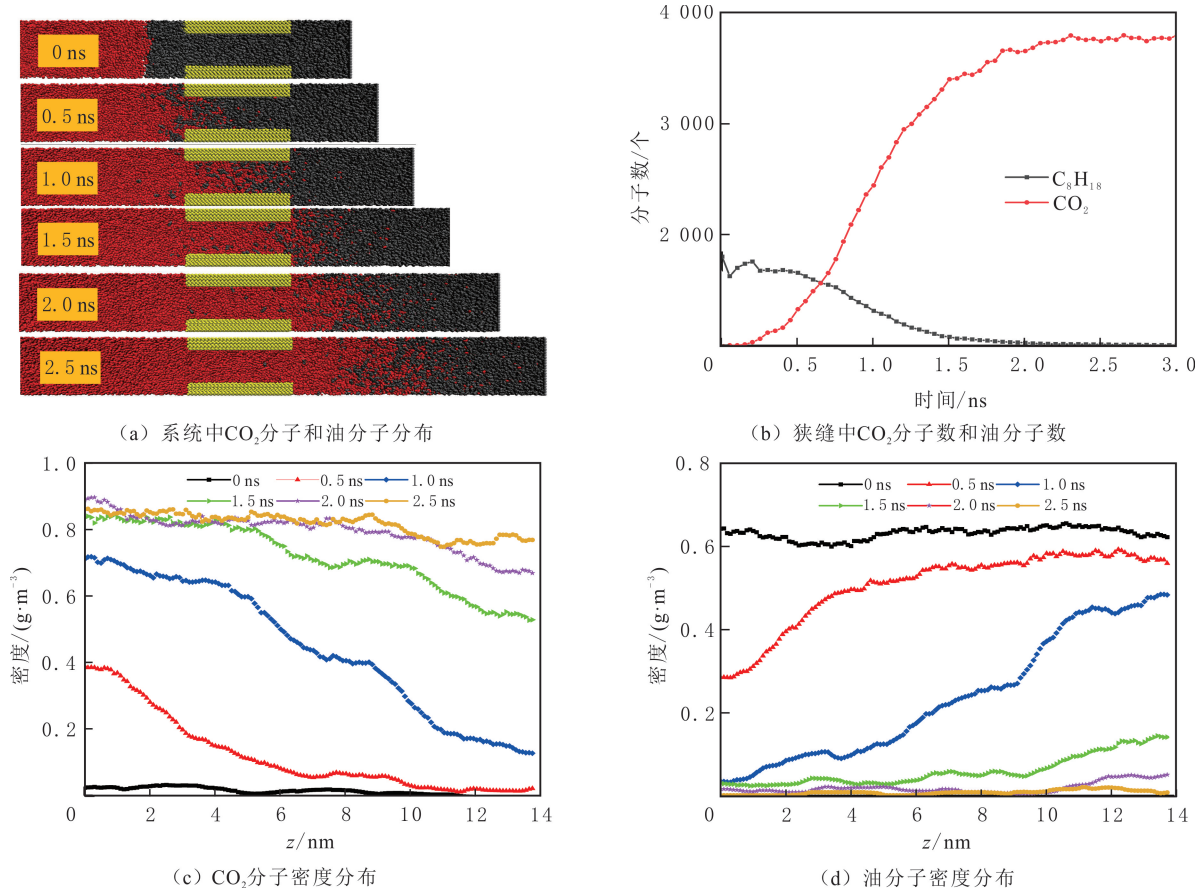


图4 CO_2 驱替过程中 CO_2 分子和油分子分布、密度分布
Fig. 4 Distribution of CO_2 and oil molecules during displacement process

CO_2 分子、油分子(C_8H_{18})和 SiO_2 壁面之间相互作用能见图5。 CO_2 分子和油分子之间的相互作用能 $E_{油-CO_2}$ 较大,二者相互作用更容易相互溶解,随着时间的推移,更多的 CO_2 分子进入油分子内部,降低原油黏度,提高流动性。 SiO_2 壁面与 CO_2 分子之间的相互作用能 $E_{SiO_2-CO_2}$ 大于 SiO_2 壁面和油分子之间的相互作用能 $E_{SiO_2-油}$,当 CO_2 分子进入孔隙且和油分子共存在狭缝孔隙中时,由于与壁面之间具有较大的相互作用能, CO_2 分子取代吸附在 SiO_2 壁面的油分子,在壁面和油分子之间形成 CO_2 薄层,进一步驱替油分子,有利于 CO_2 封存。

3.2 驱替影响因素

3.2.1 驱替压差

为研究 CO_2 注入过程中不同压力对驱替 C_8H_{18} 的影响,分别施加 5、10、20 MPa 压差进行模拟实验。3 种不同压差下进行 1.0 ns 驱油的 $CO_2-C_8H_{18}$ 分布见图 6(a),在狭缝孔隙中,沿 x 方向的 CO_2 分子密度分布曲线见图 6(b)。经过 1.0 ns 的驱替,当压差为 5 MPa 时, CO_2 分子开始进入孔隙,狭缝孔隙中几

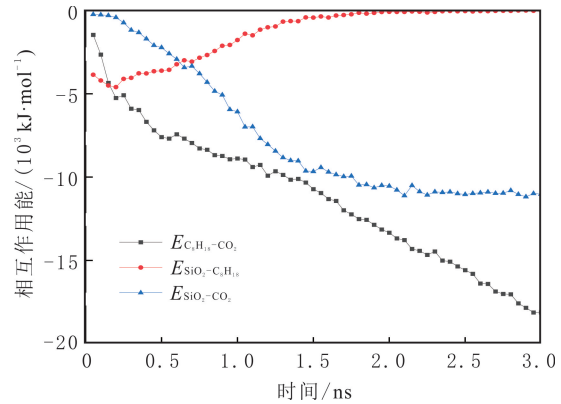


图5 CO_2 分子、油分子和 SiO_2 壁面之间相互作用能
Fig. 5 Interaction energy between CO_2 molecules, C_8H_{18} molecules and SiO_2 surface

乎填满油分子;当压差为 10 MPa 时,大量 CO₂ 分子进入孔隙,狭缝孔隙中油分子与 CO₂ 分子几乎各占一半空间;当压差为 20 MPa 时,狭缝孔隙中几乎全部为注入的 CO₂ 分子,只有少量油分子。对于 SiO₂ 狭缝孔隙,在相同的驱替时间,较高的压差具有更好的驱替效果和更高的采收率。

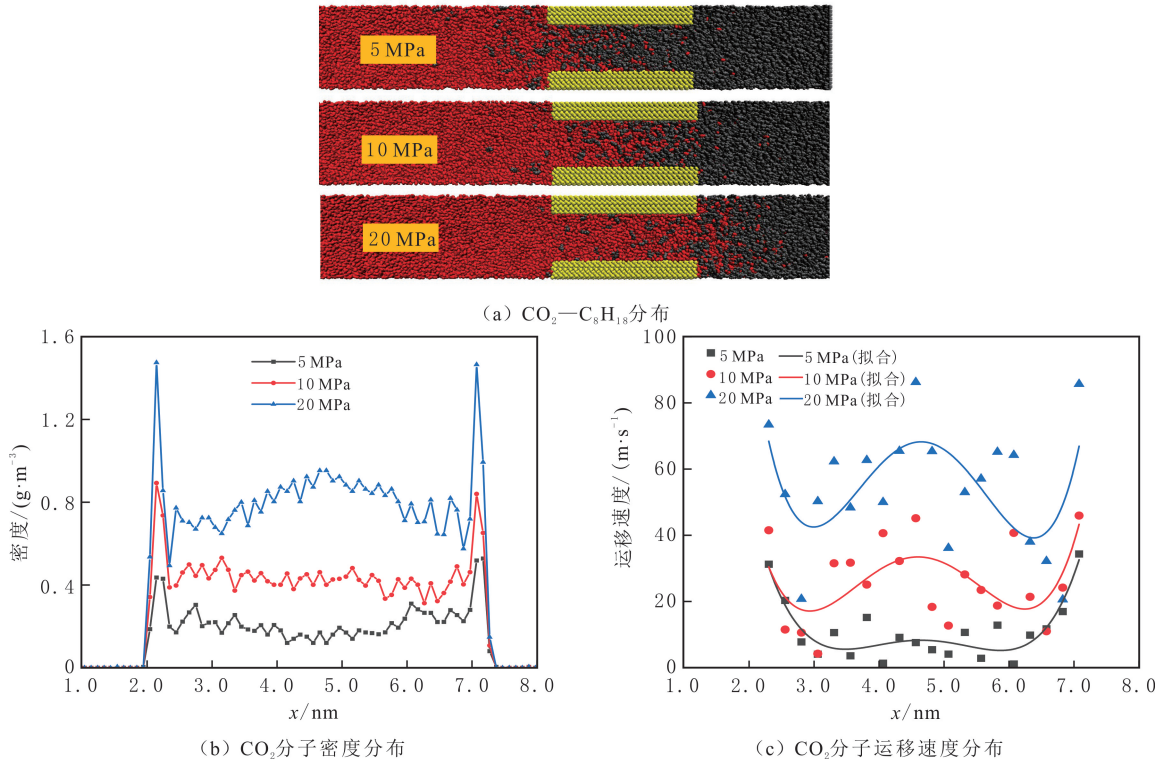


图 6 3 种压差下驱替 1.0 ns 时 CO₂-C₈H₁₈、CO₂ 分子密度和运移速度分布

Fig. 6 The distribution of CO₂-C₈H₁₈, density of CO₂ molecules and the velocity of CO₂ at three different pressures flooding after 1.0 ns

由图 6(b)可知,当压差从 5 MPa 增加到 10、20 MPa 时,CO₂ 分子的密度曲线由“V”型转变为“W”型。压差为 5 MPa 时的“V”型曲线表明,CO₂ 分子注入 SiO₂ 孔隙时优先吸附到 SiO₂ 表面,由于 CO₂ 分子与 SiO₂ 壁面之间具有强烈相互作用,形成吸附层;同时,油分子从 SiO₂ 壁面分离。在孔隙中心区域,油分子的空间位阻影响 CO₂ 分子进入,导致中心区域的 CO₂ 分子密度较低,CO₂ 分子的密度曲线在整个孔隙空间中形成“V”型分布。随驱替压差增加到 20 MPa,CO₂ 分子在孔隙中心区域的运移速度迅速增加,运移速度较高的 CO₂ 分子克服油分子间位阻而进入孔隙空间,整个孔隙空间密度曲线呈“W”型分布。

为研究 CO₂ 驱油过程中 SiO₂ 孔隙中 CO₂ 分子的分布和运移行为,计算驱替 1.0 ns 时 CO₂ 分子在孔隙中沿 x 方向(垂直于驱替方向)的运移速度分布(见图 6(c))。比较壁面附近与孔隙中心区域 CO₂ 分子的运移速度,当压差为 5 MPa 时,CO₂ 分子在壁面处运移速度大于孔隙中心区域的运移速度,表明被注入的 CO₂ 分子沿 SiO₂ 壁面向前移动,中心区域的油分子阻碍 CO₂ 分子向前运动,运移速度较小。随驱替压差增加到 10、20 MPa 时,能量较大的孔隙中心区域的 CO₂ 分子克服油分子位阻而快速向前推动,表现较大的运移速度。

3.2.2 油组分

3 种不同压差下,CO₂ 驱替 C₁₂H₂₆ 的 CO₂-C₁₂H₂₆ 分布、CO₂ 分子密度和运移速度分布见图 7。不同时刻 3 种压差下 C₈H₁₈ 和 C₁₂H₂₆ 的采收率见表 2。在相同压差、相同驱替时间条件下,C₁₂H₂₆ 比 C₈H₁₈ 的采收率低。这是由于 C₁₂H₂₆ 分子具有更大的分子质量和更长的分子链长度,产生更大的空间位阻,在驱替过程中进一步减缓 CO₂ 驱油速度,导致较低的采收率,分子质量较小的烷烃更容易被驱替出来。CO₂ 驱替 C₁₂H₂₆ 的行为与驱替 C₈H₁₈ 的行为基本一致。

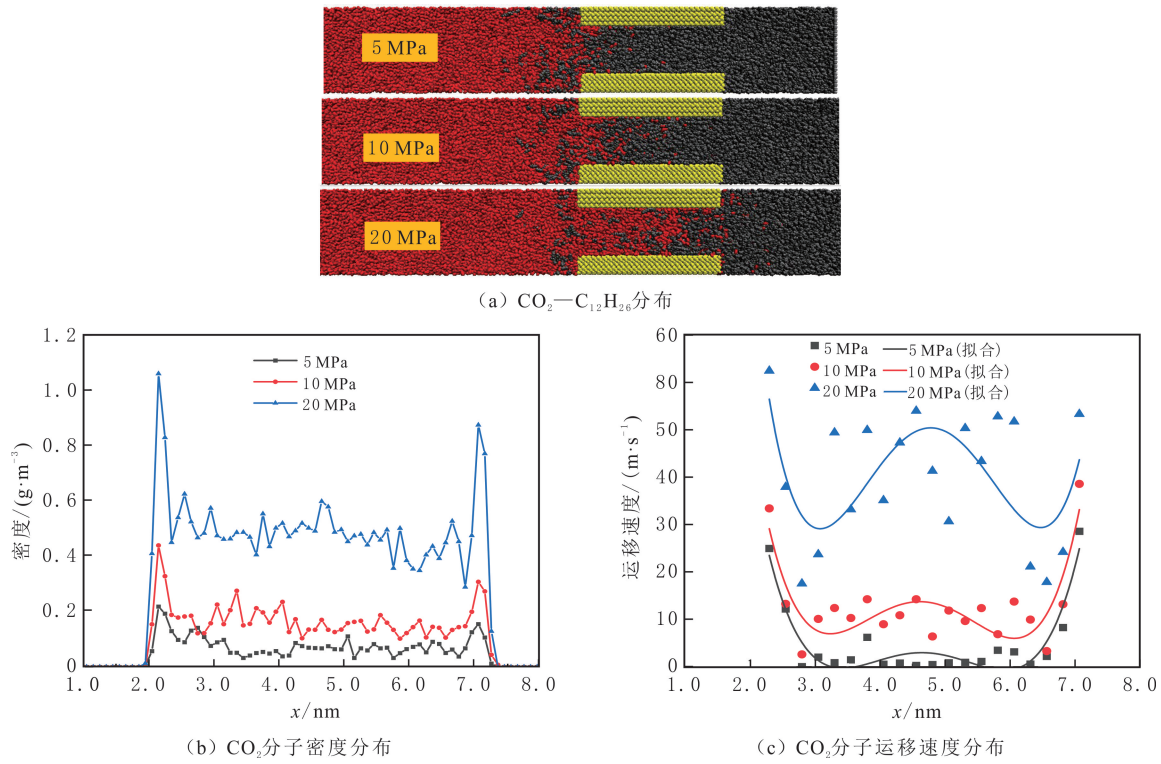


图 7 3 种压差下驱替 1.0 ns 时 $\text{CO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 、 CO_2 分子密度和迁移速度分布

Fig. 7 The distribution of $\text{CO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, density of CO_2 molecules and the velocity of CO_2 at three different pressures flooding after 1.0 ns

表 2 3 种压差下 C_8H_{18} 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 的采收率

Table 2 Recovery of C_8H_{18} and $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ at three different pressures

时间/ns	采收率/%					
	5 MPa		10 MPa		20 MPa	
	C_8H_{18}	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	C_8H_{18}	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	C_8H_{18}	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
0.5	13.36	9.99	19.52	10.66	41.44	22.70
1.0	27.49	14.02	58.21	28.94	94.59	67.61
1.5	52.14	26.99	90.84	60.80	99.62	96.42
2.0	76.84	47.70	97.38	89.50	100.00	99.21
2.5	90.07	73.98	99.72	96.85	100.00	100.00

综上所述,在低压差下,注入的 CO_2 分子优先吸附在壁面上,再慢慢进入孔隙的中心区域;在高压差下,注入的 CO_2 分子进入孔隙的中心区域同时吸附在壁面上。当纳米孔达到饱和吸附和稳定流动状态时,纳米孔中心区域的流动占主导地位。

4 结论

(1)页岩油分子在纳米狭缝中的密度分布不均匀,在靠近狭缝壁面处出现明显的吸附层,厚度约为 0.5 nm,且第一吸附层 C_8H_{18} 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 密度峰值分别为 1.15、1.29 g/cm^3 ,分别为孔隙中心区域油分子密度的 1.83、1.87 倍。与壁面之间具有较强的相互作用,壁面附近的油分子与壁面平行排列,孔隙中心区域的油分子随机无规则排列。

(2) CO_2 分子、油分子和 SiO_2 壁面之间的作用能依次减少, CO_2 分子较容易溶解在页岩油中,降低原油黏度,增加油流动性。 CO_2 分子较容易吸附在壁面上,有利于 CO_2 封存。

(3)在低压差驱替时,进入孔隙的CO₂分子吸附在壁面上而形成吸附侧,孔隙中的密度分布呈“V”型;随驱替压差逐渐增加到20 MPa,孔隙中心区域的CO₂分子克服油分子位阻而快速向前推动,孔隙中的密度分布呈“W”型;在压力作用下,CO₂分子沿壁面推进,壁面处的运移速度大于孔隙中心区域的运移速度,孔隙中心出现不同程度的震荡。

(4)在相同压差、相同驱替时间条件下,C₁₂H₂₆比C₈H₁₈的采收率低。C₁₂H₂₆分子具有更大的分子质量和更长的分子链长度,在孔隙中产生更大的位阻,影响驱替速度。CO₂驱替C₁₂H₂₆的行为与驱替C₈H₁₈的行为基本一致。

参考文献(References):

- [1] 姚军,孙海,黄朝琴,等.页岩气藏开发中的关键力学问题[J].中国科学:物理学 力学 天文学,2013,43(12):1527-1547.
YAO Jun, SUN Hai, HUANG Zhaoqin, et al. Key mechanical problems in the development of shale gas reservoirs[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2013,43(12):1527-1547.
- [2] 张建坤,何生,颜新林,等.页岩纳米级孔隙结构特征及热成熟演化[J].中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(1):11-24.
ZHANG Jiankun, HE Sheng, YAN Xinlin, et al. Structural characteristics and thermal evolution of nanoporosity in shales[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2017,41(1):11-24.
- [3] 王千,杨胜来,韩海水,等.CO₂驱替方式对特低渗砂岩储层物理性质变化的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2020,44(3):124-133.
WANG Qian, YANG Shenglai, HAN Haishui, et al. Impact of CO₂ displacement methods on changes in physical properties of ultra-low permeability sandstone reservoirs [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2020, 44 (3): 124-133.
- [4] SEYYEDI M, SOHRABI M. Oil reservoir on a chip: pore-scale study of multiphase flow during near-miscible CO₂ EOR and storage [J]. Transport in Porous Media, 2020,134(2):331-349.
- [5] ZHOU X, YUAN Q, ZHANG Y, et al. Performance evaluation of CO₂ flooding process in tight oil reservoir via experimental and numerical simulation studies[J]. Fuel, 2019,236:730-746.
- [6] JIA B, TASU J S, BARATI R. A review of the current progress of CO₂ injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs[J]. Fuel, 2019,236:404-427.
- [7] 崔国栋,张亮,任韶然,等.油藏CO₂驱及封存过程中地化反应特征及埋存效率[J].中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(6):123-131.
CUI Guodong, ZHANG Liang, REN Shaoran, et al. Geochemical reactions and CO₂ storage efficiency during CO₂ EOR process and subsequent storage[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2017,41(6):123-131.
- [8] 杨琴垚,杨二龙,戚志林,等.基于反应分子动力学的超临界多元热流体发生规律及物性变化特征[J].东北石油大学学报,2024,48(6):98-108.
YANG Shenyao, YANG Erlong, QI Zhilin, et al. Generation and variation characteristics of super critical multicomponent thermal fluids based on reaction molecular dynamics simulation[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2024,48(6):98-108.
- [9] HAN J, LEE M, LEE W, et al. Effect of gravity segregation on CO₂ sequestration and oil production during CO₂ flooding[J]. Applied Energy, 2016,161:85-91.
- [10] ZHAO X Y, SANG Q, LI Y J, et al. CO₂-kerogen interaction dominated CO₂-oil counter-current diffusion and its effect on ad-/absorbed oil recovery and CO₂ sequestration in shale[J]. Fuel, 2021,294:120500.
- [11] SUI H, ZHANG F, WANG Z, et al. Effect of kerogen maturity, water content for carbon dioxide, methane, and their mixture adsorption and diffusion in kerogen: a computational investigation[J]. Langmuir, 2020,36(33):9756-9769.
- [12] SUI H, ZHANG F, WANG Z, et al. Molecular simulations of oil adsorption and transport behavior in inorganic shale[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020,305:112745.
- [13] 隋宏光,姚军.CO₂/CH₄在干酪根中竞争吸附规律的分子模拟[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(2):147-154.
SUI Hongguang, YAO Jun. Molecular simulation of CO₂/CH₄ competitive adsorption in kerogen[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2016,40(2):147-154.
- [14] MEJÍA A, CARTES M, SEGURA H, et al. Use of equations of state and coarse grained simulations to complement experiments: describing the interfacial properties of carbon dioxide+decane and carbon dioxide+eicosane mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014,59(10):2928-2941.
- [15] 吕方涛,宁正福,穆中奇,等.粗糙石英纳米孔隙甲烷流动分子模拟[J].东北石油大学学报,2023,47(5):82-91.

- LYU Fangtao, NING Zhengfu, MU Zhongqi, et al. Molecular simulation of methane flow in rough quartz nanopores[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2023,47(5):82-91.
- [16] 邓佳,张奇,王栋,等. 压力驱动条件下页岩微纳米孔隙 CO₂/CH₄ 竞争吸附特性[J]. 东北石油大学学报,2021,45(5):109-116.
DENG Jia, ZHANG Qi, WANG Dong, et al. Competitive adsorption characteristics of CO₂/CH₄ in shale micro-nano pores under pressure-driven conditions[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2021,45(5):109-116.
- [17] FANG T, LI S, ZHANG Y, et al. 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.
- [18] FANG T, WANG M, LI J, et al. Study on the asphaltene precipitation in CO₂ flooding: a perspective from molecular dynamics simulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018,57(3):1071-1077.
- [19] ZHANG W, FENG Q, WANG S, et al. CO₂-regulated octane flow in calcite nanopores from molecular perspectives[J]. Fuel, 2021,286:119299.
- [20] WANG R, BI S, GUO Z, et al. Molecular insight into replacement dynamics of CO₂ enhanced oil recovery in nanopores[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,440:1.
- [21] HUANG T, CHENG L, CAO R, et al. Molecular simulation of the dynamic distribution of complex oil components in shale nanopores during CO₂-EOR[J]. Chemical Engineering Journal, 2024,479:1.
- [22] HUANG X, LI A, LI X, et al. Influence of typical core minerals on tight oil recovery during CO₂ flooding using the nuclear magnetic resonance technique[J]. Energy & Fuels, 2019,33(8):7147-7154.
- [23] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995,117(1):1-19.
- [24] YOSHIDA H. Construction of higher order symplectic integrators[J]. Physics Letters A, 1990,150(5):262-268.
- [25] HOKENEY R, GOEL S, EASTWOOD J. Quiet high-resolution computer models of a plasma[J]. Journal of Computational Physics, 1974,14(2):148-158.
- [26] 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.
- [27] 吴春正,薛海涛,卢双舫,等. 页岩油在纳米级狭缝中吸附特征的分子动力学模拟[J]. 地质科技情报,2018,37(3):202-209.
WU Chunzheng, XUE Haitao, LU Shuangfang, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption characteristics of shale oil in nanoscale slit[J]. Geological Science and Technology Information, 2018,37(3):202-209.
- [28] TSIGE M, GREY G S. Surface tension and surface orientation of perfluorinated alkanes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008,112(13):5029-5035.
- [29] PŘEDOTA M, CUMMINGS P T, WESOŁOWSKI D J. Electric double layer at the rutile(110) surface. 3. inhomogeneous viscosity and diffusivity measurement by computer simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007,111(7):3071-3079.
- [30] CHILUKOTI H K, KIKUGAWA G, OHARA T. Mass transport and structure of liquid n-alkane mixtures in the vicinity of α -quartz substrates[J]. RSC Advances, 2016,6(102):99704-99713.
- [31] WANG S, JAVADPOUR F, FENG Q. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. Fuel, 2016,171:74-86.
- [32] CASTRO M, CLARKE S, THAMAS R. The investigation of mixed monolayers adsorbed from solution: octane and nonane mixtures on graphite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999,1(21):5017-5023.
- [33] CASTRO M, CLARKE S M, INABA A, et al. Adsorption behavior of the binary mixtures of octane and nonane at sub-monolayer coverage on graphite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001,3(17):3774-3777.
- [34] WENZEL S, NEMEC H, ANDERSON K E, et al. Monte Carlo simulations of thin hydrocarbon films: composition heterogeneity and structure at the solid-liquid and liquid-vapor interfaces[J]. Langmuir, 2014,30(11):3086-3094.
- [35] CHILUKOTI H K, KIKUGAWA G, OHARA T. A molecular dynamics study on transport properties and structure at the liquid-vapor interfaces of alkanes[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013,59:144-154.
- [36] TSIGE M, SODDEMANN T, REMPE S B, et al. Interactions and structure of poly(dimethyl siloxane) at silicon dioxide surfaces: electronic structure and molecular dynamics studies[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003,118(11):5132-5142.
- [37] LI X, XUE Q, ZHU L, et al. How to select an optimal surfactant molecule to speed up the oil-detachment from solid surface: a computational simulation[J]. Chemical Engineering Science, 2016,147:47-53.