

中图分类号: TE39: O647.3

单位代码: 10425

学 号: S11090968



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

超临界二氧化碳剥蚀原油机理的分子模拟研究

Molecular Simulation of Oil Detachment and Erosion Mechanism  
by Supercritical Carbon Dioxide

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 王 磊

指导教师: 张 军 教授

二〇一四年五月

# **Molecular Simulation of Oil Detachment and Erosion Mechanism by Supercritical Carbon Dioxide**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

**Candidate: Wang Lei**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

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：所提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： 年 月 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）送交学位论文，以学术交流为目的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： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_

日期： 年 月 日

## 摘 要

超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>)具有优良的溶解非极性物质、扩散运移能力强、吸附能力强等特征,能够改变地层岩石表面的润湿性,因此应用scCO<sub>2</sub>于原油的开采,对缓解原油短缺的能源危机具有重要意义。但目前二氧化碳驱过程中CO<sub>2</sub>与地层的作用机理复杂,极大地限制了scCO<sub>2</sub>在提高原油采收率(EOR)方面的应用,同时也制约了驱油机理理论工作的进行。本文采用分子动力学模拟的方法,利用烷烃油滴/scCO<sub>2</sub>、scCO<sub>2</sub>/正十二烷油膜/二氧化硅表面等多组模型,考察scCO<sub>2</sub>与烷烃、scCO<sub>2</sub>与岩石、岩石与烷烃间的多种相互作用,对scCO<sub>2</sub>剥离并溶解原油的机理开展深入研究。

对烷烃油滴/scCO<sub>2</sub>模拟结果分析表明,scCO<sub>2</sub>对非极性烷烃均具有溶解的特性,但限于分子量过大等原因,scCO<sub>2</sub>对长链烷烃溶解能力明显弱于短链烷烃。溶度参数的计算结果表明烷烃分子中短链烷烃与scCO<sub>2</sub>的溶解性差距较小,对于C18、C22、C25等长链烷烃在scCO<sub>2</sub>中的溶解性较差。相互作用能的进一步分析可以看出,色散作用是导致不同烷烃在scCO<sub>2</sub>中溶解能力差异的重要原因,同时长链烷烃分子易发生弯曲变形增加了与其他分子缠结的可能,导致其在scCO<sub>2</sub>中溶解较差。

油膜吸附于二氧化硅岩石表面后,在scCO<sub>2</sub>的作用下,油膜体积膨胀明显并在油膜中形成扩散通道导致原油粘度降低,当CO<sub>2</sub>在岩石表面大量聚集时油膜将会从岩石表面剥离并逐步被scCO<sub>2</sub>溶解。通过能量及密度分布分析对剥离原油的过程进行分段讨论。在此基础上考察scCO<sub>2</sub>向岩石表面扩散过程,发现scCO<sub>2</sub>的扩散能力及CO<sub>2</sub>与油膜Vdw作用对CO<sub>2</sub>渗透具有重要作用,氢键、静电相互作用等导致CO<sub>2</sub>分子不断在岩石表面吸附,色散作用使原油在scCO<sub>2</sub>中溶解分散。

通过对体系温度及CO<sub>2</sub>密度调控的研究表明:体系温度过低scCO<sub>2</sub>性质类似液相,对scCO<sub>2</sub>的扩散及吸附能力影响较大,导致烷烃被剥离后无法在scCO<sub>2</sub>中分散溶解;体系CO<sub>2</sub>密度较低时,CO<sub>2</sub>作为气相能够使原油体积膨胀,但无法对吸附油膜进行有效剥离。达到超临界状态后,温度对scCO<sub>2</sub>剥离原油的影响规律不明显;CO<sub>2</sub>密度使其成为超临界状态后CO<sub>2</sub>密度升高分子的扩散能力减弱,导致携带烷烃能力降低,因此不利于原油剥离。

**关键词:** 超临界二氧化碳, 分子动力学模拟, 溶解能力, 原油剥离

# **Molecular Simulation of Oil Detachment and Erosion Mechanism by Supercritical Carbon dioxide**

Wang Lei (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

## **Abstract**

Supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) has the excellent solubility nonpolar substances, strong diffusion ability, strong adsorption ability, and can alter the wettability on the surface of rocks. scCO<sub>2</sub> is applied to the extraction of crude oil, and useful for the retard of the oil shortage. The interaction between CO<sub>2</sub> and oil rock during the process of CO<sub>2</sub> flooding is complex, which greatly limits the usage of scCO<sub>2</sub> in enhancing oil recovery and restricts the work process of oil displacement mechanism and theoretical research. This article adopted the method of molecular dynamics simulations to study the dissolving and detachment mechanism using paraffin oil/scCO<sub>2</sub>, scCO<sub>2</sub>/dodecane oil/silica models. During this work, we examined interactions of scCO<sub>2</sub> and alkanes, scCO<sub>2</sub> and rock, rock and alkanes for the well understanding of mechanism.

The paraffin oil/scCO<sub>2</sub> simulation showed that scCO<sub>2</sub> has the property of dissolving nonpolar paraffin. But scCO<sub>2</sub> has weaker capacity to dissolve the long chain alkanes due to the large molecular weight of alkanes. The calculation of solubility parameter showed that short paraffin alkanes has a smaller gap with scCO<sub>2</sub>, while C18, C22, C25 alkanes are large. It could be seen from interaction energy that dispersion effect is the most important reason for the difference of dissolving capacity. Meanwhile, long chain alkanes would bind with other molecules and lead to the poor dissolution in scCO<sub>2</sub> due to the bending deformation.

Oil film volume expansion and formation of CO<sub>2</sub> diffusion channels in oil film happen after the adsorption of oil on silica surface. Oil film will be stripped from the rock surface and gradually when CO<sub>2</sub> gather on the surface rock. The analysis of the interaction energy and density distribution shows that it could be divided into several stages for the detaching process of crude oil. We also studied the process of scCO<sub>2</sub> diffusing to rock surface on the analysis. Diffusing ability of scCO<sub>2</sub> and interaction between CO<sub>2</sub> and oil film is vital effects. Hydrogen bonds and electrostatic interactions lead to constantly adsorption of CO<sub>2</sub> onto rock

surface. Dispersion effect between crude oil and scCO<sub>2</sub> makes oil dissolves into scCO<sub>2</sub>.

Based on the research about regulation of temperature, we acknowledged that scCO<sub>2</sub> like liquid due to the low temperature of system, and the diffusion and adsorption of scCO<sub>2</sub> will be affected largely. It will lead to alkanes gathering in scCO<sub>2</sub> after detachment from surface. When CO<sub>2</sub> density is low, CO<sub>2</sub> could be regard as gas and only make the oil volume expansion with the film undetached. At the range of supercritical state, temperature's effect on detachment is not in regular pattern. Increasing of CO<sub>2</sub> density makes CO<sub>2</sub> diffusion ability weaken, carrying ability decrease, which is bad for the oil detachment by scCO<sub>2</sub>.

**Key words:** Supercritical carbon dioxide, molecular dynamics simulation, dissolving ability, oil detachment

# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 超临界二氧化碳概述.....	2
1.1.1 超临界流体的概念及特征.....	2
1.1.2 超临界二氧化碳的性质.....	3
1.1.3 超临界二氧化碳的应用.....	4
1.1.4 超临界二氧化碳的优缺点及改进措施.....	5
1.2 超临界二氧化碳的驱油机理.....	6
1.3 超临界二氧化碳驱油研究现状.....	8
1.3.1 国内外注二氧化碳采油现状分析.....	8
1.3.2 二氧化碳驱技术存在的问题与挑战.....	10
1.4 本文研究思路.....	11
第二章 超临界模拟实现方法简介.....	13
2.1 分子动力学模拟.....	13
2.1.1 MD方法的基本原理.....	14
2.1.2 系综理论.....	16
2.1.3 体系周期性边界条件.....	16
2.1.4 位能截断.....	17
2.2 超临界二氧化碳模拟研究现状.....	17
2.2.1 超临界流体溶解、扩散行为的分子模拟.....	18
2.2.2 分子模拟在二氧化碳吸附现象中的应用.....	20
2.3 超临界二氧化碳性质模拟.....	21
2.3.1 超临界二氧化碳密度的模拟.....	21
2.3.2 超临界二氧化碳自扩散系数的模拟.....	22
2.3.3 超临界二氧化碳密度涨落的模拟.....	23
第三章 超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的模拟研究.....	24
3.1 引言.....	24
3.2 模型与计算方法.....	24
3.2.1 模型构建.....	24
3.2.2 模拟细节.....	25

3.3 结果与讨论 .....	25
3.3.1 超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的微观过程 .....	25
3.3.2 超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的作用机理 .....	28
3.4 本章小结 .....	33
<b>第四章 超临界二氧化碳剥离油膜机理的研究 .....</b>	<b>35</b>
4.1 引言 .....	35
4.2 模型与计算方法 .....	36
4.3 结果与讨论 .....	37
4.3.1 正十二烷油膜在二氧化硅表面吸附形态分析 .....	37
4.3.2 超临界二氧化碳从 $\alpha$ -石英表面剥离原油过程 .....	38
4.3.3 超临界二氧化碳剥离原油机理分析 .....	41
4.4 本章小结 .....	46
<b>第五章 温压条件影响二氧化碳剥离原油能力的研究 .....</b>	<b>47</b>
5.1 引言 .....	47
5.2 温度对超临界二氧化碳剥离原油能力的影响 .....	47
5.2.1 模型构建及模拟条件 .....	47
5.2.2 结果与讨论 .....	48
5.3 密度对超临界二氧化碳剥离原油能力的影响 .....	51
5.3.1 模型构建及模拟条件 .....	51
5.3.2 结果与讨论 .....	52
5.4 本章小结 .....	54
<b>结 论 .....</b>	<b>55</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>57</b>
<b>攻读硕士期间取得的学术成果 .....</b>	<b>65</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>66</b>



## 第一章 绪论

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)减排和能源需求紧缺一直困扰我国经济的持续发展<sup>[1]</sup>。伴随我国经济发展转型,降低能源需求及二氧化碳减排的压力不断增加,经济持续发展与环境保护统筹协调的任务十分艰巨,在应对环境恶化方面遇到较为严峻的形势。目前,对于以二氧化碳为主的温室气体减排措施主要有改善能源利用率、发展低碳能源及对CO<sub>2</sub>捕集与封存三种,尤其将CO<sub>2</sub>捕集并根据地层条件进行合理封存是一种高效可实施的减排方法,在国内外均受到强烈关注。

地下二氧化碳封存技术可分为三大类,即海洋封存、地质封存和植被中存储,其中相对更成熟、更合理的为地质封存。二氧化碳地质封存的主要场所有正在采油的储集层以及遗弃的油气层、煤层(包括煤甲烷储层和未开采使用的煤层)、深部盐水层等。由于油气藏天然的良好圈蔽性使其可以长期储藏二氧化碳,同时二氧化碳的注入带来的强化采油效果可获得更高的采收率,是具有经济附加值的地下埋存技术,因此油气藏被视为二氧化碳地下埋存的首选场所。大多数已发现的国内油田属于陆相沉积储层,非均质性严重,同时原油的黏度大,因此水驱方法采收率很低,国内已投入开采的油田收率仅为32.0%左右,二氧化碳驱技术可以进一步使采收率提高到37%左右。此外,我国新发现的原油地质储量大多是在低渗透油藏中,依靠常规技术动用难度大,二氧化碳可以有效的应对低渗透油藏的开采。因此现阶段我国CO<sub>2</sub>的减排应走埋存与利用相结合的道路,在石油及天然气储层中通过CO<sub>2</sub>提高油气采收率进而实现二氧化碳的长期埋存为最佳途径之一。

二氧化碳的超临界状态无需苛刻条件下即可达到。超临界状态的CO<sub>2</sub>(Supercritical Carbon Dioxide, scCO<sub>2</sub>)其密度与液体相似,黏度与气体相似,扩散系数比液体的扩散系数大100倍,因而溶解和传质能力优异,对地层原油体积膨胀有利。在原油中溶有CO<sub>2</sub>时,其性质会发生巨大变化,油的黏度减小,流动能力提高,甚至油藏基本性质也会得到大幅改善。目前,普遍认为二氧化碳驱油技术提高采收率的主要作用机制为原油的体积膨胀、原油黏度的降低、油水两相界面张力降低、储层的渗透率改善、对原油中的轻质烃进行萃取并实现溶解气驱等,二氧化碳驱油技术可以将水驱后接近枯竭的油藏开采时间延长15-20年。伴随二氧化碳在油田中应用与研究的不断深入,二氧化碳在地层中的吸附形态及与油层间的相互作用的机理问题的研究对优选二氧化碳开采油层及有效二氧化碳封存具有重要的指导作用。但是目前针对二氧化碳溶解剥离原油及二氧化碳在

岩石表面吸附机理的研究仍存在较多问题，现有的实验条件及方法对了解二氧化碳与油相、岩石作用的微观机理有较大的限制，因此采用更为合理的方法研究该部分内容，结合实验结果理清二氧化碳在地层中作用的微观机理将极大地有助于二氧化碳驱油技术的广泛应用，对提高原油的采收率及筛选合理二氧化碳封存场所提供理论依据。

## 1.1 超临界二氧化碳概述

### 1.1.1 超临界流体的概念及特征

当某种物质的温度与压力均高于该物质的临界温度 ( $T_c$ ) 及临界压力 ( $P_c$ ) 时，我们称其为超临界流体 (Supercritical Fluid, SCF)。实际温度与临界温度的比值称为对比温度 ( $T_r=T/T_c$ )，实际压力与临界压力的比值称为对比压力 ( $P_r=P/P_c$ )。因此SCF可以看作是  $T_r$  和  $P_r$  均大于1的流体。

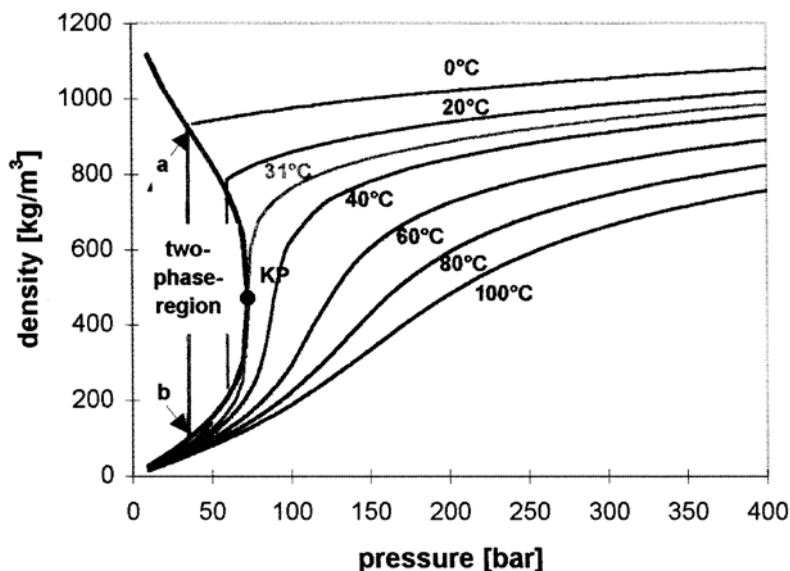


图1-1 二氧化碳的密度与温度压力关系的变化趋势图<sup>[2]</sup>

Fig 1-1 Trend of CO<sub>2</sub> density variation as a function of pressure and temperature

SCF既不与气体相同，也不与液体相同，具有许多独特的物理化学性质<sup>[3-7]</sup>。SCF密度接近于液体，溶剂化能力强，同时粘度与气体相似，扩散能力明显好于液体，具有优良的传质能力。其次，SCF表面张力为 0，因此SCF能够进入到大于其分子直径的任何孔隙。在  $T_c$  以下，气体的压缩会使其变为液相。但是压缩SCF只是导致密度增加，无法出现液态。SCF的密度与其所处温度压力有密切联系。当处于临界点附近 ( $1.00 < T_r < 1.10$ ,  $1.00 < P_r < 2.00$ ) 时，流体性质会发生突变，同时可调性也较高，即在温度压力的上存在微小变化都会导致流体性质发生非常大的变化。所以可以调节SCF体系的温度压力用于

控制其多种性质。图 1-1 为某物质密度随温度压力变化的趋势图<sup>[8]</sup>，可以看到临界点左右，温度压力的微小变化都将导致其密度发生巨大变化。

### 1.1.2 超临界二氧化碳的性质

二氧化碳是一种常见气体，它无色、无味、无毒且不助燃。空气中的体积比仅为 0.03%，比空气重，水解后为弱酸性溶液。二氧化碳的临界温度是 34.1℃，临界压力为 7.38 MPa<sup>[9,10]</sup>。超临界状态的实现条件比较低， $T_c$ 略高于常温，易于实现。

(1) 密度 图 1-1 为scCO<sub>2</sub>密度与温度压力关系的变化曲线，可以看出三者为非线性关系。CO<sub>2</sub>密度随温度升高而减小，随压力增大而增大。当外界条件在临界点左右时，密度变化十分敏感，微小的外界条件变化都会使密度产生急剧改变。可以认为，密度的敏感变化是SCF最为重要的性质。

(2) 扩散系数与粘度 扩散系数是衡量SCF的传质能力的重要参数。scCO<sub>2</sub>的扩散系数明显高于液体（一般的液体扩散系数均小于 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s）。scCO<sub>2</sub>的自扩散系数随温度升高明显增大，随压力升高减小，同时是液体的扩散系数 100 倍以上<sup>[11]</sup>。scCO<sub>2</sub>的粘度随温度升高而下降，随压力升高而升高，且其粘度较液体粘度低两个数量级，仅为 10<sup>-5</sup>Pa·s，scCO<sub>2</sub>较低的粘度是其能够在原油开采中降粘应用的主要原因<sup>[12]</sup>。

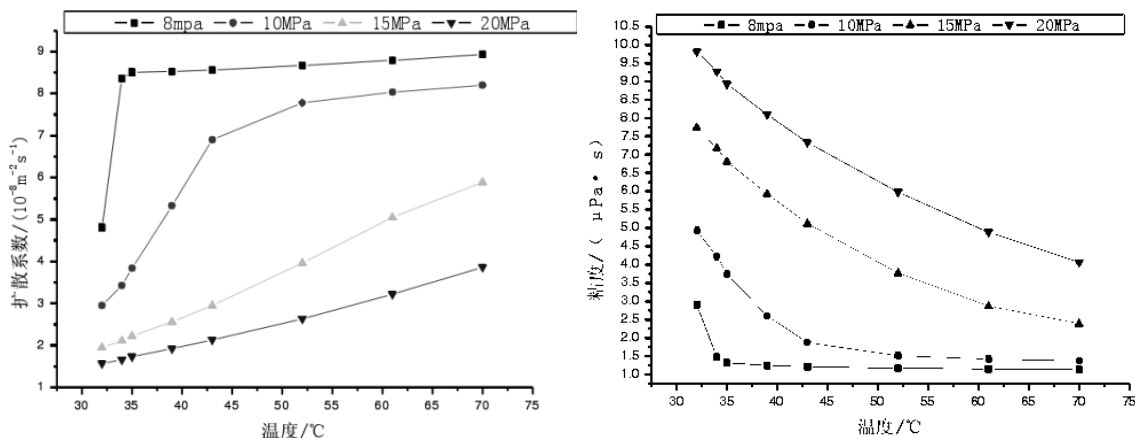
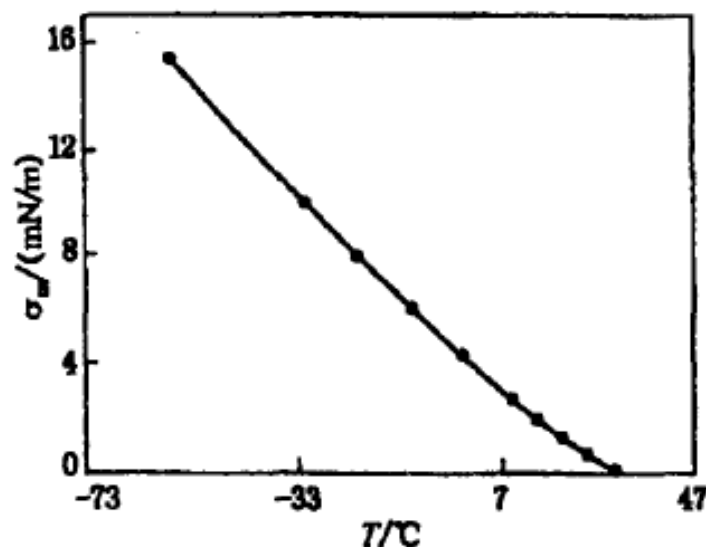


图1-2 scCO<sub>2</sub>的扩散系数 (a)、粘度 (b) 与温度的关系图

Fig 1-2 Diffusion coefficient and viscosity of scCO<sub>2</sub> as a function of temperature

(3) 表面张力 图 1-3 为CO<sub>2</sub>的表面张力随温度变化曲线。可以看出，温度的升高会使CO<sub>2</sub>表面张力降低，当温度在 $T_c$ 附近时，表面张力也降为零<sup>[13]</sup>。

图1-3 CO<sub>2</sub>表面张力与温度的关系曲线图Fig 1-3 Surface tension of CO<sub>2</sub> as a function of temperature

### 1.1.3 超临界二氧化碳的应用

#### (1) 超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE)

相比于传统分离提纯方法，scCO<sub>2</sub>萃取技术具有较为独特的优势及特征：(1) 流体的萃取能力与密度的大小息息相关，密度增大会促进萃取能力提高，而对于密度的控制则可以通过调控体系的温度压力既可以控制萃取的进度；(2) 对scCO<sub>2</sub>的回收较为简便，生成溶剂残留及污染的可能性小；(3) scCO<sub>2</sub>化学性质较稳定，无毒并不产生腐蚀，其T<sub>c</sub>接近室温，因此该方法适用于大量食品制备和药物中活性组分的萃取提纯。近十几年来SFE技术逐渐兴起，并不断创新，目前已大规模应用于食品制备、化学化验、药物成分提取、化工等领域并展示出强有力的竞争力<sup>[14]</sup>。

#### (2) 超临界流体染色(Supercritical Fluid Dyeing, SFD)

超临界CO<sub>2</sub>染色技术是从 1991 年提出的，目前已受到了染色行业的广泛关注与青睐。该技术以scCO<sub>2</sub>代替水用于染色，解决了水资源浪费与污水处理的难题。SFD同时具有染色快、均匀、透染性好，成本低廉、染色工序简单等优势<sup>[15]</sup>。

#### (3) 超临界流体沉淀 (Supercritical Fluid Precipitation, SFP)

1989 年开始大量学者利用气体抗溶剂 (GAS) 技术进行相关理论及应用研究。本技术主要是通过发挥SCF特性将溶质从溶剂中析出来，逐步形成超细粒子的技术。伴随研究内容的不断深入，GAS的应用越来越广泛，通过改进形成了气溶胶溶剂萃取系统 (ASES)<sup>[16]</sup>及SCF强制分散技术(SEDs)等新型超细颗粒制备的方法。

当前SFP技术主要涉及无机颗粒、有机颗粒、高分子颗粒的超细化,药物微胶囊化、纳米悬浮液制备,易爆品分离,薄膜制备以及微纳米涂层制备领域<sup>[17]</sup>。

#### (4) 超临界流体化学反应(SCFCR)

由于物质的密度直接影响其黏度、比热容、溶解特性等特性,因此,可以微调整个体系的温度压力控制体系性质变化。这表明,单一的SCF可以适用于多种不同反应条件的调控。目前主要涉及选择性氧化、聚合、加氢醛化、酯化、烷基化、酯交换等类型。

例如,在酶催化反应方面,Matsuda<sup>[18]</sup>研究了脂酶催化醋酸丙烯酯与外消旋体1-对氯苯基2,2,2-三氟乙醇的选择性酯化。曾健青等<sup>[19]</sup>研究了在scCO<sub>2</sub>中脂肪酶催化油酸甲酯与香茅醇酯的交换反应,可以使转达率提高到40.5%,而正己烷、正辛烷介质中的反应则仅为11.5%和9.5%。

#### (5) 超临界二氧化碳驱油技术

往地层注入CO<sub>2</sub>采油的驱油机理较注水采油复杂。地层条件下的多相流动,相间组分的转移、相变或者更为复杂的相行为均会发生。针对具体CO<sub>2</sub>驱油藏来讲,油藏温度条件下地层压力高于CO<sub>2</sub>驱的最小混相压力时,CO<sub>2</sub>可以与原油实现混相,这样的CO<sub>2</sub>驱为混相驱替;当地层压力低于最小混相压力时,CO<sub>2</sub>与原油无法实现混相为非混相驱。

##### 1.1.4 超临界二氧化碳的优缺点及改进措施

二氧化碳是目前得到最广泛应用的超临界流体,它的临界点要求低容易达到、价格低廉易于得到、不助燃不易燃、绿色无污染、易回收等优点,使其成为一种非常好的绿色溶剂。同时二氧化碳具有其他超临界状态流体共有的性质,可以通过控制温度压力即可实现对流体的溶解能力的准确控制,尤其在临界点附近,流体的性质存在较大地突变性和可调性,即体系的温度压力产生微小变化流体溶剂性质发生巨大改变,如流体密度、粘度、界面张力及扩散溶解能力等。因而CO<sub>2</sub>作为一种绿色环保的溶剂产品越来越受到人们的认可。

CO<sub>2</sub>其永久偶极矩为0,是典型的非极性分子,同时介电常数( $\epsilon$ )、VdW作用很低,导致CO<sub>2</sub>对极性较强、分子量较大的物质溶解能力很差,也限制了CO<sub>2</sub>的应用范围,因此如何采取措施克服scCO<sub>2</sub>的局限性至关重要:

(1) 在scCO<sub>2</sub>中加入夹带剂,如分子量较低的极性醇,但加入夹带剂会使体系T<sub>c</sub>和P<sub>c</sub>发生改变,也使CO<sub>2</sub>的无毒特性改变。然而,对于一些高极性的物质,如金属离子等,即使加入了夹带剂其溶解能力仍不理想。

(2) 在scCO<sub>2</sub>中加入一定量表面活性剂，能够形成热力学稳定且各向同性的scCO<sub>2</sub>微乳液。这种微乳液能够增加极性或亲水性以及分子量大的物质在scCO<sub>2</sub>中的溶解程度。该方法可以应对方法(1)中解决不了的部分问题。通过这种方法可以大大扩展CO<sub>2</sub>在不同领域的应用范围。

## 1.2 超临界二氧化碳的驱油机理

非混相驱技术主要的驱油机理是将CO<sub>2</sub>溶解进入原油，使原油粘度降低、体积膨胀，便于原油的进一步开采。非混相驱能够适用的油藏包括低渗油藏、高倾角及垂向渗透率高储层、高粘度稠油油藏等。CO<sub>2</sub>混相驱替是通过萃取原油中轻质组分达到混相，是CO<sub>2</sub>混相驱的重要驱油机理。两相实现混相能够大幅降低地层毛管力，形成混相驱替油带，进而提高CO<sub>2</sub>的驱油效率，并减小原油与CO<sub>2</sub>间的粘度比，减弱了CO<sub>2</sub>的粘度指进效应，最终提高CO<sub>2</sub>的波及系数。混相驱油一般是非混相驱油效率的两倍左右。CO<sub>2</sub>混相驱适宜开采的油藏主要包括水驱不理想的低渗油藏、枯竭油藏及趋于开发极限的深部轻质组分油藏。

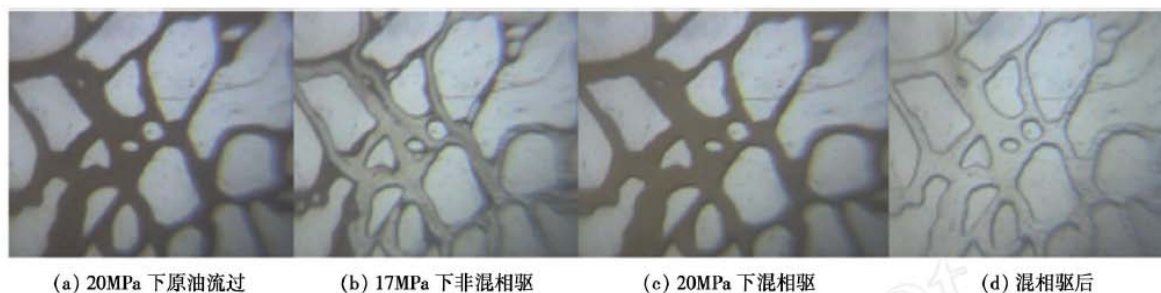


图1-4 CO<sub>2</sub>混相驱与非混相驱实验流态对比图<sup>[20]</sup>

Fig 1-4 Status comparison of CO<sub>2</sub> miscible and immiscible displacement

目前，普遍认为CO<sub>2</sub>提高原油采收率的增产机理有：

1. 降低原油粘度 CO<sub>2</sub>溶于原油后，原油粘度明显降低。一般认为，原油的黏度越高，使用CO<sub>2</sub>驱其粘度降低比率越高。温度在 120℃以上时，因CO<sub>2</sub>的溶解度降低，降粘程度差；相同温度下，压力的升高，会使CO<sub>2</sub>溶解增加，降粘效果也会相应提高。但压力超过饱和压力时，粘度会随压力升高而增大。

2. 改善油水间的流度比 大量的CO<sub>2</sub>溶于原油和水中时，会使体系形成碳酸化。当原油实现碳酸化后，体系粘度也会降低，使原油流度升高；当水形成碳酸化后，体系粘度反而增加，使水的流度降低。通过该方法实现油水间的流度比的控制即可实现不同地层条件下波及系数的提高。

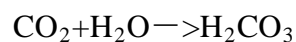
3. 原油体积膨胀 原油溶解CO<sub>2</sub>后，随CO<sub>2</sub>注入体积增大及环境温度升高，地下油膨胀剧烈<sup>[21]</sup>，其膨胀系数主要由溶解CO<sub>2</sub>的摩尔组分和原油相对分子量决定。膨胀会导致地层开采条件发生剧烈变化，主要有两方面原因：首先，水驱结束的油层，油层体积膨胀越明显，在油层中残余的油量就会越低；其次，膨胀的油层会挤占水的空间，出现油层排水的现象，降低含水率。地层膨胀的结果会使孔隙内压强增大，进而提高地层原油的流动特性，提高采油效率。

4. 降低油水间的界面张力 注入地层的CO<sub>2</sub>会溶于原油，同时抽提及汽化轻烃组分，使接触的原油的组分不断随进度变化，导致驱替前缘间界面张力较小，通过适当的压力控制既可实现混相。在细管实验中，CO<sub>2</sub>在混相下能够完全驱替原油，EOR高于90%（根据Mungan, Holm等的理论，CO<sub>2</sub>驱油效率超过95%的为混相驱，该驱替的压力称为最小混相压力（MMP）<sup>[22]</sup>。CO<sub>2</sub>在原油中的溶解度要比水中的高2~8倍，在水中CO<sub>2</sub>促使固体表面的吸附油膜不断破裂并被剥离，并不断为水吸附提供条件，在油水的界面张力降低到较小时，残余油在孔道内可以自由扩散，提高油相在地层中的渗透率；当注入CO<sub>2</sub>后，油水间界面张力降低，残余油饱和度也降低，进而原油采收率增大。

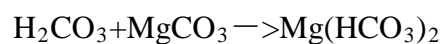
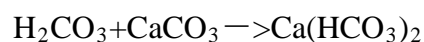
5. 萃取汽化原油中的轻烃组分 轻质烷烃与二氧化碳的互溶度较好，压力超过某一值时，二氧化碳能够萃取并汽化原油中的多种轻烃。萃取与汽化是实现CO<sub>2</sub>混相驱的主要作用<sup>[20]</sup>。实际开采过程中，混相段低于碳二十的烷烃是CO<sub>2</sub>萃取驱替前缘后面油相中的轻质组分产生的。实验结果表明，混相与非混相的主要区别是碳二十以下组分所占的比重差异，混相一般发生在CO<sub>2</sub>对碳二十组分萃取达到峰值时。

6. 提高油藏的渗透率 当二氧化碳溶于水后为弱酸性溶液，可以与油层岩石基质发生化学反应使部分物质溶解，尤其是碳酸盐岩中能够溶解岩石基质提高岩层的渗透率；页岩中CO<sub>2</sub>溶解导致流体的PH值降低，使粘土更为稳定。其次，二氧化碳的注入与返排通过一定的压力差使一部分游离气冲洗油层的填充物，有效地降低了二次污染造成的封堵<sup>[23]</sup>。

二氧化碳在水中溶解后有如下反应：



在碳酸盐储层中，如下反应的进行极大地改善了CO<sub>2</sub>的注入能力：



碳酸氢盐易溶于水，使碳酸盐储层的渗透能力得到大幅提高。Kelly-Snyder油田生

产实际测量发现, 提前注入一定CO<sub>2</sub>后, 水与再次注入CO<sub>2</sub>的注入量可提高 50%<sup>[24]</sup>。

一般认为, 不同CO<sub>2</sub>增油机理在CO<sub>2</sub>采油的过程中同时存在, 但某种作用在二氧化碳驱中的作用大小受到多种因素的制约与影响。油藏开发系统的特征决定了哪种机理所占地位较重。如在稠油油藏开采过程中原油的粘度降低对开采至关重要, 然而在开发接近枯竭的油藏中原油体积膨胀的作用更为突出, 在含水率高的油藏中油水相对渗透率、水相流度的改变对增产具有更大的意义<sup>[25]</sup>。

### 1.3 超临界二氧化碳驱油研究现状

从 1920 年起, 就有记载可通过注CO<sub>2</sub>的方法开采原油。Whorton<sup>[26]</sup>等于 1952 年取得首个利用二氧化碳开采原油的专利, 自此CO<sub>2</sub>采油技术一直是石油开采方面的研究重点, CO<sub>2</sub>采油技术在美国、前苏联、加拿大、英国等国应用较早也较成熟。近 20 多年来, CO<sub>2</sub>驱油技术已经成为美国提高原油采收率的重要技术。大量国外油田已进行大规模二氧化碳驱油试验, 已证实二氧化碳驱技术是三次采油中最具潜力的EOR方法之一。20 世纪 80 年代以来, 注气混相驱和非混相驱广泛的在低渗透油藏开在中应用<sup>[27]</sup>。目前由于CO<sub>2</sub>气藏的发现, 国内注CO<sub>2</sub>驱油技术也开始在油田进行应用探索<sup>[28]</sup>。

#### 1.3.1 国内外注二氧化碳采油现状分析

到 2008 年全球正在进行提高采收率的项目共计 367 项, 其中注CO<sub>2</sub>采油的项目则有 124 项。而全部CO<sub>2</sub>驱项目中, 混相驱 108 项, 非混相驱 16 项<sup>[29]</sup>。美国是开展二氧化碳驱项目最多的国家, 已经超过 105 个, 占全世界二氧化碳驱总数的 84.67%, 产油能力  $2.5 \times 10^5$  桶/d, 为世界的 91.06%, 其中注CO<sub>2</sub>混相驱项目 100 个, 产油能力达到  $2.4 \times 10^5$  桶/d。目前热采技术的原油产量已呈现逐渐降低的趋势; 而利用CO<sub>2</sub>提高采收率技术则呈增加趋势。自 1986 年至今, CO<sub>2</sub>驱油产量逐年增加, 最近一段时间增加势头明显。注化学试剂的方法由于存在较大污染, 目前已面临停止实施。而二氧化碳驱方法从一开始一直处于增加阶段, 每年都会有新油田进行二氧化碳驱的试探性项目研究。

通过对美国目前正在进行的二氧化碳驱项目的对比可以发现, CO<sub>2</sub>驱的应用范围广泛, 不仅适用于白云岩油藏, 对砂岩、硅藻岩、石灰岩及混合型油藏均适用。渗透率在  $0.1 \sim 50 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$  之间、油藏深度在 2000 m 以内、原油的重度在 40°API 左右、粘度低于 2 mPa·s 的油藏被认为是注二氧化碳采油的最佳油藏。限于经济条件及技术水平等原因, 并不是所有油藏都可以采用CO<sub>2</sub>驱方法采油。近年来, 大量学者根据油藏和原油的自身



特征进行了混相驱及非混相驱筛选标准的评定工作。1998年，Thomas提出的筛选标准中，提出相态、流度效应、界面张力、相对密度、孔隙大小及油藏润湿性6个主要参量可以作为筛选的重要参考。目前二氧化碳驱的筛选指标众多，综合经济因素可以采用如下的筛选标准对油藏进行判别<sup>[30]</sup>。

表 1-1 注二氧化碳提高原油采收率地层筛选标准<sup>[30]</sup>  
Table 1-1 Filter criteria of CO<sub>2</sub> injection for enhancing oil recovery

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	无要求
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	无要求
深度/m	>800	>600

俄罗斯在二氧化碳驱技术应用方面进展顺利。1953年，前苏联就开展了一定的CO<sub>2</sub>驱室内实验工作，主要针对二氧化碳与水同时注入驱油实验。1963年开始图依马津等5个油田首次进行现场实验，后续又研发出了较碳化水驱油效果更好的交替注入和气体二氧化碳段塞驱替技术，并在巴什基里亚等油田进行应用。在此基础之上，奥利霍夫油田改进后采用二氧化碳段塞驱技术。混相驱油现场采油结果表明，采用的二氧化碳段塞体积越大驱油效率就越高，其最高采油效率可以达94—99%<sup>[31]</sup>。

国内采用注入二氧化碳方法采油的研究开始较晚，目前研究水平与国外仍存在一定的悬殊。1963年大庆油田首次利用二氧化碳驱作为主要EOR方法展开调研。吉林油田从1995年就开始展开二氧化碳的吞吐实验，并取得利用金塔二氧化碳气田产出的二氧化碳累计增产原油1420 t以上的理想效果<sup>[32]</sup>。由于我国在低渗及特低渗油藏的开发过程中出现大量问题，如地层能量欠缺、地下压力迅速下降，同时注入水以补充地层能量也受到多方面的限制导致CO<sub>2</sub>驱采收率较低。伴随技术更新，我国稠油油藏及低渗油藏的大量开发，CO<sub>2</sub>驱技术研究进展不断加快。

虽然目前CO<sub>2</sub>驱技术在国内尚未成为主要采油技术，但随着技术进步及对油田开发方法的改进，国内地层封存二氧化碳等温室气体的实施将更为普遍，因此未来工业废气

等将成为我国提高原油采收率并促进油田开发良性发展的有效支柱，二氧化碳驱将成为我国开采低渗油藏最为有效的技术。

### 1.3.2 二氧化碳驱技术存在的问题与挑战

文献调研及如上分析可以看出，二氧化碳驱技术易于操作可以进行大范围应用，但从目前应用现状发现，仍存在较多的技术问题需要进一步解决：

1. 腐蚀问题 采用二氧化碳驱技术使 $\text{CO}_2$ 气体进入原油开采的生产体系。 $\text{CO}_2$ 在水中溶解产生的碳酸会使油气井管产生强烈腐蚀。相同的pH值的碳酸，其总酸度较盐酸的酸度还高，因此能够对井筒内管材产生强烈腐蚀<sup>[33]</sup>。

到目前为止，全球范围内涉及二氧化碳用于油气开采的企业中，目前已应用了多种预防腐蚀的方法与技术，主要包括：采用防腐蚀性能更好的金属管材、采用涂层或非金属材料保护管线、采用缓释剂防腐等<sup>[34]</sup>。

2. 气窜过早和波及系数小 由于二氧化碳与原油间黏度存在一定的差别会导致油/二氧化碳间的流度比较差，进而导致气体发生指进等一系列过早突破的情况导致二氧化碳驱的波及系数较小，使二氧化碳驱开发进展不理想。目前针对流度比及波及系数的问题是二氧化碳驱技术面临的最大挑战<sup>[35]</sup>。我国大多数油藏主要为陆相沉积型油藏，储层的均质性较差，同时许多低渗油藏等裂缝发育良好，形成连通天然裂缝并使注入水及流体逃逸的扩散通道，导致气窜过早等现象的发生。

针对该问题，目前国外已进行了大量的尝试，主要包括：首先，通过与其他提高原油采收率的方法结合，降低气体的流度，减小油藏因非均质所产生的作用，最终提高注入 $\text{CO}_2$ 的波及系数<sup>[36]</sup>；其次寻找新的气体注入方法，2001年D. Malcolm利用SAG注入方式，首先注入一定时间的二氧化碳气体，之后进行闷井一段时间使 $\text{CO}_2$ 大量溶于原油，使原油黏度降低、体积膨胀，当闷井结束后在进行开井开采，该方法取得了较好的开采效果；另外，可以利用智能油田技术，通过对完井数据的监控来控制注入井内 $\text{CO}_2$ 的注入量及见水井内 $\text{CO}_2$ 的排出量，减少 $\text{CO}_2$ 的循环量，一方面可以提高波及系数，还可以增加原油产量。

3. 最小混相压力过高 以美国为例，开展的二氧化碳驱方法大多数采用混相驱方法，然而MMP决定于储层压力、储层温度及流体的组分，因此对于某些温度偏高的储层就会导致不容易实现混相，然而该地层采用非混相则原油采收率较低。因此如何有效的降低MMP以实现驱替过程的混相控制是一个关键问题。

绝大多数我国的油藏资源埋藏深，储层温度高，同时油相密度变化规律不明显，黏度较国外油藏偏高，导致其与CO<sub>2</sub>不易于实现混相。我国原油油藏的“三高”问题（粘度高、石蜡及胶质含量高、凝固点高）也最终导致了大多数油藏开采中与CO<sub>2</sub>的MMP相当高。为提高CO<sub>2</sub>驱油效率，目前有必要对混相驱实现条件做更为详细的研究，进而对MMP的控制条件制定相应的实现标准，合理优化工艺及控制方法，通过简单易行的方法降低混相压力使混相驱效率提高。

目前，在该问题上J. Bon<sup>[37]</sup>认为在CO<sub>2</sub>中添加一定量的C<sub>5+</sub>可有效地降低MMP，该研究主要在CO<sub>2</sub>气体中加入 0.3 mol%的C<sub>5+</sub>使体系MMP从 23.7 MPa降到 19.8 MPa，当加入C<sub>5+</sub>后，原油与二氧化碳相间的混相压力明显降低。

4. 油藏性质单一 当前我国所进行的二氧化碳驱项目主要集中在以砂岩为主的特低渗油藏。由于油藏渗透率过低，其他方法无法驱替，但注CO<sub>2</sub>的方式单一，油藏易发生气窜等问题，导致其实验周期等受到较大影响，应用效果不佳，最终导致大规模推广应有受限。然而国际上主要的二氧化碳驱油藏为碳酸盐油藏，效果较好，尽管开发砂岩油气藏也是在渗透率大于  $10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的油藏。

5. 气源问题 国际上进行二氧化碳提高采收率的项目中，其采用的气源主要来自天然气藏及工业废气回收，且现在逐步向工业废气再回收利用方向发展，国外回收工业废气技术较成熟，相比国内有较大技术优势，因此能够提供充足的气源。目前天然气二氧化碳气源的使用越来越少。国内由于缺乏对工业废气捕集再回收利用的技术，同时我国天然气藏中二氧化碳气藏的占有量较低，对我国发展二氧化碳驱技术不利。

目前，我国二氧化碳驱提高原油采收率技术的应用还面临着巨大的挑战，相应的机理及技术仍需要进一步完善与深化，如何在实际生产工作中采用新的思路、新方法扩展二氧化碳在提高原油采收率方面的应用范围及应用深度，需要引起人们广泛的关注和深入的研究。

## 1.4 本文研究思路

本文以超临界二氧化碳为主要研究对象，采用分子动力学模拟方法，针对开采过程中出现的二氧化碳流体对原油的溶解现象及剥离过程，构建二氧化碳包覆不同烷烃油滴的模型，研究scCO<sub>2</sub>对原油组分溶解的差异规律，分析CO<sub>2</sub>对原油的溶解机制；构建烷烃在二氧化硅表面吸附模型，观察CO<sub>2</sub>对原油吸附的影响，并对原油剥离过程进行分析归纳，深入了解超临界二氧化碳剥离原油的机理；通过CO<sub>2</sub>剥离原油模型中CO<sub>2</sub>密度及

体系温度等，对不同油藏环境下scCO<sub>2</sub>溶解、剥离原油的作用差异进行详细分析。

通过对本文的研究，从分子水平上对二氧化碳与油相溶解及剥离的过程进行详细地了解，提取密度分布曲线、径向分布函数等微观参量对作用过程进行定量化分析，最终对二氧化碳溶解剥离原油的微观机理进行全面的阐述。

## 第二章 超临界模拟实现方法简介

计算机软硬件的更新换代,不断促进计算机模拟技术的推广应用,分子模拟技术以计算机为研究工具,结合数序、物理、化学等相关领域理论基础进行材料性能计算。采用计算机模拟方法不仅可以从分子水平对不同分子的构象关系详细考察,而且可以对研究体系的定量结果进行统计,从而为实验结果提供理论依据。计算机模拟技术目前已成为药物制备、材料研发、理论研究等学科不可或缺的重要研究工具。

目前,计算机模拟已被证实适用于以二氧化碳、甲烷、氮气等气体性质的模拟,并得到了较好的研究结果。由于实验工作的匮乏,对于超临界状态的模拟也少有报道。进入21世纪,随着以超临界萃取、二氧化碳地质埋存、超临界清洗等一批高新技术的广泛应用,针对超临界流体的研究内容也日渐受到关注,为进一步展开超临界流体特征的机理研究工作提供了大量素材。

### 2.1 分子动力学模拟

计算机模拟需要依靠计算机硬件和模拟软件的共同支持。精细制造技术的提高,Intel服务器处理器不断注入新鲜血液,目前双路、四路、八路服务器和 workstation 计算能力已取得革命性的提升,为计算机模拟实验的实施提供了有力的硬件基础。而计算机模拟软件也伴随着计算理论的不完善计算效率也有了长足的进步,能够支持更大体系更长模拟时间的研究工作。

按照时间和空间尺度划分,计算机模拟可以分为宏观尺度模拟(Numerical Simulation)、介观尺度模拟(Mesosopic Simulation)、统计力学层次模拟((Statistieal Meehanic)和量子力学层次模拟(Quantum Mechanies, QM)。目前,宏观尺度模拟主要用于对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、电场等影响时相应宏观性质的变化。介观尺度模拟则主要对在微观与宏观体系间的模型体系进行模拟工作,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。统计力学层次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)。该层次的分子模拟主要将原子作为独立的受力单元,忽略原子中电子的影响,考察体系中因牛顿力作用而出现的速度及位置的变化,进而通过对体系统计特性的计算表征体系的宏观特性。量子力学层次模拟借助计算机通过求解薛定谔波函数,对原子中的电子及核运动形态进行再现,并对分子结构中的

不同微观参数（如局部电荷密度、轨道分析、能级变化）进行提取。由于目前大多数体系的电子运动规律都无法精确求解，因此量子力学层次模拟主要有三类近似方法：从头计算方法、半经验分子轨道计算方法及密度泛函计算方法。上述分类中将统计力学及量子力学模拟统称为分子模拟<sup>[38]</sup>。

分子动力学模拟方法是对以多种原子或分子组成的基本粒子体系，利用分子力场对粒子的势能函数进行描述，并对粒子在各个时刻的受力进行牛顿运动方程求解，进而得到随时间变化的原子坐标及速度，用以反映体系的统计学性质。

### 2.1.1 MD 方法的基本原理

分子动力学模拟是指依据物质的物理化学性质，通过计算机辅助实验技术代替传统实验测量，经详细的计算、分析得到所需的物理和化学信息，如材料的结构性质的判断、预测材料力学行为、重现实验过程等，并验证结果及从微观角度分析结果（如体系中分子间的动力学模拟，氢键的形成与断裂，原子分子的扩散等行为），可直接构建合理构型，并模拟出物理实验方法不能解释或不能直接测量的现象及过程，方法更为方便并能有效的降低实验成本。目前普遍用来计算结构复杂、体系庞大的晶体材料、聚合物、生物大分子等，特别是研究固液界面吸附等方面作用，国内外已有大量的报道，而对于超临界CO<sub>2</sub>与油相作用的模拟研究较少。

Harris和Yung<sup>[39]</sup>于上世纪九十年代提出的EPM2模型并用于构建CO<sub>2</sub>分子，通过改变键角的大小等参数能较准确地计算出CO<sub>2</sub>的密度等所需参量。如今使用的主流软件能利用力场的计算方法，得到更加符合实际的计算结果和分子结构模型。后来有研究人员通过MC和MD的方法计算了CO<sub>2</sub>在超临界体系中密度涨落的现象，得出密度涨落取决于分子间的距离。与此同时，涨落现象可以直观反映出相互作用力大小，涨落现象明显则分子间主要为吸引力，此时压力较小多呈接近气体结构，反之为斥力，为分子距离较近的液体。

实验设计与思路是分子模拟的关键部分，要基于物理化学的客观条件，建立较为合理的分子模型，模拟时要用经典力学量子力学的方法来计算体系相关数值，具体方法要根据实际所用软件的不同。

(1) 量子力学：量子力学方法通常利用计算机计算非真实体系的参数（键角、轨道、电荷密度、能级分布以及分子电子激发能等），对少量真空环境下的小分子结构进行分析，得到相关立体结构或构象比较准确的信息，现在随着算法等技术的改善，已能

逐步计算分子的较小聚合物的模型结构，结果相对准确。

(2) 蒙特卡洛法：蒙特卡洛法是通过分子模型随机的进行模拟产生数值，并对所得数值概率分布进行总结分析。蒙特卡洛即为随机单词音译而得名，是数理统计与计算机技术结合的产物，其主要特点为可以对大量复杂的多维模型进行简单化的分析，计算量相对较少，省时，其误差在可控的范围内。

(3) 经典力学：分子动力学模拟是基于经典力学的理论，是在分子层面上解决问题的非量子力学方法。对于较大体系通常采用经典力学的方法，研究体系中和时间相关的参量，多表现为非静态的性质。在一定的数值范围内，计算结果与量子方法近似，同时能够模拟计算出百万数量级的分子体系，计算过程主要依赖原子核的位置或平均配置。建立所需力场函数来描述分子结构与能量，计算精度较量子方法更为粗糙，就可行性而言应优先选择，是目前较为广泛的计算方法。经典力学法包括了如下分析：

#### 1. 轨迹分析

通过分析体系中所有粒子运动情况得出相关数据。每一步运动结果对应的坐标累积即为运动的轨迹，依此得出所需数据。

#### 2. 热力学性质

分析热力学性质，可通过系统温度（依据系统平均动能）、动能统计的涨落（可得到系统的定容比热容）以及压力（通过体系体积、温度与位力计算）和应力张量（可得到应力-应变曲线、要考虑到周期性边界条件和影像系统）的相关数据进行分析。

#### 3. 结构特征计算

体系中区域密度与平均密度之比可反映参考分子周围其他分子的分布情况，常以径向分布函数的形式表达。当参考分子的距离越远，区域密度与平均密度越趋于相等，半径 $r$ 越大径向分布函数值越接近于1。径向分布函数反映了物质的均匀分布情况、可计算体系平均势能压力与体系中液体气体分子的聚集情况，进而分析流体物质的微观结构。

径向密度分布通过径向分布函数值与体系平均密度相乘而得，表示的是每次选取的径向距离对应的 $dr$ 区域内的分子数密度。

#### 4. 动力学特性的计算

除系统各项平均值外，动力学模拟可分析得到各项动态参数。

如均方位移描述了通过求出粒子在模拟时位移的平方值，再求得其平均值参量来反应扩散性质的方法，相应的时间曲线斜率为该粒子扩散系数的六倍。

相关函数表示某物理量与经过一段时间改变后的物理量间的相关性。相关函数是统

计力学中最重要的一种函数，利用其得到的平均值不随初始时间的选择而改变，由此可计算速度、偶极矩等相关函数。

### 2.1.2 系综理论

根据统计力学，系统的宏观性质代表任何统计平均的所有量子态，因此需要定义一个宏观整体性质的计算系统。系综指所采集的系统中，各体系的宏观性质相同，同时微观性质有差异的体系组合体，该体系包含了所有的微观状态，是一个概念性的工具。系综可以分为以下四类：

#### (1) 微正则系综(microcanonical ensemble, NVE)

微正则系综其能量、粒子数及体积保持定值，形成一个孤立保守的统计系综。模拟之初，粒子数和体积值设定后保持不变，而需要借助一些手段以控制能量保持不变，通常利用改变动能的贡献，即设定速度标度以实现。

#### (2) 正则系综(canonical ensemble, NVT)

一般我们通过控制温度不变以达到使分子模拟接近实际情况，但体系能量不断变化。对于NVT系综模拟，控制温度是操作的关键，通常可直接对颗粒速度调整以求动能的改变，进而实现对温度的调节，或可使体系的温度和外界某一体系的热浴保持相同。通常采用的温度控制方法主要有速度标定法、Andersen控温法、Berendsen控温法、Nosé控温法及Nosé-Hoover控温方法等。

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

体系中粒子数、温度与压力恒定不变。其中温度控制方法与NVT系综对应的方法一样，而压力控制方法需要依靠调节体积来得到，为保持体系压力恒定，可依靠控制体系中原胞的各方向尺寸。通常采用的压力控制方法主要有恒压标度法、Andersen控压法、Berendsen控压法及Parrinello-Rahman控压法等。

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

NPH系综是指将体系内的粒子数及压力保持恒定的同时，固定体系的焓值不变。该系综包含了恒定的压力值，与大多数化学的恒压反应类似，有待进一步研究，而压力和焓值同时保持恒定，不易于控制实现难度较大。

### 2.1.3 体系周期性边界条件

分子模拟技术一般所模拟的体系各种粒子数从几百到几千，显然利用这样的体系不能模拟宏观大量粒子的宏观性质，甚至是不准确的，同时还存在一定的边界效应等问题。



通过引入周期性边界条件，可以有效的解决该问题。周期性边界条件是通过将现有模拟盒子进行映射或复制，得到更为真实的体相系统，如对于一个三维的模拟体系，周围会生成26个相同的映像盒子以使粒子在运动过程中逃离模拟盒子后相邻盒子内的粒子会从相对界面回到体系内，保证模拟体系的总粒子数、粒子种类等不变，同时计算粒子间的相互作用也采用映射的方法，能够对边界处的粒子受力进行全面考虑，消除边界效应的影响，实现模拟真实大量粒子的情况。

同时，并不是全部的模拟都需要在不同方向采用周期性映射，如研究小分子物质在界面或表面吸附时，只需要在平行于界面的方向存在周期性即可，其他方向可以采用一定的方法将周期性取消。另外，有些特殊体系仍需要采用无周期性的体系进行模拟。

#### 2.1.4 位能截断

在分子动力学模拟计算时，将粒子周围对其产生的所有相互作用都纳入计算是不易实现的，不仅大大降低计算效率，而且浪费计算资源，需要对系统势能的计算范围进行设定。对势能计算范围设定的值我们称其为截断半径（cut-off radius），以表示对位能截断的距离。在计算非键间的远程相互作用力时，需要尽可能的减小误差，否则会导致粒子所受力的重复计算而产生较大误差的结果。一般认为，两原子间的距离超过一定范围后，两者间的势能近似为0，即两粒子间范德华作用可以忽略不计。但当两粒子间距离大于截断半径时，两者相互作用为0。分子动力学模拟过程中，截断半径的设定要小于所构建盒子任意边长的一半，一般为10 Å到15 Å，以保证计算效率及准确性。

## 2.2 超临界二氧化碳模拟研究现状

分子模拟技术已广泛应用在流体性质的研究<sup>[40-42,48-51]</sup>。早期研究者主要模拟Ar、Kr等简单的流体<sup>[43, 44]</sup>。1997年，严六明<sup>[45]</sup>采用分子动力学模拟，研究了Ar等多种流体溶液的基本性质，通过比较可以看出采用Einstein与Green-Kubo两种方法所得到的扩散系数保持一致。采用分子动力学模拟方法来模拟SCF中溶质扩散能力是由Inomata和Iwai<sup>[46, 47]</sup>分别在1996年及1997年采用的。随后，伴随计算机等IT硬件的迅猛升级换代，同时用于模拟计算的分子力场计算方法得到更新，对超临界性质的支持也日趋完善，通过分子模拟的方法能够获得与实验相一致的结果，为填补实验技术的不足提供了另一种行之有效的技术方法。

## 2.2.1 超临界流体溶解、扩散行为的分子模拟

Inomata采用点与点的势函数模型对苯在scCO<sub>2</sub>中的溶剂化特征及其无限稀释溶液内扩散特征进行计算，发现CO<sub>2</sub>分子与苯环共存时倾向于与苯环平行排布，同时通过计算对苯的扩散能力与CO<sub>2</sub>体系密度关系进行深入研究。Iwai等则采用分子动力学模拟与Einstein方法对萘和酚在scCO<sub>2</sub>中的扩散能力进行了模拟计算。他们通过对LJ势能函数的控制，通过对应状态原理以获取准确的势能参数，而多种原子的组合则是经过蒙特卡洛模拟并结合溶度参数等参量获得的。通过模拟可以看出，采用LJ模型所计算的物质的扩散能力与实验结果相一致。

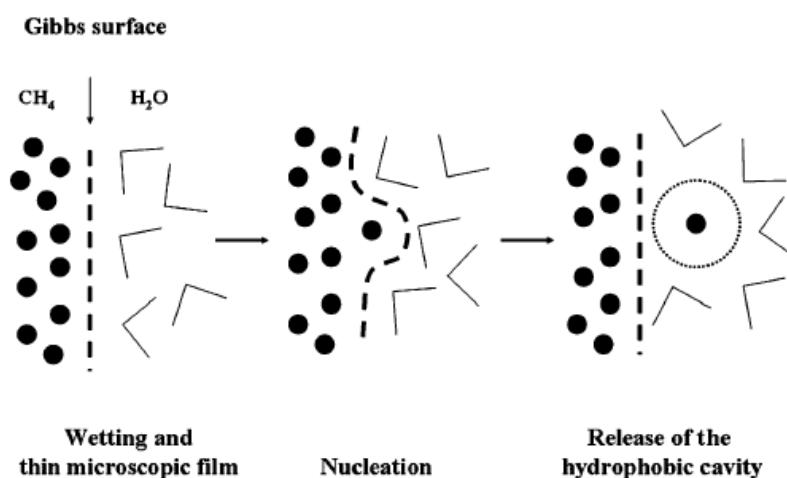


图 2-1 超临界甲烷与水体系形成疏水腔的过程示意图

Fig2-1 Schematic diagram of supercritical methane and water forming hydrophobic cavity

周健及陆小华课题组<sup>[48]</sup>利用LJ势能曲线，对LJ流体相应的状态方程及相态信息进行进一步分析得到有效的势能函数参量。再经过一定的组合规律的分析，之后对 38 种不同有机物在scCO<sub>2</sub>无限稀释溶液中的扩散能力进行计算。该方法可以方便快捷的预测scCO<sub>2</sub>中某一物质的扩散性质，同时模拟的结果具有与实验结果相一致的规律性及半定量水平。李以圭等<sup>[49]</sup>通过简单的SPC模型模拟水分子间相互作用计算水分子间的相互作用大小，其次他们还利用LJ势函数计算了N<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>间的相互作用能力，并模拟了在超临界水中的N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的相应扩散系数。

Coelho等<sup>[50]</sup>采用ab initio方法计算CO<sub>2</sub>间及CO<sub>2</sub>与苯、苯与苯之间的相互作用能大小用以对比不同力场计算中的准确性大小，通过对比发现采用简单LJ势函数可以更简单地描述多种物质间的相互作用大小。其次，根据计算可以发现如上模型的计算结果与Einstein方法所获得的苯在scCO<sub>2</sub>无限稀释溶液中的扩散系数结果与实验结果相一致。

2002 年, Coelho 等人<sup>[51]</sup>发现采用独立的势能模型表征scCO<sub>2</sub>的自扩散系数及苯酚在scCO<sub>2</sub>中的无限稀释扩散系数更为准确, 他们采用Tylor-Aris方法对模拟所得结果进行相关实验验证, 实验结果表明在温度较高及密度一般时简单流体分子间相互排斥是决定物质扩散性质差异的重要原因。

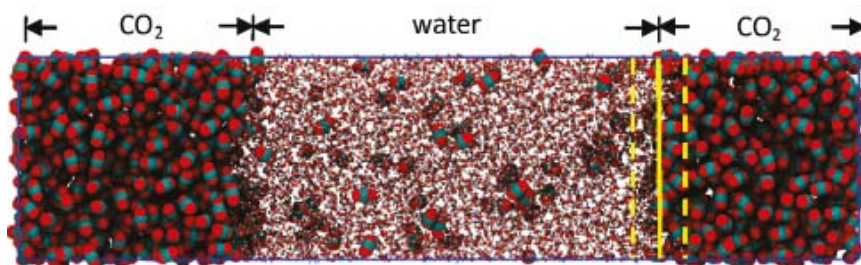


图 2-2 scCO<sub>2</sub>与水体系扩散系数计算的界面模型<sup>[52]</sup>

Fig2-2 Interfacial model of scCO<sub>2</sub> and water for the calculation of diffusion coefficient

Zhao等<sup>[52]</sup>采用水/超临界二氧化碳模型, 如图 2-2, 探讨力场中不同力的作用对界面张力及二氧化碳与水的互扩散的影响。分析认为LJ作用是导致二氧化碳与水间有较大界面张力的主要原因, 液态水内部的相互作用也会导致二氧化碳与水分子间存在明显的界面; 作者同时研究了离子对二者的界面张力的影响, 认为由于离子的出现会极大的改变各组分间的相互作用, 使界面张力增大。

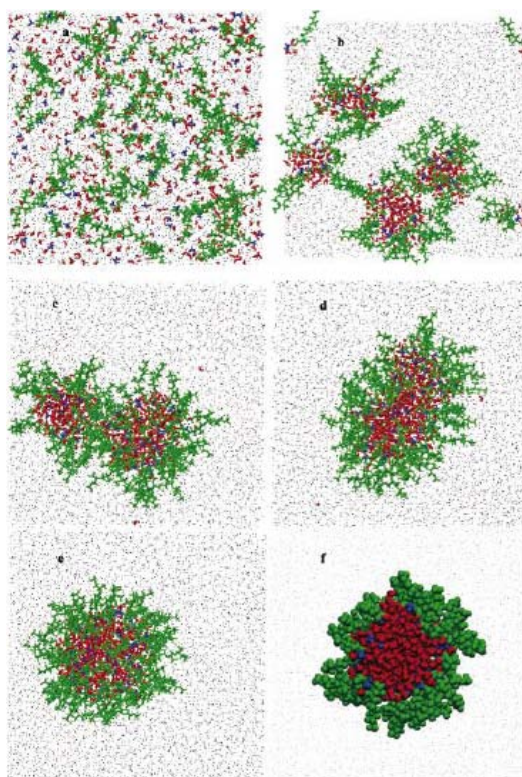


图 2-3 PFPE表面活性剂在scCO<sub>2</sub>中自组装过程截图<sup>[53]</sup>

Fig2-3 Self-assembly process of PFPE Surfactants in supercritical carbon dioxide  
(a)0ns;(b)1ns;(c)4ns;(d)4.4ns;(e)5ns;(f)50ns

Lu等<sup>[53]</sup>进行了一系列较长时间的分子动力学模拟,以期获得表面活性剂的自组装过程,如图 2-3,通过构建PFPE表面活性剂与超临界二氧化碳及水共存模型,进行了 50 ns 的模拟,可以细致观察自组装的过程。

### 2.2.2 分子模拟在二氧化碳吸附现象中的应用

针对二氧化碳等超临界流体吸附的研究,目前研究主要集中于在多孔材料(如金属有机化合物、分子筛、有序碳材料等)及狭缝等受限空间中。当流体处于受限空间中时,由于流体与微孔壁间的作用与一般流体不同,常表现出与正常情况完全不同的性质同时会出现毛细凝聚、湿润传递等多种热力学现象,因此该部分的研究也逐渐受到多国学者的广泛关注。国内外研究人员已采用分子模拟方法对CO<sub>2</sub>气体、scCO<sub>2</sub>流体在多孔材料及狭缝中进行了广泛的研究,获得了许多实验上无法得到的信息。但对于超临界二氧化碳与原油在表面的竞争吸附机制,仍非常薄弱。

汪文川课题组<sup>[54]</sup>采用巨正则蒙特卡洛和MD模拟方法对CO<sub>2</sub>在狭缝中的亚临界、超临界状态时的结构及扩散特性进行研究,同时改变狭缝宽度、体系温度压力观察其对CO<sub>2</sub>扩散及吸附特性的影响。对模拟结果进行分析表明温度一定时,吸附量会随压力先升高后降低,然而扩散系数则受到狭缝内流体密度的影响较大,孔道内的径向扩散系数比轴向扩散系数大 10 倍左右。同时该课题组还对氢气、氮气等在孔道及狭缝中的吸附形态、传递特性等进行了研究<sup>[55-57]</sup>,为后续非均相物质的催化模拟、天然气在多孔物质中的吸附储存等一系列工作奠定了基础。

杨晓宁课题组一直致力于超临界二氧化碳性质及二氧化碳在不同岩石表面或受限空间的吸附分子模拟工作,并取得了丰硕的研究成果<sup>[58-61]</sup>。在超临界二氧化碳、CS<sub>2</sub>或水三种环境下,足球烯进入单壁纳米碳管的模拟过程,通过该研究发现超临界二氧化碳能够引导C<sub>60</sub>进入单壁碳管,而CS<sub>2</sub>与水无法实现上述过程。溶剂的诱导作用使C<sub>60</sub>突破碳管入口处能垒是C<sub>60</sub>在超临界二氧化碳中进入碳管的主要原因<sup>[62]</sup>。采用粗粒度分子动力学模拟方法,Xu等<sup>[61]</sup>研究了在超临界二氧化碳环境中表面活性剂在二氧化硅狭缝表面的自组装过程,并通过改变表面对二氧化碳的作用观察对表面活性剂自组装的影响。Yan等<sup>[63]</sup>考察二氧化硅表面润湿性变化时超临界流体在表面的吸附行为,通过分析吸附能、结构参数、动力学参数及光谱学特性等,对二氧化硅表面CO<sub>2</sub>分子的吸附进行了较为详细的阐述,为后续CO<sub>2</sub>吸附研究提供了第一手资料。Wu<sup>[64]</sup>将石墨纳米片放入超临界二氧化碳中观察在两层石墨片间的二氧化碳吸附特性。

Jennifer等人<sup>[65]</sup>采用分子模拟方法研究了CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>在MCM-41 改性与非改性的孔道

中的扩散运移特性，主要通过对比改性前后N<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>吸附区域、扩散系数、流量、流速等研究表面基团对两种小分子竞争吸附的影响。对在MCM-41中的吸附行为研究的比较透彻，从不同角度对CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>在含作用力情况下的吸附进行了研究。文献中对于相应参数的计算方法有详细的介绍，可以用作我们借鉴的资料。

## 2.3 超临界二氧化碳性质模拟

### 2.3.1 超临界二氧化碳密度的模拟

当温度、压力升高并超过二氧化碳的液固临界值时，其物性发生明显的变化，特别是二氧化碳体相密度。在分子动力学模拟的过程中，利用式(2-1)计算二氧化碳密度：

$$\rho = \frac{NM}{\langle V \rangle} \quad (2-1)$$

其中N为CO<sub>2</sub>体相的分子数，M为CO<sub>2</sub>的相对分子质量，即 44 g/mol，V为体系中模拟所构建盒子的体积， $\langle V \rangle$ 为体积V的NPT系综平均。

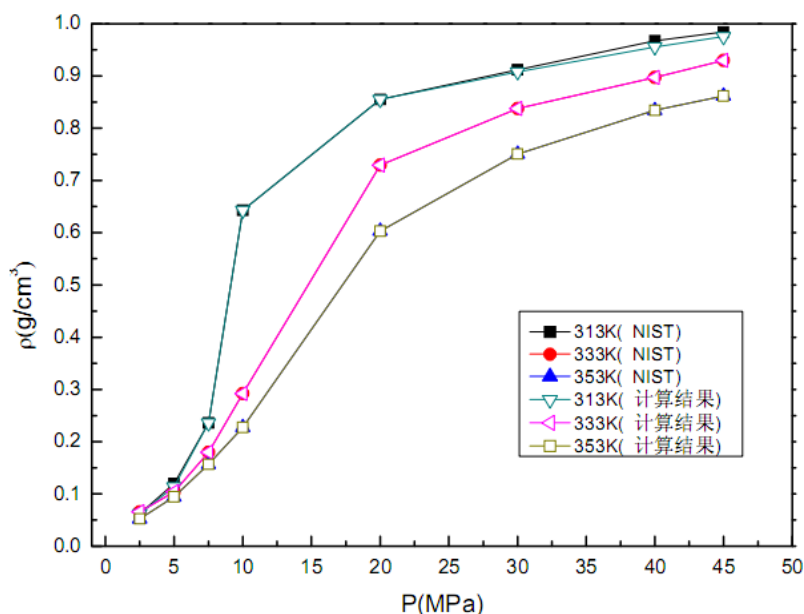


图 2-4 二氧化碳密度的实验结果与计算结果对比曲线

Fig2-4 Comparison of CO<sub>2</sub> density between experiment and simulation results

图 2-4 为二氧化碳体相密度在不同的温度与压力下模拟与实验值(美国国家标准局)的对比。从数据比较可看出，两者数据吻合较好，从而证明了该研究方法的准确与可靠性。在超临界特定的压力下，二氧化碳的密度值随温度值的升高而减小；相反，在某一特定温度下，CO<sub>2</sub>的密度随压力增大而不断升高。因此在二氧化碳临界点附近，其密度可随压力或温度的变化而发生明显的改变，表现出二氧化碳的超临界状态对其它参数优

良的敏感性。

### 2.3.2 超临界二氧化碳自扩散系数的模拟

体系内部由于物质浓度梯度与化学位梯度的差异，导致纯物质分子的定向运动，在宏观上表现了物质的定向传输，这一过程通常称其为自扩散现象，描述的参量定义为自扩散系数。自扩散系数对于描述物质传质速率具有重要意义，本文利用 Einstein 算法，并由均方位移斜率的计算得到自扩散系数  $D$ ：

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\bar{r}_i(t) - \bar{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2-2)$$

式中， $\bar{r}_i(t)$  与  $\bar{r}_i(0)$  分别表示分子在  $t$  时刻及初始时刻的位移， $\langle \rangle$  表示体系的系综平均。该式可为探究超临界二氧化碳在体系中传质特性提供理论依据。

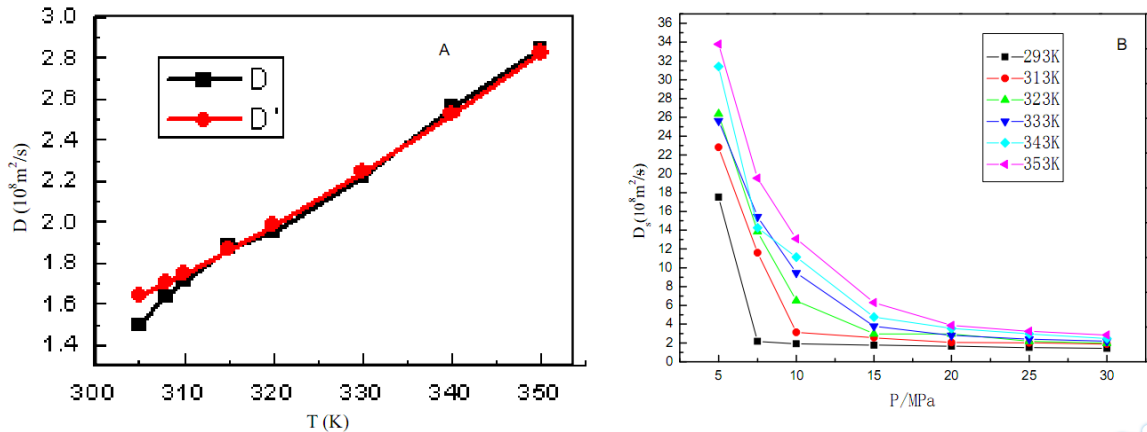


图 2-5  $scCO_2$  的扩散系数实验与模拟结果对比

Fig2-5 Comparison of supercritical  $CO_2$  diffusion coefficient

(a) comparison between experiment and simulations; (b) comparison of different temperatures and pressures

上图为超临界二氧化碳自扩散系数模拟计算值与实验值的对比，从图中比较可知，两者的自扩散系数的测量吻合度较高，也反映出模拟计算优良的可靠性。同时，对于二氧化碳在不同温度和压力下的自扩散系数，也有研究对其进行对比分析；温度的升高使得二氧化碳分子的热运动加剧，分子间距增大并有利于其运动扩散，导致分子的自扩散系数随温度的升高而升高；压力的升高使得二氧化碳分子体系更加密实，分子间距减小并导致碰撞几率的增加，致使扩散运动受到阻碍，导致二氧化碳分子自扩散系数随压力的增大而减小。在各参数临界值附近时，二氧化碳表现出优于液体而更接近气体的自扩散性质，同时，随着温度与压力值的改变，其扩散性发生剧烈的变化，这也体现出二氧化碳对温度压力等参数的优良敏感性。

### 2.3.3 超临界二氧化碳密度涨落的模拟

在常温常压下，二氧化碳分子的  $O=C=O$  键角通常是  $180^\circ$ ，而温度压力对物质的微观特性的影响程度很大，而其宏观特性决定于分子的结构变化。对于超临界状态下的二氧化碳分子，其键角在不同的温度下呈现一定的分布规律，其分布峰值位置往往偏离  $180^\circ$ ，改变了常规的直线型结构。此时二氧化碳分子键角的变化使其内部的正负电荷中心不再重合，故导致分子极性特性的显现，同时出现分子聚集、与其它极性物相互作用现象。但这种极性是瞬时的，键角的变化摆动使得这一极性呈现不稳定性，与其它分子间的静电相互作用也是充满不确定性的，导致体系内二氧化碳分子的密度不均匀，进而在宏观尺度上表现出二氧化碳体系的密度涨落。体系温度的升高导致分子键角变化的加剧，促进了分子间静电相互作用的发生，使得二氧化碳密度涨落的增加。

## 第三章 超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的模拟研究

### 3.1 引言

由于重质油与轻质油性质的不同，在原油开采过程中会开发出各种具有针对性的技术手段，以有效地开采各类原油。在本章中我们分析得到烷烃油滴碳数的不同可直接影响到scCO<sub>2</sub>的溶解效果，当碳链长度达到不同值时，油相会呈现出多种不同的分布形态，进而导致开采效率的巨大差异。

本章将通过MS软件相应模块来模拟不同链长的原油组分，在超临界二氧化碳中的溶解机理与过程，并由结果分析油滴微观的密度分布、径向密度、烷烃分子间相互作用能（同时分析了范德华力、分子间排斥力、色散吸引力和静电相互作用力因素的影响）、内聚能以及分子弯曲度等数据，得出相应结论。其研究对象为油相中含量相对较高的正庚烷、月桂烷、正十八烷、正二十二烷以及正二十五烷。

### 3.2 模型与计算方法

#### 3.2.1 模型构建

本章采用Materials Studio(MS)软件包中的Discover模块进行模拟计算。CO<sub>2</sub>、正构烷烃(碳链长度为7, 12, 18, 22, 25, 分别记作C7, C12, C18, C22, C25)的力场参数均采用Sun等<sup>[66, 67]</sup>发的COMPASS力场分配，该力场适用于有机分子<sup>[68]</sup>及无机共价键分子<sup>[69, 70]</sup>体系，其势能函数形式表示为

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] \\
 & + \sum_\phi [k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi)] + \sum_\chi k_2\chi^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
 & + \sum_{b,\phi} (b-b_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] + \sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] \\
 & + \sum_{b,\theta} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{\theta,\theta,\phi} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)\cos\phi + E_{ele} + E_{vdW}
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

式中，前四项为键合能，后两项为非键合能。非键合能中，范德华(vdW)作用为

$$E_{vdW} = \sum \epsilon_{ij} [2(r_{ij}^o / r_{ij})^9 - 3(r_{ij}^o / r_{ij})^6] \tag{3-2}$$

库仑作用为

$$E_{coulombic} = \sum q_i q_j / r_{ij} \tag{3-3}$$



其中,  $i$ 与 $j$ 代表不同原子,  $q$ 表示粒子所带电荷,  $r$ 表示两粒子间的距离,  $r^0$ 、 $\epsilon$ 为L-J参数。

### 3.2.2 模拟细节

首先建立五种烷烃及CO<sub>2</sub>的分子模型并利用Smart Minimizer优化方法进行能量优化。其次构建尺寸为 61.52 Å×61.52 Å×61.52 Å的CO<sub>2</sub>盒子, 密度为 0.784 g/cm<sup>3</sup>。然后分别构建半径为 20 Å的烷烃油滴, 并取代盒子中心球型区域内的CO<sub>2</sub>分子, 体系剩余CO<sub>2</sub>分子数为 2101 个, 构型如图 3-1 所示。模拟体系均采用三维周期性边界条件以维持体系性质恒定<sup>[71]</sup>。

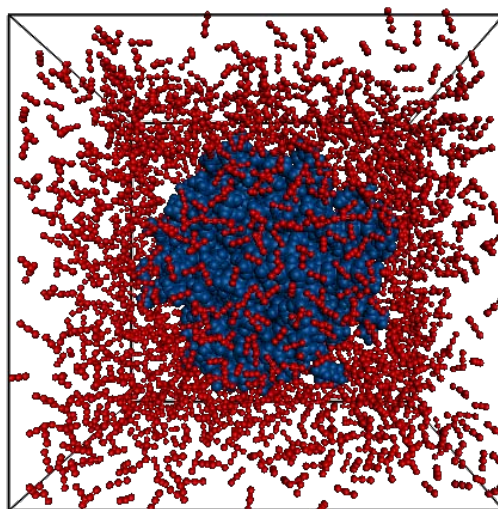


图 3-1 scCO<sub>2</sub>/油滴体系构型图

Fig3-1 Configuration of scCO<sub>2</sub>/oil droplet system taking C7 as example  
Dark blue represents C7; red represents CO<sub>2</sub> molecules

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的微观过程

图 3-2 为五种烷烃油滴在scCO<sub>2</sub>中的溶解过程构型图。从图 3-2 中可以看出, 随着模拟时间的进行, 短链烷烃C7 和C12 能很快溶入scCO<sub>2</sub>中, 体系达到平衡时C7 和C12 在scCO<sub>2</sub>中的分散程度高, 表现出较强的溶解能力; 长链烷烃C18、C22 和C25 只有少量分子溶入scCO<sub>2</sub>中, 它们的大部分分子仍聚集在一起, 表现出较差的溶解能力。在相同的模拟时间时, 随着烷烃链长的增加, 烷烃油滴的体积膨胀降低, 烷烃分子在scCO<sub>2</sub>中的数目减少、分散程度降低, 这表明烷烃在scCO<sub>2</sub>中的溶解能力随着链长的增加而降低, 溶解规律与实验结果一致<sup>[20, 72]</sup>。

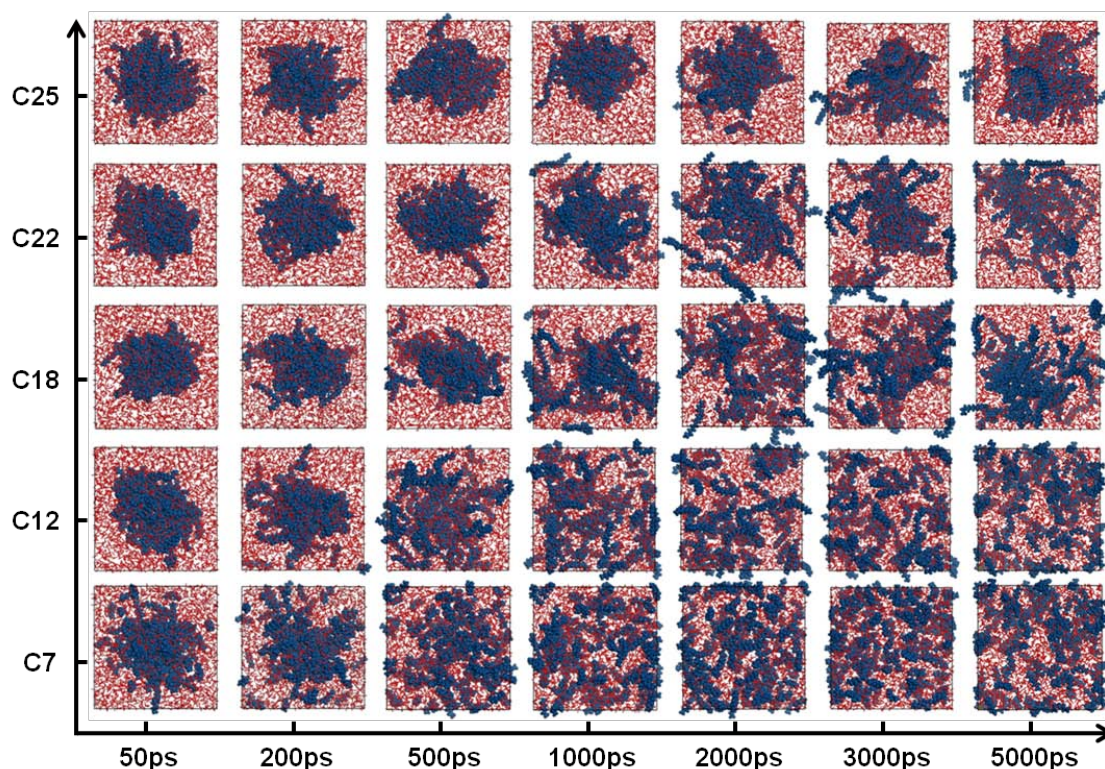


图 3-2 五种烷烃油滴在scCO<sub>2</sub>中溶解过程构型图

Fig3-2 Snapshots of solution process for alkane droplets of different chain length in scCO<sub>2</sub>  
Dark blue represents alkane; red represents CO<sub>2</sub> molecules

为了定量分析烷烃油滴在scCO<sub>2</sub>中的分布，计算了五种烷烃油滴在scCO<sub>2</sub>中沿x、y和z方向的密度分布曲线，如图 3-3 所示。可以看出，C7、C12 沿x、y和z方向的密度分布在 0.10 g/mL附近上下波动，波动范围小于 0.06 g/mL，表明C7 和C12 在scCO<sub>2</sub>中充分溶解呈均匀分布；C18 沿z方向的密度分布在 0.10 g/mL附近波动，波动范围小于 0.04 g/mL，近乎均匀分布，而C18 在x、y方向的密度分布明显不均匀，其波动范围达到 0.11 g/mL，因此C18 油滴在scCO<sub>2</sub>中呈现层状分布；C22 和C25 沿x、y和z方向的密度分布明显不均匀，密度波动范围均大于 0.14 g/mL，其密度分布更为集中，这表明C22 和C25 油滴在scCO<sub>2</sub>中仍保持着油滴的球形结构。

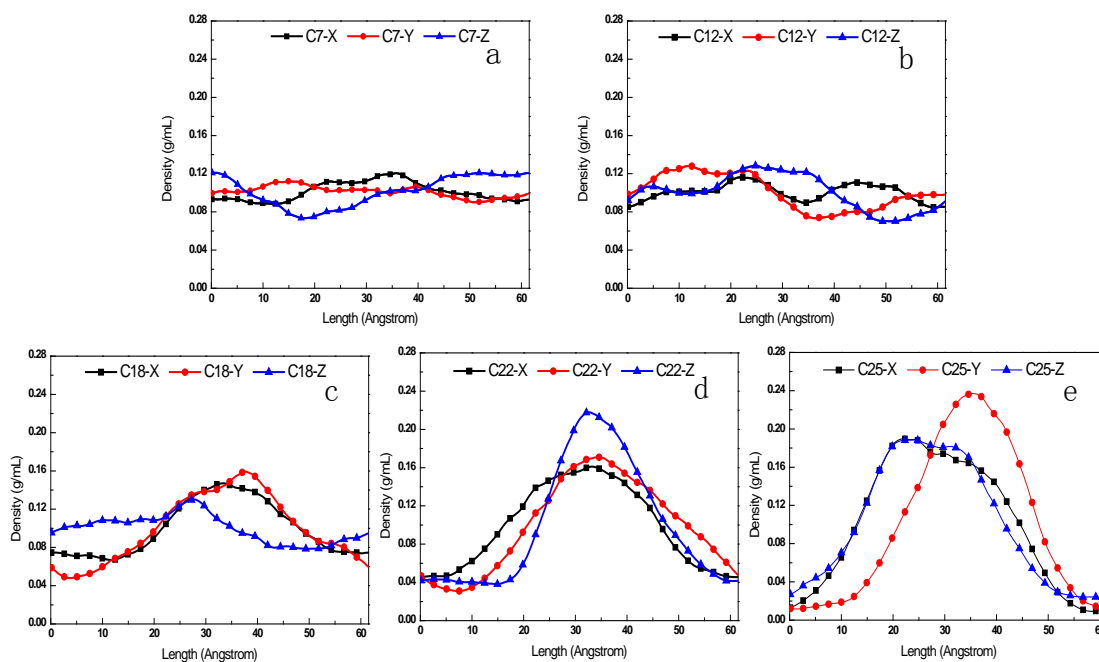


图 3-3 烷烃油滴在 x, y, z 方向的密度分布曲线

Fig3-3 Density distribution profile of alkane droplets in the direction of x, y, z axis(a)C7, (b)C12, (c)C18, (d)C22, (e)C25

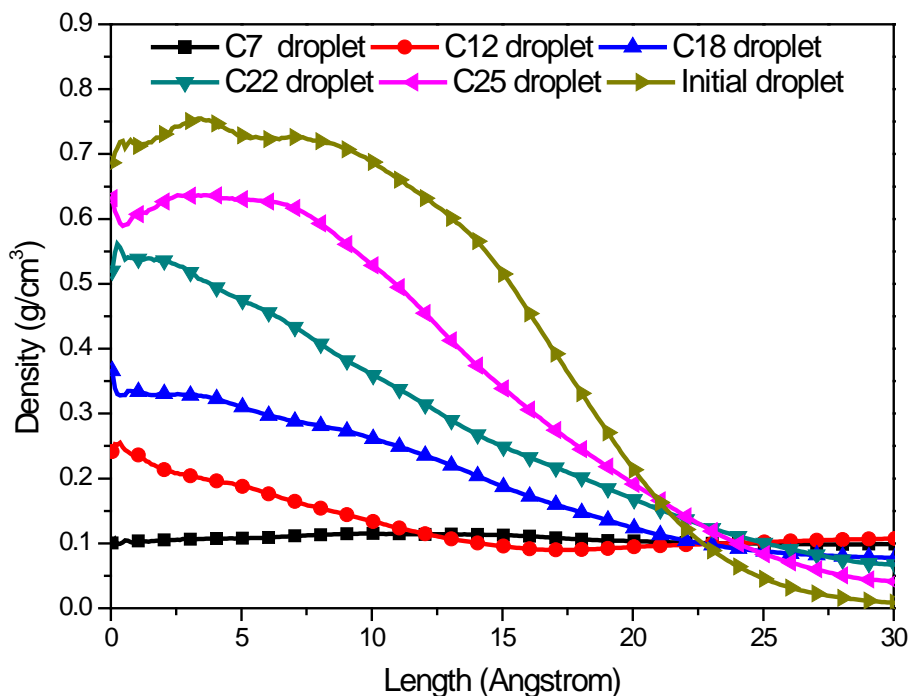


图 3-4 烷烃油滴在scCO<sub>2</sub>中的径向密度分布曲线

Fig3-4 Radial density distribution of alkane droplets in scCO<sub>2</sub>

从图 3-4 可以看出，烷烃油滴的径向密度分布与质量密度分布情况所反映的情况大致相同，以质心为中心沿一选定方向做考察，容易观察出距质心越近其值越大的 C25 溶解性较差。

径向分布函数(RDF)通过针对参考分子  $r \sim dr$  间的分子数目  $dN$  而定义的函数  $g(r)$ ，如式 (3-4) 及 (3-5)：

$$\rho g(r) 4\pi r^2 dr = dN \quad (3-4)$$

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = \int_0^N dN = N \quad (3-5)$$

$\rho$  为体系的数密度，体系的分子总数为  $N$ ，表示了系统的区域密度与整体的平均密度的比值，因此参考分子周围的密度与平均密度不同，即  $dr$  只表示部分分子数，当距参考分子的距离增加是，其所涵盖的分子数目也相应增加，区域密度所包括的范围增大，与体系平均密度的比值更接近 1。径向分布函数反应了所考察的物质的聚集特性，在本文中可考察物质溶解后的聚集特性，即反应了与  $scCO_2$  间互溶能力的大小。

图 3-4 对应的函数为(3-5)式中  $g(r)$ 与平均密度乘积的结果，得到径向的密度分布，横坐标表示距质心的距离大小，纵坐标为对应的区域密度。图中各个模拟构型对应的密度值差别明显清晰，C7 的密度几乎趋近均值，C25 则与初始构型径向密度分布最为接近，溶解效果不是很理想。

### 3.3.2 超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的作用机理

#### 3.3.2.1 相互作用能分析

为明确  $scCO_2$  与烷烃分子间的相互作用，本文计算了  $scCO_2$  与烷烃间的相互作用能 ( $E_{Inter}$ )。相互作用能可以反映烷烃与  $scCO_2$  间的结合强度，其绝对值越大，表示两种物质的相互作用就越强。其表达式为

$$E_{Inter} = E_{CO_2+Oil} - (E_{CO_2} + E_{Oil}) \quad (3-6)$$

其中， $E_{Inter}$  为  $scCO_2$  与油滴间的相互作用能， $E_{CO_2+Oil}$  为体系总能量， $E_{CO_2}$  为  $scCO_2$  的能量， $E_{Oil}$  为油滴的能量。 $scCO_2$  与油滴间的相互作用能随时间的变化如图 3-5 所示。从图 3-5 可以看出，初始时刻，五种烷烃油滴与  $scCO_2$  的相互作用能差异较小，因为初始时刻  $CO_2$  只与烷烃油滴表面的分子接触，而烷烃油滴的大小相同，导致了  $scCO_2$  与油滴表面烷烃分子间的相互作用能的差异较小。在 700ps 前，烷烃- $CO_2$  间的相互作用能均迅速降

低，降低的幅度随烷烃链长的增加而明显减小，700ps后，C7-CO<sub>2</sub>、C12-CO<sub>2</sub>间的相互作用能基本趋于稳定，而C18、C22和C25与CO<sub>2</sub>之间的相互作用能缓慢减小，最后趋于稳定。体系达到平衡时，烷烃与CO<sub>2</sub>之间的相互作用能随烷烃链长的增加而减小。这表明C7-CO<sub>2</sub>、C12-CO<sub>2</sub>间的相互作用较强，有利于克服C7-C7、C12-C12间的相互作用，使得C7和C12向scCO<sub>2</sub>中快速扩散溶解。而C18、C22和C25油滴内部分子间的相互作用较强，CO<sub>2</sub>与C18、C22和C25之间的相互作用不足以克服长链烷烃自身分子间的相互作用，导致C18、C22和C25向scCO<sub>2</sub>扩散时受到较强的束缚，使得它们在scCO<sub>2</sub>中的溶解能力降低。

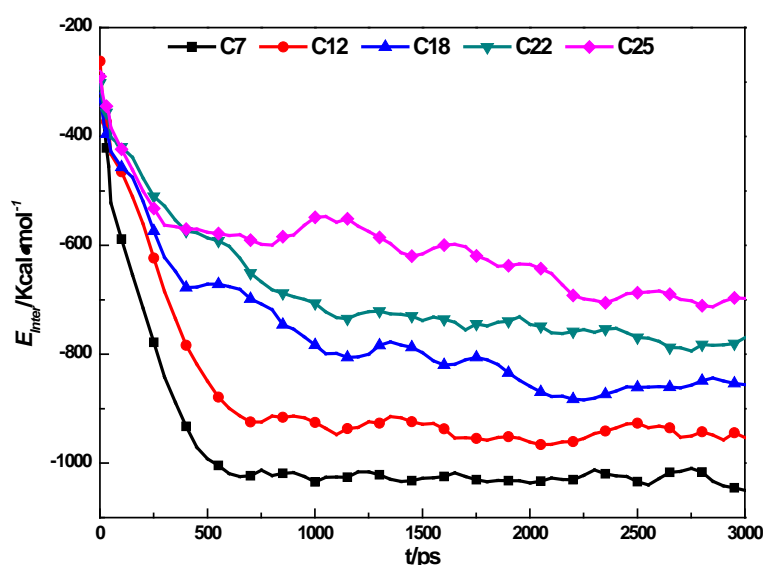


图 3-5 模拟过程中scCO<sub>2</sub>与烷烃的相互作用能随时间变化曲线

Fig3-5 Interaction energy profile between scCO<sub>2</sub> and paraffins with simulation time-varying

为进一步分析烷烃-scCO<sub>2</sub>体系相互作用能产生差异的原因，本文对烷烃-scCO<sub>2</sub>相互作用能的组成进行计算，如图 3-6 所示。烷烃-scCO<sub>2</sub>体系的相互作用能中，静电作用能仅为-2~-3 kal/mol，说明烷烃油滴与scCO<sub>2</sub>间的库仑相互作用较小，可忽略不计；烷烃油滴与scCO<sub>2</sub>间的vdW作用能随烷烃链长的增加而减小，变化范围为-1000~-550 kal/mol，远大于静电作用能，这说明烷烃油滴与scCO<sub>2</sub>间的vdW作用在烷烃的溶解过程中起主要作用。根据(3-2)式可知，vdW作用由分子间的排斥作用(Repulsion)和色散作用(Dispersion)组成，相应的作用能的计算结果如图 3-6 所示。可以看出，烷烃油滴与scCO<sub>2</sub>间的排斥能和色散能均随链长的增加而减小，但色散能变化幅度均大于排斥能，这说明烷烃与scCO<sub>2</sub>之间的色散作用是导致烷烃溶于scCO<sub>2</sub>中的根本原因，而色散作用的差异导致了不同烷烃在scCO<sub>2</sub>中溶解能力的强弱。

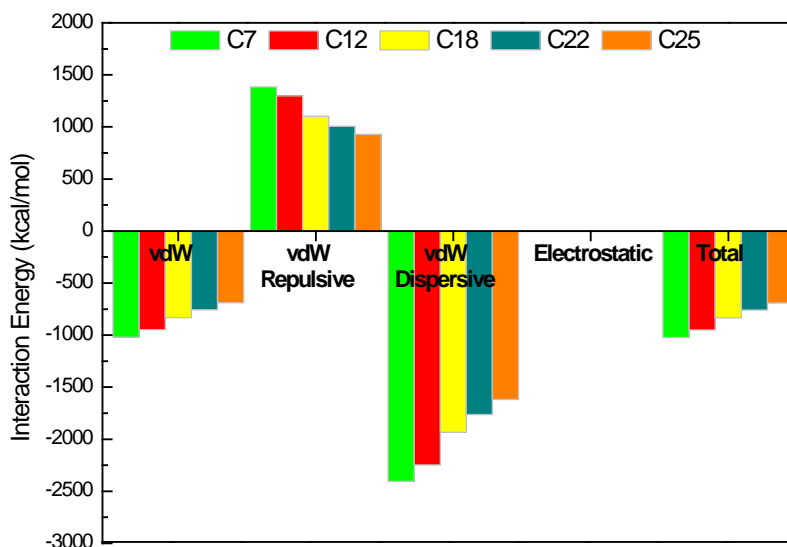


图 3-6 scCO<sub>2</sub>与烷烃体系相互作用能各组成项分布直方图

Fig3-6 Histogram of interaction energy component in scCO<sub>2</sub> and alkanes system

### 3.3.2.2 溶度参数分析

为进一步分析烷烃在scCO<sub>2</sub>中溶解能力差异的原因，本文计算了烷烃与scCO<sub>2</sub>的内聚能密度和溶度参数，如表 3-1 所示。内聚能能够表征物质聚集时分子间相互作用的强度，是评价分子间作用力大小的物理量；溶度参数可以反映不同物质间的溶解性特征。溶度参数与内聚能之间的关系<sup>[73]</sup>可由下式表示

$$\delta = \left(\frac{E}{V}\right)^{\frac{1}{2}} = (\delta_d^2 + \delta_v^2 + \delta_h^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3-7)$$

其中  $\delta$ 、 $\delta_d$ 、 $\delta_v$ 、 $\delta_h$  分别表示溶度参数及溶度参数中的色散力、极性力、氢键粘合力参数， $E$  为内聚能， $V$  表示该物质的摩尔体积， $E/V$  称为内聚能密度(Cohesive Energy Density, CED)。

从表 3-1 可以看出，烷烃的溶度参数随其链长的增加而增大，与scCO<sub>2</sub>的溶度参数(1.37 MPa<sup>1/2</sup>)的差值分别为 2.82、3.45、4.40、4.53 和 4.57 MPa<sup>1/2</sup>。根据“相似相容”原理可知，烷烃在scCO<sub>2</sub>中的溶解能力随其链长的增加而减弱。当烷烃链长大于 18 时，烷烃溶度参数随链长的增加而缓慢增大，表明长链烷烃间的溶解性差异较小。C7 和C12 与scCO<sub>2</sub>的溶度参数差小于 4 MPa<sup>1/2</sup>，表明短链烷烃在scCO<sub>2</sub>中具有较好的溶解性，而 C18、C22 和C25 与scCO<sub>2</sub>的溶度参数相差均高于 4 MPa<sup>1/2</sup>，表明长链烷烃在scCO<sub>2</sub>中的

溶解较弱，该结果与Marcus<sup>[74]</sup>对超临界流体溶解性的结果相一致。由于烷烃和CO<sub>2</sub>均为非极性分子且无氢键作用，其溶度参数中的极性力和氢键粘合力参数均为0，因此导致烷烃与scCO<sub>2</sub>间溶解性质差异的原因主要是色散作用。

表 3-1 CO<sub>2</sub>及烷烃的内聚能密度及溶度参数表Table 3-1 Cohesive Energy Density and Solubility Parameters for CO<sub>2</sub> and Alkanes

	CO <sub>2</sub>	C7	C12	C18	C22	C25
<b>CED(10<sup>8</sup>pa)</b>	1.37	2.11	2.30	2.59	2.64	2.65
<b>δ(Mpa<sup>1/2</sup>)</b>	11.70	14.52	15.15	16.10	16.23	16.27
<b>Exp. results(Mpa<sup>1/2</sup>)</b>	-	15.10 <sup>a</sup>	15.90 <sup>b</sup>	16.51 <sup>c</sup>	16.68 <sup>c</sup>	16.77 <sup>c</sup>
<b>MD results (Mpa<sup>1/2</sup>)</b>	-	15.09	15.89	16.16	16.40	16.64

Exp. results denote experimental data at room temperature and normal atmosphere; MD results are obtained by simulation at the same temperature and pressure. a is related to Ref. 75; b is related to Ref.76; c is related to Ref.77.

### 3.3.2.3 结构分析

色散作用属于一种弱的分子间吸引相互作用，产生于分子间的瞬时偶极作用。分子间的色散作用能由下式表示<sup>[78]</sup>:

$$\phi_L \approx -\frac{3}{2}h\left(\frac{v_1v_2}{v_1+v_2}\right)\frac{\alpha_{0,1}\alpha_{0,2}}{(4\pi\epsilon_0)^2}x^{-6} \quad (3-8)$$

其中， $v_1$ 、 $v_2$ 为分子振动频率， $\alpha_{0,1}$ 、 $\alpha_{0,2}$ 为分子极化率， $h$ 、 $\epsilon_0$ 为普朗克常量和真空介电常数， $x$ 为分子间距离。由和(3-2)式和(3-8)式可知，分子间距离的增大将使得分子间的色散作用能迅速增加，分子间的色散作用增强。另外，分子间的接触面积也会影响色散作用的强弱，二者的接触面积越大则色散作用越强。为此，本文计算径向分布函数和烷烃分子的弯曲度，用以分析结构对烷烃-scCO<sub>2</sub>体系色散作用的影响。

RDF是对某基团周围其他基团在壳层局部分布的描述，指在距离中心粒子为 $r$ 处出现另一种粒子的概率密度相对于平均分布概率密度的比值，能够反映原子间结合强度随距离的变化。图 3-7 为平衡后烷烃与scCO<sub>2</sub>间C-C的RDF曲线。可以看出，随烷烃链长的增加，RDF第一峰、谷的位置不变，分别位于 $r = 4.8 \text{ \AA}$ 和 $r = 6.6 \text{ \AA}$ ，但其峰、谷值均降低，这表明随烷烃链长的增加，烷烃分子与CO<sub>2</sub>作用的距离未发生明显变化，但烷烃油滴内部分子接触CO<sub>2</sub>的概率和烷烃分子周围CO<sub>2</sub>的配位数均减小，导致烷烃与scCO<sub>2</sub>间的色散作用随链长的增加而减弱，不利于长链烷烃在scCO<sub>2</sub>间中的溶解。

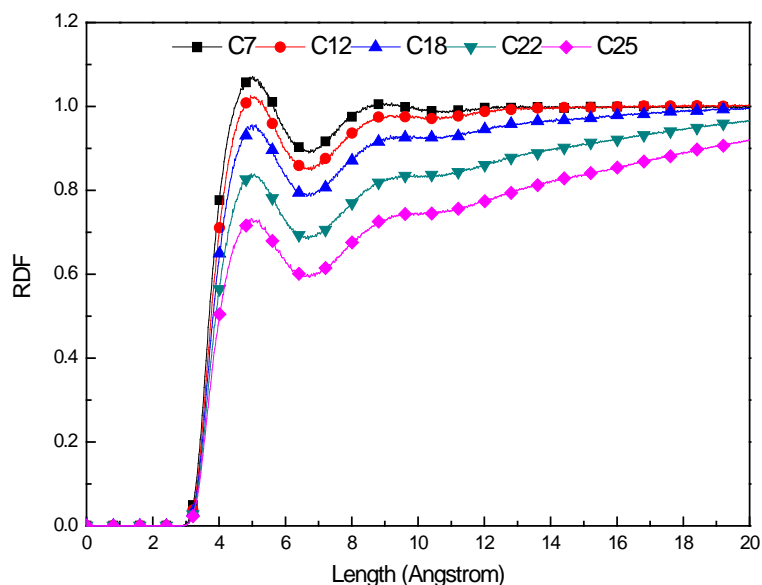


图 3-7 烷烃链中碳与CO<sub>2</sub>中C-C径向分布函数

Fig3-7 Radical distribution function between C in alkanes and C in CO<sub>2</sub>

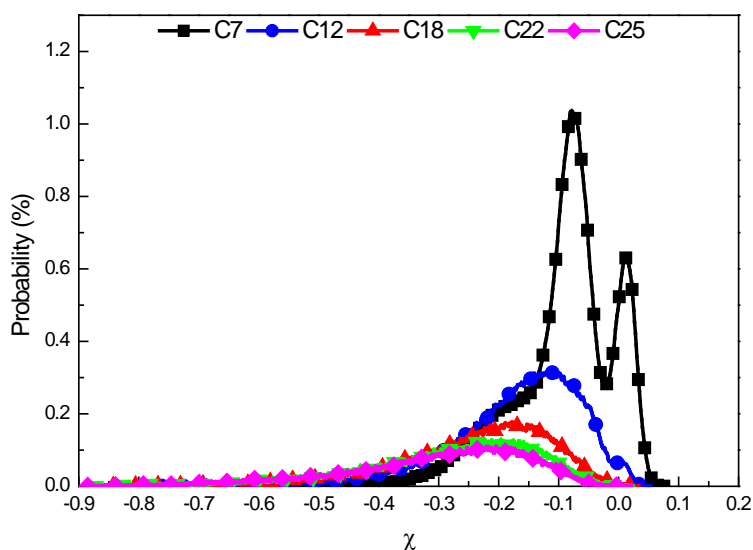


图 3-8 平衡构型中烷烃分子弯曲度的概率分布

Fig3-8 Tortuosity distribution for alkane molecules in equilibrium structure configuration

为考察分子的弯曲变形情况，我们提取烷烃链的末端距并定义弯曲度以表征烷烃的弯曲程度，由下式表示

$$\chi = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3-9)$$

其中， $\chi$ 表示烷烃链的弯曲度， $l$ 为烷烃链末端距， $l_0$ 为烷烃自由伸展时的末端距。图 3-8 是烷烃分子在scCO<sub>2</sub>中溶解平衡后的弯曲度概率分布图。可以看出，烷烃分子的弯曲度



峰位随烷烃链长的增大而减小,这说明在 $\text{CO}_2$ 的作用下短链烷烃分子易于伸展,而长链烷烃分子的伸展则比较困难。短链烷烃分子在 $\text{scCO}_2$ 中的弯曲幅度较小,烷烃分子间的缠结程度低,同时短链烷烃分子量较低,烷烃与烷烃之间的色散作用较弱,则短链烷烃易于向 $\text{scCO}_2$ 中溶解;长链烷烃分子在 $\text{scCO}_2$ 中的弯曲幅度较大,烷烃分子间的缠结程度较高,如图 3-8 所示,位阻效应使得长链烷烃与 $\text{CO}_2$ 的接触面积小而导致二者之间的色散作用较弱,烷烃与烷烃之间的色散作用较强,则长链烷烃难于向 $\text{scCO}_2$ 中溶解。

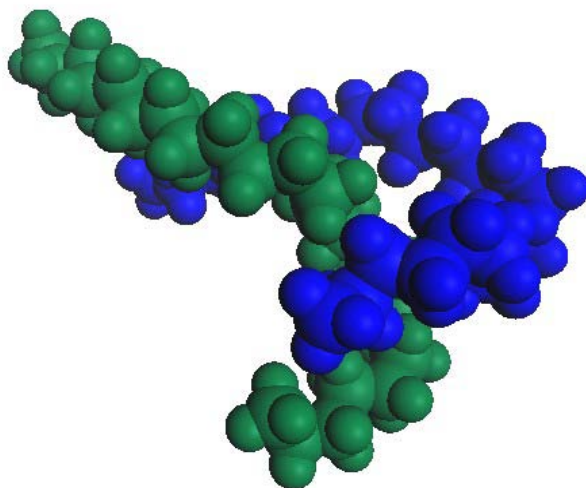


图 3-8 C25 分子间弯曲缠结构型图

Fig3-8 Snapshots of configuration for binding of two C25 molecules

### 3.4 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法研究五种正构烷烃油滴在超临界 $\text{CO}_2$ 中的溶解规律,考察链长对 $\text{scCO}_2$ 溶解烷烃油滴能力的影响。通过对五种烷烃的油滴在 323.15K 下 $\text{scCO}_2$ 中溶解的分子动力学模拟,并对所得轨迹文件进行统计分析。经过分析得到五种烷烃在 $\text{scCO}_2$ 中的溶解规律,并结合相互作用能、内聚能密度、结构特征等对溶解机理进行探讨,得到如下主要结论:

1) 不同链长烷烃在 $\text{scCO}_2$ 中溶解现象出现规律变化, C7、C12 等短链烷烃在 $\text{scCO}_2$ 中有较好的溶解性,随烷烃链长增大烷烃油滴的溶解能力降低, C22、C25 等长链烷烃油滴的溶解性较差;

2) 分析五种烷烃分子的内聚能密度及溶度参数,得到了与实验值相符的溶度参数,并对比五种烷烃分子间的相容性特征,表明随着烷烃链长的增加,短链烷烃与长链烷烃间的差异较大;短链烷烃与 $\text{scCO}_2$ 溶度参数差距较小,而长链烷烃较大;

3) 相互作用能计算结果表明在烷烃油滴溶解初期,  $\text{scCO}_2$ 与烷烃的相互作用能差别不大, 模拟时间增加短链烷烃更容易获得更低能量, 长链烷烃随模拟进行相互作用能变化较慢, 且最终能量值较高. 相互作用能组成项的分析表明出现溶解性差异的结果主要是由于Van der Waals作用中的色散作用;

4) 分析平衡后不同烷烃分子在 $\text{scCO}_2$ 溶剂中的弯曲度, 并通过色散力对比, 从分子构型变化及Van der Waals作用力角度分析出现烷烃溶解性差异的内在原因, 分析表明长链烷烃更容易导致分子弯曲变形, 一方面增加了与周围分子的相互缠结, 另一方面导致分子偶极距增大产生更强的色散作用, 最终导致烷烃分子间互相阻碍周围分子溶解。

## 第四章 超临界二氧化碳剥离油膜机理的研究

在上一章的内容中，我们利用烷烃油滴模型对超临界二氧化碳溶解烷烃的行为及不同链长烷烃溶解规律进行了模拟，得到与实验结果一致的结果，并对超临界二氧化碳溶解烷烃油滴的微观作用机理进行详细分析，为后续烷烃与 $\text{CO}_2$ 在表面的作用提供了分析的依据。本章我们将利用正十二烷进一步研究烷烃油膜在二氧化硅表面剥离的机理。通过对模拟过程中油膜的剥离过程进行详细描述及微观过程中的相关参量分析，深入分析二氧化碳在岩石表面吸附的机理，并进一步揭示超临界二氧化碳剥离原油的微观作用机制。

### 4.1 引言

超临界二氧化碳不仅可以对烷烃进行溶解分散，而且在固体表面具有较强的吸附能力。众所周知，无论是亲水表面还是亲油表面，二氧化碳较其他气体具有较强的吸附能力；由于氢键的作用， $\text{CO}_2$ 在亲水表面的吸附能力比水分子要强达到润湿反转的作用，使二氧化硅表面由水湿表面转变为部分二氧化碳湿表面<sup>[79]</sup>。McCool等<sup>[80]</sup>认为二氧化碳与硅烷基形成的氢键是导致其较强吸附能力的主要原因。计算结果表明 $\text{CO}_2$ 分子可以与表面的羟基间有弱的四极矩作用<sup>[81, 82]</sup>。二氧化碳与岩石表面间的静电相互作用对其吸附的起到了促进作用，同时结合 $\text{CO}_2$ 溶解烷烃等非极性物质的卓越能力，二氧化碳应用于原油从岩石表面剥离将具有明显优于水体系剥离的能力。

近年来国内外学者已经开展了大量室内和现场试验及数值计算，用于对原油剥离机理的研究，涉及水驱、泡沫驱、表面活性剂驱及气驱等方面的研究。目前对于采用超临界二氧化碳进行实验并对原油从岩石表面剥离的研究内容较少，对超临界二氧化碳剥离原油的机理认识不深。Er<sup>[83]</sup>研究了 $\text{CO}_2$ 对岩石裂缝和基质中原油的置换过程，结果表明在混相条件下 $\text{scCO}_2$ 可以完全驱替亲水石英表面的癸烷分子。袁广均等<sup>[84]</sup>采用 $\text{CO}_2$ /水交替注入的方式对中原油田濮城沙一下油藏出现的中高渗油藏进行了提高采收率研究，通过细管试验及长岩心驱替试验表明二氧化碳可与地层原油实现混相，且 $\text{CO}_2$ /水交替注入能够将原油采收率提高到93%，明显高于注水开采方式。在驱替原油机理的研究方面，绝大部分学者认为 $\text{CO}_2$ 较强的吸附能力及在地层中优异的渗透扩散能力是 $\text{CO}_2$ 能够优于水体系驱油的重要机理。但目前对于该部分的内容仍停留在实验论证水平，无法从 $\text{CO}_2$ 性质出发对其剥离原油的机理进行深入的探讨。实验及分子模拟剥离机理工作的欠缺严

重制约了CO<sub>2</sub>应用于原油开采的实施进程，因此开展该部分的势在必行。

本章以超临界CO<sub>2</sub>/原油/岩石体系为研究对象，采用分子动力学模拟方法研究CO<sub>2</sub>剥离岩石表面原油的微观过程并分析其微观机制。首先，分析无CO<sub>2</sub>时原油的密度分布和微观构型，研究油膜在岩石表面的吸附形态；其次，分析加入CO<sub>2</sub>后原油和CO<sub>2</sub>的密度分布与微观构型随模拟时间的演化；最后，从CO<sub>2</sub>的扩散，CO<sub>2</sub>/C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>之间以及CO<sub>2</sub>/岩石表面之间的相互作用等方面系统研究CO<sub>2</sub>剥离岩石表面原油的微观机制。本研究工作对深入认识CO<sub>2</sub>提高原油采收率机理和进一步开展CO<sub>2</sub>强化采油技术具有重要意义。

## 4.2 模型与计算方法

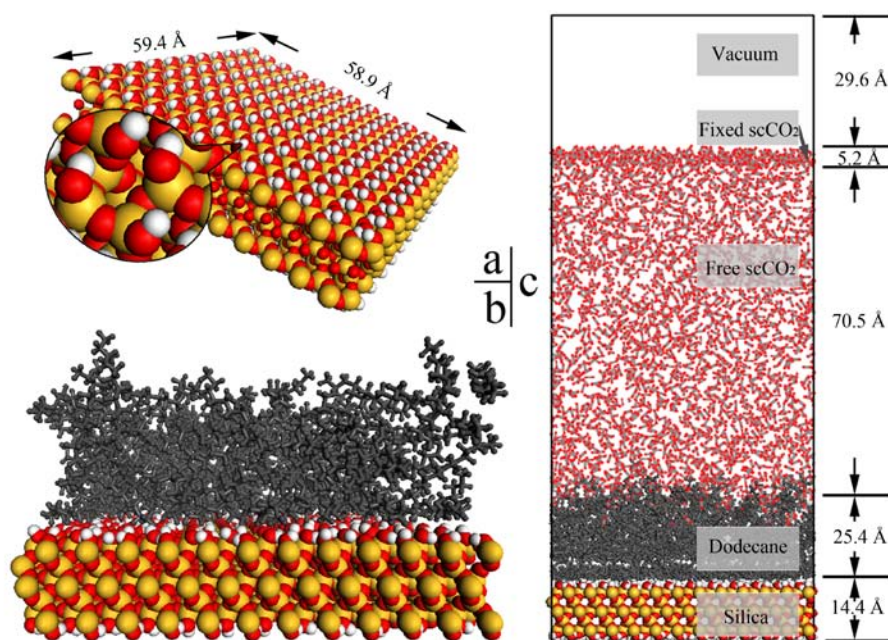


图 4-1 正十二烷油膜从二氧化硅岩石表面剥离的初始构型

**Fig4-1 System initial configurations of dodecane membrane detaching from silica surface (a) structure of  $\alpha$ -quartz surface; (b) initial structure for oil adsorption; (c) final model structure for the simulation. Notes: red, O; yellow, Si; white, H; gray, C; dark, dodecane**

本章采用正十二烷 (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) 和二氧化硅分别模拟原油和岩石。首先利用 $\alpha$ -石英的(100)表面构建厚度为 12.6 Å 的石英表面，并添加氢原子对该表面进行羟基化修饰，如图 4-1(a)所示。随后将 167 个正十二烷分子置于二氧化硅表面，并进行 1.0 ns 的分子动力学模拟计算，用以获得吸附在二氧化硅表面的油膜结构，每隔 1000 步记录一次轨迹文件用于油膜的结构分析。将 2600 个密度为 0.78 g/cm<sup>3</sup>的scCO<sub>2</sub>置于吸附的油膜之上，然后将 300 个密度为 1.5 g/cm<sup>3</sup>的CO<sub>2</sub>分子固定于超临界二氧化碳相上面以防止二氧化碳逃

逸。体系上端设置 29.6 Å 的真空层以消除Z方向上的边界周期性影响，得到最终的初始构型，如图 4-1 所示。

分子动力学模拟采用Materials Studio软件包中的Discover及Amorphous Cell模块实现。分子内及分子间的相互作用参数的分配采用COMPASS力场，系综采用正则系综（NVT）<sup>[85]</sup>，温度设定为 323.15 K，控温方法选择Berendsen恒温器<sup>[86]</sup>，采用Atom Based求和方法计算范氏作用，截断半径选择 11.0 Å；采用Ewald求和方法计算库仑相互作用。体系的速度由麦克斯韦-玻尔兹曼分布初始分配并由velocity Verlet算法控制。首先固定CO<sub>2</sub>相进行 10 ps 的分子模拟以使体系能量变化及界面趋于平缓。之后将二氧化碳相解除固定进行 4.0 ns 的分子动力学模拟，模拟步长选择 1.0 fs，每 1000 步保存一次体系轨迹用于记录体系演化信息。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 正十二烷油膜在二氧化硅表面吸附形态分析

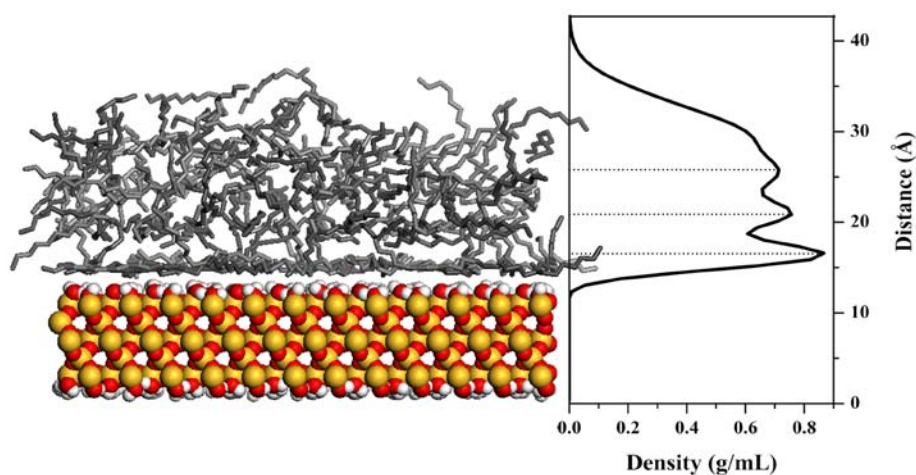


图 4-2 1 ns 模拟后烷烃在二氧化硅表面的吸附构型截图

**Fig4-2 Dodecane adsorption configuration on the silica surface after 1 ns simulation with snapshot on the left and the density distribution of dodecanes on the right.**

将 167 个正十二烷分子置于二氧化硅表面后，经过 1.0 ns 的分子动力学模拟，烷烃分子在二氧化硅表面形成一层 25.4 Å 的油膜，如图 4-2 所示。图 4-2 (b) 是油膜在二氧化硅表面法向(z方向)的密度分布曲线，可以看出，沿z方向油膜分子形成三个明显的峰，表明正十二烷分子在这些位置分别形成三个分子层；第一层距离石英表面 2.5 Å，密度为 0.88 g/cm<sup>3</sup>，该层薄而致密，分子水平排列较多，分子间的空隙最少；第二层距离石

石英表面  $6.8\text{\AA}$ ，密度为  $0.77\text{ g/cm}^3$ ，密度较低而厚度较大，说明烷烃分子排列相对疏松，分子间有一定的空隙；第三层距离石英表面  $11.9\text{\AA}$ ，密度为  $0.72\text{ g/cm}^3$ ，密度最小，分子排列较为疏松，分子间的空隙最多。第二、三层相对疏松的结构为  $\text{CO}_2$  分子向油膜内部运移提供了扩散空间。

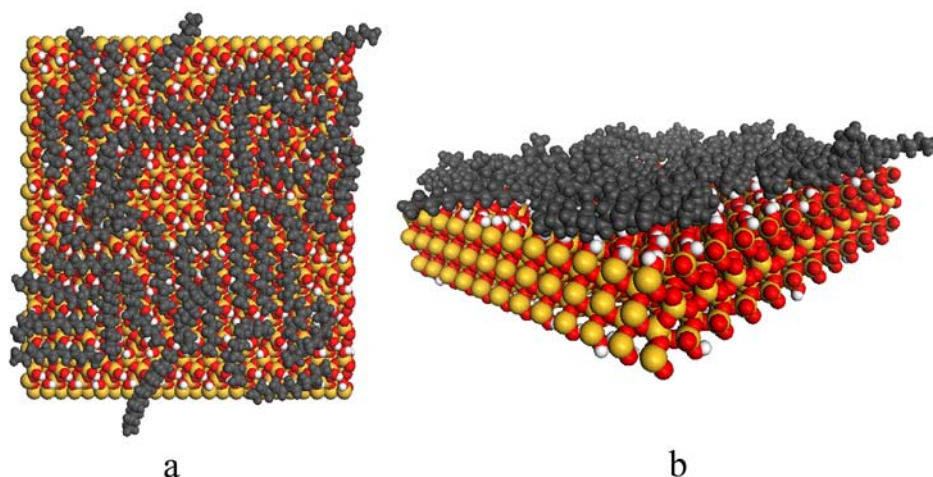


图 4-3 二氧化硅表面第一层烷烃分子的分布构型图

Fig4-3 Snapshots of first layer dodecane adsorption construction on the solid surface. (a) top view of first layer dodecanes; (b) side view of first layer dodecanes

#### 4.3.2 超临界二氧化碳从 $\alpha$ -石英表面剥离原油过程

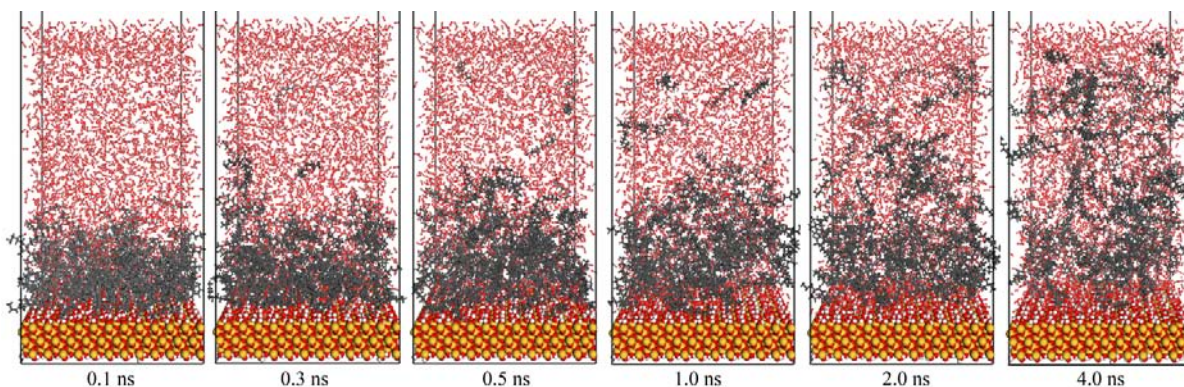


图 4-4 随时间变化体系构型截图

Fig4-4 Snapshots of system configurations with the time variation. Notes: red, O; yellow, Si; white, H; gray, C; dark, dodecane

图 4-4 是原油从二氧化硅表面剥离过程的构型截图，可以发现在  $\text{scCO}_2$  的协助下二氧化硅表面从亲油表面转变为亲二氧化碳表面。由于疏水相互作用的影响，二氧化碳与烷烃间的界面变得模糊，油相体积也在初始的  $0.5\text{ ns}$  内迅速增加，之后油膜将被撕裂且

最大的部分也将离开二氧化硅表面。最终烷烃分子在scCO<sub>2</sub>的作用下趋于均匀分布，二氧化碳与油相将达到均相的性质。从分析可以看出，二氧化碳对油相的分散起到了非常重要的作用。

二氧化碳相与烷烃油膜接触后，由于疏水作用的影响正十二烷的吸附形态发生巨大变化。根据溶解度参数的计算结果可以看出，scCO<sub>2</sub>与短链及中等链长的烷烃间的溶解性能差别较小，是轻质原油能够溶解的主要原因。事实上，scCO<sub>2</sub>与正十二烷之间的作用可以认为是二氧化碳作为烷烃运输的一种媒介。从图 4-4 中的 1.0, 2.0, 4.0 ns 构型可以看出中烷烃分子从表面不断“游离”向二氧化碳中，表明二氧化碳表现出液相而不是气相的性质。另外，从 92 ps 开始二氧化碳分子即吸附在岩石表面并在后续的 3.0 ns 内不断在岩石表面聚集，这种聚集对油相的剥离具有非常重要的作用。其次，二氧化碳在极短的 92 ps 的时间内就已经渗透过 25.4 Å 的油膜，表明二氧化碳具有强烈的在油相中扩散的能力。

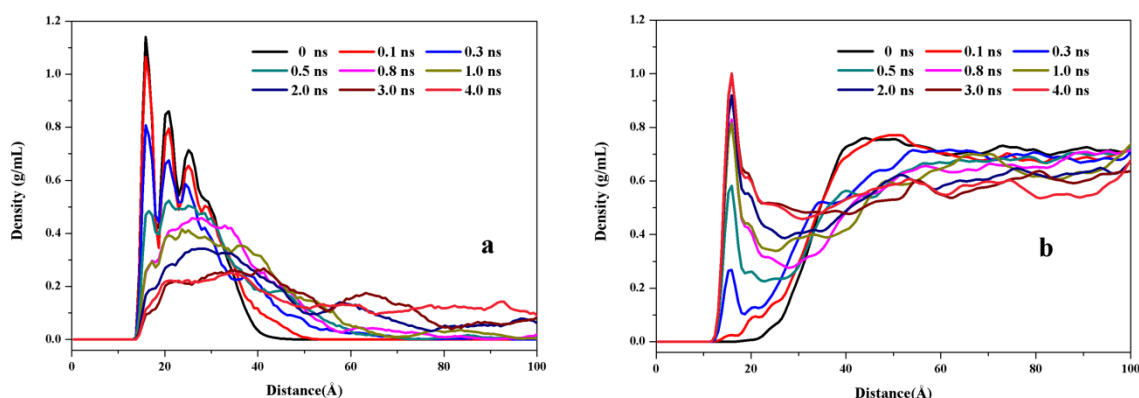


图 4-5 正十二烷及scCO<sub>2</sub>在z轴方向的密度分布曲线

Fig4-5 Density distribution profile of dodecane and scCO<sub>2</sub> along the z direction. (a) dodecane; (b) scCO<sub>2</sub>

图 4-5 为正十二烷及超临界二氧化碳沿z轴方向的密度分布曲线，该曲线说明了分子沿垂直于表面方向的位置变化情况。初始时刻，大量烷烃分子位于岩石表面并形成三层吸附结构，第一层的峰值为 1.14 g/cm<sup>3</sup>而第二层及第三层峰值逐渐降低分别为 0.87 g/cm<sup>3</sup>、0.72 g/cm<sup>3</sup>。接下来的 0.8 ns 的时间内第一层正十二烷密度减小较大，而二氧化碳则在该位置迅速增加。第二层及第三层油密度逐渐减小并融合为一个更宽的油层，二氧化碳密度也伴随该变化逐渐增加。在 1.0 ns 结束时，烷烃的密度分布变得相对均匀、趋于稳定；然而二氧化碳则由于较小的分子量而迅速的充填烷烃密度减小的位置。从上

面的讨论可以看出，三层油膜结构在表面的形成代表二氧化硅表面转变为亲油性表面，而油膜的破裂表明二氧化碳具有比正十二烷更强的吸附能力。

体系势能随时间的变化曲线如图 4-6 所示。从图中可以看出，体系的势能出现了四个明显能量变化的阶段。由于二氧化碳与油相间的界面消失以及二氧化碳在油中溶解增多，体系能量在初始的 0.1 ns 内急剧增大，结合图 4-5 可以看出该阶段是  $\text{CO}_2$  不断渗透进入油相的过程 (Stage I)。在第一阶段结束时开始出现  $\text{CO}_2$  在岩石表面吸附的情况，同时第二层及第三层的油膜结果发生巨大变化。 $\text{scCO}_2$  在第一阶段中扩散进入油相形成了  $\text{CO}_2$  迅速渗透油膜的通道，并将成为  $\text{CO}_2$  扩散的首选途径。在 0.1 ns 到 0.7 ns (Stage II) 势能增加速度变缓，结合图 4-5 可以看出该过程中  $\text{CO}_2$  不断在二氧化硅表面聚集取代第一层位置的吸附烷烃并形成一层更宽的油膜。在该过程中远离油/ $\text{CO}_2$  界面的二氧化碳分子受到较小的影响，其密度变化不大。在第二阶段结束时，二氧化碳在二氧化硅表面的吸附达到最大值，体系势能变得平滑呈线性增加趋势 (Stage III)。在 Stage III 的 2.4 ns 中，烷烃分子将被二氧化碳分子从二氧化硅表面剥离，如图 4-4、4-5 所示。二氧化碳在岩石表面的密度分布形态不再发生较大变化，而正十二烷的分布也变化不大。模拟过程 3.1 ns 到 4.0 ns (Stage IV) 中，体系势能达到平衡，油相在超临界二氧化碳的分散作用下其密度分布更加均匀。当模拟结束时，体系中的烷烃分子分布均匀，二氧化碳完全取代了烷烃的位置形成一层密度较大的吸附层。四个阶段分析表明在不同的阶段有不同的相互作用导致了体系的能量变化。

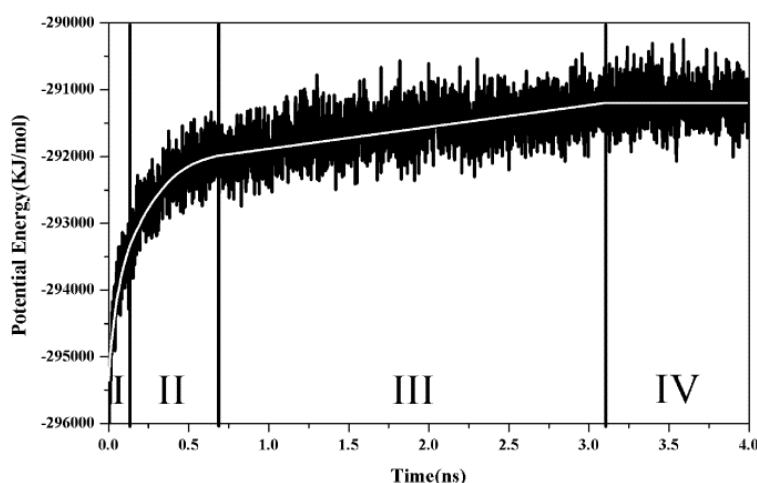


图 4-6  $\text{scCO}_2$ /正十二烷/二氧化硅体系势能随时间变化图

Fig4-6 Potential energy profile of  $\text{scCO}_2$ /dodecane/silica system with time-varying



4.3.3 超临界二氧化碳剥离原油机理分析

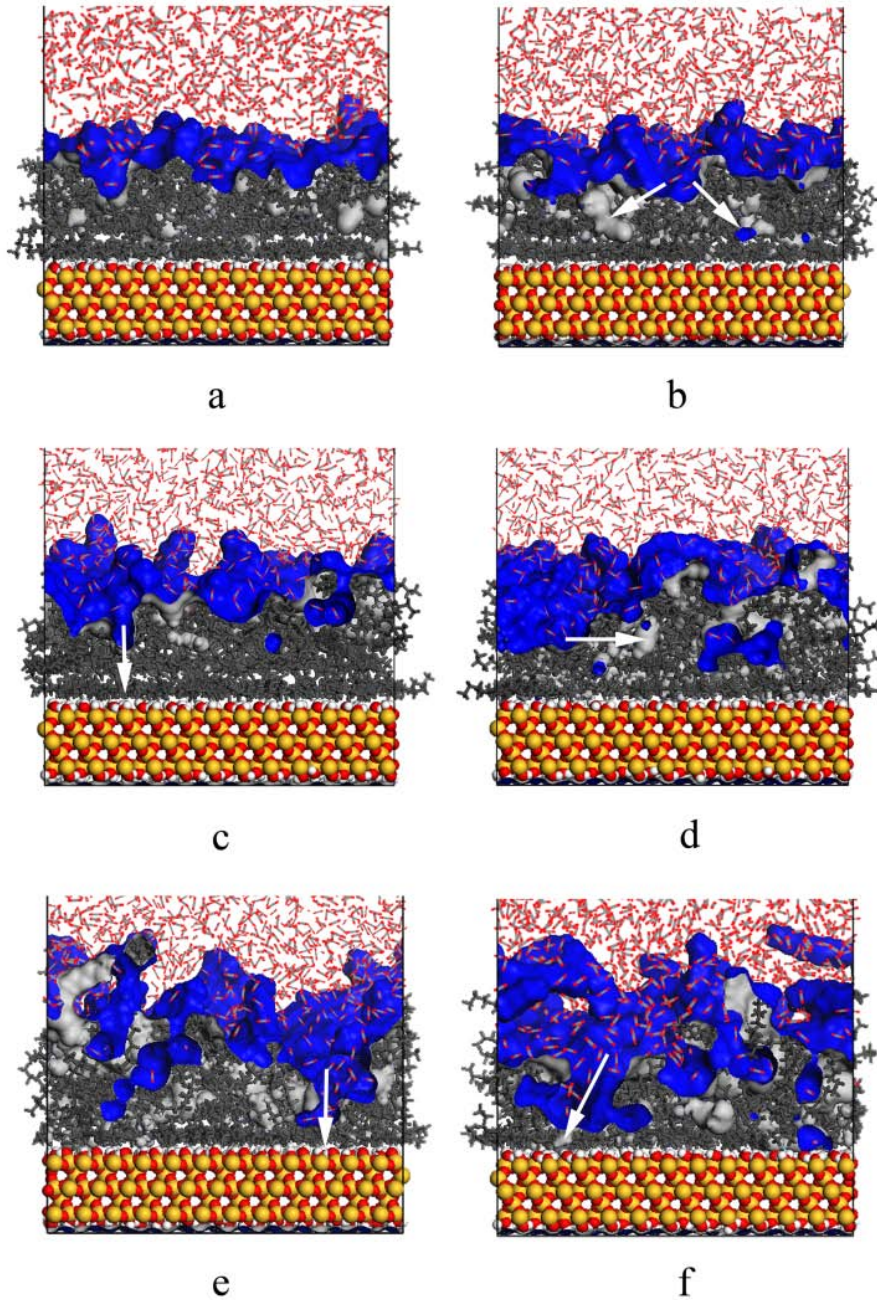


图 4-7 二氧化碳扩散阶段scCO<sub>2</sub>与正十二烷两相间界面形态变化截图

Fig4-7 Interfacial snapshots between scCO<sub>2</sub> and dodecane phase in the procedure of CO<sub>2</sub> diffusion. (a) 0.005 ns; (b) 0.01 ns; (c) 0.02 ns; (d) 0.04 ns; (e) 0.08 ns; (f) 0.1 ns. Notes: blue and silver, the interface between oil and scCO<sub>2</sub> phase with silver closed to oil

如上所述，我们将二氧化碳剥离原油的过程分为四个主要阶段。在本小节中，我们将根据相互作用的差异对上述四个主要阶段重新划分，通过更深入的分析揭示二氧化碳分子与油相、二氧化硅作用最终使原油剥离过程的机理。其次，在分析过程中提取不同

阶段中的微观参量以便深入认识各个阶段对原油剥离所起的作用，并对二氧化碳在不同阶段中的特征进行对比。经过分析，我们将 4.3.2 节中的四个过程进行综合并得到如下三个剥离机理。

#### 4.3.3.1 CO<sub>2</sub>扩散阶段

从图 4-1 (c) 可以看出，初始时刻吸附状态的烷烃与超临界二氧化碳间的界面清晰平滑，在二氧化硅表面的烷烃分子的平行于表面排列。图 4-7 为二氧化碳向油相扩散过程中二氧化碳相与油相间界面变化的构型截图。当 CO<sub>2</sub> 与正十二烷开始接触时，两相的平整界面被活跃的 CO<sub>2</sub> 分子破坏，界面粗糙度不断增加。之后，CO<sub>2</sub> 扩散进入油相并挤压油相体积形成 CO<sub>2</sub> 扩散通道。随后的 CO<sub>2</sub> 分子优先进入 CO<sub>2</sub> 扩散通道使油相中不断富集二氧化碳。该过程从初始时刻一直持续到二氧化碳将油相分子完全溶解。最终，在第一阶段结束时，扩散速度较快的 CO<sub>2</sub> 分子会进入二氧化硅表面作用范围，并在表面的作用下产生吸附，使 CO<sub>2</sub> 的扩散过程加速。

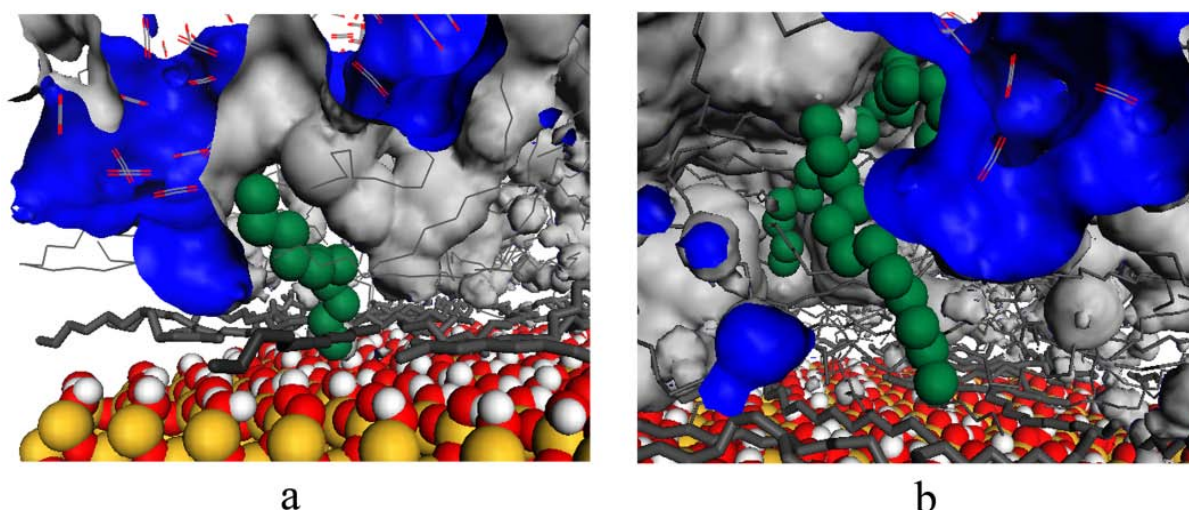


图 4-8 二氧化碳扩散通道附近垂直于界面分布的烷烃分子构型截图

**Fig4-8 Partial snapshots of perpendicular dodecane molecules adjacent to the CO<sub>2</sub> channels. (a) 0.05 ns; (b) 0.08 ns. Notes: dark in stick, adsorbed dodecanes; dark in line, released dodecane; green in CPK, perpendicular dodecane**

正如油相剥离过程（4.3.2 节）所述，CO<sub>2</sub> 及烷烃均为非极性物质，它们间存在长程疏水相互作用。伦敦色散作用对二氧化碳与烷烃间的相互溶解具有重要的意义<sup>[72, 87, 88]</sup>，二氧化碳的这一特征是其用于超临界清洁以及原油剥离的极大优势。在二氧化碳向油相中渗透的同时，在 CO<sub>2</sub> 扩散通道附近的正十二烷分子也会调整分子的形态（如图 4-8 所示）以使 CO<sub>2</sub> 扩散通道有利于后续二氧化碳分子的进入，同时这一现象也有助于烷烃分

子从表面分离。

#### 4.3.3.2 CO<sub>2</sub>吸附阶段

当CO<sub>2</sub>扩散到二氧化硅表面附近时，岩石表面的羟基在形成氢键的过程中将CO<sub>2</sub>分子吸附于二氧化硅表面，如图 4-9 所示。在Stage II中，可以看到CO<sub>2</sub>置换二氧化硅表面吸附状态的烷烃分子。在该阶段，二氧化碳由于能够与表面羟基形成氢键不断地在表面聚集，二氧化硅中的羟基与二氧化碳形成的氢键数目变化如图 4-10 所示。可以看出大量氢键的形成是势能发生变化的主要原因，同时非极性的二氧化碳分子也可以作为氢键受体增加了CO<sub>2</sub>在表面的吸附数目。CO<sub>2</sub>在岩石表面的强烈吸附导致了表面处吸附状态的烷烃分子被CO<sub>2</sub>所取代。

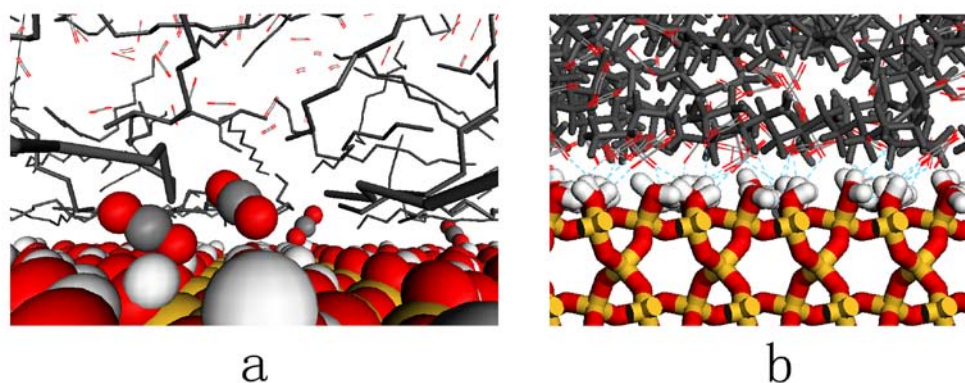


图 4-9 不同分子在岩石表面吸附形态构型截图

Fig4-9 Partial snapshots of molecules adsorption on the surface. (a) CO<sub>2</sub> adsorption at 0.12 ns; (b) hydrogen bonds between CO<sub>2</sub> and superficial hydroxyls at 0.70 ns

静电相互作用是除氢键外最为重要的影响二氧化碳吸附的作用。在开始吸附前，CO<sub>2</sub>分子距离岩石表面较远，由于二氧化碳分子整体带电为零，因此库仑作用可以忽略不计。然而，CO<sub>2</sub>的四极距与表面间存在  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} p \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( \frac{1}{r} \right)$  大小为的相互作用，该四极距作用明显大于以  $1/r^6$  形式变化的范德华作用。0.70 ns时CO<sub>2</sub>分子的O=C=O键角分布如图 4-11 所示。从图中可以看出，CO<sub>2</sub>分子键角峰值出现在 176°，说明CO<sub>2</sub>由于分子间碰撞存在一定的弯曲，这也导致了二氧化碳与表面间的偶极距相互作用。在二氧化碳向表面聚集的过程中，偶极距与四极距作用是牵引CO<sub>2</sub>与二氧化硅羟基发生作用的长程相互作用，库仑作用在岩石表面附近CO<sub>2</sub>的吸附产生了巨大作用，最终在氢键的作用下CO<sub>2</sub>被固定在岩石表面。

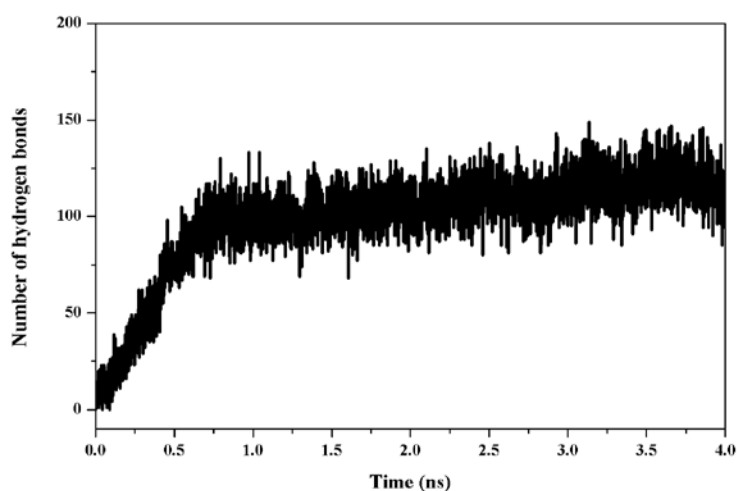
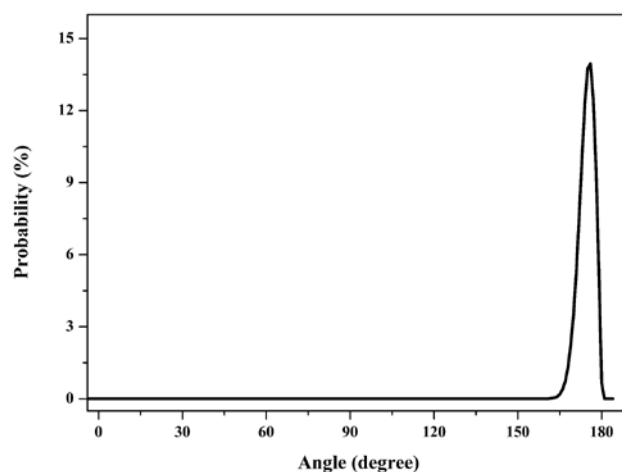


图 4-10 二氧化碳与二氧化硅表面间氢键数目随时间变化图

Fig4-10 Measured hydrogen bonds number between CO<sub>2</sub> and silica surface with time-varying

由上可知，CO<sub>2</sub>在势能变化、扩散通道增大、氢键形成等过程中起到了至关重要的作用。烷烃分子在该阶段也调整自身形态以便为CO<sub>2</sub>扩散提供通道，如图 4-8 所示。图 4-12 为吸附层正十二烷的分子分布形态。 $\langle |\cos\theta| \rangle$ 用于描述沿z轴方向分子的排布情况， $\langle |\cos\theta| \rangle$ 值接近 0 表示烷烃分子倾向于平行与xy平面排布，接近 1 表示烷烃分子倾向于沿z轴方向排布即垂直于xy平面。通过曲线可以看出，倾斜的烷烃分子会由接近平行于岩石表面的状态转变为分散排布，以适应二氧化碳分子的运动。

图 4-11 0.70 ns时scCO<sub>2</sub>分子的角度分布图Fig4-11 The angle distribution of scCO<sub>2</sub> molecules at the time of 0.70 ns

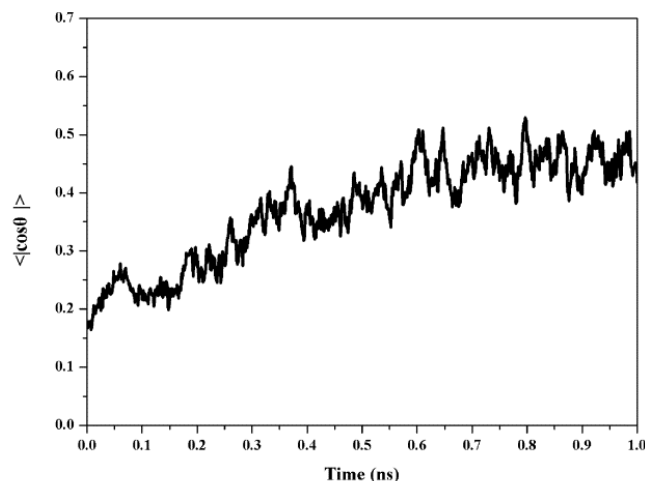


图 4-12 模拟前 1.0 ns 烷烃分子有序性随时间变化图

Fig4-12 The simulated recumbent dodecane order parameter with time-varying

#### 4.3.3.3 原油剥离阶段

在该阶段中，烷烃油膜在二氧化碳吸附及溶解的作用下从表面分离。由于烷烃剥离及溶解过程的密切联系，我们将 4.3.2 节中的 Stage III 及 Stage IV 进行综合，并在该小节中进行讨论。

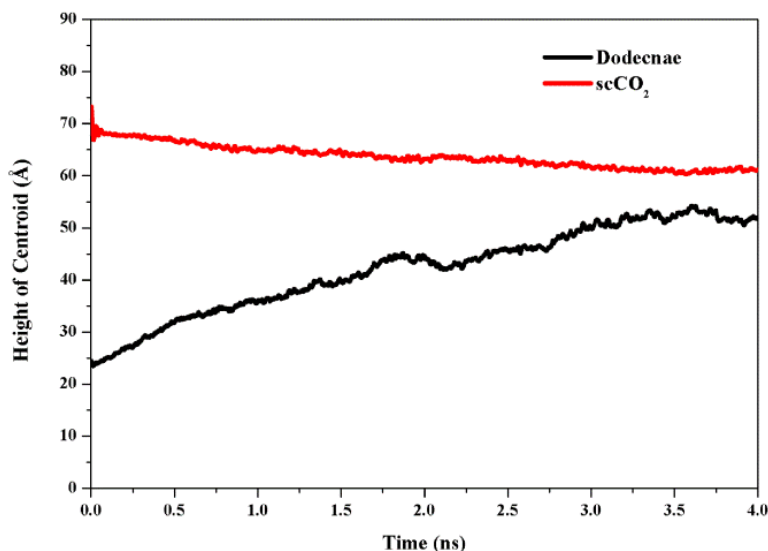


图 4-13 CO<sub>2</sub>与烷烃分子质心高度随时间变化曲线

Fig4-13 Height changing of CO<sub>2</sub> and dodecane molecules centroid as a function of time

如图 4-5 所示，二氧化碳进入油膜内部，逐渐使烷烃分子从岩石表面分离，由于二氧化碳的渗透使图 4-5 (a) 中 0.50 ns 出现的油膜层变得更为疏松。第二层及第三层油膜中的烷烃分子也将从表面分离，被剥离的烷烃可以在超临界流体内游离。由于烷烃分子

与CO<sub>2</sub>间溶解度参数差别较小，两者可以实现互溶的状态，导致烷烃分子能够在超临界流体中不受约束的扩散运移。图 4-13 为scCO<sub>2</sub>与烷烃相质心高度的变化曲线，可以看出烷烃分子将向远离岩石表面的位置扩散，而二氧化碳分子则降低的幅度较小。二氧化碳持续地向表面吸附以及烷烃与CO<sub>2</sub>间的疏水作用使油膜位置升高，从表面剥离最终完全溶解在scCO<sub>2</sub>中。

#### 4.4 本章小结

本章我们采用分子动力学模拟方法研究了超临界二氧化碳将二氧化硅表面吸附的正十二烷油膜剥离的过程，并对其剥离的机理进行详细分析。首先我们构建烷烃在岩石表面吸附的模型，分析烷烃的吸附形态。之后将二氧化碳置于吸附的油膜上对油膜进行分离模拟。通过对模拟轨迹文件的分析，我们得到如下结论：

1) 油膜在亲水石英表面分层分布，形成三层吸附结构。其紧密有序的第一层对油膜的剥离起主要阻碍作用，第二、第三层结构相对疏松。超临界CO<sub>2</sub>可以迅速穿透油膜，促使油膜膨胀并在油膜中形成扩散通道逐步导致原油粘度降低，使油膜结构破坏，最终大量CO<sub>2</sub>在石英表面富集，将油膜剥离，并逐步溶解；

2) 通过能量及密度分布分析可以看出，超临界二氧化碳剥离原油的过程分阶段进行。二氧化碳优先穿透油膜并形成扩散通道 (Stage I)；二氧化碳不断在岩石表面吸附聚集 (Stage II)；CO<sub>2</sub>在表面富集导致烷烃质心高度不断升高，油膜从岩石表面剥离并在scCO<sub>2</sub>中溶解 (Stage III、IV)；

3) 超临界二氧化碳的强扩散能力和CO<sub>2</sub>/油膜之间的Vdw作用是CO<sub>2</sub>分子能穿过油膜向石英表面运移的重要驱动力；CO<sub>2</sub>/二氧化硅表面相互作用大于油膜/石英表面的相互作用是超临界CO<sub>2</sub>剥离原油的根本原因，色散力在超临界CO<sub>2</sub>溶解原油过程中起主导作用；CO<sub>2</sub>与岩石表面形成氢键是二氧化碳在吸附的主要原因，同时偶极距及四极距的作用对烷烃向二氧化硅表面的运移起到牵引的作用；CO<sub>2</sub>和亲水的石英表面间有氢键形成，提高了吸附的稳定性，加速了原油的剥离。

## 第五章 温压条件影响二氧化碳剥离原油能力的研究

### 5.1 引言

超临界二氧化碳的性质随温度压力的变化而发生剧烈改变（如图 1-1），同时二氧化碳性质的改变将严重影响其扩散运移能力及在表面的吸附性质。地层条件下，随地层深度及地质条件变化，均会导致地层温度压力的改变，微小的温度及压力的差异将会导致二氧化碳驱替原油能力的变化。因此，了解温度、压力等对超临界流体剥离原油能力的影响，对有目的进行油藏开采施工方案调整具有重要意义。

通常，我们认为温度与压力均高于 304.2 K 和 7.28 MPa 的二氧化碳才是超临界二氧化碳，而且温度升高可以使 CO<sub>2</sub> 气体的扩散能力增强，压力增大可以使气体压缩，密度增大，同时，超临界流体的粘度、溶剂化性质等物理性质随温度压力条件的变化而产生剧烈变化。王海涛等<sup>[89]</sup>利用 ADSA 方法研究不同条件下 scCO<sub>2</sub> 与原油相平衡变化情况，发现压力增加二氧化碳对原油抽提作用增强，当压力低于 17.7MPa 时平衡界面张力下降非常快，压力高于 17.7MPa 时则较慢。另一方面，温度的升高也会使 CO<sub>2</sub> 在超稠油中的溶解能力降低<sup>[90]</sup>，在超临界萃取过程中，一般认为降低压力或升高温度都可以实现对萃取过程中被抽提物质与抽提溶剂的快速分离<sup>[91]</sup>。然而，目前环境条件对于超临界二氧化碳剥离原油及超临界二氧化碳在表面吸附影响的研究较少，因此有必要进行深入探讨。

在本章的内容中，我们采用分子动力学模拟方法考察温度及密度等条件对二氧化碳剥离吸附状态原油的效果。通过分析外界条件的影响，总结温度对剥离原油能力的影响规律，揭示温度及压力对超临界流体的影响本质，深入认识超临界流体剥离原油能力的微观作用机理。

### 5.2 温度对超临界二氧化碳剥离原油能力的影响

#### 5.2.1 模型构建及模拟条件

根据上章研究，我们构建了五种温度下油膜在二氧化硅表面上吸附的模型，利用二氧化碳相作为驱替介质以对五种温度的影响展开研究。首先利用 MS 软件的 Visualizer 模块导入  $\alpha$ -石英的 (100) 晶面构建二氧化硅岩石表面，添加氢原子对表面进行羟基化修饰，之后添加由 56 个正十二烷构建的油膜并进行 500 ps 的模拟使油相在岩石表面吸附。之后将 1258 个 CO<sub>2</sub> 分子置于油膜之上，并固定 250 个 CO<sub>2</sub> 于体系之上以防 CO<sub>2</sub> 分子向真空

中扩散。体系上端设置高度为 20.0 Å 的真空层以消除Z方向的周期性边界影响，得到如图 5-1 的初始构型。

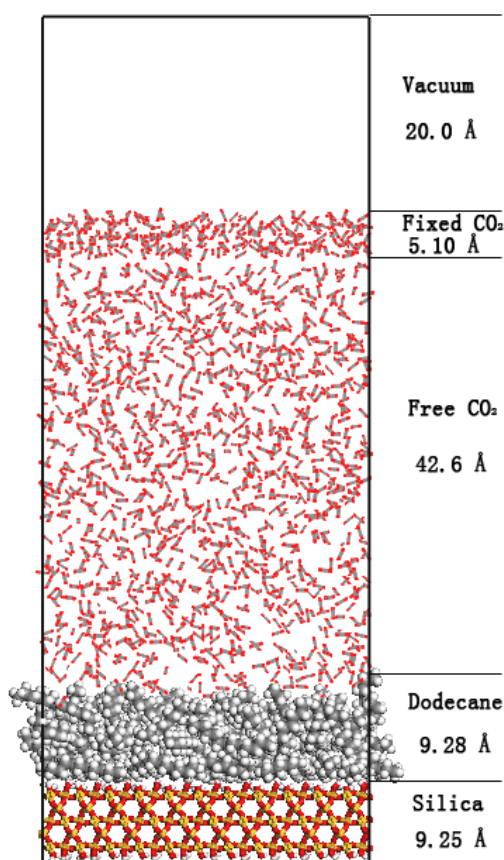


图 5-1 温度对scCO<sub>2</sub>剥离原油能力影响研究的初始构型  
Fig5-1 System initial configuration of dodecane membrane detaching from silica surface by scCO<sub>2</sub> with the effect of temperature

模拟过程中，固定岩石基质中的所有O及Si的原子坐标，采用MS软件包中的Discover模块并利用COMPASS力场<sup>[92]</sup>对体系进行力场参数的分配，经能量最小化后进行 4.0 ns 的MD模拟。五种不同的温度设置为 283.15 K、303.15 K、323.15 K、343.15 K、363.15 K，控温方法均采用Berendsen恒温器，范德华作用采用Atom Based求和方法进行计算，截断半径选择 1.10 nm；库仑相互作用则采用Ewald方法进行计算。MD模拟步长选择 1 fs，每隔 1000 步记录一次体系的坐标、速度等信息以便于分析，获得的轨迹文件用于后续温度对体系影响的分析。

## 5.2.2 结果与讨论

### 5.2.2.1 模拟构型分析

图 5-2 为五种温度下超临界二氧化碳剥离原油能力的平衡构型图。可以看出，温度



升高，伴随CO<sub>2</sub>由液态转变为超临界状态，CO<sub>2</sub>对烷烃的剥离能力出现了明显差异。温度为 283.15 K时，此时CO<sub>2</sub>为液态流体，可以看出 4.0 ns的模拟能够较好的将原油从岩石表面分离，但由于二氧化碳流体扩散溶解能力较弱，导致烷烃分子在CO<sub>2</sub>中的分散较差。当温度达到 303.15 K时，此时二氧化碳为近临界状态，可以看出二氧化碳将油相分子剥离原油表面，并具有一定的分散能力。当温度高于 303.15 K时，超临界状态的二氧化碳具有将油相充分溶解的能力，如图 5-2 (c)、(d)、(e) 所示。伴随温度升高，相同的模拟时间，正十二烷质心与岩石表面间的距离逐渐减小，同时烷烃分子分散形态逐渐趋于均匀。

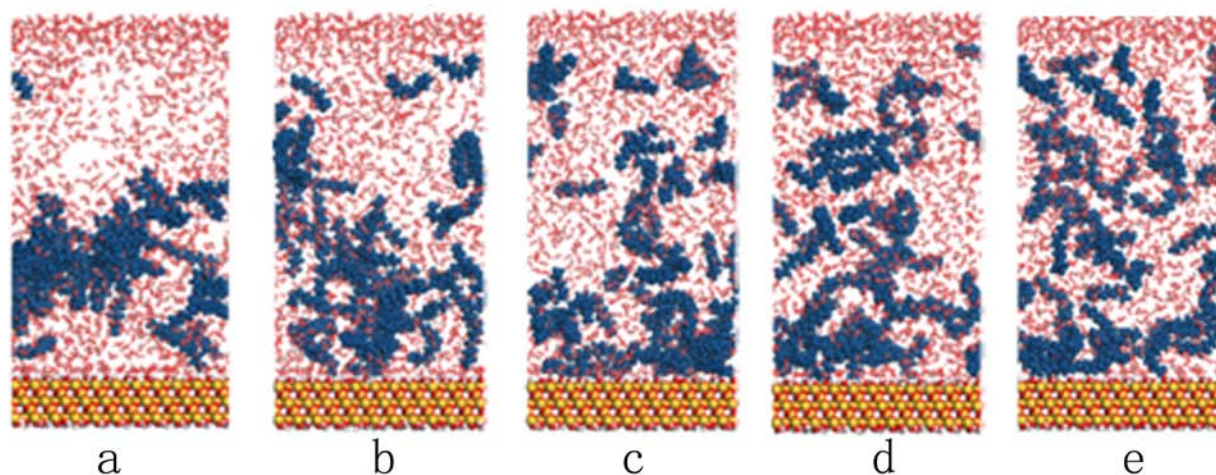


图 5-2 不同温度下scCO<sub>2</sub>剥离原油的模拟结果构型截图

Fig5-2 Snapshots of dodecane membrane detaching from silica surface by scCO<sub>2</sub> with the difference of temperature (a) 283.15K; (b) 303.15K; (c) 323.15K; (d) 343.15K; (e) 363.15K

从图中可以看出温度对与剥离原油的影响不可忽视。当温度低于 303.15 K时，二氧化碳为液相，CO<sub>2</sub>在岩石表面的吸附能力大于烷烃分子在表面的吸附能力，因此油膜能够整体地从岩石表面剥离，同时烷烃油膜分散特征不明显；当温度高于 303.15 K时，二氧化碳为超临界状态，一方面CO<sub>2</sub>将油膜从岩石表面分离的能力减弱，另一方面被剥离的烷烃分子在CO<sub>2</sub>相中更趋于均匀分布。

#### 5.2.2.2 密度分布曲线分析

密度分布曲线能够直观的体现考察对象的分布形态。图 5-3 为不同温度下正十二烷的密度分布曲线。可以看出，283.15 K 时平衡后的烷烃分布集中于 40 Å 左右宽度为 40 Å 的范围内。其他温度下烷烃分布出现两个明显差异的区域：伴随温度的升高，在岩石表面 30 Å 的范围内，烷烃分布与温度影响的关系较小，密度分布杂乱；该区域以上的范围内，温度升高导致烷烃的密度分布值也升高。因此我们认为相同的密度条件下，温度

的升高能够改变二氧化碳的扩散运移能力，使其携带油相等非极性物质的能力升高，进而促进原油的运移。

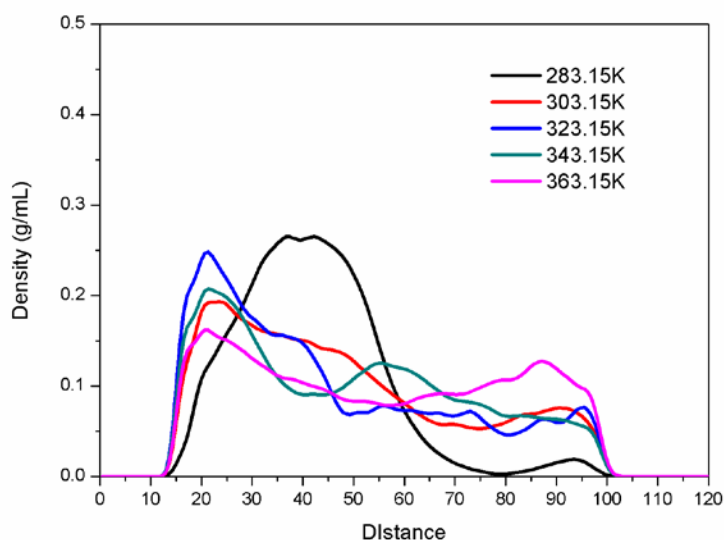


图 5-3 不同温度下scCO<sub>2</sub>对原油剥离后烷烃密度分布曲线

Fig5-3 Density distribution profile of alkane after the oil detachment at different temperatures

### 5.2.2.3 扩散能力分析

为了对比温度对烷烃及CO<sub>2</sub>扩散能力的影响，我们提取了体系平衡后五种温度下两种物质均方位移曲线(MSD)，如图 5-4。

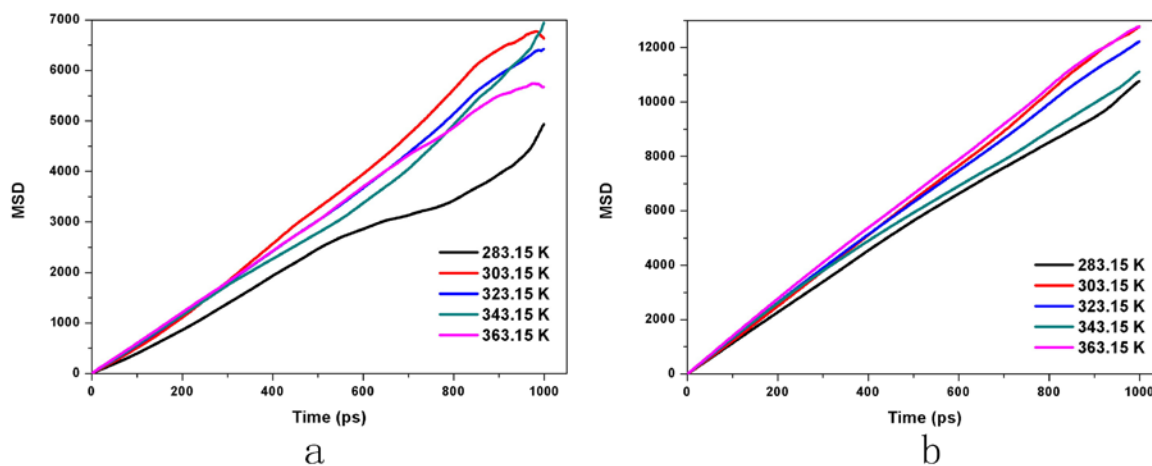


图 5-4 不同温度下scCO<sub>2</sub>及烷烃在体系平衡后的均方位移曲线

Fig5-4 Mean square displacement of scCO<sub>2</sub> and dodecane after the systems equilibrium at different temperatures. (a) CO<sub>2</sub>; (b) dodecanes

从上图可以看出，五种温度下CO<sub>2</sub>及烷烃的扩散能力无明显规律。同时从图中可以观察到，超临界状态二氧化碳均方位移曲线斜率明显高于液相CO<sub>2</sub>，表明扩散能力突出

是超临界二氧化碳能够较好溶解烷烃的一个重要原因。其次，可以看出当温度较低时，正十二烷自身扩散能力较弱，也会导致其在CO<sub>2</sub>中的剥离并溶解的现象不明显。由上可以看出，超临界状态与液相状态的CO<sub>2</sub>对烷烃的剥离存在明显差异，当温度较低时CO<sub>2</sub>对烷烃具有携带的能力，烷烃保持团簇状态；当温度高于超临界点后scCO<sub>2</sub>可以将烷烃进行分散溶解，驱替原油的能力进一步提高。

### 5.3 密度对超临界二氧化碳剥离原油能力的影响

#### 5.3.1 模型构建及模拟条件

二氧化碳的密度随温度压力变化能够产生较大差异，当温度固定时二氧化碳密度与压力有一一对应的关系，由于 MS 软件包的局限性，我们通过密度的改变考察压力对二氧化碳剥离原油能力的影响。

首先在 5.2 节构建的烷烃吸附模型的基础上，分别添加不同密度的二氧化碳作为驱替介质，如图 5-5 所示。在体系大小不变的情况下，改变未固定的CO<sub>2</sub>相密度。之后固定 250 个CO<sub>2</sub>分子于五个体系之上，以防止CO<sub>2</sub>分子向真空中扩散。体系上端设置高度为 20.0 Å的真空从以消除Z方向周期性边界条件。

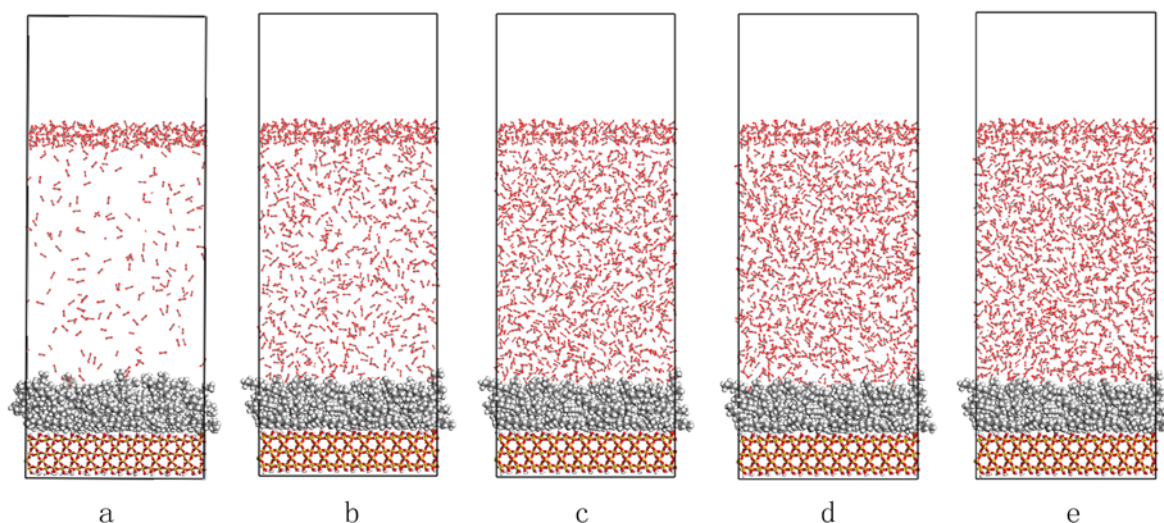


图 5-5 CO<sub>2</sub>密度对scCO<sub>2</sub>剥离原油能力影响研究的初始构型

Fig5-5 System configurations of dodecane detaching from silica surface by scCO<sub>2</sub> with the effect of CO<sub>2</sub> density (a) 0.105 g/mL; (b) 0.385 g/mL; (c) 0.699 g/mL; (d) 0.784 g/mL; (e) 0.871 g/mL

在模拟过程中，岩石基质中的 O 及 Si 的原子坐标固定，并利用 COMPASS 力体系进行力场参数的分配及能量最小化，根据 5.2 节的讨论我们发现，2.0 ns 的模拟过程体

系达到理想的状态，因此本小节进行计算均采用 2.0 ns 的 MD 模拟。温度设定为 323.15 K，控温方法均采用 Berendsen 恒温器，范德华作用采用 Atom Based 求和方法进行计算，截断半径选择 1.10 nm；库仑相互作用则采用 Ewald 方法进行计算。其他模拟参数均保持与 5.2 节一致。

### 5.3.2 结果与讨论

#### 5.3.2.1 模拟构型分析

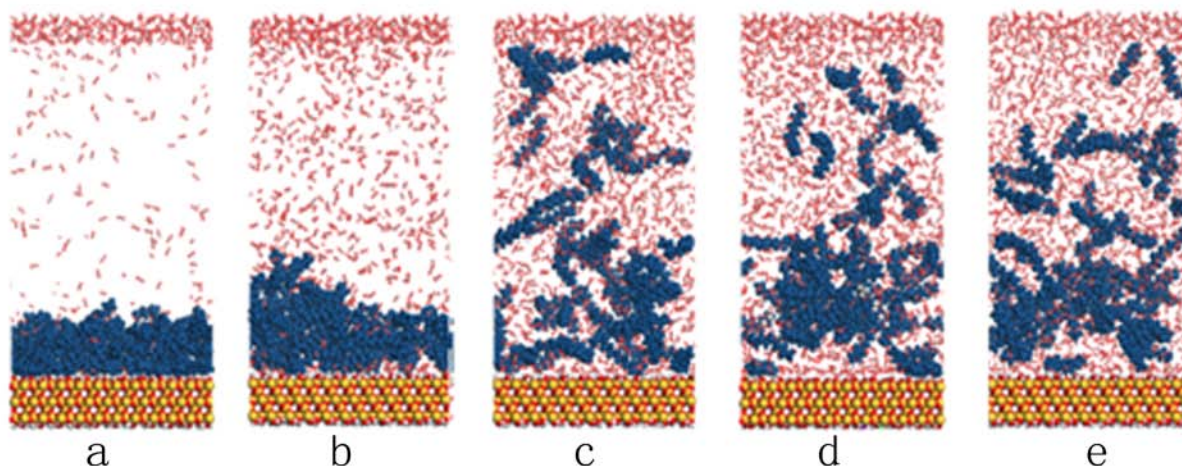


图 5-6 不同CO<sub>2</sub>密度下scCO<sub>2</sub>剥离原油的模拟结果构型截图

Fig5-6 Snapshots of dodecane detaching from silica surface by scCO<sub>2</sub> with the difference of CO<sub>2</sub> density (a) 0.105 g/mL; (b) 0.385 g/mL; (c) 0.699 g/mL; (d) 0.784 g/mL; (e) 0.871 g/mL

当密度较低时，CO<sub>2</sub>不具有剥离原油的能力，但较强的扩散能力使CO<sub>2</sub>能够穿透油膜并在岩石表面吸附，同时油相也伴随CO<sub>2</sub>的溶解而膨胀(0.385 g/mL)；随着密度的增大，二氧化碳由气相转变为超临界状态后，其携带烷烃能力明显增强，并使烷烃出现不同程度的溶解分散。从图 5-6 中可以看出，处于超临界状态时，CO<sub>2</sub>剥离原油的能力与CO<sub>2</sub>密度成反比，即CO<sub>2</sub>密度越高，烷烃从岩石表面剥离的现象越不明显。

气体CO<sub>2</sub>对烷烃的携带能力较差，在油相中的溶解及岩石表面吸附是CO<sub>2</sub>的主要贮存形式。超临界状态的CO<sub>2</sub>由于密度较高，烷烃分子能够受到CO<sub>2</sub>分子的相互挤压碰撞使烷烃悬浮于CO<sub>2</sub>相中，进而由于scCO<sub>2</sub>与烷烃间的疏水相互作用而导致逐渐分散。可以看出，scCO<sub>2</sub>密度越高，烷烃分布越集中，同时烷烃远离表面的距离越远，这主要由于密度增大，CO<sub>2</sub>性质越接近液相，分子的扩散能力减弱但在表面的吸附作用增强。因此，当达到超临界状态后，CO<sub>2</sub>密度增大一方面会促进烷烃在岩石表面吸附增多，另一方面密度增大将不利于烷烃在CO<sub>2</sub>相中的溶解分散，这与 5.2 节中的结论一致。

### 5.3.2.2 密度分布曲线分析

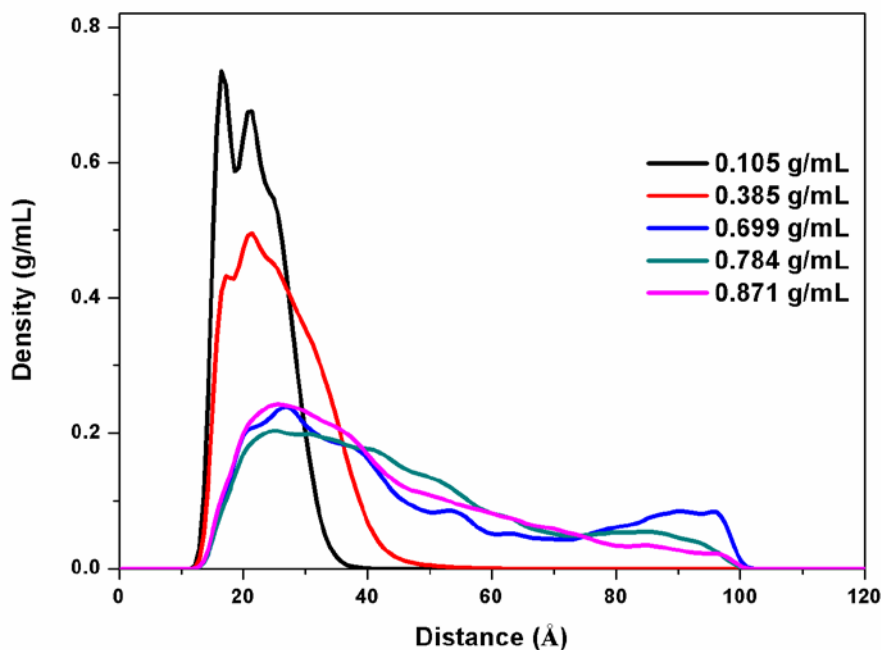


图 5-7 不同CO<sub>2</sub>密度下scCO<sub>2</sub>对原油剥离后烷烃密度分布曲线

Fig5-7 Density distribution profile of alkane after the oil detachment at different CO<sub>2</sub> density

图 5-7 为不同CO<sub>2</sub>密度下scCO<sub>2</sub>剥离吸附烷烃平衡后烷烃的密度分布曲线。从图中可以看出，CO<sub>2</sub>密度为 0.105 g/mL、0.385 g/mL时，全部烷烃分子均在岩石表面 30 Å 的范围内，且CO<sub>2</sub>密度增大会使油相体积膨胀明显(XY平面内面积相同)。烷烃在表面的吸附密度降低，表明CO<sub>2</sub>溶解在油相中使油膜体积增大，便于油膜的运移，其次CO<sub>2</sub>在岩石表面的吸附会导致烷烃被排挤出岩石的吸附范围，进而导致烷烃的解吸附。CO<sub>2</sub>密度大于 0.385 g/mL时，三个体系烷烃分布与CO<sub>2</sub>密度较小时出现明显差别，烷烃在体系内分布较均匀。同时三个CO<sub>2</sub>密度下，烷烃分子的密度分布曲线类似，但仍存在一定的差异及规律性变化特征：在岩石表面的吸附烷烃层中，CO<sub>2</sub>密度对烷烃的分布产生了一定的影响，CO<sub>2</sub>密度为 0.784 g/mL时烷烃密度低于其他两体系；在远离烷烃表面的二氧化碳相中，CO<sub>2</sub>密度为 0.699 g/mL时正十二烷密度较高，0.784 g/mL次之，0.871 g/mL最低。综合分析可得，CO<sub>2</sub>密度的增大会导致其分子间的相互碰撞增加，分子的扩散能力降低，其性质更加接近于液相物质的性质。虽然CO<sub>2</sub>分子在岩石表面吸附能力增强，但对原油剥离及烷烃的溶解不利，因此出现随CO<sub>2</sub>密度升高，烷烃剥离结果减弱的情况。

通过上述讨论可以看出，压力降低会使scCO<sub>2</sub>的运输能力减弱，导致原油采收率降低，因此在开采原油过程中需要重点解决气窜的问题，以防使地层压力降低导致驱油能

力减弱。其次，scCO<sub>2</sub>密度升高，对驱油能力具有不利影响，因此开采过程中适当降低注入压力并维持超临界状态能够有效提高原油采收率。

## 5.4 本章小结

本章我们利用CO<sub>2</sub>/烷烃/二氧化硅体系对温度及CO<sub>2</sub>密度对scCO<sub>2</sub>从岩石表面剥离烷烃油膜的能力进行考察，分析出现差异的原因，并归纳对提高原油采收率的实际指导意见。首先我们根据第四章的计算分析重新构建了烷烃在岩石表面吸附的模型，以减少计算量。其次根据条件的不同分别改变体系温度及二氧化碳密度构建完整的分子动力学模拟型，通过对模拟结果轨迹文件的分析，提取密度分布、均方位移等参数对温度压力条件变化对剥离影响规律进行归纳并分析：

1) 体系温度变化对二氧化碳的相态产生较大影响，进而导致其与岩石表面、烷烃的相互作用产生差异。当CO<sub>2</sub>为液相时，CO<sub>2</sub>分子与岩石表面间的强烈吸附作用能够将烷烃分子整体剥离二氧化硅表面，但烷烃仍维持团簇形式；超临界状态的CO<sub>2</sub>不仅能够将烷烃从岩石表面剥离，并在CO<sub>2</sub>与烷烃疏水作用下逐渐被分散到scCO<sub>2</sub>中。同时温度升高对scCO<sub>2</sub>溶解烷烃的影响规律不明显；

2) 体系CO<sub>2</sub>密度变化对油相剥离及体积膨胀等产生了重要影响。密度较低时，CO<sub>2</sub>为气相，其携带烷烃分子的能力较弱，二氧化碳分子在体系中主要以游离状态存在于油膜上方，少量CO<sub>2</sub>溶解进入烷烃油膜并在岩石表面吸附。当CO<sub>2</sub>密度达到超临界密度时，烷烃能够在CO<sub>2</sub>分子不断的碰撞作用下在CO<sub>2</sub>中悬浮，并在CO<sub>2</sub>与烷烃的疏水作用下逐渐分散。scCO<sub>2</sub>密度的升高使其性质更接近于液相，分子的扩散能力减弱将不利于烷烃在CO<sub>2</sub>相中的溶解分散。

## 结 论

本文采用分子动力学模拟的方法，利用烷烃油滴/超临界二氧化碳、超临界二氧化碳/正十二烷油膜/二氧化硅表面等多组模型，细致考察了超临界二氧化碳溶解正构烷烃的微观机理，系统研究scCO<sub>2</sub>剥离并溶解原油的过程，并结合密度分布、扩散系数、径向分布函数等相关参量的分析揭示了scCO<sub>2</sub>剥离溶解原油的微观作用机理。考察温度、CO<sub>2</sub>密度条件对scCO<sub>2</sub>剥离吸附烷烃的影响规律，探讨CO<sub>2</sub>剥离溶解烷烃微观作用机制，并通过剥蚀规律的总结为提高原油采收率提供一定的技术指导。通过本文的研究，我们得到如下主要结论：

(1) 五种正构烷烃在scCO<sub>2</sub>中的溶解形态及溶解规律表明：C7、C12等短链烷烃在scCO<sub>2</sub>中的溶解性较好，随烷烃链长增大烷烃油滴的溶解能力降低，C22、C25等长链烷烃油滴的溶解性较差。溶度参数计算发现五种烷烃分子中短链烷烃与scCO<sub>2</sub>溶度参数差距较小，而长链烷烃则差异较大；相互作用能计算表明五种烷烃油滴在溶解过程中，短链烷烃更容易获得更低的能量，长链烷烃随模拟进行相互作用能变化较慢，色散作用是导致出现溶解性差异的重要原因；长链烷烃分子易发生弯曲变形增加了与周围分子间的缠结以及分子偶极距增大导致了长链烷烃的溶解能力较差。

(2) 超临界CO<sub>2</sub>在油膜扩散时，可以迅速穿透油膜使油膜膨胀并在油膜中形成扩散通道逐步导致原油粘度降低，最终大量CO<sub>2</sub>在石英表面富集，将油膜剥离岩石表面并逐步溶解；通过能量及密度分布分析，剥离原油过程可以分为二氧化碳穿透油膜形成扩散通道、二氧化碳在岩石表面吸附、CO<sub>2</sub>在表面富集导致烷烃剥离并在scCO<sub>2</sub>中溶解过程；scCO<sub>2</sub>的强扩散能力和CO<sub>2</sub>/油膜间的Vdw作用是CO<sub>2</sub>分子能穿透油膜吸附的重要驱动力，CO<sub>2</sub>/二氧化硅表面相互作用大于油膜/二氧化硅表面的相互作用是scCO<sub>2</sub>剥离原油的根本原因，色散力在超临界CO<sub>2</sub>溶解原油过程中起主导作用。

(3) 二氧化碳溶解剥离原油的模型中，体系温度变化对二氧化碳在岩石表面的吸附、二氧化碳与烷烃间的相互作用等产生较大影响。当温度较低CO<sub>2</sub>为液相状态时，CO<sub>2</sub>分子与岩石表面间的强吸附作用能够将烷烃分子整体剥离岩石表面，并保持烷烃的团簇状态；当达到超临界状态时，CO<sub>2</sub>在表面的吸附能力有微小减弱，但扩散能力的增强有助于将烷烃从岩石表面剥离，并在CO<sub>2</sub>与烷烃的疏水作用下将油相充分溶解。通过分析我们可以看到，超临界二氧化碳受温度变化影响剥离原油的规律不明显。

(4) 通过改变体系中CO<sub>2</sub>密度实现对压力条件变化对剥离原油能力影响的研究。

改变CO<sub>2</sub>密度对油相剥离及体积膨胀等产生了重要的影响。当CO<sub>2</sub>密度较低时，CO<sub>2</sub>携带烷烃分子的能力较差，此时绝大部分二氧化碳分子以气体形式在油膜上方运移，仅有少量CO<sub>2</sub>能够溶解进入烷烃或在岩石表面吸附。当CO<sub>2</sub>密度足够高能够实现超临界状态时，烷烃能够在CO<sub>2</sub>分子碰撞作用下悬浮于CO<sub>2</sub>中，并在疏水作用下被溶解分散。scCO<sub>2</sub>密度升高时，其性质更接近于液相，分子的扩散能力减弱导致携带烷烃的能力降低，不利于烷烃在CO<sub>2</sub>中的溶解，因此CO<sub>2</sub>驱过程中适当降低驱替压力能够提高原油采收率。

综上所述，本研究通过对原油开采过程中油相在CO<sub>2</sub>中的溶解及CO<sub>2</sub>对岩石表面原油剥离两个重要过程的研究，弥补了超临界流体与原油作用机理的不足，并考察温度、CO<sub>2</sub>密度对剥离的影响规律，对进一步完善二氧化碳驱机理具有重要意义。



## 参考文献

- [1] 沈平平, 廖新维. 二氧化碳地质埋存与提高石油采收率技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 10-25
- [2] Brennecke J. F., Charles A. E., Phase Equilibrium for Supercritical Fluid Process Design[J]. *AICHE Journal*, 1989, 35(9): 1409-1427
- [3] Baiker A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis[J]. *Chem. Rev*, 1999, 99(2): 453-473
- [4] Levelt Sengers J M H. Supercritical Fluid Technology: Reviews in modern theory and applications [M]. Bruno T J, Eds. Boca Raton: CRC Press, 1991
- [5] 张继国, 李安夏, 李兆敏, 等. 超稠油油藏HDCS强化采油技术[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2009
- [6] 肖杨, 吴元欣, 王存文, 等. 超临界CO<sub>2</sub>中聚碳酸酯的合成, II超临界CO<sub>2</sub>密度计算[J]. *天然气化工*, 2007, 33(2): 76-78
- [7] Vargaftik. Tables on Thermophysical Properties of Liquids and Gases[M]. 2nd Ed. Hemisphere Pub Co Washington, DC, 1975
- [8] 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]. *Fuel and Energy Abstracts*, 1997, 38(5): 355
- [9] 石剑. 超临界CO<sub>2</sub>体系扩散系数的实验研究和分子动力学模拟[D]. 天津: 天津大学, 2006
- [10] 董燕. 超临界CO<sub>2</sub>稠油降粘输送技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011
- [11] 赵国强, 刘尧文, 张书平, 等. 二氧化碳对高凝油物性影响的实验研究[J]. *江汉石油职工大学学报*, 2003, 16(4): 35-37
- [12] Roy B. C., Goto M., Hirose T. Supercritical Fluid Extraction oils from Ginger Root: Experiments and Modeling[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35(33): 607-611
- [13] Jasper J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds[J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1972, 1(4):841
- [14] 唐韶坤, 李淑芬, 叶春皓. 超临界二氧化碳萃取葡萄籽油的研究[J]. *高校化工报*, 2004, 18(1): 23-27

- [15] 王轶, 李志义, 胡大鹏. 超临界二氧化碳对聚合物的增塑作用及应用[J]. 化学工业与工程技术, 2004, 25(3): 81-92
- [16] Reverchon E., Gdella P., Falivene M. Process Parameters and Morphology in Amoxicillin micro and submicro Particle Generation by Supercritical Antisolvent Precipitation [J]. *Supercritical Fluids*, 2000, 17(2): 239-248
- [17] 贺文智, 姜兆华, 索全伶. 超临界流体技术制备超细粒子研究[J]. 化学进展, 2003, 15(5): 361-366
- [18] Matsuda T., Kanamaru R., Watanabe K. Control on Enantio-selectivity with Pressure for Lipasecatalyzed Esterification in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(47): 8319-8321
- [19] 曾健青, 张耀谋. 高压二氧化碳介质中酶促油酸甲酯与香茅醇的酯交换反应研究[J]. 化学通报, 2000, 63(2): 44-45
- [20] 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(03): 80-83
- [21] 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
- [22] 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
- [23] Doscher T. M., El-Arabi M. High Pressure Model Studies of Oil Recovery by Carbon Dioxide[J]. *SPE9787.1981:217-224*
- [24] Ane A. V. Performance Review of a Large-Scale CO<sub>2</sub>-WAG Enhanced Recovery Project[J], *Sacroc Unit-Kelly-Snyder Field, J. Pet. Tech. Feb. 1979, 31(2): 217-231*
- [25] 林吉生. CO<sub>2</sub>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
- [26] Whorton L. P., Brownscombe E. R., Dyes A. B. Method for Producing Oil by Means of Carbon Dioxide[P]. US: 2623596. 1952-12-30
- [27] 李士伦, 周守信, 杜建芬. 国内外注气提高石油采收率技术回顾与展望[J]. 油气地质与采收率, 2002, 9(2): 1-5
- [28] 马涛, 汤达祯, 蒋平. 注CO<sub>2</sub>提高采收率技术现状[J]. 油田化学, 2007, 24(4): 379-383

- [29] Leena K. 2008 Worldwide EOR Survey [J]. Oil and Gas Journal, 2008, 106(15): 47-59
- [30] 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
- [31] 郭平, 徐阳, 牛保伦, 等. 胜利油田高89区块低渗CO<sub>2</sub>近混相驱替机理研究[J]. 特种油气藏, 2012, 19(2): 104-106
- [32] 程诗胜, 刘松林. 单井CO<sub>2</sub>吞吐增油机制及推广应用[J]. 油气田地面工程, 2003, 22(10): 16-17
- [33] 吴明菊. CO<sub>2</sub>驱三次采油地面系统的腐蚀研究与治理[J]. 油气田地面工程, 2004, 23(1): 16-18
- [34] 张学元, 王凤平, 等. 二氧化碳腐蚀防护对策研究[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(3): 8-11
- [35] 谷丽冰, 李治平, 欧瑾. 利用二氧化碳提高原油采收率研究进展[J]. 中国矿业, 2007, 16(10): 66-69
- [36] Reid B, David F. Cost Reduction and Injectivity Improvements for CO<sub>2</sub> Foams Formability Control[C]. SPE75178, 2002: 1-8
- [37] Bon J., Sarma H. K., Theophil A. M.. An Investigation of Minimum Miscibility Pressure for CO<sub>2</sub>-Rich Injection Gases With Pentanes-Plus Fraction[C]. SPE 97536, 2005: 1-10
- [38] 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
- [39] 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
- [40] Frenkel, Smit. Understanding Molecular Simulation-from Algorithms to Applications(汪文川等译)[M], 北京: 化学工业出版社, 2002, 1-6
- [41] Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids[M], UK, Oxford: Clarendon Press, 1987
- [42] 陈念贻, 许志宏, 刘洪霖等. 计算化学及其应用[M], 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- [43] Schoen M., Hoheisel C. The Mutual Diffusion Coefficient D<sub>12</sub> in Binary Liquid Model Mixture, Molecular Dynamics Calculations Based on Lennard-Jones (12-6) Potential[J],

- Mol. Phys., 1984, 52(1):33-56
- [44] Srinivasan K. Diffusion of Krypton in Liquid Argon at Infinite Dilution[J], Cryogenics, 1989, 29(9): 935-936
- [45] 严六明, 严琪良, 刘洪来等. 模型溶液的分子动力学模拟及扩散系数计算[J].华东理工大学学报, 1997, 23(4): 477-483.
- [46] Inomata H., Saito S., Debende P. A., et al., Molecular Dynamics Simulation of Infinitely Dilute Solutions of Benzene in Supercritical CO<sub>2</sub>[J], Fluid Phase Equilib.,1996, 116(1): 282-288
- [47] Higashi H., Iwai Y., Arai Y. Calculation of Self-Diffusion and Trafer Diffusion Coefficients near Critical Point of Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics[J], Ind. Eng. Chems. Res., 2000, 39(1): 4567-4570
- [48] 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 Equilib., 2000, 172(5): 279-291
- [49] 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
- [50] Coelho L. A. F., Marchut A., Oliveira J. V., Theoretical Studies of Energeticsand Diffusion of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide[J], Ind. Eng. Chem.,2000, 39(1): 227-235
- [51] 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 Equilib., 2002, 194: 1131-1140
- [52] Zhao L. L., Lin S.C., Jonathan D. Molecular Dynamics Investigation of the Various Atomic Force Contributions to the Interfacial Tension at the Supercritical CO<sub>2</sub>-Water Interface[J], The Journal of Physical Chemistry B., 2011, 115(9), 6076– 6087
- [53] Lu L. Y., Berkowitz M. L.. Molecular Dynamics Simulation of a Reverse Micelle Self Assembly in Supercritical CO<sub>2</sub>[J], J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(33), 10254-10255
- [54] Zhou J, Wang W C. Adsorption and Diffusion of Supercritical Carbon Dioxide in Slit Pores [J]. Langmuir, 2000, 16: 8063-8070
- [55] Cao D. P., Zhang X. R., Chen J. F., Wang W. C. Yun J. Optimization of Single-Walled

- Carbon Nanotube Arrays for Methane Storage at Room Temperature[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 13286-13292
- [56] Zhang X. R., Wang W.C., Chen J. F.. Optimization of Single-Walled Carbon Nanotube Arrays for Methane Storage at Room Temperature[J]. *Shen Z G. Langmuir*, 2003, 19(48): 6088-6096
- [57] Shao X. H., Wang W. C., Xue R. S.. Characterization of a Sample of Single-Walled Carbon Nanotube Array by Nitrogen Adsorption Isotherm and Density Functional Theory[J], *The Journal of Physical Chemistry B.*, 2004, 108(15): 2970-2978
- [58] 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: Phys. chem. Eng. Aspects*, 2007, 301(17): 166-173
- [59] Yan B., Yang X. N.. Adsorption Prediction for Three Binary Supercritical Gas Mixtures on Activated Carbon Based on a NDFT/PSD Approach[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60: 3267-3277
- [60] Liu S. Y., Yang X. N., Qin Y. Molecular Dynamics Simulation of Wetting Behavior at CO<sub>2</sub>/Water/Solid Interfaces[J]. *Chinese Sci. Bull.*, 2010, 55(21): 2252-2257
- [61] Xu, Z., Yang X., Yang Z. Adsorption and Self-Assembly of Surfactant/Supercritical CO<sub>2</sub> Systems in Confined Pores: A Molecular Dynamics Simulation. *Langmuir*, 2007. 23(18): 9201-9212
- [62] Tang L., Yang X. Molecular Dynamics Simulation of C60 Encapsulation into Single-Walled Carbon Nanotube in Solvent Conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(21): 11783-11791
- [63] Qin, Y., et al., Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid and Modified Silica Surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(33): 12815-12824
- [64] Wu, B. and Yang X. N. A Molecular Simulation of Interactions between Graphene Nanosheets And Supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011. 361(1): 1-8
- [65] Williams, J. J., Seaton N.A., Duren T., Influence of Surface Groups on the Diffusion of Gases in MCM-41: A Molecular Dynamics Study[J]. *The Journal of Physical Chemistry*

- C, 2011. 115(21): 10651-10660
- [66] Sun, H., Ren P., Fried J.R. The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes. Computational and Theoretical Polymer Science[J], 1998. 8(1-2): 229-246
- [67] Yang J., Ren Y., Tian A., Sun H., COMPASS Force Field for 14 Inorganic Molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> in Liquid Phases[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. 104(20): 4951-4957
- [68] Zhong J., Wang X. Du J. P., et al. Combined Molecular Dynamics and Quantum Mechanics Study of Oil Droplet Adsorption on Different Self-Assembly Monolayers in Aqueous Solution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117(24): 12510-12519
- [69] Bizet S., Galy J., Gérard J.-F. Molecular Dynamics Simulation of Organic-Inorganic Copolymers Based on Methacryl-POSS and Methyl Methacrylate[J]. Polymer, 2006. 47(24): 8219-8227
- [70] Wang X.Y., Veld P. J., Lu Y., et al. A Molecular Simulation Study of Cavity Size Distributions and Diffusion in Para and Meta Isomers[J]. Polymer, 2005. 46(21): 9155-9161
- [71] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 67-88
- [72] Yang Z., Li M. Y., Peng B., et al., Dispersion Property of CO<sub>2</sub> in Oil. 1. Volume Expansion of CO<sub>2</sub> + Alkane at near Critical and Supercritical Condition of CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. 57(3): 882-889
- [73] Leach A. R. Molecular Modeling Principles and Applications, 2nd ed[M]. Pearson Education: London, 2001: 327-330
- [74] Marcus Y. Are Solubility Parameters Relevant to Supercritical Fluids?[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2006. 38(1): 7-12
- [75] Barton A. F. M. Solubility parameters[J]. Chemical Reviews, 1975. 75(6): 731-753
- [76] Hansen C.M. Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook, 2<sup>nd</sup> ed[M]. CRC Press, 2007
- [77] 吕涯, 闫凯, 孙磊. 应用三维溶解度参数球形模型研究柴油中正构烷烃的分离[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2010. 36(06): 755-759

- [78] Lv Y., Yan K., Sun L. *n*-alkanes Deposition from Diesels by Three-Dimensional Solubility Parameters Sphere Model[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Sciences), 2010, 36(06): 755-759
- [79] Kim, Y., Wan J., Kneafsey T. J. Dewetting of Silica Surfaces upon Reactions with Supercritical CO<sub>2</sub> and Brine: Pore-scale Studies in Micromodels[J]. Environ Sci Technol, 2012. 46(7): 4228-4235
- [80] McCool, Tripp B. C. P. Inaccessible Hydroxyl Groups on Silica Are Accessible in Supercritical CO<sub>2</sub>[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(18): 8914-8919
- [81] Mullen A. L., Pham T., Forrest K. A. et al. A Polarizable and Transferable PHAST CO<sub>2</sub> Potential for Materials Simulation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. 9(12): 5421-5429
- [82] Serre C., Bourrelly S., Vimont A., et al., An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO<sub>2</sub> Adsorption[J]. Advanced Materials, 2007. 19(17): 2246-2251
- [83] Er V., Babadagli T., Xu Z., et al. Pore-Scale Investigation of the Matrix–Fracture Interaction During CO<sub>2</sub> Injection in Naturally Fractured Oil Reservoirs[J]. Energy & Fuels, 2009. 24(2): 1421-1430
- [84] 袁广均, 王进安, 罗松刚, 等. 中高渗油藏二氧化碳/水交替注入室内试验研究[J]. 内蒙古石油化工, 2008(02): 78-79
- [85] 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
- [86] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., et al. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984. 81(8): 3684-3690
- [87] Israelachvili J., Pashley R. The Hydrophobic Interaction is Long Range, Decaying Exponentially with Distance[J]. Nature, 1982. 300(5890): 341-342
- [88] Yang Z., Li M. Y., Peng B., et al. Dispersion Property of CO<sub>2</sub> in Oil. 2: Volume Expansion of CO<sub>2</sub> + Organic Liquid at Near-Critical and Supercritical Conditions of CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. 57(4): 1305-1311
- [89] 王海涛, 伦增珉, 骆铭, 等. 高温高压条件下CO<sub>2</sub>/原油和N<sub>2</sub>/原油的界面张力[J]. 石

油学报, 2011. 32(01): 177-180

[90] 李兆敏, 陶磊, 张凯, 等. CO<sub>2</sub>在超稠油中的溶解特性实验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2008. 32(05): 92-96

[91] 李春兰 超临界流体抽提技术及应用[J]. 油气地质与采收率, 2002. 9(4): 31-32

[92] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. 102(38): 7338-7364



## 攻读硕士期间取得的学术成果

### 发表的文章:

- [1] 刘冰, **王磊**, 房体明, 沈跃, 张军. 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),(已接收).
- [2] Youguo Yan, **Lei Wang**, Timing Fang, Bing Liu, Jun Zhang, Oil Stripping Mechanism of Supercritical Carbon Dioxide from  $\alpha$ -quartz Surface: A Molecular Dynamics Simulation[J]. Engery and Fuels, (Submitted).
- [3] Jie Zhong, Xiao Wang, Jianping Du, **Lei Wang**, Youguo Yan, Jun Zhang. Combined Molecular Dynamics and Quantum Mechanics Study of Oil Droplet Adsorption on Differernt Self-Assembly Monolayers in Aqueous Solution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(24), 12510-12519.

## 致 谢

首先感谢三年来悉心指导我的恩师张军教授，从生活中的点滴到论文的结构框架都是在张老师的谆谆教导下完成的。在平时生活中，张老师从生活的点点滴滴入手，给予我无微不至的关怀，指引我树立正确的人生观价值观；在科学研究上，张老师一丝不苟、严于律己，同时张老师从学生角度入手手把手教我科研的敏锐思维以及发现问题、解决问题的方法技巧；在成人成才上，张老师以切身经历作示范教导我们如何做一个社会有贡献的人，教导我先学做人后学做事。张老师的教导我一定谨记在心，并在接下来努力学习工作不辜负老师对自己的期望。真诚地祝愿张老师身体健康，工作顺利，家庭美满幸福！

感谢刘冰老师在科研及生活上像良师益友般地关怀。感谢胡松青老师，燕友果老师，孙霜青老师在研究生三年期间对我的指导与帮助；感谢已毕业的于立军、任振甲、乔贵民、提阳、张扬、王攀等师兄的帮助与支持；感谢同年级的九位同学如亲兄妹般的关爱及房体明、李文、李振、陈海香、刘亮等所有师弟师妹给予的帮助与建议，作为课题组的一员，我无比自豪！

感谢理学研 11-2 班全体同学在研究生阶段对我的无私帮助与关怀！感谢中国石油大学在七年的时光里为我提供了优秀的学习生活环境，这里的一草一木都值得我深深的怀念！

最后，感谢养育我的父母，感谢他们一直对我的无私奉献和无限支持！感谢我的女朋友沈娜，感谢她四年来对我工作的理解与支持，感谢她对我无微不至的关心！我会尽自己最大的努力让他们享受今后美好的生活！