

文章编号:1000-4092(2019)02-372-09

CO₂在原油中扩散系数测定方法的研究进展*

杜林,刘伟,陈星杙,秦晓渊,任雪霏

(成都理工大学能源学院,四川成都610059)

摘要: CO₂在原油中的扩散在油藏增产中起着重要的作用,其影响到采收率提高幅度和原油黏度的降低程度等。本文从直接法和间接法两个方面进行了CO₂在原油中扩散系数测定方法研究进展总结,重点阐述了间接方法测定扩散系数的模型差别及研究进展,指出了完善影响因素分析、丰富研究维度、完善不同尺度孔隙中扩散规律研究等将成为未来CO₂在原油中的扩散研究重点和热点。图10表1参47

关键词: CO₂; 注气;菲克定律;扩散传质;扩散系数;

中图分类号: TE357.45 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.034

1 扩散系数研究的意义

随着全球不断增长的能源需求和常规石油资源的日益枯竭,提高采收率(EOR)技术的矿场应用逐渐增加。据 Visiongain 资料显示,2017年气驱产量在全球EOR产量中占比达到24%,且预计在2017~2025年以7.5%的复合年增长率上升^[1]。此外,温室气体的过度排放导致的全球气候变暖已经成为了制约社会可持续发展、威胁岛国安全的主要因素之一^[2]。在2015年12月195个缔约方达成的《巴黎气候协议》上,中国承诺在2030年CO₂排放比2005年下降60%~65%^[3]。注CO₂驱在提高原油采收率的同时可以实现CO₂的埋存,降低大气中的温室气体含量。在注CO₂驱项目设计中,CO₂在原油中扩散研究有着重要的指导意义。

气体在原油中扩散系数是控制注入的气体溶解于原油中的重要参数^[4],可用于计算气体扩散进入原油的量和溶解度^[5],Ratnakar^[6]于2014年计算了气体在稠油和沥青中扩散系数,同时引入亨利常数

得出了气体扩散进入原油的量和溶解度。Bardon等^[7]论证了在混相驱过程中,气体可扩散进入原油,降低原油黏度,降低驱替相与被驱替相流度比,抑制气体指进突破,提高原油采收率。

此外,气体扩散系数研究在稠油冷采、致密油和页岩气等非常规油气资源的开发中也扮演着重要的角色。Etminan^[8]认为,注轻烃溶剂相比于热采,同样可达到降黏的作用,但其具有成本更低、无需淡水、更环保的优点,同时,对油藏薄且具有活跃底水的稠油油藏来说,基于注入溶剂的方法可有效提高采收率,Yang等^[9]认为确定此过程中溶剂扩散进入稠油的量十分重要。Boustani^[10]、Das^[11]、Zhang^[4]等都就气体在稠油中扩散系数在稠油开采中的重要性进行了相关论证。对于致密油储层等低渗储层而言,由于高注入压力的影响,在开发的中后期进行水驱的施工难度极大,因此注CO₂成为致密油藏提高采收率的一种重要手段,最广泛应用的两种技术手段是CO₂驱和注CO₂焖井^[12]。而CO₂的扩散在这两种技术手段中都起着重要的作用,因

* 收稿日期:2018-07-23;修回日期:2018-11-20。

基金项目:国家科技重大专项“非常规储层综合评价模块研究”(项目编号2016ZX05023-001)。

作者简介:杜林(1995-),男,成都理工大学油气田开发工程专业硕士(2017-),目前从事CO₂在原油中扩散机理及规律研究,E-mail:dl621600@163.com。刘伟(1984-),男,副教授,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士(2012),本文通讯联系人,通讯地址:610059四川省成都市成华区二仙桥东三路一号成都理工大学能源学院,E-mail:liuwei2013@mail.cdut.edu.cn。

此,研究CO₂在致密油藏中的扩散规律对于其效果预测和方案设计都有着重要意义^[13-15]。有效的压裂破岩和低伤害是页岩气开采的关键,采用CO₂开采页岩气具有其独特的优势,一方面,CO₂破岩门限压力低、破岩速度快,能大大缩短建井周期^[16];另一方面,CO₂流体既不含固相又不含水,对储层无任何损害和污染,非常适合黏土含量较高的页岩气藏开发;此外,CO₂流体的黏度低、表面张力低、易流动,容易进入储层毛细孔隙中,驱替及置换CH₄,提高单井产量和采收率^[16-18]。在CO₂驱替及置换CH₄的过程中,CO₂在页岩气中的扩散机理研究无疑对其提高采收率方案设计 & 效果预测起着支柱性的作用。

扩散系数是轻质气体从地层原油和地层盐水中分离、溶解萃取等过程的重要参数^[4]。Sigmund (1976)^[19]、Grogan 和 Pinczewski (1987)^[20]、Renner (1988)^[21]都曾讨论过气体在原油中扩散研究在石油工程领域的重要性。可见,气体在原油中扩散研究是注气驱EOR研究的关键内容之一。

扩散系数控制着气体扩散至原油中的量以及扩散时间,与气体在原油中溶解度等重要参数紧密相关,因此气体在原油中扩散研究的重点在于扩散系数的确定。目前确定气体在原油中扩散系数的方法可分为两类:直接方法和间接方法。本文分别从扩散系数的测定原理、理论基础、模型建立的边界条件和初始条件等方面进行总结分析,对比了不同研究方法的优缺点及适应性,提出了未来CO₂气体在原油中扩散的主要研究热点和方向。

2 直接方法测定气体的扩散系数

采用直接法确定气体在原油中的扩散系数是在不同时间下对各位置处进行取样,利用气相色谱仪进行组分分析,从而得到气体的浓度分布,通过对应的数学模型计算求得气体在该液相中的扩散系数。直接方法的优点是理论简单,但其缺点是取样过程会打断扩散过程的连续性,并会对体系中气体的分布产生影响,可能引起实验误差^[22]、操作复杂、耗时且成本高,因此直接方法目前应用较少。

1976年,Sigmund^[19]采用三个球阀在不锈钢扩散室中连接起来形成上半室和下半室,并通过调节球阀,使二元扩散系统压力保持在露点压力以上在

扩散室中循环,通过记录二元混合物中气体的摩尔分数的直接方法来研究扩散系数。应用该方法,Sigmund^[19]研究了不同温度、压力下,N₂-甲烷、CO₂-丙烷和甲烷-丁烷等二元混合物的扩散系数。根据其实验结果,在相同温度下,随着压力升高,同一种二元体系的扩散系数降低;在相同压力下,随着温度升高,同一种二元扩散体系的扩散系数增大。

另一种直接测量气体在液体中扩散系数的方法是 Mehrotra 等^[23]于1982年提出来的。Mehrotra 等认为,气体在混合室中与沥青接触时,沥青的成分会随着传质过程的进行而发生改变。将气体加热到250℃再回流到混合室中,进行气液混合后利用色谱仪对扩散过程中气液成分进行分析,根据分析结果求解气体的扩散系数。Mehrotra 的实验模型如图1所示。利用该方法,Mehrotra 等进行了甲烷、氮气和CO₂在沥青中扩散传质的分析。

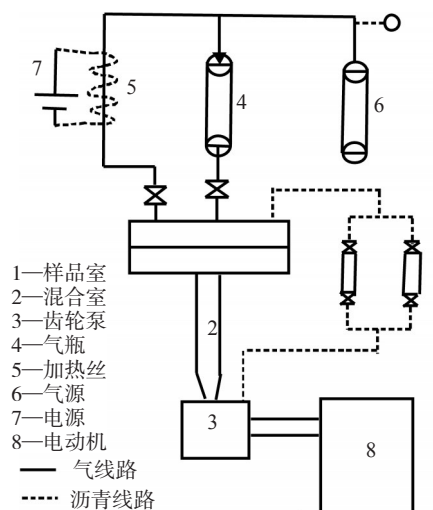


图1 Mehrotra 等的气体扩散研究模型^[23]

上述两种直接测定气体扩散系数的方法均存在实验复杂等缺点。2004年Islas-Juarez R^[24]等基于菲克定律进行了氮气在己烷中扩散系数测定的改进,通过测定不同扩散位置在不同时间点时己烷中氮气的浓度,就浓度-位置、浓度-时间的关系进行拟合,再分别求出浓度对位置的二阶导数和浓度对时间的一阶导数,最后求得扩散系数 D 。利用此方法,求得温度为30℃时,氮气在己烷中扩散系数为 $1.1083 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。Schmidt^[25],Nguyen 和 Ali^[26]、Sean Mcgovern^[27]也都利用直接法计算了不同条件下气体的扩散系数。但由于直接方法取样分析过程复

杂,所需仪器昂贵且会破坏扩散过程的连续性,因此直接方法在后续关于气体在原油中的扩散研究中的应用逐渐减少,基于体系参数变化从而求取扩散系数的间接方法成为了主流研究方法。

3 间接方法测定气体的扩散系数

间接方法测定气体的扩散系数是通过监测系统性能(如压力、液面位置等)随时间的变化,并将其随时间变化过程与扩散系数建立关系,进而确定扩散系数。间接方法的优点是成本低、操作简便且不会对扩散过程产生干扰,但其缺点是建立扩散系数与系统参数的过程会引入各种假设条件,从而使误差增大,损失精确度。核磁共振分析法(NMR)和PVT方法是目前两种最常见的间接法,此外还有少数利用岩心分析、DST测试和井筒流体分析等确定方法^[28]。

NMR法^[29-31]通过核磁共振间接地得到气体密度,省去了直接方法中取样分析的步骤,对扩散过程不会产生干扰,但由于仪器昂贵等问题,NMR法未在研究中得到广泛应用。PVT方法是通过记录某一温度条件下PVT室中气体和原油扩散体系的压力变化,并结合物质守恒方程、气体状态方程等建立压力与扩散系数的关系,通过压力变化求取扩散系数。PVT方法由于其实用性强,成本低,目前得到广泛的应用。目前PVT方法已成功用于求取高温高压条件下气体的扩散系数,但是其不足之处也较为明显,气体在扩散过程中会溶解于原油,导致液相密度的变化,进而引起自然对流^[21, 32-33],这会对扩散过程产生影响。而在假设条件中会忽略此对流情况,因此PVT方法确定的扩散系数比实际的扩散系数大。

此外,CT扫描技术被也应用在确定气体扩散系数的研究上。Luo和Kantzas^[34]于2008年利用CT扫描技术对烃类溶剂和稠油系统在多孔介质中的扩散进行了研究,借助X射线计算机辅助断层扫描技术(X-ray-CAT),对扩散过程进行扫描,得到溶剂和原油混合过程的2D图像,并对图像结合数学模型进行分析,最后得出扩散系数。

3.1 间接法测定气体扩散系数理论基础

间接方法需要建立扩散系数与压力之间的关系,数学模型的建立十分重要。扩散过程的表征都

是基于菲克定律,无本质差别,菲克扩散定律见式(1)。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中, c —CO₂浓度, mol/L; D —扩散系数, m²/s; t —扩散进行的时间, s; x —扩散的位置, m。

菲克定律的求解需要两个边界条件和一个初始条件。而初始条件的设置基本一样,即初始时刻气体在原油中浓度为0;在气相中浓度为最大浓度,即:

$$c_{ini}^g = c_{max} \quad t = 0 \quad (2)$$

$$c_{ini}^o \quad t = 0 \quad (3)$$

式中, c_{ini}^g —气相中扩散相初始浓度, mol/L; c_{ini}^o —油相中扩散相初始浓度, mol/L; c_{max} —扩散相最大浓度, mol/L。

求菲克定律解析解的数学方法有分离变量法和Laplace变换^[35]。理论上来说,初始条件不会给求解过程增加复杂性,且上述初始条件的设置是合理的,则求解扩散方程的重点在于边界条件的设置上。

目前相关研究中边界条件可分为三种,第一种以Zhang等^[4]为代表,其简化处理气液接触面边界条件为瞬时平衡浓度,即在扩散的任意时刻,气液接触面上均处于平衡状态,浓度也为压力变化过程中的平衡浓度。在液相区与PVT室接触的外边界的扩散通量恒为0。以Zhang Y P^[4]的模型为例,其边界条件可表示为:

$$z = z_0, t > 0, c_1 = c_{1,eq(p)} \quad (4)$$

$$z = 0, \forall t, \frac{\partial c_1}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

式中, $c_{1,eq(p)}$ —平衡浓度, mol/L; z —位置变量, m; t —时间变量, s。

此外,Riazi^[36]、Islas-Juarez^[24]、Creux^[37]、Etminan^[8]等在其研究中均采用了此类边界条件。

第二种边界条件以Civan于2001、2002、2006年发表的3篇文章^[38-40]为代表,他认为Zhang的边界条件中,气液界面处为瞬时平衡浓度不符合实际情况,压力持续改变使得达到平衡浓度不会在瞬时完

成。Civan将气液界面处的边界条件设为扩散阻力,即认为气液界面处的扩散通量正比于气相和液相中扩散相浓度差。外边界条件与Zhang的边界条件一致。Faruk Civan的内边界条件表示为:

$$J = k(c^* - c), z = 0 \quad t > 0 \quad (6)$$

式中, c^* —液相中扩散相的浓度, mol/L; c —气相中扩散相的浓度, mol/L; J —界面处扩散相的扩散通量, mol/(m²·s); k —传质系数, mol/(m²·s·kPa)。

第三种边界条件将气液界面处条件与Herry常数相结合,将扩散与溶解建立关系,在求解扩散系数的同时也可求解溶解度等参数。Ratnakar^[6]在其研究中采用了此种边界条件,表示为:

$$c = H_{cc}c_g(t), z = 0 \quad t > 0 \quad (7)$$

式中, c —界面处CO₂浓度, mol/L; H_{cc} —Herry常数; $c_g(t)$ —界面处CO₂在液相中的溶解度, mol/L。

边界条件的选择将决定扩散方程解析解是否存在和求解的难易程度。Zhang^[4]研究所用的边界条件在求解扩散方程的过程中便于计算,但其与实际情况的相差较大。Civan等^[38-40]研究采用的边界条件更接近于实际情况,但其求解过程更复杂。实际应用中,Ratnakar^[6]采用的边界条件在求解溶解度等重要参数时实用性更强。

当边界条件的复杂性导致扩散方程不存在解析解时,可采用数值解法求解。目前研究中,关于数值解法的研究情况逐渐增加,在一定程度上增加了扩散问题的可解性。Li^[41]、Yang^[9]、Li^[13, 42]等在其相关研究中均采用了数值解法进行求解。

3.2 间接法测定CO₂气体扩散系数研究进展

PVT方法通过在PVT室测定特定参数(一般为压力)的变化进而求取扩散系数,因此PVT方法也称为压降法。1996年Riazi^[36]首次提出用PVT法测量气体在原油中扩散系数的方法后PVT法逐渐成为了气体在原油中扩散研究的主流方法。Riazi模型(如图2)所示,当气体与原油接触时,气体在浓度差的作用下向原油中扩散,引起气相的压力降低,通过记录压降曲线,并采用扩散模型拟合压降曲线,可求得扩散系数值。

CO₂驱在EOR项目中占有重要的地位。CO₂在原油中扩散与CH₄在原油中扩散不同,CH₄与原油

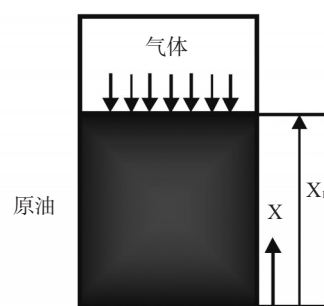


图2 Riazi建立的物理模型^[36](其中X代表坐标, X₁代表油相总高度)

可以实现初次接触混相,而CO₂与原油实现混相需要一定的条件。Zhang^[4]在2000年提出对Riazi模型^[36]进行简化时,利用PVT法进行了CO₂在稠油中扩散的研究,其采用界面处瞬时平衡的边界条件计算得到室温下CO₂在稠油中扩散系数为0.47×10⁻⁸ m²/s,通过与相同方法和相同条件下得到的甲烷在稠油中的扩散系数比较,CO₂在稠油中的扩散系数仅为甲烷的1/2。同样地,Civan^[38-40]在对Zhang的数学模型进行边界条件修正时,将边界瞬时平衡改为存在界面传质阻力,并对Zhang的实验数据进行再次计算,计算结果表明,CO₂在稠油中扩散系数为1.13×10⁻⁸ m²/s,其值大于第一种边界条件计算出的扩散系数值,且二者相差较大。此外,Saboorian Jooybari^[43]也通过改变Upreti^[22]模型边界条件,将界面瞬时平衡改为存在扩散阻力,对其实验数据进行核算,结果表明,50℃下CO₂在稠油中扩散系数为0.288×10⁻⁹ m²/s,而Upreti^[22]的计算结果为0.398×10⁻⁹ m²/s,二者仍存在较大偏差。Civan和Saboorian Jooybari的研究都论证了边界条件改变对扩散系数计算结果有较大的影响。

上述的研究方法均假定气体在原油中扩散系数为常数,即扩散系数不随原油中气体浓度的变化而变化。这一假设在稀溶液中是成立的,但对稠油来说,此假设不符合实际情况,原因在于随着扩散的进行,稠油的性质发生较大的变化,特别是稠油黏度,该变化必然会对扩散过程产生影响。一般来说,稠油中气体浓度上升,稠油的黏度下降,进而导致气体的扩散系数增大。这一观点在Das的研究^[11]中得到证实。为了对气体在稠油中的变扩散系数进行研究,Etminan等^[8]于2009年提出了CO₂气体在稠油中的变扩散系数研究模型,但并未导出变扩散

系数的菲克定律的解,而是研究了气体在多组不同性质稠油中扩散,每组研究中改变稠油的性质,并将其视为恒扩散系数,再总结各组特征,得出稠油性质与扩散系数的关系。Etminan等的研究模型如图3所示。此外,Jia等^[44]于2013年提出一维变扩散系数和扩散速度研究的半解析解,一定程度推动了变扩散系数研究的进步,但其研究中,扩散系数和速率的假设与实际偏差较大。因此,变扩散系数研究仍具有很大的研究潜力。

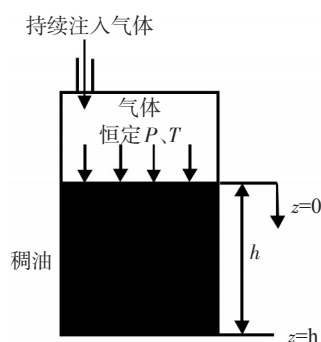


图3 Etminan等变扩散系数研究所用模型^[8]

多尺度、多方向扩散研究也是CO₂气体在原油中扩散研究的一个方面,前述研究基本属于一维线性扩散。不同于一维线性研究,Li等^[42]于2016年提出储层条件下研究超临界CO₂在低渗饱和油水岩心中一维径向扩散系数,且考虑了油相在扩散中的膨胀效应,并将含油饱和度引入方程中,得到了更具实用价值的结果。通过采用数值方法求解,得到该过程的扩散系数,在岩心表面采用的边界条件为上述第一类边界条件,即表面处气体浓度为瞬时平衡浓度。研究所用的模型如图4所示。通过对14组渗透率介于 $8.39 \times 10^{-3} \sim 9.37 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、孔隙度介于13.59%~14.7%的岩心进行分析,得出当温度从70℃升至130℃时,扩散系数由 $0.2005 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 上升至 $1.2756 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$,验证了温度与扩散系数的正

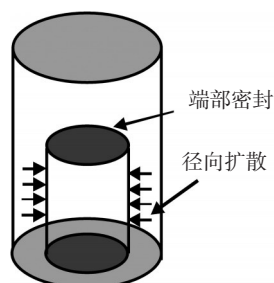


图4 Li等进行径向扩散研究所用的模型^[42]

相关性。进一步在130℃时对渗透率介于 $78.62 \times 10^{-3} \sim 985.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的高渗岩心中进行研究,结果表明其扩散系数介于 $2.2642 \times 10^{-9} \sim 2.8274 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$,验证了扩散系数与渗透率的正相关性。

随着低渗油藏的开采热度的增加,低渗岩心的EOR技术越来越受到重视。Li等基于其在2016年得到的关于扩散系数与渗透率的相关性研究认识^[42],于2018年提出了在储层条件下超临界CO₂在含水致密储层岩心中的研究^[13],将扩散过程分成早期高扩散速率段和后期低扩散速率段,并采用压降图对两阶段进行划分,采用数值解对扩散过程进行求解,最终得出扩散系数与温度和压力的关系。其研究所用的模型与图4一致。通过对CO₂在12组渗透率介于 $0.125 \times 10^{-3} \sim 0.182 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、孔隙度介于3.89%~5.82%且饱和黏度为7.26 mPa·s的原油的岩心的扩散研究,得出了不同实验温度、压力条件下不同扩散阶段的扩散系数,对CO₂在饱和原油的低渗岩心中的扩散研究起到了一定的指导作用。

可以看出,PVT方法在CO₂在原油中扩散研究方法中占据了十分重要的地位,绝大多数的研究均围绕压降分析展开。不同于常规压降分析的间接方法,Yang等^[9]于2003年提出一种不采用压降分析的间接方法来计算CO₂在稠油中的扩散系数的方法。在该模型中,将稠油缓慢注入CO₂中形成悬滴,随着扩散的进行稠油悬滴的形状发生变化。根据杨氏方程,悬滴形状的变化与表面张力之间存在关系,通过对悬滴形状变化进行求数值解,结合对测定此过程中的表面张力变化可得出扩散系数。Yang将此方法称为动态悬滴形状分析法(Dynamic Pendant Drop Shape Analysis)。在实验过程中悬滴变化和表面张力见图5,所求得CO₂在稠油中扩散系数为 $1.14 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 。Fayazi等^[45]于2018年提出了改进的动态悬滴形状分析法,测定了CO₂在含水原油中的扩散系数。在其研究中,将油水边界的移动和原油的膨胀纳入考虑,丰富了动态悬滴方法的研究内涵。

相关人员对CO₂在原油中扩散系数的研究结果如表1所示。从表1可以看出,不同类型边界条件计算得出的CO₂在原油中扩散系数相差较大,由于第一种边界条件^[4, 36, 37]未考虑传质阻力和溶解等因素,而将气液界面的浓度值视为常数,其计算的扩

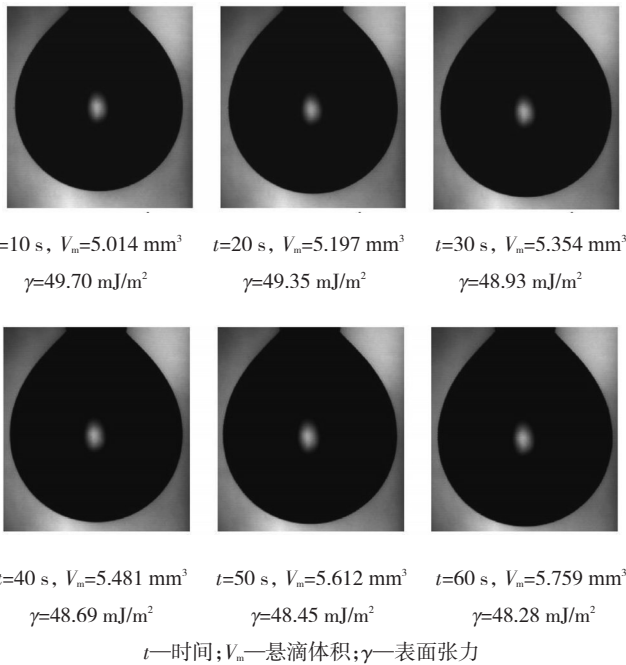


图 5 Yang 等研究实验过程中悬滴变化情况和表面张力^[9]

散系数值往往大于另外两种边界条件求解的扩散系数的值。原油黏度越大, 扩散阻力越大, 扩散系数越小; 渗透率越小, 扩散系数越小; 且温度与扩散系数之间呈一定正相关性, 温度越高, 扩散系数越大。

此外, 从甲烷和 CO₂ 扩散系数对比可以看出, 对于同一实验组, 在相同的实验条件下, CO₂ 在原油中的扩散系数小于 CH₄ 在原油中扩散系数, 这与前所述的二者接触混相的性质相关。

总的来说, 气体在原油中扩散系数的数量级较小, 且受渗透率、原油性质、温度等因素的影响较大。

4 发展与展望

目前间接方法是研究 CO₂ 气体在原油中扩散的主流方法, 其数学模型中的边界条件决定了解的多样性和可解性, 设置合理的边界条件能尽可能反映真实情况。此外, 随着新技术如 CT 扫描、NMR 引入到此领域的研究, 间接方法在确定扩散系数方面的研究内涵得到拓展。但是, 在研究方法改进、物理模型建立、初始条件和边界条件设置上还存在一定的发展空间。主要体现在以下几个方面:

(1) 完善温度、压力和原油物性差异等因素对气体扩散系数影响的研究 如前所述, 目前对气体在原油中扩散系数的研究中, 多样性体现在研究方法和边界条件的差异上, 而对其影响因素的分析较少, Creux^[37] 在 2015 年才提出第一个温度与扩散系数的数学模型, 此后此方面的研究又基本处于空窗

表 1 CO₂在原油中扩散系数研究成果

研究人员	温度/°C	原油	扩散系数/(10 ⁻⁸ m ² ·s ⁻¹)		备注
			CH ₄	CO ₂	
Zhang ^[41]	21	稠油	0.9800	0.4700	
Civan ^[38-40]	37.8	丁烷	0.0620	1.1300	
Upreti ^[22]	50	稠油	0.1520	0.0398	
Saboorian Jooybari ^[43]	50	稠油	0.1330	0.0288	
Islas-Juarez ^[24]	30	己烷	—	1.1083	多孔介质, 取样
	35	己烷	—	1.1001	多孔介质, 压降
Yang ^[9]		稠油	—	0.1140	DPASA
Li ^[42]	130	轻质油	—	0.0763 ~ 0.1276	低渗岩心
	70	轻质油	—	0.0201	
	80	轻质油	—	0.0435	高渗岩心
	130	轻质油	—	0.2264 ~ 0.8270	
Li ^[13]	70	轻质油	—	0.7020 ~ 1.6182(早期)	低渗岩心
			—	0.2692 ~ 1.0218(晚期)	
			—	0.6704 ~ 1.6438(早期)	
	25 ~ 85	轻质油	—	0.3382 ~ 1.0037(晚期)	

期。因此,完善温度、压力和原油物性差异等因素对气体扩散系数的影响将会是热点之一。

(2)研究对象从常系数扩散方程发展为变扩散系数方程 随着气体在稠油或沥青中的扩散,稠油中气体的浓度发生变化,稠油的黏度和密度均降低,将会对扩散过程产生新的影响,扩散系数也会发生改变。而目前的研究中,扩散系数被视为定值。这与实际情况相差较大,因此,变扩散系数研究将会是未来研究趋势之一。

(3)边界条件丰富化 目前关于气体在原油中扩散系数相关研究中,边界条件主要分为三种:瞬态平衡、界面扩散阻力及与溶解度结合,所考虑的情况略显单一。为了将扩散系数研究与更多的工程技术研究相结合,丰富边界条件而使其适应更多研究必将是未来的发展趋势之一。

(4)增加物理模型的维度 当前研究所用物理模型的维度多为一维扩散研究,仅有少数的二维扩散研究^[46],此外,主要集中于线性扩散和径向扩散,其余维度的扩散研究极少。因此,多尺度和多维度的扩散研究也是未来的发展方向之一。

(5)完善气体在不同尺度孔隙中的扩散规律研究 气体在原油中的扩散规律研究从最初的纯液相中的扩散规律研究发展到多孔介质中的扩散规律研究。但目前多孔介质中的扩散规律研究主要集中于低渗和高渗岩心中。随着目前页岩油气、致密油气等非常规油气资源开采热度的增加,完善气体在不同尺度孔隙中的扩散规律研究,尤其是在纳米级别孔隙中扩散规律研究对非常规油气资源开采将有重大的现实意义^[47]。

参考文献:

- [1] HERKENHOFF L. A profile of the oil and gas industry: resources, market forces, geopolitics, and technology [M]. Business Expert Press, 2018.
- [2] COSTELLO A, ABBAS M, ALLEN A, et al. Managing the health effects of climate change: lancet and university college London institute for global health commission [J]. The Lancet, 2009, 373(9676): 1693-1733.
- [3] 陆如泉, 戚永颖. 巴黎气候大会达成协议油气行业积极应对[J]. 国际石油经济, 2016(1): 17-18.
- [4] ZHANG Y P, HYNDMAN C, MAINI B. Measurement of gas diffusivity in heavy oils[J]. J Petrol Sci Eng, 2000, 25(1-2): 37-47.
- [5] RIAZI M R, WHITSON C H, DA SILVA F. Modelling of diffusional mass transfer in naturally fractured reservoirs [J]. J Petrol Sci Eng, 1994, 10(3): 239-253.
- [6] RATNAKAR R R, DINDORUK B. Measurement of gas diffusivity in heavy oils/Bitumens using pressure-decay Test [C].// SPE. proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Amsterdam: Society of Petroleum Engineers, 2014: 1-23.
- [7] BARDON C, DENOYELLE L. CO₂ injection to enhance heavy oil recovery [M]. Heavy crude oil recovery. Springer. 1984: 177-209.
- [8] ETMINAN S R, MAINI B B, HASSANZADEH H, et al. Determination of concentration dependent diffusivity coefficient in solvent gas heavy oil systems [C].//SPE. proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans: Society of Petroleum Engineers. 2009, 1-12.
- [9] YANG C D, GU Y. A new method for measuring solvent diffusivity in heavy oil by dynamic pendant drop shape analysis (DPDSA)[J]. SPE J, 2006, 11(1): 48-57.
- [10] BOUSTANI A, MAINI B. The role of diffusion and convective dispersion in vapour extraction process [J]. J Can Petrol Technol, 2001, 40(4): 15-24.
- [11] DAS S K, BUTLER R M. Mechanism of the vapor extraction process for heavy oil and bitumen [J]. J Petrol Sci Eng, 1998, 21(1-2): 43-59.
- [12] 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.
- [13] LI S, QIAO C, ZHANG C, et al. Determination of diffusion coefficients of supercritical CO₂ under tight oil reservoir conditions with pressure-decay method [J]. J CO₂ Util, 2018(24): 430-443.
- [14] ZHANG C, QIAO C, LI S, et al. The effect of oil properties on the supercritical CO₂ diffusion coefficient under tight reservoir conditions [J]. Energies, 2018, 11(6): 1495-1514.
- [15] FERN M, HAUGE L P, UNO ROGNMO A, et al. Flow visualization of CO₂ in tight shale formations at reservoir conditions [J]. Geophys Res Lett, 2015, 42(18): 7414-7419.
- [16] DU X, GU M, DUAN S, et al. The influences of CO₂ injection pressure on CO₂ dispersion and the mechanism of CO₂-CH₄ displacement in shale [J]. J Energ Resour Technol, 2018, 140(1): 012907-012915.
- [17] JIA B, TSAU J-S, BARATI R. Role of molecular diffusion in heterogeneous, naturally fractured shale reservoirs during CO₂ huff-n-puff [J]. J Petrol Sci Eng, 2018, 164: 31-42.
- [18] ZHU C, LI Y, ZHAO Q, et al. Experimental study and simulation of CO₂ transfer processes in shale oil reservoir [J]. Int J Coal Geol, 2018, 191: 24-36.

- [19] SIGMUND P M. Prediction of molecular diffusion at reservoir conditions. Part 1—measurement and prediction of binary dense gas diffusion coefficients [J]. *J Can Petrol Technol*, 1976, 15 (2): 25–35.
- [20] GROGAN A, PINCZEWSKI V, RUSKAUFF G J, et al. Diffusion of CO₂ at reservoir conditions: models and measurements [J]. *SPE Reserv Eng*, 1988, 3(1): 93–102.
- [21] RENNER T. Measurement and correlation of diffusion coefficients for CO₂ and rich-gas applications [J]. *SPE Reserv Eng*, 1988, 3 (2): 517–523.
- [22] UPRETI S R, MEHROTRA A K. Experimental measurement of gas diffusivity in bitumen: results for carbon dioxide [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(4): 1080–1087.
- [23] MEHROTRA A K, SVRCEK W Y. Correlations for properties of bitumen saturated with CO₂, CH₄ and N₂, and experiments with combustion gas mixtures [J]. *J Can Petrol Technol*, 1982, 21 (6): 15–25.
- [24] ISLAS-JUAREZ R, SAMANIEGO V, LUNA E, et al. Experimental study of effective diffusion in porous media [C].// SPE. proceedings of the SPE International Petroleum Conference in Mexico. Mexico. Society of Petroleum Engineers. 2004, 1–7.
- [25] SCHMIDT T, LESHCHYSHYN T, PUTTAGUNTA V. Diffusivity of CO₂ into reservoir fluids [C].// SPE. proceedings of the 33rd Annual technical meeting of the petroleum society of CIM. Calgary, Canada. Society of Petroleum Engineers. 2005, 1–5.
- [26] NGUYEN T A, ALI S M F. Effect of nitrogen on the solubility and diffusivity of carbon dioxide into oil and oil recovery by the immiscible WAG process [J]. *J Can Petrol Technol*, 1998, 37 (2): 46–53.
- [27] MCGIVERN W S, MANION J A. Hydrocarbon binary diffusion coefficient measurements for use in combustion modeling [J]. *Combust Flame*, 2012, 159(10): 3021–3026.
- [28] ACHOUROV V, PFEIFFER T, KOLLIEN T, et al. Gas diffusion into oil, reservoir baffling and tar mats analyzed by downhole fluid analysis, pressure transients, core extracts and DSTs [J]. *Petrophysics*, 2015, 56(4): 346–357.
- [29] WOESSNER D, SNOWDEN JR B, GEORGE R, et al. Dense gas diffusion coefficients for the methane-propane system [J]. *Ind Eng Chem Fund*, 1969, 8(4): 779–786.
- [30] WEN Y, KANTZAS A, WANG G. Estimation of diffusion coefficients in bitumen solvent mixtures using X-ray CAT scanning and low field NMR [C].// SPE. proceedings of the Canadian International Petroleum Conference. Calgary, Canada. Society of Petroleum Engineers. 2004, 1–10.
- [31] SONG Y, HAO M, ZHAO Y, et al. Measurement of gas diffusion coefficient in liquid-saturated porous media using magnetic resonance imaging [J]. *Rus J Phys Chem A*, 2014, 88 (12): 2265–2270.
- [32] CHUKWUMA F O. Mass transfer of gaseous carbon dioxide into a quiescent liquid hydrocarbon [M]. University of Tulsa [Oklahoma], 1983.
- [33] TAN K, THORPE R. Gas diffusion into viscous and non-Newtonian liquids [J]. *Chem Eng Sci*, 1992, 47 (13–14): 3565–3572.
- [34] LUO H, KANTZAS A. Investigation of diffusion coefficients of heavy oil and hydrocarbon solvent systems in porous media [C].// SPE. proceedings of the SPE Symposium on Improved Oil Recovery. Oklahoma, USA. Society of Petroleum Engineers. 2008, 1–10.
- [35] CRANK J. The mathematics of diffusion [M]. Oxford university press, 1979.17–21.
- [36] RIAZI M R. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids [J]. *J Petrol Sci Eng*, 1996, 14(3–4): 235–250.
- [37] CREUX P, MEYER V, CORDELIER P R, et al. Diffusivity in heavy oils [C].//SPE. proceedings of the SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Alberta, Canada. Society of Petroleum Engineers. 2005, 1–5.
- [38] CIVAN F, RASMUSSEN M L. Accurate measurement of gas diffusivity in oil and brine under reservoir conditions [C].//SPE. proceedings of the SPE production and operations symposium. Oklahoma. Society of Petroleum Engineers, 2001, 1–11.
- [39] CIVAN F, RASMUSSEN M L. Improved measurement of gas diffusivity for miscible gas flooding under nonequilibrium vs. equilibrium conditions [C].//SPE. proceedings of the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Oklahoma. Society of Petroleum Engineers, 2002, 1–18.
- [40] CIVAN F, RASMUSSEN M L. Determination of gas diffusion and interface-mass transfer coefficients for quiescent reservoir liquids [J]. *SPE J*, 2006, 11(1): 71–79.
- [41] LI Z, DONG M. Experimental study of carbon dioxide diffusion in oil-saturated porous media under reservoir conditions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(20): 9307–9317.
- [42] LI S, LI Z, DONG Q. Diffusion coefficients of supercritical CO₂ in oil-saturated cores under low permeability reservoir conditions [J]. *J CO₂ Util*, 2016, 14:47–60.
- [43] SABOORIAN JOOYBARI H. A novel methodology for simultaneous estimation of gas diffusivity and solubility in bitumens and heavy oils [C].//SPE. proceedings of the SPE heavy oil conference Canada. Alberta, Canada. Society of Petroleum Engineers, 2012, 1–14.
- [44] JIA X, ZENG F, GU Y. Semi-analytical solutions to one-dimensional advection-diffusion equations with variable diffusion coefficient and variable flow velocity [J]. *Appl Maths Comput*, 2013(221): 268–281.

- [45] FAYAZI A, KANTZAS A. Modeling of CO₂ diffusion into water-shielded oil at pore scale using moving mesh technique[J]. Chem Engg Sci, 2018(179):64-72.
- [46] ZHENG S, SUN H, YANG D. Coupling heat and mass transfer for determining individual diffusion coefficient of a hot C₃H₈-CO₂ mixture in heavy oil under reservoir conditions [J]. Int J Heat Mass Tran, 2016(102):251-263.
- [47] GAUTAM S, LE T, STRIOLO A, et al. Molecular dynamics simulations of propane in slit shaped silica nano-pores: direct comparison with quasielastic neutron scattering experiments [J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(48): 32320-32332.

Research Progress on the Diffusion of CO₂ in Crude Oil

DU lin, LIU wei, CHEN Xingyi, QING Xiaoyuan, REN Xuefei

(College of Energy Resources, Chengdu University of Technology, Chengdu, SiChuan610059, P R of China)

Abstract: Diffusion of CO₂ in oil phase plays an important in enhanced oil recovery, since its impact on the recovery improvement percentage and oil viscosity reduction percentage. The research progress on the CO₂ diffusion coefficient measurement methods including direct method and indirect method, were summarized. The difference of mathematic models and research progress of indirect method were pointed out in this paper. Based on the summary, it is pointed out that the improving the analysis of impact factors, enriching the research dimension, and improving the study of diffusion law in different scale pores will become the focus and hotspot of the future.

Keywords: CO₂; gas injection; Fick's law; diffusion and mass transfer; diffusion coefficients

(上接第365页。continued from p.365)

- [20] 齐桂雪,李华斌,谭肖,等.混相压力调节剂提高CO₂驱采收率室内研究[J].科学技术与工程,2016(24):167-170.
- [21] ABBAS S, ELOWE P R, SANDERS A W, et al. Method and composition for enhanced oil recovery based on supercritical carbon dioxide and a nonionic surfactant: US 20 150 136 397 [P]. 2015-5-21.
- [22] 张娟,李翼,崔波,等.一种超临界CO₂微乳液提高原油采收率的方法:CN 104194762 A[P]. 2014-12-10.
- [23] 罗辉,范维玉,王芳,等.一种可降低二氧化碳与原油最小混相压力的超临界二氧化碳微乳液:CN 104 610 953 A[P]. 2015-5-13.
- [24] 程杰成,庞志庆,白广文,等.一种利用表面活性剂提高二氧化碳驱油采收率的方法:CN 105 257 264 A[P]. 2016-1-20.
- [25] 杨思玉,廉黎明,杨永智,等.用于CO₂驱的助混剂分子优选及评价[J].新疆石油地质,2015(5): 555-559.

Recent Progress of CO₂ Miscible Flooding Assistants

LIU Kaerdun¹, MA Cheng¹, ZHU Zhiyang¹, YANG Siyu², LV Wenfeng², YANG Yongzhi², HUANG Jianbin¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, P R of China)

Abstract CO₂ flooding for enhanced oil recovery (CO₂-EOR) is a promising technology to promote economic efficiency and reduce green-house gas emission. However, oil field in China usually formed by continental deposit, resulting in high minimum miscible pressure (MMP) and impeding the application of CO₂-EOR in China. Therefore, the research on efficient CO₂ flooding miscible assistants becomes vital. This review demonstrated several examples of miscible flooding assistants from China and other countries, analyzed from aspects of group category, molecular skeleton, assistant effect, and concluded that effective flooding miscible assistants should consist of multiple CO₂-philic and oleophylic groups. Meanwhile, this article pointed that on condition of controlled cost and environmental sustainability, stable and effective flooding miscible assistants would be the key breakthrough for application of CO₂-EOR in China.

Keywords: CO₂-EOR; miscible flooding assistants; CO₂-philic group; research progress; review