

引用格式:钟俊杰,许礼龙,刘腾宇,等.页岩储层流体相平衡预测及微纳流控实验研究[J].油气藏评价与开发,2026,16(4):837-845.

ZHONG Junjie, XU Lilong, LIU Tengyu, et al. Phase equilibrium prediction of shale reservoir fluids and experimental study using micro-nanofluidics[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2026, 16(4): 837-845.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2025504

页岩储层流体相平衡预测及微纳流控实验研究

钟俊杰^{1,2}, 许礼龙^{1,2}, 刘腾宇^{1,2}, 易俊杰^{1,2}, 姚军^{1,2}, 杨永飞^{1,2}, 孙海^{1,2}, 张磊^{1,2}, 贾存奇³

(1. 中国石油大学(华东)深层油气全国重点实验室, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266555; 3. 阿卜杜拉国王科技大学物理科学与工程部, 沙特阿拉伯 图瓦 23955-6900)

摘要:页岩储层广泛发育纳米级孔隙,强烈的限域效应使得流体相态特征会显著偏离体相条件,致使常规相态理论难以适用于页岩油藏。为探究受限流体相态行为,研究利用微纳流控技术开展了10 μm 与100 nm孔隙尺度的露点实验,系统观察了受限孔隙内流体冷凝行为及液相分布特征。露点实验结果表明:不同孔径下的冷凝机制总体一致,均经历了液膜或液桥的生成、扩展并最终演化为液柱的典型阶段,然而孔径尺度差异对流体冷凝动力学和液相分布特征会产生显著影响;如在10 μm 孔隙中,冷凝优先在拐角处发生,但孔隙内最终液相占比较低;而在100 nm孔隙中,冷凝位置不再局限于拐角,更倾向于在入口处优先发生,孔隙内液体析出量明显增加,液相分布更为均匀。实验测得的露点压力与Peng-Robinson(彭-罗宾森)状态方程模型预测值对比表明:传统模型在描述纳米尺度受限相行为时存在局限。为实现对受限空间流体相行为的准确预测,研究在传统模型基础上综合引入毛细管压力、壁面选择性吸附和临界性质偏移等影响因素,建立了适用于受限空间流体相平衡预测模型。验证结果表明:修正模型可实现对受限流体相行为的精准表征,最大相对误差为5.30%。进一步分析发现,限域效应在低温低压条件下最为显著,而随温度升高逐渐减弱。该研究通过理论建模与实验验证的结合,为纳米孔隙中流体相平衡描述提供实验依据与理论参考,并为页岩储层中相态预测模型的修正与应用提供了新的思路。

关键词:页岩储层;限域效应;流体相行为;Peng-Robinson状态方程;微纳流控实验

中图分类号:TE311

文献标识码:A

Phase equilibrium prediction of shale reservoir fluids and experimental study using micro-nanofluidics

ZHONG Junjie^{1,2}, XU Lilong^{1,2}, LIU Tengyu^{1,2}, YI Junjie^{1,2}, YAO Jun^{1,2}, YANG Yongfei^{1,2}, SUN Hai^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}, JIA Cunqi³

(1. National Key Laboratory of Deep Oil and Gas, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266555, China;

3. Physical Science and Engineering Division, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia)

Abstract: Shale reservoirs are widely developed with nanoscale pores, in which strong confinement effects cause fluid phase behavior to deviate significantly from bulk conditions, making conventional phase behavior theories difficult to apply to shale oil reservoirs. To investigate the phase behavior of confined fluids, dew-point experiments were conducted using micro-nanofluidic techniques in 10 μm and 100 nm pores, and the condensation process and liquid distribution characteristics within confined pores were systematically observed. The dew-point experimental results indicated that the condensation mechanisms in both pore sizes were generally consistent, and both involved the formation and growth of liquid films or liquid bridges, which eventually evolved into liquid columns. However, differences in pore size exerted a pronounced influence on fluid condensation dynamics and liquid distribution. In 10 μm pores, condensation preferentially initiated at the corners, but the final liquid fraction in the pores remained relatively low. In contrast, in 100 nm pores, condensation was no longer restricted to the corners and tended to occur near the inlet, with a significant increase in liquid accumulation and a more uniform liquid distribution. A comparison between the measured dew-point pressures and the predictions of the Peng-Robinson equation-of-state model revealed the limitations of conventional models in describing confined phase behavior at the nanoscale. To accurately predict the phase behavior of confined fluids, a phase equilibrium prediction model applicable to confined spaces was established on the basis of the conventional model by incorporating capillary pressure, surface selective adsorption effects, and critical property shifts. The validation

收稿日期:2026-01-19。

第一作者简介:钟俊杰(1993—),男,博士,教授,从事油气微纳流控芯片技术的相关研究工作。地址:山东省青岛市黄岛区长江西路66号,邮政编码:266580。E-mail: zhongjunjie@upc.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目“基于纳米流控PVT技术的页岩储层‘CO₂-页岩油’相态特征研究”(52474066);中央高校基本科研业务费专项资金项目“深层油气纳微渗流机理与数值模拟技术”(23CX10004A)。

results showed that the modified model could accurately characterize confined fluid phase behavior, with a maximum relative error of 5.30%. Further analysis revealed that confinement effects were most pronounced under low-temperature and low-pressure conditions and gradually weakened with increasing temperature. This study combines theoretical modeling with experimental validation, providing experimental evidence and theoretical reference for describing fluid phase equilibrium in nanopores and offering new insights into the modification and application of phase behavior prediction models for shale reservoirs.

Keywords: shale reservoirs; confinement effects; fluid phase behavior; Peng–Robinson equation of state; micro–nanofluidic experiments

页岩储层孔隙空间以纳米级孔隙为主^[1-2],该孔隙尺度常接近流体分子的平均自由程,使得孔内流体的相行为显著偏离体相^[3-5],直接影响储层流体的相态变化与开发效果^[6-8]。因此,揭示受限空间中的流体相平衡规律对于理解页岩储层流体赋存机理和优化开发策略具有重要意义^[9-11]。

针对上述问题,近年来学者们从理论建模角度开展了大量研究,并取得了重要进展^[12-15]。总体而言,这些方法通过引入孔隙壁面作用、毛细管压力和临界性质偏移^[16]等因素对传统状态方程进行修正,以刻画纳米孔隙中流体相态变化情况^[17-18]。TRAVALLONI等^[19]基于范德华方程考虑流体–固体相互作用;YANG等^[20]在彭–罗宾森状态方程(Peng–Robinson Equation of State, PR-EOS)中引入壁面作用修正参数;DONG等^[21]则结合PR-EOS与修正的杨–拉普拉斯方程探讨考虑毛细管压力因素的纳米孔内流体相平衡;WANG等^[22]进一步提出了受限条件下流体临界性质偏移的描述方法。这些研究表明,修正状态方程是揭示受限流体相行为的重要方法。

与理论研究相比,实验技术的进步为直接揭示受限流体相行为提供了新的可能。近年来兴起的微纳流控芯片技术,使得在受控孔径范围内开展相态实验成为现实^[23]。该技术不仅具备孔径可调、样品消耗低和实验重复性好的优势,还能够实现相变过程的实时可视化观测^[24-25]。已有研究利用微纳流控芯片技术考察了多种体系在受限空间中的相变特征。ZHANG等^[26]利用该技术揭示了双尺度纳米孔隙中CO₂的静态与动态特征,并分析了孔径分布和气液比对液相行为的影响;YANG等^[27]通过微纳流控实验和分子模拟证实了当孔径减小至10 nm以下时受限效应占据主导地位;ZHONG等^[28]则构建了跨越纳米至微米尺度的孔隙,直观捕捉了甲烷和正丁烷(CH₄–C₄H₁₀)混合物在准平衡与非平衡压降条件下的相变过程。这些研究表明,微纳流控技术正逐渐成为研究受限空间相平衡特征的重要实验工具。

尽管理论建模与实验研究均取得一定进展,但受限空间中流体相行为的实验数据仍然有限,理论模型的适用性亦缺乏系统验证。为此,研究以甲烷和丙烷(CH₄–C₃H₈)混合体系为对象,依托微纳流控实验平台开展了不同孔径尺度下的相态实验。考虑到泡点实验易受降压速率干扰,而露点测量技术相对较为成熟,研究分别测定了

10 μm与100 nm尺度下的露点压力,并结合可视化观测分析了受限孔隙内冷凝行为及液相分布特征。为定量刻画限域效应对流体相行为的影响,研究在PR-EOS的基础上综合引入毛细管压力、壁面选择性吸附和临界性质偏移等影响因素,建立了适用于受限空间的相平衡预测模型,并利用实验结果和理论模型预测进行了对比。本研究旨在深化对页岩储层流体受限相态的认识,为油气资源开发策略的优化提供理论支撑。

1 烷烃混合物微纳米尺度露点实验

1.1 实验流体

为研究空间限域效应对储层典型烃类流体相行为的影响,同时考虑到实验条件的可控性与安全性,研究选取摩尔比为1:1的CH₄–C₃H₈作为代表性混合物体系用于微纳流控实验。

1.2 芯片模型

为模拟不同孔隙,设计并制作了具有2种代表性尺度(10 μm和100 nm)的微纳流控芯片,2种孔隙的横截面分别见图1a、图1b。整个芯片模型由体相空间的注入通道和受限空间的水平–竖直孔隙构成,其流道构型见图1c。其中部分水平孔隙中设计了特斯拉阀结构,用以在流体注入过程中降低局部流速,抑制突发流动对冷凝过程可视化的影响,从而保证相态变化过程的稳定观测。

1.3 实验步骤

实验在图2所示微纳流控实验平台上进行,该平台最高工作温度为100℃、最高工作压力为20 MPa。实验装置由芯片夹具、加热系统、高压精密柱塞泵、光学观测系统组成。芯片夹具上方设有矩形观察窗并嵌入蓝宝石玻璃片,结合高倍显微镜头与高速相机,可实现对芯片内流体相态变化的实时记录。高压精密柱塞泵用于流体注入与流量控制。具体实验流程如下:

1) 按照实验方案组装微纳流控实验平台,检查各连接部位以确保气密性,并对芯片和管道抽真空3 h,以排除杂质气体对实验结果的干扰。

2) 启动加热系统,设置目标温度并维持1 h,确保芯片内部温度稳定。

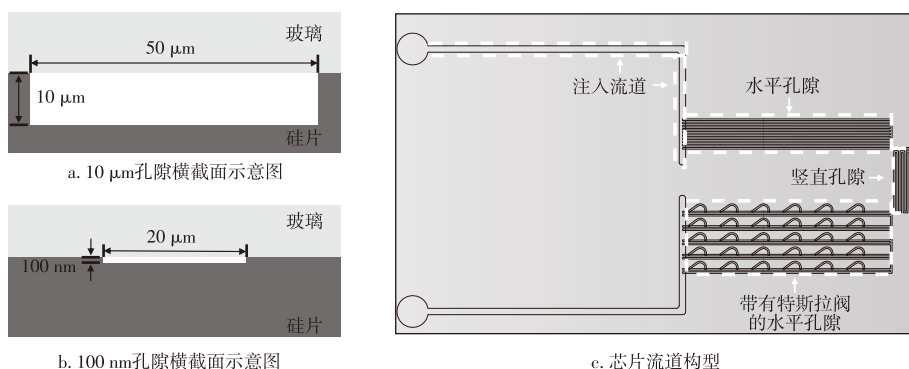


图1 芯片模型细节

Fig. 1 Details of chip model

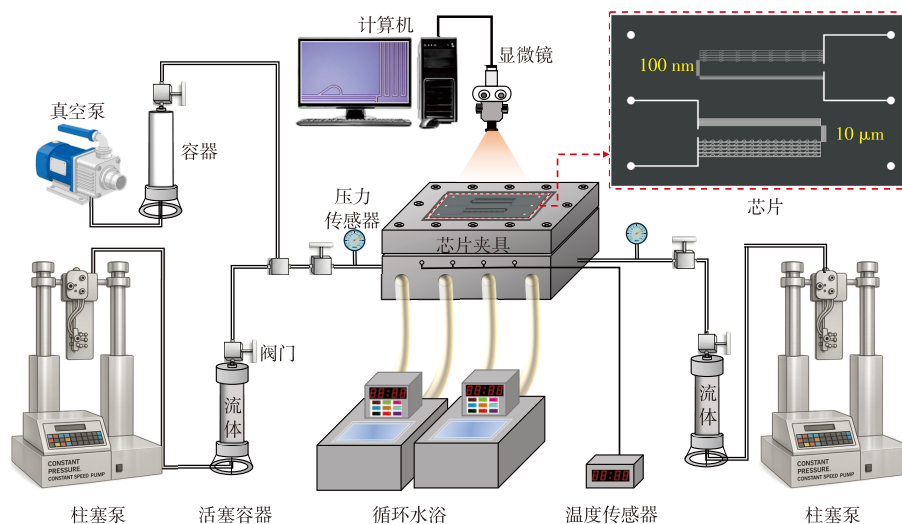


图2 微纳流控实验平台示意图

Fig. 2 Schematic diagram of micro-nanofluidic experimental platform

3) 利用精密柱塞泵将 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 混合物注入芯片中,确保孔隙内流体处于单相气态,随后调整压力至目标压力。

4) 在恒温条件下,进行露点测量。①上露点测量:逐步降低系统压力,直至在孔隙内首次观察到液体析出,此时的温度与压力即为上露点温度压力数据;②下露点测量:逐步升高系统压力,直至在孔隙内首次观察到液体析出,此时的温度与压力即为下露点温度压力数据。

5) 改变目标温度,重复步骤4,采集不同温度与孔径条件下的受限流体露点压力数据。

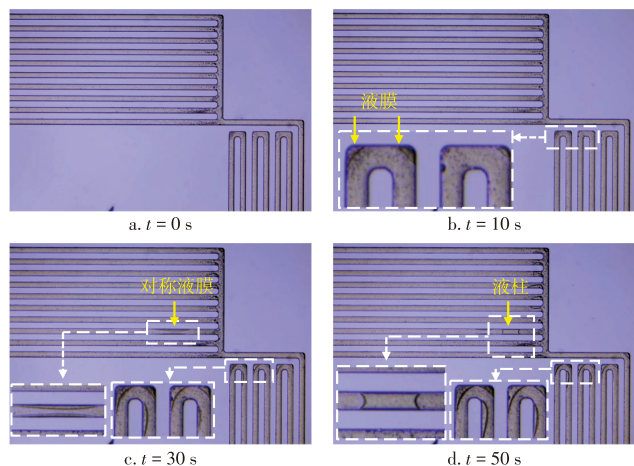
2 实验结果及认识

2.1 10 μm 孔隙中的烷烃混合物气体冷凝过程

为揭示孔径对流体露点的影响,分别研究了 10 μm 和 100 nm 孔隙内流体的相变过程,并将实验结果与传统 PR-EOS 预测值进行对比分析。10 μm 孔隙内的流体露点相变过程实验结果表明,当温度由 316.75 K 升至

326.71 K 时,上露点压力从 8.87 MPa 降低至 8.10 MPa。图 3 给出了 318.75 K 条件下的上露点典型冷凝过程。当系统压力降低至 8.87 MPa 时,竖直孔隙拐角处开始出现薄液膜(图 3b),表明液体优先在壁面高曲率位置生成。此后,保持该压力约 20 s 后,水平孔隙壁面形成对称液膜,且竖直孔隙拐角处的液膜厚度显著增加。至 50 s 时,水平孔隙内的液膜在中央汇聚,最终形成液柱并堵塞孔隙,而竖直孔隙中的液体仍主要滞留在拐角区域,以典型的角落液膜形态存在。

10 μm 孔隙中下露点实验结果表明:当温度由 288.01 K 升高至 311.39 K 时,下露点压力相应由 1.65 MPa 增加至 3.38 MPa。实验结果显示:下露点冷凝过程与上露点实验高度一致,即液相均先以拐角液膜的形式析出,随后液膜逐渐增厚并最终演化为液柱。以 299.85 K 为例,当系统压力逐步升高至 2.28 MPa 时,液体首先在水平孔隙拐角及其与竖直孔隙的交汇处析出,呈现为局部液膜(图 4)。约 20 s 时,液膜在水平和竖直孔隙交汇处形成清晰的液柱;至 50 s 时,孔隙内已出现多个液柱段,同时竖直孔隙中也可见明显的液体积聚。



注: t 为时间, 单位 s 。

图3 318.75 K条件下 $10\ \mu\text{m}$ 孔隙中 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 的上露点冷凝过程

Fig. 3 Upper dew-point condensation process of $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ mixture in a $10\ \mu\text{m}$ pore at 318.75 K

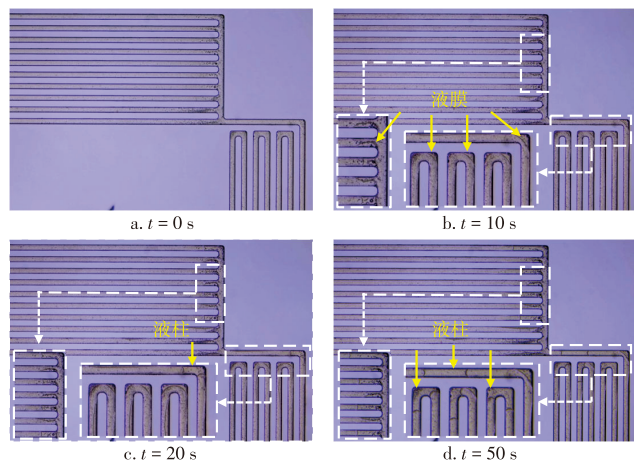


图4 299.85 K条件下 $10\ \mu\text{m}$ 孔隙中 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 的下露点冷凝过程

Fig. 4 Lower dew-point condensation process of $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ mixture in a $10\ \mu\text{m}$ pore at 299.85 K

综合上下露点的冷凝行为可以看出,无论压力升高或降低,液体均优先在孔隙拐角和水平-竖直孔隙交汇处析出,这表明露点条件下的液体析出受孔隙几何结构显著影响。这主要归因于以下因素:拐角处液面曲率大,使毛细管压力增强,有利于液体滞留和聚集^[29];同时拐角处壁面增多,液核与壁面接触面积增大,进一步促进液体成核,使拐角和交汇处成为液相优先生长的区域^[30]。

2.2 100 nm 孔隙中的烷烃混合物气体冷凝过程

100 nm 孔隙内相变过程实验结果显示,随着温度由 315.56 K 升至 327.89 K,上露点压力由 8.95 MPa 逐渐降低至 7.80 MPa。图 5 展示了 317.74 K 条件下的上露点典型冷凝过程。可以看到,当系统压力降低至露点压力并

保持约 20 s 后,液体开始在孔隙壁面处析出形成液膜,部分区域甚至直接形成了液桥,与微米孔隙中液体优先在拐角析出现象不同,纳米孔隙内各位置均有冷凝发生,入口处尤为明显。随着时间延续至 40 s,初始液膜逐渐聚集并演化为液桥,液桥继续生长并延伸为液柱,导致局部通道堵塞。此时入口附近的水平孔隙中可见明显的气液段塞,竖直孔隙内也出现多段液桥。至 50 s 时,水平与竖直孔隙中均形成大量气液段塞,总体液相占比显著高于微米孔隙,表明限域效应的增强促进了冷凝的发生,且加快了液体积聚速度。

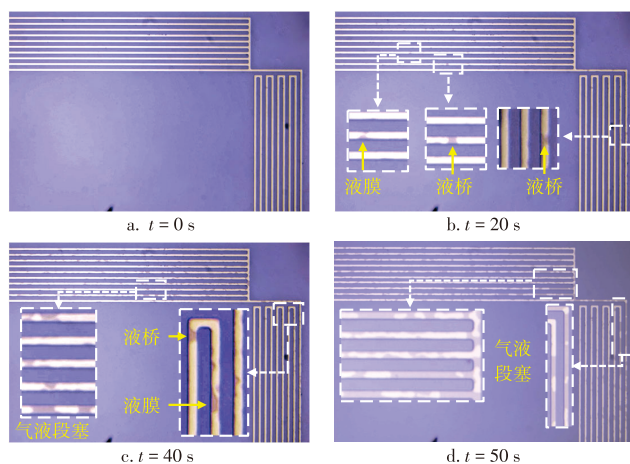


图5 317.74 K条件下 100 nm 孔隙中 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 上露点的冷凝过程

Fig. 5 Upper dew-point condensation process of $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ mixture in a 100 nm pore at 317.74 K

100 nm 孔隙中的下露点实验测量温度介于 288.48~315.03 K,对应露点压力介于 1.39~3.60 MPa。结果表明,纳米孔隙中上下露点的冷凝机制同样基本一致。以 305.54 K 为例(图 6):初始阶段孔隙中完全为气相,当压

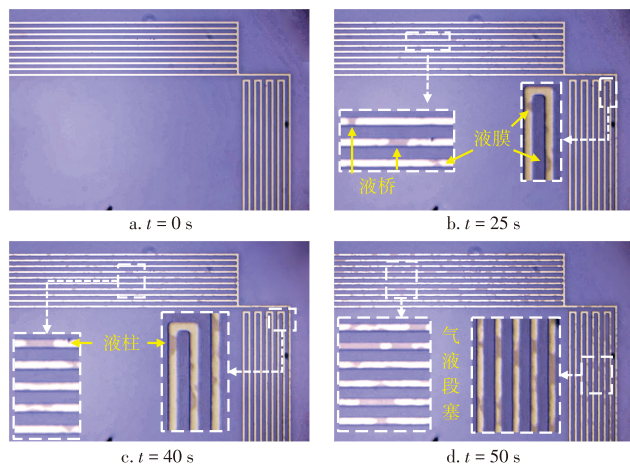


图6 305.54 K时 100 nm 孔隙中 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 下露点的冷凝过程

Fig. 6 Lower dew-point condensation process of $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ mixture in a 100 nm pore at 305.54 K

力升至 2.58 MPa 并保持 25 s 时,孔隙内多数壁面覆盖液膜,入口水平孔隙中直接形成液桥,表明冷凝仍优先发生在入口区域。随着压力保持至 40 s,液体在孔隙内不断积聚,水平与竖直孔隙中均可观察到液柱;至 50 s 时,整个孔隙已充满稳定的气液段塞结构,并且液相分布较为均匀。

综合对比 2 种孔隙尺度的实验结果发现,10 μm 与 100 nm 孔隙的冷凝机制总体一致,均经历液膜或液桥的生成、逐渐生长并最终演化为液柱的过程。然而,孔径对冷凝动力学及液相分布具有显著影响。对于 10 μm 孔隙,液体主要在拐角处首先析出,随后液膜增厚并汇聚成液柱,但液柱数量有限,整体液相分数偏低。相比之下,100 nm 孔隙内冷凝位置不再局限于拐角,而更倾向于在入口处优先发生^[31],且在相同冷凝时间内液体析出量更多,最终形成数量更多、分布更均匀的液柱。其中,入口处优先析液主要是因为孔隙入口是外部气体首先接触的位置,在强限域条件下该区域的壁面吸附层最先增长,因此更容易形成液桥。此外,纳米尺度下压力传递存在一定延迟性,使入口区域对外界压力变化更为敏感,从而进一步增强了入口位置的冷凝倾向。

2.3 实验结果与 PR-EOS 预测值的差异分析

PR-EOS^[32]作为应用广泛的立方型状态方程,能够较准确地描述常规条件下的烃类相行为^[33-34]。为分析限域效应对流体相行为的影响,将实验测得的露点压力与传统 PR-EOS 预测值进行了对比(图 7)。对比结果表明:在 10 μm 尺度下,实验测量值与传统模型理论基本吻合,这不仅验证了微纳流控实验测量的准确性,也说明在微米级孔隙中限域效应尚不显著。然而在 100 nm 尺度下,实验测得的露点压力偏离了模型预测值,呈现出明显的下移特征。这种偏离说明传统 PR-EOS 模型在描述纳米

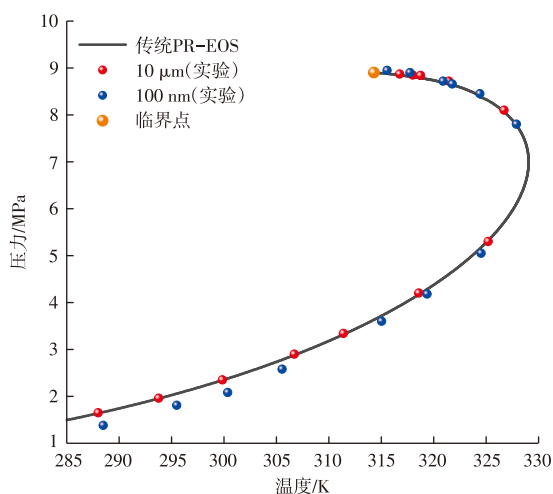


图7 实验结果与传统 PR-EOS 模型预测结果对比

Fig. 7 Comparison of experimental results with conventional PR-EOS model prediction results

尺度受限相行为时存在局限,需构建考虑限域效应的修正理论模型。

3 受限空间油气相态理论模型构建

为定量表征实验观测到的露点压力偏移特征,研究以传统 PR-EOS 为基础框架,通过耦合关键限域效应因素,构建适用于受限空间的修正状态方程。传统 PR-EOS 表达式如下:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6)$$

式中: p 为压力,单位 MPa; R 为通用气体常数,单位 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度,单位 K; V 为摩尔体积,单位 m^3/mol ; b 为斥力项参数; a 为引力项参数; $\alpha(T)$ 为温度函数; T_c 为临界温度,单位 K; p_c 为临界压力,单位 MPa; m_i 为 i 组分的温度修正参数; T_r 为对比温度; ω 为偏心因子。

对于混合物来说,应用范德华混合规则计算参数 a 、 b 。

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (9)$$

式中: x_i 为纯组分 i 的液相摩尔分数; x_j 为纯组分 j 的液相摩尔分数; a_{ij} 为组分 i 和 j 的交互作用项; b_i 为纯组分 i 的斥力参数; k_{ij} 为二元交互系数; a_i 为纯组分 i 的引力参数; a_j 为纯组分 j 的引力参数。

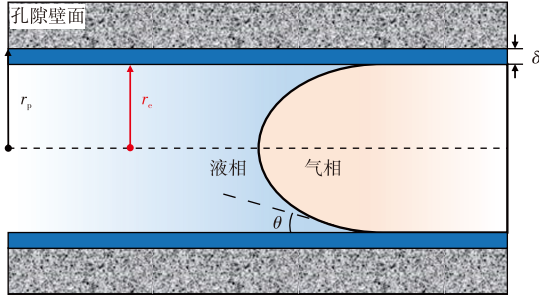
3.1 毛细管压力影响

在纳米孔隙中,流体与壁面之间的相互作用力显著增强,气液相之间存在一定压力差,即毛细管压力(图8),从而对受限空间流体气液平衡产生重要影响^[35-36]。研究通过杨-拉普拉斯方程在相平衡计算中引入毛细管压力,其形式为:

$$p_{\text{cap}} = p_v - p_l \quad (10)$$

$$p_{\text{cap}} = \sigma \cos \theta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11)$$

式中: p_{cap} 为毛细管压力, 单位 MPa; p_v 为气相压力, 单位 MPa; p_l 为液相压力, 单位 MPa; σ 为界面张力, 单位 N/m; θ 为接触角, 单位 ($^\circ$); R_1 、 R_2 为任意曲面的 2 个主曲率半径, 单位 m。



注: r_p 为孔隙半径, 单位 m; r_e 为有效半径, 单位 m; δ 为吸附层厚度, 单位 m。

图 8 孔隙模型示意图

Fig. 8 Schematic diagram of pore model

界面张力由 Parachor 模型^[19]计算, 对于多组分混合物则由 Macleod-sudden 方程^[37-38]可得:

$$\sigma = \left(\rho_L \sum_{i=1} x_i p_i - \rho_v \sum_{i=1} y_i p_i \right)^4 \quad (12)$$

式中: ρ_L 为液相摩尔密度, 单位 mol/m^3 ; p_i 为组分 i 的等张比容, 单位 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol/g}^{3/4}$; ρ_v 为气相摩尔密度, 单位 mol/m^3 ; y_i 为气相摩尔分数。

3.2 壁面选择性吸附影响

在纳米孔隙中, 分子与壁面强烈的相互作用力会使流体分子在壁面附近形成高密度的吸附层(图 8), 进而减小了孔隙的有效孔径。为定量表征这一效应, 本研究采用经验方法估算吸附层厚度。该方法源于热力学原理推导, 其预测的吸附层厚度与吸附实验得到的结果高度一致^[22,39], 因此可用于有效刻画壁面吸附对孔隙尺度的修正。

$$\delta = o(r_p)^s + q \quad (13)$$

$$o = -8.789M^{-1.316} + 0.5018 \quad (14)$$

$$s = 1.079 \times 10^{-4} M^{1.322} - 0.6188 \quad (15)$$

$$q = -0.7506M^{-0.2881} + 0.38 \quad (16)$$

式中: o 、 s 和 q 为拟合参数; M 为分子质量, 单位 g/mol。

通过考虑 δ , 孔隙 r_e 的计算公式为:

$$r_e = r_p - \delta \quad (17)$$

同时, 壁面吸附还会改变孔内局部流体的密度, 通过修正传统 PR-EOS 的摩尔体积来刻画壁面选择性吸附对纳米孔内流体相行为的影响。传统 PR-EOS 中的 V 为:

$$V = \frac{V_p}{n_l / N_A} \quad (18)$$

式中: V_p 为孔隙的体积, 单位 m^3 ; n_l 为孔内流体分子总数; N_A 为阿伏伽德罗常数。

修正后的有效摩尔体积为:

$$V_m = \frac{V_p}{(n_l - n_a) / N_A} = \frac{V}{1 - n_a / n_l} \quad (19)$$

式中: V_m 为有效摩尔体积, 单位 m^3/mol ; n_a 为吸附区流体分子总数。

定义吸附比为:

$$\chi = n_a / n_l \quad (20)$$

式中: χ 为吸附区分子数量与流体分子总数比值, 反映了纳米孔内游离和吸附流体分子的相对分布。

因此, 综合考虑壁面选择性吸附后的修正状态方程为:

$$p = \frac{RT}{V/(1-\chi)-b} - \frac{a\alpha(T)}{V/(1-\chi)[V/(1-\chi)+b]+b[V/(1-\chi)-b]} \quad (21)$$

通过压力对体积的一阶导数和二阶导数在临界点处为 0 可以得到 a 和 b 的表达式:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (22)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (23)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{p_c} (1 - \chi) \quad (24)$$

因此可以得出修正的临界温度和临界压力表达式为:

$$T_{cm} = 0.17015 \frac{a}{bR} (1 - \chi) \quad (25)$$

$$p_{cm} = 0.01323 \frac{a}{b^2} (1 - \chi)^2 \quad (26)$$

式中: T_{cm} 为修正的临界温度, 单位 K; p_{cm} 为修正的临界压力, 单位 MPa。

3.3 临界性质偏移影响

已有研究表明, 壁面选择性吸附还会引起纳米孔内流体临界性质发生偏移^[40]。研究参考前人工作^[37], 建立了流体无量纲临界温度变化量与无量纲孔径之间的关联模型:

$$\Delta T_c = 0.8594 \left(\frac{r_e}{\sigma_{LJ}} \right)^{-1} \quad (27)$$

式中: ΔT_c 为无量纲临界温度变化量; σ_{LJ} 为 Lennard-Jones 尺寸参数, 单位 m。

传统 PR-EOS 中的 T_c 和 p_c 为:

$$T_c = 0.17015 \frac{a}{bR} \quad (28)$$

$$p_c = 0.01324 \frac{a}{b^2} \quad (29)$$

将式(25)与式(28)结合,式(26)与式(29)结合,可以得出无量纲临界温度变化量和无量纲临界压力变化量为:

$$\Delta T_c = \frac{T_c - T_{cm}}{T_c} = \chi$$

(30)

$$\Delta p_c = \frac{p_c - p_{cm}}{p_c} = 1 - (1 - \chi)^2$$

(31)

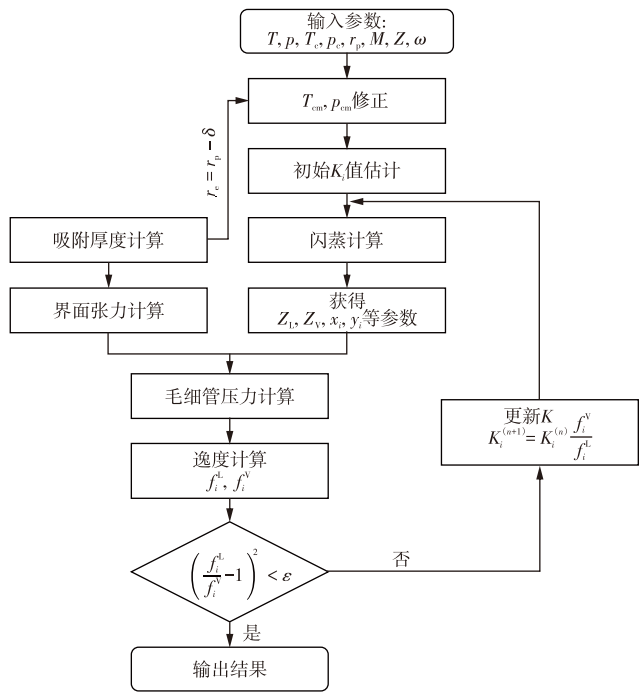
式中: Δp_c 为无量纲临界压力变化量。

将式(27)与式(30)联立,并应用于式(31)可以得到:

$$\Delta p_c = 1.7188 \left(\frac{r_e}{\sigma_{LJ}} \right)^{-1} - 0.7386 \left(\frac{r_e}{\sigma_{LJ}} \right)^{-2}$$

(32)

综上,研究在同一PR-EOS框架下建立了壁面选择性吸附导致的有效孔径减小、流体局部密度改变以及临界性质偏移之间的相关性,并在此基础上综合考虑毛细管压力因素,对三类限域因素进行了统一耦合,从而构建了适用于受限空间的修正状态方程模型。该模型能够从整体上描述纳米限域条件下各效应对相平衡的综合影响,其计算流程如图9所示。



注: Z 为组分摩尔分数; K 为平衡常数; K_i 为组分 i 的平衡常数; Z_V 和 Z_L 为气液相压缩因子; f_i^V 和 f_i^L 为气液相逸度, 单位 MPa; ϵ 为收敛精度, 通常取值 10^{-12} 。

图9 综合考虑毛细管压力、壁面选择性吸附和临界性质偏移的修正状态方程计算流程

Fig. 9 Calculation flowchart of modified equation-of-state model considering capillary pressure, surface selective adsorption effects, and critical property shifts

3.4 修正模型的验证及分析

为了验证建立的修正状态方程在受限条件下的适用性,将实验测得的露点值与理论模型预测值进行了对比。

如图10所示,修正模型在不同孔隙尺度下均展现出较高的预测精度。在10 μm 尺度下,修正模型预测值与传统PR-EOS理论保持一致;在100 nm尺度下,模型准确捕获了受限空间露点的下移特征,整体相对误差控制在5.30%以内(表1—表2)。

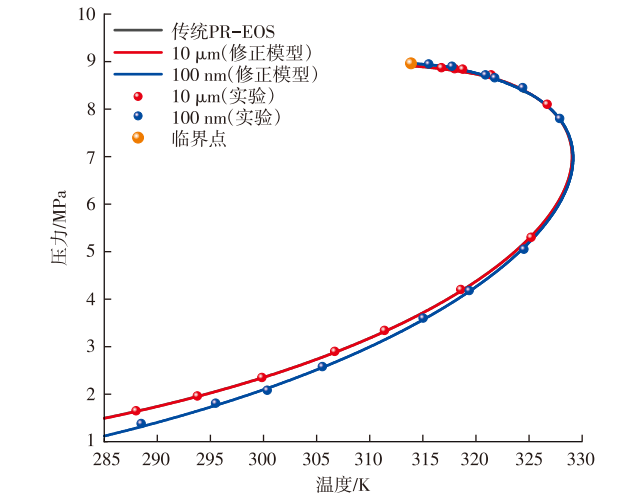


图10 实验结果与修正模型预测结果对比
Fig. 10 Comparison of experimental results with modified model prediction results

表1 10 μm 孔隙中 $\text{CH}_4\text{--C}_3\text{H}_8$ 混合物露点数据与理论预测结果

Table 1 Dew-point data of $\text{CH}_4\text{--C}_3\text{H}_8$ mixture in 10 μm pores and theoretical prediction results

温度/K	实验数据/MPa	理论预测结果/MPa	相对误差/%
288.01	1.65	1.64	0.61
293.77	1.98	1.95	1.54
299.85	2.28	2.34	2.56
306.70	2.90	2.88	0.69
311.39	3.38	3.32	1.81
316.75	8.87	8.85	0.23
318.00	8.85	8.81	0.45
318.57	4.20	4.17	0.72
318.75	8.84	8.79	0.57
321.45	8.72	8.66	0.69
325.21	5.30	5.33	0.56
326.71	8.10	8.07	0.37

为进一步分析模型预测偏差的来源,研究基于露点曲线的上下露点区域对误差进行分区讨论。结果表明,误差并非随机分布,而是随温度呈现系统性变化规律。在下露点区域,随着温度升高,露点压力误差逐渐减小:低温条件下,气液密度差大、界面张力高,且壁面吸附层更稳定、厚度更大,导致限域效应最为显著,模型中吸附效应与毛细管压力修正对相平衡的影响增强,因此偏差相对较大;随着温度升高,界面张力降低、分子热运动增强,使吸附层稳定性下降并发生部分解吸,孔内有效孔径

表2 100 nm孔隙中CH₄-C₃H₈混合物露点数据与理论预测结果

Table 2 Dew-point data of CH₄-C₃H₈ mixture in 100 nm pores and theoretical prediction results

温度/K	实验数据/MPa	理论预测结果/ MPa	相对误差/%
288.48	1.39	1.32	5.30
295.49	1.82	1.76	3.41
300.35	2.08	2.13	2.35
305.54	2.58	2.56	0.78
315.03	3.60	3.56	1.12
315.56	8.95	8.93	0.22
317.74	8.90	8.87	0.34
319.38	4.18	4.16	0.48
320.91	8.72	8.70	0.23
321.77	8.66	8.64	0.23
324.41	8.45	8.42	0.36
324.52	5.05	5.07	0.39
327.89	7.80	7.79	0.13

增大,限域效应随之明显减弱,此时孔内流体行为逐渐趋近体相状态,基于体相建立的PR-EOS在高温区适应性更强,偏差显著降低。在上露点区域,当温度沿露点曲线由最高温向较低温变化时,吸附效应增强,因此偏差相对较高温段略有升高,但整体仍维持在较低水平。

4 结论

基于微纳流控技术开展了10 μm和100 nm孔隙尺度下露点实验,探究了受限空间内流体的露点偏离特征与冷凝机理,并结合修正的PR-EOS模型进行了对比验证,主要结论如下:

- 1) 10 μm和100 nm孔隙内的冷凝机制均表现为液膜或液桥的生成、扩展并最终演化为液柱,但液相分布特征受孔径影响显著。10 μm孔隙受几何结构主导,液体优先在拐角处析出;100 nm孔隙则表现为入口优先冷凝,且孔隙内液相分布更均匀、析出量更多。
- 2) 实验结果表明孔径减小会导致露点压力较体相显著下移。将实验测量值与传统PR-EOS预测值对比发现,传统PR-EOS模型在描述纳米尺度受限相行为时存在局限,需构建考虑限域效应的修正理论模型。
- 3) 综合考虑了毛细管压力、壁面选择性吸附和临界性质偏移,建立了适用于受限空间的相平衡计算模型。该模型在微米至纳米跨尺度范围内均具有良好的适用性,预测值与实验值较为吻合,最大相对误差仅为5.30%,实现了对受限流体相行为的精准表征。
- 4) 限域效应对受限流体相态特征的影响与温压条件密切相关。研究发现,限域效应在低温低压条件

下作用更为显著,而温度升高则可有效缓解受限效应影响。

参考文献

[1] 潘妍妍,杨满平,路艳军,等.构造变形页岩纳米孔隙结构及其分形特征:以渝东北地区大巴山前陆冲断带龙马溪组为例[J].油气地质与采收率,2025,32(6): 28-41.
PAN Yanyan, YANG Manping, LU Yanjun, et al. Nano-pore structure and fractal characteristics of tectonically deformed shale: A case study of Longmaxi Formation in Dabashan foreland thrust belt, northeastern Chongqing[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2025, 32(6): 28-41.

[2] 付茜,段宏亮,刘世丽,等.高邮凹陷花庄地区阜二段页岩储层孔喉结构特征研究[J].复杂油气藏,2024,17(2): 131-138.
FU Qian, DUAN Hongliang, LIU Shili, et al. Study on pore throat structure characteristics of shale reservoirs in the second member of Funing Formation in the Huazhuang area of Gaoyou Sag[J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2024, 17(2): 131-138.

[3] LI M H, SUN M D, MOHAMMADIAN E, et al. Confinement effect in nanopores of shale and coal reservoirs: A review on experimental characterization methods[J]. Gas Science and Engineering, 2024, 123: 205249.

[4] GORAL J, PANJA P, DEO M, et al. Confinement effect on porosity and permeability of shales[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 49.

[5] 钟俊杰,王曾定,孙志刚,等.基于纳米流控技术的页岩储层微观流体特征研究进展[J].石油学报,2023,44(1): 207-222.
ZHONG Junjie, WANG Zengding, SUN Zhigang, et al. Research advances in microscale fluid characteristics of shale reservoirs based on nanofluidic technology[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(1): 207-222.

[6] LIU X Y, ZHANG D X. 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, 68: 102901.

[7] SONG Y L, SONG Z J, CHEN Z X, et al. Fluid phase behavior in multi-scale shale reservoirs with nano-confinement effect[J]. Energy, 2024, 289: 130027.

[8] LUO S, LUTKENHAUS J L, NASRABADI H. Effect of nanoscale pore-size distribution on fluid phase behavior of gas-improved oil recovery in shale reservoirs[J]. SPE Journal, 2020, 25(3): 1406-1415.

[9] 宋兆杰,邓森,宋宜磊,等.大庆油田古龙页岩油-CO₂高压相态及传质规律[J].石油学报,2024,45(2): 390-402.
SONG Zhaojie, DENG Sen, SONG Yilei, et al. High-pressure phase behavior and mass transfer law of Gulong shale oil and CO₂ in Daqing oilfield[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(2): 390-402.

[10] 汪周华,范琨鹏,赵建飞,等.非常规储层微纳米孔隙介质中流体相态研究进展[J].世界石油工业,2024,31(3): 68-77.
WANG Zhouhua, FAN Kunpeng, ZHAO Jianfei, et al. Research progress of fluid phase behavior in micro-nano porous media of unconventional reservoirs[J]. World Petroleum Industry, 2024, 31(3): 68-77.

[11] 邹润,王璐,袁逸凡,等.不同页岩纳米孔隙中原油赋存特征及CO₂置换效率[J].复杂油气藏,2025,18(3): 264-273.
ZOU Run, WANG Lu, YUAN Yifan, et al. Oil occurrence characteristics and CO₂ replacement efficiency in different shale nanopores[J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2025, 18(3): 264-273.

[12] ADIDHARMA H, TAN S P. Experiments of vapor - liquid phase transition of fluids confined in nanopores: implications on modeling

- [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(42): 15488–15513.
- [13] GONG F M, ZHONG C R, HOU D L, et al. A review of the study of fluid phase behavior at the confined scale of shale reservoirs: A theoretical and experimental perspective[J]. *Langmuir*, 2025, 41(14): 9141–9161.
- [14] 王昱翰, 雷征东, 刘一杉, 等. 纳米孔隙中CO₂-页岩油的相行为特征[J]. *石油勘探与开发*, 2025, 52(1): 161–173.
WANG Yuhan, LEI Zhengdong, LIU Yishan, et al. Phase behavior of CO₂-shale oil in nanopores[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2025, 52(1): 161–173.
- [15] 石立华, 魏登峰, 常毓文, 等. 基于微流控模型的致密油藏微观渗吸机制试验[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2024, 48(2): 99–108.
SHI Lihua, WEI Dengfeng, CHANG Yuwen, et al. Experiment on micro imbibition mechanisms of tight reservoirs based on a microfluidic model[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2024, 48(2): 99–108.
- [16] 任文希, 叶凯, 王光付, 等. 限域条件下陆相页岩储层中湿气的多尺度相行为研究[J]. *油气地质与采收率*, 2025, 32(6): 146–153.
REN Wenxi, YE Kai, WANG Guangfu, et al. Research on multi-scale phase behavior of wet gas in continental shale reservoirs under confinement conditions[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2025, 32(6): 146–153.
- [17] 陈学忠, 赵慧言, 陈满, 等. 海陆过渡相页岩储层合层开采数值模拟研究[J]. *油气藏评价与开发*, 2024, 14(3): 382–390.
CHEN Xuezhong, ZHAO Huiyan, CHEN Man, et al. Numerical simulation of multi-layer co-production in marine-continental transitional shale reservoirs[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2024, 14(3): 382–390.
- [18] 李辉, 张涛, 侯雨庭, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段陆相页岩层系致密储层充注物性下限及其控制因素[J]. *现代地质*, 2024, 38(6): 1498–1510.
LI Hui, ZHANG Tao, HOU Yuting, et al. Lower Limit of Physical Properties of Filling Materials in Tight Reservoirs of the Chang 7 Member, Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, and Their Controlling Factors[J]. *Geoscience*, 2024, 38(6): 1498–1510.
- [19] TRAVALLONI L, CASTIER M, TAVARES F W, et al. Thermodynamic modeling of confined fluids using an extension of the generalized van der Waals theory[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(10): 3088–3099.
- [20] YANG G, LI X L. Modified Peng–Robinson equation of state for CO₂/hydrocarbon systems within nanopores[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 84: 103700.
- [21] DONG X H, LIU H Q, HOU J R, et al. Phase equilibria of confined fluids in nanopores of tight and shale rocks considering the effect of capillary pressure and adsorption film[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(3): 798–811.
- [22] WANG P, HUANG S J, ZHAO F L, et al. Modeling phase behavior of nano-confined fluids in shale reservoirs with a modified Soave–Redlich–Kwong equation of state[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133661.
- [23] 鲍博, 史嘉威, 冯嘉, 等. 基于微流控技术的表面活性剂强化驱油研究进展[J]. *石油学报*, 2022, 43(3): 432–442.
BAO Bo, SHI Jiawei, FENG Jia, et al. Research progress of surfactant enhanced oil recovery based on microfluidics technology [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(3): 432–442.
- [24] ABGRALL P, NGUYEN N T. Nanofluidic devices and their applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(7): 2326–2341.
- [25] CHOLAKOVA D, DENKOV N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 269: 7–42.
- [26] ZHANG K Q, JIA N, LI S Y, 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.
- [27] YANG Q, JIN B K, BANERJEE D, et al. Direct visualization and molecular simulation of dewpoint pressure of a confined fluid in sub-10 nm slit pores[J]. *Fuel*, 2019, 235: 1216–1223.
- [28] ZHONG J J, ZHAO Y N, LU C, et al. Nanoscale phase measurement for the shale challenge: Multicomponent fluids in multiscale volumes [J]. *Langmuir*, 2018, 34(34): 9927–9935.
- [29] MASON G, MORROW N R. Capillary behavior of a perfectly wetting liquid in irregular triangular tubes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 141(1): 262–274.
- [30] WINTER D, VIRNAU P, BINDER K. Monte Carlo test of the classical theory for heterogeneous nucleation barriers[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(22): 225703.
- [31] ZHONG J, RIORDON J, ZANDAVI S H, et al. Capillary condensation in 8 nm deep channels[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(3): 497–503.
- [32] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59–64.
- [33] 陈影影, 杨付林, 陈雄. 基于修正气液相平衡模型的微-纳米孔中油气相行为预测[J]. *石油化工高等学校学报*, 2025, 38(4): 43–50.
CHEN Yingying, YANG Fulin, CHEN Xiong. Phase behavior modeling of hydrocarbon mixtures in micro-nano pores using a modified vapor-liquid equilibrium model[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2025, 38(4): 43–50.
- [34] 魏兵, 钟梦颖, 赵金洲, 等. 微-纳米受限空间原油-天然气最小混相压力预测方法[J]. *石油学报*, 2022, 43(11): 1604–1613.
WEI Bing, ZHONG Mengying, ZHAO Jinzhou, et al. Prediction method for the minimum miscibility pressure of crude oil and natural gas in micro-nano confined space[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(11): 1604–1613.
- [35] FIRINCIOGLU T, OZGEN C, OZKAN E. An excess-bubble-point-suppression correlation for black oil simulation of nano-porous unconventional oil reservoirs[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2013: SPE 166459-MS.
- [36] PANG J Y, ZUO J L, ZHANG D, et al. Effect of porous media on saturation pressures of shale gas and shale oil[C]//International Petroleum Technology Conference. IPTC, 2013: IPTC-16419-MS.
- [37] WANG Z D, LIU T Y, LIU S C, et al. Adsorption effects on CO₂-oil minimum miscibility pressure in tight reservoirs[J]. *Energy*, 2024, 288: 129815.
- [38] WANG Y H, LEI Z D, SUN L H, et al. Study on the minimum miscibility pressure and phase behavior of CO₂-shale oil in nanopores[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154493.
- [39] ZHANG K Q, JIA N, LIU L R. Generalized critical shifts of confined fluids in nanopores with adsorptions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 809–814.
- [40] SONG Z J, SONG Y L, GUO J, et al. Adsorption induced critical shifts of confined fluids in shale nanopores[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123837.