

中图分类号: TE319

单位代码: 10425

学 号: Z13090625



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

超临界 CO₂ 选择性驱油机理的分子动力学模拟研究

The study of selective behavior of scCO₂ flooding in oil recovery
by molecular dynamics simulations

学科专业: 材料工程

研究方向: 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名: 房体明

指导教师: 张 军 教授

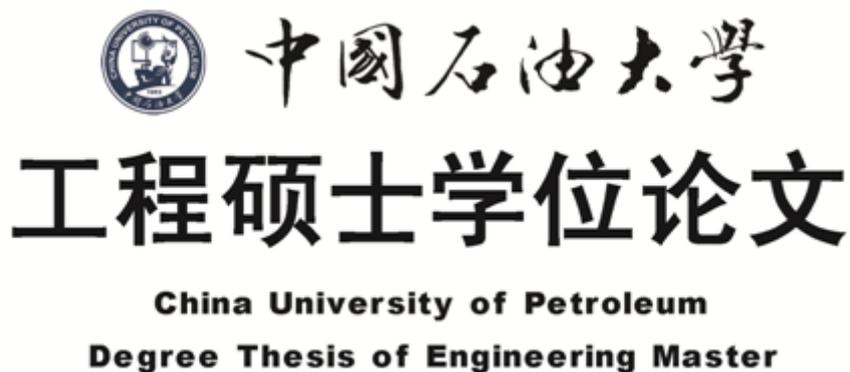
现场导师: 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一六年五月

中图分类号: TE319

单位代码: 10425

学 号: Z13090625



超临界 CO₂ 选择性驱油机理的分子动力学模拟研究

**The study of selective behavior of scCO₂ flooding in oil recovery
by molecular dynamics simulations**

学科专业: 材料工程

研究方向: 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名: 房体明

指导教师: 张 军 教授

现场导师: 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一六年五月

**The study of selective behavior of scCO₂ flooding in oil
recovery by molecular dynamics simulations**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Fang Timing

College of Science

China University of Petroleum (East China)

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。

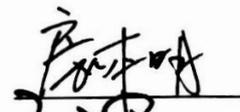
若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：  日期：2016年4月18日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：  日期：2016年4月18日
指导教师签名：  日期：2016年4月18日

学位论文出版授权书

本人完全同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库出版章程》(以下简称“章程”),愿意将本人的学位论文提交“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”在《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》中全文发表。《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》可以以电子、网络及其他数字媒体形式公开出版,并同意编入《中国知识资源总库》,在《中国博硕士学位论文评价数据库》中使用和在互联网上传播,同意按“章程”规定享受相关权益。

作者签名:

房体明

2016 年 5 月 31 日

论文题目: 超临界 CO₂ 选择性驱油机理的分子动力学模拟研究

论文级别: 博士 硕士 所属院系: 理学院

毕业院校: 中国石油大学(华东) 毕业年份: 2016 年 6 月

作者学号: Z13090625 作者姓名: 房体明

作者联系电话: 15963256701 作者 E-mail: fangtming@gmail.com

作者联系地址(邮编): 山东省青岛市经济技术开发区长江西路 66 号

导师姓名: 张军 导师联系电话: 15253299619

导师 E-mail: dynamic_zh@163.com

备 注: _____

注: 此授权书复制有效,填写后请统一交至学院研究生教学秘书处。

摘 要

超临界二氧化碳(scCO₂)驱油作为石油化工领域中的新兴技术,具有较强的潜在技术优势,正日益受到国内外研究学者的重视,对此人们做出了大量探索性工作,为缓解石油资源短缺危机带来新的曙光。然而,在 CO₂ 驱替原油过程中 CO₂ 与油藏各组份间的作用机理复杂,限制了驱油理论及应用研究工作的不断深入。本文以 CO₂ 为主要研究对象,采用分子动力学模拟方法,构建 CO₂/原油组分/二氧化硅表面等多种模型,针对驱替过程中出现的 CO₂ 对原油的溶解及剥离现象,研究 CO₂ 对不同原油组分溶解剥离的差异规律,对 CO₂ 选择性剥离原油的机理与规律展开深入研究。

首先,对不同温度下 CO₂ 剥离烷烃模拟结果的分析表明,CO₂ 剥离原油存在最佳温度范围,并着重分析了 303 K、343 K 及 383 K 温度下的体系。303 K 时 CO₂ 对膜的剥离方式以整体剥离为主,343 K 时以逐层溶解为主,当温度升高至 383 K 时,有大量烷烃吸附残留在岩石表面。特别在 343 K 时原油剥离效率最高,并以最短的时间达到体系平衡。CO₂ 对原油流动性的影响是不可忽视的,通过对弯曲度及扩散系数的分析,表明处于 343 K 下的体系具有更高的降粘效果。

基于以上分析,我们利用 CO₂ 对混相油膜的剥离行为进行了 MD 模拟,探究了 CO₂ 的选择性溶解剥离行为对油藏润湿性影响的现象机制。CO₂ 渗透扩散性强是原油溶胀的直接原因,油膜中 CO₂ 分子孔道的形成在 CO₂ 扩散过程中起到了关键作用。CO₂ 与原油各组份间的相互作用差异是 CO₂ 分子选择性差异的主要原因。由于 CO₂ 的扩散溶解,使得油膜平衡结构破坏,CO₂ 的选择性使得非极性组分溶解,同时使得极性组分暴露并吸附于表面,导致油藏表面性质由疏水性向亲水性的转变。

对于含多组分的油膜体系而言,如含沥青质、树脂及烷烃组分,含多组分的油膜体系在不同温度下呈现出不同的吸附形态。当 CO₂ 注入后,CO₂ 迅速进入油膜并均匀分布到含烷烃区域中,紧密排布在树脂外侧形成分子壳层。组分间的相互作用能的变化以及竞争吸附行为,是导致 CO₂ 破坏油膜原有结构的主要驱动因素。沥青质沉积主要分为两个部分,一是位于油膜体相处,沥青质二聚体在体相中聚并,而是在岩石表面附近,以向表面吸附为主要形式,该方式更为迅速。最终沉积是以位于表面或表面附近的沉积沥青质颗粒为诱发点,使体相中沥青质组分诱导沉淀。

关键词: 超临界二氧化碳, 选择性驱替, 分子动力学模拟, 提高原油采收率

The study of selective behavior of scCO₂ flooding in oil recovery by molecular dynamics simulations

Fang Timing (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂) flooding is a new technology widely used in petrochemical field. ScCO₂ has potential advantages which is attracting the extensive attention from experts and researchers worldwide. The application of CO₂ bring a glimmer of hope for environmental pollution and crisis of petroleum resource. However, the interaction between CO₂ and oil reservoirs during the process of CO₂-enhancing oil recovery (CO₂-EOR) is complex, and this confusion limits the deepening of theories and application. This thesis adopted molecular dynamics simulations to study the dissolving and detachment mechanism with CO₂/oil/silica surface models. In this work, we examined the high selectivity of CO₂ toward the apolar components of crude oil for the well understanding of mechanism.

In this work, the mechanism of oil detachment by CO₂ at different temperatures (303 K, 323 K, 343 K, 363 K and 383 K) was investigated. The results showed that there existed an optimum range of temperature for CO₂ to detach the oil film from the silica surface and improve oil mobility. Mobility of oil molecules could be improved effectively by CO₂ molecules when the temperature was around 343 K.

High selectivity toward the apolar components is one of main features of CO₂. We gave insights into the mechanisms of CO₂ selective extraction inducing the wettability alteration of an oil reservoir. The results indicate that CO₂ could disrupt the structure of crude oil. As a result, the polar components of crude oil remained on the oil reservoir rock surface. Next, the wettability of the rock surface was further investigated, and the results indicate that the wettability of the rock surface altered from hydrophobic to hydrophilic after CO₂ flooding.

We carried out MD investigations on the selective behavior of CO₂ for the multicomponent which contained asphaltene, resin and alkane. We obtained series of oil adsorbed structures that is expected to facilitate the preparation of interaction with CO₂ flooding. Furthermore, the asphaltene precipitation process and mechanism in CO₂ flooding

were studied from the micro-perspective. The research could provide clues for further studies on the application of CO₂ flooding.

Key words: Supercritical carbon dioxide, Selectivity, Molecular dynamics simulations, Enhancing oil recovery

目 录

第一章 引言	1
1.1 超临界 CO ₂ 概述	1
1.1.1 超临界流体的概念及特性	1
1.1.2 超临界 CO ₂ 的性质	1
1.2 CO ₂ 驱油研究现状	2
1.2.1 国内外注 CO ₂ 采油现状分析	2
1.2.2 超临界 CO ₂ 提高原油采收率的基本机理	5
1.2.3 CO ₂ 选择性特性研究现状	7
1.2.4 CO ₂ 驱技术的挑战及前景	8
第二章 分子模拟方法在超临界流体研究中的应用	9
2.1 分子模拟技术简介	9
2.2 超临界 CO ₂ 模拟研究现状	11
2.3 本论文选题意义及目的	15
第三章 超临界 CO ₂ 剥离原油机理的模拟研究	16
3.1 引言	16
3.2 模型构建与计算方法	16
3.3 温度对 CO ₂ 驱替原油的影响规律	17
3.4 CO ₂ 剥离原油微观机制	18
3.4.1 温度对油膜分布形态的影响	19
3.4.2 CO ₂ 剥离原油行为	21
3.4.3 温度对 CO ₂ 提高烷烃流动性的影响	24
3.5 本章小结	25
第四章 超临界 CO ₂ 选择性驱油诱导油藏润湿性反转	27
4.1 引言	27
4.2 模型构建与计算方法	28
4.3 选择性剥离行为微观机制	28
4.3.1 超临界 CO ₂ 选择性剥离原油行为规律	28
4.3.2 CO ₂ 油膜内部扩散行为	30

4.3.3 组分相分离现象.....	31
4.3.4 润湿性反转.....	34
4.4 本章小结.....	35
第五章 超临界 CO₂ 选择性致沥青质沉积机制.....	37
5.1 引言.....	37
5.2 模型构建与计算方法.....	38
5.3 CO ₂ 选择性致沥青质沉积机理.....	38
5.3.1 沥青质自聚集形貌.....	38
5.3.2 CO ₂ -胶束结构破坏机理.....	40
5.4 本章小结.....	43
结 论.....	44
参考文献.....	46
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	55
致 谢.....	56

第一章 引言

1.1 超临界 CO₂ 概述

1.1.1 超临界流体的概念及特性

由于物质随温度及压力的变化，呈现出气体、液体及固体等状态。而当温度超过某一值时，物质由气体向液体的转变将不会随着压力的增大而出现，此时体系所对应的温度即称为临界温度（ T_c ），在该温度下，气相物质可被液化的压力临界值被称之为临界压力（ P_c ）。超临界流体（Supercritical Fluid, SCF）的温度与压力均高于该物质的临界温度与压力值。

处于临界状态的物质，密度、黏度等流体的物理性质对温度和压力的变化极其敏感，均会发生急剧变化。利用这种敏感性，在工业生产中已成功实现对物质在超临界流体中溶解行为的可控操作。由此可见，超临界流体具有以下特性：其一，溶解性强，超临界流体不属于液体，但具有接近液体的密度，其密度为气体的数百倍，同时界面张力为零，超临界流体具有液体溶剂相似的溶解及传质性能；其二，扩散性强，超临界流体粘度低且接近于气体，扩散性介于气体与液体之间，具有极强的扩散运移性能，其传质速率远大于液体溶剂，极易扩散进入到大于其分子直径的任意空隙中；其三，易于控制，利用溶质在超临界流体中的溶解度对温度压力变化的敏感性，易于在生产等操作中实现人为控制，如萃取与反萃取等工艺^[1-3]。

1.1.2 超临界 CO₂ 的性质

在不同环境条件下，CO₂ 通常以液态、气态及固态的形式存在。常温常压下，CO₂ 为无色无味无毒气体，且不易燃烧、呈弱酸性，化学性质不活泼但可与强碱反应生成碳酸盐。处于不同的温度压力下，CO₂ 会呈现出不同的相态，对应着不同的用途。如固态 CO₂ 用于干冰灭火器，以及碳酸饮料中的气泡等。而对于处于超临界状态的 CO₂，用途则更加广泛。超临界 CO₂（scCO₂），具有极强的扩散、溶解传质能力，具有较强的可操作性。临界温度为 304.12 K，临界压力为 7.38 MPa。常用的物质主要为 CO₂、丙烷、甲苯等低分子量烃类或芳香族化合物。目前，90% 以上的生产工艺当中所采用的溶剂是 CO₂，这主要取决于 CO₂ 的特殊性能^[4, 5]。

（1）密度及粘度

接近临界点时 CO₂ 具有较大的密度，且易随温度压力值变化而变化，CO₂ 密度呈现

出随温度的升高而减小，随着压力的增大而增大的非线性关系。由于溶剂强度与超临界流体的密度在一定程度上成正比，因而温度一定时，密度或压力的增加，使得溶剂强度增加，进而导致溶质的溶解度增加。通常情况下，scCO₂ 的密度接近于所驱替原油的密度。特别是对于轻质原油，scCO₂ 对其具有极强的溶解能力，在一定条件下两者极易达到混相。同理，对于其他分子量较小或非极性物质，在 scCO₂ 溶剂中均有较为理想的溶解能力。利用该性质，CO₂ 常被用于药物萃取、材料印染、精密元件清洗、原油降粘驱替等工业生产当中。扩散性强粘度低是超临界流体传质能力强的重要因素，也是衡量的标准。压力较高时，随温度的升高 CO₂ 粘度降低，因而在原油开采过程中，高压环境下，温度对 CO₂ 粘度的影响较大，该性质也是 CO₂ 有效降低原油粘度的主要原因^[6]。

(2) 可操作性

CO₂ 的临界温度为 304.12K，近似于室温，适用于对热敏性溶质的提取分离。CO₂ 的临界压力为 7.38MPa，能量消耗需求较小，同时降低了对生产设备的要求，处于目前工业水平可操作的范围内。常温常压下，CO₂ 作为无毒无味、价格低廉的环境友好型气体，气源充足且通过对 CO₂ 的加强利用可在一定程度上缓解温室效应等环境问题^[7]。

(3) 选择性

CO₂ 作为常用的超临界萃取溶剂，对极性较小及非极性物质有较强的溶解性，如烃类、小分子量活性物质等，该性质是 CO₂ 应用于萃取工艺当中的主要原因。但作为非极性分子，CO₂ 对于极性较大或分子量较大的物质有着明显不足的溶解能力。另外，对于一些待溶解的物质，由于自身聚集吸附能力较强，也会导致萃取溶解效率降低。针对该问题，通常利用夹带剂或改性剂来改善其抽提溶解效果、提高单位时间内的溶解速率、扩展 CO₂ 可溶解范围，但该方式存在易向萃取物中引入其他杂质的弊端。CO₂ 选择性的特点在各个领域的应用当中都存在一定的利弊^[8-10]。

1.2 CO₂ 驱油研究现状

1.2.1 国内外注 CO₂ 采油现状分析

近年来，石油消耗日益增加，原油开发力度及难度越来越大，促使开采技术不断进步更新，但依然难以满足人们生产生活的消耗。目前，各国都大力推进资源的勘探开发工作，以提高本国的石油能源储备。不断深化国际能源合作，不断推进节能技术的研发工作，是确保国家能源稳定和经济发展不断向前的根基。目前，常规水驱油已不能确保可观的采收效率。CO₂ 驱已成为提高原油采收率最显著、最有效的方式之一。CO₂ 驱油

提高原油采收效率，不仅对油田稳产增产意义重大，由于驱油的过程中可实现 CO₂ 的地质埋存，因而对节能减排、缓解温室效应等环境问题做出新的贡献。

CO₂ 驱技术的研究工作从 1920 年开始有所记载，1952 年 Whorton^[11] 获得了首个 CO₂ 驱专利，至此 CO₂ 开始逐步成为石油开发技术的研究重点，并将 CO₂ 驱油技术研究作为为了提高采收率（Enhanced Oil Recovery, EOR）的节能新技术的坚实基础。国外的 CO₂ 理论研究及油田矿场实验工作于上世纪中叶全面启动^[12]，主要遍及于北美及苏联等国家。人们通过对比 CO₂ 驱在油田中的应用特点可发现，CO₂ 驱可广泛的应用在白云层、硅藻石灰型、砂岩混合型等类型油藏的开采中。目前，研究人员已掌握渗透率、油藏深度、原油粘度等参数的最佳设定范围，为进一步提高其应用效率提供保障。但考虑到技术水平与经济费用等问题，CO₂ 驱方法在一些地区依然存在一定的限制。近年来，研究人员基于可实施操作的范围内，对 CO₂ 混相驱与非混相驱的研究做了大量工作，对混相/非混相驱的筛选标准可主要分为以下内容^[13]：

表 1-1 CO₂-EOR 地层筛选标准
Table1-1 Filter criteria of CO₂-EOR

筛选条件	二氧化碳混相驱	二氧化碳非混相驱
地层岩性	砂岩或碳酸盐岩	无需求
原油粘度（地层条件）/mPa·S	1.5-10	<600
重度/° API	22-36	>12
含油饱和度/%	22-55	30-70
原油组分	C3-C12 含量高	无需求
深度/m	>800	>600

三次采油是 CO₂ 驱应用较广的阶段，即注水采油后期阶段，少数应用在二次采油，该方法在美国应用较多，2009 年前已有 64 个相关的项目正在开展。近年来随着大量 CO₂ 资源在我国发现，CO₂ 驱也逐步在我国的油田工程中得以发展。

（1）CO₂ 混相驱及非混相驱

自 1984 年以来，人们就开始利用 CO₂ 驱油技术提高原油产量，并发现 CO₂ 混相驱比非混相驱效果更可观。所以如何使 CO₂ 与原油在储层中达到最大混相区，已成为研究人员的主要研究课题。Stalkup 在较早前提出用细管实验测定最小混相压力（Minimum Miscible Pressure, MMP）^[14]。而后 Christiansen 和 Kim^[15]在 1986 年通过利用升泡仪法

以测定最小混相压力，以弥补细管实验用时长、消耗大的不足，但由于只能通过气泡的形状及大小来确定混相条件，难免给测量带来一定主观性且不能给出压力的准确信息。后期人们开始探索动态测量方法，提出界面张力消失法，直接在油藏条件下驱替原油，当气相与油相界面张力减小到零时，即达到最小混相压力，该方法大大的提高了测量的精度。近几年来，人们依然在不断探索更为便捷、准确的测量方法，服务于工程应用中^[16]。

(2) 注气方式对采收率影响的机理分析

气驱油藏过程主要分为两种基本方法：连续注气驱以及水气交替驱^[17]。

在常规的方法中，经气驱或水驱后，油藏中残余油含量一般至少占到 20-50%。同时考虑到费用及消耗问题，气驱操作一直给工程应用带来困扰。另外，由于注入气流动不稳定、易产生重力分异及流窜问题，人们开始采用段塞及水气交替驱的方法提高经济效益。水气交替驱 (WAG) 是通过水驱和气驱两项传统驱替方法结合而成的 EOR 技术，以提高混相驱与非混相驱的波及效率。加拿大首次利用该技术于 1957 年应用在北帕宾纳油田，并于 1962 年大规模实施开采。目前水气交替驱技术多应用在美国与加拿大，并开展了与更多驱油剂复配的方式提高采收效率。由于水气交替驱技术结合了气驱优异的溶解性能以及提高注入水的波及体积的特点，因而该方法已得到世界广泛的认可与应用。

(3) 油藏条件对 CO₂ 驱采收率的影响研究

影响 CO₂ 驱采收率的油藏条件主要包括，油藏温度、压力、非均质性、油藏岩石润湿性、原油组分及含水量等因素。而其中温度对 CO₂ 物化性质的影响、压力对 CO₂/油相最小混相压力的影响、非均质性及原油组分对 CO₂ 窜流、指进及突破的影响、以及岩石润湿性或含水量对 CO₂ 波及系数的影响，成为了 CO₂-EOR 技术当中不可避免的常规问题。CO₂ 驱具有采收率高、价格低廉、绿色环保等特点，但只有充分的与所针对油藏的特定环境相结合，才会将 CO₂-EOR 的优势发挥到最大限度^[18]。

(4) CO₂ 选择性萃取技术在石油工业中的应用

超临界 CO₂ 的选择性溶解性质，已在石油石化工业中得到了广泛应用。而近年来，随着人们对该特性的研究与日俱增，实现了多领域应用的工业化。研究重点多是集中在萃取抽提的模型、条件、萃取物成分分析或工艺优化，实现多领域技术的交叉融合。目前，在石油工业中 CO₂ 萃取多是利用在对油砂、含油污泥等物质的脱沥青油的提取，以得到金属含量低、低残炭值的原油，并通过绿色安全的技术方法达到环保的效果。该工

艺基于“相似相溶”原理，利用 CO_2 对轻质及非极性组分的溶解性，将油相中烃类等有机物抽提出，并通过分离、蒸馏等过程进行提炼^[19]。为了提高萃取效率及扩大待萃取物的范围，可采取添加夹带剂、改性剂等物质的方式。萃取工艺过程便捷、选择性高等特点，在石油工业中的应用比重日益增大。

1.2.2 超临界 CO_2 提高原油采收率的基本机理

在向油藏中注入 CO_2 以提高原油采收率的过程中， CO_2 与油藏各部分的相互作用要比水驱复杂的多，伴随着相变等复杂相行为的发生。在油藏条件下，当地层的压力高于两相间的最小混相压力值时， CO_2 与原油可以达到动态混相状态，此时的 CO_2 驱即可认为是混相驱替；当地层压力低于此值时，或者原油中重质组分含量越高， CO_2 与原油无法达到混相。因此，依据油气在油藏中接触方式的差异，可分为混相驱及非混相驱。其中。混相驱：注入气注入到油藏中，在界面处形成足够大的烷烃/ CO_2 混相带，使得气液两相界面模糊以致消失。图 1-1 为两种驱替方式效果对比图，由图可知，混相驱的效果更具优势。非混相驱：针对低渗、高粘稠等油藏，注入气在一定压力下，溶解到原油中并改变其流动特性降低原油粘度，使得原油膨胀降粘并降低原油与 CO_2 粘度比，缓解指进现象以提高 CO_2 波及系数，有效降低界面张力及油藏中残余油饱和度，便于进一步开采以增强采收率^[20]。

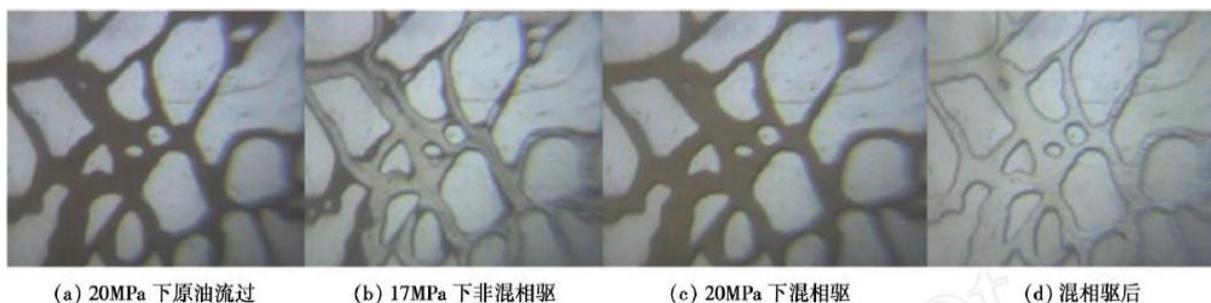


图 1-1 CO_2 混相驱和非混相驱实验动态对比图^[21]

Fig. 1-1 Comparison of CO_2 miscible and immiscible displacement

目前，人们已通过大量的理论及实验证明了 CO_2 是一种效果极佳的驱油剂，其原因主要包括以下方面：

(1) 溶胀降粘作用

由于 CO_2 具有较强的扩散溶解能力，在原油中可充分溶解以使得原油体积膨胀^[22]，

通常认为体积膨胀增加 10%-40%，降粘效果则提升 1.5-2.5 倍左右。在此过程中，温度与压力的影响起着关键作用。温度在适当范围有利于溶胀的发生，通常认为，当温度超过 120℃不利于 CO₂ 的溶解，导致降粘效果变差。而当温度不变时，压力的升高有利于 CO₂ 溶解度的提高，降粘效果越强。当压力超过饱和压力值时，粘度会随着压力的升高而增强。由于原油体积的膨胀使得地层的弹性能量增大，并有助于脱离地层水及岩石壁的吸附，由可吸附残余油向可流动原油转变^[23]。

另外，在 CO₂ 驱过程中，CO₂ 对重质原油降粘幅度要远高于轻质原油，因此 CO₂ 对重质油藏的降粘增强其流动性的过程中，也有较为出色的表现。由于降粘作用有利于改善原油流度比，对油藏渗透率也有一定的提高改善。

(2) 改善油水流动度比

在油藏中，CO₂ 易与地下水或注入水以及原油碳酸化，原油的碳酸化有利于降低其粘度，增加原油流度；同时，水的碳酸化增加水的黏度 20%-30%，并降低其流度，改善油水流动度比。流动度的改善直接关系到两者的界面张力以及相互作用程度，促进原油流动性，对两者流度比的控制即可实现对不同地层 CO₂ 及水波及系数的提高^[24]。

(3) 降低油水界面张力

CO₂ 易溶于原油，并通过萃取气化轻烃，使驱替前缘处发生不断的物质交换，导致界面张力减小。当处于适当的温度及压力即可达到界面张力消失，实现混相状态，并有助于油水界面张力的减小。研究发现，界面张力的减小导致残余油饱和度降低，若将残余油饱和度降低至趋于零，则需进一步降低油水界面张力，以提高原油采收率。CO₂ 在混相驱过程中可大幅提高采收率 90% 以上^[25]。

(4) 选择性萃取行为

轻质组分与非极性组分在 CO₂ 中有较好的溶解性，当达到合适的条件下，CO₂ 即可充分的将原油中的轻烃萃取气化，这也是降低界面张力的重要原因^[21]。CO₂ 萃取行为主要分为以下步骤，首先，作为被萃取的物质留在油相中位置不变，CO₂ 会在油膜外形成滞留层，并渗透到油膜内部以溶胀油膜；其次，CO₂ 分子与待萃取物相互作用，将待萃取物抽提并脱离基体；最后萃取溶质通过溶剂通道向外扩散，并最终进入到 CO₂ 体相中。随着 CO₂ 的流动，原油与 CO₂ 形成多次接触，各组分由轻质到重质的顺序被抽提出。

(5) 提高油藏渗透率

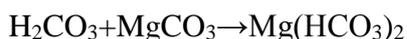
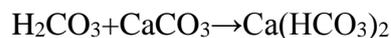
CO₂ 与注入水或地下水的部分相溶形成弱酸性的碳酸溶液，易与油藏岩石反应并溶解部分物质，该过程能够有效改变地层岩石表面形貌，如微纳孔道孔径、岩石层间渗透

率等。同时，CO₂ 的注入及反排过程对局部游离气体有带动作用，使其冲洗油层间的填充物，降低或避免了二次污染造成的堵塞问题^[26]。

CO₂ 在水中溶解后的化学反应：



形成的酸化溶液与储层的反应：



上述反应，改善了油层渗透率及 CO₂ 注入能力。通过生产实验测量发现，注入 CO₂ 后注水可比直接注入 CO₂ 的注入量高约 50%^[27]。

在 CO₂ 驱的过程中，各种提高采收率的基本机理都是同时存在的。而每一种机理所起到作用的比重受到多种因素的影响，如在对稠油油藏的开发中，原油溶胀降粘的作用至关重要；对于油藏压力不足能量衰竭的轻油油藏来说，对原油的膨胀作用更为重要；而对于高含水油藏，降低油水流量比及相对渗透率则起关键作用。只有将具体环境条件与 CO₂ 特性相结合，才能更好的提高资源的利用效率^[28]。

1.2.3 CO₂ 选择性特性研究现状

CO₂ 选择性在工业应用当中多是以萃取工艺的形式出现，利用其高扩散及高溶解能力，充分提取待萃取物以实现超临界 CO₂ 萃取目的^[29]。超临界流体萃取（Supercritical Fluid Extraction, SFE）以流体在超临界状态下，以其优异的渗透和溶解能力抽提待分离混合物的技术。早在 1879 年 J. B. Hannay 研究发现处于高压下的乙醇可对某些无机盐具有较强的溶解性能，此时乙醇已达到超临界状态，即超临界流体对另一种物质具有极强的溶解性^[30]。

近年来，随着 CO₂ 在石油工业领域当中的应用日益增多，研究人员对 CO₂ 萃取过程在采油生产中的应用研究做了大量工作。CO₂ 注入的过程中所涉及的动力学行为诸多，如驱动压力、界面张力、毛细管力等等。对于三次采油中较难开采的致密油藏来说，分子的扩散性能所起的作用变得尤为重要，这也是萃取过程中的主要机理。若在实验中达到油藏条件难度较大，并且很少有对于在超临界条件下，研究超临界 CO₂ 与原油之间的萃取溶解行为。超临界 CO₂ 利用自身特有的扩散及传质携带性质，在不施加外力的情况下，与原油充分接触，即可对原油中的一些组分抽提溶解，这样就有别于其他的注气驱

油机制^[31]。

1.2.4 CO₂ 驱技术的挑战及前景

CO₂ 应用的相关技术在过去几十年里得到了突飞猛进的进步，但在发展的过程中呈现出机遇与挑战并存的状态，开发应用前景巨大，但仍有诸多技术层面问题有待进一步解决：

1. 腐蚀问题：CO₂ 驱的过程常伴随水的注入，在高温高压的环境下 CO₂ 极易溶解于水中形成碳酸，并对石油管材产生严重腐蚀^[32]。目前，对于该问题的解决多是利用防腐性能较好的金属管材、涂层或非金属材料保护管线、缓释剂防腐等方法。

2. 突破过早与波及系数小：粘度差的存在易导致流度比的产生，进而导致 CO₂ 在油相中发生粘性指进现象，并过早的在油中形成气体突破，大大降低了 CO₂ 驱的波及系数，降低采收效率。目前多是通过 CO₂ 驱替剂增粘、水气交替驱、闷井等方法提高效率^[33]。具体技术的展开要充分结合岩层特点及油藏非均质性等情况，避免造成不必要的损失。

3. 最小混相压力过高：油藏中储层的压力值，温度变化以及原油组分对最小混相压力，即 MMP 值都会产生影响。如较高的温度环境不易使 CO₂ 与油相达到混相状态，处于非混相状态的驱替过程导致相对较低的采收率。因此降低 MMP 并实现混相控制是目前普遍关注的问题。我国油田主要存在凝固点高、粘度高、石蜡及胶质含量高等问题，这都为 MMP 升高带来风险。为有效提高采收效率，有必要优化工艺、细化过程方法。对于该问题有研究人员通过向 CO₂ 中添加其他物质作为改性剂或夹带剂以降低 MMP，如在 CO₂ 中添加 0.3mol% 的 C₅₊，MMP 即由 23.7MPa 降到 19.8MPa，可以看出 MMP 值的降低显著^[34]。

4. 气源问题：目前，CO₂ 气源主要来自于天然气藏与工业废气处理回收，随着技术的发展废气回收成为 CO₂ 的主要来源，国外研究已趋于成熟，但国内技术还存在一定差距。随着天然气藏的减少，以及有限的工业回收处理技术，这些都对我国 CO₂ 技术带来不利。

CO₂ 驱在我国存在很大的利用空间，技术层面上面临着极大的挑战，与之相对应的基础研究更是需要进一步探索。完善理论，开拓新思路，扩展新方法，不断推进 CO₂ 应用的广度及深度，是我国工业化进步的必然需求。

第二章 分子模拟方法在超临界流体研究中的应用

分子模拟技术通常以计算机为研究工具，并通过对数学、物理、化学等领域的基础理论相结合，进行材料性能等方面的计算。采用分子模拟技术不仅可以从分子水平对不同分子构象关系层面展开详细考察，而且可对研究体系的定量结果进行统计分析，从而为实验结果提供理论依据与数据补充。目前，计算机模拟技术已成为药物研发、材料制备、理论研究等范畴必不可少的重要工具。

计算机模拟方法已被证实可适用 CO_2 、甲烷、氮气等气体性质相关的模拟，且由于实验方面的深入研究匮乏，对于超临界流体的模拟工作也少有报道。近年来，伴随着超临界萃取、 CO_2 地质捕获封存等一批高新技术的广泛应用，关于超临界流体的研究工作也日益受到关注，为深入研究超临界流体特征的机理提供大量理论依据。

2.1 分子模拟技术简介

计算机模拟技术需要计算机硬件和软件支持。精细仪器制造技术的提高，持续的为模拟技术的发展注入新鲜血液，为其提供了强大的硬件基础。计算机模拟软件也伴随着计算理论不断提高，可以支持更多的模拟体系和更高的模拟效率。根据时间和空间尺度的划分，计算机模拟可以分为宏观尺度(Numerical Simulation)、介观尺度(Mesosopic Simulation)、统计力学层次(Statistieal Meehanic)和量子力学层次模拟(Quantum Mechanics, QM)。

目前，宏观尺度模拟主要用于工程数学物理模型进行精细网格划分后并计算该模型在受力、磁场和电场的宏观性质的相应变化。介观尺度模拟主要是在微观和宏观模拟之间的模拟工作，可以对高分子及生物分子工程等领域的复杂问题进行再现研究。统计力学模拟主要包括分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)、蒙特卡洛模拟(Monte Carlo, MC)及分子力学模拟(Molecular Mechanics, MM)。该层次模拟主要是将原子作为一个独立受力单位，不考虑电子在原子内部的影响，考察牛顿力对分子原子的作用以及导致其速度和位置的变化，计算体系的统计特征描述了体系的宏观特性。量子力学层次的模拟利用解薛定谔波函数，重现原子中电子及电子核运动形态，和不同微观分子结构参数(如局部电荷密度、轨道分析等)。由于多数的电子运动在当前计算体系内不能得到精确计算，所以目前量子力学模拟的水平主要以下几种近似方法：从头算方法、半经验分子轨道计算方法和密度泛函计算。上述分类中统计力学和量子力学模拟统称分子模拟^[35]。

分子动力学模拟方法在各种各样的原子或分子组成的基本粒子体系中进行，利用分子力场对粒子的势能函数进行描述，并对各个时刻的受力的粒子进行牛顿运动方程求解，进而得到随时间变化的粒子坐标与速度，以反映体系的统计学性质。

(1) MD 模拟方法的基本原理

分子动力学模拟是基于材料的物理和化学性质，以计算机为基础计算分析，得到如材料结构和力学性能等参量。可直接设置合理参数，模拟实验无法解释或不能直接测量的对象，同时可有效地降低实验成本。

EPM2 模型由 Harris 与 Yung^[36]在上世纪 90 年代提出，利用模型模拟 CO₂ 分子，并改变键角等参数精确计算 CO₂ 密度等数据，为后期进一步探究 CO₂ 性质做出理论基础。分子模拟方法重点在于思路，以物质的物化规律为基础，依据经典力学以及量子力学计算体系中相应参量，为更好的提高计算效率，所用软件需要结合实际情况而定。建立所需的力场函数来分析分子结构和能量，计算精度较粗糙，是目前应用较为广泛的计算方法。其参量的分析包括对于粒子运动轨迹的分析，提取粒子对应的累计坐标分析得出相应轨迹数据，轨迹分析是提供动力学特性的重要参量；粒子热力学性质，动能及压力（通过系统体积、温度计算）和应力张量（得到应力-应变曲线，需考虑周期性边界等条件）等参量分析；除此之外，如结构特征计算，粒子均方位移等重要参量都可通过计算得到。

(2) 系综理论

基于统计力学，系统的宏观性质代表其中统计平均的量子态，所以建立一个宏观整体性质的计算系统以反映其力学性质。系综即所采集的系统中，各个体系宏观性质相同，且微观性质存在差异的体系组合，体系涵盖了所有微观状态的概念性工具。系综分为以下四类：

微正则系综（microcanonical ensemble, NVE）

该系综的能量、粒子的数量和体积为定值。模拟开始时，粒子数和体积值设置保持不变，但需要使用一些方法来控制能量保持不变，一般借助改变动能的贡献，达到设定的速度。

正则系综（canonical ensemble, NVT）

通常我们利用控制温度恒定以达到与实际情况相接近的模拟体系，但体系能量是不断变化的。其中 NVT 系综的模拟，温度的控制是该技术的关键，一般为了得到动能的改变可调节颗粒速度，并实现了温度的调节。为了实现对温度的控制一般采用的方法主要有速度标定法、Andersen、Berendsen、Nosé及 Nosé-Hoover 控温方法等。

等温等压系综（constant temperature and pressure ensemble, NPT）

系统中的粒子数、温度和压力不变。NPT 温度的控制法和 NVT 系综控制方法相同，而对压力的调节则需要通过体积的控制得以实现，为保持系统压力的恒定，可通过调节体系中原胞各个方向的尺寸。为了实现对压力的控制一般采用的方法主要有恒压标度法、Parrinello-Rahman、Andersen 及 Berendsen 控压法等。

等压等焓系综（constant pressure and enthalpy ensemble, NPH）

该系综是保持粒子数、压强及焓值（H）恒定。恒定的压力值在系综里与大部分化学恒压反应近似，需进一步探究，而 P 和 H 保持恒定的操作难度较大。

（3）周期性边界条件与位能截断

周期性边界条件：分子模拟的体系中所包含的粒子数大概在几百至几万的范围内，并伴随着一定的边界效应问题。为了有效解决边界效应问题，人们引入了周期性边界条件。该条件对已有的盒子体系复制映像，以便得到更接近真实的体系结构，特别是对于三维体系，盒子周围会生成 26 个相同的体系。通过各个映像的建立，使得粒子运动逃离了模拟盒子后进入到相邻体系继续运动，而相邻体系的粒子做出同样运动进入到模拟界面回到盒子内，确保体系内的粒子总数恒定。除此之外，离子间的相互作用等也使用同样的方法，以便消除边界效应影响。但对于少量小分子界面处及表面吸附模型，则不需要采用各个方向的周期性边界条件，在平行于界面的方向上采用即可。

位能截断：在分子模拟的过程中，将所有粒子周围的全部相互作用都纳入计算是不容易实现的，这需要大量的计算资源以保证较高的计算效率。因此，我们需要对相互作用或体系势能的计算范围做出设定。截断半径（cut-off radius），表示位能截断的划定，并尽量减小非键相互作用的计算误差，当两粒子间距离超过截断半径的范围时，一般认为范德华作用可忽略不计其作用势能近似为零。为确保计算的准确性，一般所设定的截断半径为盒子任意边长的一半。

2.2 超临界 CO₂ 模拟研究现状

（1）超临界 CO₂ 溶解性质的模拟研究

超临界流体技术良好的可控性是其得到广泛应用的主要原因。萃取、纤维染色、半导体清洗、干洗等技术，就是利用超临界流体溶解溶质的能力对温压具有较强敏感性的特点，来实现准确控制物质在超临界流体中的溶解与析出。而在高温高压下，想进一步

分析物质在超临界流体中的热力学及动力学性质是十分困难的。分子模拟技术最大的特点就是在计算过程中不受温度压力的限制,可在任意温度下对超临界流体的性质做出准确计算分析,同时不需要昂贵的实验设备。目前,已有大量成熟的计算方法以满足工业生产及科学研究的需求^[37-39]。

例如,在对物质的溶解性能及扩散性质的探究中,人们已做出大量工作。Inomata^[40]在研究苯在 CO₂ 中的溶解及扩散行为的研究中,建立了点-点势函数模型,并发现当苯溶解在 CO₂ 体相时,CO₂ 分子更倾向于与苯环分子平行分布,通过对 CO₂ 密度的变化考察了苯环的扩散性能。Iwai^[41]等分析了萘与酚在 CO₂ 中的扩散性质,该研究利用 LJ 函数控制及相应状态原理得到准确势能参数,并基于蒙特卡洛展开动力学模拟,研究结果验证了计算得出的物质扩散性质与实验测得结果相一致。

周健^[42]等人基于 LJ 势能对流体的状态方程等信息分析得到了有效势能函数参量,并对 38 类有机物在 CO₂ 的无限稀释溶液中的扩散性进行了分析计算。模拟结果与实验所测得的结果一致,该方法可准确便捷的分析得到物质在 CO₂ 中的溶解扩散性能。李以圭等^[43]利用 LJ 势函数得到氮气及氧气等相互作用能力,以及两者在超临界水中的扩散性质,同时,基于 SPC 模型模拟得到了水分子之间的相互作用强度大小。Coelho 等^[44]为了对比各力场计算准确性,利用从头算法计算了 CO₂ 之间、苯之间以及 CO₂ 与苯之间的相互作用能的大小,并进一步发现 LJ 势函数可更为简单清晰的计算物质间的相互作用。以上计算结果与 Einstein 法得到的分子在 CO₂ 无限稀释溶液中的扩散系数的结果都与实验所测得的一致。Coelho 等^[45]在后期利用 Tylor-Aris 法计算了 CO₂ 自扩散系数与苯酚在 CO₂ 无限稀释溶液中的扩散性,其结果较以往模型更为精准,而后在与相应的实验进行对比中发现,高温时简单的流体分子的扩散性质的差异来自于分子间的排斥作用。Feng 等人^[46]同样在 CO₂ 无限稀释溶液中进行 CH₄-C₁₄H₃₀ 在超临界或亚临界 CO₂ 中溶解扩散情况的分析,径向分布函数及配位数描述了溶液局部结构改变。

针对不同环境中 CO₂ 所表现出的性质不同,人们也做出了大量工作。在常温常压下,CO₂ 的分子结构 O=C=O 键角为 180°,随着温度及压力的变化,键角也会发生一定程度的变化,微观结构的改变直接影响了其宏观性质。张新波^[47]对 CO₂ 在不同温度压力下的性质进行了研究,研究发现温度压力对 CO₂ 键角的改变使得 CO₂ 正负电荷的中心不重合,并伴随着分子间的局部聚集。但这种对键角的影响是瞬间且不确定的,随之带来的是分子间相互作用与聚集效果的不确定,在宏观层面上表现的是密度分布的不均匀,该现象称为 CO₂ 的密度涨落现象。除此之外,Zhao 等人^[48]通过建立 CO₂/水界面结构模型,

该研究深入探讨了对界面张力及两相相互扩散产生影响的因素。研究发现 CO_2 /水界面张力的主要原因来自于 LJ 作用以及体相分子的内部相互作用。该研究还分析了离子对其界面张力的影响，分析认为界面张力会由于各组分间相互作用被离子的改变而增大。

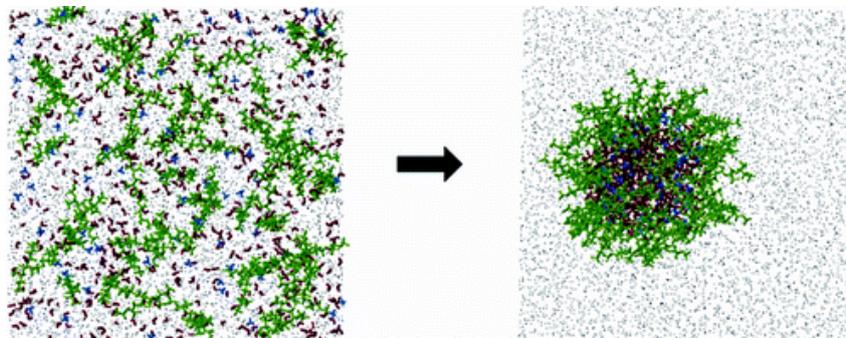


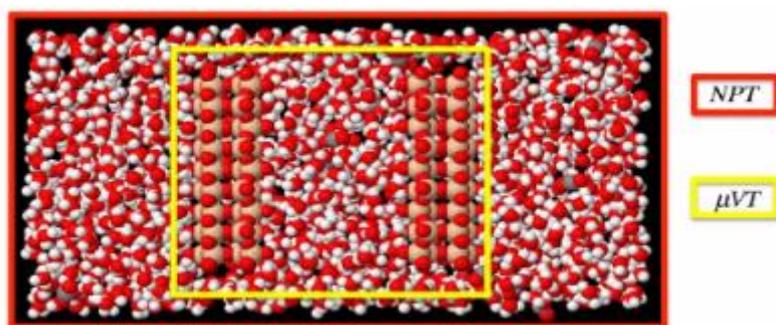
图 2-1 CO_2 中反胶束自组装形成构型图

Fig. 2-1 Molecular dynamics simulation of a reverse micelle self-assembly in supercritical CO_2

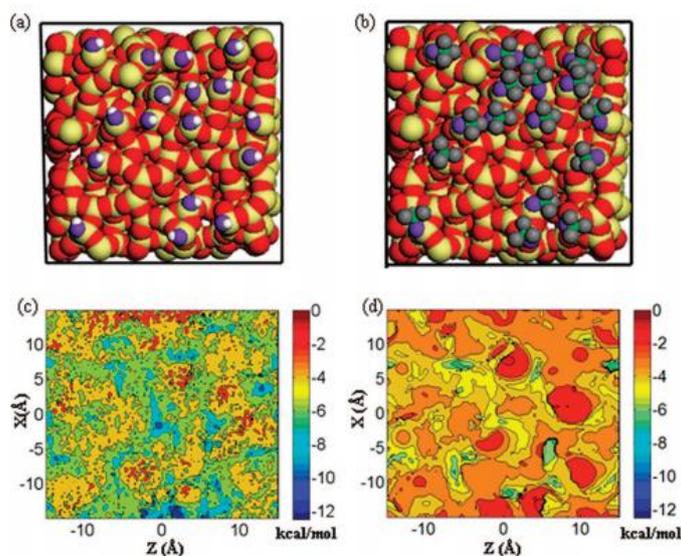
Lu 等^[49]通过长时间的模拟计算得到表面活性剂反胶束自组装结构，如图 2-1，以水分子为自组装胶核、PFPE 表面活性剂为自组装分子，在 CO_2 体相中经 50 ns 模拟得到稳定结构以便观察组装的细致过程。与之相类似的还有 Chandran 等人^[50]，由模拟方法解释反胶束在 CO_2 中的形成过程，及胶核稳定性的研究，并与实验方法中小角度中子散射实验及光谱实验所观察到的反胶束微观结构作对比，得到相似的结果，研究中同时论证了反胶束乳状液稳定性因素。以上研究体现了 CO_2 分子在不同环境下所体现出的各种特性，特别是利用 CO_2 与各物质作用差异的选择性，得到具有一定功能性的自组装结构。

(2) 分子模拟在 CO_2 吸附现象中的应用

对于 CO_2 吸附现象的研究，主要针对多孔材料的气体分离、 CO_2 捕获埋存等应用当中。受限空间是 CO_2 吸附行为发生的主要环境，受限空间中的流体与孔壁之间的作用导致其行为机理与一般的流体存在差异，如毛细聚集、润湿传递等现象，其特殊的行为也得到了更多研究者的关注。人们利用分子模拟方法对 CO_2 等流体在多孔材料等受限空间进行了研究，并解决了实验上存在的诸多难题。而对于在石油化工领域中，超临界 CO_2 在驱油过程中涉及到许多吸附方面的问题。如 CO_2 与原油在岩石孔壁上的竞争吸附现象， CO_2 在岩石孔隙中的吸附封存等，研究依然不足。

图 2-2 CO₂/水体系在岩石表面吸附模拟构型Fig. 2-2 Aqueous CO₂ solutions at silica surfaces and within nanopore environments

杨晓宁等人长期深入研究 CO₂ 性质及 CO₂ 在修饰岩石表面、受限空间的吸附研究，为后续 CO₂ 吸附研究提供了第一手资料^[51-54]。汪文川等人^[55]利用 MC 与 MD 方法探究了超临界及近临界状态 CO₂ 在受限空间中的扩散行为，并通过温度压力的调节、狭缝宽度的改变考察扩散与吸附性的规律。如图 2-2，Ariel A. Chialvo^[56]利用分子动力学模拟开展了微观结构的等温-等压线规律分析、含水 CO₂ 在表面的溶解扩散情况以及有限的地层空间捕获封存的分子动力学模拟，表面处水和 CO₂ 层的形成取决于与其相接触表面的性质，CO₂ 与亲水界面作用较弱时，水层在亲水表面更易吸附，该研究引入了润湿性对竞争吸附的影响。

图 2-3 CO₂ 在不同基团修饰表面的吸附行为研究Fig. 2-3 Molecular dynamics simulation of interaction between supercritical CO₂ fluid and modified silica surfaces

以及如图 2-3，Qin 等^[57]分析了超临界 CO₂ 与修饰后固表面间作用能的分子动力学模

拟。研究超临界 CO_2 在孔隙结构中对于羟基化与甲烷硅基化的无定形硅表面相互作用的结构、动力学性质研究，并由振动态密度揭示光谱位移-费米振动特点，在非密闭空间中，羟基化表面较甲烷硅基化对 CO_2 有更强的吸附约束作用，归因于 CO_2 与表面基团的氢键作用。以上分析为后期相关研究奠定了很好的基础，其中所涉猎的计算方法为我们后期开展研究提供了宝贵的资料。基于上述所涉及到的 CO_2 选择性及表面吸附特性，我们展开了 CO_2 选择性剥离原油及油藏表面性质相应变化等相关研究。

2.3 本论文选题意义及目的

超临界 CO_2 流体这一新的技术正日益受到国内研究者的重视。目前，能源需求的日益上升以及油气开采难度加大是我国经济发展中所面临的两大重要问题。为应对这一问题，如何切实有效地提高原油采收效率已成为一个亟待深入研究的课题，而充分利用超临界 CO_2 流体注入油藏提高采收效率被认为是非常有前景的开采方法，受到广泛关注。但由于现在国内的针对 CO_2 驱油技术的机理尚未明确，实验方面的研究主要以模拟地层岩心孔道环境下的驱替行为，观察驱替过程及效率为主。在上述提到的 CO_2 改善油藏流动性润湿性的过程中，通过实验对比发现， CO_2 的特殊性质对水气注入异常等实际工程问题起到了关键作用。对此我们经初步分析发现，正是由于 CO_2 对不同物质组分作用强度的选择性差异，而使得油藏油相结构以及油藏表面结构改变，进而产生一系列的工程问题。目前越来越多的研究人员已意识到，如何客观详细的分析 CO_2 的选择性作用行为对油藏性质的影响，已经成为优化调控 CO_2 采油工程中亟需解决的工程问题。因此，对于该方面的机理研究还有较大提升空间。

本论文基于分子动力学模拟的方法，以超临界 CO_2 剥离原油过程为主要研究对象，为从微观角度观察超临界 CO_2 的聚集形态、与原油的作用过程提供了可靠依据。探索超临界 CO_2 剥离原油过程机理，分析超临界 CO_2 选择性剥离行为对油膜结构的影响机制；进一步探讨超临界 CO_2 选择性特性对油藏表面性质的影响，以期为 CO_2 驱油机理分析提供理论支撑，补充实验研究不足。

第三章 超临界 CO₂ 剥离原油机理的模拟研究

3.1 引言

超临界 CO₂ 具有低临界点、高扩散性以及较强的溶解能力，特别对于非极性物质及小分子组分较强的溶解能力^[58-60]，因此超临界 CO₂ 被广泛的用于石油化工领域^[61-63]。研究表明，CO₂ 驱增加的原油采出量约为总储量的 8–14%，界面性质的改变以及流动性增强是提高采收率的主要原因^[64]，其中，CO₂ 的溶胀降粘行为在增强原油流动性的过程中起到了确定性作用^[65]，该作用在不同环境下的差异主要是表现在溶胀和降粘效果上^[66, 67]。作用的主要机理取决于原油与 CO₂ 相的分子间相互作用，因此，对于在不同环境下考察两者间的相互作用机理，对于分析总结 CO₂ 增强原油流动性的规律研究十分重要。

本章利用 Materials Studio(MS)软件 discover 模块，通过对 CO₂ 在不同温度下剥离烷烃油膜行为的分子动力学模拟，揭示 CO₂ 对原油剥离及溶胀降粘的行为规律。并考察了不同温度下原油的吸附及 CO₂ 分子的扩散性能特点，基于模拟结果得出烷烃的分子弯曲度与扩散系数，并深入探讨剥离机理。

3.2 模型构建与计算方法

本章利用 MS 软件包中 Discover 及 Amorphous Cell 模块进行模拟计算，基于 Condensed-Phase-Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies (COMPASS)力场进行力场分配，该力场广泛应用在全原子力场的分配中，并适用于有机分子或无机共价键分子体系^[68-70]。COMPASS 力场包括了键合能及非键合能，其中，范德华(vdW)及静电相互作用在非键相互作用中起到主要作用。静电相互作用以库伦作用为基础，采用 Ewald 求和方法计算库仑作用，vdW 作用以 9-6 Lennard-Jones 势为基础^[71]。

本章基于全原子的分子动力学模拟为基础，包含了二氧化硅表面、油膜和 CO₂ 相，以 NVT 系综^[72]模拟 4000 ps，截断半径为 11 Å，控温方法选择 Berendsen 恒温器，温度分别设置为 303 K、323 K、343 K、363 K 及 383 K。首先建立 54.01 Å × 32.41 Å × 13.71 Å α-羟基化二氧化硅为岩石表面，随后建立含 56 个正十二烷 (C₁₂H₂₆) 分子的油膜置于岩石表面，并进行 1.0 ns 的 MD 模拟计算，获得吸附在岩石表面的油膜结构，每 1000

步进行一次轨迹文件记录以便油膜的结构分析。将密度 0.78 g/cm^3 的超临界 CO_2 相吸附在油膜上，并将 300 个密度约为 1.5 g/cm^3 的 CO_2 分子层固定在 CO_2 相之上，防止下面体相 CO_2 分子溢出^[69]。于体系顶端设置厚度约为 18 \AA 真空层以便消除纵向的周期性效应。

3.3 温度对 CO_2 驱替原油的影响规律

如图 3-1 所示为 303 K、323 K、343 K、363 K 以及 383 K 时 CO_2 剥离原油的初始和平行构型。从平衡构型中可以看出，温度较低时有部分油相溶解，随着温度的升高溶解行为出现好转， CO_2 溶解及传质性开始显现出来，然而 CO_2 对原油的剥离能力降低。

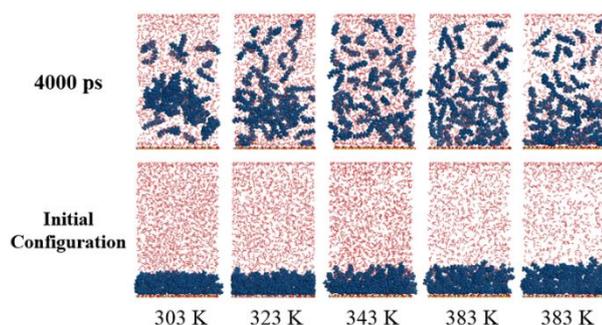


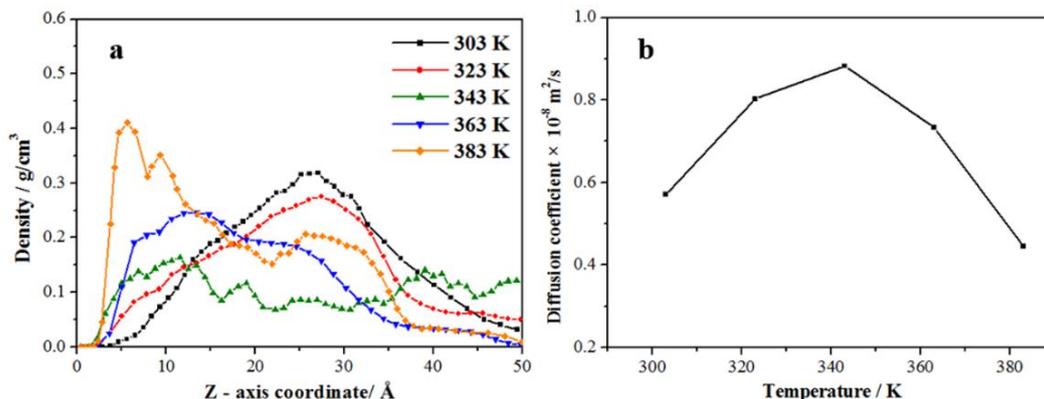
图 3-1 CO_2 在 303 K、323 K、343 K、363 K 及 383 K 时剥离原油初始及平衡构型图

Fig. 3-1 The snapshots of oil stripping by CO_2 at different temperatures, 303 K, 323 K, 343 K, 363 K and 383 K at the time of initial and equilibrium configurations. Notes: the temperature of system (along the x-axis) and the increase of simulation time (along the y-axis).

为了清晰的反映各个体系的构型特点及差异，图 3-2 表示了烷烃平衡构型的密度分布以及在 CO_2 中的扩散系数对比曲线。图 3-2(a) 是烷烃分子沿 Z 轴方向的密度分布曲线，Z 轴方向为垂直于岩石表面方向，并以表面为原点。对于温度较高的体系，烷烃密度峰更靠近岩石表面，特别在 383 K 时，在表面附近存在两个峰，说明在表面处依然吸附了大量的烷烃分子。而与之相反的是，在温度较低的 303 K 与 323 K 体系中，密度峰值分别位于距表面 20 \AA 和 30 \AA 的位置，烷烃组分被 CO_2 从表面剥离分开但依然呈聚集状态。因此基于上述分析可发现， CO_2 在剥离油膜的过程中存在最佳温度范围。考虑到比例效果以及溶解的均匀效果，我们推测该温度在 343 K 左右。因此，处于不同温度下的 CO_2 对油膜的作用效果也是不同的，而这一作用对原油的流动效果也产生一定的影响。如图 3-2(b) 所示，扩散系数，D 是描述分子动力学性质的重要参量^[73]，

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (3-1)$$

其中， $R_i(t)$ 表示粒子 i 在 t 时的位置， $R_i(0)$ 为初始位置。图 3-2(b)为烷烃在不同体系中的扩散系数。303 K 与 383 K 体系中的扩散系数明显低于 343 K 时的系数。因此，C12 以团簇状形式聚集或被表面捕获时的相互作用力，对其向 CO₂ 体相中扩散运移的过程中起到阻碍作用。为了解释以上机制，下面我们着重分析了 303 K、343 K 及 383 K 所对应的体系。



图/3-2 (a): 烷烃密度分布图; (b): 扩散系数变化曲线

Fig. 3-2 Density profile (a) and diffusion coefficient (b) of dodecane in CO₂ phase at 303, 323, 343, 363 and 383 K at 4000 ps.

3.4 CO₂ 剥离原油微观机制

基于以上分析，CO₂ 剥离原油存在最佳温度范围，该部分我们将深入探究这一现象。图 3-3 为各个温度下的原油剥离过程图。对于 303 K 体系，从 2000 ps 开始，油膜开始与表面整体分离并保持团簇结构，而 383 K 时，随着模拟时间的进行，即使有较多的 CO₂ 分子溶解于油膜之中，但大量烷烃组分依然吸附在岩石表面。

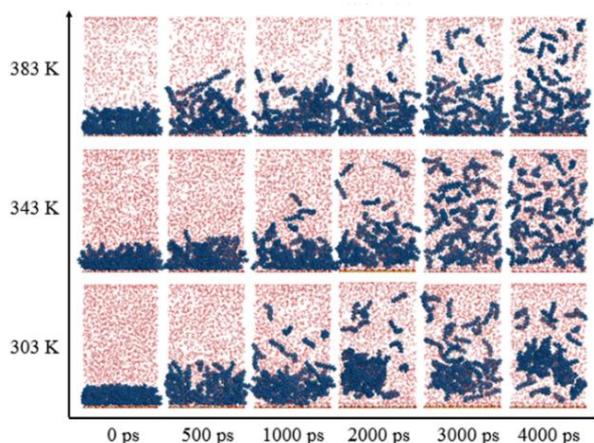


图 3-3 CO₂剥离油膜体系构型变化过程图

Fig. 3-3 The snapshots of oil stripping by CO₂ at different temperatures, 303 K, 343 K and 383 K at 0 ps, 500 ps, 1000 ps, 2000 ps, 3000 ps and 4000 ps. Notes: the temperature of system (along the y-axis) and the increase of simulation time (along the x-axis).

为进一步定量的描述烷烃的分布特点，图 3-4 表示了其密度分布情况。首先，模拟开始期间，303 K 时靠近表面的烷烃密度峰值要较其他温度的值更高一些，说明温度较低时，岩石对原油组分的吸附特性凸显，并导致了大量分子在表面聚集。此外，图 3-4(a) 中的峰值降低的速率要高于图 3-4(b)，并最终在图 3-4(a) 中于距表面 30-40 Å 处形成峰，同时，向更大的 z 轴方向移动，该体系的特点是烷烃的整体剥离。对于图 3-4(c) 中的峰值速率要缓和得多，但对于第三层吸附层（靠近表面吸附层为第一层）消失的更快一些，但残留大量原油组分在表面处，该体系的特点是烷烃的逐层溶解。对于该现象的形成，我们的分析主要分为烷烃及 CO₂ 的影响机制。

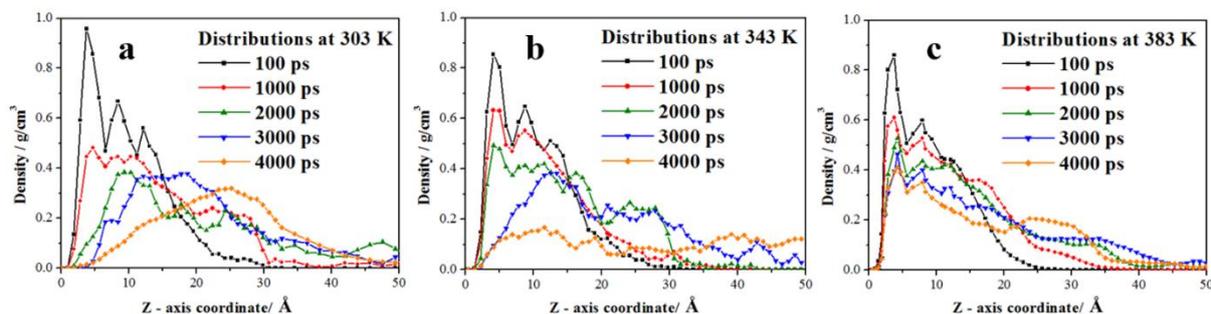


图 3-4 303 K、343 K 及 383 K 体系中烷烃密度分布曲线

Fig. 3-4 Density distribution profile of dodecane along the normal to the silica surface at different temperatures (a) 303 K; (b) 343 K; (c) 383 K.

3.4.1 温度对油膜分布形态的影响

将油膜放置于岩石表面，经过 500 ps 的分子动力学模拟，烷烃在表面形成一层均匀的油膜，如图 3-5(a)所示。当温度为 303 K 时，所形成的油膜中烷烃分子排布更加规则致密，而 343 K 及 383 K 相对更为疏松。如图 3-5(b)所示，两温度对应的油膜质心高度值更高，表明油膜的疏松度越大，其主要原因在于较高的温度下，分子热运动加剧，表面与油分子之间的相互作用不足以维持稳定的吸附形态，同时油相内部的分子更加远离彼此，进而造成了疏松的油相结构和较高的质心高度。经过 500 ps 的模拟，C12 分子在羟基化岩石表面形成了三个主要的吸附峰，分别位于 $z = 4.5 \text{ \AA}$ 、 $z = 9 \text{ \AA}$ 及 $z = 13 \text{ \AA}$ ，如图 3-5(c)所示，表示了三个平行于表面的油吸附层。另外，343 K 及 383 K 的每一峰值都要较 303 K 相应的值小，即温度较低的环境有助于有序的分层排布，如图 3-6 所示，特别是 303 K 时第一吸附层分子更加舒展平坦的吸附在岩石表面，而对于第二及第三吸附层，分子层所漏出的孔隙逐渐增多。对于 343 K 及 383 K 体系，第一吸附层的孔隙明显增多，而后第二第三吸附层的分子缠结行为开始出现。基于以上结果我们推测，温度对分子吸附排布的作用效果对原油的剥离行为差异有重要影响。

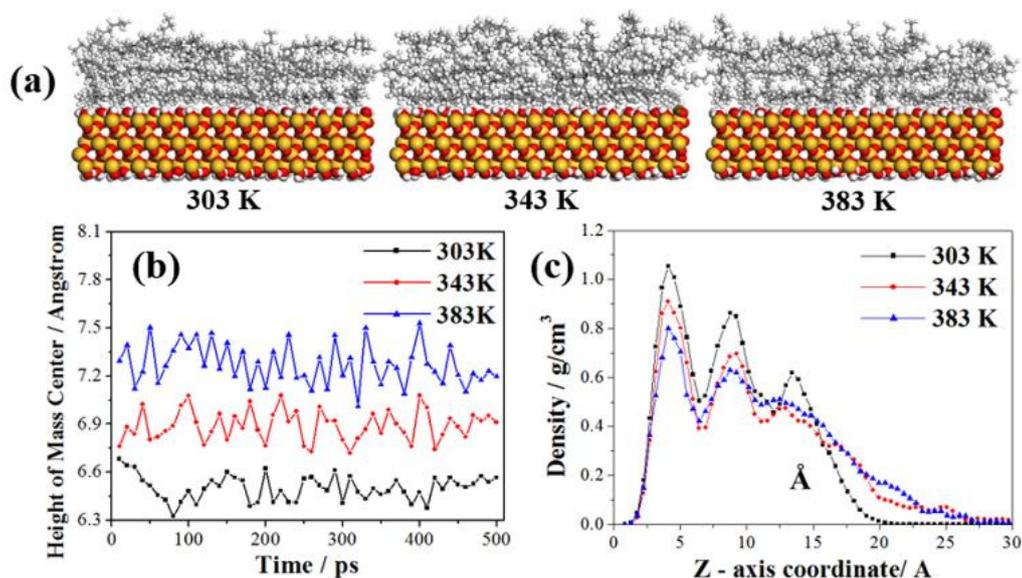


图 3-5 (a)二氧化硅表面烷烃分子的分布构型图；

(b)油相质心高度曲线；(c)烷烃密度分布曲线

Fig. 3-5 Snapshots of the configurations of the system at 500 ps (a). Density distribution profile (b) and height of mass center (c) of alkane along the normal to the silica surface at different temperatures after the simulation of 500 ps for a pre-adsorption.

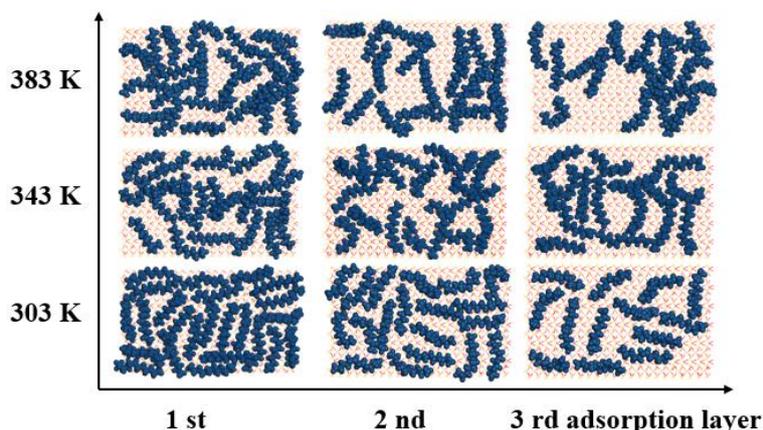


图 3-6 各吸附层分子分布图

Fig. 3-6 The snapshots of top view of each C12 adsorption layer on silica surface at 303 K, 343 K and 383 K.

3.4.2 CO₂ 剥离原油行为

当 CO₂ 注入后，CO₂ 相与油膜间的界面很快模糊，并开始有部分 CO₂ 分子扩散进入油膜内部。例如，在 303 K 时，如图 3-7 所示，CO₂ 分子会优先从第三吸附层的空隙进入到油相内部，并作为破坏油膜结构的第一步，并沿着进入的方向逐步深入到第二吸附层的空隙。最终经 500 ps 的分子动力学模拟，大量的 CO₂ 分子进入到第一吸附层与羟基化岩石表面间的空隙。因此，一条有 CO₂ 分子构成的分体通道便穿过了油膜，连接了 CO₂ 体相与岩石表面，该过程中 CO₂ 于岩石间的相互作用为主要的驱动力，并为剥离原油的主要作用力之一。与之不同的是，对于 343 K 及 383 K 体系，由于温度的升高导致的烷烃分子无序以及 CO₂ 分子扩散性的提高，CO₂ 分子很难规律的进入到油膜当中。对于 383 K 体系，CO₂ 的密度较低并有较强的扩散性，以及与岩石表面较弱的相互作用，使得与油分子在岩石表面的竞争吸附中处于劣势，导致大量的油分子依然吸附在表面。对于以上现象我们借助相互作用能做出了进一步分析。

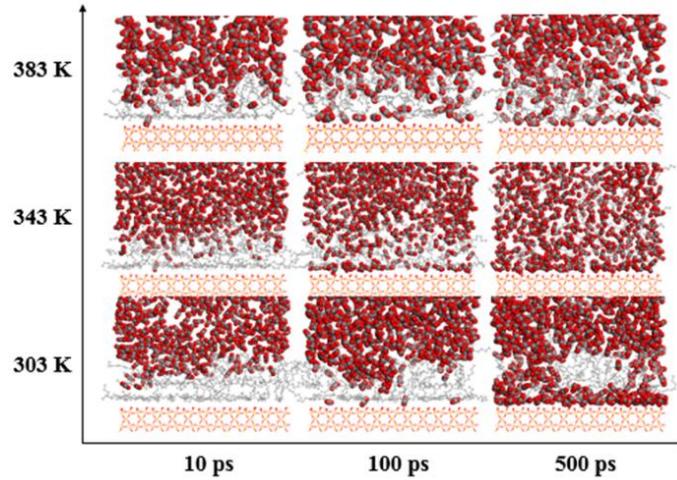


图 3-7 CO₂ 剥离原油构型图

Fig. 3-7 Interface snapshots between CO₂ and oil film in the procedure of CO₂ diffusion at 10 ps, 100 ps and 500 ps.

CO₂、油相及岩石表面间的相互作用能的计算结果如表 3-1 所示，能量计算方法^[73, 74]以 CO₂-C12 间作用能为例， $E_{CO_2/Dodecane}$ ，

$$E_{CO_2/Dodecane} = \frac{E_{total} - (E_{CO_2} + E_{Dodecane})}{N_{Dodecane}} \quad (3-2)$$

其中 $N_{Dodecane}$ 为烷烃分子个数， $E_{CO_2/Dodecane}$ 为 CO₂ 与烷烃间的相互作用能， E_{total} 为 CO₂ 与烷烃总势能值， $E_{Dodecane}$ 与 E_{CO_2} 分别表示烷烃及 CO₂ 各自的势能值。如表 3-1 所示， $E_{CO_2/Sur}$ 及 $E_{Dodecane/Sur}$ 分别为相互作用能。 $\Delta E1$ 与 $\Delta E2$ 表示差值 $E_{CO_2/Dodecane} - E_{Dodecane/Sur}$ 及 $E_{CO_2/Sur} - E_{Dodecane/Sur}$ 。其绝对值越大，则组分间的相互作用能越大。

表 3-1 初始及平衡构型组分间相互作用能

t/ps	T/K	$E_{CO_2/Dodecane}$	$E_{CO_2/Sur}$	$E_{Dodecane/Sur}$	$\Delta E1$	$\Delta E2$
0	303			-5.34		
	343			-3.86		
	383			-2.31		
4000	303	-9.14	-1.16	-0.46	-8.68	-0.69
	343	-10.11	-1.08	-0.52	-9.58	-0.56
	383	-7.79	-0.91	-1.19	-6.59	0.28

在初始构型中，303 K 时的 $E_{Dodecane/Sur}$ 值最高，即油相与表面间的作用能随温度的升高而降低。4000 ps 时体系趋于平衡，343 K 时 $E_{CO_2/Dodecane}$ (-10.11 kJ/mol) 相比较其他

温度时较高，因此，CO₂与烷烃在343 K时的相互作用强度较高。同时，各体系的 $E_{CO_2/Sur}$ 值随温度升高而降低，不利于CO₂与表面的作用。343 K体系下的 $\Delta E1$ (-9.58 kJ/mol)值较高，即CO₂与烷烃的作用达到最高值， $\Delta E2$ 则随温度升高而降低，即随温度升高CO₂在表面处与烷烃的竞争吸附过程中占据了劣势。383 K时 $\Delta E2$ (0.28 kJ/mol) > 0 kJ/mol即 $E_{Dodecane/Sur} > E_{CO_2/Sur}$ ，此时CO₂在与烷烃作用的强度小于来自表面的作用强度，使得大量烷烃分子残留吸附在表面上。综上所述，相互作用能在剥离原油的过程中起到了关键作用，而更多的微观行为也随之发生，为了深入分析作用机制有必要对其进一步探讨。

图3-8为径向分布函数(radial distribution functions, *RDFs*)，*RDF*是对目标基团周围的其他基团在目标基团壳层局部分布的描述，指在距离处在中心的目标粒子为 r 处出现的另一种粒子的概率密度与其体系中的平均分布概率密度的比值，表示原子之间结合的强度随距离变化的函数关系。图3-8(a)，(b)和(c)分别为303 K、343 K及383 K时各烷烃之间碳原子与碳原子的径向分布函数，即 $g(r)(C(dodec)-C(dodec))$ ，图3-8(d)，(e)和(f)为烷烃链中碳原子与CO₂中碳原子间的径向分布函数，即 $g(r)(C(dodec)-C(CO_2))$ 。图3-8(a)，(b)和(c)中的第一峰值随时间变化出现明显降低，反映出烷烃之间配位数的减少，可以看出烷烃分子间的距离逐渐被拉远。相反的是，对于图3-8(d)，(e)和(f)中 $g(r)(C(dodec)-C(CO_2))$ 的峰位未出现明显变化，但峰值随时间的增长而增加明显，表明了CO₂与烷烃间的配位数增加，两组分间距离变小。因此，我们认为CO₂扩散进入油膜中是导致烷烃分子间距离拉大的主要原因。另外，3000 ps与4000 ps对应的峰值差值较小或几乎不变，表明体系确实已达到平衡。图3-8(d)中平衡时的峰值与(e)和(f)中 $g(r)(C(dodec)-C(CO_2))$ 的峰值相似，但343 K体系达到平衡的时间要远少于其他体系，表明该体系的CO₂有较高的驱替剥离效率。

另外，图3-8(d)，(e)和(f)中*RDFs*的最大值和最小值在4000 ps处并未出现明显变化，说明三个体系中的CO₂与烷烃间的配位数及距离相似。而对于图3-8(a)，(b)和(c)中*RDFs*值，303 K及383 K烷烃间径向分布函数峰值明显高于343 K对应值，表明此时烷烃的分子配位数更大距离更小。对于解释该现象，首先的假设是体系未达到稳定，而我们上文已经通过 $g(r)(C(dodec)-C(CO_2))$ 解释了4000 ps时体系平衡的问题。通过进一步的观察，我们发现了由于部分的烷烃链的弯曲，导致了体系中局部团簇的形成，而343 K时的烷烃链却更加舒展，如图3-9(a)所示。同时，弱的热运动以及较强的分子间相互作用使得烷烃团簇构型不易被CO₂拆散成为更细小的结构。因此，303 K时 $g(r)(C(dodec)-C(dodec))$ 在4000 ps时有着更为高的峰值。另外，团簇结构的产生对于油

相分子运动性的影响是较大的，后文将进一步分析。

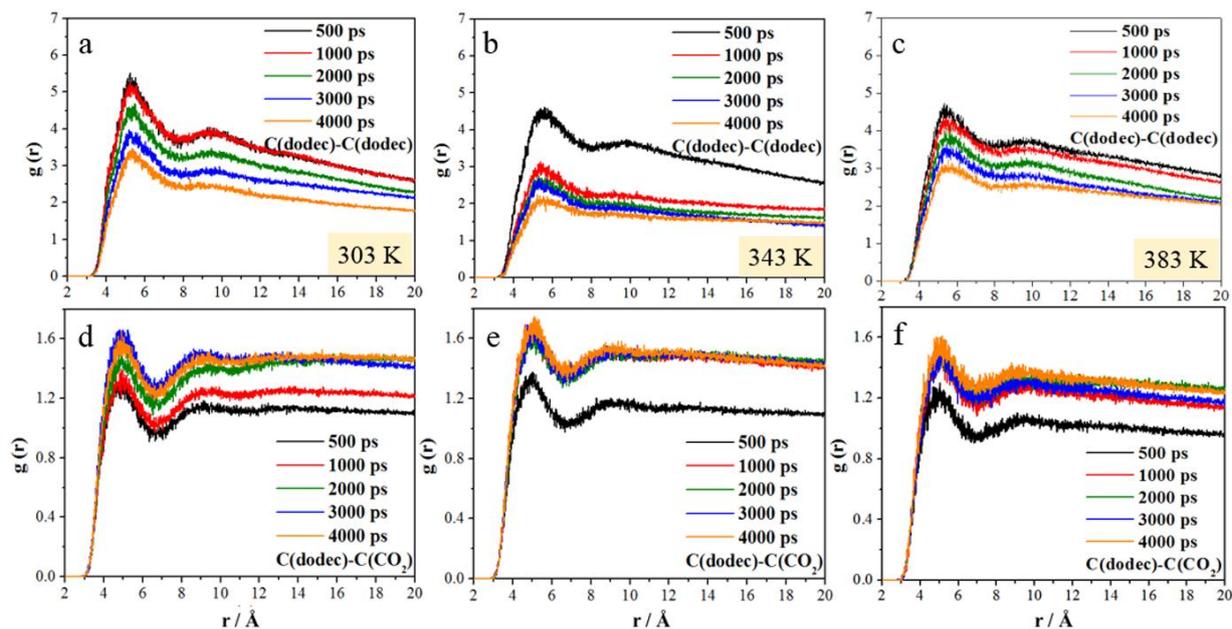


图 3-8 径向分布函数曲线图

Fig. 3-8 *RDFs* of C(dodec)-C(dodec) for (a) 303 K, (b) 343 K and (c) 383 K, C(dodec)-C(CO₂) for (d) 303 K, (e) 343 K and (f) 383 K. Firstly, Figure 8(a), (b) and (c) depict the *RDFs* between carbon atoms in different dodecane molecules (C(dodec)) at 303 K, 343 K and 383 K.

3.4.3 温度对 CO₂ 提高烷烃流动性的影响

如上述分析，分子链的弯曲是解释分子团簇形成对流动性影响的重要参量。因此，为了定量分析弯曲行为我们引入了弯曲度，如式 3-4

$$\chi = (l - l_0)/l_0 \quad (3-4)$$

其中 l 为体系中烷烃链末端距， l_0 为分子链完整长度 13.85 Å。图 3-9(a)描述的是平衡状态下各个体系中烷烃链末端距的分布图，各个体系下的差异明显。其中 303 K 时主要分布在 -0.6 到 0.0 之间，相应的末端距范围为 5.9 Å 到 13.8 Å，说明分子多数都是处于弯曲缠绕状态。随着温度的升高，峰位逐渐向右移，烷烃在 CO₂ 的作用下变得疏松舒展。同时，位于 0.0 处出现了一个肩峰，即有少部分烷烃分子处于完全舒展状态。模拟结果表明了温度的升高有助于分子的舒展以及拉大分子间距离，该现象对于烷烃分布及流动性有重要影响。

另外，CO₂ 对烷烃流动性的影响也做出了分析，其中包括了烷烃的均方位移曲线 (mean square displacement, *MSD*) 以及扩散系数。均方位移， $MSD^{[75]}$ 如式 3-5 所示：

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3-5)$$

其中， $\langle \dots \rangle$ 表示了所给体系中所有分子某参量的平均值， MSD 包含了分子运动扩散方面的信息。若体系为固体，则 MSD 始终趋于某一数值，若为液体， MSD 则随时间成线性变化。对于该体系，我们利用 MSD 曲线斜率，即 6 倍与分子的扩散系数，如公式 3-1 所示。图 3-9(b)中，在 CO_2 加入后，烷烃的曲线斜率明显增加，表明 CO_2 对烷烃流动性有极大的促进作用。另外，343 K 时的斜率较其他体系更大，各个体系的烷烃扩散系数分别为 0.41 ， 0.93 和 $0.34 \times 10^{-8} m^2/s$ 。

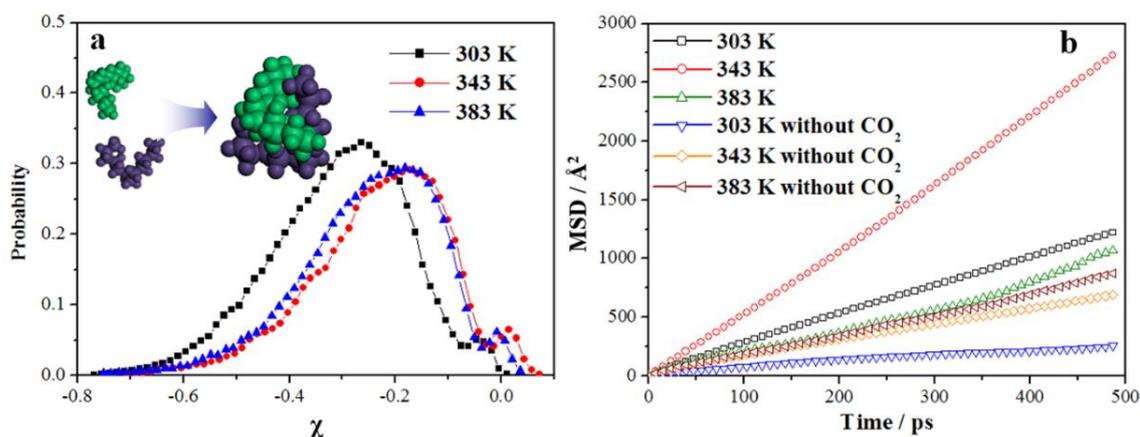


图 3-9 (a) 烷烃链分子弯曲度分布图；(b) 体系平衡时烷烃均方位移曲线

Fig. 3-9 Tortuosity distribution (a) and mean square displacement (b) of dodecane molecules in equilibrium configuration.

3.5 本章小结

本章我们利用不同的温度(303、323、343、363 及 383 K)体系，考察了 CO_2 剥离原油的微观作用机制及行为规律，并分析了 CO_2 的注入对原油流动性的影响规律。基于对原油剥离的微观过程，我们总结了 CO_2 剥离原油的最佳温度范围。

另外，为了深入分析剥离差异的根本原因，本章着重分析了 303 K，343 K 及 383 K 温度下的体系。303 K 时 CO_2 对膜的剥离方式以整体剥离为主，343 K 时以逐层溶解为主，当温度升高至 383 K 时，此时有大量烷烃吸附残留在岩石表面。基于分析组分空间分布特点的参量径向分布函数(RDFs)，我们发现处于 343 K 时 CO_2 /烷烃体系的剥离驱替效率最高，并以最短的时间达到体系平衡。除此之外， CO_2 对原油流动性的影响是不可忽视的，通过对弯曲度及扩散系数的分析，表明处于 343 K 下的体系具有更高的降粘效

果，并由烷烃扩散系数的对比发现，此时的烷烃流动扩散效果最佳。

本章的工作内容，在微观尺度上为分析原油剥离的基础研究提供了更多极具价值的分析，为后期更加系统性的工作作出更多的贡献。

第四章 超临界 CO₂ 选择性驱油诱导油藏润湿性反转

4.1 引言

在上一章中，我们利用分子模拟方法研究了 CO₂ 剥离烷烃油膜的基本行为规律，并基于计算结果总结了 CO₂ 对油膜剥离的最佳温度范围，通过径向分布函数、分子弯曲度及扩散系数等参量分析了 CO₂ 对原油的溶胀降粘规律与机制。

CO₂ 具有低临界点、高扩散性、选择性溶解能力强等特点，因此对于一些有机物质有着较强的溶解抽提能力，为提高原油采收效率提供了重要的保障^[76-79]。特别是在水气交替驱(Water Alternating Gas, WAG)过程中，CO₂ 依据其特性不仅可改变油藏岩石表面及流体性质^[80, 81]，而且可有效增加注水量^[64]。研究发现，水气交替驱过程中，岩石油藏润湿性对注入水自发渗析行为的影响巨大，这种影响将直接决定了注水量^[82-84]，然而，该过程中 CO₂ 的注入对油藏润湿性翻转的影响研究甚少。

众所周知，在水湿环境下，原油作为非润湿物质，在细小孔径中可被自发渗吸的水驱替到较大孔径中^[84]。Anderson^[82]在研究中发现，注入水会优先进入到水湿性孔道，并沿孔壁深入将原油从中驱替出。而对于油湿性孔道来说，Henry 等人^[85]发现注入水很难进入其中，而 CO₂ 可进入并将部分油膜驱替出促进水进入，该研究表明了 CO₂ 的注入可改变油藏表面性质的特性。另外，Bondar^[86]研究发现 CO₂ 对页岩油中非极性组分有极强的抽提作用。综上所述，在交替驱的过程中，CO₂ 可将非极性组分选择性的抽提出，且残留的极性组分诱导油湿性油藏表面向水湿性表面反转，进而，注入水的自发渗吸能力以及油藏中的波及体积都得以提升。然而，对于 CO₂ 诱导油藏表面性质变化的微观过程，由于实验方法在油藏温度压力下的操作存在一定局限性，使得对微观过程及微观机理的观测与分析存在着较大的不足。

在本章的研究中，利用分子动力学模拟方法探究 CO₂ 与油藏相互作用致润湿性反转的微观机制。首先，基于模拟结果，研究了 CO₂ 在油膜中的渗透扩散过程机理；其次，对于不同组分间的作用机制进行分析，揭示了 CO₂ 选择性剥离的微观机理；最后，通过水滴的铺展润湿行为验证了表面润湿性反转现象。本章研究以水气交替驱为工程背景，探究了 CO₂ 对非极性组分的选择性剥离特性，为后期探究 CO₂ 更多性质及应用奠定了理论基础。

4.2 模型构建与计算方法

本章研究模型基于上一章模型进行改进，通过 Materials Studio (MS) 软件实现分子动力学模拟，采用 NVT 系综，温度设定 326.15 K，控温方法选择 Berendsen 恒温器，求和方法与上一章相同，经 1000 ps 的油膜吸附模拟以及 6000 ps 的 CO₂ 剥离油相的动力学模拟。

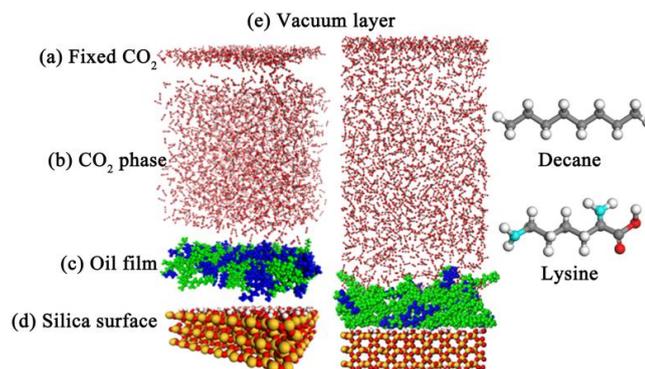


图 4-1 CO₂ 剥离油膜初始结构图

(a)固定 CO₂层; (b)CO₂相; (c)油膜; (d) α -石英表面; (e)真空层; (f)C₁₀ 分子; (g)赖氨酸分子
红色(O)、黄色(Si)、白色(H)、蓝色(赖氨酸)、绿色(烷烃 C₁₀H₂₂)

Fig. 4-1 Snapshots of initial system configurations: (a) fixed CO₂; (b) CO₂ phase; (c) initial structure for oil adsorption; (d) structure of α -quartz surface; (e) vacuum layer. Notes: O, red; Si, yellow; H, white; lysine, blue; decane, green; (f) decane molecule (C₁₀H₂₂); (g) lysine molecule (C₆H₁₄N₂O₂).

模拟构型如图 4-1 所示，由 CO₂ 相、油膜及岩石表面构成，其中岩石表面为导入的 α -石英(100)羟基化晶面，尺寸为 40.1 Å × 43.8 Å × 13.8 Å。油膜包含 15 个赖氨酸分子及 55 个癸烷分子，赖氨酸为极性组分，癸烷代表非极性组分，油膜尺寸为 40.1 Å × 43.8 Å × 11.5 Å，密度 0.83 g/cm³ [67]。将油膜放置于羟基化岩石表面，经 1000 ps 模拟，使其稳定吸附于表面之上。之后，将含有 1300 个 CO₂ 分子的 CO₂ 相置于油膜之上，密度 0.81 g/cm³，温度 326.15 K [67]。

4.3 选择性剥离行为微观机制

4.3.1 超临界 CO₂ 选择性剥离原油行为规律

如图 4-2 所示，图中展示了 CO₂ 剥离油膜过程，分别为 0-6 ns 的截图。首先，在 0 ns

时，烷烃分子与赖氨酸分子均匀混合并吸附于岩石表面；其次，在 0-3 ns 的时间内，烷烃分子逐渐被 CO₂ 分子溶解，而赖氨酸分子依然吸附于表面，导致了混合组分发生相分离；最后，从 3-6 ns 体系逐渐达到平衡态，烷烃分子逐渐均匀分布在 CO₂ 相中，赖氨酸分子则形成新的油膜吸附于岩石表面，完成两相的彻底分离。

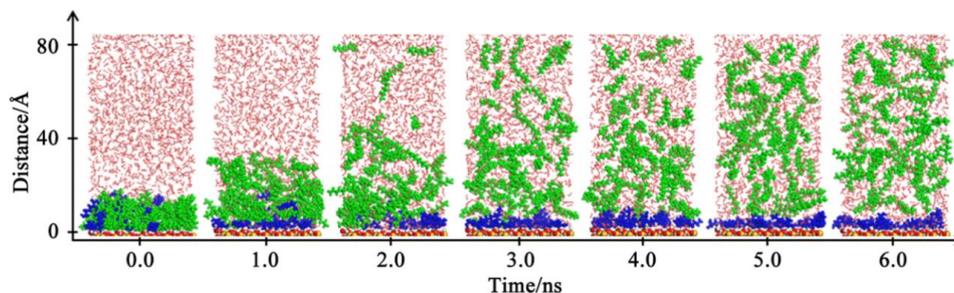


图 4-2 CO₂ 剥离原油过程图 (0、1、2、3、4、5 及 6 ns)

Fig. 4-2 Snapshots of oil stripped by scCO₂, at 0, 1, 2, 3, 4, 5, and 6 ns.

为了能够清晰的描述各组分的分布情况，图 4-3 中展示了各个组分的在垂直于表面 Z 轴方向上的密度分布函数。从图中我们可以发现，在距表面约 3.0 Å 处存在一赖氨酸密度峰值，表明了表面附近有大量的赖氨酸分子吸附，并形成了分子吸附膜。而对于烷烃来说，当距表面小于 6.0 Å 的范围内其密度几乎为零，第一个密度峰值出现在距表面 12.0 Å 处，密度值在大于 20.0 Å 处开始趋于稳定。结果表明了烷烃与赖氨酸间的完全分离以及烷烃分子在 CO₂ 相中的均匀分布。而在 2.6 Å 及 7.5 Å 处可以发现 CO₂ 的两个较为清晰的密度峰，在 2.6 Å 处的密度约为 1.02 g/cm³，该值远大于 CO₂ 的体相密度，表明了 CO₂ 在岩石表面处较为强烈的吸附行为。而 CO₂ 的第二吸附峰位于烷烃与赖氨酸吸附峰值的中间，从中我们可以推测第二吸附层的 CO₂ 分子对于两原油组分的相分离起到了重要的作用。因此，基于以上分析，CO₂ 在其中体现出了选择性的剥离行为。

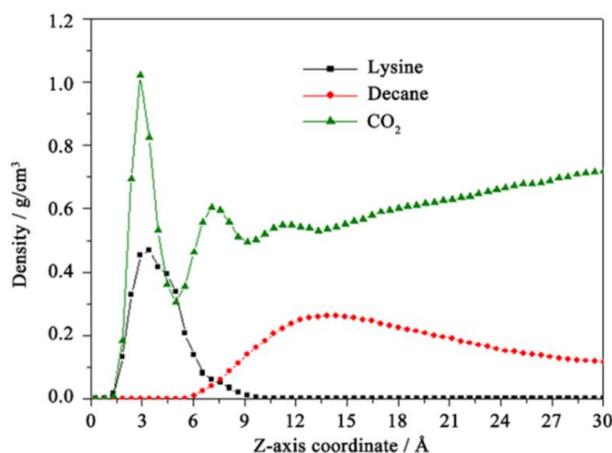


图 4-3 各组分密度分布曲线 (6 ns)

Fig. 4-3 Density profiles of decane, lysine and scCO₂ along the normal to the silica surface in the Z

direction at 6 ns.

4.3.2 CO₂ 油膜内部扩散行为

在图 4-2 中的初始构型中，我们可以看到原油紧密的吸附在岩石表面，然而，对于油膜来说，其中有大量未被原油分子占据的细小孔隙，而这些孔隙可被认为是自由体积 (Free Volume, V_{free})。在自由体积中目标探针分子可自由运动， V_{occupy} 为原油分子所占据的体积，因此为了表示该值的变化趋势，我们计算了自由体积比 (fractional free volume, FFV)，如下式 4-1 所示，

$$FFV = \frac{V_{free}}{V_{free} + V_{occupy}} \quad (4-1)$$

自由体积比反映了油膜内部结构的变化。通常，自由体积比越大，油滴内部越疏松。

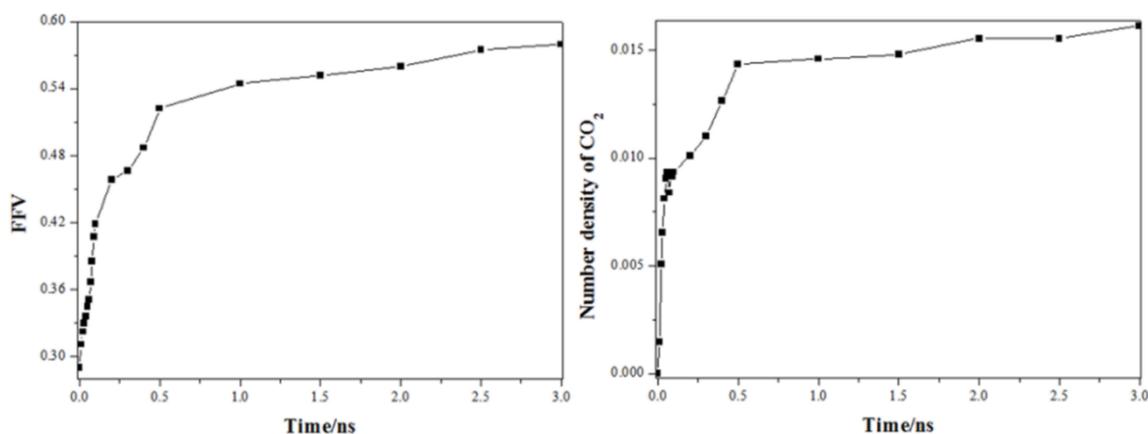


图 4-4 (a)油膜自由体积比随时间变化关系曲线；(b)CO₂在油膜中数密度随时间变化曲线

Fig. 4-4 Time evolution of (a) FFV of oil film and (b) number density of CO₂ in the cavity.

图 3-4(a)为自由体积比前 3 ns 的时间变化函数，考察对象为距岩石表面 11.5 Å 范围内的油膜。在前 0.5 ns 时 FFV 值迅速升高，其增长接近了线性单调增加，相应的孔隙自由体积增大，现象表明在前 0.5 ns 油膜存在溶胀行为。与此同时，在孔隙当中的 CO₂ 的数密度也进行了计算，如图 4-4(b)所示。图 4-4(a)与(b)曲线的变化趋势相似，表现了一定的同步关系。为了说明 CO₂ 在该同步过程中所起到的关键作用，图 4-5 展示了 CO₂ 与油膜界面接触的细节图。

由于 CO₂ 具有较强的扩散性能，CO₂ 可迅速扩散渗透至比 CO₂ 分子大的空间内，如图 4-5(a)所示。首先，部分 CO₂ 进入到油膜的上部空隙，如区域 A，CO₂ 的进入使得其与原油分子的接触面积增大，相应的相互作用强度增加。渗透扩散行为破坏了吸附于表

面的油膜内部结构，弱化了油膜分子间的聚集效果，进而为后续的 CO₂ 分子扩散进入提供了有利条件。因此，油分子伸展疏松，或彼此分离或小范围聚集成分子团簇，如图 4-5(b) 所示。该过程进一步增加了 CO₂ 的可进入空间并最终完全破坏油膜结构。另外，更多的 CO₂ 的体相分子向油膜中进入并聚集，导致了油膜中产生更多的孔隙并促进空隙间的聚并行为。例如在图 4-5(a) 中白色箭头所示，空隙 A 与 B 在 0.01 ns 至 0.02 ns 中发生了聚并行为。最终，空隙 ABC 均发生融合，致使形成了一条包含着 CO₂ 分子的孔道，穿过了油膜连接了 CO₂ 相与岩石表面。一旦 CO₂ 分子孔道形成了，便促进了 CO₂ 分子向表面方向的大量运移。最终，部分 CO₂ 分子进入了羟基化表面与油膜间的空隙，并吸附在岩石表面。基于以上分析，CO₂ 分子的运移能力对油膜结构有着重要的影响。

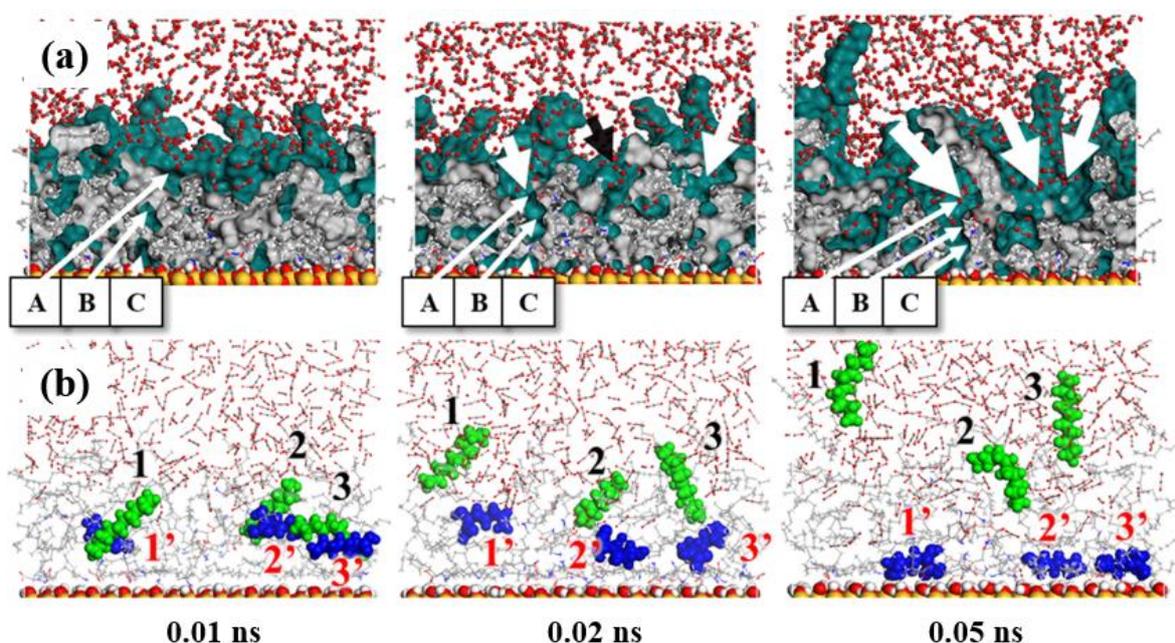


图 4-5 (a)CO₂/油膜间界面截图（墨绿色：自由体积；银色：油相占据体积）；

(b)油膜内部分子相分离过程图（绿色：烷烃；蓝色：赖氨酸）

Fig. 4-5 (a) Interface snapshots between scCO₂ and oil film at 0.01 ns, 0.02 ns and 0.05 ns. Notes: free space in oil film, deep green; spatial volume occupied by oil molecules, silver. (b) Representative snapshots of the system in oil film. Three pairs of polar (lysine) and apolar (decane) molecules are highlighted in blue and green for clarity.

4.3.3 组分相分离现象

图 4-5(b) 中显示的是在 CO₂ 作用下，烷烃与赖氨酸分离的微观过程，为了方便观测，图中选中了三组烷烃及赖氨酸分子。初始时刻时，极性与非极性分子互相缠结，随着

CO₂ 的渗入扩散，两组分分子逐渐尽可能的舒展远离。最终，烷烃分子被 CO₂ 相溶解抽提，而赖氨酸分子向表面吸附，并形成吸附分子层。研究表明，在原油剥离的过程中，CO₂ 分子对烷烃非极性分子表现出较强的选择性溶解的性能。为了进一步分析该行为，我们引入了分子间相互作用能参量，并将计算结果展示在表 4-1 中。其中，相互作用能为其中两组分间的能力，如 $E_{CO_2-Decane}$ ，计算方法如式 4-2 所示^[73, 74]：

$$E_{CO_2-Decane} = \frac{E_{total} - (E_{CO_2} + E_{Decane})}{N_{Decane}} \quad (4-2)$$

其中， N_{Decane} 为烷烃的分子个数， $E_{CO_2-Decane}$ 为 CO₂ 与烷烃间的相互作用能， E_{total} 为包含 CO₂ 与烷烃整体体系的总能量， E_{Decane} 与 E_{CO_2} 分别为烷烃与 CO₂ 相的总势能值。两相间的作用能量值越负则表示两组分间的相互作用强度越大。

表 4-1 烷烃与各组分间的相互作用能(kJ/mol)

Table4-1 The interaction energy between decane and other species (kJ/mol).

Interaction energy	E_{elec}	E_{vdw}	$E_{dispersive}$	$E_{repulsive}$	
$E_{CO_2-Decane}$	-24.01	-0.08	-23.93	-35.18	11.25
$E_{Lysine-Decane}$	-12.46	-0.21	-12.25	-26.97	14.72
$E_{Decane-Surface}$	-4.51	-0.08	-4.43	-17.52	13.09

如表 4-1 所示， $E_{CO_2-Decane}$ (-24.01 kJ/mol) 大于 $E_{Lysine-Decane}$ (-12.46 kJ/mol)， $E_{Surface-Decane}$ (-4.51 kJ/mol) 及两者之和 -16.97 kJ/mol。研究表明，CO₂ 与烷烃间的相互作用强度大于极性组分和岩石表面对烷烃的作用强度，进而使得烷烃能够溶解到 CO₂ 相中。

表 4-2 赖氨酸与各组分间的相互作用能(kJ/mol)

Table4-2 The interaction energy between lysine and other species (kJ/mol).

Interaction energy	E_{elec}	E_{vdw}	$E_{dispersive}$	$E_{repulsive}$	
$E_{CO_2-Lysine}$	-7.40	-3.01	-4.39	-8.65	4.26
$E_{Decane-Lysine}$	-45.70	-0.79	-44.91	-98.90	53.99
$E_{Lysine-Surface}$	-61.22	-7.90	-53.32	-107.22	53.90

表 4-2 中表明, $E_{\text{Lysine-Surface}}$ (-61.22 kJ/mol) 大于 $E_{\text{Decane-Lysine}}$ (-45.70 kJ/mol), $E_{\text{Lysine-CO}_2}$ (-7.40 kJ/mol) 以及两者之和 -53.10 kJ/mol, 因此, CO_2 及烷烃对赖氨酸的作用效果要小于来自表面的作用, 导致赖氨酸吸附在表面而未能进入到 CO_2 体相中。为了说明 CO_2 与其他组分间的相互作用特点, 研究计算了静电相互作用及范德华作用能, 其中范德华作用包含了色散作用以及排斥作用能, 如表 4-1 及表 4-2 所示。对于 $E_{\text{Lysine-Surface}}$ 中起到关键作用的是范德华作用 E_{vdw} (-53.32 kJ/mol), E_{vdw} 远大于 E_{elec} (-7.90 kJ/mol), 以上数值表明, 范德华作用在 CO_2 驱替剥离的过程中起到了主要作用, 而静电作用较弱。两种作用效果的差异主要归因于 CO_2 作为非极性分子, 其偶极矩为零, 且烷烃也为典型的非极性分子。色散作用能绝对值大于排斥作用能绝对值, 表明了色散力在范德华作用中所发挥的作用效果是 CO_2 选择性溶解的重要原因。

图 4-7 为赖氨酸分子中氮原子、氧原子与羟基化表面上氢原子间的径向分布函数 (radial distribution functions, RDFs), 以更清晰的分析赖氨酸分子在表面上的分布及吸附形态。为方便起见, 赖氨酸氮原子与氧原子分别标记为 N1、N2、O1 与 O2, 岩石表面氢原子为 H, 如图 4-6 所示。从中可以发现, $g(r)(\text{N2-H})$ 及 $g(r)(\text{O2-H})$ 在 1.9 Å 与 1.8 Å (line b 与 line d) 处存在最大峰值, 两处距离均在氢键形成的范围内^[50, 87]。基于研究结果发现, $g(r)(\text{N1-H})$ 及 $g(r)(\text{O1-H})$ 的第一峰位同样位于氢键的形成范围内, 然而其峰值 (8.31 及 6.77) 远小于 O2 与 N2 的峰值大小 (20.29 与 15.83)。可以发现在赖氨酸与岩石表面之间可形成氢键, 且大多数存在于 N2、O2 与表面之间, 因此, N2、O2 一侧距表面更近或作用强度更大一些。

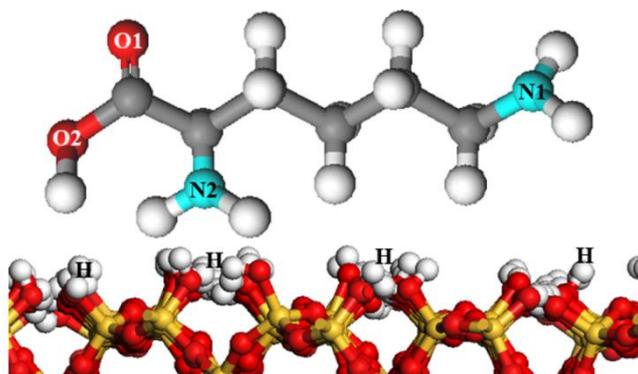


图 4-6 赖氨酸分子与羟基化表面结构图
红色(O)、灰色(C)、白色(H)及蓝色(N)

Fig. 4-6 Structure of the lysine and silica surface with numbered atoms. Notes: O, red; C, gray; H,

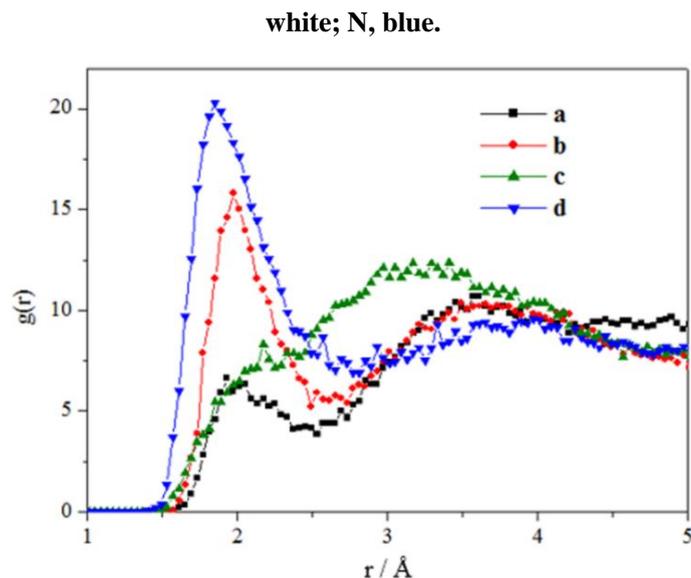


图 4-7 N1、N2、O1 及 O2 与羟基化表面氢原子间径向分布函数

(a): N1-H; (b): N2-H; (c): O1-H; (d):O2-H

Fig. 4-7 RDFs of (line a) N1 of lysine, (line b) N2 of lysine, (line c) O1 of lysine and (line d) O2 of lysine surrounding hydrogen atoms of the silica surface.

4.3.4 润湿性反转

与 CO₂ 注入之前时的油藏表面不同，CO₂ 注入之后使得原油组分相分离，极性分子吸附表面导致油藏润湿性改变。为对比 CO₂ 注入前后的油藏润湿性变化，我们利用分子动力学模拟方法将水滴分别置于 CO₂ 注入前后的油藏表面，如图 4-8(a)与(b)所示。在图 4-8(a)中，水滴与油藏表面间的接触线长度未发生明显变化，同时水滴依然保持着半球状，基于结果我们可推出该表面为疏水表面或油湿性表面。而对于图 4-8(b)中水滴与油藏界面间的接触线明显变长，且随着模拟时间的延长，水滴有明显的表面铺展行为，结果表明，该界面为亲水界面或水湿性表面。因此，当 CO₂ 注入与油藏作用之后，油藏表面出现了由油湿性向水湿性的转变，这种作用极大促进了水在微纳孔道当中的自发渗吸行为，促进了水在其中的波及体积与波及系数，有利于水的增注行为的发生。

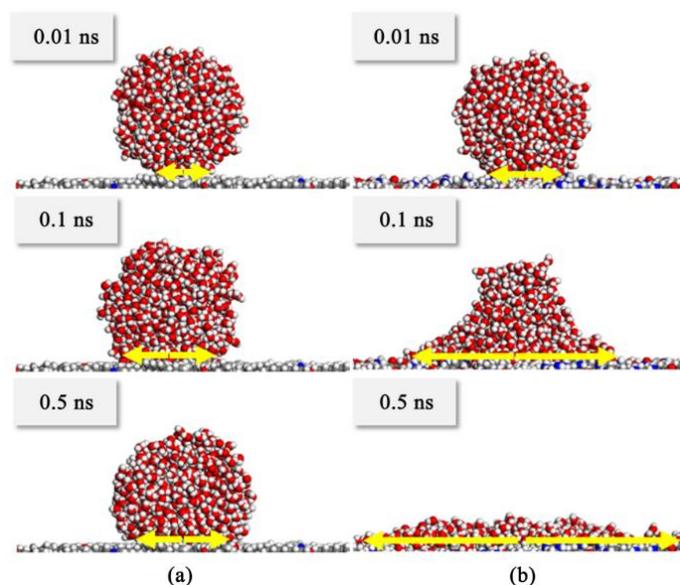


图 4-8 水滴在 CO₂ 作用前(a)后(b)的油藏表面的润湿行为
红色(O)、灰色(C)、白色(H)及蓝色(N)

Fig. 4-8 Snapshots of water droplets adsorbed on oil reservoir rocks (a) with apolar and polar components (before CO₂ injection) and (b) after extraction of the apolar components (after CO₂ injection). Notes: the yellow lines show contacts, and the atoms are colored as follows: O, red; C, gray; N, light blue; H, white.

4.4 本章小结

本章利用分子动力学模拟方法，探究了 CO₂ 的选择性溶解剥离行为对油藏润湿性影响的现象机制。研究中构建了油膜吸附岩石表面的结构模型，油膜包含了代表非极性组分的烷烃 C₁₂ 分子以及代表极性组分的赖氨酸分子，之后加入 CO₂ 相以观察与油膜相互作用行为，并对作用前后的油藏表面的润湿性进行对比，得到如下结论：

1. CO₂ 渗透扩散性强是原油溶胀的直接原因，经对扩散现象的进一步观察可知，油膜中 CO₂ 分子孔道的形成在 CO₂ 扩散过程中起到了关键作用，同时 CO₂ 向表面的吸附作用极大促进了 CO₂ 的扩散行为；

2. CO₂ 与原油各组元间的相互作用的差异是 CO₂ 分子选择性的主要原因，范德华作用为主要作用方式。由于 CO₂ 的扩散溶解，使得油膜平衡结构破坏，烷烃溶解而赖氨酸分子吸附于岩石表面形成吸附分子层；

3. CO₂ 的选择性使得非极性组分溶解，同时使得极性组分暴露并吸附于表面，导致油藏表面性质有疏水性向亲水性的转变。通过水滴在 CO₂ 作用前后的油藏表面的铺展行

为的对比,发现亲水表面促进水滴的自发吸附,有利于注入水的波及体积与效率的增加。

第五章 超临界 CO₂ 选择性致沥青质沉积机制

5.1 引言

在上一章中我们主要介绍了 CO₂ 的选择性溶解特性，同时分析了这种选择性对油藏性质的影响，如对非极性组分的优越的溶解性能，导致残余极性组分的吸附残留行为诱导了油藏润湿性翻转，我们进一步通过水滴润湿铺展行为验证了该现象。而同样是选择性剥离，CO₂ 与分子量较大的原油组分的相互作用行为则体现出更为复杂的有趣现象。

随着石油的开发力度不断加大，低渗油藏等老油田所占可开发油藏比重不断增大^[88, 89]。作为油藏残余组分中的主要成分，沥青质的含量对残余油的物化性质的影响是很大的^[90-92]。沥青质作为分子量较大、组分基团含量复杂的极性分子，由于其多环芳香烃、少量杂原子的不同产生诸多类型的沥青质组分，使得沥青质对油藏开发、石油炼化、环境等的影响带来不确定性^[93-96]。特别当 CO₂ 注入之后，CO₂ 与原油相互作用导致油相内部平衡打破，液相性质变化，导致沥青质等组分沉积^[97-101]。沥青质在油气藏、钻井设备及地面开发设备的沉积行为会引发诸多问题^[102-105]，如油藏孔喉堵塞问题，原油组分相分离等。因此，详细深入分析 CO₂ 与原油组分的相互作用机制，对于解决沥青质沉积问题有着重要意义。

在先前的研究中，关于沥青质在油气藏开发过程中发生沉积的现象已有一定的报道，并主要围绕着对于一些新现象和新规律的解释与探讨。其中，对于 CO₂ 致沥青质沉积行为规律进行了探索性的研究，主要包含了对沉积初始点和沉淀量进行了研究^[106-108]。与常规的解释分析沉积规律相比，细致刻画各个组分与 CO₂ 相互作用的微观机制是解决并分析沉积问题的根本。从原子级别的分析角度出发，详细分析粒子运动行为、沉积规律以及精细的分子作用机理，对于解决 CO₂ 选择性溶解行为致沥青质沉积具有重要意义。然而，上述分析内容在实验操作上存在一定的挑战性，但为了有效解决实际问题，却有着极大的必要性。

本章中，我们利用分子动力学模拟研究了 CO₂ 选择性剥离原油多组分的构型。观察到了由各组分在不同温度下组成的胶核结构，另外，从微观角度探讨了 CO₂ 与该结构的相互作用机制。本研究为 CO₂ 驱替原油多组分的研究工作开拓了新的视野，以及为后期研究奠定了理论基础及技术支持。

5.2 模型构建与计算方法

在前两章的研究中，我们均构建了 CO₂ 剥离原油模型，其中利用 MS 软件中的 Visualizer 模块导入 α -石英(100)晶面来构建出二氧化硅岩石表面，表面进行羟基化修饰。之后构建油膜盒子，其中包含 28 个饱和烃 C₁₂H₂₆、16 个树脂分子 C₁₃H₁₀S 以及 8 个沥青质分子 C₅₄H₆₅NO₂S 等，具体分子结构如图 5-1 所示。由于芳香烃与树脂组分在对沥青质聚集及沉淀的过程中的作用相似，因此为了提高模拟效率，本研究中将芳香烃组分均由树脂组分代替，各组分放入油膜中的比例均以已有文献为参考^[109]。

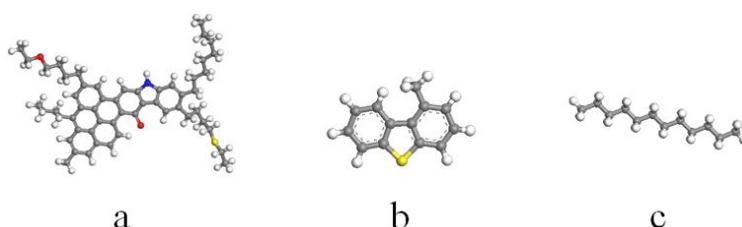


图 5-1 所选取的原油各组分；a 为沥青质分子；b 为树脂；c 为饱和烃 C₁₂

Fig. 5-1 Snapshots of oil components (a) asphaltene (b) resin (c) dodecane.

油膜构建完成之后，将油膜放置于岩石表面，经能量最小化后，分别在 323 K 及 398 K 温度下经过 5 ns 的动力学模拟得到稳定的油膜吸附构型，模拟结果如图 5-2 的所示，而后以便于分析构型特点等参量。对于分析 CO₂ 导致沥青质沉积的问题，我们以 398 K 温度下的油膜吸附构型为基础，添加 1258 个 CO₂ 分子于油膜之上，并在 CO₂ 体相之上固定 250 个 CO₂ 分子以防止 CO₂ 体相中的分子向真空层扩散，影响模拟结果。经能量最小化后，进行了 10 ns 的分子动力学模拟。利用 Atom Based 求和方法计算范德华作用，截断半径为 11 Å，Ewald 方法计算库仑作用，模拟步长为 1 fs，并每隔 1000 步记录一次速度及坐标获得轨迹文件，以便后期对其动力学性质分析做准备。

5.3 CO₂ 选择性致沥青质沉积机理

5.3.1 沥青质自聚集形貌

323 K 时大部分沥青质分子吸附在岩石表面，而并非形成胶束结构，对于油膜中的其他组分，排布规律性同样较差。如图 5-2 所示，沥青质分子主要互相呈平形状、“T”型或其他无序构型。通过进一步观察发现，沥青质组分周围被树脂分子紧密包裹，强的

相互作用不仅使得沥青质分子间形成空间位阻效应，更是由此分隔开各个分子，使沥青质分子彼此独立不易聚集。当温度升高至 398 K 时，树脂对沥青质稳定的作用被弱化，出现去吸附现象，同时，呈平行状的沥青质二聚体可明显观察到。

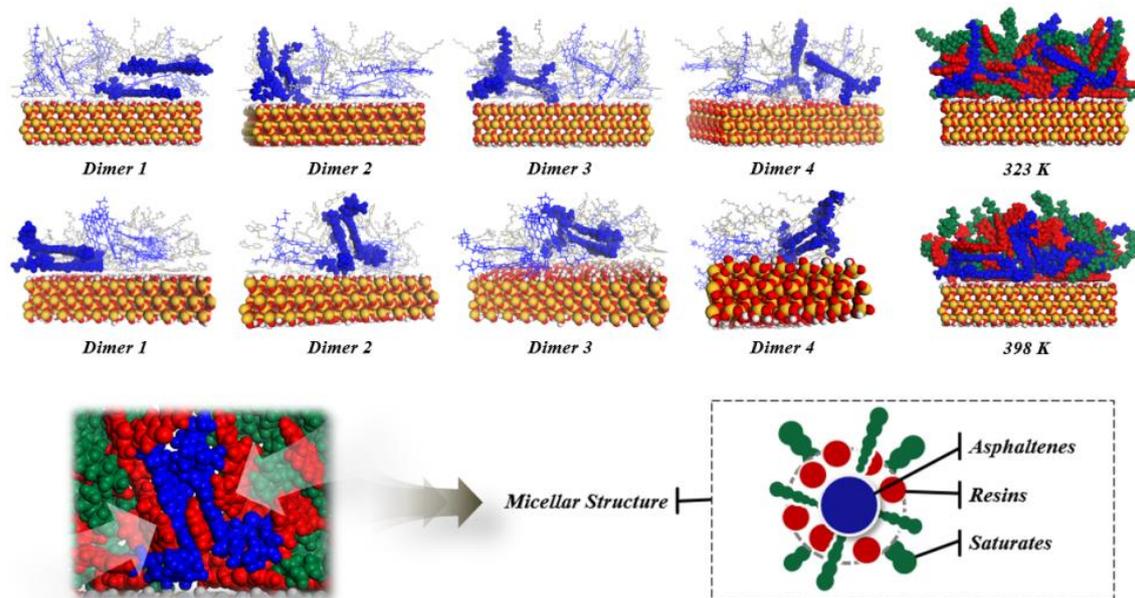


图 5-2 323 K 及 398 K 时原油各组分在岩石表面处的分布形态

Fig. 5-2 Distribution configuration of oil components on the silica surface at 323 K and 398 K.

首先，基于分子动力学模拟结果的平衡结构中可以看出，各个沥青质分子主体结构在油相中没有发生较大的弯曲，几乎所有原子仍然保持在同一平面中，这种现象是大陆状结构的沥青质分子的结构特点，为分子间平行吸附提供有利条件。其次，从分子构型中可以看出，分子中包含了大量的苯环结构，而苯环中含有大 π 键，这就使得分子很难发生自身弯曲，并且通过 π - π 键作用，使得分子间迅速形成二聚体。对于分子边缘的烷烃链来说，由于其不含有大 π 键，基团周围无支撑结构，烷烃链结构极易发生部分弯曲，导致在与其他分子接触以及最后结合成为二聚体的过程中，起到牵引作用。最后，温度的升高是导致各组分形态变化的主要原因。高温有助于减轻岩石表面对原油分子的束缚，导致油膜内部结构疏松，分子在其中的运移灵活性更大，从而彼此暴露出更多的杂原子及活性位点，促进其重新结合。与此同时，温度升高，沥青质在原油中的溶解度会逐渐降低，该行为对聚集尺寸有重要影响，后文我们将会对其着重分析。总体来讲，其整体的形态变化是由无序/稳定的分布到无序/不稳定，再由无序/不稳定向有序/稳定的转变。

形成胶束结构是上述变化的最终形态，我们可以观察到树脂的存在是防止沥青质进一步聚集的主要原因。沥青质等较重组分在树脂的包裹下稳定存在于胶束的核心位置，

轻质组分则依次位于外部，如饱和烃占据着胶束结构的边缘。为了进一步分析该沥青质胶束的结构，了解各组分吸附及分布特点，我们分析了各组分与沥青质间的径向分布函数，具体如下图所示。

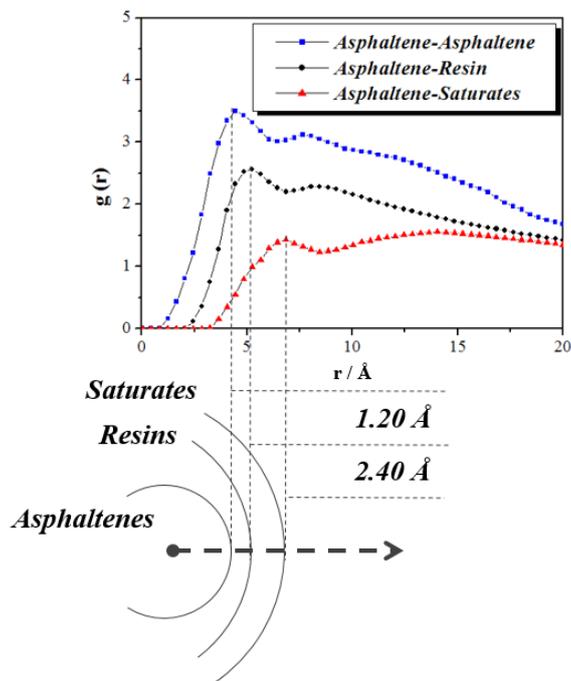


图 5-3 沥青质分子与各组分间径向分布函数

Fig. 5-3 Radial distribution functions between asphaltenes and oil components.

首先，图 5-3 为 398 K 时各个组分与沥青质间的径向分布函数曲线。各曲线的第一峰值的逐步降低表明了一个沥青质分子周围配位数的降低，而各个峰值在横坐标方向上的右移表明了目标分子远离沥青质分子。依据以上分析以及相应数据，图 5-3 给出了对胶束结构的定量描述。胶束结构的主要特征在于其胶核的形成，与实验研究结果相似的是所形成的胶束结构均为层壳状结构，其中饱和烃组分在沥青质外 2.40 Å 处形成层状结构，并吸附在位于 1.20 Å 处的树脂层，所形成结构的具体尺寸以及具体形貌与不同的分子类型相关，而对于比例及构型彼此是相似的。上述分析对于探究 CO₂ 至沥青质沉积机制的研究有重要的意义，例如重质组分在油膜内部而轻质在外部时，CO₂ 的驱替过程可被认为是选择性的萃取行为，而若轻质组分被重质组分所包裹覆盖，则 CO₂ 的抽提效果将因为空间位阻等原因而变得弱化不明显，甚至无法与轻质组分相接触。

5.3.2 CO₂-胶束结构破坏机理

当 CO₂ 注入到体系当中时，由于 CO₂ 较强的扩散能力和选择性溶解行为，CO₂ 会优

先进入油膜的烷烃部分。随后，CO₂ 逐步使得烷烃组分溶胀，并紧紧包裹住树脂/沥青质构型。通过模拟结果表明，CO₂ 溶入油膜后在呈吸附形态的树脂分子外围形成清晰的分子壳层，并随着 CO₂-CO₂ 相互作用的加剧分子壳层越来越紧密。直到少量 CO₂ 分子嵌入到树脂与沥青质间的孔隙处，如图 5-4(a)II 中所示，树脂分子逐步被 CO₂ 从沥青质分子上剥离，并进入到 CO₂ 体相中。在整个过程中，CO₂ 选择性抽提行为主要可归因于体系中各个组份间的相互作用，因此图 5-4(b)中为所计算的相互作用能变化曲线图，从图中我们可以清楚的看到竞争吸附的行为变化以及能量的变化趋势。基于相互作用能的计算结果，可以看出在 CO₂ 注入之前，油膜经历了 5 ns 的时间达到了趋于平衡的状态，能量达到稳定形成油膜自吸附结构。在此过程中，沥青质与树脂间的作用能量平稳，该能量对于体系形成胶束结构起到至关重要的作用。随着大量 CO₂ 的进入，稳定的吸附平衡结构被打破。在图 5-4(a)I 到 III 的过程中，CO₂ 与树脂间的作用能量迅速升高，CO₂ 不仅使得各个组分间的间距拉大，而且使得沥青质-树脂互相作用能降低。

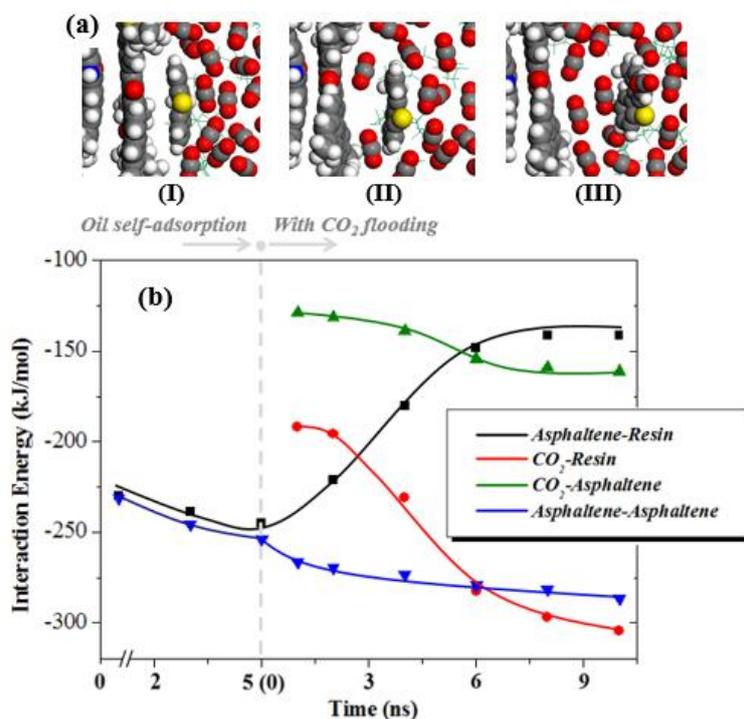


图 5-4 (a) CO₂ 剥离树脂过程图；(b) 组分间相互作用能

Fig. 5-4 (a) The process snapshots of resins detachment from asphaltenes; (b) the interaction energy among the different components.

基于胶体理论，相比较沥青质等分子量较大的分子，CO₂ 及其他小分子量的饱和烃分子有着高度不对称性的热力学性质。随着 CO₂ 在油膜中的溶解性的增强，CO₂ 逐步占

据了油膜中的孔隙空间，增加了 CO₂ 在油膜中的比重与浓度，减小了树脂分子的含量比例并占据了沥青质分子团表面空间，因此胶束结构出现溶胀现象以及体系表面能极大的增加。与此同时，CO₂ 的溶入不仅弱化了各组间的作用强度导致胶束的溶剂化层变薄，而且结构的疏松导致沥青质分子的活动性增强，并相互缔合形成团簇，以求能量最小。缔合尺寸是分析沉积现象的重要参数，当所结合形成的分子团尺寸达到临界点时，沉淀现象开始发生。在该过程中，沥青质的缔合行为主要分为图 5-5 所示的两种形式，即颗粒 1 及颗粒 2。

首先，对于颗粒 1 的形成，由于两对二聚体都和表面存在一定的距离，沥青质分子的运动受到的来自表面的束缚较弱，因此两对二聚体的缔合过程基本是在 CO₂ 或油膜体相中完成的。基于上述分析和描述，CO₂ 对树脂从沥青质分子上的剥离效果起到主要的促进作用。同时树脂的去吸附行为反作用于沥青质并带动促进其运动，这种带动作用使得沥青质分子震动翻转，使得分子运动性增强，这种运动行为的提升加剧了二聚体聚并的速度与可能性，聚并行为在经过 5.3 ns 的动力学模拟后趋于平衡稳定。而对于颗粒 2 来说，其形成过程可被认为是向表面吸附的过程，以某一吸附或接近表面的沥青质二聚体为吸附/沉淀点，吸引更多的沥青质靠近并向岩石表面吸附。颗粒 2 吸附过程特点是逐层吸附沉淀、迅速稳定且可视为沉积总过程的初始状态，该过程在经过 2.5 ns 的动力学模拟之后趋于稳定，用时较颗粒 1 的过程更短。在聚并的第一阶段之后，第二阶段随着颗粒 1 与 2 间的相互作用增强而开始。在第二阶段过程中，颗粒 2 为沥青质整体向表面沉积的桥梁与诱发点。基于以上对沥青质沉积过程的分析，可以发现聚并行为是沉积现象的重要部分，这也在一定程度上证明了实验研究对于该问题的猜测。

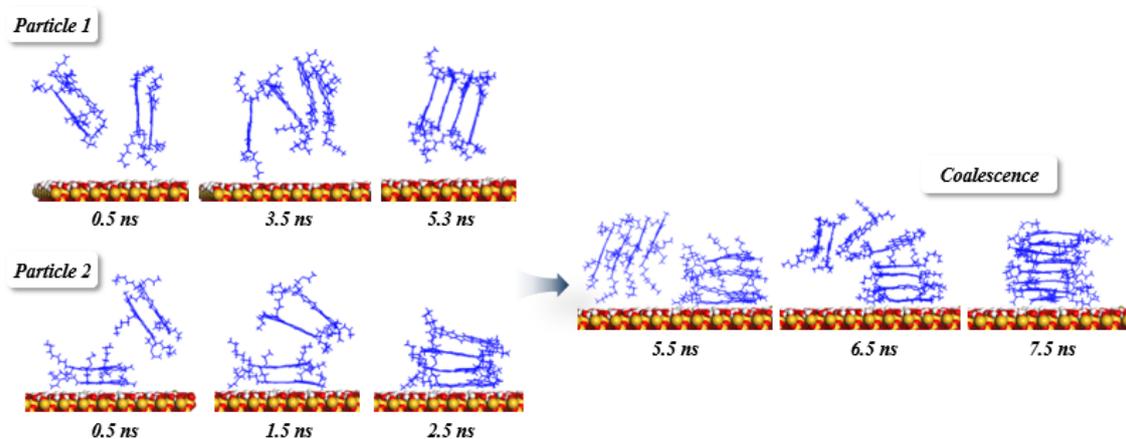


图 5-5 沥青质聚集沉积过程示意图

Fig. 5-5 The process snapshots of asphaltenes accumulation and precipitation.

5.4 本章小结

本章我们采用分子动力学模拟的方法，探究了 CO_2 选择性溶解行为致沥青质沉积现象的微观过程与机理。首先，我们构建了含有饱和烃、树脂及沥青质分子的油膜吸附于岩石表面，分析 323 K 与 398 K 温度下的吸附分布特点及差异。之后添加 CO_2 相置于油膜之上，与油膜进行相互作用分析沥青质沉淀机制及其他组分的分离机理，并得到如下结论：

1. 含多组分的油膜体系在不同温度下呈现出不同的吸附形态，温度升高有助于组分间的去吸附发生，并导致油膜体积膨胀，进而使得沥青质分子形态重组，形成以树脂包裹沥青质结构为胶核的胶束结构；

2. 当 CO_2 注入后， CO_2 迅速进入并均匀分布到含烷烃区域中，紧密排布在树脂外侧形成分子壳层。当油膜内部所含 CO_2 分子达到一定量时， CO_2 分子嵌入树脂与沥青质间隙，并剥离树脂使其进入 CO_2 体相中。组分间的相互作用能的变化以及竞争吸附行为，是导致 CO_2 破坏油膜原有结构的主要驱动因素。 CO_2 在选择性溶解分子量较大的组分时，主要以对原有结构进行破坏为主，并逐步溶解非极性或轻质组分；

3. 沥青质沉积主要分为两个部分，一是位于油膜体相处，沥青质二聚体在体相中聚合，二是在岩石表面附近，以向表面吸附为主要形式，该方式更为迅速。最终沉积是以位于表面或表面附近的沉积沥青质颗粒为诱发点，使体相中沥青质组分诱导沉淀。

结 论

在本论文中,我们采用全原子分子动力学模拟方法,研究了 CO₂ 在原油开采过程中的选择性驱替行为。工作旨在深入探究 CO₂ 驱过程中,CO₂ 选择性驱替行为机理及该行为对油藏表面性质的影响规律,进而为设计与优化 CO₂ 驱提高原油采收率提供新思路新方法。通过研究,主要得到以下结论:

(1) 不同的温度条件下,CO₂ 与油膜的作用方式不同,本论文考察了在 303 K, 323 K, 343 K, 363 K 及 383 K 体系中的 CO₂ 剥离原油的微观过程,基于观测分析发现 CO₂ 在 343 K 时存在剥离原油最佳温度范围。另外,为了深入分析剥离差异的根本原因,本论文着重分析了 303 K, 343 K 及 383 K 温度下的体系。303 K 时 CO₂ 对膜的剥离方式以整体剥离为主,343 K 时以逐层溶解为主,当温度升高至 383 K 时,此时有大量烷烃吸附残留在岩石表面。基于分析组分空间分布特点的参量径向分布函数(RDFs),我们发现处于 343 K 时 CO₂/烷烃体系的剥离驱替效率最高,并以最短的时间达到体系平衡。

(2) 在对含极性与非极性组分(赖氨酸与癸烷)的油膜的研究中发现,CO₂ 与原油各组分间的相互作用的差异是 CO₂ 分子选择性的主要原因,范德华作用为主要作用方式。由于 CO₂ 的扩散溶解,使得油膜平衡结构破坏,烷烃溶解而极性分子吸附于岩石表面形成吸附分子层。CO₂ 的选择性使得非极性组分溶解,使得极性组分暴露,导致油藏表面性质有疏水性向亲水性的转变。通过水滴在 CO₂ 作用前后的油藏表面的铺展行为的对比,发现亲水表面促进水滴的自发吸附,有利于注入水波及体积的增加。

(3) 在对含多组分(沥青质、树脂与饱和烃)的油膜的研究中发现,各个原油组分在不同温度下呈现出不同的吸附形态,温度升高有助于组分间的去吸附发生,并导致油膜体积膨胀,进而使得沥青质分子形态重组,形成以树脂包裹沥青质结构为胶核的胶束结构。当 CO₂ 注入后,CO₂ 迅速进入并均匀分布到含烷烃区域中,紧密排布在树脂外侧形成分子壳层。当油膜内部所含 CO₂ 分子达到一定量时,CO₂ 分子嵌入树脂与沥青质间隙,并剥离树脂使其进入 CO₂ 体相中。组分间的相互作用能的变化以及竞争吸附行为,是导致 CO₂ 破坏油膜原有结构的主要驱动因素。CO₂ 选择性在溶解分子量较大的组分时,主要以对原有结构进行破坏为主,并逐步溶解非极性或轻质组分。

综上所述,本论文通过对原油开采程中 CO₂ 对吸附在岩石表面的原油剥离过程的研究,深化了超临界二氧化碳与原油作用机理的认识,使深入研究驱油的微观机理变得有章可循;本论文获得了大量新颖的驱油机理与观察视角,有望在纳米驱油理论中发挥重

要作用，可为该领域的后续研究提供参考。

此外，对于本论文的研究结果，还有以下补充说明：

（1）本论文不拘泥于实验研究的传统方法，充分发挥分子模拟研究优势，利用分子扩散系数及弯曲度，探究了 CO_2 对原油流动性的影响，得到最佳降粘的温度范围，该方法同样适用于其他流体性质的观测，如驱替液动态驱油理论研究、 CO_2 流体增粘携砂性能评价等。

（2）本论文为相关研究提供全新视角，研究发现 CO_2 渗透扩散性强是原油溶胀的直接原因，经对扩散现象的进一步观察可知，油膜中 CO_2 分子孔道的形成在 CO_2 扩散过程中起到了关键作用。研究过程中发现， CO_2 对油膜内部孔隙存在串联效果，该行为是 CO_2 分子孔道的主要原因，可为 CO_2 扩散相关的后续研究提供借鉴。

（3）本论文在对 CO_2 选择性特性致沥青质沉积的研究中发现，沥青质沉积主要分为两个部分，一是位于油膜体相处，沥青质二聚体在体相中聚并，而是在岩石表面附近，以向表面吸附为主要形式，该方式更为迅速。最终沉积是以位于表面或表面附近的沉积沥青质颗粒为诱发点，使体相中沥青质组分诱导沉淀。本文所得到的理论及规律，要从实验上实现还需要克服很多困难，方法与尺度的差异使得模拟与实验各有千秋，这更需要彼此借鉴与学习。

参考文献

- [1] Brennecke J. F., Charles A. E., Phase Equilibrium for Supercritical Fluid Process Design[J]. AIChE Journal, 1989, 35(9): 1409-1427.
- [2] Baiker A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(2): 453-473.
- [3] Bruno T. J., Ely J. F. Supercritical fluid technology: reviews in modern theory and applications[M]. CRC Pr I Llc, 1991.
- [4] Vargaftik N. B. Tables on Thermodynamic Properties of Liquids and Gases[J]. Hemisphere, Washington DC, 1975.
- [5] Wenclawiak B. W. Supercritical Fluid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from Native Soil and Fly Ash with Pure and Modified Carbon Dioxide and Dimethylether[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997, 38(5): 355.
- [6] Roy B. C., Goto M., Hirose T. Supercritical Fluid Extraction oils from Ginger Root: Experiments and Modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(33): 607-611.
- [7] Wslls S. L., Desi mone J. M. CO₂ technology platform: an import ant tool for environment problem solving[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40: 518-527.
- [8] Sánchez-Vicente Y., Cabañas A., Renuncio J. A. R., et al. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil using carbon dioxide and ethanol[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2009, 49(2): 167-173.
- [9] Salerno A., Clerici U., Domingo C. Solid-state foaming of biodegradable polyesters by means of supercritical CO₂/ethyl lactate mixtures: Towards designing advanced materials by means of sustainable processes[J]. European Polymer Journal, 2014, 51: 1-11.
- [10] Reverchon E., Gdella P., Falivene M. Process Parameters and Morphology in Amoxicillin micro and submicro Particle Generation by Supercritical Antisolvent Precipitation[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2000, 17(2): 239-248.
- [11] Whorton L. P., Brownscombe E. R., Dyes A. B. Method for Producing Oil by Means of Carbon Dioxide[P]. US: 2623596. 1952-12-30.
- [12] Leena K. 2008 Worldwide EOR Survey[J]. Oil & Gas Journal, 2008, 106(15): 47-59.

- [13] 高慧梅, 何应付. 注二氧化碳提高原油采收率技术研究进展[J]. 特种油气藏, 2009, 2(16): 6-11.
- [14] Stalkup F. I. Displacement behavior of the condensing/vaporizing gas drive process[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1987.
- [15] Christiansen R. L., Kim H. Rapid measurement of minimum miscibility pressure using the rising bubble apparatus[J]. SPE Reservoir Engineering, 1987, 2(4): 523-527.
- [16] 郭平, 李苗. 低渗透砂岩油藏注 CO₂ 混相条件研究[J]. 石油与天然气地质, 2007, 28(5): 687-692.
- [17] Kulkarni M. M., Rao D. N. Experimental investigation of miscible and immiscible Water-Alternating-Gas (WAG) process performance[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 48(1): 1-20.
- [18] Gozalpour F., Ren S. R., Tohidi B. CO₂ EOR and storage in oil reservoir[J]. Oil & gas science and technology, 2005, 60(3): 537-546.
- [19] 邓小亮, 李志义, 张晓冬, 等. 固体在超临界二氧化碳中溶解度的关联与计算[J]. 化工设计, 2004, 14(1): 39-48.
- [20] Prieditis J., Wolle C. R., Notz P. K. A laboratory and field injectivity study: CO₂ WAG in the San Andres formation of West Texas[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1991.
- [21] 李孟涛, 单文文, 刘先贵, 尚根华. 超临界二氧化碳混相驱油机理实验研究[J]. 石油学报, 2006, 27(3): 80-83.
- [22] 薛海涛, 卢双舫, 付晓泰, 等. 溶气原油体积系数, 密度的预测模型[J]. 地球化学, 2004, 32(6): 613-618.
- [23] 王守岭, 孙宝财, 王亮, 等. CO₂ 吞吐增产机理室内研究与应用[J]. 钻采工艺, 2004, 27(1): 91-94.
- [24] 秦积舜, 李爱芬. 油层物理学[M]. 东营: 石油大学出版社, 2001: 270-272.
- [25] 杨承志, 岳清山, 沈平平. 混相驱提高石油采收率[M]. 北京: 石油工业出版社, 1989: 52-63.
- [26] Doscher T. M., El-Arabi M. High Pressure Model Studies of Oil Recovery by Carbon Dioxide[C]. SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, 1981.

- [27] Ane A. V. Performance review of a large-scale CO₂-WAG enhanced recovery project, SACROC Unit Kelly-Snyder Field[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1979, 31(02): 217-231.
- [28] 林吉生. CO₂ 提高特超稠油采收率作用机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2008.
- [29] Lin Y., Smart N. G. Supercritical fluid extraction of actinides and heavy metals for environmental cleanup: A process development perspectives[R]. Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (US), 2003.
- [30] Ernesto R., Felice S. Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile essential oil and its analysis by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, 42(2): 154-158.
- [31] 樊文乐, 武文洁. 超临界萃取中夹带剂的概述[J]. *食品科技*, 2005, 2: 39-42.
- [32] Lopez D. A., Perez T., Simison S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal[J]. *Materials & Design*, 2003, 24(8): 561-575.
- [33] Grigg R. B., Tsau J. S., Martin F. D. Cost reduction and injectivity improvements for CO₂ foams for mobility control[C]. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [34] Bon J., Sarma H. K., Theophil A. M. An Investigation of Minimum Miscibility Pressure for CO₂ -Rich Injection Gases with Pentanes-Plus Fraction[C]. SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific. Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [35] 乔贵民. 表面活性剂改变亲油岩石润湿性的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011.
- [36] 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.
- [37] Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer Simulation of Liquids*[J]. 1987.
- [38] 汪文川. 分子模拟-从算法到应用[J]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [39] Richard J. S. *Molecular Simulation of Fluids (theory, algorithms and object-orientation)* [J]. 1999.

- [40] Inomata H., Saito S., Debende P. A., et al., Molecular Dynamics Simulation of Infinitely Dilute Solutions of Benzene in Supercritical CO₂[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 116(1): 282-288.
- [41] Higashi H., Iwai Y., Arai Y. Calculation of Self-Diffusion and Trafer Diffusion Coefficients near Critical Point of Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(1): 4567-4570.
- [42] Zhou J., Lu X. H., Wang Y. R. Molecular Dynamics Investigation on Theinfinite Dilute Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 172(5): 279-291.
- [43] 肖吉, 陆九芳, 陈健等. 超临界水中气体扩散系数的分子动力学模拟[J]. *高校化学工程学报*, 2001, 15(1): 6-10.
- [44] Coelho L. A. F., Marchut A., Oliveira J. V. Theoretical Studies of Energetics and Diffusion of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(1): 227-235.
- [45] Coelho L. A. F., Marchut A., Oliveira J. V. Role of Attractive Forces in Self-Diffusion and Mutual Diffusion in Dense Simple Fluids and Real Substances[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194: 1131-1140.
- [46] Feng H., Gao W., Sun Z., et al. Molecular dynamics simulation of diffusion and structure of some n-alkanes in near critical and supercritical carbon dioxide at infinite dilution[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(41): 12525-12534.
- [47] 张新波. 水和二氧化碳体系的分子模拟研究[D]. 厦门大学, 2007.
- [48] Zhao L. L., Lin S. C., Jonathan D. Molecular Dynamics Investigation of the Various Atomic Force Contributions to the Interfacial Tension at the Supercritical CO₂-Water Interface[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(9), 6076– 6087.
- [49] Lu L. Y., Berkowitz M. L. Molecular Dynamics Simulation of a Reverse Micelle Self Assembly in Supercritical CO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(33), 10254-10255.
- [50] Chandran A., Prakash K., Senapati S. Self-assembled inverted micelles stabilize ionic liquid domains in supercritical CO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12511-12516.

- [51] Yang X. N., Yue X. P. Adsorption and Structure of Lennard–Jones Model Fluid in Slit-like Amorphous Silica Nonporous[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(17): 166-173.
- [52] Yan B., Yang X. N. Adsorption Prediction for Three Binary Supercritical Gas Mixtures on Activated Carbon Based on a NDFT/PSD Approach[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60: 3267-3277.
- [53] Liu S. Y., Yang X. N., Qin Y. Molecular Dynamics Simulation of Wetting Behavior at CO₂ /Water/Solid Interfaces[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(21): 2252-2257.
- [54] Xu Z., Yang X., Yang Z. Adsorption and self-assembly of surfactant/supercritical CO₂ systems in confined pores: A molecular dynamics simulation[J]. *Langmuir*, 2007, 23(18): 9201-9212.
- [55] Zhou J., Wang W. C. Adsorption and Diffusion of Supercritical Carbon Dioxide in Slit Pores[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 8063-8070.
- [56] Chialvo A. A., Vlcek L., Cole D. R. Aqueous CO₂ Solutions at Silica Surfaces and within Nanopore Environments. Insights from Isobaric–Isothermal Molecular Dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(26): 13904-13916.
- [57] Qin Y., Yang X., Zhu Y. et al., Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Supercritical CO₂ Fluid and Modified Silica Surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(33): 12815-12824.
- [58] Mondal S., De S. CO₂ based power cycle with multi-stage compression and intercooling for low temperature waste heat recovery[J]. *Energy*, 2015.
- [59] Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. Visual investigation and modeling of asphaltene precipitation and deposition during CO₂ miscible injection into oil reservoirs[J]. *Fuel*, 2015, 160: 132-139.
- [60] Yu W., Lashgari H. R., Wu K., Mondal S. Sepehrnoori K. CO₂ injection for enhanced oil recovery in Bakken tight oil reservoirs[J]. *Fuel*, 2015, 159: 354-363.
- [61] Sarkari M., Darrat I., Knutson B. L. CO₂ and Fluorinated Solvent-Based Technologies for Protein Microparticle Precipitation from Aqueous Solutions[J]. *Biotechnology Progress*. 2003, 19: 448-454.
- [62] Chattopadhyay P.; Gupta R. B. Production of antibiotic nanoparticles using supercritical

- CO₂ as antisolvent with enhanced mass transfer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40: 3530-3539.
- [63] Eckert C., Liotta C., Ragauskas A., Hallett J., Kitchens C., Hillac E., Draucke L. Tunable solvents for fine chemicals from the biorefinery[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9: 545-548.
- [64] Rogers J. D., Grigg R. B. A literature analysis of the WAG injectivity abnormalities in the CO₂ process[C]. *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [65] Sayegh S. G., Maini B. B. Laboratory Evaluation of the CO₂ huff-n-puff Process for Heavy Oil Reservoirs[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1984, 23(03).
- [66] Zhang J., Pan Z., Liu K., Burke N. Molecular Simulation of CO₂ Solubility and Its Effect on Octane Swelling[J]. *Energy & Fuel*. 2013, 27: 2741-2747.
- [67] Cao M.; Gu Y. Temperature effects on the phase behaviour, mutual interactions and oil recovery of a light crude oil–CO₂ system[J]. *Fluid Phase Equilibria*. 2013, 356: 78-89.
- [68] Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 7338-7364.
- [69] Osnis A., Sukenik C. N., Major D. T. Structure of Carboxyl-Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers from Molecular Dynamics Simulations and Hybrid Quantum Mechanics–Molecular Mechanics Vibrational Normal-Mode Analysis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 770-782.
- [70] Yang J., Ren Y., Tian A. COMPASS force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 4951-4957.
- [71] Accelrys. *Material Studio*, Accelrys Software Inc. San Diego: CA, 2010.
- [72] Heermann D. W. 理论物理学中的计算机模拟方法[M]. 秦克成译. 北京: 北京大学出版社, 1996: 7-56.
- [73] Xu Z., Yuan S., Yan H., Liu C. Adsorption of histidine and histidine-containing peptides on Au (111): A molecular dynamics study[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2011, 380: 135-142.
- [74] Zhong J., Wang P., Zhang Y., Yan Y., Hu S., Zhang J. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study[J]. *Energy*,

2013, 59: 295-300.

[75] Benkabou F., Aourag H., Becker P. J., Certier M. Molecular Dynamics Study of Zinc-Blende GaN, AlN and InN[J]. *Molecular Simulation*, 2000, 23: 327-341.

[76] Bergen F. V., Gale J., Damen K. J., Wildenborg A. F. B. Worldwide selection of early opportunities for CO₂-enhanced oil recovery and CO₂-enhanced coal bed methane production[J]. *Energy*, 2004, 29: 1611-1621.

[77] Dai Z., Middleton R., Viswanathan H., Fessenden-Rahn J., Bauman J., Pawar R., Lee S. Y., MaPherson B. An integrated framework for optimizing CO₂ sequestration and enhanced oil recovery[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2013, 1: 49-54.

[78] Wang J., Wu Z., Zhao F., A study of solvation of o-/m-hydroxybenzoic acid in supercritical CO₂-methanol co-solvent system based on intermolecular interaction by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 58: 272-278.

[79] La H., Guigard S. E., Extraction of hydrocarbons from Athabasca oil sand slurry using supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 100: 146-154.

[80] Towler B. F., Wagle Y. A., Modelling the CO₂ huff'n'puff process in solution-gas drive reservoirs using a black-oil simulator[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1992, 8: 167-179.

[81] Rudyk S., Hussain S., Spirov P. Design and Results of Shallow, Supercritical extraction of crude oil by methanol-and ethanol-modified carbon dioxide[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 78: 63-69.

[82] Anderson W. G. Wettability literature survey part 5: The effects of wettability on relative permeability[J]. *Journal of Petroleum Technology* 1987, 39: 1453-1468.

[83] Falode O., Manuel E. Wettability Effects on Capillary Pressure, Relative Permeability, and Irreducible Saturation Using Porous Plate[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014.

[84] Ayirala S. C., Vijapurapu C. S., Rao D. N. Beneficial effects of wettability altering surfactants in oil-wet fractured reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2006, 52: 261-274.

[85] Henry R. L., Feather G. L., Smith L. R., Fussell D. D. Utilization of composition observation wells in a west Texas CO₂ pilot flood[J]. *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery*

Symposium, 1981.

- [86] Bondar E., Koel M. Application of supercritical fluid extraction to organic geochemical studies of oil shales[J]. Fuel, 1998, 77: 211-213.
- [87] Kunieda M., Nakaoka K., Liang Y., Miranda C.R., Ueda A., Takahashi S., Okabe H., Matsuoka T. Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 18281-18286.
- [88] 于连东. 世界稠油资源的分布及其开采技术的现状与展望[J]. 特种油气藏, 2001, 8(2): 75-83.
- [89] 张方礼, 刘其成, 刘宝良, 等. 稠油开发实验技术与应用[M]. 石油工业出版社, 2007, 1-7.
- [90] 赵凤兰, 鄢捷年. 沥青质沉积引起的储层损害与对策[J]. 油田化学, 2002, 19(4): 367-369.
- [91] 李美霞. 沥青质沉积问题文献综述[J]. 特种油气藏, 1996, 3(3): 59-62.
- [92] 蒲万芬. 油田开发过程中的沥青质沉积[J]. 西南石油学院学报, 1999, 21(4): 38-40.
- [93] 何岩峰, 李栋, 胡杰等. 二氧化碳非混相驱油藏沥青质沉淀规律研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2011, 26(4): 28-31.
- [94] 贾英, 孙雷, 孙良田, 等. 向油藏中注 CO₂ 时引起的沥青质沉淀研究[J]. 新疆石油地质, 2006, 27(5): 581-583.
- [95] 冯敏. 早期注水抑制油藏中的沥青质沉淀[J]. 能源科学进展, 2005, 1(1): 55-57.
- [96] Luo P., Wang X., Gu Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 291: 103-110.
- [97] 李向良. 大芦湖油田樊 124 断块 CO₂ 混相驱过程中沥青质沉淀实验研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2006, 30(2): 64-65.
- [98] 吴诗平, 鄢捷年, 赵凤兰. 原油沥青质吸附与沉积对储层在岩石润湿性和渗透率的影响[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2004, 28(1): 36-39.
- [99] 赵凤兰, 鄢捷年. 原油沥青质的沉积条件及其控制[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(4): 56-59.
- [100] 胡文革. 塔河油田沥青质稠油成因分析及防治技术[J]. 断块油气田, 2010, 17(4): 503-505.

- [101] 汪伟英. 多孔介质中沥青质堵塞机理[J]. 大庆石油地质与开发, 2002, 21(6): 36-37
- [102] Zhou Y., Sarma H. K. Asphaltene precipitation behavior during gas injection in a UAE carbonate reservoir and a faster experimental strategy to predict asphaltene onset pressure[C]. Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [103] 贾英, 孙雷, 孙良田, 等. 油藏中沥青质沉积机理研究[J]. 西南石油学院学报, 2006, 28(6): 60-63.
- [104] 于维钊, 乔贵发, 张军, 等. 沥青质在石英表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(1): 76-81.
- [105] Choiri M. Study of CO₂ effect on asphaltene precipitation and compositional simulation of asphaltenic oil reservoir[J]. 2010.
- [106] Mullins O. C. Molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics[J]. SPE Int, 2005: 1-10.
- [107] 杨照, 林雄森, 马昌峰, 等. 沥青质沉淀点的测定与模型化计算[J]. 石油学报, 1999, 20(3): 91-95.
- [108] 林雄森, 胡玉峰, 马昌峰, 等. 状态方程法用于原油沥青质沉淀的计算[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1999, 23(5): 70-73.
- [109] Wu G., He L., Chen D. Sorption and distribution of asphaltene, resin, aromatic and saturate fractions of heavy crude oil on quartz surface: molecular dynamic simulation[J]. Chemosphere, 2013, 92(11): 1465-1471.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

发表的文章

[1] **Timing Fang**, Junqin Shi, Xiaoli Sun, Yue Shen, Youguo Yan, Jun Zhang, Bing Liu. Supercritical CO₂ Selective Extraction Inducing Wettability Alteration of Oil Reservoir [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 113: 10-15.

[2] 张军, 房体明, 王业飞, 王磊, 沈跃, 刘冰. 烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2015, 39(2): 124-129.

致 谢

三年一梦，一梦三年，我有幸遇到太多热心帮助过我的师长和同学，每一寸成长的步伐都离不开他们的关怀、帮助与支持，在这里，我向他们致以我最真诚的谢意。

感谢我的导师张军教授，是他让我勇敢的向更高平台迈出第一步，使我完成了从一个科研的外行人向一个学术的探索者的蜕变。经过老师三年的教诲，我的思考方式、发现和分析问题的能力有了脱胎换骨的改变，这离不开老师的苦心指导。作为徒弟，从师父这里学到了很多以前学不到的思想，应该以何种方式与人交流、如何开展工作把工作做细做的系统、如何充实自己的内心让自己更加自信等等，学生坚信这些将会直接受益于我今后的人生观和价值观。师恩如海，衔草难报，无论将来身处何时何地，我都将铭记于心，不辜负老师的期望，以感恩的心历练自己不断成长。在此，祝张老师工作顺利、生活顺意、幸福快乐。

课题组大家庭般的温暖，不仅给予我一个优秀的科研平台，更让我时刻感受到团队的力量。感谢刘冰老师、燕友果老师、孙晓丽老师和牛莽老师对我学业上的指导和生活上无微不至的帮助，你们是我的榜样，也是我困惑时及时沟通交流的朋友，感激之情无以言表，真心祝愿你们幸福快乐。感谢我的师兄王磊，我所遇到每一个琐碎的问题你都能耐心的告诉我，你的付出是我的学习和工作顺利开展的基础和保证。感谢王攀师兄、李文师兄、史俊勤师兄、王朝师弟、李嘉伟师弟等所有同学的陪伴与帮助，感谢我的同学、我同甘共苦的朋友，王涛、马云云、王慕涵、范明伟，千百个朝夕相处的快乐都将是别后梦里的珍藏，祝你们都能拥有美好的未来。

感谢所有在科研一线奋斗拼搏的各路同仁，你们的努力使得各个领域的水平都达到了空前的高度，使得我们能够站在巨人的肩膀上，看得更远更开阔。

最后，感谢我的家人，是你们让我懂得了爱的真谛，是你们给予了我追逐梦想的真正动力，我的一切源于你们，我的一切也属于你们，我会用行动来诠释什么是责任与担当。

谨以此致谢，来日方长，勤勉自省，唯有前行更出彩。