

中图分类号: TE39

单位代码: 10425

学 号: Z21140069



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum
(专业学位)

油溶性稠油降黏剂降黏机理的分子模拟研究

**Molecular simulation studies on the viscosity reduction
mechanisms of oil-soluble heavy oil viscosity reducers**

学科专业: 材料与化工

研究方向: 材料设计与多尺度模拟

作者姓名: 韩天坤

指导教师: 李振 副教授

二〇二四年五月

Molecular simulation studies on the viscosity reduction mechanisms of oil-soluble heavy oil viscosity reducers

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Tiankun Han

Supervisor: Prof. Zhen Li

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	2023 年 05 月 21 日		
答辩地点	古镇口校区综合楼 206A-206B 教室		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	鲁效庆	教授	中国石油大学（华东）
委员	陈守刚	教授	中国海洋大学
	田健	教授	山东科技大学
	匙玉华	副教授	中国石油大学（华东）
	李春玲	副教授	中国石油大学（华东）

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： 韩天坤 日期：2024年5月29日

学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解中国石油大学（华东）有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许本学位论文被查阅和借阅。本人授权中国石油大学（华东）可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印、扫描或其它手段保存和汇编本学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 韩天坤 日期：2024年5月29日
指导教师签名： 李振 日期：2024年5月29日

摘 要

随着经济的不断发展和能源需求的不断增加, 剩余储量较大的稠油具有广阔的开发前景。由于稠油成份复杂且黏度较高, 其开采和运输存在一定困难, 这是目前石油行业亟待解决的问题。目前稠油降黏的方法有物理降黏方法和化学降黏方法。油溶性降黏剂降黏法是化学降黏方法中的一种, 由于具有操作简便、无需后处理和成本低等特点而引起了广泛关注。但是油溶性降黏剂仍处于发展阶段, 人们对其降黏机理在分子层面上仍未形成系统认识。面对稠油高黏度问题, 揭示油溶性降黏剂的作用机理对降黏剂的设计和应用具有重要意义。

近年来, 分子模拟方法已发展成为一种从微观层次研究复杂体系的有效手段, 将分子动力学和量子力学模拟相结合, 有望进一步揭示油溶性降黏剂的降黏机理。本论文运用分子动力学模拟的方法, 对油溶性降黏剂的降黏机理进行了深入研究。沥青质是稠油中分子量和极性最大的组分, 对于稠油的黏度有着重要的影响, 论文第一章首先研究了不同沥青质在稠油中的缔合状态和沥青质的存在对于黏度的贡献程度。随后在此基础上, 又研究了稠油中沥青质种类的不同对于油溶性降黏剂降黏效果的影响, 探究了含有不同沥青质的稠油加入降黏剂后的结构和能量的变化, 揭示了油溶性降黏剂对不同沥青质稠油的降黏机理。最后, 本论文探究了油溶性降黏剂的不同功能单体对稠油降黏的影响, 讨论研究了不同极性基团和碳链基团长度对于稠油降黏的影响。

(1) 首先模拟研究了不同沥青质在稠油中的缔合状态和沥青质的存在对于稠油黏度的贡献程度。研究表明: 芳香核心较大的沥青质之间的缔合较为紧密, 通过较多的面面堆积形成了尺寸较大的纳米聚集体。芳香核心较小的沥青质之间的面面堆积形式较少, 缔合较为松散, 含有杂原子较多的沥青质之间还以氢键相连接形成了空间网络结构。与不含有沥青质的系统相比, 含有沥青质的系统的黏度有明显的提升, 这表明沥青质的存在是导致稠油高黏度的主要原因之一。

(2) 由于沥青质是导致稠油高黏度的重要组分, 本论文将油溶性降黏剂加入到沥青质不同的稠油中, 探究了沥青质种类对于油溶性降黏剂降黏效果和降黏机理的影响。在沥青质缔合程度较高、沥青质之间形成了尺寸较大纳米聚集体的系统 A-VR1 中, 降黏剂吸附在沥青质纳米聚集体上并对其在稠油系统中形成了屏蔽效应, 从而达到降低

黏度和增加系统流动性的效果，称之为“包覆降黏”。在沥青质缔合程度较低、沥青质之间通过氢键形成空间网络结构的系统 B-VR1 中，降黏剂均匀吸附在沥青质空间网络结构中，使得沥青质 B 缔合程度降低，破坏了原有的沥青质网络结构。同时降黏剂尾链嵌入到胶质、芳香烃、饱和烃中，降低了这些组分间的相互作用，从而达到降低黏度和提高系统流动性的目的，称之为“分散降黏”。

(3) 进一步讨论了油溶性降黏剂不同极性基团和碳链基团长度对于稠油降黏的影响。通过研究发现，极性基团决定着降黏剂与稠油发生相互作用的组分，极性基团不同的降黏剂对沥青质的吸附和包覆程度不同，有着不同的主要作用组分和降黏效果。降黏剂的碳尾链越长，对沥青质 A 的包覆程度越大，降黏效果越好。

本文验证了沥青质是稠油致黏的重要组分，然后对油溶性降黏剂加入到不同沥青质稠油进行了模拟研究，提出了“包覆降黏”和“分散降黏”两种降黏机理。并且进一步讨论了油溶性降黏剂的不同功能单体对于降黏效果和降黏机理的影响。本工作有助于进一步明确油溶性降黏剂的降黏机理，并为其应用和发展提供理论支持。

关键词：稠油；油溶性降黏剂；分子动力学模拟；模拟退火

Abstract

With the continuous development of the economy and the increasing demand for energy, heavy oil with large remaining reserves has a broad development prospect. Due to the complex composition and high viscosity of heavy oil, there are certain difficulties in its extraction and transport, which is an urgent problem for the oil industry to solve. At present, the viscosity reduction methods of heavy oil include physical viscosity reduction method and chemical viscosity reduction method. Oil-soluble viscosity reducer is one of the chemical viscosity reduction methods, which has attracted wide attention due to its features of easy operation, no post-treatment and low cost. However, oil-soluble viscosity reducers are still in the development stage, and people have not formed a systematic understanding of their viscosity reduction mechanism at the molecular level. Facing the problem of high viscosity in heavy oil, revealing the mechanism of oil-soluble viscosity reducers is of great significance to the design and application of viscosity reducers.

In recent years, the molecular simulation method has been developed as an effective means to study complex systems from the microscopic level, and the combination of molecular dynamics and quantum mechanics simulation is expected to further reveal the viscosity-reducing mechanism of oil-soluble viscosity-reducing agents. In this thesis, the viscosity-reducing mechanism of oil-soluble viscosity-reducing agents is studied in depth by using molecular dynamics simulation. Asphaltene is the component with the largest molecular weight and polarity in heavy oil, which has an important influence on the viscosity of heavy oil. The first chapter of the thesis firstly investigated the bonding state of different asphaltenes in heavy oil and the contribution of asphaltene to the viscosity. Then, on this basis, the influence of different asphaltene types in heavy oil on the viscosity reduction effect of oil-soluble viscosity reducer was studied, and the structural and energetic changes of heavy oil containing different asphaltene were investigated after viscosity reducer was added to the heavy oil, which revealed the viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducer on heavy oil with different asphaltene. Finally, the influence of different functional monomers of oil-soluble viscosity reducers on viscosity reduction of heavy oil was investigated in this thesis, and the influence of

different polar groups and carbon chain group lengths on viscosity reduction of heavy oil was discussed and studied.

(1) Firstly, we simulated to study the state of asphaltene incorporation in heavy oil and the degree of contribution of asphaltene presence to viscosity reduction of heavy oil. The results show that the asphaltenes with larger aromatic cores are more tightly bound to each other and form larger-sized nano-aggregates through more surface-to-surface stacking. Asphaltenes with smaller aromatic cores have less surface-to-surface stacking and are more loosely packed, and asphaltenes with more heteroatoms are also hydrogen bonded to form spatial networks. Compared with the system without asphaltene, the viscosity of the system with asphaltene has a significant increase, which indicates that the presence of asphaltene is one of the main reasons for the high viscosity of heavy oil.

(2) Since asphaltene is an important component of the viscosity of heavy oil, we added the oil-soluble viscosity reducer into heavy oil with different asphaltene to investigate the effect of asphaltene type on the viscosity reduction effect of the oil-soluble viscosity reducer and the viscosity reduction mechanism. In the system A-VR1, where the asphaltenes are more highly bonded and large-sized nano-aggregates are formed between the asphaltenes, the viscosity reducer adsorbed on the asphaltene nano-aggregates and formed a shielding effect on them in the heavy oil system, so as to achieve the effect of lowering the viscosity and increasing the fluidity of the system, which is called the "encapsulation viscosity reduction". In the system B-VR1, which has a low degree of asphaltene bonding and a spatial network structure formed by hydrogen bonding between asphaltenes, the viscosity reducer is uniformly adsorbed in the spatial network structure of asphaltenes, which reduces the degree of asphaltene B bonding and destroys the original network structure of asphaltenes. At the same time, the tail chain of the viscosity reducer is embedded in colloid, aromatic hydrocarbon and saturated hydrocarbon, which reduces the interaction between these components, thus achieving the purpose of reducing viscosity and improving the fluidity of the system, which is called "dispersive viscosity reduction".

(3) The effects of different polar groups and carbon chain group lengths of oil-soluble

viscosity reducers on viscosity reduction in heavy oil were further discussed. It is found that the polarity group determines the components of the viscosity reducer interacting with heavy oil, and the viscosity reducers with different polarity groups have different degrees of adsorption and encapsulation on asphaltene, and have different main components and viscosity reduction effects. The longer the carbon tail chain of the viscosity reducer, the greater the degree of asphaltene A coating, the better the viscosity reduction effect.

In this thesis, we firstly verified that asphaltene is an important component of viscosity reduction in heavy oil, and then we carried out a simulation study of oil-soluble viscosity reducers added to different asphaltene heavy oils, and put forward two viscosity reduction mechanisms, namely, "encapsulated viscosity reduction" and "dispersed viscosity reduction". The effects of different functional monomers of the oil-soluble viscosity reducers on the viscosity reduction effect and viscosity reduction mechanism were further discussed. This work helps to further clarify the viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducers and provides theoretical support for their application and development.

Key words: Oil-soluble viscosity reducer; heavy oil; Simulated annealing; Molecular dynamics simulation

目 录

摘 要	i
Abstract	iii
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 稠油概述	2
1.2.1 稠油的定义及其分类	2
1.2.2 稠油的形成	3
1.2.3 稠油组分及其特性	3
1.2.4 稠油中的超分子结构	6
1.2.5 稠油胶体结构的稳定性	7
1.3 稠油的致黏机理	7
1.3.1 沥青质和胶质影响	7
1.3.2 蜡晶影响	8
1.3.3 含水率影响	9
1.4 稠油降黏技术的概述	9
1.4.1 物理降黏技术	9
1.4.2 化学降黏技术	10
1.4.3 其它降黏技术	11
1.5 油溶性降黏剂的介绍	12
1.5.1 油溶性降黏剂的种类	12
1.5.2 油溶性降黏剂的应用情况	12
1.5.3 油溶性降黏剂的降黏机理	13
1.5.4 油溶性降黏剂的发展趋势	14
1.6 论文研究内容	14
第 2 章 力场参数及模拟设置	16
2.1 分子模拟介绍	16
2.1.1 分子动力学模拟的概念	16

2.1.2 分子动力学模拟的一般流程	16
2.2 CHARMM 力场介绍	17
2.3 稠油体系分子动力学模拟研究现状	18
2.4 模拟退火算法	19
2.5 剪切黏度算法	20
第 3 章 稠油沥青质的缔合形态和致黏贡献	22
3.1 模型构建	22
3.2 结果与讨论	23
3.3 本章小结	28
第 4 章 油溶性降黏剂对不同稠油降黏机理的模拟研究	29
4.1 模型构建	29
4.2 结果与讨论	30
4.2.1 油溶性降黏剂加入稠油后的结构分析	30
4.2.2 加入降黏剂后组分间相互作用能变化	36
4.2.3 量子化学分析	37
4.3 本章小结	39
第 5 章 油溶性降黏剂功能基团对稠油降黏的影响	41
5.1 不同极性基团对稠油降黏的影响	41
5.1.1 模型构建	41
5.1.2 结果与讨论	41
5.2 碳链基团长度对稠油降黏的影响	45
5.2.1 模型构建	45
5.2.2 结果与讨论	45
5.3 本章小结	49
第 6 章 结论与展望	51
参考文献	53
攻读硕士学位期间取得的研究成果	62
致 谢	63

第 1 章 绪论

1.1 研究背景与意义

随着人类社会的不断发展，对能源的需要日益增加。过去二十年来，全球原油消耗量由 6000 万桶/天增加到 8400 万桶/天^[1-3]。石油是当今最广泛使用的化石能源之一，在现代工业领域被视为“生命之血”。它不仅为交通运输业、工厂等动力系统提供能量，同时也是许多化工品和商业用品的主要原材料来源，涵盖着广泛的产业，包括但不限于化工、印染、涂料等领域。因此，石油作为 21 世纪国家生存与发展的关键战略能源，在经济发展和国防安全方面仍扮演着举足轻重的角色^[4, 5]。尽管太阳能、核能、风能等新能源是当前的研究热点，但化石燃料仍是一种重要的能源形式。在未来很长的一段时间人类对于石油等传统能源仍存在较大的需求量。巨大的石油消耗使得常规原油短缺，如何高效的开采和运输拥有较大储量的稠油成为了新的研究课题。随着对轻质原油的大量开采，许多油田进入了生产的最后阶段，油藏中仍有大量的稠油不能利用常规手段开采^[6]。

随着能源需求的增加和常规轻油资源的枯竭，占剩余油气储层总量 70%的稠油和超稠油亟待开发^[7-9]。世界上其它地区（除中国外）稠油可开采量为 $1248.5 \times 10^8 \text{ t}$ ^[10]，主要分布在美国、墨西哥、印度尼西亚、前苏联、加拿大、巴西和委内瑞拉等地区^[11]。稠油的分布地域也十分广阔，在海洋、平原、北极、沙漠和山区都有分布^[12]。中国探明稠油储量 $16 \times 10^8 \text{ t}$ ^[13]，主要分布在新疆、辽河、胜利等油田。由于地理位置的不同，稠油的组分和成份也有着很大的不同，不同油藏的稠油黏度和开采难度也不尽相同^[14]。

稠油，在国外也称为重油，因为其黏度较高且流动性较差，开采运输存在一定困难^[15]。降低稠油黏度，实现有效的开采和运输，成为了石油行业亟待解决的难题。目前稠油降黏的方法主要分为物理降黏和化学降黏^[16]，物理降黏主要是加热降黏和掺稀降黏，化学降黏主要是乳化降黏和油溶性降黏剂降黏。稠油开采和运输过程中应用最多的是加热降黏和乳化降黏^[17]，但是均存在一定的缺点。加热降黏存在对设备要求较高、所需要的能耗大、成本较高、降黏有效期短等缺点。乳化降黏能够在添加剂较少的情况下降低稠油黏度，但存在乳状液不稳定、需要后处理等缺点。相比之下，油溶性降黏剂降黏法具有操作简单、无需后处理和成本低等特点而引起了广泛关注。

油溶性降黏剂有着诸多优点和应用价值，人们对其开展了广泛的实验研究，但是对油溶性降黏剂的降黏机制在分子水平上仍然未形成系统认识。近年来，分子模拟方法已发展成为一种从微观层次研究复杂体系的有效手段，适合分析稠油体系的微观结构和各组分相互作用，有望进一步揭示降黏机理，为油溶性降黏剂的应用提供理论支持。

1.2 稠油概述

1.2.1 稠油的定义及其分类

稠油是原油的一种，一般指的是在油层条件下黏度大于 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 或脱气后黏度大于 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的原油^[18]。稠油的密度相对较高、一般密度高于 0.92 g/cm^3 ，且黏度相对较大。稠油在国外又称为重油，可由不同的黏度划分为稠油、天然沥青或沥青砂油，后两者在我国又被称为焦油、焦油砂。常温下稠油呈现近似固体状态存在，几乎很难发生流动^[19]。

由于受自然环境、地形地貌等条件的影响，不同地区的稠油成份有很大差异。在稠油研究的早期阶段，各个国家对稠油有着不同的定义和分类标准，不利于研究和交流^[20]。20 世纪八十年代，在联合国培训研究署（UNITAR）的提议和倡导下，经过相关广泛讨论和论证，各个产油国提出了统一的稠油分类标准，见表 1-1。该标准引入了原油重度（°API）这一概念，以稠油黏度为第一标准，重度为第二标准。

表 1-1 UNITAR 的稠油分类标准
Table 1-1 UNITAR's classification criteria for heavy oils

分类	第一标准	第二标准	
	黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	密度（ 15.6°C ）/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	API 重度（ 15.6°C ）
重质油	100~10000	0.943~1.000	10~20
沥青	>10000	>1.000	<10

在标定国内外原油品味时，首先使用黏度数据来划定标准。在没有黏度数据的情况下，则可采用重度 API 代替。重度 API 的标准温度为 15.6°C ，它与该温度下的相对密度（相对于水来说）的换算关系如式子 1-1 所示：

$$API = (141.5 / \text{相对密度}) - 131.5 \quad (1-1)$$

由 1-1 式所知，相对密度越大，API 值越小，原油越黏稠。

许多国家又在此分类标准的基础上确立了适合本国稠油特点的分类标准。我国根据本国稠油油藏的实际情况，对稠油细分为重质油、特稠油和超稠油，见表 1-2。我国的普通重质油约占稠油总储量的 70%，超稠油和特稠油约占 30%^[21]。

表 1-2 中国稠油分类标准
Table 1-2 Classification standard of heavy crude oil in China

稠油分类	第一标准	第二标准
	黏度/ mPa·s	API 重度（15.6℃）
重质油	I 类：50~100	>0.90
	II 类：100~10000	>0.92
特稠油	10000~50000	>0.95
超稠油（天然沥青）	>50000	>0.98

1.2.2 稠油的形成

稠油储层通常出现在由非固结砂形成的边缘地质盆地的巨大浅层中，其往往具有低压和低 GOR（泡沫稠油除外）的特点，与轻质油藏相比，采收率通常较低。稠油成份的特殊特性主要是由于生物降解过程，其中微生物降解轻质和中质烃，使其富含多芳香族化合物、胶质和沥青质^[22]。微生物降解的最佳温度为 80℃ 以下，降解过程可以促进油品氧化，降低油气比（GOR：标准条件下采出气体的体积流量与原油的体积流量之比），增加密度、酸度、黏度以及硫和重金属的相对比例。

1.2.3 稠油组分及其特性

稠油中高分子量碳氢化合物含量较高，硫、氮、氧和金属等杂质化合物含量也较高。通常情况下，稠油分子链中的碳原子数超过 15 个，较高的分子量使得其提炼过程成本较高。虽然含有杂原子的化合物数量相对较少，但这些化合物对油品特性的影响非常明显。含硫原子的化学物质会使稠油精炼过程难度增大，最常见的是硫醇、硫化物、噻吩及其衍生物。氮化合物通常是碱性的，由吡啶及其同系物组成。但是氮化合物也会以非碱性形式出现，例如吡咯、吡啶和吡啶及其衍生物等。金属通常以有机盐

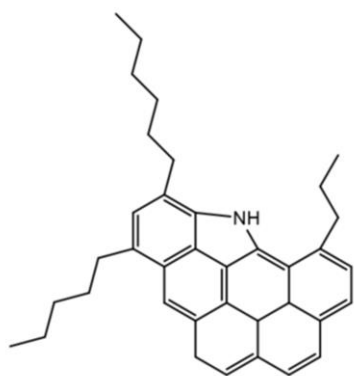
的形式溶解在油乳化水中。稠油中通常含有大量的镍和钒，它们会与卟啉形成螯合物。含氧化合物通常在稠油中以羧基和酚基的形式出现，但也会以酮类、醚类和酸酐类的形式存在。这些化合物的含量决定了石油的酸度，并因此影响其市场价格。

稠油的高黏度与其复杂的化学成份密切相关。由于稠油的性质复杂，对其进行元素定性十分困难，但是可根据馏分的极性和溶解度，通过分馏法对其进行全面定性^[23, 24]。SARA（稠油四组份）分析是描述石油馏分最广泛使用的方法。SARA 根据原油的馏分极性，通过色谱技术将原油分为四大馏分：沥青质、胶质、芳香烃和饱和烃。

（1）沥青质

沥青质是原油中分子量最大且极性最强的成份^[25]，其被定义为溶于芳香族溶剂但不溶于烷烃的稠油组分^[26]。沥青质是一种多环芳香族分子，由含有杂原子（N、O、S）的芳香核心和外围的脂肪族侧链组成^[27]，有的还可能含有少量的金属（V、Ni、Fe）。根据研究表明，不同原油的沥青质的氢和碳含量在 $82 \pm 3\%$ 和 $8.1 \pm 0.7\%$ 的范围内变化。沥青质中氧、硫和氮等杂原子也有一定的质量范围，分别为 $0.3 \sim 4.9\%$ 、 $0.3 \sim 10\%$ 和 $0.6 \sim 3.3\%$ ^[28]。

a



b

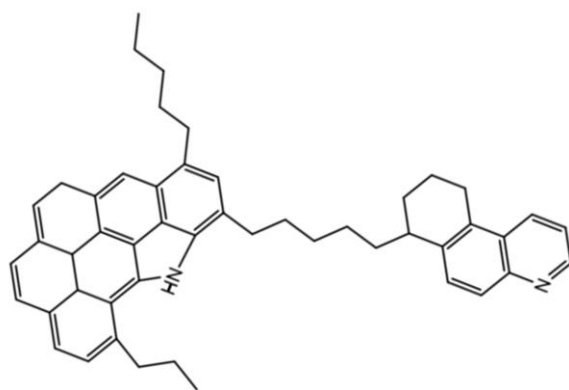


图 1-1 （a）大陆式结构（b）群岛模式结构

Figure 1-1 (a) Continental structure (b) Archipelagic structure

由于不同稠油中含有的沥青质分子结构差异很大，经过探索和研究，人们总结了两种主要的沥青质结构，即大陆模型和群岛模型。大陆模型认为沥青质由较多的芳香环组成，其上连接着多个脂肪侧链，如图 1-1（a）所示。群岛式沥青质模型认为沥青质是通过多个长度 5~7 的碳链将多个芳香环相连接起来，而芳香环则是相互独立的，如图 1-1（b）所示。Yen-Mullins 模型是目前广泛认可的沥青质模型，如图 1-2 所示。

在 API 值较高的轻质油中，沥青质将以聚芳烃小分子的形式存在，其平均直径为 1.5 nm 左右，此时沥青质有着较低的浓度，沥青质并不会发生聚集而增大^[29]。当 API 数值较低时，沥青质有着较高的浓度，沥青质形成了平均直径为 2 nm 的纳米团聚体，比轻油中粒径要大一些。当原油的 API 值非常小时，其中沥青质浓度很高，并开始形成簇状聚集，这些团簇的尺寸将不断增大至平均直径 5 nm 左右。

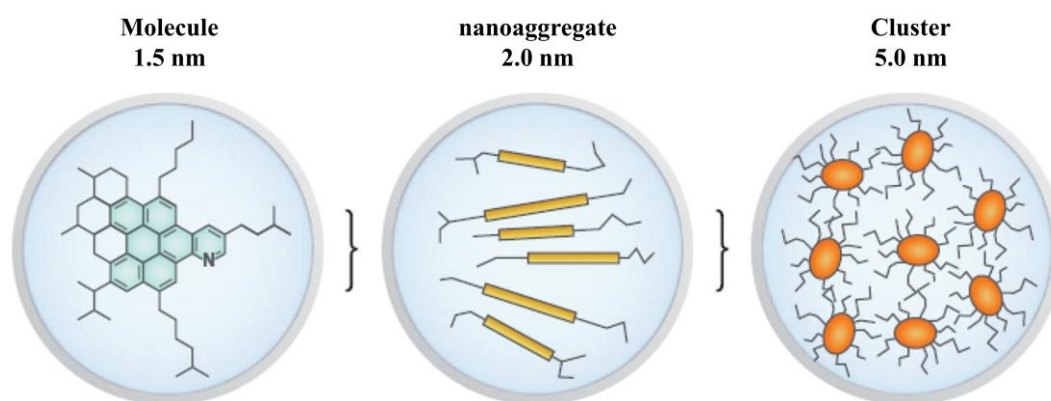


图 1-2 Yen-Mullins 沥青质模型^[30-32]
Figure 1-2 Yen-Mullins asphaltene model

（2）胶质

胶质在结构和组成上比芳香烃和饱和烃要更为复杂，由石蜡基结构单元和 N、S、O 组成，因此胶质具有一定的极性。稠油中的胶质是一种复杂的极性芳香化合物，其分子量分布广泛，主要集中在 1000 至 3000 范围内。胶质的构造与沥青质有诸多共同点，主要包含环状和杂环结构，并伴有烷基侧链的取代。尽管两者在结构上有一定相似，但胶质的核心含有较少的芳香环和烷基分支。胶质又称为树脂，能溶于石油醚、戊烷、苯和二硫化碳，显现为黄褐色的黏稠半固态或液态，化学稳定性较差，表现出一定的延展性。胶质中含有吡啶类、噻吩类和吡咯类等强极性杂环结构，因此极性较强。高含量的胶质会促进胶质自身的聚合以及与沥青质的相互作用，进而提升稠油的黏度。低含量的胶质可能会与石蜡形成结晶，提高原油的蜡析点。

（3）芳香烃

芳香烃是指分子中包含苯环或芳香环的物质，其特性是具有 π 电子的离域分布。这类化合物含有一个或多个芳香环，呈现出一定程度的极性。在高黏度的原油中，芳香烃主结构主要为单环、双环和三环状结构的形式^[33]。

（4）饱和烃

饱和烃是稠油中的非极性和弱极性一类碳氢化合物，其含量越高，稠油的黏度相应地会越低。原油中最常见的成份之一即是饱和烃，其又可分为链烷烃和环烷烃。链烷烃的分子结构呈现为碳原子通过单键连接，并且其余所有的价键都与氢原子结合，因此在原油中具有很好的溶剂化作用，分子通式为 C_nH_{2n+2} 。环烷烃是饱和烃的一种，其特征是碳原子构成环状结构，分为单环和多环两类。当环烷烃的碳原子数量少于4时，它们在室温下为气体；然而，随着碳原子数量的增多，它们的状态转为液态或固态，同时沸点和相对密度也随之逐步提升。含有16至60个碳原子的直链烷烃被称之为石蜡，也称为微晶蜡，其中混有少量的支链异构烷烃以及长侧链的环烷烃。在温度较低的情况下，石蜡由于在低级饱和烃中的溶解度降低而结晶析出，形成致密的固态三维网状结构^[34]。

1.2.4 稠油中的超分子结构

稠油的组分较为复杂，尤其是不同组分之间分子极性存在显著差异。针对这种复杂混合物，关于稠油体系究竟是均匀混合的真溶液体系，还是存在微观结构的胶体分散体系，曾引起广泛争议。

随着实践认识的不断深入，稠油胶体理论逐渐被广泛认可。最早在1924年，Nellensteyn 提出了将沥青视为胶体体系的概念^[35]。此后，稠油胶体理论得到了不断发展，涌现出多种胶体模型。

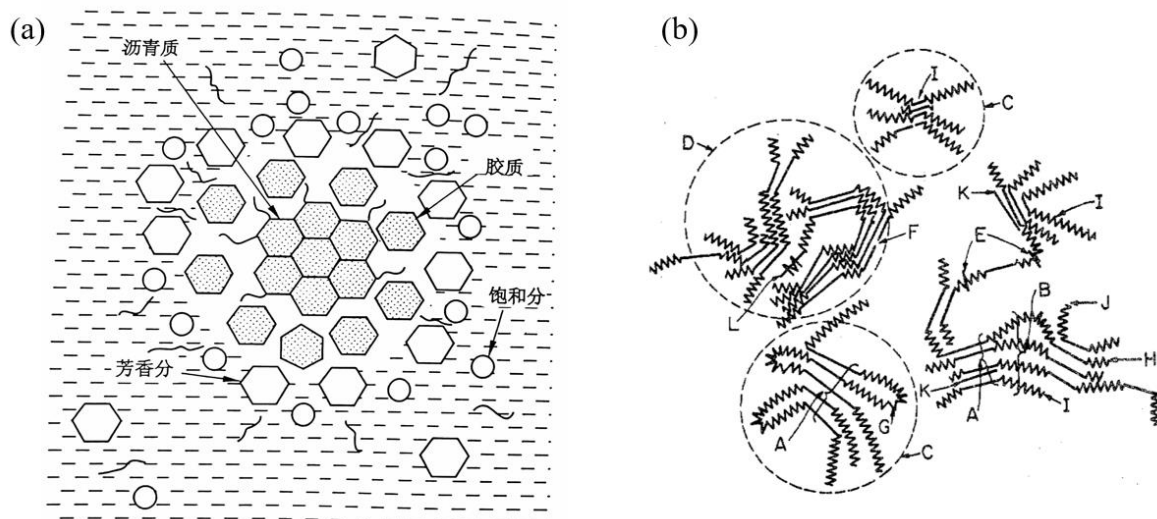


图 1-3 (a) 稠油四组份胶体结构示意图^[35] (b) 描述沥青缔合结构的曼德福模型^[37]

Figure 1-3 (a) Schematic of the four-component colloidal structure of heavy oils (b) The Yen-Mullins Model describing the asphalt aggregated structure

如图 1-3（a）所示，一般来说，稠油胶体理论认为，高极性、大分子量的沥青会形成胶核，而胶质则包裹着沥青胶核，起到稳定沥青的作用。与此同时，饱和分和芳香分则分布在更外围，形成分散介质。

晏德福^[36]通过核磁共振、光谱、电子显微镜等技术对沥青质的结构进行了系统研究，如图 1-3（b），并提出了晏德福模型^[37]。根据该模型，沥青组分由一些含有稠和芳环的单元片组成，这些单元片会发生缔合，形成似晶缔合体，而沥青缔合体之间又会相互作用形成尺寸更大的超分子簇状物。

稠油超分子结构成功解释了许多实验现象，并得到了广泛认可。稠油体系的宏观性质不仅受其化学组成的影响，还直接关联着其胶体结构性质。因此，对稠油体系的研究必须建立在对其胶体结构的深刻理解之上。

1.2.5 稠油胶体结构的稳定性

根据稠油胶体理论，沥青缔合体被认为是稠油体系的分散相，由胶质包裹着稳定，并分散在轻质组分中，形成一个动态且稳定的胶体体系。然而，当环境条件如温度、压强等发生变化时，稠油胶体结构的稳定性可能会遭到破坏，沥青质可能发生聚集、聚沉或分相等现象，这可能引发严重的工程问题，例如岩石孔道或运输管道的堵塞等。

影响稠油胶体结构稳定性的因素主要包括溶剂效应和热效应^[35]。溶剂效应是指在采油过程中，驱替液与稠油体系接触，破坏稠油胶体体系的化学平衡，从而导致稠油胶体结构的改变；而热效应则是指在稠油开采和加工过程中，由于地层环境和加工环境的变化而引发的稠油胶体结构的变化。

稠油胶体结构稳定性的破坏会直接导致其宏观性质的变化，甚至可能导致沥青质的聚沉析出，引发严重的工程问题。在对稠油体系进行研究时，必须同时考虑稠油胶体结构的变化，这可能是结果参数发生变化的关键因素之一。

1.3 稠油的致黏机理

1.3.1 沥青质和胶质影响

稠油的黏度以及流动性与沥青质和胶质结构密切相关。目前已有 X 射线衍射（XRD）、小角度 X 射线散射、红外光谱（IR）、核磁共振氢谱（NMR）、凝胶渗析色谱等多种分析方法和仪器可以分析沥青质和胶质的结构^[38]。沥青质和胶质分子是以多

个芳香环以及若干个环烷环为核心，核心的周边有多个长度不一的烷基侧链，且分子中相较于其它组分含有较多的 N、O、S 等杂原子，如图 1-4 所示。

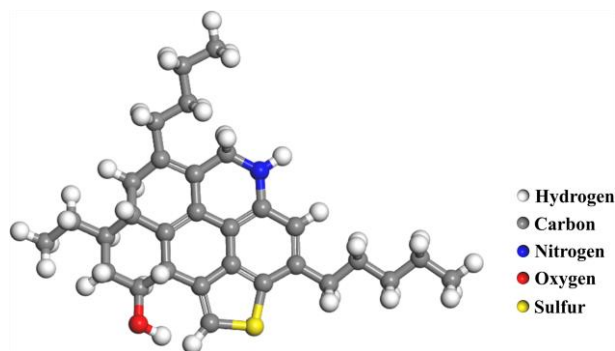


图 1-4 沥青质的分子结构模型

Figure 1-4 Molecular structural modelling of asphaltene

在稠油中，沥青质和胶质的含量远高于普通轻质原油。其分子量较大，空间结构复杂多样，具有比较典型的平面结构。由于沥青质含有稠和芳香环的核心结构，其经常出现芳香环 π 电子云的叠加相互作用，促成了分子间的层状堆积模式，即沥青质的面堆积。然而，这种沥青质的构造并非孤立存在于高黏度稠油中，它还会与如胶质、金属卟啉等其它组分形成复合结构，进而在某些情况下生成胶束乃至超胶束，甚至超胶束还会形成聚集为很大的簇状物。这种较为复杂的团簇结构造成了稠油流动性较差。

同时，胶质和沥青质的支链可以进一步扩大分子的作用力，使空间结构进一步紊乱，形成更为复杂的网络结构。根据路易斯（Lewis）酸碱电子理论^[39]可知，由于胶质和沥青质分子支链含有较多的羟基、羰基、氨基和羧基等极性官能团，这些官能团间的强烈相互作用导致酸碱复合物的形成，并通过氢键稳定结合^[40]，也增加了稠油的黏度。

1.3.2 蜡晶影响

稠油黏度受多种因素调控，其中石蜡结晶是影响稠油低温流动性的关键因素，石蜡的存在主要影响稠油在低温下的流动特性。当温度处于或超过石蜡析出温度之上时，石蜡能完全溶解于稠油，不会对稠油的流动性产生负面影响。若温度下降并低于析蜡点，稠油中石蜡的溶解度随之减小，进而开始以微小固态颗粒的形式逐步析出，这会对稠油的流动性造成障碍。当温度继续低于凝点时，石蜡结晶会相互作用形成致密的三维空间网络结构。这种网络结构会将稠油其它组分（沥青质、胶质）包裹在网络中，呈现出凝胶状态。由于石蜡之间也存在着氢键作用、范德华力、共价键等复杂的相互

作用，稠油会表现出一定的非牛顿流体特性，蜡晶的析出与增大会造成稠油的高黏度和高屈服应力特性^[41]。

1.3.3 含水率影响

过去，水驱采油^[42] 为我国的常见的采油方式，这导致地层中含有水和油两相。研究发现，稠油的黏度变化深受其水分含量的影响。水分含量与稠油的黏度之间存在正比例关系，随着水分的增多，黏度也随之升高，直至达到一个峰值，然后逐渐降低。这个峰值标志着油水乳化液的相态转变临界点。在水分含量未超过这个临界点时，体系表现为水被油包围的形态，导致表观黏度增大；接近相态转变点时，黏度可提升近三倍之多。唯有当水分含量超出此转折点，表观黏度才会开始减小。所以，在相态转变点之前，黏度通常随水分含量提高而增大^[43]。

1.4 稠油降黏技术的概述

稠油降黏有着巨大的经济价值，人们已经对此开展了广泛的研究和大量的工作。物理降黏技术和化学降黏技术是降黏技术的两大分类，物理降黏方法主要是稀释降黏法、加热降黏法，化学降黏法主要包括油溶性降黏法、乳化降黏法。除此之外，还有一些新兴降黏技术，例如：微生物降黏技术、微波加热降黏技术和超声波降黏技术等。

1.4.1 物理降黏技术

（1）加热降黏

加热技术通过提高油的温度来增加分子间的热运动，破坏分子间作用力，降低流体的密度和黏度。大部分稠油黏度在 50℃或 60℃以下随着温度的升高而急剧下降。所以可以依据稠油的这一特性，将稠油加热到特定温度，此时稠油的流动性被大大改善。在油田生产过程中，采用加热方式如注入热水、蒸汽、电加热等方法可以显著降低稠油的黏度，提高管道输送速度，缩短油的生产周期。主要的加热方法包括：火烧油层、蒸汽吞吐、蒸汽辅助重力泄油（SAGD）、电加热法等^[44]。加热降黏存在着许多优点，例如：技术成熟、操作简便，广泛适用于油品种类。根据不同油品的特性，可以调整加热参数以获得最佳降黏效果。此外，加热技术可有效降低油在设备管道和储罐中的黏度，提高油品流动性。但是仍然存在许多缺点，加热降黏技术可能导致能源消耗较大，环境污染和对油品质量的不利影响。持续高温下会加速油品腐蚀，增加维护

成本。同时，在低温环境下，保持油品温度稳定也面临一定的挑战，容易发生凝结堵塞事故^[45]。

（2）掺稀降黏

掺稀降黏是将低黏度物质（如稀油）与高黏度原油混合，减小沥青质和胶质等组分之间的摩擦力、范德华力，从而降低原油的黏度并改善其流动性。除了向稠油中掺入稀油，还可以加入煤油、液化石油气、混苯、粗柴油等^[46]。掺稀降黏利用的是相似相溶原理，是一种较为成熟且简单的降黏方法。

掺稀降黏能够有效降低黏度，技术较为成熟，对设备要求较低，就算停止加热也不易发生稠油的凝固管道现象。但是掺稀降黏技术也存在许多缺点：由于掺入稀油并不能改变蜡晶状态，对含蜡质较多的稠油降黏效果较差。对于稀油较少的油田，需要专门运输稀油的管道，这导致其有着较高的设备投入和资金花费。另外，由于在稠油中掺入了稀油，需要后处理将稠油和稀油后续分离，也增加了相关成本。

1.4.2 化学降黏技术

化学降黏技术主要通过向原油中添加化学剂，破坏原油中油分子之间的作用力，降低原油黏度，从而提高原油的流动性，降低输油系统中的能耗。化学降黏技术可分为两类：乳化降黏^[47]和油溶性降黏^[48]。

（1）乳化降黏

乳化降黏技术是一种通过添加表面活性剂与稠油混合，制备 O/W（水包油）乳状液，达到降低原油黏度的目的^[49]。乳化降黏技术的主要原理是通过表面活性剂降低原油与水之间的界面张力，使得原油在水相中形成分散状态的乳状液。表面活性剂能在油水相界面上形成单分子层，减小两相之间的相互作用，进而达到降低油的黏度的目的。乳化降黏技术的优点如下：①显著降低原油黏度：乳化降黏技术能够有效地降低原油的黏度，从而提高稠油的流动性，有利于油藏开发和原油的输送。②应用范围广：乳化降黏技术适用于各种类型的原油，尤其是高黏度原油。③可调性高：乳化降黏技术可以根据原油的特性，调整乳化剂的种类和添加量，实现最佳降黏效果。

虽然乳化降黏有着众多优点，但是也存在很多不足之处：①稳定性存在问题：乳化降黏剂的稳定性和降黏效果可能受到时间、温度、压力等因素的影响，需要进行定期评估和调整。②环境影响：部分乳化剂可能对环境产生潜在影响，需要在研究过程

中选择性能和环保要求相匹配的乳化剂。③后期处理问题：在乳化降黏技术应用过程中，可能需要在原油开采及输送结束后对乳状液进行分离处理，增加了油水分离和处理的难度和成本。

（2）油溶性降黏技术

油溶性降黏技术源于降凝剂技术，其独特之处在于增添了极性侧链元素。这类降黏剂通常含有烷基长链、极性基团、表面活性剂基团以及芳香环等成分，其中沥青质和胶质是其关键作用组分。降黏剂分子可以通过一些特殊的相互作用（氢键、 π - π 共轭作用）拆散有沥青质之间形成的聚集体而实现黏度降低^[50]，并且降黏剂的烷基侧链可以避免其进一步聚集。由于这种方法具有较好的降黏效果，能耗低，无需后续处理，操作简便等优势，受到了广泛的关注。

1.4.3 其它降黏技术

（1）微生物降黏技术

生物降黏技术是一种利用微生物及其代谢产物来降低稠油黏度的绿色环保技术。这种技术通过诱导细菌产生生物表面活性剂、生物降黏酶等来降解油中的大分子烃和沥青质，从而达到降低稠油黏度、增加油藏的渗透率以及提高原油的采收率的目的。但是目前生物降黏技术尚处于实验研究阶段，降黏效果难以控制，降黏处理周期长，研究尚不成熟且未大规模应用。

（2）微波加热降黏技术

微波加热降黏技术是一种采用微波热源将电磁波转化为热能，以提高稠油温度并降低黏度的技术。这种方法旨在改善稠油的流动性、降低输送过程中的能耗，从而提高油藏开发效率。微波加热降黏技术的原理是利用微波的电磁场对原油进行非接触式加热。微波在传输过程中与原油分子发生相互作用，使原油分子产生振动并形成分布均匀的热量。通过加热处理，原油黏度下降，流动性得到改善。微波加热具有能量集中度高、传热速度快、油中分子受热均匀等特点，有利于稠油的快速降黏。同样，微波加热技术存在设备投入较高、安全性有待提高、仍处于实验研究阶段等缺点。

1.5 油溶性降黏剂的介绍

1.5.1 油溶性降黏剂的种类

油溶性降黏剂主要分为三大类：缩合物型、聚合物型以及高分子表面活性剂型。缩合物型为早期的降凝剂，主要包括氯化石蜡和萘或酚的缩聚物。

高分子聚合物型又分为均聚物和共聚物型，主要是由苯乙烯、丙烯酸高碳醇酯、丙烯酰胺、马来酸酐衍生物等单体通过聚合反应得到的一系列特定分子量的降黏剂。聚合物型降黏剂又可以细分为二元聚合物、三元聚合物和四元聚合物。

高分子表面活性剂型降黏剂主要是在聚合物中引入一些磺酸基、醚键等表面活性基团，使聚合物具有一定的表面活性^[19]。

1.5.2 油溶性降黏剂的应用情况

国内外对油溶性降黏剂开展了广泛的实验研究，表 1-3 列举了部分国内外关于油溶性降黏剂的组成、降黏效果的报道。

表 1-3 国内外部分降凝降黏剂的研究与应用情况

Table 1-3 Application of pour point and viscosity depressants at home and abroad

主要成份、原料	降黏效果	研发机构
丙烯酸十八酯-苯乙烯-醋酸乙烯酯三元共聚物	将河南稠油黏度由 1 500 mPa·s 降至 120 mPa·s	中国石油大学
甲基丙烯酸十八酯-丙烯酸-N-苯基马来酰亚胺三元共聚物	对黏度为 20010 mPa·s 的新疆风城稠油的净降黏率达到 41.45%	西南石油大学
混合酯-醋酸乙烯酯-4-乙基吡啶多元共聚物	将 737.37 mPa·s 的稠油黏度降至 154.04 mPa·s，降黏率 79%	山东大学
芳香族聚异丁烯琥珀酰亚胺	对黏度为 29 681 mPa·s 的墨西哥稠油的降黏率为 12.35%	墨西哥石油研究院
丙烯酸十八酯-苯乙烯-马来酸酐-丙烯酰胺四元共聚物	河南南阳新庄稠油降黏率为 87.6%	河北工业大学
甲基丙烯酸十八酯-苯乙	对渤海 A27-2 平台稠油的降黏率为 82.8%	渤海石油研究院天津分公

烯-2-丙烯酰胺-2-甲基丙 磺酸三元共聚物		司
丙烯酰胺/马来酸酐/苯乙 烯	对稠油降黏率可达 67%	中石油油田化学研究所
丙烯酸十八酯/乙烯基三 乙氧基硅烷/甲基丙烯酸 甲酯	降黏率最高可以达到 90%	中石油辽河油田
十八烯/苯乙烯	凝点降低 21℃，提高石蜡抑制率达到了 80%	埃及石油研究 所
苯乙烯/马来酸酐/十八醇	原油凝点由 27℃降到-3℃；黏度 由 110 mPa·s 下降到 24 mPa·s	埃及开罗大学
苯乙烯/马来酸酐/月桂醇	两种不同油凝点分别降低 36℃ 和 30℃	英国华威大学

目前，国内外大多数实验研究主要为通过控制变量和正交试验等实验方法，用以合成出降黏率更高的聚合物降黏剂，但是对油溶性降黏剂在分子尺度上的降黏机理仍未形成系统认识。

1.5.3 油溶性降黏剂的降黏机理

油溶性降黏剂大部分是在降凝剂的基础上改进并发展而来^[51]，其分子结构一般含有烷基长链、表面活性剂基团、芳香基团、极性较强的极性基团等特定的功能基团，每种功能基团有着不同的功能作用。由于稠油中沥青质、胶质等组分含有较多的 N、O、S 等杂原子，油溶性降黏剂中的极性基团会和这些原子形成较强的氢键，并通过芳香基团中的芳香环穿插到沥青质、胶质聚集体中，从而将沥青质、胶质的聚集体进行拆解，使得原来被包覆在沥青质、胶质聚集体中的液态油被释放出来，稠油中连续相含量升高，使得稠油黏度发生降低^[52]。降黏剂中还含有高碳醇类、高碳烯烃、高碳烷基酯等长链基团，这些基团中的长链烷基可以形成溶剂化层防止被拆散的沥青质、胶质重新聚集，起到一定的屏蔽作用，因此，它们能显著地降低黏度。同时，油溶性降黏剂的烷基链与石蜡形成共晶，这一过程有助于稠油凝固点的下降，进而增强其流动性能。表面活性剂则能改变稠油内部的 W/O（油包水）构造，从而减少油水界面的接触表面能，实现黏度降低的目标。

1.5.4 油溶性降黏剂的发展趋势

以丙烯酰胺衍生物、苯乙烯衍生物和丙烯酸高碳醇酯衍生物为主的降黏剂合成方法较为成熟，且在实验上研究中取得了较好的降黏效果。但是在实际的石油运输工业中使用较少，仍停留在实验研究阶段。制约油溶性降黏剂发展的因素有以下几点：

(1) 降黏机理尚不明确。虽然人们对油溶性降黏剂开展了较为广泛的实验研究，且取得了不错的降黏效果，但是对于降黏机理的探究较为缺乏，对降黏机理的解释仍然不够系统和清晰。

(2) 降黏不具有普适性。由于不同地区的稠油组分差异较大，导致降黏剂对不同稠油的降黏效果差异较大，大部分降黏剂只针对特定的稠油有较好的降黏效果。

油溶性降黏剂也存在着众多优点，例如操作简单、添加量少、成本较低等优点，目前关于油溶性降黏剂的研究仍在继续，下面对油溶性降黏剂的发展趋势进行了总结：

(1) 利用红外光谱 (IR)、扫描电子显微镜 (SEM)、核磁共振氢谱 (^1H NMR) 等现代表征技术，对降黏剂加入前后稠油的形貌和结构进行分析，研究油溶性降黏剂与稠油组分的相互作用和降黏过程。

(2) 借助计算机模拟等新兴手段对油溶性降黏剂降黏进行分子模拟，并对油溶性降黏剂的降黏机理进行探究。

(3) 油溶性降黏剂与纳米颗粒、表面活性剂等进行表面枝接改性和复配，提高降黏效率。

1.6 论文研究内容

沥青质是稠油组分中重要的组成成份，具有分子量最大且含有较多的杂原子的特点，是导致稠油黏度较高的重要组分。本论文采用分子动力学和量子力学模拟的方法，对不同沥青质在稠油中的缔合形态和其对于黏度的贡献程度进行了研究。随后将油溶性降黏剂加入到这些稠油中，探究了油溶性降黏剂对于不同稠油的降黏效果和降黏机理。本文最后讨论研究了油溶性降黏剂的不同基团对于稠油降黏的影响，为油溶性降黏剂的分子设计和应用提供了理论支持和相关思路。

本论文研究内容：

(1) 探究不同沥青质在稠油中的缔和形态和对于稠油黏度的贡献：选取几种有代

表性的沥青质，探究不同沥青质稠油的流变特性、聚集状态等性质，并挑选出具有代表性的沥青质稠油做进一步研究。

（2）沥青质种类对于油溶性降黏剂降黏机理的影响：将油溶性降黏剂加入不同稠油中，通过分析加入降黏剂前后稠油的结构和能量的变化，探究油溶性降黏剂对不同稠油的降黏机理。

（3）油溶性降黏剂功能基团对稠油降黏的影响：① 更换降黏剂的极性基团，探究其对于降黏效果和降黏机理的影响。② 更换降黏剂的碳链基团，探究其降黏效果和降黏机理的变化。通过改变油溶性降黏剂的功能基团，探究其对降黏效果的影响，从而为油溶性降黏剂的应用提供相关理论支持。

本文通过分子动力学模拟和量子力学模拟，模拟研究了稠油沥青质组分的相关性质和油溶性降黏剂的降黏机理，并且探究了油溶性降黏剂不同功能单体基团对于降黏的影响，旨在为油溶性降黏剂的应用和发展提供理论支持。

第2章 力场参数及模拟设置

2.1 分子模拟介绍

2.1.1 分子动力学模拟的概念

分子动力学模拟是一种基于统计物理原理的计算模拟方法，通过数值求解分子体系经典力学运动方程的方法得到体系的相轨迹，并统计体系的结构特征与性质：

(1) 从模型上看，经典分子动力学模拟处理的是由大量分子模型构建的体系，分子中每一原子被处理为相互作用位点，通过键伸缩势、键角弯曲势、二面角扭转势等经验势函数描述分子内部原子间相互作用，通过 Lennard-Jones 势、库仑势等描述分子间相互作用；

(2) 从过程上看，分子动力学模拟计算原子间相互作用，进而通过数值方法求解原子运动方程，获得体系中每一原子的运动轨迹；

(3) 从结果上看，分子动力学模拟获得的是分子体系微观状态随时间变化的轨迹，通过对分子体系微观状态进行统计分析，可以得到微观模型对应的宏观性质。

2.1.2 分子动力学模拟的一般流程

分子动力学模拟过程复杂，如开展分子动力学模拟，一般需要以下步骤：

(1) 模型构建

分子动力学模拟的模型一般包括两方面信息：分子结构拓扑信息、分子空间分布。其中，分子结构拓扑信息包含分子内部成键作用方式，分子空间分布即填充三维空间的模型中每一相互作用位点（一般为原子）的坐标信息。

(2) 力场描述

一般将描述原子间相互作用的经验势函数称作力场，力场是计算模型中每一原子受力的基础。计算机通过力场及原子坐标、分子拓扑结构信息，即可计算每一状态下每一原子的受力大小与方向，以此预测某一时间段后原子的位置和速度。

(3) 分子体系运动方程求解

从初始模型（包含所有原子的初始坐标和速度）出发，为了获得一段模拟时间的运动轨迹，需要对牛顿运动方程进行离散化处理，定义一微小时间单元 Δt ，称之为“时间步长（time step）”。

采用分子力场，可以计算 $t = 0$ 时刻原子 i 的势能，势能的负梯度即该原子所受的力：

$$\mathbf{F}_{i,t_0} = -\left(\frac{\partial U_{i,t_0}}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial U_{i,t_0}}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial U_{i,t_0}}{\partial z} \vec{k}\right) \quad (2-1)$$

原子的运动满足牛顿运动定律。根据受力，可以计算出 $t = 0$ 时刻原子 i 的加速度；根据初始坐标、初始速度以及加速度，可预测 Δt 之后原子的坐标及速度：

$$\mathbf{a}_{i,t_0} = \frac{\mathbf{F}_{i,t_0}}{m_i} \quad (2-2)$$

$$\mathbf{v}_{i,\Delta t} = \mathbf{v}_{i,t_0} + \mathbf{a}_{i,t_0} \Delta t \quad (2-3)$$

$$\mathbf{r}_{i,\Delta t} = \mathbf{r}_{i,t_0} + \mathbf{v}_{i,t_0} \Delta t \quad (2-4)$$

对模型中每一原子都进行上述计算，即可得到经过 1 个时间步长后分子体系新的状态（原子坐标及速度）；重复这一过程 n 次，便可得到一段分子体系的相轨迹，总模拟时间 $n\Delta t$ 。

利用公式 2-2、2-3、2-4 求解原子运动方程的过程，即分子体系运动方程的数值求解过程。采用不同数值求解算法，这些公式略有差异。在分子动力学模拟的发展历史上，数值求解算法不断改进，产生了 Euler 算法、Verlet 算法、Leap-frog 算法等，推动着分子动力学的发展^[53]。

（4）数据采样与统计分析

计算机数值求解后，获得的是原子位置及速度随时间变化的轨迹。一个完整的分子动力学模拟还需要对原子坐标、速度、受力、能量等基本参量进行采样，进而拟合密度、压强、表面张力、黏度等性质参量。通过对性质参量统计平均，获得模型对应体系的宏观性质。

2.2 CHARMM 力场介绍

Charmm (chemistry at Harvard macromolecular mechanics) 力场是由哈佛大学的 Martin Karplus 教授（2013 年诺贝尔化学奖得主）建立和发展的^[54]。这种力场可以用于模拟有机分子、聚合物、生物分子等。除了有机结合金属材料分子外，在使用 Charmm 力场时可以获得相对较高的精度，例如分子的构型、分子间相互作用能、分子的运动轨迹、扩散系数、能量势垒、自由能、以及应力应变等等。

势能是由力场决定的，力场是使用一系列不同的表达式来进行描述。分子动力学模拟中的势能函数主要包括键伸缩势能、键角弯曲势能、非键结势能和库仑静电势能几部分，其数学表达式为式 2-5。

$$U(\vec{r}) = U_{\text{bonded}} + U_{\text{nonbonded}} \quad (2-5)$$

其中， U_{bonded} 表示成键相互作用势能， $U_{\text{nonbonded}}$ 表示非键相互作用势能，这些势能可以进一步表示为：

$$\begin{aligned} U_{\text{bonded}} &= U_{\text{bonds}} + U_{\text{angles}} + U_{\text{dihedrals}} + U_{\text{improper dihedrals}} + U_{\text{Urey-Bradley}} \\ &= \sum_{\text{bonds}} K_b (b - b_0^2) + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_0^2) + \sum_{\text{Urey-Bradley}} K_{UB} (S - S_0)^2 \\ &\quad + \sum_{\text{improper dihedrals}} K_\varphi (\varphi - \varphi_0)^2 + \sum_{\text{dihedrals}} K_\varphi (1 + \cos(n\varphi - \delta)) \end{aligned} \quad (2-6)$$

其中，式 2-6 展示为成键相互作用的分类，包括键作用势，角作用势，二面角作用势，非键二面角作用势，Urey-Bradley 是 CHARMM 力场特有的作用形式，反映了三重原子之间的键角振动。

$$U_{\text{nonbonded}} = U_{\text{el}} + U_{\text{vdw}} = \sum_{\text{el}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} + \sum_{\text{vdw}} \epsilon_{ij}^{\text{min}} \left[\left(\frac{R_{ij}^{\text{min}}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}^{\text{min}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-7)$$

式 2-7 为非键结合势能，也即是分子间作用势能，包括了范德华能 U_{vdw} 和静电能 U_{el} ，这里范德华作用采用的是 L-J 势。

2.3 稠油体系分子动力学模拟研究现状

Sedghi 等人^[55]使用分子动力学模拟和伞形抽样的方法，研究了沥青分子结构对沥青间聚集形态和结合力的影响，统计了沥青团聚尺寸和相互作用构象。他们证明了沥青聚集结构与修正的晏德福模型一致。Mikami 等人^[56]采用了分子动力学模拟方法，研究了沥青分子在油水界面的界面动力学行为。他们发现沥青分子能够在油水界面聚集并形成薄膜结构，从而显著降低油水界面张力，对稠油的乳化和黏弹性等产生影响。Javanbakht 等人^[57]使用分子动力学模拟方法，研究了沥青分子结构对稠油中沥青缔合结构的影响，定量分析了沥青缔合体的尺寸、聚集形态和结合能等微观参数，为沥青缔

合的微观作用机制提供了重要信息。

同样，分子模拟也被应用于稠油体系中表面活性剂或油溶性降黏剂作用机理的研究。Ahmadi 等人^[58]进行了模拟研究，探究了不同类型表面活性剂与沥青之间的相互作用，结果显示阴离子表面活性剂与沥青结合性良好，能够减少沥青团聚的发生。Song 等人^[59]研究了十二烷基硫酸钠（SDS）对重油液滴的乳化作用，发现 SDS 可以吸附在油水界面，导致沥青质向液滴内部移动，增加了液滴亲水表面积并实现黏度降低。同样，Sun 等人^[60]研究了非离子表面活性剂的添加对沥青质在水/油界面吸附行为的影响，发现不同的活性剂对沥青质在水/油界面处产生解吸和吸附两种相反的作用。Xu 等人^[61]揭示油溶性降黏剂的加入使得沥青质由沥青质之间的面面堆积转变为沥青质-胶质的面面堆积，从而降低了黏度。此外，Zhang 等人^[62]探究了加超声波时降黏剂的作用机制，发现在加与不加超声或降黏剂的情况下，影响降黏效果的氢键类型不同，且降黏剂的种类和含量会影响超声降黏效果。

综上所述，分子动力学模拟可以分析稠油分子间相互作用方式及相互作用能^[63-65]、沥青质分子缔合体的结构特征及动力学演化过程、沥青质结构对缔合形态的影响^[66-70]、沥青质分子的界面行为^[71-73]、表面活性剂和油溶性降黏剂的作用机制^[50-54]，可以为稠油体系的研究提供重要参考和支持。

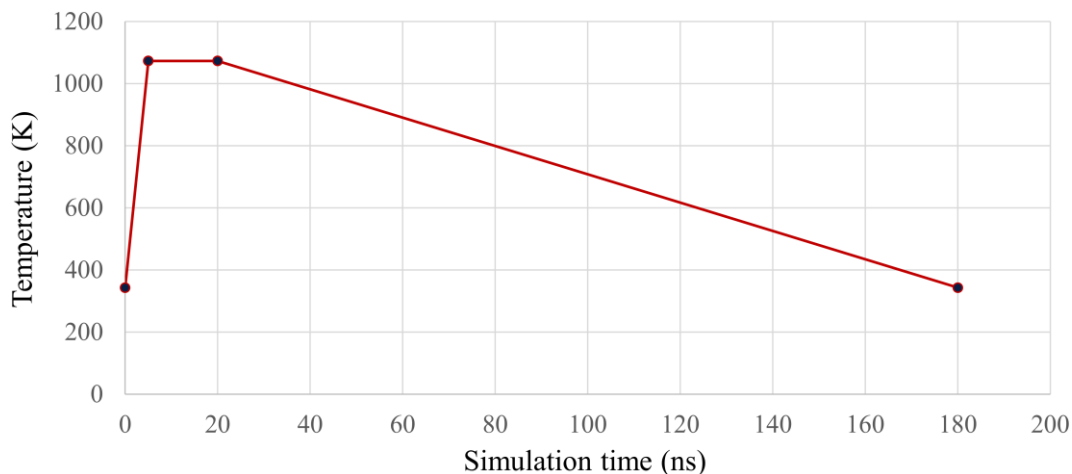


图 2-1 模拟退火过程中温度随时间变化曲线

Figure 2-1 Temperature versus time curve during simulated annealing process

2.4 模拟退火算法

模拟退火算法命名的由来，源于其与物理学中退火过程的类比。在这个物理过程

中，晶体在受热后逐渐降温，然后缓慢冷却，直到达到最规则的晶格构型（即最小晶格能状态），从而消除晶体缺陷。如果冷却速度足够慢，最终的晶体构造将达到极高的完整性。模拟退火建立了这类热力学行为与离散优化问题全局最小值搜索之间的联系^[74]。

稠油体系分子量大，普通平衡态分子动力学模拟过程中，分子构象容易陷入局域势阱而无法达到平衡状态。为了获得稠油胶体结构，必须对模拟体系进行模拟退火，使模型跨过局域势垒到达全局能量极小值点附近。

简言之，模拟退火是一个“升温—降温”的过程。本文研究中，如图 2-1 所示，首先将模型从 343 K 经过 5ns 的时间升温至 1073 K，然后在 1073K 的温度下温度恒定 15ns，然后经过 160 ns 的时间将温度降至 343 K，整个过程持续 180 ns。

2.5 剪切黏度算法

采用非平衡分子动力学模拟方法计算稠油体系黏度。分子模拟过程完成后，将模型沿 z 方向扩大 3 倍。然后，如图 2-2 所示，将模型沿 z 方向分层，每层内沿 x 方向施加加速度，加速度值沿 z 方向呈余弦分布，如式(2-8)^[75]：

$$\vec{a}_x(z) = A \cos\left(\frac{2\pi z}{l_z}\right) \quad (2-8)$$

则在此剪切力作用下，模型各层速度也呈现余弦分布特征。因此，通过速度剖面拟合，可得到体系黏度，如式(2-9)^[75]：

$$\eta = \frac{A}{V} \rho \left(\frac{l_z}{2\pi}\right)^2 \quad (2-9)$$

式中， V 为速度分布余弦函数的系数， ρ 为体系密度， l_z 为盒子 z 方向长度。

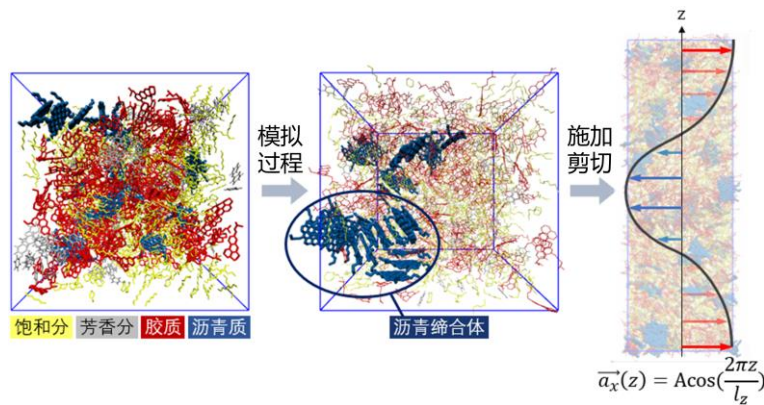


图 2-2 剪切力施加示意图

Figure 2-2 Schematic diagram of shear force application

根据速度分布的反馈情况，采用 GROMACS 内置工具 `gmx energy`，可直接计算出稠油体系黏度的倒数 ($1/\eta$) 随时间的变化曲线，此时黏度倒数 ($1/\eta$) 的单位为 $\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，对此曲线 100 ps（总时长为 2 ns）后数据求平均、取倒数，再乘以 1000，即可得到该模型在特定剪切力下的以 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 为单位的黏度值。

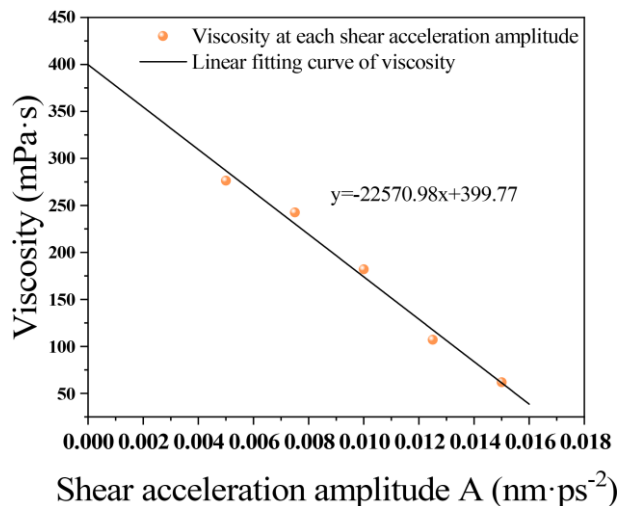


图 2-3 黏度随剪切加速度振幅的变化

Figure 2-3 Variation of viscosity with amplitude of shear acceleration

根据式 2-8 可知，对模型施加的剪切力大小由加速度振幅 A 控制，在不同加速度振幅下，计算得到的黏度不同。如图 2-3 所示，随着剪切力的增大，测得的黏度逐渐降低。一般做法是在低剪切黏度下线性衰减区域进行线性拟合，以截距数值作为黏度的测定值。本论文对所有模型进行了不同剪切加速度（0.005, 0.0075, 0.01, 0.0125, 0.015 $\text{nm}\cdot\text{ps}^{-2}$ ）下的黏度测量，并以五个剪切加速度下测得的黏度进行线性拟合，如图 2-3 所示，系统 B-VR1 五次模拟其中一组模型的黏度值为 399.77 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

第3章 稠油沥青质的缔合形态和致黏贡献

由于地理环境等因素的影响，各个地方稠油的成份和组成千差万别，稠油的流动性、稠油组分间的聚集形态也有很大的差异。稠油中有着较高的沥青质含量是造成稠油黏度较高的主要原因之一。利用实验手段研究稠油的内部结构和分子间相互作用难度较大。近年来，分子动力学模拟已经成为探究内部结构和分子间相互作用的有效手段，本章利用分子动力学模拟的方法，对含有不同种类沥青质的稠油系统进行高温模拟退火，对比研究了沥青质的缔和形态和对于黏度的贡献。

3.1 模型构建

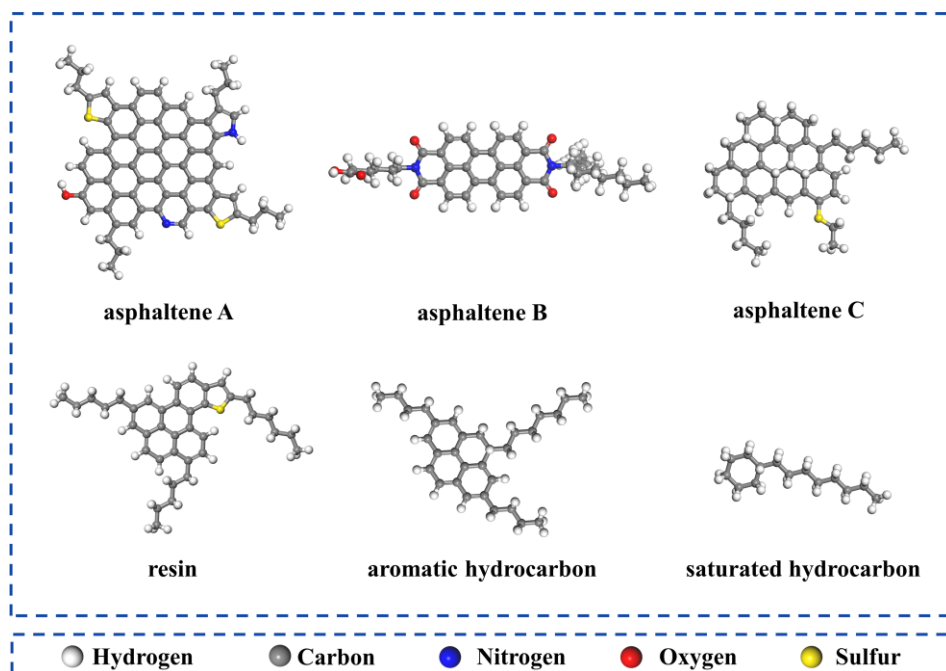


图 3-1 稠油四组份分子模型

Figure 3-1 Four-component molecular model of heavy oil

如图 3-1，本章选取了具有代表性的三种沥青质（沥青质 A、B、C），沥青质 A、胶质、芳香烃和饱和烃选自于徐春明院士等人^[38]建立的 SARA 四组份模型，沥青质 A 具有较多的芳香环，含有较大的芳香核心，具有较强的芳香性。沥青 B^[76]和沥青质 C^[77]选自于山东大学苑士领教授等人建立的模型。沥青质 B 含有较多较长的支链，且含有较多的氧原子，沥青质 C 的芳香核心较小且不含氧原子。为了探究沥青质对稠油黏度的贡献程度，设置了一个不含沥青质的系统（system），用来和含有沥青质的系统进行

对比。系统（system）中含有的分子数目为：胶质 140（43 wt.%）、芳香烃 138（33 wt.%）、饱和烃 74（8 wt.%），但不含有沥青质。系统 A、系统 B、系统 C 中沥青质数目分别为：沥青质 A（30）、沥青质 B（42）、沥青质 C（50），三个系统的沥青质的质量分数均为 16%，胶质、芳香烃、饱和烃数目和质量分数与系统（system）保持一致。四个系统的模型使用 Packmol^[78]随机堆叠到 $8 \times 8 \times 8$ nm 的立方体盒子中。

3.2 结果与讨论

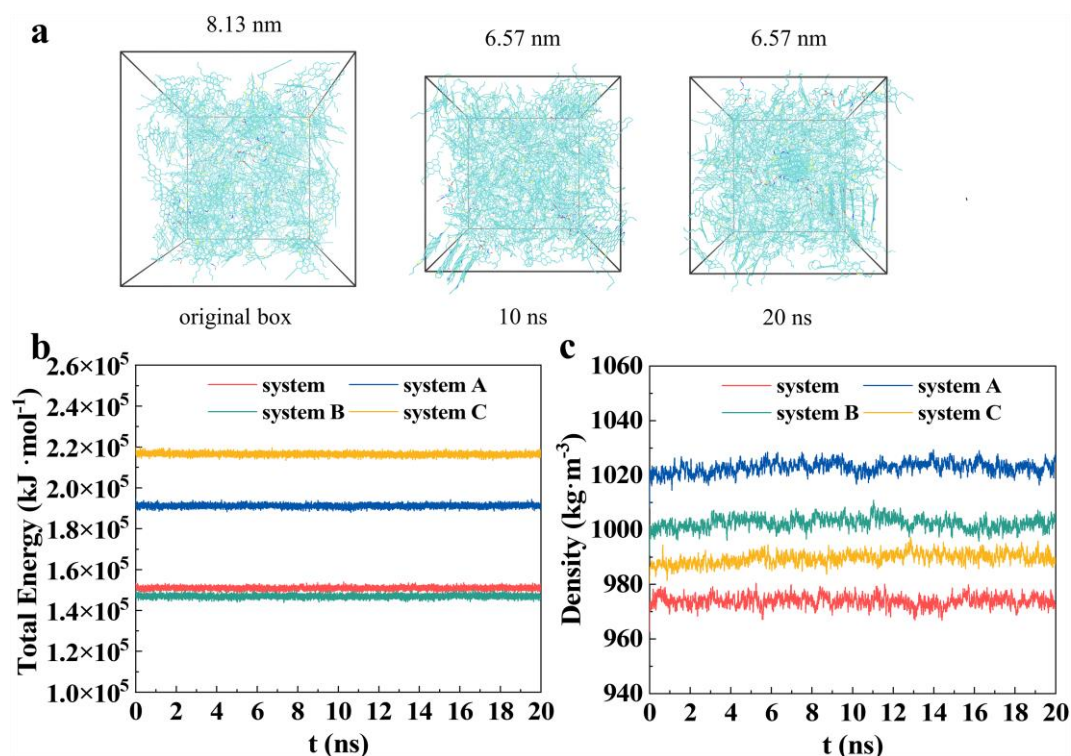


图 3-2 (a) MD 模拟过程中系统 A 盒子 x 方向长度 (b) 四个系统在 MD 模拟过程中的总能量 (c) 四个系统在 MD 模拟过程中的密度

Figure 3-2 (a) x-direction length of system A box during MD simulation (b) total energy of the four systems during MD simulation (c) density of the four systems during MD simulation

本研究使用 GROMACS 2019.6^[79]进行分子动力学模拟，模拟所用力场为 CHARMM36^[80]力场。采用 Ewald (PME)^[81, 82]方法来描述远程库仑力，同时使用 LINCS^[83]算法对氢键键长进行约束。在模拟之前，所有分子都在 B3LYP/6-311G**^[61, 84, 85]水平上进行了 Gaussian 09^[86]构象优化，通过 Multiwfn 3.7^[87]中的 RESP 拟合静电势电荷的方法获得原子电荷。聚类分析采用 OVITO^[88]软件，轨迹分析使用 Visual Molecular Dynamics (VMD)^[89]软件。

首先采用最速下降法，然后采用共轭梯度法对所有初始构型进行能量最小化，当系统的最大力收敛到小于 $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$ 的临界值时，系统被认为已经稳定。随后，在 343 K 和 1 MPa 的条件下进行时间为 10 ns 的 NPT 系统模拟，并分别使用 V-rescale^[90] 和 Berendsen^[91] 算法进行温度和压力耦合。然后进行了时长为 180 ns 的模拟退火过程，在 5 ns 内将温度从 343 K 升至 1073 K，在 1073 K 的温度下恒温 15 ns，最后在 160 ns 内降温至 343 K。模拟退火是一种实现全局最小化的方法^[92, 93]。稠油体系分子量大，在普通平衡态分子动力学模拟过程中，分子构象容易陷入局域势阱而无法达到平衡状态。为了获得平衡状态下的稠油胶体结构，对模拟体系进行模拟退火，使模型跨过局域势垒到达全局能量极小值点附近。随后，在 343 K 下进行了 20 ns 的 MD 模拟，最后 10 ns 用于数据分析。时间步长为 1 fs，并在模型的各个方向应用了周期性边界条件^[94]。

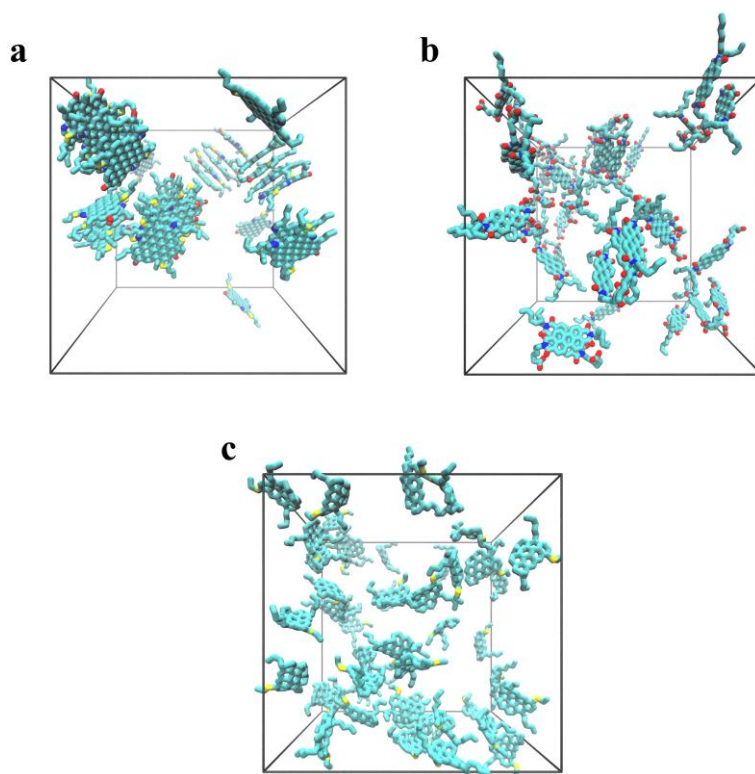


图 3-3 (a) (b) (c) 分别为系统 A、系统 B、系统 C 中沥青质经过 MD 模拟的平衡构象
 Figure 3-3 (a) (b) (c) Equilibrium conformations of asphaltene in system A, system B, and system C, respectively, modelled by MD

为了证明经过上述模拟过程足以达到平衡，本章绘制了 MD 模拟过程的能量和密度曲线，图 3-2 (b) 所示的能量曲线在 10-20 ns 后为平缓曲线，图 3-2 (c) 所示的密度曲线也有相同的趋势。经过之前的模拟过程和 20 ns 的 MD 模拟，模型 x 方向上的长度由初始构型的 8.13 nm 缩短至 6.57 nm，直至 MD 模拟过程结束盒子 x 方向上尺寸均为

6.57 nm，如图 3-2（a）所示。上述结果表明 MD 模拟过程中 10-20 ns 阶段到达平衡状态，用作后续的数据处理。

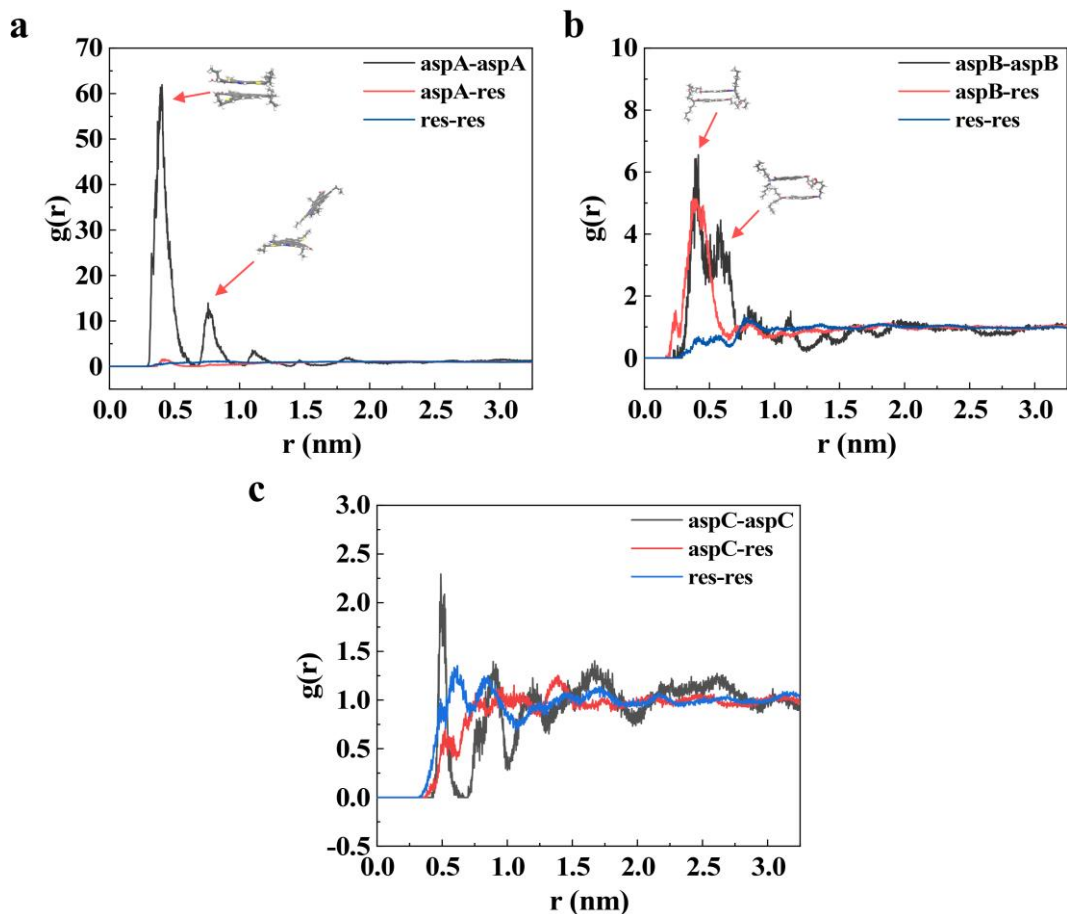


图 3-4 （a）（b）（c）分别为系统 A、系统 B、系统 C 中沥青质（aspA、aspB、aspC）和胶质（res）的径向分布函数

Figure 3-4 (a) (b) (c) Radial distribution functions of asphaltene (aspA, aspB, aspC) and colloid (res) in system A, system B and system C, respectively

经过高温模拟退火和 MD 模拟后，各个系统平衡状态下沥青质的聚集状态如图 3-3 所示。在系统 A 中，沥青质缔合比较紧密，分子量较大的岛屿状沥青质 A 聚集在一起形成了尺寸较大的纳米聚集体，Sedghi M 等人^[95]模拟研究了芳香环数量不同的沥青质，发现沥青质的缔合能量随着芳香环数量的增加而显著增加，沥青质分子芳香核之间的相互作用是缔合的主要驱动力。通过图 3-3（b）（c）可知，系统 B 和系统 C 中的沥青质聚集形态较为松散，这与沥青质 B 和沥青质 C 的芳香核心较小有关。本章还绘制了各个系统的径向分布函数，沥青质-沥青质、沥青质-胶质、胶质-胶质的 RDF 曲线如图 3-4 所示，其中以 6 Å 为划分面堆积和 T 型堆积的临界点^[96]，6 Å 之前为面堆积的峰，6 Å 之后前为 T 型堆积的峰。通过图 3-4（a）可知，沥青质 A-沥青质 A 的径向分

布函数在 6 Å 之前有着较高的峰，其主要聚集形式为面堆积。然而沥青质和胶质之间峰较低，说明沥青质和胶质聚集程度较低。这与图 3-3 (a) 相符合，系统 A 中的沥青质 A 通过面堆积的形式形成了较大的纳米聚集体。如图 3-4 (b) 所示，系统 B 中沥青质 B-沥青质 B 的径向分布函数峰较低，沥青质在系统中的分布较为松散。但是系统 B 中沥青质和胶质的 RDF 曲线的峰相较于其它两系统有着较高的峰，说明沥青质和胶质聚集相对较为紧密。由图 3-4 (c) 可知，沥青质 C-沥青质 C 的 RDF 曲线峰相较于其它两个系统最低，说明其在系统中的分布最为分散。同样，在系统 C 中胶质和沥青质的径向分布函数峰也较低，在系统中为非致密分布。

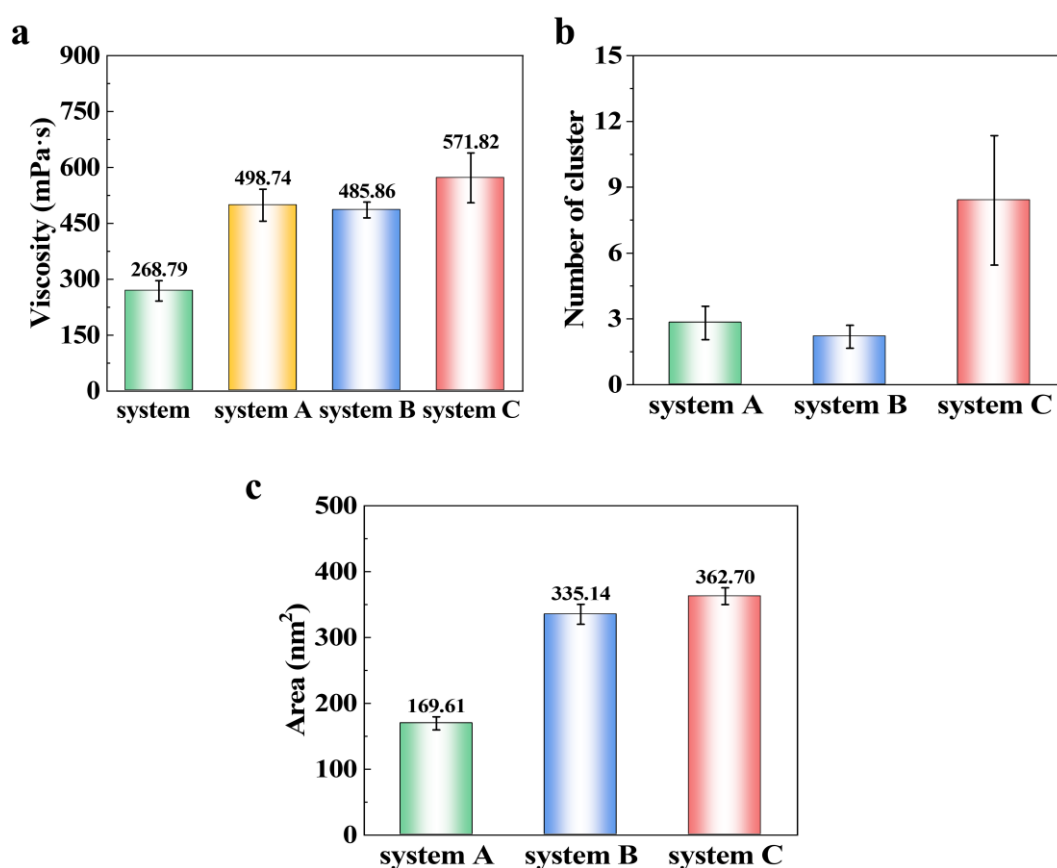


图 3-5 (a) 四个系统的剪切黏度 (b) 五次模拟结果的沥青质平均团簇数目 (c) 五次模拟结果的沥青质的平均溶剂可及表面积

Figure 3-5 (a) Shear viscosity of the four systems (b) Average number of clusters of asphaltenes from five simulations (c) Average solvent accessible area of asphaltenes from five simulations

本章计算了稠油系统的剪切黏度，其黏度为五次重复模拟的平均黏度。剪切黏度的具体计算方法已经在第二章进行了详细描述。由图 3-5 (a) 可知，不含有沥青质组分的黏度为 268.79 mPa·s，含有沥青质组分的系统黏度均有较大增加，说明沥青质是导致稠油致黏的主要组分。其中系统 C 黏度最大，为 571.89 mPa·s。如图 3-5 (b)，将分

子间距小于 0.35 nm 识别为一个团簇。系统 A 中的沥青质 A 为缔合比较紧密的纳米聚集体，团簇数目较少。系统 C 中的沥青质 C 缔合最为松散，所以团簇数目最多。但是在系统 B 中，沥青质 B 缔合比较松散，团簇数目仍然较少。如图 3-5 (c) 所示，沥青质的暴露面积也有相同的趋势，由于沥青质 A 通过面面堆积形成纳米聚集体，沥青质的暴露面积较小。沥青质 C 最为分散，彼此之间缔合程度较小，沥青质的暴露面积最大。

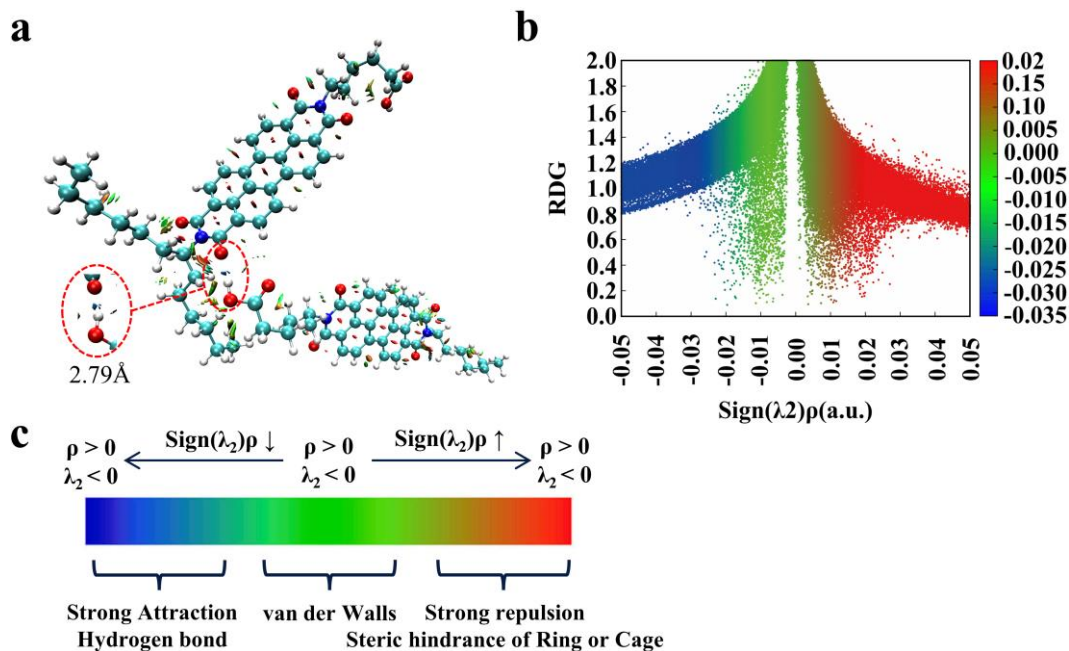


图 3-6 (a) (b) 分别为描绘 NCI 相互作用的 RDG 等值面和散点图 (c) 弱相互作用的对应颜色
Figure 3-6 (a) (b) RDG isosurface and scatter plots depicting NCI interactions, respectively (c)
color bar corresponding to weak interactions

本章对各个系统中沥青质间形成的氢键数目进行了统计，系统 B 中沥青质 B 之间形成的平均氢键数目为 27，形成了较多氢键。结合沥青质 B 缔合比较松散，团簇数目较少，判断得出沥青质 B 为通过氢键相连且缔合较为松散的空间网络结构。但是在系统 A 和系统 C 中沥青质之间均未形成氢键。杨等人^[97]提出的非共价相互作用 (NCI) 分析，是将氢键、偶极子-偶极子相互作用和伦敦色散等弱相互作用可视化的重要方法^[98]。此分析在 B3LYP/6-311G**水平下，通过 Multiwfn 来展示弱相互作用，并且通过 VMD 进行可视化。如图 3-6 (c)， $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 是一个可以反应弱相互作用类型、位置和强度的函数， ρ 是指电子密度的临界点。根据 AIM (分子中的原子理论) 理论，键临界处的 $\text{sign}(\lambda_2)$ 值为 -1，对应蓝色区域表示强吸引效应，常见形式为氢键。芳香环的 $\text{sign}(\lambda_2)$ 为 +1，对应红色区域表示芳香环的空间位阻作用。除两部分区域外，绿色区域

表示范德华效应, 其中 ρ 很小, 且 $\text{sign}(\lambda^2)$ 的值是波动的。如图 3-6 (a) (b) 所示, -0.03~-0.02 附近蓝色区域峰表示强烈吸引效应, 结合 RDG 等值面判断为氢键, 供体氧原子和受体氧原子距离为 2.79Å。

3.3 本章小结

本章构建了四组份稠油模型, 采用分子动力学和量子力学模拟方法, 通过分析了各个系统中沥青质的径向分布函数、沥青质团簇数目、沥青质的溶剂可及表面积等参量, 以及计算了各个系统的剪切黏度, 研究了三种沥青质在稠油中的聚集状态和沥青质对于稠油黏度的贡献。

芳香核心较大的沥青质之间的缔合较为紧密, 通过较多的面面堆积形成了尺寸较大的纳米聚集体。由于沥青质 A 芳香核心最大 (含有较多芳香环), 其之间缔合最为紧密, 沥青质-沥青质的径向分布函数峰最高, 溶剂可及表面积较小, 团簇数目较少, 沥青质之间通过较多的面面堆积形成了较大的沥青质纳米聚集体。芳香核心较小的沥青质之间的缔合较为松散, 沥青质间面面堆积形式较少。由于沥青质 B 和沥青质 C 芳香核心均较小, 含有的芳香环数较少, 分子间缔合较弱。系统 B 中的沥青质 B 之间聚集较为松散, 溶剂可及表面积较大, 但是团簇数目较少。这是由于沥青质 B 之间形成氢键数目较多, 沥青质之间通过氢键相互连接, 形成了松散的空间网络结构。沥青质 C 聚集程度最小, 沥青质-沥青质的径向分布函数峰最低, 溶剂可及表面积最大, 团簇数目最多。同时, 相较于不含有沥青质的系统, 含有沥青质的系统黏度均有较大的提升, 说明沥青质是致黏的主要原因之一。

第 4 章 油溶性降黏剂对不同稠油降黏机理的模拟研究

由于地理环境等因素的影响，各个地方的稠油的成份和组成千差万别，稠油的流动性、稠油的内部结构有很大的差异。在第 3 章中选取了三种不同的沥青质，探究了他们的聚集状态和沥青质对于黏度的贡献，印证了沥青质为稠油致黏的主要成份。油溶性降黏剂可以有效改善稠油流动性，降低其黏度，人们对油溶性降黏剂进行了大量的实验研究。然而，由于稠油组分和分子间相互作用的复杂性，导致至今实验手段对油溶性降黏剂提高稠油流变性能的作用机理还没有清楚的认识。虽然目前已开发出较为高效的降黏剂，但是对于不同油藏的降黏效果却大相径庭。因此，迫切需要深入研究油溶性降黏剂的微观机理。

沥青质是稠油致黏的重要组分，其分子结构在不同的油藏中有很大的差异^[99]。我们推测油藏中沥青质结构的差异性可能会导致降黏剂降黏效果和降黏机制的选择性。为了证实这一假设，本章研究了油溶性降黏剂对不同沥青质稠油的作用机制。近年来，分子模拟已成为研究稠油组分间相互作用的一种有效方法^[61-64]，本章利用分子动力学模拟，从结构和能量的角度研究了油溶性降黏剂的降黏机制。然后，利用量子力学模拟解释了降黏剂中各个功能单体所起的作用。在分子尺度上阐明了降黏机理，从而为油溶性降黏剂的开发和应用提供了理论支持。

4.1 模型构建

为了反映不同稠油储层的沥青质结构特征，本章选用了第 3 章中的不同沥青质（沥青质 A、沥青质 B）来构建稠油模型，用以探究油溶性降黏剂对不同沥青质稠油的降黏机理。如图 4-1（a）所示，模型仍沿用第 3 章中的 SARA 四组份稠油模型。如图 4-1（b）所示，油溶性降黏剂为 N-羟甲基丙烯酰胺-丙烯酸十八酯（命名为 VR1），参考自天津大学夏淑倩教授等人^[61]的研究工作。如图 4-1（c）所示，由于极性基团（head）含有极性较强的羟基和氨基，碳链基团（tail）含较长的 18 个碳的碳链，我们分别研究两部分在降黏中的作用。添加油溶性降黏剂 VR1 的系统 A 和系统 B 分别命名为系统 A-VR1、系统 B-VR1，两系统添加降黏剂 VR1 的分子数目为 32（7 wt.%）。系统 A-VR1 的四组份的分子数为：沥青质 A（30）、胶质（140）、芳香烃（138）、饱和烃（74），系统 B-VR1 的四组份的分子数为：沥青质 B（42）胶质（140）、芳香烃（138）、饱和

烃 (74)，与第 3 章系统 A、系统 B 四组份分子数目保持一致。稠油模型使用 Packmol 将所有分子随机放入 $8 \times 8 \times 8$ nm 立方盒子，本章所有模拟参数和设置均与上一章保持一致。

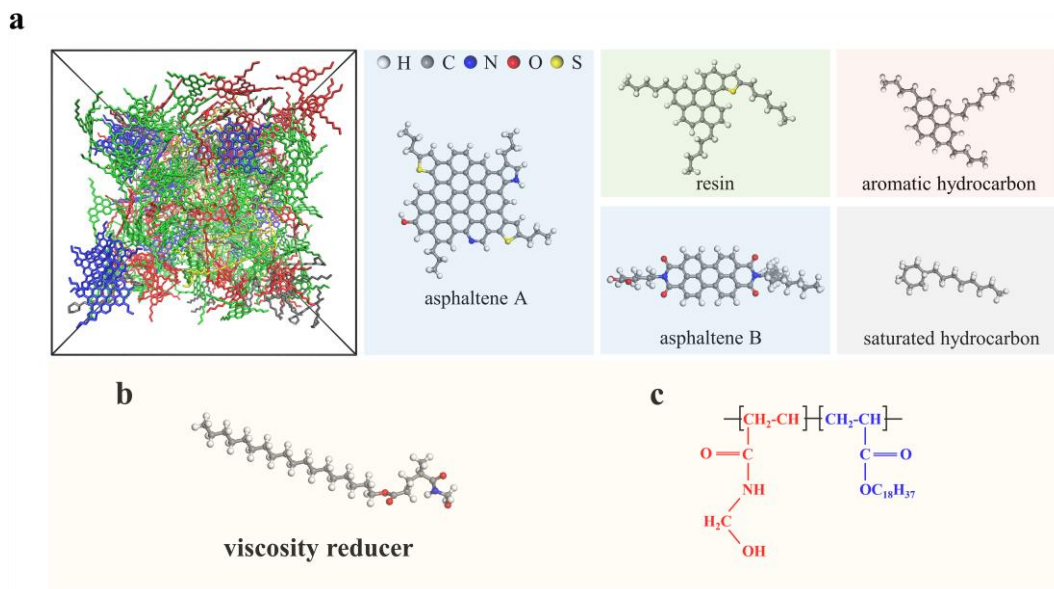


图 4-1 (a) 稠油模型和四组份分子结构 (b) 油溶性降黏剂分子结构 (c) 油溶性降黏剂结构式，红色部分为极性基团 (head)，蓝色部分为碳链基团 (tail)。

Figure 4-1 (a) heavy oil model and four-component molecular structure (b) Molecular structure of oil-soluble viscosity reducer (c) Structural formula of oil-soluble viscosity reducer, with polar groups in red and carbon chain groups in blue.

4.2 结果与讨论

4.2.1 油溶性降黏剂加入稠油后的结构分析

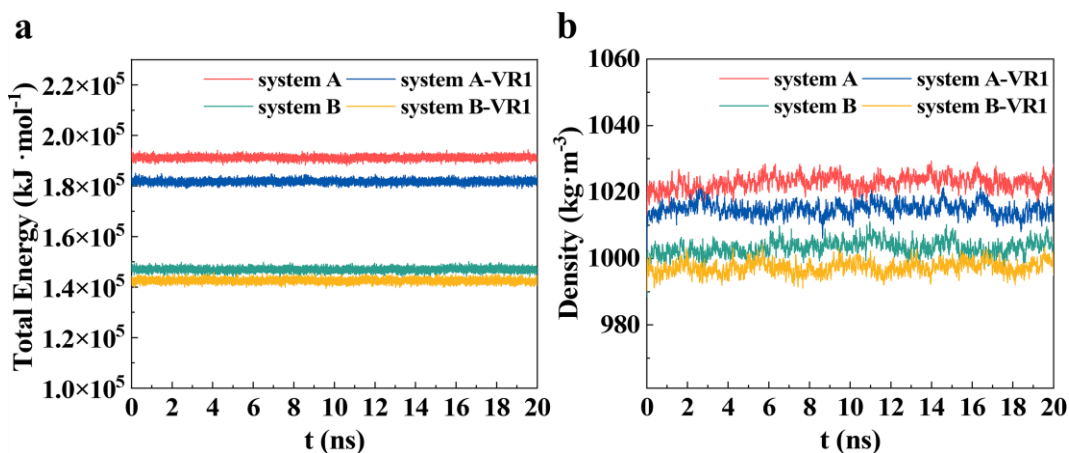


图 4-2 (a) 四个系统产品模拟过程中的总能量 (b) 四个系统在产品模拟过程中的密度
Figure 4-2 (a) Total energy during product simulation for four system (b) Density of four system during product simulation

如图 4-2 所示，绘制了四个系统 MD 模拟过程中的总能量和密度的变化曲线，发现在 10 至 20 ns 时间段内的曲线较为平缓，说明模拟过程足以使各个系统到达平衡，选择 10-20ns 时间段进行后续数据分析。对四种系统的密度进行比较后发现，添加降黏剂会使得稠油系统的总能量和密度降低。

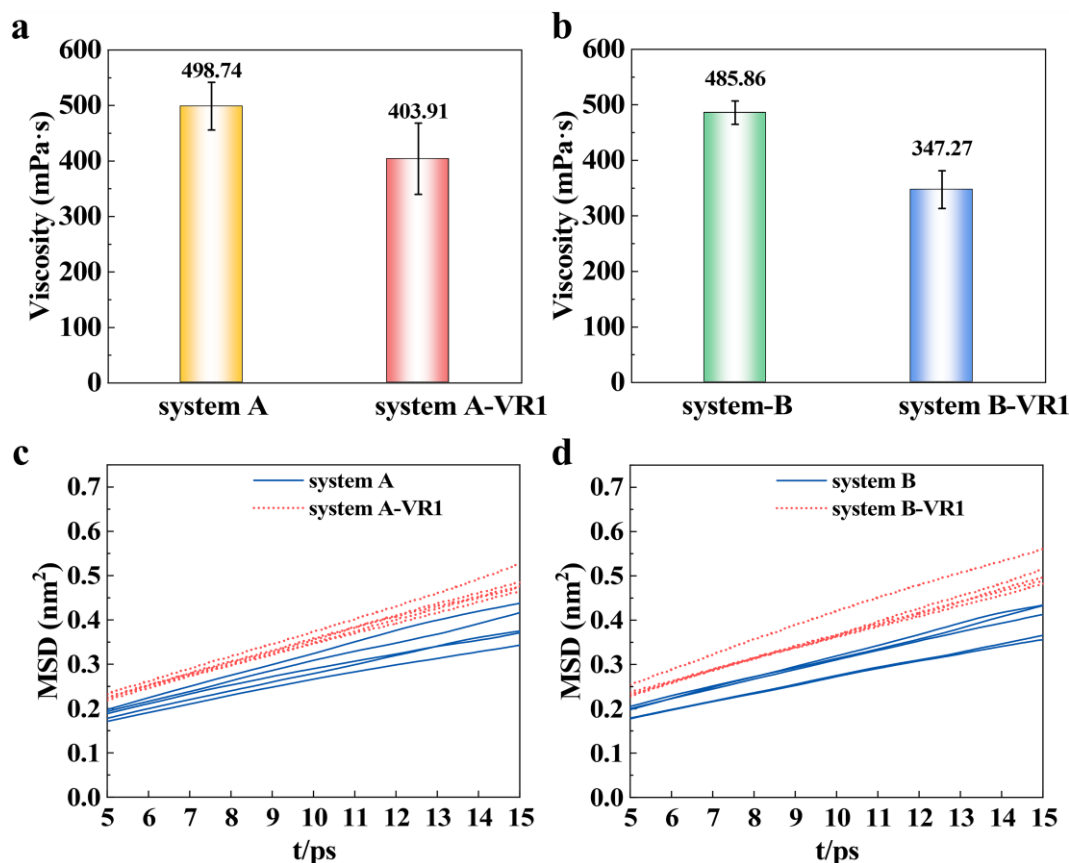


图 4-3 (a) 系统 A 和系统 A-VR1 的黏度 (b) 系统 B 和系统 B-VR1 的黏度 (c) 系统 A 和系统 A-VR1 均方位移 (MSD) 的时间曲线 (d) 系统 B 和系统 B-VR1 均方位移 (MSD) 的时间曲线
Figure 4-3 (a) Viscosity of system A and system A-VR1 (b) Viscosity of system B and system B-VR1 (c) Time profiles of mean-square displacements (MSD) of system A and system A-VR1 (d) Time profiles of mean-square displacements (MSD) of system B and system B-VR1

为了探究降黏剂加入前后系统流动性的变化，本章计算了各个系统的剪切黏度，系统黏度数值为 5 次相同条件下模拟结果的平均黏度数值。如图 4-3 (a) 和 (b)，添加降黏剂 VR1 后系统黏度均有不同程度的下降。未添加降黏剂的系统 A 黏度为 $498.74 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ，添加降黏剂 VR1 的系统 A-VR1 黏度数值为 $403.91 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ，黏度有所降低。同样，系统 B 的黏度数值为 $485.86 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ，系统 B-VR1 的黏度变为 $347.27 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ，添加降黏剂后相较于系统 A 黏度下降更多。

除此之外，本章还绘制了系统的均方位移 (MSD) ^[100] 随时间变化的曲线。在分子

动力学计算中，模拟系统中的粒子从起始位置开始连续运动，定义 $r_j(t)$ 为粒子 j 在时刻 t 的位置。计算方法如下：

$$MSD = [\langle r_j(t) - r_j(0) \rangle^2] = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\langle r_j(t) - r_j(0) \rangle^2] \quad (4-1)$$

式中， N 为系统中粒子的总数， $r_j(t)$ 为粒子 j 在时刻 t 的位置， $r_j(0)$ 为初始模拟时刻粒子 j 的位置。根据爱因斯坦关系式，定义体系扩散系数(D)^[101]与 MSD 的关系为：

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dMSD(t)}{dt} = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dMSD(t)}{dt} \quad (4-2)$$

系统 MSD 随时间变化的曲线如图 4-3 (c) 和 (d) 所示，由公式 (4-2) 可知，通过比较 MSD 曲线的斜率可以反映系统的扩散性。在实际模拟过程中，由于不可能计算无限时间，因此选择 $MSD-t$ 曲线中的直线区域，用来比较添加降黏剂前后 $MSD-t$ 曲线的斜率，以减少有限时间仿真的误差^[102]。由图 4-3 (c) 和 (d) 可知，两系统在添加降黏剂后曲线斜率均有增大，这说明扩散系数 D 有所增大，系统流动性和扩散性在添加降黏剂后增强。

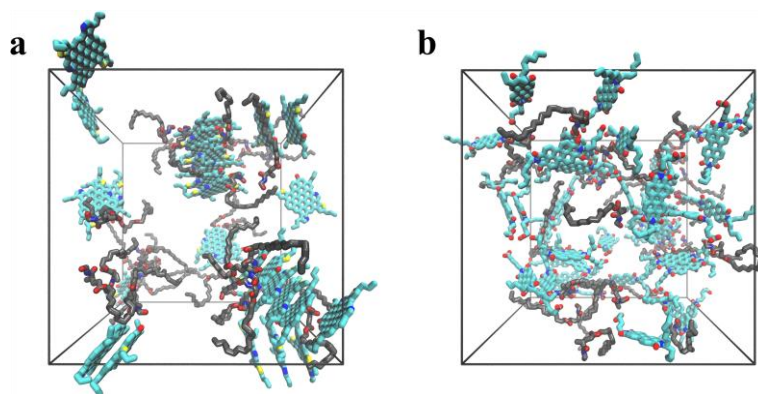


图 4-4 (a) 系统 A 中沥青质 A 和降黏剂 VR1 经过 MD 模拟的平衡构象 (b) 系统 B 中沥青质 B 和降黏剂 VR1 经过 MD 模拟的平衡构象

Figure 4-4 (a) Equilibrium conformation of asphaltene A and viscosity reducer VR1 in system A after MD simulation (b) Equilibrium conformation of asphaltene B and viscosity reducer VR1 in system B after MD simulation

经过上述一系列模拟过程后，加入降黏剂 VR1 后两系统平衡状态下沥青质和降黏剂 VR1 的构象如图 4-4 所示。在系统 A-VR1 中，大部分沥青质 A 的存在形式仍是以面堆积的形式形成了较大的纳米聚集体。从图 4-4 (a) 来看，降黏剂 VR1 在沥青质 A 纳米聚集体周围分布较为密集，对沥青质 A 纳米聚集体形成了包覆。然而，在系统 B-VR1 中，沥青质 B 分布较为分散，油溶性降黏剂 VR1 在系统中的分布也较为分散。

从图 4-5 (a) 中可以看出，无论系统 A 还是系统 B，沥青质-降黏剂极性基团

（head）的径向分布函数的峰均高于沥青质-降黏剂碳链基团（tail）的峰，这表明与降黏剂碳链基团相比，降黏剂极性基团会在沥青质周围形成较为致密的分布。然而，在系统 A-VR1 体系中，无论是沥青质-降黏剂还是沥青质-降黏剂极性基团的径向分布函数的峰均高于系统 B-VR1，如图 4-5（a）（b）所示。这表明油溶性降黏剂在沥青质 A 周围的分布更加密集，这与图 4-4（a）中降黏剂包覆在沥青质 A 纳米团聚体周围相一致。此外，还发现 B-VR 体系中降黏剂-降黏剂的 RDF 曲线峰值低于 A-VR 体系，这表明 B-VR 体系中的降黏剂分布更为分散，符合图 4-4（b）中降黏剂的分散分布。如图 4-5（c）（d）所示，系统 A-VR1 和系统 B-VR1 的沥青质-沥青质的 RDF 曲线峰均高于各自未添加降黏剂的系统，这说明降黏剂的加入使得系统形成了更多的面面堆积。

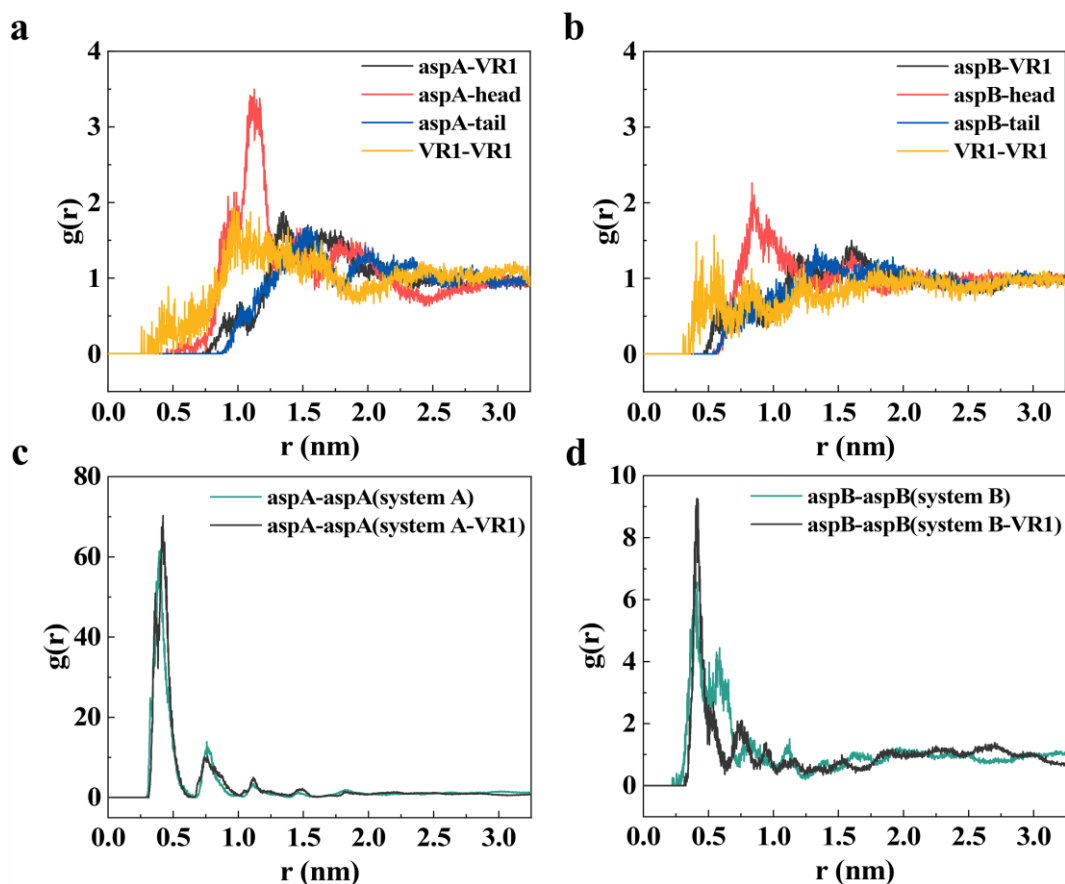


图 4-5 （a）（b）分别为系统 A-VR1、系统 B-VR1 中沥青质和降黏剂 VR1 的径向分布函数（c）系统 A 和系统 A-VR1 中沥青质-沥青质的径向分布函数（d）系统 B 和系统 B-VR1 中沥青质-沥青质的径向分布函数

Figure 4-5 (a) (b) Radial distribution functions of asphaltene and viscosity reducer VR1 in system A-VR1, system B-VR1, respectively (c) Radial distribution function of asphaltene-asphaltene in system A and system A-VR1 (d) Radial distribution function of asphaltene-asphaltene in system B and system B-VR1

如图 4-6 (a) (b) 所示, 本章计算了四种体系的沥青暴露溶剂可及表面积^[103]。沥青暴露面积 S 的计算公式为 $S=S_a-S_1$, $S_1=(S_{asp}+S_{vr}-S_{av})/2$ ^[104], 其中 S_a 、 S_1 分别代表沥青质的总面积、沥青质和降黏剂的接触面积, S_{asp} 、 S_{vr} 和 S_{av} 分别为沥青质、降黏剂、沥青质和降黏剂聚集体的溶剂可及表面积。在未添加降黏剂的系统 A 和系统 B 中, 沥青质 A、沥青质 B 的暴露面积分别为 166.84 nm^2 、 335.14 nm^2 。这是由于沥青质 A 通过紧密的面面堆积形成了纳米聚集体, 其暴露面积较小, 而沥青质 B 分布较为分散, 面面堆积形式较少, 导致其暴露面积较大。添加油溶性降黏剂 VR1 后, 沥青质 A、沥青质 B 的暴露面积分别变为 136.89 nm^2 、 310.30 nm^2 , 沥青质 A 的暴露面积减少更多, 减少率分别为 18% 和 7%。这是由于降黏剂在沥青质 A 周围致密分布导致, 对沥青质 A 纳米聚集体形成了包覆, 导致其出现了较多的面积下降。

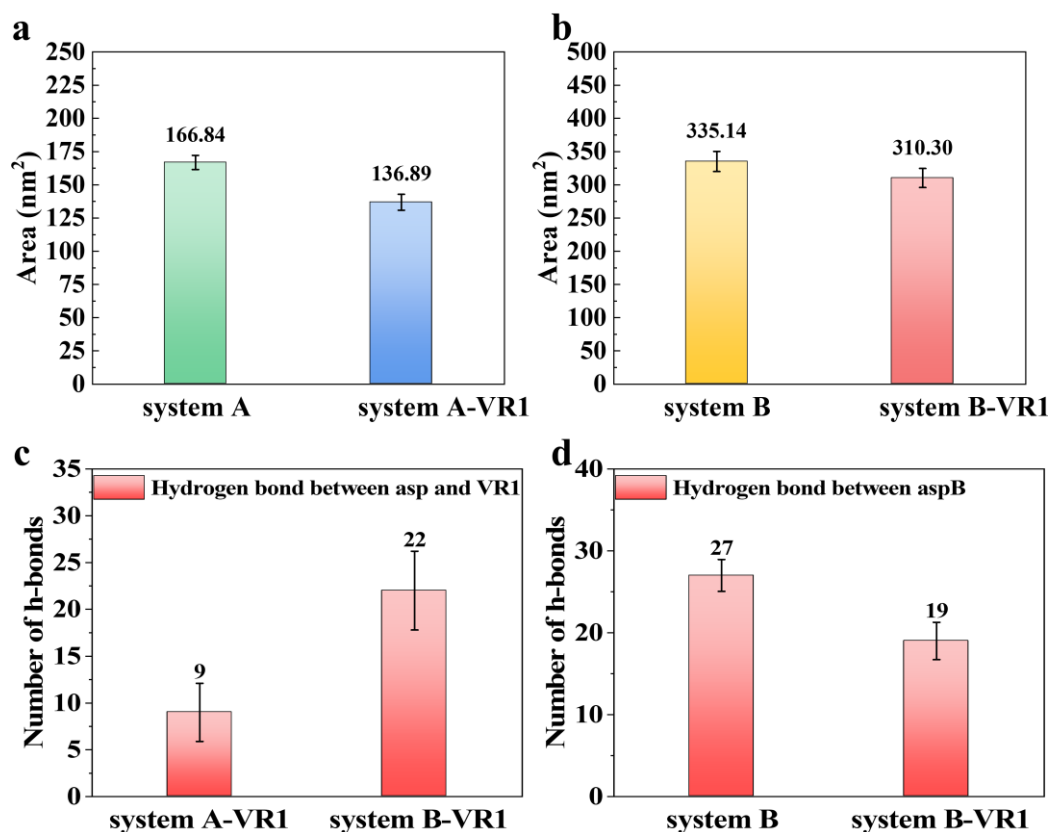


图 4-6 (a) (b) 系统添加降黏剂前后沥青质的暴露面积 (c) 系统 A-VR1 和系统 B-VR1 中沥青质和降黏剂 VR1 之间形成的氢键数目 (d) 系统 B 和系统 B-VR1 中沥青质 B 之间的氢键数目
 Figure 4-6 (a) (b) Exposed area of asphaltene before and after addition of viscosity reducer to the system (c) Number of hydrogen bonds formed between asphaltene and viscosity reducer VR1 in system A-VR1 and system B-VR1 (d) Number of hydrogen bonds between asphaltene B in system B and system B-VR1

本章还统计了沥青质之间氢键的数目变化, 以及降黏剂 VR1 和沥青质之间形成的

氢键数目。如图 4-6（c）所示，降黏剂 VR1 与沥青质 A、沥青质 B 形成的氢键数分别为 9 和 22。这表明降黏剂以氢键的形式吸附在沥青质上，降黏剂与沥青质 B 产生了更多的氢键。然而，仍有一部分降黏剂没有以氢键的形式吸附在沥青质上，而是存在于其它三种成份（胶质、芳香烃和饱和烃）之间。经过统计，沥青质 A 主要通过面面堆积形成了较大的纳米聚集体，但沥青质 A 之间并未形成氢键。如图 4-6（d）所示，添加降黏剂后，系统 B 中沥青质 B 之间的氢键数量有所减少，从 27 个减少到 19 个。

为了进一步详细分析沥青质的分布结构变化，本章对四个体系中的沥青质进行了团簇分析。在这里，分子间距离小于 0.35 nm 则被定义为一个团簇^[105]。如图 4-7 所示，与不含降黏剂的系统 A 相比，添加降黏剂后的系统 A-VR1 中的团簇数量变化不大。然而，与未添加降黏剂的系统 B 相比，系统 B-VR1 中的沥青质团簇数量显著增加，这表明添加降黏剂后沥青质 B 空间网络结构变得更加松散。

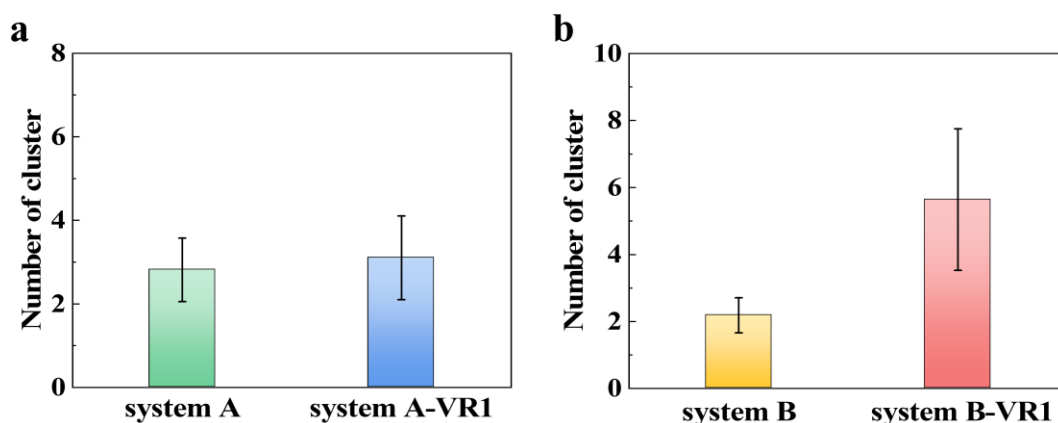


图 4-7 （a）（b）分别为四个系统的团簇数目

Figure 4-7 (a) (b) Number of clusters in each of the four systems

上述研究表明，在加入油溶性降黏剂 VR1 后，稠油体系的内部结构发生了一些变化。在加入降黏剂后的 A-VR1 体系中，降黏剂与沥青质 A 形成氢键，并对沥青质 A 纳米聚集体形成包覆，导致沥青质 A 的溶剂可及表面积减少较多，但沥青质 A 的团簇数量没有发生明显变化。在系统 B 中，沥青质 B 之间分布较为松散，且存在有较多氢键，形成了空间网络结构。在添加了降黏剂后的系统 B-VR1 中，降黏剂与沥青质 B 之间形成了较多的氢键，较为均匀地吸附在沥青质 B 的空间网络中的，导致沥青质 B 之间的氢键数减少，沥青质 B 的团簇数量增加。使得沥青质 B 的网络结构更加松散，破坏了原有的沥青质空间网络结构。同时，在这两种体系中，部分降黏剂没有吸附在沥青质上，而是与其它三种成份（胶质、芳香烃和饱和烃）发生了相互作用。此外，在这两

种体系中，降黏剂的加入会导致沥青质面面堆积增加。

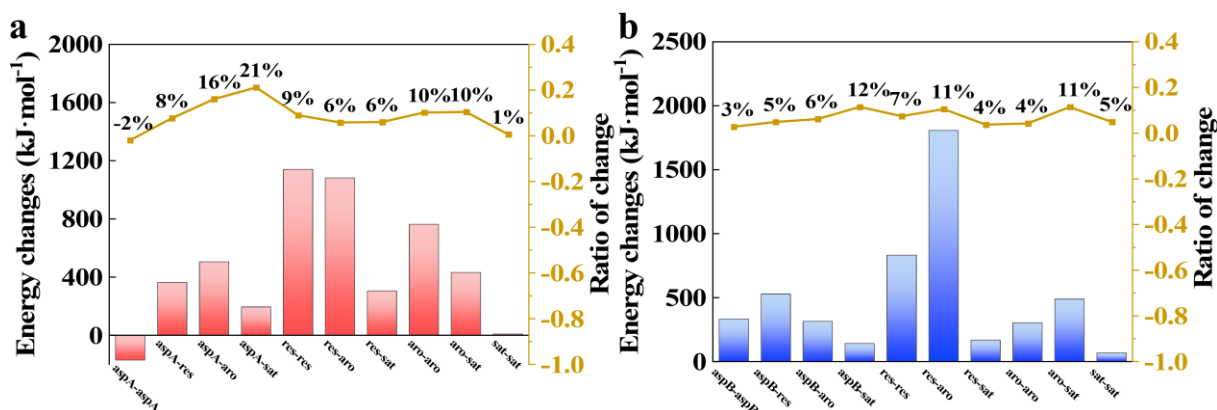


图 4-8 (a) 油溶性降黏剂 VR1 加入后系统 A、系统 A-VR1 的相互作用能变化 (b) 油溶性降黏剂 VR1 加入后系统 B、系统 B-VR1 的相互作用能变化

Figure 4-8 (a) Changes in interaction energy of system A, system A-VR1 after the addition of oil-soluble viscosity reducer VR1 (b) Changes in interaction energy of system B, system B-VR1 after the addition of oil-soluble viscosity reducer VR1

4.2.2 加入降黏剂后组分间相互作用能变化

本章分析了两个体系的相互作用能，以研究添加油溶性降黏剂前后的能量变化。用添加降黏剂后的组分间相互作用能减去添加降黏剂前的组分间相互作用能，得出相互作用能的变化差值和变化百分比。从图 4-8 中可以看出，所有成份的相互作用能变化均为正值（除沥青质-沥青质组的相互作用能），表明添加降黏剂 VR1 后使得各个组分间相互作用能有所降低。值得注意的是，由于系统 A-VR1 和系统 B-VR1 都表现出沥青质之间的面面堆积增加，导致了沥青质组分间相互作用能升高（因为沥青质 A 之间的相互作用能为负，而沥青质 B 之间的相互作用能为正）。如图 4-8 (a)，在系统 A 中，沥青质与其它三种组分（胶质、芳香烃和饱和烃）之间的相互作用能分别降低了 8%、16% 和 21%。这是由于降黏剂对沥青质纳米聚集体形成了包覆，对 SARA 网络中的沥青质纳米聚集体产生了屏蔽作用，使得沥青质和其它三组分间相互作用能发生了降低。如图 4-8 (b)，在 B-VR1 系统中，沥青质 B 与胶质、芳香烃和饱和烃的相互作用能分别降低了 5%、6% 和 12%，相较于系统 A 下降较少。这是由于降黏剂 VR1 以氢键的形式均匀地吸附在沥青质 B 的空间网络中，未与沥青质 B 吸附的 VR1 分布于胶质、芳香烃和饱和烃中之间，对沥青质 B 的包覆作用较弱。但是这些发生吸附和未发生吸附的油溶性降黏剂中含有 18 个碳原子的尾链可以充分嵌入胶质、芳香烃和饱和烃中，从而使得它们之间的相互作用能有了较大下降，如图 4-8 (b) 所示。

添加油溶性降黏剂降低了稠油各组分之间的相互作用能（沥青质-沥青质除外）。在 A-VR1 体系中，由于降黏剂对沥青质 A 纳米团聚体具有较强的包覆和屏蔽作用，因此它能较大程度地降低沥青质与其它三种组分（胶质、芳香烃和饱和烃）之间的相互作用能。在 B-VR1 体系中，由于降黏剂的分布更均匀，对沥青质的屏蔽作用较弱，降低沥青质与其它三种组分（胶质、芳香烃和饱和烃）之间的相互作用能较少。但是油溶性降黏剂均匀的吸附在沥青质 B 网络结构中，其与未吸附在沥青质 B 上的降黏剂一起，使得胶质、芳香烃和饱和烃之间的相互作用能有了较大下降。

4.2.3 量子化学分析

静电位图（ESP）是描述非共价相互作用的一种重要方法，其公式如下(4-3)：

$$V_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = V_{\text{nu}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ele}}(\mathbf{r}) = \sum \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4-3)$$

$\mathbf{r}$ 处的 ESP 为原子核 $V_{\text{nu}}(\mathbf{r})$ 和核外电子 $V_{\text{ele}}(\mathbf{r})$ 产生的 ESP 之和。 $V_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ 是静电势， Z_A 是 A 原子核的电荷， $\mathbf{R}_A$ 是 A 原子核的位置， $\rho(\mathbf{r})$ 是位置 $\mathbf{r}$ 处的电子密度。

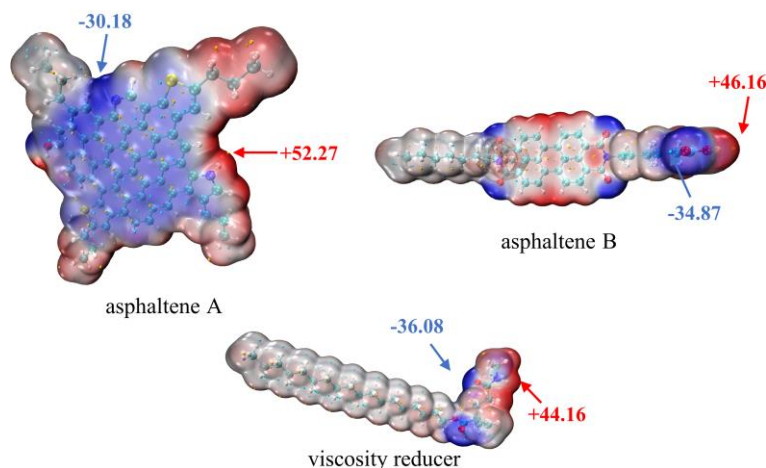


图 4-9 沥青质 A、沥青质 B 和油溶性降黏剂 VR1 的分子 ESP 图谱

Figure 4-9 Molecular ESP maps of asphaltene A, asphaltene B and oil-soluble viscosity reducer VR1

如图 4-9 所示，计算了沥青质 A、沥青质 B 和降黏剂 VR1 的 ESP（红色箭头为最大值处、蓝色箭头为最小值处）。通过将分子的 ESP 映射到不同颜色的分子表面，可以对分子表面进行定量和定性分析。蓝色代表 ESP 为负值，该区域电子密度较高。相反，红色代表 ESP 为正值，该区域电子密度较低。由于沥青质含有 N、S、O 等极性杂原子，相较于其它组分更易发生电子富集。沥青质 A 的 ESP 最大值（52.27 kcal/mol）出现在氨基上的氢原子附近，最小值（-30.18 kcal/mol）出现在另一个氮原子附近。除此之外，

沥青质 A 还有一些极小值和极大值点，例如羟基上的氢和氧附近。沥青质 B 的 ESP 最大值 (46.16 kcal/mol) 出现在羟基的氢原子附近，最小值 (-34.87 kcal/mol) 出现在侧链上羰基的氧附近。沥青质 B 芳香环上含有四个羰基氧，他们也是富电子基团。因此，通过使用 ESP，可以知道分子的哪个部分可以被亲电或亲核攻击。油溶性降黏剂 ESP 最大值 (+44.16 kcal/mol) 出现在与 N 原子相连的氢附近，最小值 (-36.08 kcal/mol) 出现在与羰基的氧附近。降黏剂 ESP 的最大值和最小值都出现极性基团上。然而，含有 18 个碳原子的降黏剂碳链基团的 ESP 较小，说明其电子密度较低，这种较低电子密度表明与其它成份相互作用的倾向性较低。因此，降黏剂的极性基团作为一个富电子基团，较为容易与沥青质极性杂原子发生吸附。降黏剂尾链的电子密度较低，与其它成份的相互作用较少。

本章还对沥青质和降黏剂 VR1 进行了弱相互作用 (NCI) 分析，分析方法以及相关参数设定和第 3 章中所用方法相同。在 NCI 分析中，函数 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 用来描述弱相互作用的类型、位置和强度，其中 ρ 指的是电子密度的临界点。根据 AIM (分子中的原子理论) 理论，键临界处的 $\text{sign}(\lambda_2)$ 值为 -1，图 4-10 (e) 中蓝色区域表示强吸引效应，常见形式为氢键。芳香环的 $\text{sign}(\lambda_2)$ 为 +1，在图 4-10 (e) 对应红色区域表示芳香环的空间位阻作用。除两部分区域外，绿色区域表示范德华效应，其中 ρ 很小，且 $\text{sign}(\lambda_2)$ 的值是波动的。因此，在图 4-10 (b) (d) 中，该区域沿 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的 x 轴大致可以分为三部分，分别代表不同类型的弱相互作用。如图 4-10 (b) (d) 所示， $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 值 -0.01 附近峰为范德华效应导致，0.01 和 0.02 处峰为空间位阻效应导致。如图 4-10 (b)，-0.04 ~ -0.05 蓝色区域峰表示强烈吸引效应，结合 RDG 等值面判断为降黏剂 VR1 和沥青质 A 的分子之间氢键，供体氧原子和受体氧原子距离为 2.61 Å。图 4-10 (d)，-0.02 附近蓝色区域峰表示强烈吸引效应，结合 RDG 等值面判断为降黏剂 VR1 和沥青质 B 的分子间氢键，供体氧原子和受体氧原子距离为 2.79 Å。在图 4-10 (a) (c) 中还可以看出，与沥青质杂原子发生吸附的均为降黏剂的极性基团。

结合 ESP 和 NCI 的分析结果，可以得出结论：在系统 A-VR1 和系统 B-VR1 中，降黏剂的极性基团通过氢键吸附在沥青质的杂原子上。降黏剂的碳链基团的长碳链电子密度较低，与其它成份的相互作用较弱。在系统 A-VR1 中，降黏剂包覆在沥青质 A 纳米聚集体周围时，碳链基团会对沥青质 A 纳米聚集体形成屏蔽。在系统 B-VR1 中，

降黏剂碳链基团会嵌入胶质、芳香烃和饱和烃之间，降低他们的相互作用。

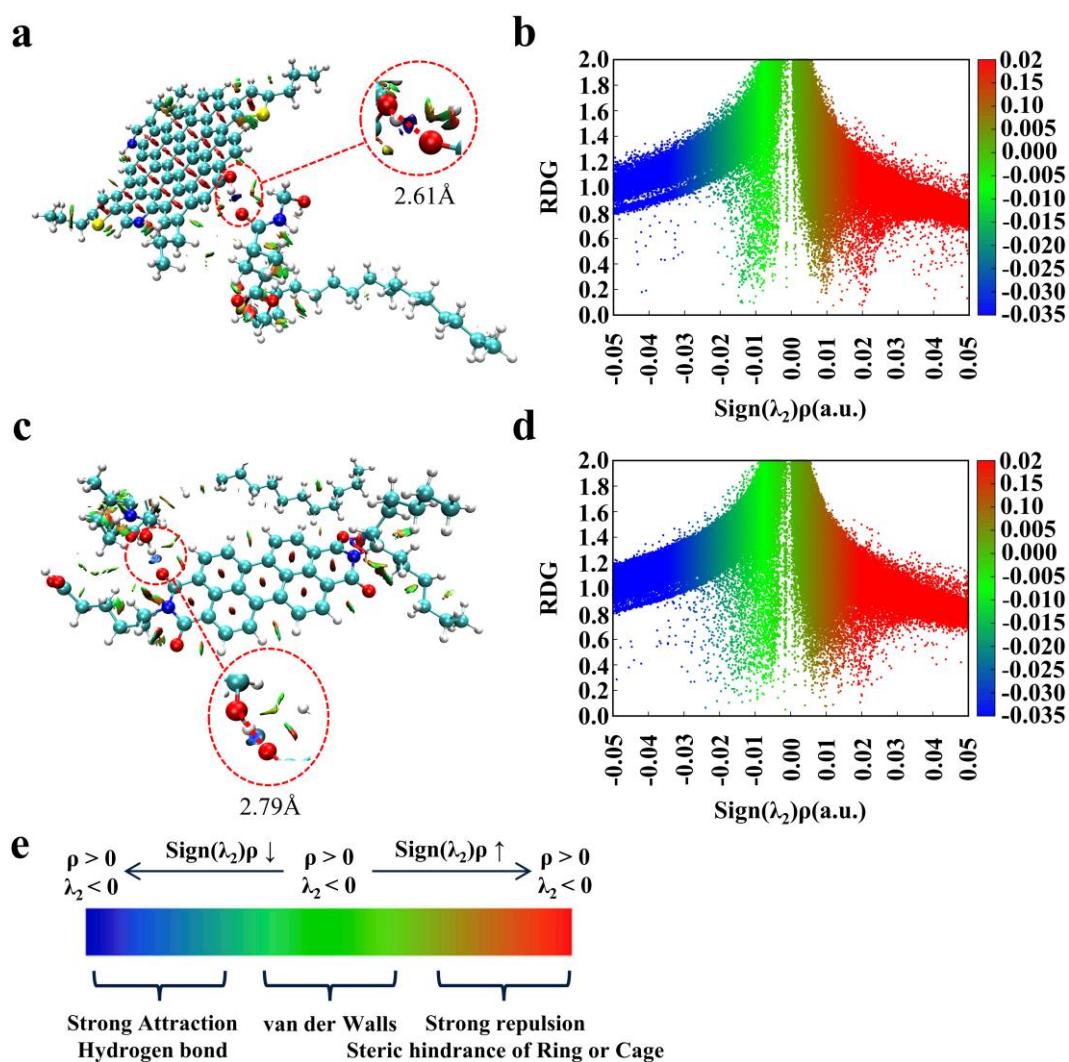


图 4-10 (a) (b) 分别为描绘系统 A-VR1 的 NCI 相互作用的 RDG 等值面和散点图 (c) (d) 分别为描绘系统 A-VR1 的 NCI 相互作用的 RDG 等值面和散点图 (e) 弱相互作用的色条

Figure 4-10 (a) (b) RDG isosurfaces and scatterplots depicting the NCI interactions of system A-VR1, respectively (c) (d) RDG isosurfaces and scatterplots depicting the NCI interactions of system A-VR1, respectively (e) Colour bars of weak interactions

4.3 本章小结

本章通过分子动力学模拟研究了油溶性降黏剂加入不同沥青质稠油后结构和能量的变化，并且通过量子力学模拟进一步研究了油溶性降黏剂的作用机制。

沥青质 A 分子通过面面堆积形式紧密聚集。沥青质 B 分子通过氢键相互结合，形成松散的空间网络结构。将降黏剂加入系统 A 和系统 B 两种不同稠油系统，揭示了油溶性降黏剂“包覆降黏”和“分散降黏”两种改变稠油流变特性的机制。

图 4-11 为两种降黏机制示意图，在系统 A 中，沥青质 A 通过面堆积形成了较大的纳米聚集体。在添加降黏剂后的系统 A-VR1 中，降黏剂极性基团通过氢键吸附在沥青质上，对纳米聚集体形成包覆，降低了沥青质与其它成份（胶质、芳香烃和饱和烃）之间的相互作用能，对沥青质纳米聚集性在稠油系统中形成了屏蔽效应，从而达到降低黏度和增加系统流动性的效果，称之为“包覆降黏”。在系统 B 中，沥青质 B 分子通过氢键彼此连接，形成较为松散的空间网络结构。在添加降黏剂后的系统 B-VR1 中，降黏剂通过极性基团以氢键的形式较为均匀的吸附在沥青质空间网络结构中。降黏剂的吸附使得沥青质 B 之间团簇数目增多，氢键数目减少，沥青质之间更为分散，破坏了原有的沥青质网络结构。同时降黏剂碳链基团嵌入到胶质、芳香烃和饱和烃组分的内部，降低了它们之间的相互作用，从而达到降低黏度和提高系统流动性的目的，称之为“分散降黏”。降黏机制“包覆降黏”适用于沥青质形成了尺寸较大的纳米聚集体的稠油中。“分散降黏”适用于沥青质通过氢键形成了空间网络结构的稠油中。

油溶性降黏剂的降黏机理和降黏效果与稠油体系中沥青质的结构密切相关，且其极性基团和碳链基团在降低稠油黏度方面分别具有不同的作用。本研究有助于进一步明确油溶性降黏剂的降黏机理，为油溶性降黏剂的开发和使用提供理论支持。

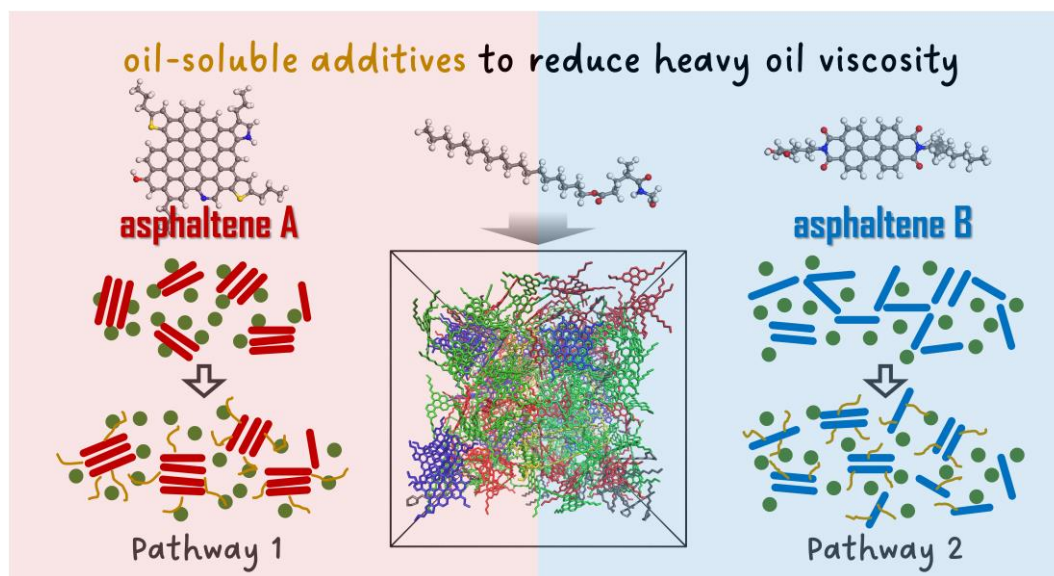


图 4-11 两种降黏机制示意图

Figure 4-11 Schematic diagram of the two viscosity-reducing mechanisms

第 5 章 油溶性降黏剂功能基团对稠油降黏的影响

在上一章中，将油溶性降黏剂 N-羟甲基丙烯酰胺-丙烯酸十八酯加入到含有不同沥青质的稠油系统中，研究了油溶性降黏剂对不同沥青质稠油的降黏机理，提出了“包覆降黏”和“分散降黏”两种降黏机理。本章将探究不同的极性基团和碳链基团对稠油降黏的影响，为油溶性降黏剂的应用和设计提供相关思路。采用控制变量的方法，探究了：①降黏剂的碳链基团相同，不同极性基团的降黏剂的降黏效果和降黏机制。②降黏剂的极性基团相同时，碳链基团的碳链长度对于降黏剂降黏效果的影响。

5.1 不同极性基团对稠油降黏的影响

5.1.1 模型构建

本章讨论了不同极性基团对油溶性降黏剂降黏的影响，油溶性降黏剂选用马来酸酐-丙烯酸十八酯（如图 5-1），参考于天津大学夏淑倩教授等人^[61]的工作，命名为 VR2。加入 VR2 的系统所用稠油四组份种类和分子数目与系统 A-VR1 均保持一致，VR2 添加数量为 32（7 wt.%），命名为系统 A-VR2。使用 Packmol 将所有分子随机放入 $8 \times 8 \times 8$ nm 立方盒子，所有模拟参数和设置均与第 3 章保持一致。

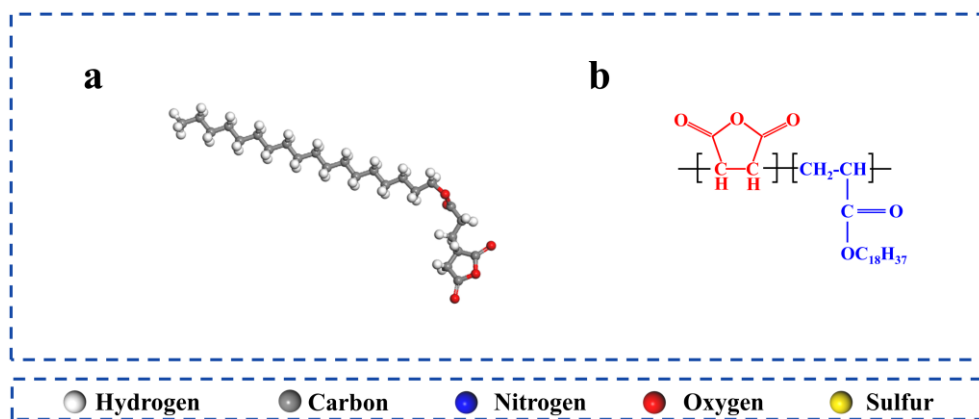


图 5-1 （a）油溶性降黏剂 VR2 的分子模型（b）油溶性降黏剂 VR2 的结构式，红色部分为极性基团，蓝色部分为碳链基团

Figure 5-1 (a) Molecular model of the oil-soluble viscosity reducer VR2 (b) Structural formula of the oil-soluble viscosity reducer VR2, with polar groups in red and tail-chain groups in blue

5.1.2 结果与讨论

经过模拟退火和 MD 模拟过程，稠油系统达到平衡状态。本章对添加降黏剂 VR2 的系统 A-VR2 与添加降黏剂 VR1 的系统 A-VR1 的稠油结构进行了对比研究，并计算

了油溶性降黏剂和沥青质的径向分布函数，如图 5-2 所示。

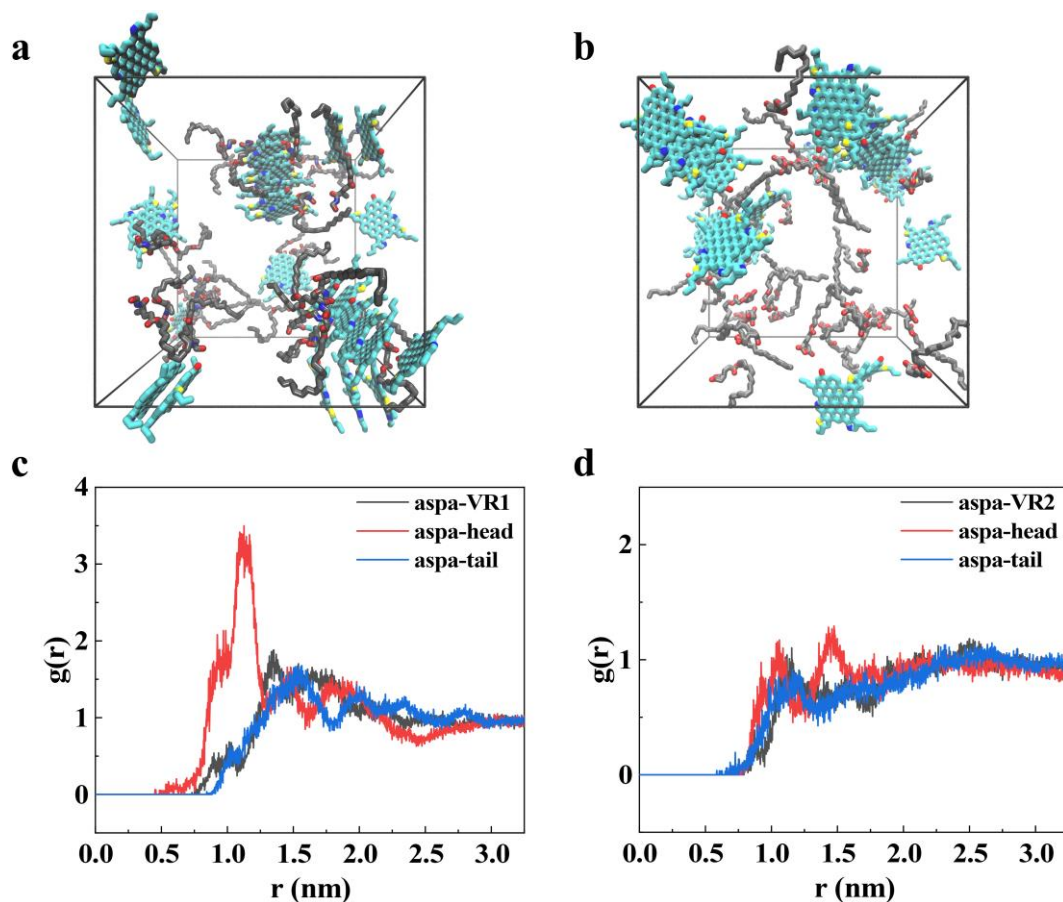


图 5-2 (a) (b) 分别为系统 A-VR1、系统 A-VR2 中沥青质和降黏剂的平衡构象图 (c) (d) 分别为系统 A-VR1、系统 A-VR2 中沥青质和降黏剂的径向分布函数

Figure 5-2 (a) (b) Equilibrium conformational maps of asphaltene and viscosity reducer in system A-VR1, system A-VR2, respectively (c) (d) Radial distribution functions of asphaltene and viscosity reducer in system A-VR1, system A-VR2, respectively

如图 5-2 (c) (d) 所示，在系统 A-VR2 中，沥青质 A-降黏剂 VR2 和沥青质 A-极性基团 (head) 的径向分布函数的峰相较于系统 A-VR1 均较低，说明降黏剂 VR2 在沥青质周围并无致密分布。如图 5-2 (a) (b) 所示，通过与系统 A-VR1 中降黏剂 VR1 在沥青质周围的分布情况对比可知，在系统 A-VR2 中，降黏剂 VR2 在沥青质周围分布较少，较多的分布于除沥青质之外的其它三组分之间（胶质、芳香烃、饱和烃）。

剪切黏度计算方法仍采用第 2 章中的方法。如图 5-3 (a) 所示，与系统 A 相比，加入降黏剂 VR1 和 VR2 后的系统黏度均出现了一定程度的下降，但加入降黏剂 VR2 后的黏度下降更多。本章还计算了系统的扩散系数，由于不可能计算无限时间，因此选择 MSD-t 曲线中 (7.5~12.5 ns) 的直线区域^[102]，线性拟合得到曲线斜率并由公式 (4-

2) 得到了各个系统的扩散系数 D 。由图 5-3 (b) 可知, 各个系统的扩散系数和黏度数值趋势相吻合, 相较于系统 A, 加入降黏剂 VR1 和 VR2 的系统扩散系数 D 均有所增大, 系统扩散性和流动性有所增加。但是相较于加入 VR1, 加入降黏剂 VR2 后的扩散系数 D 更大。

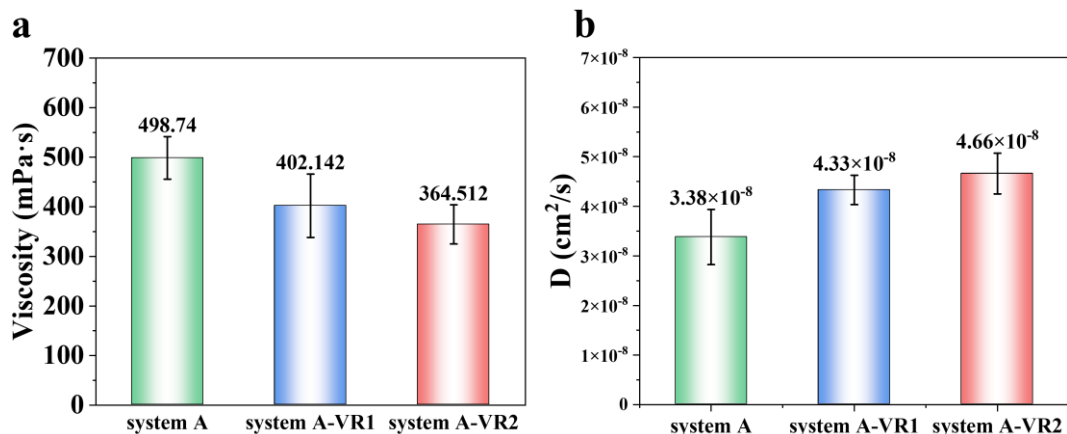


图 5-3 (a) 系统 A、系统 A-VR1、系统 A-VR2 的黏度 (b) 系统 A、系统 A-VR1、系统 A-VR2 的扩散系数

Figure 5-3 (a) Viscosity of system A, system A-VR1, system A-VR2 (b) Diffusion coefficients of system A, system A-VR1, system A-VR2

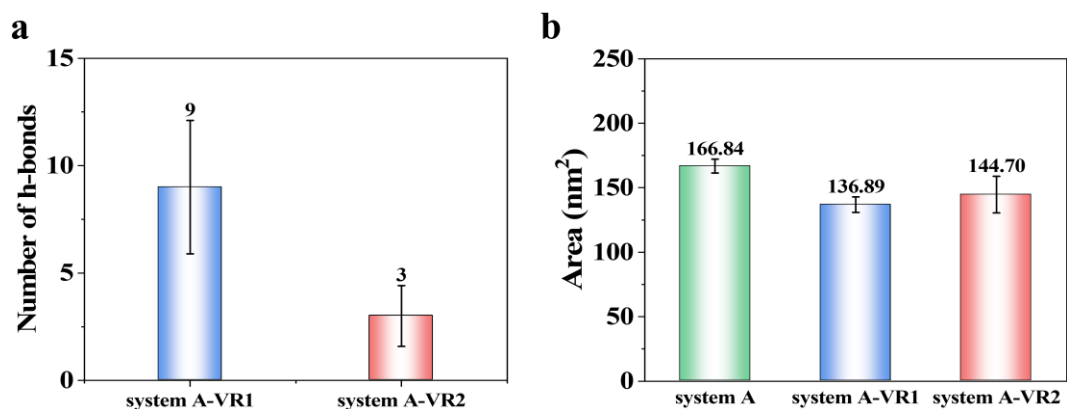


图 5-4 (a) 两系统中沥青质和降黏剂形成氢键的数目 (b) 各个系统中沥青质的暴露面积
Figure 5-4 (a) Number of hydrogen bonds formed between asphaltene and viscosity reducer in the two systems (b) Exposed area of asphaltene in each system

如图 5-4 所示, 在系统 A-VR1 中, 油溶性降黏剂 VR1 与沥青质 A 形成的氢键较多。降黏剂通过这些氢键吸附在沥青质 A 纳米聚集体上, 从而对其形成了包覆, 在沥青质 A 周围分布较为密集。在系统 A-VR2 中, 降黏剂 VR2 和沥青质 A 形成氢键较少, 在其周围分布较少。沥青质的暴露面积计算方法同前几章保持一致, 加入降黏剂后, 沥青质 A 的暴露面积均出现了不同程度的降低。在系统 A-VR1 中, 由于降黏剂 VR1 在沥青

质周围分布更多且更密集，对沥青质 A 纳米聚集体形成了包覆，使得其暴露面积下降较多。在系统 A-VR2 中，降黏剂 VR2 在沥青质周围分布较少，使得其暴露面积下降较少。

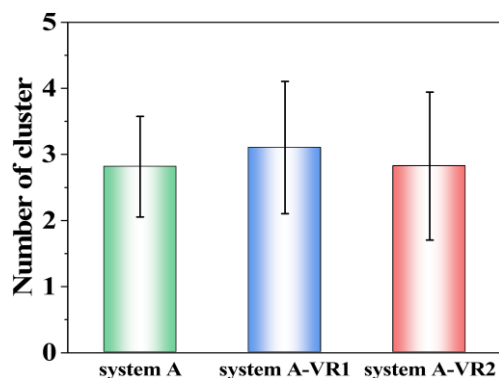


图 5-5 各个系统中沥青质的团簇数目

Figure 5-5 Number of asphaltene clusters in each system

除此之外，本章还统计了加入降黏剂前后各个系统中沥青质的团簇数目。如图 5-5 所示，发现油溶性降黏剂的加入并未使得系统 A-VR1 和系统 A-VR2 的团簇数目发生明显变化。

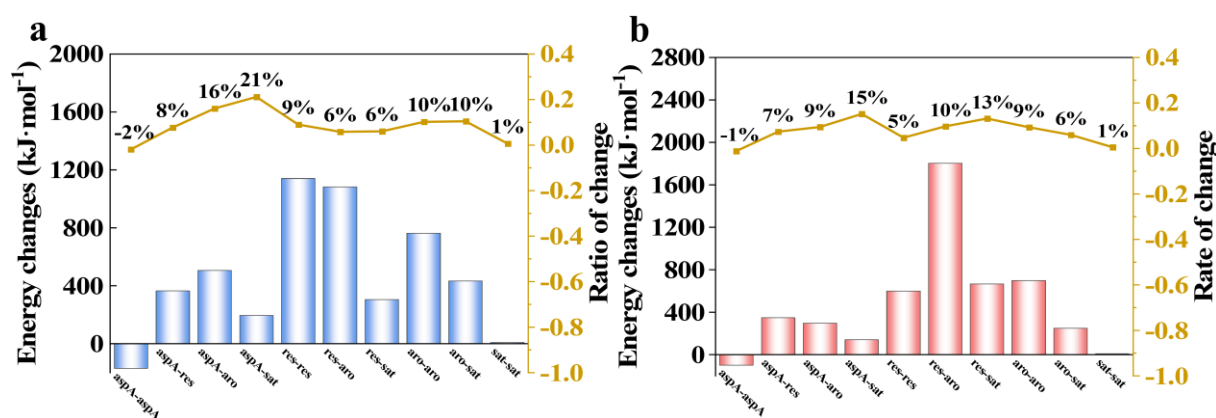


图 5-6 (a) 降黏剂 VR1 加入后系统各个组分间相互作用能的变化 (b) 降黏剂 VR2 加入后系统各个组分间相互作用能的变化

Figure 5-6 (a) Changes in the interaction energy between components after the addition of viscosity reducer VR1 (b) Changes in the interaction energy between components after the addition of viscosity reducer VR2

图 5-6 为降黏剂加入前后系统各组分间的相互作用能变化和变化率。相互作用能变化为系统加入降黏剂后的相互作用能减去系统加入降黏剂前的相互作用能。如图 5-6 (a) (b) 所示，加入降黏剂后，大多数组分间相互作用能均有所降低。沥青质之间的相互作用能变化不大，对黏度影响不大。在加入降黏剂 VR1 的系统中，沥青质和其它

三组分（胶质、芳香烃、饱和烃）间的相互作用能下降百分比相较于系统 A-VR2 较大，分别为 8%、16%、21%。这是由于降黏剂 VR1 通过氢键与沥青质发生吸附，降黏剂在沥青质周围分布较为密集，对稠油胶体网络中的沥青质纳米聚集体起到了屏蔽作用。这种屏蔽效应导致沥青质与其它三组分（胶质、芳香烃、饱和烃）相互作用能下降较多，起到了降黏作用。在加入降黏剂 VR2 的系统中，由于降黏剂在胶质、芳香烃、饱和烃中分布较多，在沥青质周围分布较少，导致系统 A-VR2 中胶质、芳香烃、饱和烃之间的相互作用能相较于系统 A-VR1 下降更多，起到了降黏效果。由此可见，不同的极性基团决定着降黏剂的主要作用组分。

5.2 碳链基团长度对稠油降黏的影响

5.2.1 模型构建

本节研究内容为降黏剂的极性基团相同时，碳链基团的碳链长度对于降黏效果的影响。将油溶性降黏剂 VR1 中含有十八个碳的尾链改变为十二和二十四，分别对应命名为 VR1-12 和 VR1-24，如图 5-7 所示。加入降黏剂 VR1-12 和 VR1-24 的稠油系统分别命名为系统 A-VR1-12 和系统 A-VR1-24，探究油溶性降黏剂尾链增长和缩短的情况下对稠油降黏效果的影响。

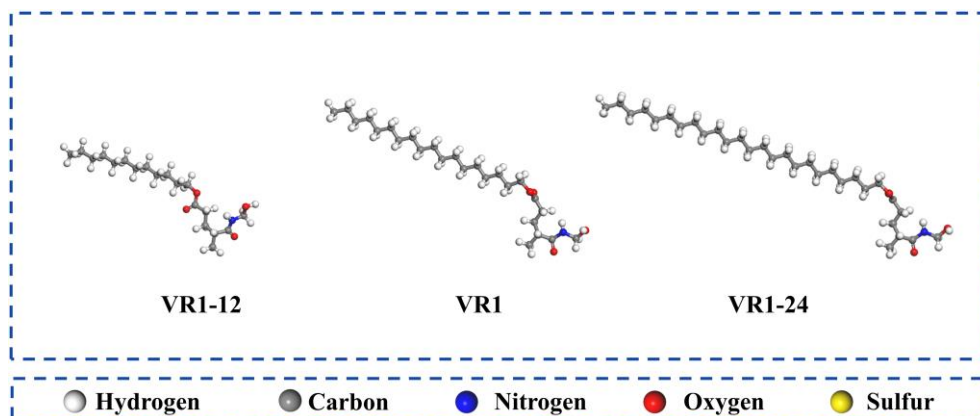


图 5-7 VR1-12、VR1-24 为 VR1 的碳链改变为十二、二十四的分子模型

Figure 5-7 VR1-12 and VR1-24 are molecular models for the change of the long carbon tail chain of VR1 to twelve and twenty-four

5.2.2 结果与讨论

系统 A-VR1-12 和系统 A-VR1-24 中添加降黏剂分子的数量为 32，稠油四组份分子类型和数量均与系统 A 保持一致。在模拟之前，所有分子都在 B3LYP/6-311G** 水平上

进行了 Gaussian 09 构象优化, 原子电荷通过 Multiwfn 3.7^[87]使用约束静电位(RESP) 拟合方法获得原子电荷。稠油模型使用 Packmol 将所有分子随机放入 $8 \times 8 \times 8$ nm 立方盒子, 所有模拟参数和设置均与第 3 章保持一致。

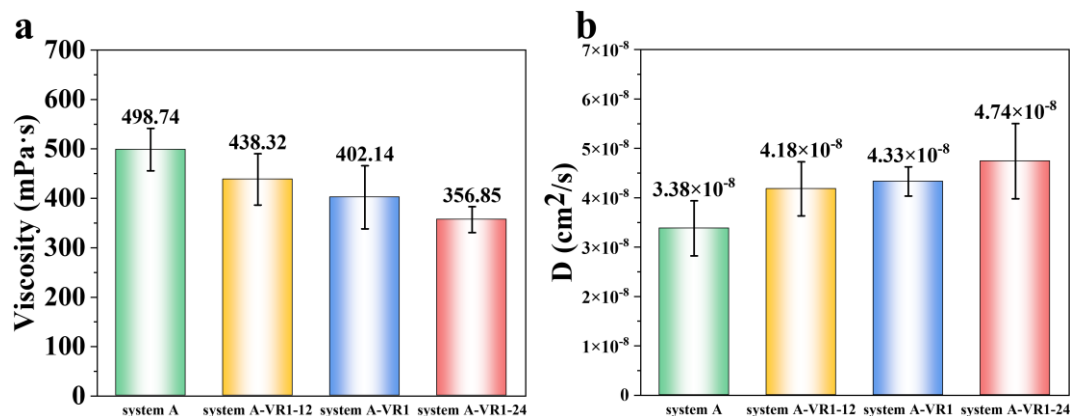


图 5-8 (a) 各个系统的剪切黏度 (b) 各个系统的扩散系数

Figure 5-8 (a) Shear viscosity of each system (b) Diffusion coefficient of each system

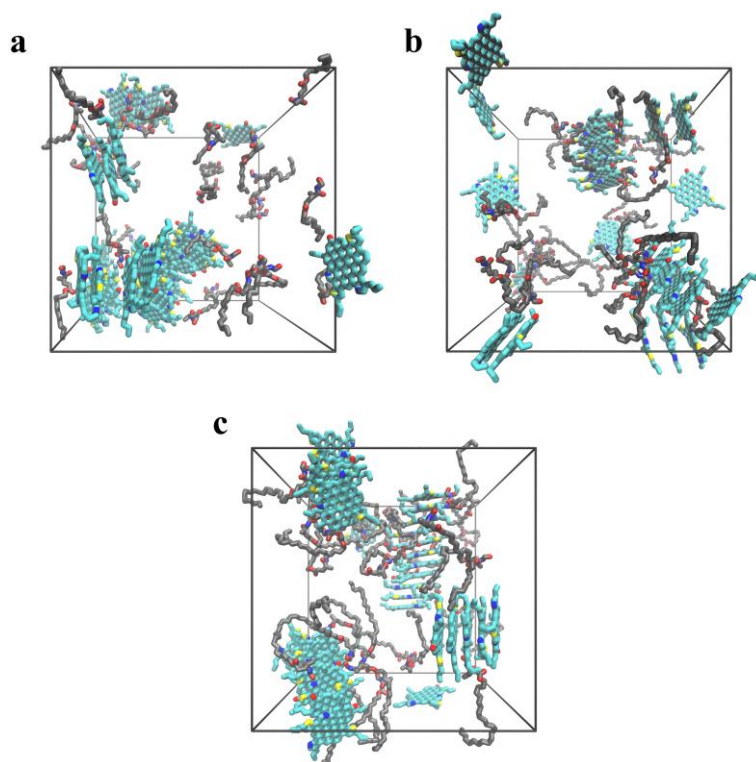


图 5-9 (a) (b) (c) 分别为系统 A-VR1-12、系统 A-VR1、系统 A-VR1-24 中沥青质和降黏剂的平衡构象图

Figure 5-9 (a) (b) (c) Equilibrium conformations of asphaltenes and viscosity reducers in system A-VR1-12, system A-VR1, and system A-VR1-24, respectively

如图 5-8 所示, 为了探究降黏剂的加入对系统黏度和系统流动性的影响, 本章计算

了系统的剪切黏度和扩散系数，计算方法仍与前几章保持一致。加入降黏剂后，系统黏度均出现了一定程度的下降，且加入的降黏剂碳链基团的碳链长度越长，系统黏度的下降程度越大。扩散系数的变化趋势与剪切黏度数值变化趋势相一致，加入的降黏剂碳链基团的碳链长度越长，扩散系数越大，系统流动性越强。

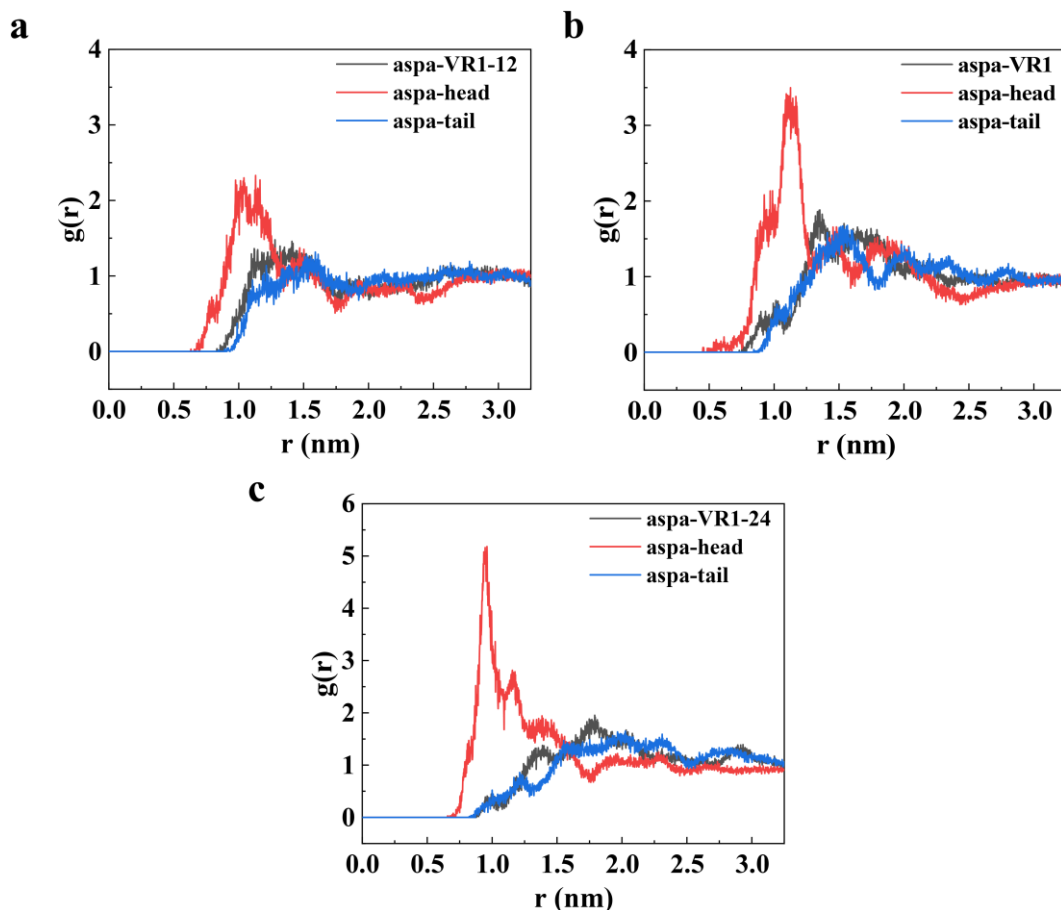


图 5-10 (a) (b) (c) 分别为系统 A-VR1-12、系统 A-VR1、系统 A-VR1-24 中沥青质和降黏剂的径向分布函数

Figure 5-10 (a) (b) (a) (b) (c) Radial distribution functions of asphaltenes and viscosity reducers in system A-VR1-12, system A-VR1, and system A-VR1-24, respectively

如图 5-9 所示，系统 A-VR1-12 中降黏剂在沥青质周围分布较少，降黏剂在系统中分布较为分散。在系统 A-VR1 中，降黏剂在沥青质周围分布较为密集，对沥青质纳米聚集体形成了一定的包覆效果。而在系统 A-VR-24 中，降黏剂在沥青质周围分布更加密集，对沥青质纳米聚集体包覆性更强。本章计算了各个系统的径向分布函数，也展现出了相同的趋势，如图 5-10 所示。随着油溶性降黏剂碳链基团的碳链长度的增长，沥青质 A-油溶性降黏剂和沥青质 A-降黏剂极性基团的径向分布函数的峰也依次增高，这说明降黏剂在沥青质周围的分布也随之更加密集。

如图 5-11 所示, 分析计算了沥青质的团簇数目、沥青质和降黏剂形成的氢键数目以及沥青质的暴露面积, 用来探究降黏剂加入后稠油系统的结构变化。如图 5-11 (a) 所示, 加入油溶性降黏剂后, 各个系统中沥青质团簇数目变化不大。由图 5-11 (b) 可知, 加入降黏剂后, 降黏剂和沥青质形成的氢键数目随着降黏剂长碳尾链长度增加而增加, 符合之前对于图 5-9 和图 5-10 的描述, 对沥青质的包覆程度增加。沥青质的暴露面积计算方法和前面章节保持一致, 随着降黏剂长碳尾链的增长, 沥青质的暴露面积逐渐减小, 这也是由于降黏剂对沥青质的包覆程度增加, 如图 5-11 所示。

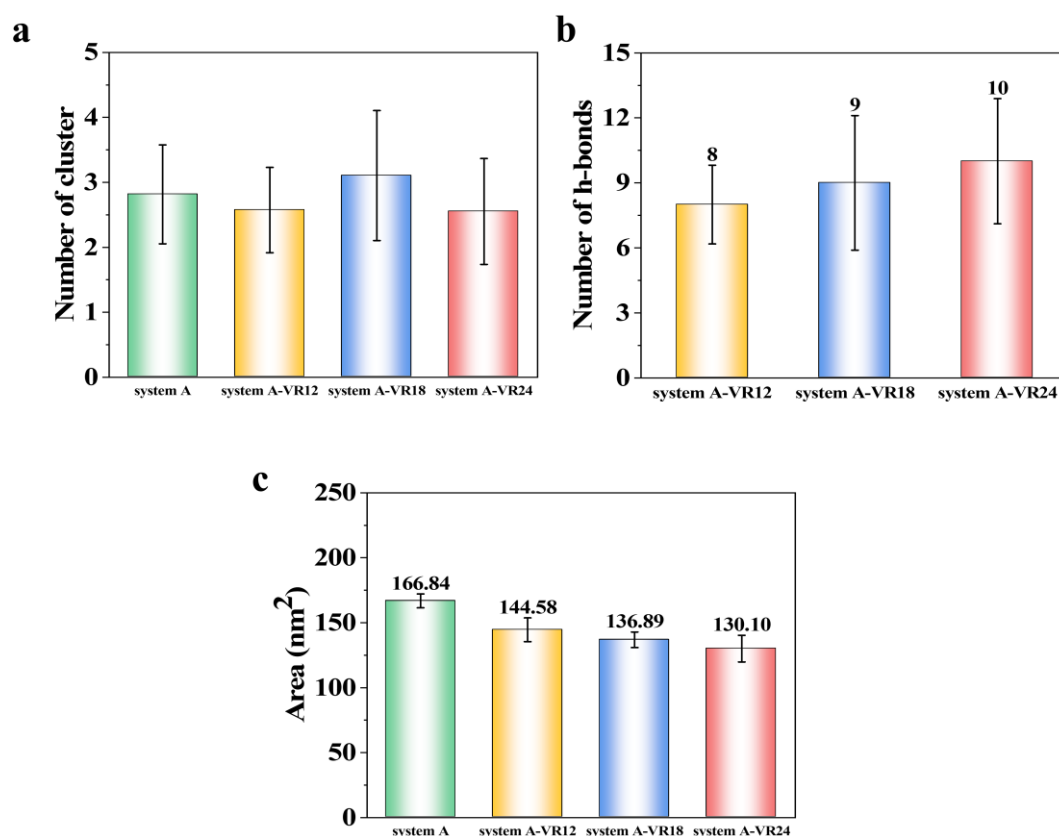


图 5-11 (a) 各个系统中沥青质的团簇数目 (b) 各个系统中沥青质和降黏剂形成的氢键数目 (c) 各个系统中沥青质的暴露面积

Figure 5-11 (a) Number of asphaltene clusters in each system (b) Number of hydrogen bonds formed between asphaltene and viscosity reducer in each system (c) Exposed area of asphaltene in each system

此外, 本章还计算了加入油溶性降黏剂后各个组分间相互作用能的变化, 如图 5-12 所示。加入降黏剂后, 随着油溶性降黏剂的碳链长度的增加, 油溶性降黏剂和沥青质之间的相互作用能随之增大。这是由于随着油溶性降黏剂的碳链长度的增加, 油溶性降黏剂在沥青质周围分布越密集、包覆程度越大导致的。如图 5-12 (b) (c) (d) 所示, 随着油溶性降黏剂的碳链长度的增加, 沥青质-胶质和沥青质-芳香烃组分之间的相

互作用能降低越多。这是由于随着碳链长度的增加，油溶性降黏剂对沥青质纳米聚集体包覆程度越高，从而降低沥青质-胶质和沥青质-芳香烃组相互作用能越多。但沥青质-芳香烃相互作用能并未呈现出这种趋势，但在数值上仍为降低趋势。除沥青质和其它三组分（胶质、芳香烃、饱和烃）的能量有所降低外，与胶质、芳香烃和饱和烃发生相互作用的降黏剂也降低了其组分间的相互作用能，起到了降黏作用。

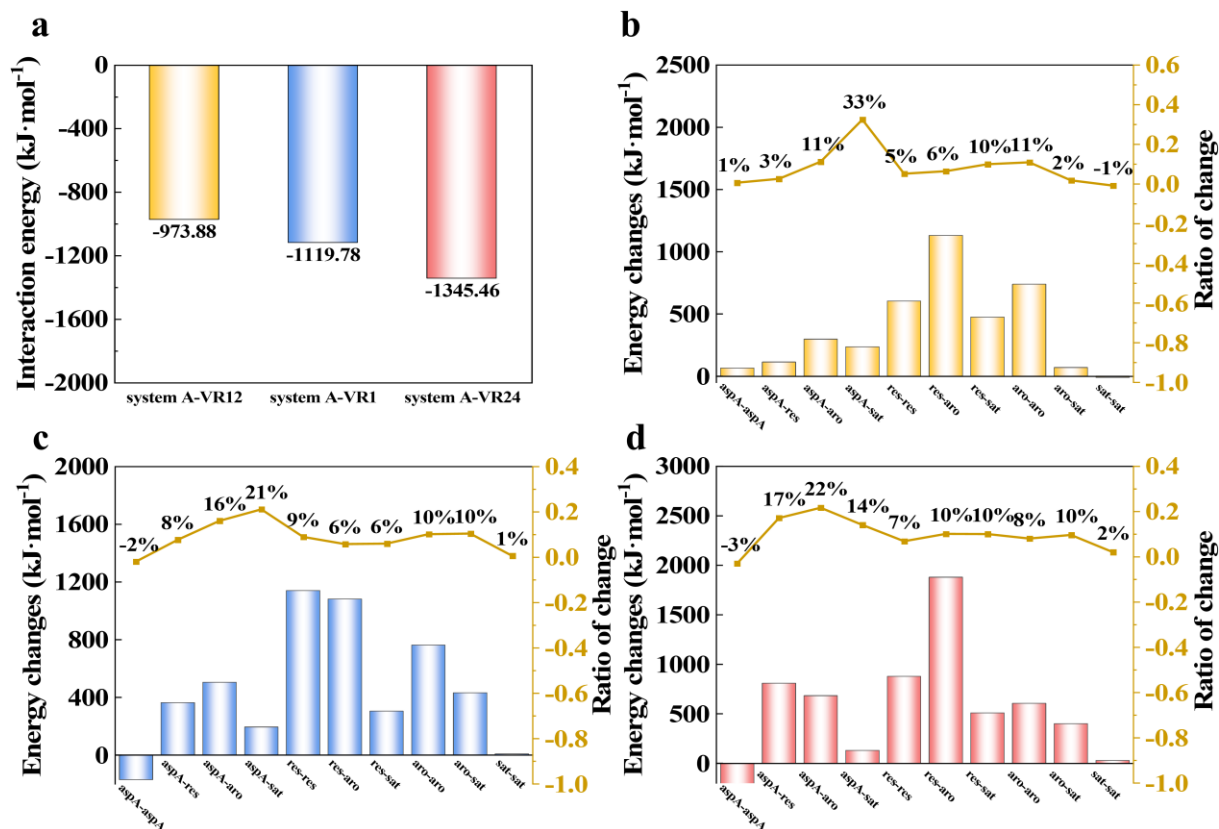


图 5-12 (a) 各个系统中降黏剂和沥青质的相互作用能 (b) (c) (d) 分别为系统 A-VR12、系统 A-VR1 和系统 A-VR24 加入降黏剂后各个组分间相互作用能的变化数值和变化率

Figure 5-12 (a) Interaction energy between viscosity reducer and asphaltene in each system (b) (c) (d) Numerical values and rates of change in the interaction energy between the components after the addition of viscosity reducer to system A-VR12, system A-VR1 and system A-VR24, respectively

5.3 本章小结

本章采用控制变量方法探究了油溶性降黏剂不同极性基团和尾链长度对于稠油降黏效果的影响，具体得到如下结论：

(1) 当降黏剂的极性基团为马来酸酐时（降黏剂 VR2），其与降黏剂 VR1 有着不同的主要作用组分和降黏机理。在系统 A-VR2 中，降黏剂在沥青质纳米聚集体周围分布较少，对其屏蔽作用较弱。降黏剂 VR2 大多分布于除沥青质之外的其它三组分（胶

质、芳香烃、饱和烃)之间,降低了胶质-芳香烃、胶质-饱和烃等组分间相互作用能较多,起到了降黏作用。

(2) 本章还探究了降黏剂尾链(碳链)长度对于稠油降黏效果的影响,对比了三种不同尾链的长度的降黏剂的降黏效果。随着降黏剂的尾链的增长,降黏剂和沥青质 A 纳米聚集体形成的氢键数目增多,沥青质 A 暴露面积随之减小,对沥青质 A 的包覆程度越大,从而降低沥青质-胶质和沥青质-芳香烃等组分间相互作用能越多,起到了更好的降黏效果。

不同的降黏剂极性基团的极性大小不同,对沥青质的附着和包覆程度不同,有着不同的主要作用组分。油溶性降黏剂和沥青质的相互作用程度和其尾链长度有关。降黏剂的碳尾链越长,与沥青质的吸附越强,对沥青质 A 的包覆程度越大,稠油黏度降低越多。

第 6 章 结论与展望

本论文采用分子动力学模拟和量子力学模拟相结合的方法，围绕沥青质的致黏和油溶性降黏剂的降黏机理展开了相关研究，主要结论如下：

(1) 论文第 1 章研究了沥青质的缔和性质和其对于黏度的贡献程度。沥青质的芳香核心的大小决定了沥青质的缔合程度，沥青质是稠油中重要的致黏成份。沥青质的芳香核心越大，其面面堆积形式越多，缔合程度则越高。芳香核心最大的沥青质 A 之间通过面面堆积形成了较大的纳米聚集体，导致沥青质的溶剂可及表面积最小，缔合最为紧密。在系统 B 中，芳香核心较小的沥青质 B 之间面面堆积较少，沥青质之间的缔合程度较低。但由于沥青质 B 含有较多的 N、O 等杂原子，分子间形成了较多氢键，其通过氢键相互连接形成了空间网络结构。沥青质 C 的芳香核心较小且所含杂原子较少，沥青质间并未形成氢键，其缔合程度最低。相同的是，与不含有沥青质的系统相比，含有沥青质的系统的黏度都有明显的提升，这表明沥青质是导致稠油高黏度的主要原因之一。

(2) 论文第 2 章将油溶性降黏剂添加到含有不同沥青质的稠油中，发现降黏剂在不同沥青质稠油中的降黏效果和机理是不同的。沥青质为稠油组分中重要的致黏成份，油溶性降黏剂的降黏机理和降黏效果与稠油体系中沥青质的分子结构密切相关。通过对加入油溶性降黏剂的稠油体系进行研究，提出了“包覆降黏”和“分散降黏”两种降黏机理：

在系统 A 中，沥青质 A 通过面面堆积形成了较大的纳米聚集体。在添加降黏剂的系统 A-VR1 中，降黏剂极性基团通过氢键吸附在沥青质上，从而对纳米聚集体形成包覆效果。这种“包覆”降低了沥青质与其它组分（胶质、芳香烃和饱和烃）之间的相互作用能，对沥青质纳米聚集体在稠油系统中形成了屏蔽，从而达到降低黏度和增加系统流动性的效果，称之为“包覆降黏”。在系统 B 中，沥青质 B 分子通过氢键彼此松散连接，形成空间网络结构。加入降黏剂 VR1 后，降黏剂通过极性基团以氢键的形式较为均匀的吸附在沥青质空间网络结构中。降黏剂的吸附使得沥青质 B 之间团簇数目增多，氢键数目减少，使得沥青质的聚集更为分散，破坏了原有的沥青质网络结构。同时，降黏剂中 18 个碳的碳链嵌入到胶质、芳香烃和饱和烃中，降低了这些组分间的相互作用，从而达到降低黏度和提高系统流动性的目的，称之为“分散降黏”。

(3) 本论文第 3 章选取了不同的极性基团和碳链基团的碳链长度, 讨论了油溶性降黏剂不同功能单体基团对于稠油降黏的影响。不同的降黏剂极性基团的极性大小不同, 有着不同的主要作用组分, VR1 作用于沥青质之间, VR2 作用于胶质、芳香烃和饱和烃之间。降黏剂尾链的长度会影响其对与沥青质的相互作用程度, 降黏剂的碳尾链越长, 对沥青质的包覆程度越大, 降黏效果越好。

综上所述, 本论文首先研究了不同沥青质的缔合状态和其对于黏度的贡献, 发现沥青质是稠油中重要的致黏成份。随后探究了沥青质对油溶性降黏剂降黏机理的影响, 模拟了油溶性降黏剂对于不同沥青质稠油的降黏过程, 提出了“包覆降黏”和“分散降黏”两种降黏机理。最后研究了油溶性降黏剂自身功能单体对稠油降黏的影响, 发现不同的极性基团有着不同的作用组分和降黏效果, 降黏剂的降黏效果也随着碳链基团的长度增加而增加。本论文明确了沥青质的致黏贡献, 探究了油溶性降黏剂的降黏机理, 为油溶性降黏剂的发展和应用提供了相关思路和理论支持。

此外, 文中涉及到以下几个方面问题还可以继续研究:

(1) 在本文的第 3 章中, 在沥青质组分质量分数相同的情况下, 系统 A 和系统 C 的黏度分别为 498.74 mPa·s 和 571.89 mPa·s, 我们猜测是因为沥青质 C 在系统中较为分散, 有着较大的暴露面积, 导致了与其它三组分间有着较大的摩擦效应而黏度较高。对于系统 A, 可以人为的降低沥青质 A 的缔合程度, 使其更为分散, 研究沥青质缔合程度和系统黏度的关系。从而验证在沥青质 A 缔合程度较低、较为分散的情况下, 系统黏度较高的情况是否存在。

(2) 本论文研究过程采用了较小的研究体系, 分析了稠油降黏过程中结构和能量的变化, 并对降黏机理进行了总结。接下来的相关研究中可以尝试更大尺度的模拟方法与分子模拟结合, 从多个尺度更加全面的对油溶性降黏剂降黏进行细致研究。

参考文献

- [1] Yang Y, Guo J, Cheng Z, et al. New composite viscosity reducer with both asphaltene dispersion and emulsifying capability for heavy and ultraheavy crude oils [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1159-1173.
- [2] Mullins O C, Sheu E Y, Hammami A, et al, 2007. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics* [M]. Berlin: Springer Science & Business Media.
- [3] Guo K, Li H, Yu Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review [J]. *Fuel*, 2016, 185: 886-902.
- [4] 辛国栋. 稠油纳米复合材料降粘剂的合成与研究 [D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [5] 袁美和. 纳米二氧化硅改性及其复合降黏剂的合成与性能评价 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [6] Ahoee M M, Fakhroueian Z, Sadeghi M T, et al. Impact of amine@ ZnO/CNT and fatty acid@ ZnO/CNT as hydrophilic functionalized nanocomposites on reduction of heavy oil viscosity [J]. *Journal of Petroleum Science Engineering*, 2019, 172: 199-208.
- [7] Huang S, Cao M, Cheng L. Experimental study on aquathermolysis of different viscosity heavy oil with superheated steam [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4850-4858.
- [8] Kapustin N O, Grushevenko D A. Global prospects of unconventional oil in the turbulent market: A long term outlook to 2040 [J]. *Oil Gas Science Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2018, 73: 67.
- [9] Khalil M, Lee R L, Liu N. Hematite nanoparticles in aquathermolysis: A desulfurization study of thiophene [J]. *Fuel*, 2015, 145: 214-220.
- [10] 童晓光, 张光亚, 王兆明, 等. 全球油气资源潜力与分布 [J]. *地学前缘*, 2014, 21(3): 1-9.
- [11] 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): 98-103.
- [12] 孙为民. 稠油管输技术综述 [J]. *油气田地面工程*, 2003, 22(5): 23-24.
- [13] 贾学军. 高粘度稠油开采方法的现状与研究进展 [J]. *高粘度稠油开采方法的现状与研究进展*, 2008, 30(2): 529-531.
- [14] 李若雪. 纳米二氧化硅复合材料的制备及其应用于高蜡稠油降凝降粘性能评价 [D].

- 济南: 山东大学, 2017.
- [15] Mao J, Liu J, Peng Y, et al. Quadripolymers as viscosity reducers for heavy oil [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 119-124.
- [16] Lv X, Fan W, Wang Q, et al. Synthesis, characterization, and mechanism of copolymer viscosity reducer for heavy oil [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4053-4061.
- [17] 徐家丽, 秦冰, 赵琳, 等. 稠油油溶性降黏剂及其降黏机理研究进展 [J]. *应用化工*, 2021, 50(06): 1627-1631+1641.
- [18] 皮之洋, 金蕾, 李得轩, 等. 稠油降粘开采技术及研究进展 [J]. *山东化工*, 2020, 49(8): 96-97.
- [19] 黄涛涛. 基于 N-芳基取代马来酰亚胺稠油降粘剂的合成及评价 [D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [20] 盖德成. 梳形聚合物对沥青质聚集行为和稠油高压流变性质的影响 [D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [21] 张明阳. 新型稠油油溶性降粘剂的合成与评价 [D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [22] Head I M, Jones D M, Larter S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil [J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 344-352.
- [23] Ali M A, Nofal W A. Application of high performance liquid chromatography for hydrocarbon group type analysis of crude oils [J]. *Fuel science technology international*, 1994, 12(1): 21-33.
- [24] Lundanes E, Greibrokk T. Separation of fuels, heavy fractions, and crude oils into compound classes: a review [J]. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1994, 17(4): 197-202.
- [25] Mansoori G A. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids [J]. *International Journal of Oil, Gas Coal Technology*, 2009, 2(2): 141-167.
- [26] Mendoza de la Cruz J L, Arguelles-Vivas F J, Matias-Perez V, et al. Asphaltene-induced precipitation and deposition during pressure depletion on a porous medium: an experimental investigation and modeling approach [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(11): 5611-5625.
- [27] Tavakkoli M, Grimes M R, Liu X, et al. Indirect method: a novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5):

2890-2900.

- [28] Alimohammadi S, Zendehboudi S, James L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips [J]. *Fuel*, 2019, 252: 753-791.
- [29] Forte E, Taylor S E. Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena [J]. *Advances in colloid interface science*, 2015, 217: 1-12.
- [30] Mullins O C, Sabbah H, Eyssautier J, et al. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 3986-4003.
- [31] Mullins O C. The asphaltenes [J]. *Annual review of analytical chemistry*, 2011, 4: 393-418.
- [32] Mullins O C. The modified Yen model [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2179-2207.
- [33] 李术元, 王剑秋, 钱家麟. 世界油砂资源的研究及开发利用 [J]. *中外能源*, 2011, 16(5): 10-23.
- [34] 李鹏飞. 油溶性降黏剂 EP/CA/STCL 的合成与降黏机理研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
- [35] 梁文杰, 2000. 重质油化学[M]. 东营: 石油大学出版社.
- [36] Yen T F. The colloidal aspect of a macrostructure of petroleum asphalt [J]. *Fuel science & technology international*, 1992, 10(4-6): 723-733.
- [37] Dickie J P, Yen T F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods [J]. *Analytical Chemistry*, 1967, 39(14): 1847-1852.
- [38] Guan D, Feng S, Zhang L Z, et al. Mesoscale Simulation for Heavy Petroleum System Using Structural Unit and Dissipative Particle Dynamics (SU-DPD) Frameworks [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 1049-1060.
- [39] Stair P. The concept of Lewis acids and bases applied to surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(15): 4044-4052.
- [40] Pan L, Feng G, Liu J, et al. Oil soluble polymers as a viscosity-reducing agent for super heavy oil [J]. *Petroleum Science Technology*, 2017, 35(8): 747-753.
- [41] 崔敏, 吴乐乐, 李传, 等. 稠油高黏因素的初步研究 [J]. *炼油技术与工程*, 2013, (6): 53-58.
- [42] Mattax C C, Kyte J. Imbibition oil recovery from fractured, water-drive reservoir [J]. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1962, 2(02): 177-184.

- [43] Jing J, Yin R, Yuan Y, et al. Determination of the transportation limits of heavy crude oil using three combined methods of heating, water blending, and dilution [J]. ACS omega, 2020, 5(17): 9870-9884.
- [44] 王宁. 稠油油溶性降黏剂的制备与性能评价 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [45] 高婷, 刘明. 稠油超稠油管道输送降粘方法研究现状 [J]. 辽宁化工, 2012, (7): 721-723.
- [46] 罗敬义. 辽河油田稠油集输工艺 [J]. 石油规划设计, 1992, 3(1): 48-51.
- [47] Chen X, Wang N, Xia S. Research progress and development trend of heavy oil emulsifying viscosity reducer: a review [J]. Petroleum Science Technology, 2021, 39(15-16): 550-563.
- [48] Zhao Y, Zhao D Y, Zhong R Q, et al. Research Status and Prospect of Heavy Oil Recovery Technology [J]. Key Engineering Materials, 2021, 888: 111-117.
- [49] 张现德. 碱性添加剂提高稠油注蒸汽采收率室内研究 [J]. 油田化学, 1992, (04): 363-365.
- [50] 陈秋芬, 王大喜, 刘然冰. 油溶性稠油降粘剂研究进展 [J]. 石油钻采工艺, 2004, 26(002): 45-49.
- [51] Mao J, Liu J, Peng Y, et al. Quadripolymers as viscosity reducers for heavy oil [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(1): 119-124.
- [52] 杨飞, 张晓平, 李传宪, 等. 含芳香基团的梳状聚合物型降凝剂与沥青质协同改善合成蜡油的流变性 [J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(12): 2606-2614.
- [53] 严六明, 朱素华, 2013. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 北京: 科学出版社.
- [54] Brooks B R, Brooks III C L, Mackerell Jr A D, et al. CHARMM: the biomolecular simulation program [J]. Journal of computational chemistry, 2009, 30(10): 1545-1614.
- [55] Sedghi M, Goual L, Welch W, et al. Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(18): 5765-5776.
- [56] Mikami Y, Liang Y, Matsuoka T, et al. Molecular Dynamics Simulations of Asphaltenes at the Oil–Water Interface: From Nanoaggregation to Thin-Film Formation [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(4): 1838-1845.
- [57] Javanbakht G, Sedghi M, Welch W R W, et al. Molecular Polydispersity Improves Prediction of Asphaltene Aggregation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 256: 382-

394.

- [58] Ahmadi M, Chen Z. Insight into the Interfacial Behavior of Surfactants and Asphaltenes: Molecular Dynamics Simulation Study [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13536-13551.
- [59] Song S H, Zhang H, Sun L X, et al. Molecular Dynamics Study on Aggregating Behavior of Asphaltene and Resin in Emulsified Heavy Oil Droplets with Sodium Dodecyl Sulfate [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(12): 12383-12393.
- [60] Sun X Y, Zeng H B, Tang T. Effect of non-ionic surfactants on the adsorption of polycyclic aromatic compounds at water/oil interface: A molecular simulation study [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 766-777.
- [61] Xu J P, Wang N, Xue S, et al. Insights into the mechanism during viscosity reduction process of heavy oil through molecule simulation [J]. *Fuel*, 2022, 310: 122270.
- [62] Zhang S Q, Li Q, Xie Q T, et al. Mechanism Analysis of Heavy Oil Viscosity Reduction by Ultrasound and Viscosity Reducers Based on Molecular Dynamics Simulation [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(41): 36137-36149.
- [63] Lima F C D A, Alvim R d S, Miranda C R. From Single Asphaltenes and Resins to Nanoaggregates: A Computational Study [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(11): 11743-11754.
- [64] Sjöblom J, Simon S, Xu Z. Model molecules mimicking asphaltenes [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 218: 1-16.
- [65] Zhu X, Wu G, Coulon F, et al. Correlating Asphaltene Dimerization with Its Molecular Structure by Potential of Mean Force Calculation and Data Mining [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(5): 5779-5788.
- [66] Dong Z, Liu Z, Wang P, et al. Nanostructure Characterization of Asphalt-Aggregate Interface Through Molecular Dynamics Simulation and Atomic Force Microscopy [J]. *Fuel*, 2017, 189: 155-163.
- [67] Headen T F, Boek E S, Jackson G, et al. Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1108-1125.
- [68] Santos Silva H, Alfarra A, Vallverdu G, et al. Impact of H-Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(11): 11153-11164.

- [69] Song X, Shi P, Zhao S, et al. Dissipative Particle Dynamics Study on the Aggregation Behavior of Asphaltenes under Shear Fields [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(33): 9077-9086.
- [70] Tirjoo A, Bayati B, Rezaei H, et al. Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation under different conditions [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 177: 392-402.
- [71] Jian C, Liu Q, Zeng H, et al. A Molecular Dynamics Study of the Effect of Asphaltenes on Toluene/Water Interfacial Tension: Surfactant or Solute? [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3225-3231.
- [72] Lan T, Zeng H, Tang T. Understanding Adsorption of Violanthrone-79 as a Model Asphaltene Compound on Quartz Surface Using Molecular Dynamics Simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(50): 28787-28796.
- [73] Song S, Zhang H, Sun L, et al. Molecular Dynamics Study on Aggregating Behavior of Asphaltene and Resin in Emulsified Heavy Oil Droplets with Sodium Dodecyl Sulfate [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(12): 12383-12393.
- [74] Henderson D, Jacobson S H, Johnson A W J H o m. The theory and practice of simulated annealing [J]. *Handbook of metaheuristics*, 2003, 57: 287-319.
- [75] Hess B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of chemical physics*, 2002, 116(1): 209-217.
- [76] Gao F, Xu Z, Liu G, et al. Molecular dynamics simulation: the behavior of asphaltene in crude oil and at the oil/water interface [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7368-7376.
- [77] Song S, Zhang H, Sun L, et al. Molecular dynamics study on aggregating behavior of asphaltene and resin in emulsified heavy oil droplets with sodium dodecyl sulfate [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(12): 12383-12393.
- [78] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. *Journal of computational chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [79] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers [J]. *SoftwareX*, 2015, 1: 19-25.

- [80] Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, et al. CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, 31(4): 671-690.
- [81] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [82] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method [J]. *The Journal of chemical physics*, 1995, 103(19): 8577-8593.
- [83] Hess B, Bekker H, Berendsen H J, et al. LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations [J]. *Journal of computational chemistry*, 1997, 18(12): 1463-1472.
- [84] Zhu B, Yang M, Yan Y, et al. Insights into the effect of water content on asphaltene aggregation behavior and crude oil rheology: A molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 396: 124042.
- [85] Zhu B, Li Z, Han T, et al. Molecular insights into the dispersibility of asphaltene and crude oil rheological properties under the effect of multi-alkylated aromatic amides [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 285: 119548.
- [86] Porezag D, Pederson M R. Optimization of Gaussian basis sets for density-functional calculations [J]. *Physical Review A*, 1999, 60(4): 2840.
- [87] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of computational chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [88] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool [J]. *Modelling simulation in materials science engineering*, 2009, 18(1): 015012.
- [89] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [90] Bussi G, Donadio D, Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(1): 014101-014107.
- [91] Berendsen H J C P, Postma J P M V, Gunsteren W F V, et al. Molecular-Dynamics with Coupling to An External Bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [92] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Jr., Vecchi M P. Optimization by simulated annealing [J].

- Science (New York, NY), 1983, 220(4598): 671-680.
- [93] Svergun D I. Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing [J]. Biophysical journal, 1999, 76(6): 2879-2886.
- [94] Apostolakis J, Ferrara P, Caflisch A. Calculation of conformational transitions and barriers in solvated systems: Application to the alanine dipeptide in water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 110(4): 2099-2108.
- [95] Sedghi M, Goual L, Welch W, et al. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(18): 5765-5776.
- [96] Su G, Zhang H, Geng T, et al. Effect of SDS on reducing the viscosity of heavy oil: A molecular dynamics study [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(6): 4921-4930.
- [97] Johnson E R, Keinan S, Mori-Sánchez P, et al. Revealing noncovalent interactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(18): 6498-6506.
- [98] Ekramipooya A, Valadi F M, Latifi pour M, et al. Effect of the Pyrrolic Nitrogen Functional Group in the Selective Adsorption of CO₂: GCMC, MD, and DFT studies [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(19): 15918-15934.
- [99] Ancheyta J, Centeno G, Trejo F, et al. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1121-1127.
- [100] Li X, Zhao Y, Wang S, et al. Molecular dynamics simulation study of a polynorbornene-based polymer: A prediction of proton exchange membrane design and performance [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(36): 16254-16263.
- [101] Teklebrhan R B, Ge L, Bhattacharjee S, et al. Probing structure–nanoaggregation relations of polyaromatic surfactants: a molecular dynamics simulation and dynamic light scattering study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(20): 5907-5918.
- [102] Xu J P, Xue S, Zhang J L, et al. Molecular Design of the Amphiphilic Polymer as a Viscosity Reducer for Heavy Crude Oil: From Mesoscopic to Atomic Scale [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(2): 1152-1164.
- [103] Connolly M L. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids [J]. Science, 1983, 221(4612): 709-713.

- [104] Zhao M, Bai L, Jang J. Underwater adhesion of mussel foot protein on a graphite surface [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511: 145589.
- [105] Headen T, Boek E, Jackson G, et al. Simulation of asphaltene aggregation through molecular dynamics: Insights and limitations [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1108-1125.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

(1) 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] Zhen Li, **Tiankun Han**, Jiawei Li, et al. The pathway of oil-soluble additives to reduce heavy crude oil viscosity depends on the molecular characteristics of asphaltene [J]. Energy & Fuels, 2024, 38(6): 4990-4997.
- [2] Bojin Zhu, Zhen Li, **Tiankun Han**, et al. Molecular insights into the dispersibility of asphaltene and crude oil rheological properties under the effect of multi-alkylated aromatic amides [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 285: 119548.
- [3] Junfeng Wang, Yujian Hao, Bojin Zhu, **Tiankun Han**, Zhen Li, and Jun Zhang*. Crystalline Behavior of Paraffin Wax [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126(4): 985-995.

(2) 攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 基于分子模拟的稠油微观结构及致黏机理研究, 国家自然科学基金面上项目, 项目编号: 52274054, 2023.01-2026.12, 负责稠油降黏机理的分子模拟研究, 学生负责人之一.
- [2] 稠油微观聚集态复杂分子间作用的分子模拟研究, 国家重点研发计划-子课题项目, 项目编号: 2018YFA0702401, 2019.09-2024.08, 负责沥青质对油溶性降黏剂降黏机理的影响进行模拟分析, 学生负责人之一.

致 谢

星光不负赶路人，未来不负有心人。行文至此，落笔为终，凡是过往，皆为序章，凡是未来，皆有可期！回顾三年的硕士求学生涯，有努力，有汗水，也有收获和希望。我很庆幸青春时光不曾蹉跎，那些彷徨和挫折终将成为我人生路上的垫脚石。在这个毕业的季节里，三年来的一幕幕又像走马灯似的在我眼前重现，我感恩三年的一切和自己的成长。

不遇名师，不懂“好雨知时节，当春乃发生。随风潜入夜，润物细无声”。饮其流者怀其源，学其成时念吾师。感谢我的导师李振副教授三年以来对我学业和人生的指导，老师就像辛勤的园丁，对我的关怀和指导细致入微。从老师的身上我体会到了丰富的知识储备、严谨的科研态度、与人为善的做人理念，与老师相处的这三年也必将对我产生深远的影响。感谢张军老师对我选题方向的指导，三年的学习生涯张老师给予了我许多做人做事的建议，尽可能让我得到完整的培养，这将是我一生的财富。同时也感谢感谢王晓老师和燕有果老师的学术造诣，对我也产生了潜移默化的影响。

没有成长，不懂“谁言寸草心，报得三春晖”。不知不觉已二十有五，从呱呱坠地到远行求学，父母对我付出了太多太多。我出生在一个不算富裕但还算小康的家庭，父母一直在努力让我的生活变得好一点。我的父亲是一名教师，从小一直对我灌输读书的意义，一直对我要求非常严格，尽量让我学有所成，成为于国于家有用的人才。我的母亲也十分明白读书的重要性，从我上初中开始，妈妈就早晨早起为我做饭，晚上等我放学回家才睡下。父母之恩，无法言报。父母用他们的前半生托起了我，我想用自己的努力去带他们父母见识世界的美好。

感谢我的研究生同学。感谢师兄魏琪，无论是我在科研技术上还是其它方面遇到了问题，师兄都会毫无保留的予以解答并且给予建设性的意见。也感谢王俊峰、朱泊锦、郝羽健、郝喜顺、袁昊强师兄，师兄们的帮助让我感到了课题组的良好传承和风气。

最后，我想感谢自己。因为胜利，永远都属于那个在困难面前不屈服的自己。对于未来，我想说“潮平两岸阔，风正一帆悬”。哪怕出现困难和挫折，也要“长风破浪会有时，直挂云帆济沧海”。有风有雨是常态，风雨无阻是心态，风雨兼程是状态。研究生三年的求学和生活，是我一生中十分宝贵的财富，我会不断回望这一段时光，并从中汲取养分。