



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114626237 B

(45) 授权公告日 2024.05.14

(21) 申请号 202210281502.0

G06F 119/14 (2020.01)

(22) 申请日 2022.03.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114626237 A

CN 101272851 A, 2008.09.24

CN 105271248 A, 2016.01.27

CN 109885954 A, 2019.06.14

(43) 申请公布日 2022.06.14

CN 111027211 A, 2020.04.17

FR 2918292 A1, 2009.01.09

(73) 专利权人 西南石油大学

US 2003222018 A1, 2003.12.04

US 2007020917 A1, 2007.01.25

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

US 2008004194 A1, 2008.01.03

WO 2013109716 A1, 2013.07.25

WO 2016162834 A1, 2016.10.13

(72) 发明人 汪周华 赵建飞 郭平 张宇

向星任 朱泽宇 代运川 唐瑞

刘煌

程源源;李涛;张晓明;任保增.超临界流体技术在工业领域的应用研究进展.河南化工.2018,(第05期),10-15.

蒋乐乐;汤思瑶;陈琉欣;周亿;唐向春.海洋天然气水合物形成及分解过程研究现状.广州化工.2017,(第01期),19-21+56. (续)

(74) 专利代理机构 成都金英专利代理事务所(普通合伙) 51218

专利代理师 袁英

审查员 罗伟

(51) Int. Cl.

G06F 30/20 (2020.01)

G06F 111/08 (2020.01)

G06F 111/14 (2020.01)

G06F 113/08 (2020.01)

G06F 119/08 (2020.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图3页

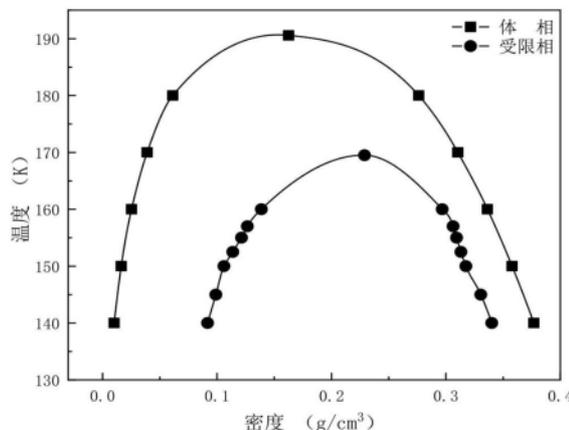
## (54) 发明名称

受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法

## (57) 摘要

本发明涉及受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,包括:步骤1)采用Materials Studio软件建立二氧化硅模型,生成原子坐标文件与力场参数文件;步骤2)采用Materials Studio软件建立甲烷流体结构,生成原子坐标文件与力场参数文件;步骤3)使用开源软件GPU Optimized Monte Carlo,在计算参数控制文件in.conf中定义蒙特卡洛模拟计算参数关键词;步骤4)温度压力大范围下的粗算;步骤5)温度压力小范围下的精算;步骤6)根据远临界区各温度压力下的的 $\rho$ -P相图,再提取各温度下气液相变密度,得到 $\rho$ -T图,使用直线直径定律和密度标

度定律进行迭代求解,得到受限空间中甲烷临界温度 $T_c$ 、临界密度 $\rho_c$ 。本发明原理可靠、精度高,简便适用,对我国非常规油气藏开发具有重要的实际意义和广阔的应用前景。



CN 114626237 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

高秀霞;张伟娜;任敏;朱果逸. 硅气凝胶的

研究进展. 长春理工大学学报(自然科学版)

.2007, (第01期), 91-96.

1. 受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,其特征在于,依次包括以下步骤:

步骤1) 采用Materials Studio软件建立二氧化硅模型,生成原子坐标文件与力场参数文件,过程如下:

采用Materials Studio软件晶体库中的SiO<sub>2</sub>\_quartz.xsd,晶胞参数包括:a=0.4913nm,b=0.4913nm,c=0.54052nm,α=90°,β=90°和γ=120°;对二氧化硅原始晶胞进行(0 0 1)表面切取,再通过超胞化与建立层结构的方法构建狭缝模型,导出结构原子坐标文件BOX0.pdb及拓扑文件BOX0.psf,根据Clayff力场,在力场参数文件Par.inp中分别定义Si原子、桥连O原子、羟基O原子以及H原子的作用参数;

步骤2) 采用Materials Studio软件建立甲烷流体结构,生成原子坐标文件与力场参数文件,过程如下:

使用Materials Studio软件构建甲烷联合原子模型,所述甲烷联合原子模型使用一个碳原子代替甲烷,并设置3000个甲烷分子成为流体粒子源,导出流体原子坐标文件BOX1.pdb及拓扑文件BOX1.psf,采用TraPPE-UA力场,在步骤1)所述Par.inp中编写甲烷的作用参数;

步骤3) 使用开源软件GPU Optimized Monte Carlo,在计算参数控制文件in.conf中定义蒙特卡洛模拟计算参数关键词,过程如下:

在计算参数控制文件in.conf中写入蒙特卡洛算法类型“GEMC”;平动频率DisFreq、转动频率RotFreq、交换频率SwapFreq/IntraSwapFreq;模拟目标温度“Temperature”、目标压力“Pressure”的数值;库伦作用与静电作用加和方式;模拟输出步数设置;

步骤4) 温度压力大范围下的粗算,过程如下:

根据甲烷体相饱和和蒸气压、临界温度与临界压力,确定温度计算区间100K~200K,压力计算区间2bar~32bar,在步骤3)中计算参数控制文件in.conf中“Temperature”“Pressure”处设置各温度压力进行模拟,温度从100K开始,每10K设置温度一次,一直到200K结束,共计11个温度值;各温度值下,压力从2bar开始,每2bar设置一个计算压力点,到32bar结束;

步骤5) 温度压力小范围下的精算,过程如下:

模拟得到二氧化硅狭缝中,甲烷在温度计算区间100K~200K、压力计算区间2bar~32bar下的ρ-P相图,确定各温度下气液相变压力区间,并确定远临界区中各温度下相变压力区间,再进行小压力差下,即压力步长为0.1bar的精细模拟;

步骤6) 精细模拟得到远临界区各温度压力下的ρ-P相图,再提取各温度下气液相变密度,得到ρ-T图,使用直线直径定律和密度标度定律进行迭代求解,得到受限空间中甲烷临界温度T<sub>c</sub>、临界密度ρ<sub>c</sub>:

$$\frac{\rho_{lip} + \rho_{vap}}{2} = \rho_c + A(T - T_c)$$

$$\rho_{lip} - \rho_{vap} = B(T - T_c)^\beta$$

式中β=0.325;

ρ<sub>lip</sub>:液相密度;

ρ<sub>vap</sub>:气相密度;

ρ<sub>c</sub>:临界密度;

$T_c$ :临界温度;

T:计算温度;

A、B:关于饱和蒸气、流体密度的常数。

2.如权利要求1所述的受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,其特征在于,更改流体结构,模拟得到不同单组分烷烃在给定孔径纳米孔中的临界温度与临界密度。

3.如权利要求1所述的受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,其特征在于,更改纳米孔孔径,模拟得到烷烃在不同纳米孔中的临界温度与临界密度。

4.如权利要求1所述的受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,其特征在于,更改二氧化硅为其他矿物构建纳米孔,模拟得到烷烃在不同矿物纳米孔中的临界温度与临界密度。

5.如权利要求1所述的受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,其特征在于,流体按照油气井流物组成来构建,模拟得到油气在纳米孔隙介质中的临界温度与临界密度。

## 受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石油与天然气行业测试受限空间烷烃流体临界性质的分子模拟方法，特别是涉及受限空间实际烷烃流体临界温度与临界密度的计算方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着油气藏勘探开发技术水平的提高,大量非常规油气藏在我国油气开发领域中的比例越来越大,引起研究人员的广泛关注,其中,流体相态实验测试是其中的热点及难点之一。非常规油气储层一般具有岩石骨架颗粒小、比表面积大、微纳米孔隙发育的特点,流体与储层孔隙介质间存在着诸多复杂的界面效应问题,导致微纳米孔隙介质中流体的相态变化规律异于常规油气藏流体相态。常规油气藏流体相态实验测试一般按照国家标准《油气藏流体物性分析方法GB/T 26981-2020》执行,实验仪器多采用加拿大DBR流体相态测试仪、法国万奇或ST公司流体相态测试仪器,将地下油气藏流体注入测试仪器PVT筒中,直接观测流体的相态变化;但是,流体与固体壁面之间的作用力微弱,难以模拟非常规油气藏储层孔隙介质(纳米级)与油气藏流体之间的相互影响。

[0003] 近年来,研究人员将纳米实验技术方法应用至微观孔隙介质流体相态测试中,当前的实验方法主要包括吸附—解吸法、差示扫描量热法(DSC)、扩散法和纳米通道芯片法等[Liu X,Zhang D.A review of phase behavior simulation of hydrocarbons in confined space:Implications for shale oil and shale gas[J].Journal of Natural Gas Science and Engineering,2019:102901],这些实验方法所涉及仪器设备造价昂贵,并且方法各有优缺点,例如,纳米通道芯片实验属于直接实验测试方法,由于能实现微尺度、高温高压及可视,是目前研究微纳米孔道内流体相行为的推荐实验测试方法,确定饱和和压力精度较高,但是受空间的影响,难以获得与体积有关的相态参数,需与理论计算相结合。

[0004] 非常规储层微纳米孔隙发育的特点,决定了研究手段应从微纳米尺度研究工具中来考虑,作为微纳米尺度研究工具中的巨擘,分子模拟当仁不让。分子模拟方法从微观状态分布来计算热力学参数,可体现微纳米尺度界面效应的影响。近年来,分子模拟被广泛运用于研究油气领域中流体的界面效应以及微纳米孔隙内的界面特性,部分研究者研究了受限状态下不同烷烃的密度分布以及非烃气体与烷烃混合流体在受限状态下的密度分布、界面张力、最小混相压力等界面性质[Wang R,F Peng,Song K,et al.Molecular dynamics study of interfacial properties in CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery[J].Fluid Phase Equilibria,2018:S0378381218301225],而受限空间烃流体临界性质(临界温度、临界压力)还在探索阶段,Pitakbunkate等人[Pitakbunkate T,Balbuena P B,Moridis G J,et al.Effect of confinement on pressure/volume/temperature properties of hydrocarbons in shale reservoirs[J].SPE Journal,2016,21(02):621-634]采用巨正则系综研究了有机质片层中甲烷、乙烷相图,但通过设定几十个温度点、每个温度点下几十个压力点的正交计算方式使计算量巨大,此外,该研究中相包络线划分存在较强主观性。因

此,有必要将受限空间烷烃流体临界性质的计算方法升华为一套理论方法,为后续准确、规范、快速模拟受限空间中单组份烷烃流体及实际油气流体奠定基础。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供模拟测试受限空间中烷烃流体临界性质的计算方法,该方法原理可靠、精度高,简便适用,通过模拟出油气流体在微纳米孔隙中的临界温度与临界密度,得到非常规油气藏储层微观孔隙介质中油气流体相态变化,对我国非常规油气藏开发具有重要的实际意义和广阔的应用前景。

[0006] 为达到以上技术目的,本发明采用以下技术方案。

[0007] 受限空间烷烃流体临界温度与临界密度计算方法,依次包括以下步骤:

[0008] (1) 模型建立与计算文件in.conf的编写:

[0009] 步骤1) 采用Materials Studio软件建立二氧化硅模型,生成原子坐标文件与力场参数文件,过程如下:

[0010] 采用Materials Studio软件晶体库中的SiO<sub>2</sub>\_quartz.xsd,晶胞参数包括: $a=0.4913\text{nm}$ , $b=0.4913\text{nm}$ , $c=0.54052\text{nm}$ , $\alpha=90^\circ$ , $\beta=90^\circ$ 和 $\gamma=120^\circ$ 。对二氧化硅原始晶胞进行(0 0 1)表面切取,再通过超胞化与建立层结构的方法构建狭缝模型(狭缝模型层间距即纳米孔径),模型构建完毕后导出结构原子坐标文件BOX0.pdb及拓扑文件BOX0.psf。根据Clayff力场,在力场参数文件Par.inp中分别定义Si原子、桥连O原子、羟基O原子以及H原子的作用参数。

[0011] 步骤2) 采用Materials Studio软件建立烷烃流体结构(以甲烷为例),生成原子坐标文件与力场参数文件,过程如下:

[0012] 使用Materials Studio软件构建甲烷联合原子模型,所述甲烷联合原子模型使用一个碳原子代替甲烷,并设置3000个甲烷分子成为流体粒子源,模型构建完毕后导出流体原子坐标文件BOX1.pdb及拓扑文件BOX1.psf。甲烷采用TraPPE-UA力场,在步骤1)所述Par.inp中编写甲烷的作用参数。

[0013] 步骤3) 使用开源软件GPU Optimized Monte Carlo进行Gibbs系综蒙特卡洛模拟,在计算参数控制文件in.conf中定义蒙特卡洛模拟计算参数关键词,过程如下:

[0014] 在计算参数控制文件in.conf中写入蒙特卡罗算法类型“GEMC”;平动频率DisFreq、转动频率RotFreq、交换频率SwapFreq/IntraSwapFreq;模拟目标温度“Temperature”、目标压力“Pressure”的数值;库伦作用与静电作用加和方式;模拟输出步数设置。

[0015] (2) 各温度压力下的粗算与精算:

[0016] 步骤4) 温度压力大范围下的粗算:根据甲烷体相临界性质确定受限空间中计算的温度压力计算大范围并进行模拟。通过NIST网站查询甲烷体相饱和蒸气压、临界温度与临界压力,确定温度计算区间100K~200K,压力计算区间0.2MPa~3.2MPa(2bar~32bar),在步骤3)中计算参数控制文件in.conf中“Temperature”“Pressure”处设置各温度压力进行模拟,具体的,温度从100K开始,每10K设置温度一次,一直到200K结束,共计11个温度值;各温度值下,压力从2bar开始,每2bar设置一个计算压力点,到32bar结束。

[0017] 步骤5) 温度压力小范围下的精算:模拟得到温度压力大范围下的相图,根据气液

相变确定相变区间再进行小压力差下的精细模拟。模拟得到二氧化硅狭缝中,甲烷在温度计算区间100K~200K、压力计算区间0.2MPa~3.2MPa下的 $\rho$ -P相图,确定各温度下气液相变压力区间,并确定远临界区中各温度下相变压力区间,再进行小压力差下(压力步长为0.1bar)的精细模拟。

[0018] (3)受限空间中甲烷临界温度与临界密度的确定:

[0019] 步骤6)精细模拟得到远临界区各温度压力下的 $\rho$ -P相图,再提取各温度下气液相变密度,得到 $\rho$ -T图,将受限空间下的甲烷看作特殊物质,使用直线直径定律和密度标度定律迭代求解,预测临界温度和临界密度:

$$[0020] \quad \frac{\rho_{lip} + \rho_{vap}}{2} = \rho_c + A(T - T_c)$$

$$[0021] \quad \rho_{lip} - \rho_{vap} = B(T - T_c)^\beta$$

[0022] 式中, $\beta=0.325$ ;

[0023]  $\rho_{lip}$ :液相密度;

[0024]  $\rho_{vap}$ :气相密度;

[0025]  $\rho_c$ :临界密度;

[0026]  $T_c$ :临界温度;

[0027] T:计算温度;

[0028] A、B:A和B是关于饱和蒸气和流体密度的常数。

[0029] 计算得到受限空间中甲烷临界温度 $T_c$ 、临界密度 $\rho_c$ 。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0031] (1)本发明使用开源软件GPU Optimized Monte Carlo(GOMC)进行Gibbs系综蒙特卡洛模拟,给定温度根据一系列压力模拟可得到流体相变;模拟计算速度快,计算与分析成本低。

[0032] (2)本发明通过泛温度压力畛域计算得到较大温度差下的相变图,确定相变区间后进行相变区精细模拟,减少了小温度差下逐点计算的庞大工作量。

[0033] (3)本发明将受限空间中流体看作特定物质,使用直线直径定律和密度标度定律迭代求解得到临界温度和临界密度,减少了包络线人为划分的主观性影响。

## 附图说明

[0034] 图1是模拟体系结构示意图。

[0035] 图2是大范围温度压力下受限甲烷相图。

[0036] 图3是受限甲烷相变区精细模拟相图。

[0037] 图4是受限甲烷远临界区 $\rho$ -T图。

## 具体实施方式

[0038] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明,以便于本技术领域的技术人员理解本发明。但应该清楚,本发明不限于具体实施方式的范围,对本技术领域的普通技术人员来讲,只要各种变化在所附的权利要求限定和确定的本发明的精神和范围内,均在保护之列。

[0039] 实施例

[0040] 模拟测试受限空间烷烃流体临界温度与临界密度的计算方法,烷烃流体以甲烷为例,包括如下步骤:

[0041] 步骤1)采用Materials Studio软件晶体库中的SiO2\_quartz.xsd,晶胞参数包括: $a=0.4913\text{nm}$ , $b=0.4913\text{nm}$ , $c=0.54052\text{nm}$ , $\alpha=90^\circ$ , $\beta=90^\circ$ 和 $\gamma=120^\circ$ 。对二氧化硅原始晶胞进行(0 0 1)表面切取,再通过超胞化与建立层结构的方法构建狭缝模型,并调整层间距为4nm,如图1(a)所示。导出二氧化硅狭缝结构,再通过VMD转换产生狭缝原子坐标文件BOX0.pdb及拓扑文件BOX0.psf。石英采用Clayff力场,在力场参数文件Par.inp中分别定义Si原子、桥接O原子、羟基O原子以及H原子的非键相互作用参数。

[0042] 步骤2)使用Materials Studio构建甲烷联合原子模型,所述甲烷联合原子模型使用一个碳原子代替甲烷,并设置3000个甲烷分子成为流体粒子源,如图1(b)所示。导出流体结构,再通过VMD转换产生流体原子坐标文件BOX1.pdb及拓扑文件BOX1.psf。甲烷采用TraPPE-UA力场,在步骤1)所述Par.inp中编写添加甲烷的相互作用参数。

[0043] 步骤3)在计算文件in.conf中写入蒙特卡罗算法类型“GEMC”;平动频率DisFreq、转动频率RotFreq、交换频率SwapFreq/IntraSwapFreq;模拟目标温度“Temperature”、目标压力“Pressure”的数值;库伦作用与静电作用加和方式;模拟总步数设置为 $5.0 \times 10^6$ 步,其中,前 $1.0 \times 10^6$ 步用于平衡,后 $4.0 \times 10^6$ 步用于统计分析。

[0044] 步骤4)通过NIST网站查询甲烷饱和蒸气压、临界温度与临界压力,确定受限空间下温度计算区间100K~200K,压力计算区间0.2MPa~3.2MPa(2bar~32bar),在步骤3)中计算参数控制文件in.conf中“Temperature”“Pressure”处设置各温度压力进行模拟,具体的,温度从100K开始,每10K设置温度一次,一直到200K结束,共计11个温度值;各温度值下,压力从2bar开始,每2bar设置一个计算压力点,到32bar结束。

[0045] 步骤5)模拟得到4nm石英狭缝中,甲烷在温度计算区间100K~200K、压力计算区间0.2MPa~3.2MPa下的 $\rho$ -P相图,如图2所示;可以看出,温度140K下,甲烷在2bar到4bar之间发生气液变化;温度145K下,甲烷在3bar到5bar之间发生气液变化;同理,远临界下气液变化均明显,因此,确定140K~160K温度下相变压力区间,再进行小压力差下(压力步长为0.1bar)的精细模拟。

[0046] 步骤6)精细模拟得到远临界区各温度压力下的 $\rho$ -P相图,如图3所示,再提取各温度下气液相变密度,得到 $\rho$ -T图,如图4中相变模拟值所示,采用直线直径定律和密度标定定律预测临界温度和临界密度:

$$[0047] \quad \frac{\rho_{lip} + \rho_{vap}}{2} = \rho_c + A(T - T_c)$$

$$[0048] \quad \rho_{lip} - \rho_{vap} = B(T - T_c)^\beta$$

[0049] 式中, $\beta=0.325$ ;

[0050]  $\rho_{lip}$ :液相密度;

[0051]  $\rho_{vap}$ :气相密度;

[0052]  $\rho_c$ :临界密度;

[0053]  $T_c$ :临界温度;

[0054] T:计算温度;

[0055] A、B: A和B是关于饱和蒸气和流体密度的常数。

[0056] 计算得到4nm石英狭缝中甲烷临界温度169.49K、临界密度228.94kg/m<sup>3</sup>,如图4中受限相临界点所示,与体相临界点(图4中体相临界点)存在明显差异。

[0057] 进一步的,更改流体物质结构,采用该方法可以模拟得到不同单组分烷烃在给定孔径纳米孔中的临界温度与临界密度,进而明确纳米孔隙介质对不同长度烷烃的影响以及各单组分烷烃临界性质偏移特性。

[0058] 进一步的,更改纳米孔孔径,采用该方法可以模拟得到烷烃在不同纳米孔中的临界温度与临界密度,进而与体相值对比分析得到不受纳米结构影响的最小孔径。

[0059] 进一步的,更改二氧化硅为其他矿物构建纳米孔,采用该方法可以模拟得到烷烃在不同矿物纳米孔中的临界温度与临界密度,进而分析不同储层矿物对烷烃临界性质的影响。

[0060] 更进一步的,流体按照油气井流物组成来构建,采用该方法可以模拟得到油气在纳米孔隙介质中的临界温度与临界密度,为微纳米油气相态状态方程修改提供参考依据。

[0061] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明做任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化,均落入本发明的保护范围之内。

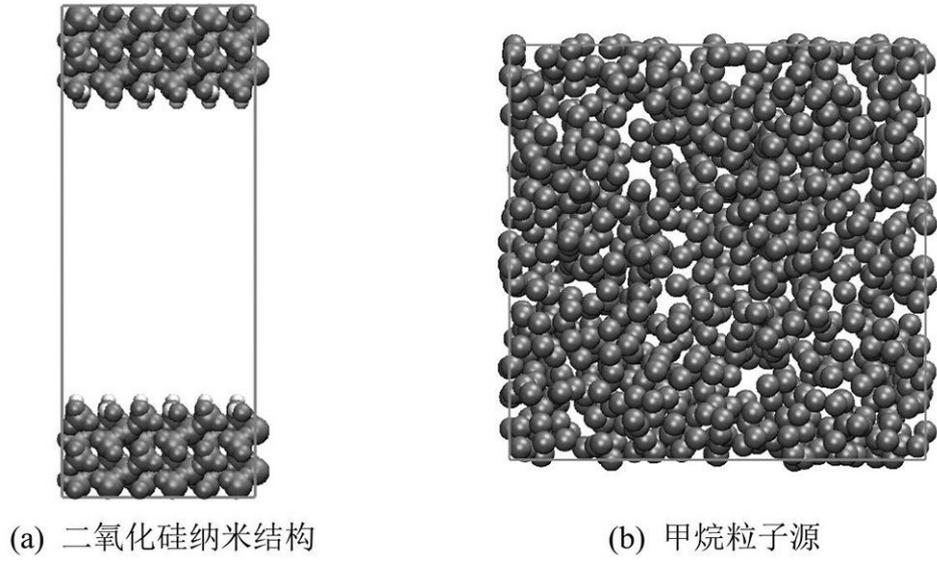


图1

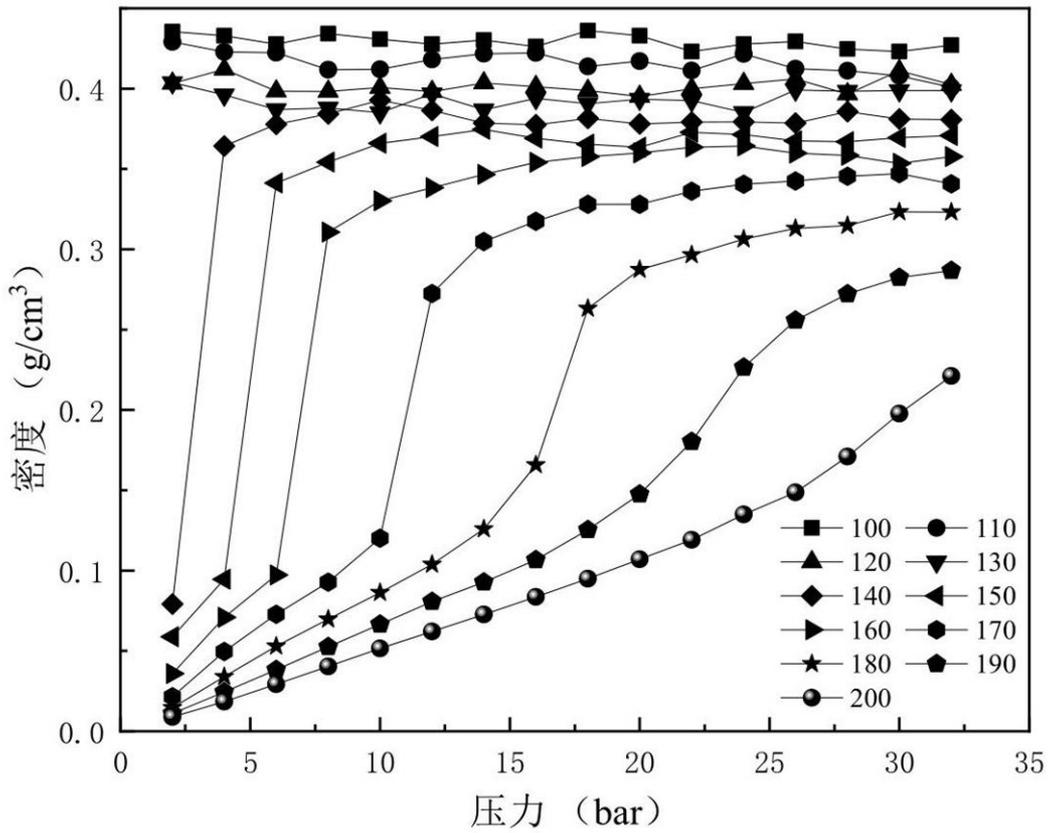


图2

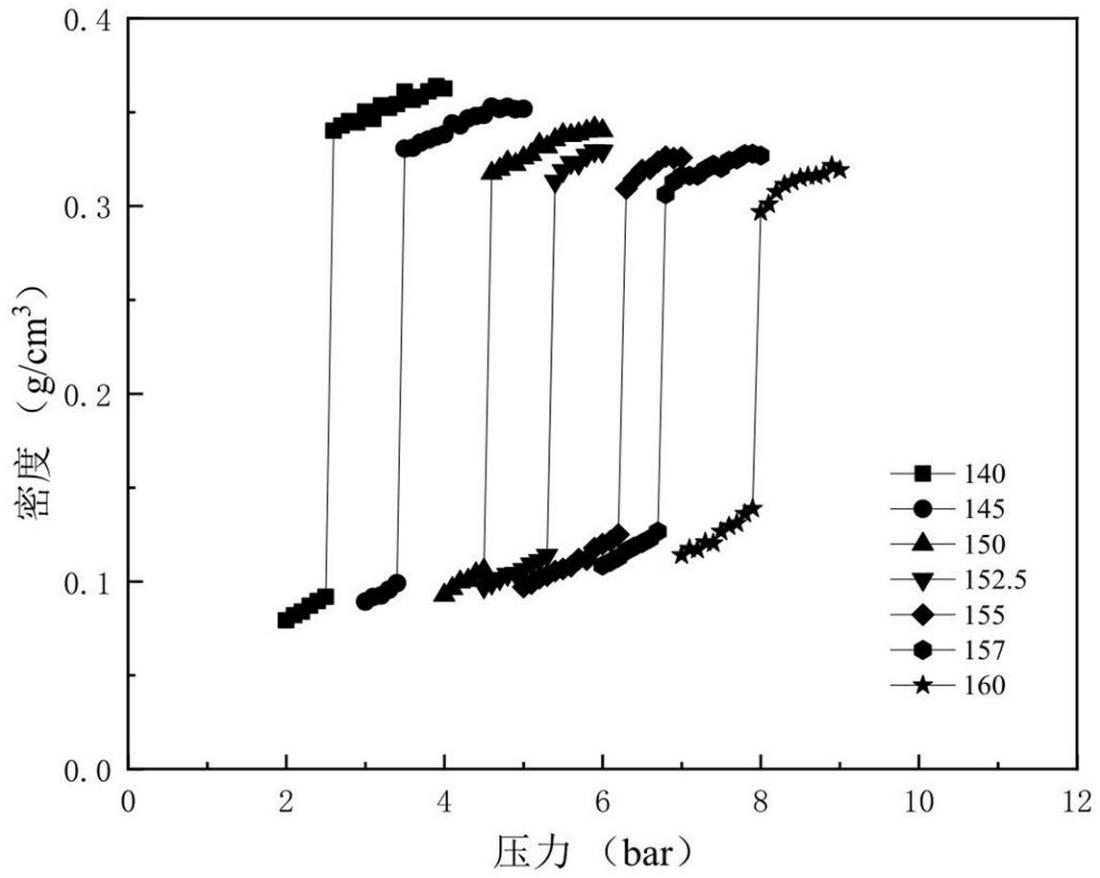


图3

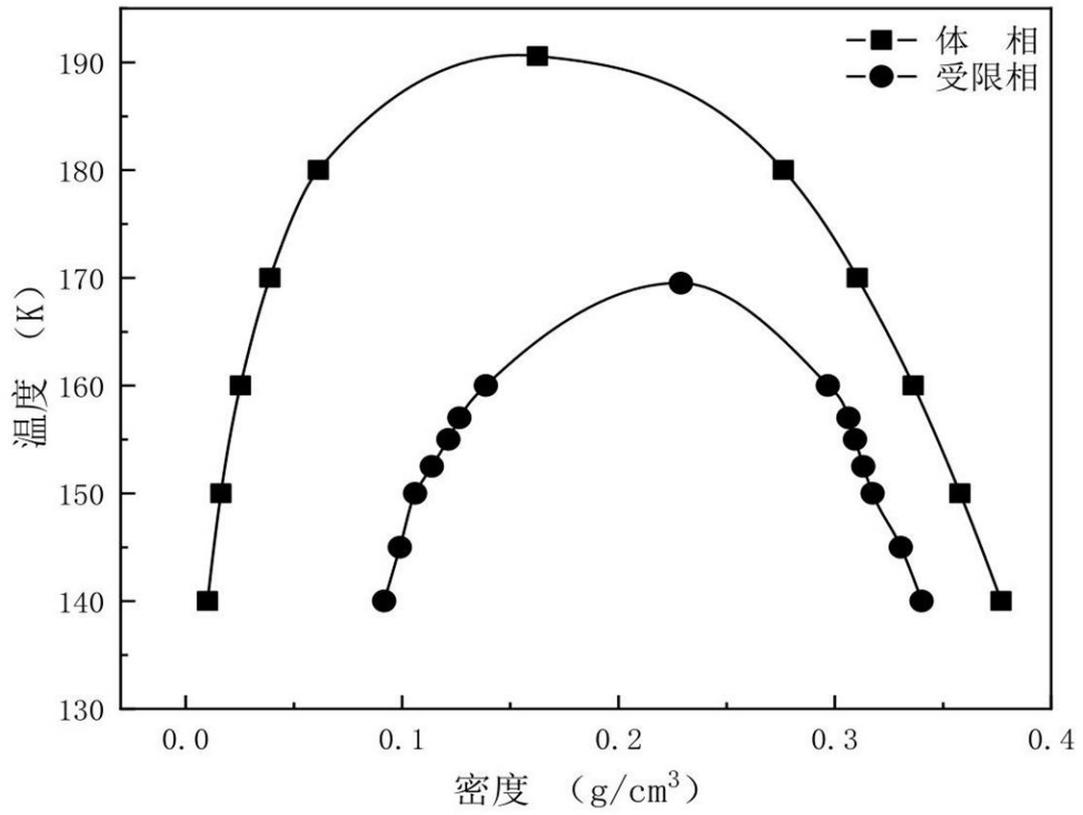


图4