

中图分类号: TE19

单位代码: 10425

学 号: B20140004



中國石油大學

博士学位论文

Doctoral Dissertation of China University of Petroleum

稠油微观聚集态及致黏机理的分子模拟研究

**Molecular Simulation Study on the Microscopic
Aggregation States and Viscosity Mechanisms of Heavy Oil**

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料设计与多尺度模拟

作者姓名: 朱泊锦

指导教师: 张 军 教授

李 振 副教授

二〇二四年五月

Molecular Simulation Study on the Microscopic Aggregation States and Viscosity Mechanisms of Heavy Oil

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Candidate: Bojin Zhu

Supervisor: Prof. Jun Zhang

Associate 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	2024 年 5 月 15 日		
答辩地点	中国石油大学（华东）工科 E 座 514 会议室		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	徐海	教授	中国石油大学（华东）
委员	杨孟龙	高工	中科院青岛生物能源与过程研究所
	李宾飞	教授	中国石油大学（华东）
	燕友果	教授	中国石油大学（华东）
	王攀	教授	青岛理工大学

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：朱明锦

日期：2024年5月16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：朱明锦

日期：2024年5月16日

指导教师签名：张军 李振

日期：2024年5月16日

摘 要

随着常规石油资源的持续减少和国家能源需求的不断增加,开发和利用稠油资源对于推动社会持续发展、保障国家能源安全具有重要意义。稠油的高黏特性对其高效开发和利用带来了严峻挑战,目前冷采技术是在热采后期实现稠油接替开发的有效手段,对稠油致黏机理的深入认识是实现稠油流动保障,实施稠油化学复合冷采的理论基础。稠油中含有大量极性重质组分,如胶质、沥青质,通常被认为是稠油高黏的主要原因,其本质是稠油组分间的复杂相互作用以及以沥青质缔合体为核心的聚集微结构。然而,长期以来,人们对稠油分子间相互作用、稠油微观聚集结构以及与黏度间的构效关系缺乏深入认识,不同稠油体系中聚集体尺寸和形貌特征的广泛差异也掩盖了微观致黏机理的本质,逐渐成为了制约高效稠油降黏体系设计与研发的关键瓶颈问题。

鉴于此,本论文借助量子化学计算、分子动力学模拟相结合的多尺度分子模拟技术,发展基于分子模拟技术的稠油致黏机理研究方法,突破传统研究的局限性,实现对稠油组分间相互作用和稠油微观结构的定量分析表征,揭示了宏观黏度对微观分子间作用和聚集态结构的响应特性,在“稠油微观聚集态及致黏机理”这一稠油开发领域关键科学问题上取得众多新认识,为稠油降黏体系的设计与研发提供了理论指导和降黏策略,对推动稠油资源低碳、高效冷采技术的发展具有重要意义。本论文的具体研究成果如下:

(1) 阐明了稠油沥青质缔合体“分散增黏”反常现象背后的分子作用机制及黏度决定因素。借助量子化学计算和分子动力学模拟的多尺度模拟方法,可以准确预测和验证目标分散剂的分散性能差异,范德华相互作用主导的 π - π 堆叠效应是缔合行为发生的内在驱动力,分散剂-沥青质之间过强的分子间相互作用导致了氢键空间交联网络和强聚集结构的产生,导致了体系黏度异常增加,揭示了以沥青质缔合体为核心的“外部分子摩擦”和通过氢键交联构筑的“内部聚集结构强度”两大致黏因素对稠油黏度调控的重要作用,初步探明了稠油聚集结构分散性对黏度的重要影响作用。

(2) 归纳了稠油微观聚集态对黏度影响的致黏机理。通过构造不同聚集-分散程度的稠油模型,剖析了稠油微观聚集态结构与宏观黏度特性之间的分子作用机制,总结并阐述了非线性“V型”的黏度变化曲线,从分子尺度上厘清了稠油黏度与稠油聚集态结构之间的内在联系,揭示了稠油致黏的物理图景,强调了“外部分子摩擦”和“内部结构形变”这两大结构性致黏因素在不同稠油聚集态下对黏度贡献的动态竞争平衡作用,

深入阐明了稠油黏度来源，阐明了稠油微观结构-剪切响应特征-稠油高黏之间的构效关系，深化了对稠油致黏的理论认识。

(3) 验证了微量水对稠油沥青质微观聚集-分散特性和流变特征的调控效果。考察了微量水对两类聚集态稠油的作用模式和强度差异，确定了两种有趣的黏度影响机制，即高聚集态稠油黏度升高，高分散态稠油黏度下降；发现不同聚集态稠油的黏度决定因素各有不同，阐明了稠油致黏机理的普适性。随着水含量增加，沥青质分子经历了由体相聚集向界面竞争吸附转变的微观动态过程，油包水新聚集结构的形成最终导致体系由聚集态致黏逐步向乳化降黏的过渡。上述模拟结果证明了通过引入极性组分调控稠油缔合体的聚集-分散状态来实现黏度调控的理论可行性，为稠油降黏系统的设计奠定了理论基础。

(4) 提出了“拆强聚弱、破旧立新”的稠油降黏新策略。基于对稠油聚集态和致黏机理的深入认识，研究了油溶性降黏剂对两类极端聚集态稠油系统“结构-黏度”影响的分子作用机制，验证了通过改变稠油胶体结构的聚集-分散状态来实现黏度调控策略的理论可行性。模拟结果中详尽阐述了降黏剂通过氢键吸附、扰动隔离的方式打破原始稠油组分之间的能量平衡的微观动力学过程；揭示了通过减少外部溶剂摩擦、减少内部结构形变抵抗，以及通过包覆隔绝沥青质缔合聚集体实现分子润滑的降黏机制；合理验证并补充了致黏机理中的黏度决定因素，并说明了不同稠油聚集态下各个致黏因素的黏度贡献差异；提出进一步强化降黏效果的有效策略，为油溶性降黏剂的分子设计和优选提供理论指导。

关键词：稠油聚集态；致黏机理；沥青质；分子模拟

Abstract

With the continuous decrease in conventional oil resources and the increasing national energy demand, the development and utilization of heavy oil resources are of great significance for promoting sustainable social development and guaranteeing the national energy security. The high viscosity of heavy oil poses severe challenges to its efficient development and utilization. Currently, the cold recovery technology is an effective means to realise the successive development of heavy oil in the late stage of thermal recovery, and the in-depth understanding of the viscosity mechanisms of heavy oil is the theoretical basis for ensuring the flow guarantee and implementing the chemical compound flooding technology. Heavy oil contains a large number of polar heavy components, such as asphaltene and resin, which is usually considered as the main reasons for the high viscosity of heavy oil. The essence of this is the complex interaction between heavy oil components and the aggregate microstructure centered on asphaltene. However, for a long time, there has been a lack of in-depth understanding of the intermolecular interactions of heavy oil, the microaggregate structure of heavy oil, and their relationship with viscosity. The wide range of aggregate sizes and morphology characteristics in different heavy oil systems have also obscured the essence of the microscopic viscosity mechanisms, which has gradually become a key bottleneck problem restricting the design and development of highly efficient heavy oils viscosity-reducing systems.

Therefore, this thesis develops a research method for the viscosity mechanisms of heavy oil based on a multiscale simulation method coupling quantum chemistry calculations with molecular dynamics simulations technologies. This approach overcomes the limitations of traditional research methods, achieves quantitative analysis and characterization of the interactions between heavy oil components and the microstructure of heavy oil, and reveals the characteristics of the macroscopic viscosity response to the microscopic interactions between molecules and the structure of the aggregation states. It has gained new insights into the scientific problems of "microscopic aggregation states and viscosity mechanisms of heavy oil," and provides theoretical guidance for the design and research and development of viscosity-reducing systems, which is of great significance in promoting the development of low-carbon

and high-efficiency cold recovery technology for heavy oil resources. The specific research results of this thesis are as follows:

(1) The molecular interaction mechanism and viscosity determining factors behind the anomalous phenomenon of "dispersion induced viscosity increase" in asphaltene aggregates of heavy oil are elucidated. Utilizing a multi-scale simulation method combining quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations, the dispersion performance differences of target dispersants are accurately predicted and verified. The van der Waals interaction-dominated π - π stacking effect is identified as the intrinsic driving force. Excessive intermolecular interactions between the dispersant-asphaltene lead to hydrogen-bonded spatial networks and strong aggregation structures, resulting in an abnormal increase in system viscosity, and the simulation results reveal the significant roles of "external molecular friction" centered on asphaltene aggregates and "internal aggregate structure strength" constructed through hydrogen bond cross-linking in regulating heavy oil viscosity. The important role of the dispersion of heavy oil aggregation structure on viscosity has been preliminarily investigated.

(2) The micro-mechanism of viscosity impact by heavy oil aggregates has been summarized. Different models of heavy oil with varying degrees of aggregation-dispersion have been constructed to analyze the molecular interaction mechanisms between the microstructure of heavy oil aggregates and the macroscopic viscosity characteristics. The study has summarized and explained the nonlinear "V-shaped" viscosity change curve, clarifying the intrinsic connection between heavy oil viscosity and its aggregate structure at the molecular scale. It has revealed the physical picture of heavy oil viscosity induction, emphasizing the dynamic competitive balance between the two structural viscosity-inducing factors, "external molecular friction" and "internal structural deformation" under different heavy oil aggregation states. The study has provided deep insights into the sources of heavy oil viscosity, elucidated the structure-shear response characteristics-heavy oil high viscosity relationship, and has enhanced the theoretical understanding of heavy oil viscosity induction.

(3) The effect of trace water on the micro-aggregation-dispersion characteristics and rheological properties of heavy oil asphaltene has been confirmed. The modes and intensity

differences of the impact of trace water on two types of aggregated heavy oil has been examined. Two interesting viscosity influence mechanisms have been identified, which the viscosity increase in highly aggregated state crude oil and decrease in highly dispersed state thick oil, showing that different aggregated heavy oils have different viscosity determinants, highlighting the universality of heavy oil viscosity mechanisms. As water content increases, asphaltene molecules transition from bulk phase aggregation to interfacial competitive adsorption, leading to the formation of new oil-in-water aggregation structures and a shift from aggregation-induced to emulsification-induced viscosity reduction. These findings demonstrate the theoretical feasibility of regulating heavy oil viscosity by manipulating the aggregation-dispersion state of heavy oil complexes, providing a foundation for designing heavy oil viscosity reduction systems.

(4) A new strategy for reducing heavy oil viscosity, termed "disrupt strong aggregation, promote weak aggregation, break old structures, establish new ones," has been proposed. This strategy is based on a deep understanding of heavy oil's aggregation state and viscosity induction mechanism. Researchers studied the molecular action mechanisms of oil-soluble viscosity reducers on the "structure-viscosity" impact of two extreme aggregation states of heavy oil systems, confirming the theoretical feasibility of regulating viscosity by changing the aggregation-dispersion state of heavy oil colloidal structures. Simulation results detailed how viscosity reducers disrupt the energy balance between original heavy oil components through hydrogen bond adsorption and disturbance isolation. They also revealed mechanisms for reducing viscosity by reducing external solvent friction, internal structural deformation resistance, and achieving molecular lubrication by enveloping and isolating asphaltene aggregates. This work validated and supplemented viscosity determinants in the induction mechanism, showing differences in viscosity contribution of each factor under different aggregation states of heavy oil. Effective strategies for enhancing viscosity reduction are proposed, providing theoretical guidance for designing and optimizing oil-soluble viscosity reducers.

Key words: Heavy Oil Aggregation States; Viscosity Mechanism; Asphaltene; Molecular Simulations

论文创新点摘要

本工作创新性地引入了多尺度分子模拟方法，突破了传统实验和理论研究的局限性，从“分子间相互作用-聚集体结构演化-剪切流变响应特征”多个尺度系统考察了稠油微观聚集结构与黏度之间的关联机制；发展了一套稠油体系研究的分子模拟新方法，获得了基于稠油微观聚集结构的稠油致黏新认识，提出了基于致黏机理的降黏策略新思路；通过分子模拟方法证明了基于稠油聚集态的致黏机理具备较强的理论预测和工程实践潜力，可为实现稠油资源的低碳高效开发提供理论指导和技术支持。

(1) 解释了稠油“分散增黏”的反常现象，阐明了稠油聚集态中的黏度决定因素。针对在分散剂作用下沥青质的动态分散过程及稠油微观聚集特征进行了深入分析，预测和验证了目标分散剂的性能和黏度差异，揭示了缔合行为发生的内在驱动力，详尽阐述了黏度异常增加的微观作用机制以及“外部分子摩擦”和“内部聚集结构强度”两大致黏因素对黏度的重要调控作用，阐明了稠油聚集态结构的复杂性及其对黏度的特殊响应，深化了对稠油聚集结构与黏度性质间构效关系的理论认识。（详见论文第二章）相关研究成果发表在 SCI 二区 Top 期刊 Chemical Engineering Science 上。

(2) 揭示了稠油微观聚集态对黏度影响的致黏机理，验证了微量水对稠油沥青质聚集-分散特性和流变行为特征的调控效果。从分子尺度上厘清了宏观黏度与微观聚集结构之间的内在联系，提出了“稠油微观聚集态-流变态”的黏度物理模型，阐明了两大致黏因素在不同稠油聚集态下的动态竞争平衡作用；考察了微量水对于稠油微观聚集态和黏度行为的影响规律，基于提出的非线性“V 型”致黏曲线，明晰了极性特征组分对不同聚集态稠油的结构响应机制和黏度调控机理，为稠油降黏体系的设计奠定理论基础。（详见论文第三、四章）相关研究成果发表在 SCI 二区 Top 期刊 Chemical Engineering Science 和 Journal of Molecular Liquids 上。

(3) 探索了油溶性降黏剂的分子降黏机制，提出了“拆强聚弱、破旧立新”的降黏新策略。基于对稠油微观聚集态致黏机理的深入认识，验证了通过改变稠油缔合体聚集-分散状态来实现黏度调控策略的理论可行性。详尽阐述了降黏剂通过氢键吸附、扰动隔离的方式打破稠油组分之间的能量平衡并且提供额外的分子润滑来实现降黏的分子作用机制，验证并补充了致黏机理中的黏度决定因素，拓展了强化降黏效果的有效策略，为降黏剂分子设计和筛选提供了方法借鉴和理论依据。（详见论文第五章）

目 录

摘要	i
Abstract	iii
论文创新点摘要	vi
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 我国稠油开发现状及主要问题	1
1.2.1 稠油定义及储量分布	1
1.2.2 稠油开发技术	3
1.2.3 稠油冷采中面临的主要问题	4
1.3 稠油致黏的影响因素	4
1.3.1 沥青质缔合理论模型发展	4
1.3.2 稠油聚集态结构表征技术	8
1.3.3 稠油黏度实验规律研究	10
1.4 分子模拟在稠油领域中的应用	12
1.4.1 分子模拟方法简介	12
1.4.2 稠油微观聚集结构的模拟研究	14
1.4.3 稠油剪切流变行为的模拟研究	16
1.5 本论文的研究意义、研究思路及研究内容	18
第 2 章 稠油微观聚集态的反常分散增黏行为研究	21
2.1 引言	21
2.2 模型建立与计算方法	22
2.2.1 分散系统模型的建立	22
2.2.2 计算模拟细节	23
2.3 结果与分析	26
2.3.1 分子力场优选	26
2.3.2 沥青质分散行为的模拟验证	27
2.3.3 分散性差异的微观作用机制探讨	31

2.3.4 分散增黏反常行为验证及机理探究	39
2.4 本章小结	43
第3章 稠油微观聚集态致黏机理的模拟研究	45
3.1 引言	45
3.2 模型建立与计算方法	46
3.2.1 稠油分子模型的选取	46
3.2.2 聚集态稠油模型的建立	47
3.2.3 计算模拟细节	49
3.3 结果与分析	49
3.3.1 稠油黏度与聚集态间的非线性响应关系	49
3.3.2 分子外摩擦对高分散稠油的致黏作用	53
3.3.3 结构内形变对高聚集稠油的致黏作用	57
3.4 本章小结	60
第4章 微量水对稠油微观聚集态及黏度的影响机制研究	61
4.1 引言	61
4.2 模型建立与计算方法	62
4.2.1 不同含水量稠油模型的建立	62
4.2.2 计算模拟细节	62
4.3 结果与分析	63
4.3.1 微量水对不同稠油聚集态的影响	63
4.3.2 微量水与不同稠油间的相互作用机制	66
4.3.3 微量水对稠油黏度行为的调控机制	69
4.4 本章小结	72
第5章 基于稠油致黏机理的降黏机制探索	74
5.1 引言	74
5.2 模型建立与计算方法	75
5.2.1 降黏体系模型的建立	75
5.2.2 计算模拟细节	76
5.3 结果与分析	76

5.3.1 降黏剂对稠油聚集态的影响	76
5.3.2 降黏剂的微观分子作用机制	80
5.3.3 降黏效果验证及理论降黏机制探索	82
5.4 本章小结	85
第 6 章 结论与展望	87
参考文献	91
攻读博士学位期间取得的研究成果	110
致谢	112
作者简介	113

第 1 章 绪论

1.1 引言

近年来随着国家“双碳”目标的提出，能源安全日益重要。我国原油消费量逐年攀升，对外依存度仍占据高位^[1,2]，2023 年高达 72.9%，远超国际公认的 50%安全警戒线。我国稠油资源丰富，已探明地质储量超 40 亿吨，开发潜力巨大，是国家未来发展的重要战略接替能源^[3-5]，因此稠油的高效开发对于保障国家能源安全具有重大意义。而稠油的高黏特性为其油藏资源的开发和利用带来诸多风险与挑战^[6-9]，其中稠油降黏是油田开发中所面临的重要难题。传统稠油热采开发存在着能耗高、含水高、采收率低等诸多问题；化学复合冷采技术能有效降低开采成本和碳排放，由热采向冷采突破转化亦可实现中深层低黏稠油的接替开发，已成为国内外稠油增产的主攻方向。

我国稠油普遍具有深埋藏、高黏、高异质的特性，组分构成复杂、聚集结构多样^[10]，这导致长期以来对于稠油分子间相互作用、微观聚集结构以及宏观黏度之间的对应关系缺乏明确认识，对稠油微观致黏机理的理解仍十分有限；此外，对于现场和实验中的诸多黏度行为从理论上常难以做出合理解释，盲目性严重，严重制约着高效稠油降黏剂以及稠油化学复合驱油体系的设计与研发^[11]。因此，从分子层面上探明稠油微观结构、厘清稠油致黏机理，是实现稠油流动保障，实施稠油化学复合冷采的理论基础。

近年来，随着计算机软硬件技术及相关理论不断发展，分子模拟技术已逐渐成为从原子分子层次探究微观作用机理的重要研究手段^[12-14]。借助分子模拟技术，可以模拟复现复杂体系的微观结构特征及动态演变、定量分析分子间相互作用，不仅在研究稠油致黏机理方面具有独特优势，同时也是实验、理论研究方法的有力补充。

综上所述，目前亟需发展一套基于分子模拟技术的稠油致黏机理研究方法，系统考察稠油微观聚集结构与黏度之间的关联机制，深入认识稠油微观聚集态及致黏机理，为推动稠油资源的低碳高效开发提供理论指导。

1.2 我国稠油开发现状及主要问题

1.2.1 稠油定义及储量分布

（1）稠油的定义与分类

稠油可定义为在油藏条件下黏度大于 50 mPa·s 或在脱气后黏度大于 100 mPa·s 且 20°C 下相对密度高于 0.92 g·cm⁻³ 的原油，国外统称为重质油。我国稠油分类与国外略有差别，但第一指标都是黏度，用于表示油品的抗流动性^[15]，具体可划分为普通稠油（黏度 100~10000 mPa·s，相对密度 0.92~0.95 g·cm⁻³），特稠油（黏度 10000~50000 mPa·s，相对密度 0.95~0.98 g·cm⁻³）和超稠油（黏度>50000 mPa·s，相对密度>0.98 g·cm⁻³）。

从结构组成上来看，稠油中富含胶质和沥青质，直链烷烃含量低，富含环烷烃，几乎不含小分子烃类，导致稠油具有较高的基础结构黏度。相比于国外重质油，我国稠油胶质含量较高且沥青质含量相对较少，因此普遍密度不大但黏度较高，以新疆风城、胜利新春等最具典型。微量元素含量低，硫含量低，酸值较高，属于微生物降解的陆相原油。

（2）我国稠油储量及分布

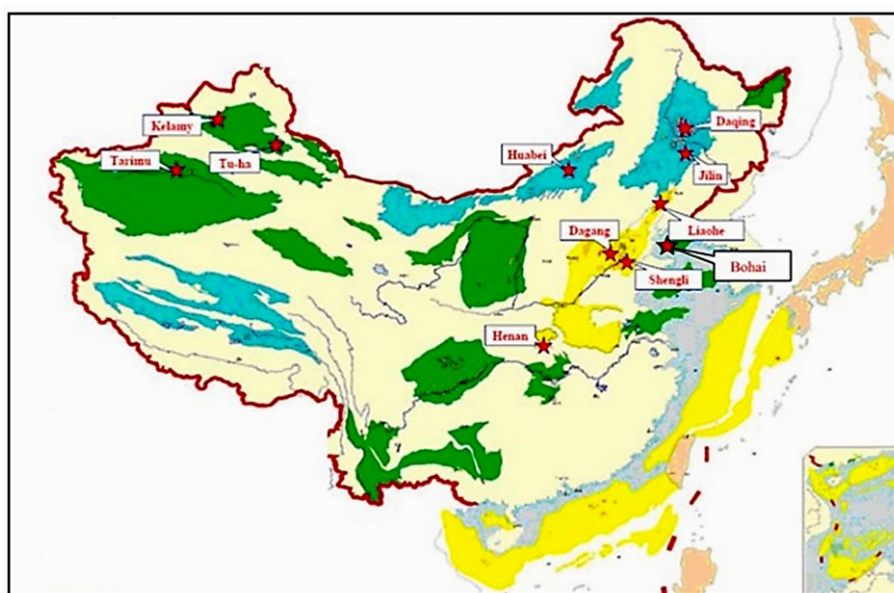


图 1-1 中国稠油资源分布^[16]

Figure 1-1 Distribution of heavy oil resources in China^[16]

我国稠油储量十分丰富，资源分布较广。陆上稠油资源约占石油总资源的 25%~30%^[17]，陆上探明储量约 40 亿吨，广泛分布于全国 12 个盆地的 70 多个油田中，其中储量较多的有辽河油田、胜利油田、新疆油田、河南油田等，海上稠油集中分布于渤海湾地区^[18]。目前我国各大主力油田普遍进入到开发后期，稠油资源在我国能源构成中逐步占据重要地位。我国陆上稠油具有深埋藏，异质性强的特点，陆上东部主要产区油藏埋深集中于 1000~1500 m，西部克拉玛依、塔里木等具有浅层砂岩特点，采收率仅

维持在 20%左右^[19]；渤海油田已探明石油地质储量超 44 亿吨，其中非常规稠油探明储量约 7.4 亿吨，储量动用率仅为 12.2%；2022 年 4 月 3 日，我国首个海上大规模稠油油田旅大 5-2 北顺利投产，稠油热采年产量首次突破 50 万吨，未来将陆续撬动渤海湾盆地上亿吨超稠油板块的开发^[20]。综上所述，我国稠油开发潜力巨大，可作为国家重要的战略接替能源。

1.2.2 稠油开发技术

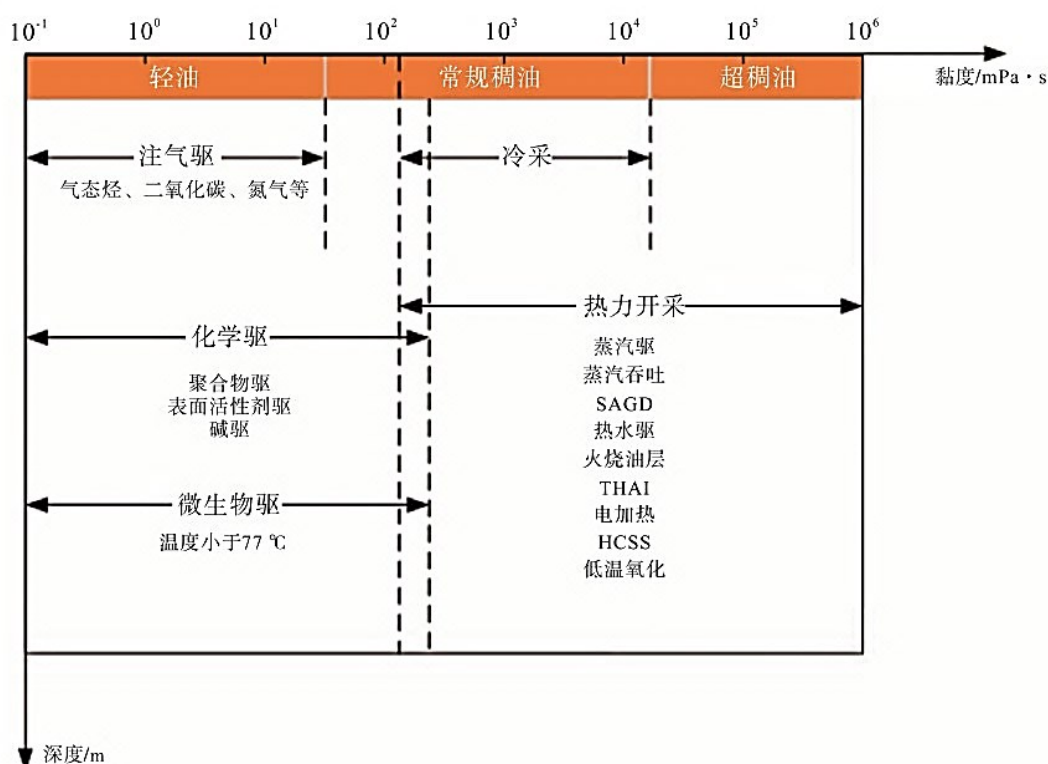


图 1-2 稠油资源开发技术分类^[17]

Figure 1-2 Classification of heavy oil development technologies^[17]

从世界稠油资源的主导开发技术上来看，稠油开发大致可划分为冷采和热力开采（见图 1-2），其中热采作为稠油开发的主要方式，通过注入热蒸气或加热地层，实现稠油的降黏流动。在国外主要稠油生产国如美国、加拿大普遍采用蒸汽吞吐、蒸汽驱、蒸汽辅助重力泄油（SAGD）、火烧油层等热采开发方式；我国现阶段的稠油开发以蒸汽吞吐为主，辅助以蒸汽驱和 SAGD 方法，其中蒸汽吞吐产量约占我国稠油热采总产量的 85%^[18]。然而当进入多轮次蒸汽吞吐的开发后期，会面临诸多问题，如油汽比将持续下降至不足 0.4，同时高含水、高碳排放、低效益、热腐蚀等问题严重，不利于稠油资源的高效经济开发和国家“双碳”战略目标的实现。

为此,近年来国家开始积极推动由热采向冷采的突破转化,已陆续在胜利、辽河等油田实施冷采先导性实验^[21],成果显著。我国是提高原油采收率的大国,化学驱技术位于世界前列,以化学复合驱冷采技术为代表的新兴冷采技术可与传统水驱、气驱相结合以实现稠油在非加热条件下有效开采,接替开发中深层的低黏稠油,降本增效,减少能源消耗和碳排放^[17-19]。故化学复合驱冷采技术对于保障国家能源安全,实现稠油资源的绿色低碳开发具有重大意义,已成为我国石油增产的主攻方向。

1.2.3 稠油冷采中面临的主要问题

稠油黏度高、流动性差的物理特性为其开采和储运带来了诸多风险与挑战^[6-9,22]。一方面,目前化学复合冷采技术面临着适用黏度低、乳化运移难等问题,油田现场应用中仅能针对部分低黏普通稠油进行井筒降黏,对地下较深储层的超稠油采收率较低。另一方面,在冷采驱动过程中存在较大启动压力梯度,易于堵塞井筒和管道,增大管线压降,降低石油生产运输效率^[9]。因此如何降黏成为了稠油化学复合冷采技术在现场应用和实施中所面临的主要问题。

降黏的本质在于破坏稠油中复杂的致黏结构以提高自身流动性^[5],而阐明稠油的黏度来源则是实现有效降黏和流动保障的重要前提。但稠油组成十分复杂,组分种类往往达到上万,导致了长期以来对于稠油致黏机理的认识不清,这为化学降黏驱油体系的设计与研究带去了严峻挑战^[23],稠油化学降黏剂分子设计及降黏机理分析过程中往往也缺乏可靠的理论依据。

1.3 稠油致黏的影响因素

本小节首先从稠油致黏的主要影响因素出发,总结现阶段包括缔合理论模型发展、聚集态结构表征、稠油黏度规律这三方面关于稠油致黏领域的突出成果和不足之处,深化有关稠油聚集态结构和黏度来源的基本认识,为后期从分子层面揭示稠油微观致黏机理奠定基础。

1.3.1 沥青质缔合理论模型发展

一般而言,稠油中含有大量极性重质组分如沥青质和胶质,具有明显的胶体结构特征,重质组分间的高度聚集缔合行为通常被认为是导致稠油具有高黏度的主要原因^[7,24]。沥青质是稠油四组分中极性最强的重质组分。按照溶解度分类的方法,沥青质可定义为

溶于轻质芳香烃（苯或甲苯），而不溶于小分子烷烃（正戊烷或正庚烷）的重质原油组分^[25]，结构上由一个或多个芳香稠环与氮、氧、硫等杂原子及多条脂肪侧链结合形成^[26]，典型的沥青质分子单元结构模型如图 1-3 所示。

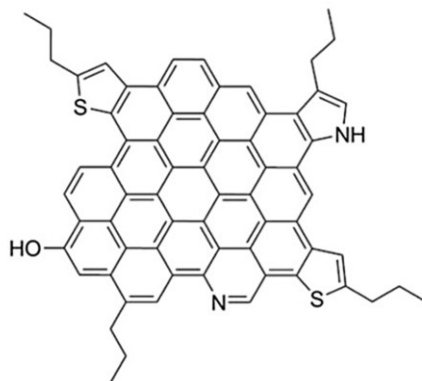


图 1-3 沥青质分子单元结构模型

Figure 1-3 Molecular unit structure model of asphaltene

沥青质结构上的复杂性导致其在分子水平上具有强烈的自缔合倾向^[27]。根据溶解度理论，沥青质在储层条件下可溶于油相^[28]，当稠油生产过程中的温压条件及组分浓度发生改变时会使沥青质变得极不稳定，将不断聚集、絮凝、沉积并在期间形成不同尺寸的胶体聚集结构，进一步恶化稠油流变性，因此在石油工业上沥青质常被称为石油中的“胆固醇”^[29]，被认为是稠油高黏的主要原因。

众多研究表明以沥青质缔合体为核心的聚集微结构，很大程度上决定了稠油的黏度范围，为了建立起稠油聚集结构同黏度之间的关联，揭示实验上沥青质不同的聚集状态及形成机制，不同学者提出了一系列沥青质缔合理论模型^[30-34,40]，包括胶体模型，Yen-Mullins 模型，超分子模型等。

1924 年，Nellensteyn 研究了沥青质的基本性质并首次提出了沥青质胶束^[30]的概念。1939 年，该理论被 Pfeiffer 和 Sall^[31]进一步完善并提出了目前普遍认可的胶体结构模型，如图 1-4（a）所示，在胶体模型中沥青质分子位于胶团中心，胶质包覆在胶团周围，芳香烃、饱和烃依次过渡到油相的分散介质中。Yen^[32]根据沥青质固体 X 射线衍射和电子显微镜观测的实验结果，提出了沥青质的多层次结构特征模型，也被称为 Yen 模型^[32]，该模型提出沥青质的分子结构在聚集体形成过程中起到重要作用，认为沥青质芳香片层的堆叠是通过 π - π 相互作用和氢键结合所驱动的，进而堆积形成复杂的三维结构网络，金属离子也有利于胶束间的缔合，如图 1-4（b）所示；虽然 Yen 模型可以解释许多沥青

质的聚集特征，但微观聚集结构中的微晶、链束、缝隙和孔穴等区域存在尺寸和数量级上的不确定性，难以建立缔合尺寸与结构间的对应关系。

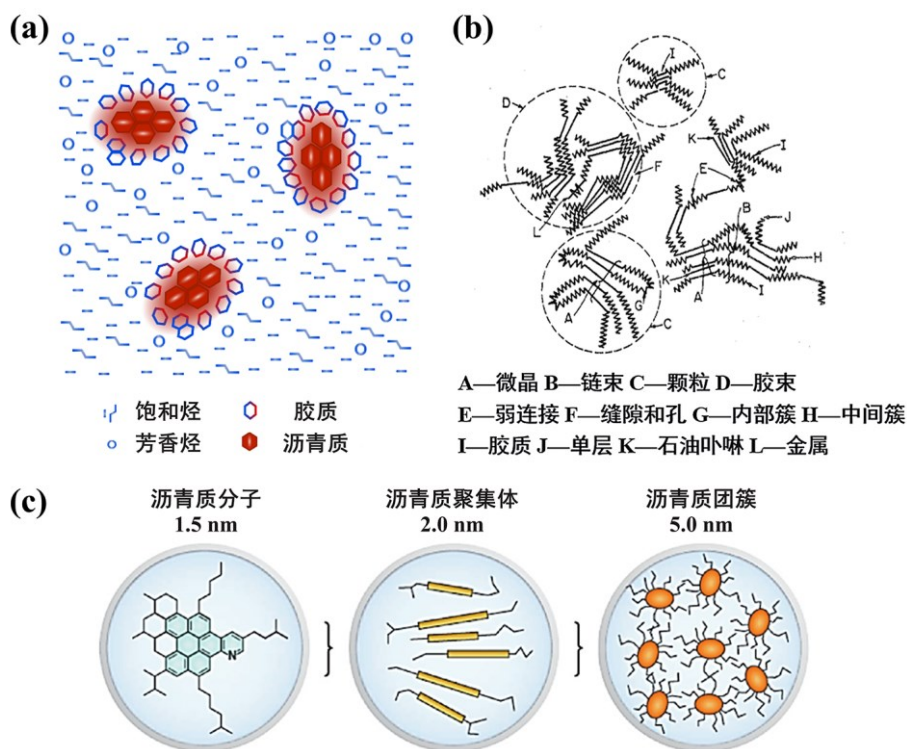


图 1-4 (a) 胶体结构模型^[31,33]; (b) Yen 模型^[32] (c) Yen-Mullins 模型示意图^[34]

Figure 1-4 (a) Colloid structure model^[31,33]; (b) Yen model^[32]; (c) Yen-Mullins model^[34]

得益于分析化学技术和石油化学领域的不断进步，稠油聚集体中尺寸和结构上的不确定性问题逐步得到解决。Mullins 通过大量研究^[34-36]明确了沥青质在原油和模型溶剂中的分层自组装行为特征，提出改进的 Yen 模型，也称之为 Yen-Mullins 模型。如图 1-4 (c) 所示，在该模型中，沥青质分子经历了多层次的聚集组装过程，依次形成了纳米聚集体和纳米团簇。沥青质分子结构以单一多环芳香烃单元和外围烷烃取代基组成的“大陆型”（也称为“岛屿型”）为主，沥青质分子的缔合行为由范德华力驱动的 π - π 堆叠相互作用所控制。聚集体的形貌和尺寸主要取决于沥青质浓度、温度和油样^[37]。当稠油中沥青质浓度较低时，呈现二聚体、三聚体、多聚体分散共存的聚集形式；纳米聚集体尺寸随沥青质浓度的提高而增大；当高于临界聚集浓度时（通常为 100 mg/L），纳米聚集体的平均聚集数会受到限制（小于 10），烷基侧链起到空间位阻作用与其他相邻分子的侧链排斥作用共同维持了纳米聚集体的分散程度，此时，再提高沥青质浓度也不会增大纳米聚集体的尺寸^[36]；当沥青质浓度进一步提高达到临界团簇浓度时（2~5 g/L），纳

米聚集体彼此相互吸引形成 5~30 nm 尺寸不等的聚集体团簇，最终导致絮凝，稠油中形成凝胶结构，造成体系流变行为的逐步恶化。

Yen-Mullins 模型具有良好的普适性，已被大量实验和计算模拟所证实并被用于解释和预测稠油中的沥青质聚集行为^[38]。然而，某些稠油中出现的复杂聚集结构却难以从 Yen-Mullins 多层次结构模型中获得合理解释^[39]，这一方面，Gray 等人提出的超分子模型^[40]与其形成了良好互补。

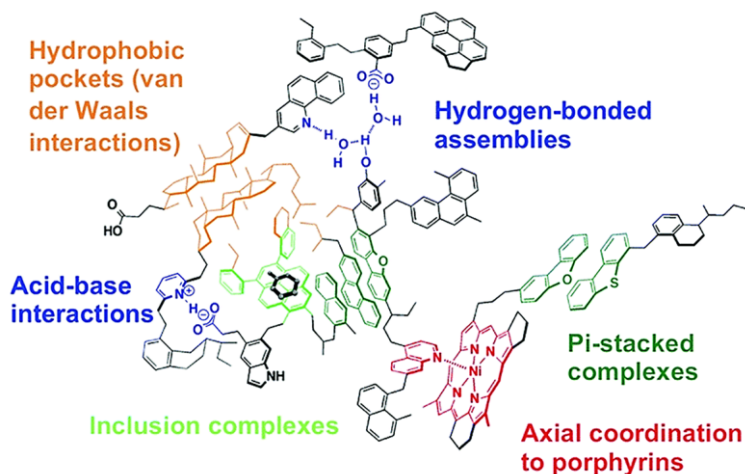


图 1-5 超分子模型^[40]

Figure 1-5 Supramolecular assembly model^[40]

Gray 等人认为单独的 π - π 堆叠相互作用无法预测和解释沥青质从分子到宏观尺度的不同聚集态行为，强调了非共价相互作用是形成和稳定沥青质三维超分子结构的主要因素。在该超分子自组装模型中（图 1-5），沥青质的自组装驱动力包括 π - π 堆叠，氢键网络^[41-43]，酸碱相互作用^[43-45]和金属离子配位络合等^[45-47]。超分子模型的提出对 Yen-Mullins 模型无法解释的聚集现象进行了补充和完善，不同实验和模拟研究均表明了复杂稠油系统应同时具有胶体特征和超分子的聚集结构^[25,48,49]，表明了 Yen-Mullins 模型和 Gray 超分子自组装模型的统一互补性。二者是空间结构和相互作用之间彼此依赖的复杂稠油聚集机制中的两个方面，前者是后者的一个特殊情况，它描述了一类具有特殊片状结构的沥青质分子的缔合聚集过程^[41]。

值得注意的是，无论考虑何种缔合理论模型，稠油中沥青质的拓扑分子结构才是决定最终聚集行为和黏度现象的主导因素，但在缔合理论模型发展的早期阶段，实验上还难以分离出单个沥青质分子对其进行分子结构表征，导致对沥青质聚集体形成的分子机

制以及相互作用缺乏共识；同时对胶体系统中沥青质聚集体的结构、形貌特征认识不清，严重阻碍了从实验角度揭示稠油聚集结构同黏度之间作用机制的可能。

1.3.2 稠油聚集态结构表征技术

稠油的组分复杂性决定了当前对其结构表征仍然存在着重大科学挑战和不确定性，例如来自不同油样的沥青质分子量的分布从几百到几万不等^[38]，巨大差异化的原因一方面是由于沥青质自身分子结构的差异，另一方面又受到沥青质聚集行为的影响。随着实验表征技术的不断发展，开发了一系列代表性石油结构表征技术用于表征稠油中的沥青质分子结构和微观缔合行为，可准确测定分子量、临界缔合浓度（CMC）、平均结构参数，表征分子构型、缔合结构尺寸、聚集形态等性质。

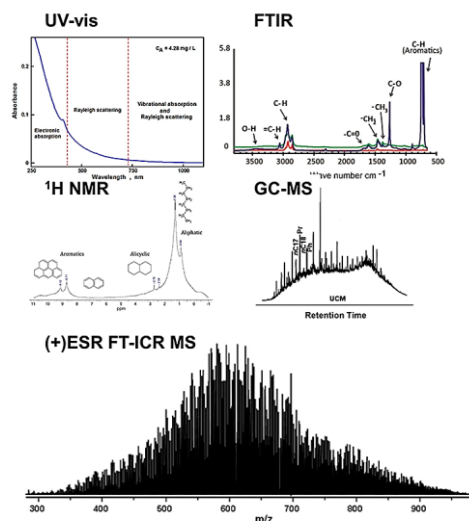


图 1-6 石油的代表性结构表征技术^[50]

Figure 1-6 Representative structural characterization techniques for petroleum^[50]

其中光谱技术作为最具代表性的石油表征手段为稠油结构的定量表征和精确分子识别提供了大量重要的数据支撑。例如包括用于表征分子尺寸的紫外-可见吸收光谱^[51]（UV-vis），用于表征极性官能团的振动光谱^[52]（如红外光谱或 X 射线拉曼光谱），表征沥青质分子量和构型的质谱技术^[53]（MS）以及用于测定沥青质结构参数的核磁共振波谱^[54]（NMR），测定聚集晶体结构的 X 射线衍射^[55]（XRD），准确测量沥青质分子量的时间分辨荧光去偏振^[56]（TRFD）和荧光相关光谱^[57]（FCS），以及众多如气-质色谱（GC-MS）、傅里叶变换离子回旋共振质谱（FT-ICR-MS）等连用分析技术共同提供了无与伦比的质量分辨率和准确性，能够在一定程度上解析复杂的稠油混合物和沥青质结构^[58,59]。

沥青质的分子表征和胶体聚集结构一直是研究人员广泛研究的主题^[35], 沥青质的不确定性主要表现在自身分子结构的复杂性和纳米聚集体的多分散性。Schuler 等人^[60]在 2015 年首次报道了沥青质的分子成像, 通过原子力显微镜 (AFM) 和扫描隧道显微镜 (STM) 鉴定了 100 余种不同地质来源的沥青质分子结构, 大多数分子都具有全新的化学结构特征, 从未在文献中被报道, 这成为沥青质科学中的一大里程碑。然而如图 1-7 所示, AFM 图像与化学结构联系的准确性方面依然存在一定差距, 部分结构细节需要根据化学直觉进行判断, 仍需要大量探索以发挥该项技术的全部潜力。

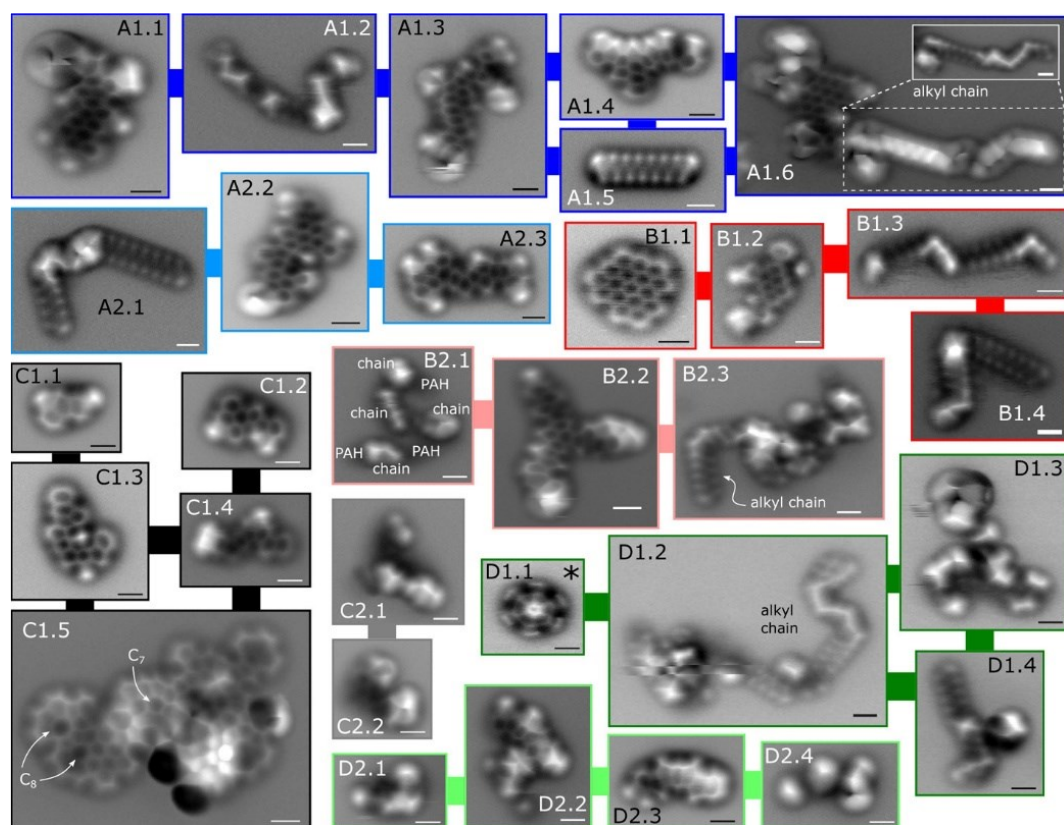


图 1-7 稠油沥青质的 AFM 测量图像^[61]

Figure 1-7 AFM measurement images of heavy oil asphaltenes^[61]

在稠油聚集表征方面, 使用小角度散射技术, 例如小角 X 射线 (SAXS) 和小角中子散射 (SANS) 分析方法可研究稠油胶体系统中沥青质纳米聚集体的分散性和形态特征^[62,63], 研究发现沥青质的聚集形态和粒度特征在不同时间段内有明显差异, 微观聚集态展现出典型的动态变化特征; 此外油样中的组分含量、外界温度的变化对聚集体的尺寸和形貌有很大影响, 体现了稠油中聚集结构的复杂性。

Salim^[64]使用低场核磁共振波谱 (LF-NMR) 和扩散核磁共振波谱 (DOSY NMR) 技术表征了不同原油样品中的沥青质聚集体的平均分子量和扩散能力, 揭示了沥青质的动

力学行为与其平均分子量之间的相关性。即使在低浓度下的轻质原油中，沥青质成核也会发生，成核后会随机生长为不同大小的聚集体，重质原油的沥青质在高浓度下聚集生成了不同尺寸的多分散聚集体，沥青质在溶液中扩散能力与聚集体的分散性和形貌尺寸存在密切关联。

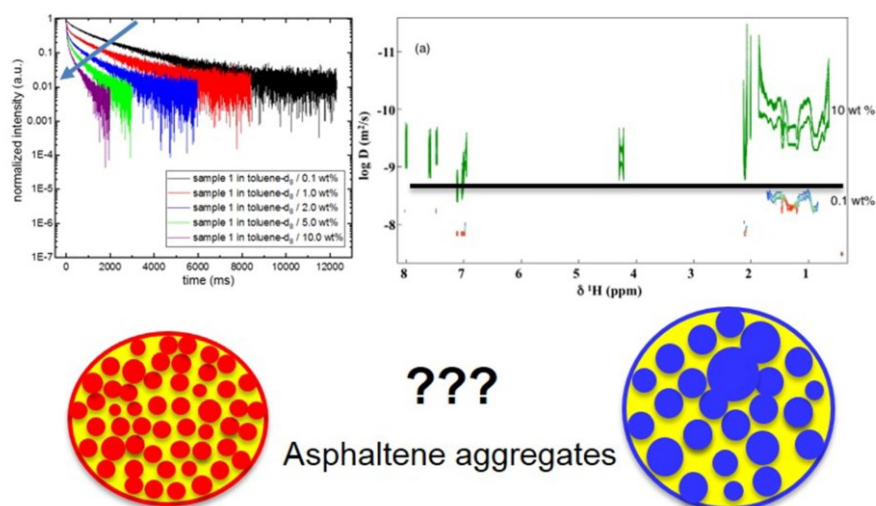


图 1-8 沥青质聚集体的尺寸与扩散性质^[64]

Figure 1-8 Size and diffusion properties of asphaltene aggregates^[64]

长期以来，对于稠油沥青质结构解析与聚集态表征的探索从未止步。然而，由于稠油中沥青质种类结构复杂，聚集体尺寸形貌多样，以及高分辨分析表征技术手段存在的一定局限性，使得目前对于高精度稠油聚集态的表征仍然面临着巨大挑战，这将不可避免地造成对黏度规律的模糊解释，稠油致黏机理尚未得到完整阐述。

1.3.3 稠油黏度实验规律研究

深入认识并理解稠油高黏背后的致黏机理对于稠油高效开发以及我国能源安全战略的实施具有重要意义，长期以来，研究人员开展了大量稠油黏度规律的相关实验研究，取得了众多有价值的研究成果，积累了丰富的理论认识。

众多实验研究表明，稠油黏度主要与稠油组成、化学结构和沥青质浓度等密切相关^[65]。沥青质在决定稠油高黏特性中起到至关重要的作用^[7,9,66-75]，稠油胶体聚集结构及分子间相互作用是导致其高黏的本质原因，稠油中的沥青质“聚集增黏”现象是过去十幾年来的研究热点^[41,42]。

Ghanavati 等人^[66]通过实验和理论研究证明稠油黏度随沥青质浓度的增加呈指数增长（如图 1-9 所示），此外，在沥青质体积分数恒定的情况下，稠油样品的黏度随着温度的升高而显著降低。Guo^[69]通过实验也证明了温度对高沥青质浓度的溶液黏度的影响更为显著，与此同时，微小沥青质团聚颗粒之间的相互作用会显著影响体系黏度。

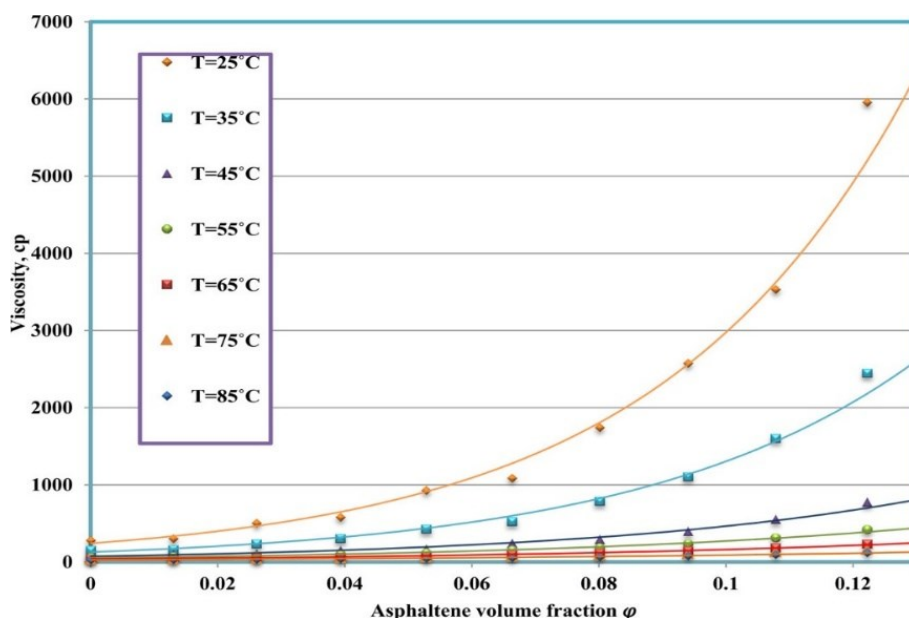


图 1-9 不同温度下稠油黏度与沥青质体积分数^[66]

Figure 1-9 Measured viscosities of heavy oil samples versus the asphaltene volume fraction at different temperatures^[66]

Malkin 等人^[72]比较了来自不同地区约 200 个重质原油样品的黏度。同样证实了沥青质含量的增加可显著增黏的结论，且实际原油中存在的沥青质对其黏度的影响比模型溶剂中溶解的沥青质影响更为显著，这意味着沥青质在稠油中的不同溶剂化状态以及同周围分散介质间的复杂相互作用很可能是造成稠油高黏的重要贡献因素。Mozaffari 等人^[73]测量了在模型溶剂中被稀释沥青质的黏度，并揭示了沥青质的“聚集增黏”行为。

Lei 等人^[74]研究了原油中分散和聚集状态下的沥青质对原油蜡结晶和流动性的影响，证明原油黏度的增加与聚集沥青质颗粒的存在有关。相关理论模型研究同样证实了沥青质的絮凝和聚集有助于原油黏度的增加^[34,75]，研究人员开发了多种预测模型来关联沥青质悬浮液黏度的相关性^[76-80]，在这些模型中，分散沥青质颗粒的尺寸、形貌、黏弹性等被认为是控制颗粒间相互作用、决定黏度的重要原因。综上所述，众多实验研究侧重于沥青质的聚集行为，揭示了沥青质浓度^[66,72]、聚集状态^[73-75]、分散颗粒的形态和黏弹性^[76,78,79]与稠油黏度之间的密切关联。

然而,我国不同地区稠油的重质组分含量差异较大,实验上发现在新疆某区块稠油的沥青质含量较低,但仍具有高的黏度^[81],这说明沥青质含量或许并不是稠油致黏的必要条件,其背后的高黏原因存在一定差异。同时胶质作为稠油中分子量与极性仅次于沥青质的重质组分,亦具有很强的自缔合倾向,会形成较大尺寸的聚集体^[82],有研究表明胶质的存在与稠油空间黏弹性交联网络的形成关系密切,复杂的聚集结构导致了黏度的增加^[83]。

在实验-理论双驱动下,形成了对稠油黏度来源的基本认识:即黏度同沥青质及稠油聚集态结构高度相关,且建立了相对完善的缔合理论模型和结构表征方法。尽管如此,对于诸多反常的黏度现象难以做到合理解释。比如 Yang 等人^[84]在实验中发现沥青质分散但黏度升高的反常现象;在不同稠油中水的黏度贡献会呈现相反的非线性变化^[85-87];降黏剂在同一区块中不同油井间降黏效果差异巨大;实验上的观察到的黏度规律难以从理论上得到合理解释;稠油黏度的主要贡献机制仍模糊不清。鉴于此,目前亟需引入一种新的研究方法从分子层面上探寻稠油微观结构与宏观黏度之间的构效关系,深化对稠油黏度来源及致黏机理的理论认识。

1.4 分子模拟在稠油领域中的应用

1.4.1 分子模拟方法简介

(1) 分子模拟基本方法

分子模拟技术作为探索微观世界的“显微镜”,近年来不断发展、成果显著,现已成为基于量子力学、统计热力学、计算数据科学的多尺度耦合模拟方法;是从原子分子水平上拟研究复杂体系微观结构、动态演变、相互作用的有效研究手段^[12-14];可深入揭示缔合驱动力、刻画稠油聚集特征、模拟剪切流变行为,在研究稠油微观致黏机理方面具有独特优势。经典分子模拟概念可划分为蒙特卡洛(Monte Carlo, MC)和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)。

MC 模拟方法通过分析体系中分子或原子的随机运动,结合统计力学中的概率分布原理,按一定方法产生随机的微观构型,可以获得系统的统计特性和热力学行为,适用于大规模体系的计算。蒙特卡罗模拟往往只关注于模拟结果,无法提供关于系统的动态演化信息,对于动力学行为的刻画存在一定限制。

MD 模拟则将原子视为最小模拟单元，遵循经典牛顿运动力学规律，模拟过程中，原子间相互作用以分子力场来描述，根据分子力场中的势能函数计算原子受力，并在每个时间步长中更新原子的速度和位置。通过数值方法迭代求解运动方程，得到体系的相轨迹，获取微观结构特性，并可根据统计力学原理，对微观状态参量进行充分采样，得到热力学体系的宏观物性。

（1）积分算法

积分算法通过求解系统中粒子的牛顿运动方程来获取各粒子的速度和坐标轨迹，描述粒子的运动状态，动力学模拟中采用近似的数值解法，不同方法有不同的坐标、速度的迭代更新方式，优缺点各不相同，所以积分算法选择取决于模拟系统的特性和所需的数值精度。常用的积分算法有 Verlet 算法^[88]、蛙跳（Leapfrog）算法^[89]、Gear 预测-校正算法^[90]和 Velocity-Verlet 算法^[91]。其中 Velocity-Verlet 算法中的速度、加速度和坐标可同时得到，在计算量适中的前提下且不牺牲精度，几乎是目前最优秀的动力学算法，在 MD 模拟中应用十分广泛。

（2）系综理论

系综一词在热力学上是用来描述体系某种热力学状态，是给定宏观状态下微观状态样本的集合。根据统计力学基本原理，系统内部所有能量状态的统计平均可以通过系统的宏观性质来表现，因此需要基于具体动力学性质来定义系统的系综，以反映其宏观整体性质。根据宏观约束条件，可具体划分为微正则系综（Microcanonical Ensemble, NVE）、正则系综（Canonical Ensemble, NVT）、等温等压系综（Constant Temperature and Pressure Ensemble, NPT）以及等压等焓系综（Constant Pressure and Enthalpy Ensemble, NPH）。在实际模拟中需要根据具体的模拟条件选择不同的系综方法。通常 MD 模拟中的粒子数总维持恒定而且需要控制温度、压力保持恒定，因此常采用 NVT 和 NPT 系综。

（3）周期性边界条件

周期性边界条件（Periodic Boundary Condition, PBC）是一类处理模拟系统边界影响的常用方法，PBC 理论是分子动力学模拟凝聚相体系的关键，它假定宏观真实体系是由微观模拟盒子通过向四周无限平移延展而产生的。对于常规体系，利用 PBC 时只需要模拟少量粒子（通常选取几百到几千目标分子），可以通过时间平均来考察所关心的宏观性质，大大减少了所需计算量。使用 PBC 进行 MD 模拟时，当模拟粒子越过中心元胞的边界跑到其镜像区域时，粒子会被视作从另一侧相反方向以相同的速度重新进入

盒子，因此保证了粒子的数目恒定与性质合理，进而通过全面处理边界粒子的受力情况以消除边界效应^[92]。

1.4.2 稠油微观聚集结构的模拟研究

借助分子模拟技术，研究人员在实验规律的基础上，围绕沥青质分子间相互作用、沥青质缔合形貌、稠油微观流变行为开展了大量研究，深化了对稠油聚集结构和剪切流变行为的认识。

稠油聚集结构的缔合驱动力和缔合方式一直是研究人员的关注重点。1995 年 Rogel^[93]首次利用分子动力学模拟研究两种沥青质分子在模型溶液中的聚集状态，计算获得了聚集体的溶解度参数，揭示了理论模拟与实验行为之间的匹配关系；随后使用 CVFF 力场方法计算了来自不同产地稠油中的沥青质和胶质的二聚体结合能，用于衡量沥青质聚集结构的稳定性，研究发现二聚体结合能中占主导的是范德华相互作用，而氢键引起的能量贡献较弱^[94]。

基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 量子化学计算, Moreira da Costa 等人^[95]证明了芳香环之间的 π - π 堆叠作用是沥青质缔合行为的重要驱动力。Gray 等人^[96]发现氢键会促进稠油中的沥青质缔合过程，然而 Carauta 等人^[97]却没有在沥青质聚集体的形成过程中观察到任何氢键，这可能是由于沥青质模型的结构差异所致。

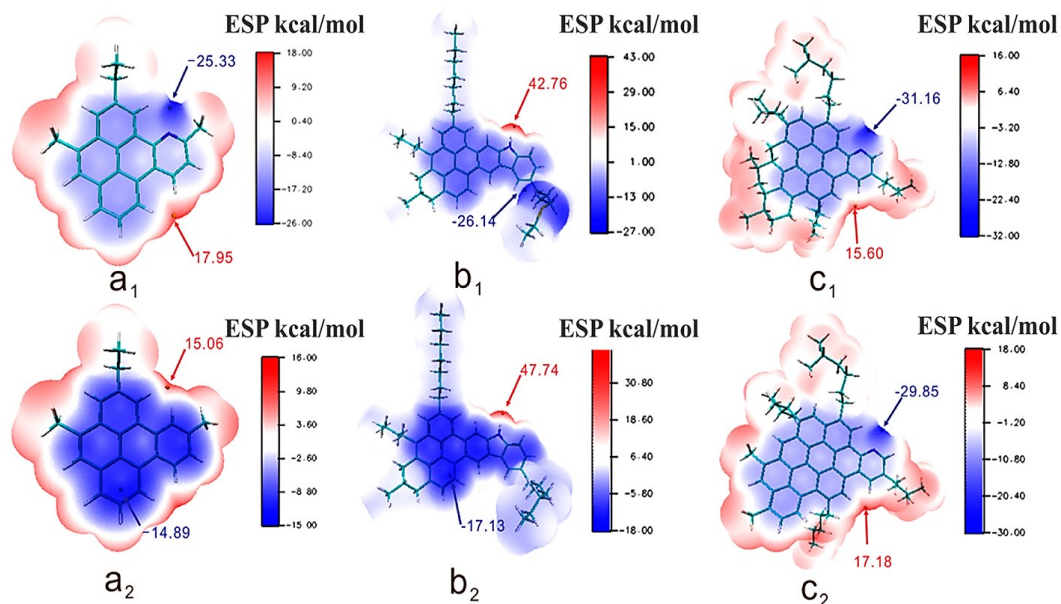


图 1-10 模型沥青质分子的静电势映射图^[98]

Figure 1-10 Electrostatic potential mapping of model asphaltene molecules^[98]

Wang^[98]通过静电势分布和前线分子轨道揭示了沥青质二聚体之间的分子相互作用特征，研究表明沥青质中的杂原子可改变静电势分布（见图 1-10）进而对缔合驱动力产生显著影响，尽管如此，范德华力主导的 π - π 堆积相互作用仍被认为是沥青质聚集的主要驱动力。

Pacheco-Sanchez^[99]采用分子动力学模拟得到了沥青质缔合的三种方式：面-面堆叠、T 型堆叠和平行堆叠，随后 Alvarez-Ramirez 等人^[100]的 DFT 计算结果证明在三类缔合方式中面-面堆叠的缔合取向是最稳定。

稠油聚集结构通常会受到内部结构和外部环境多因素的协同控制。Sedghi^[42]模拟研究了沥青质分子结构特征对其聚集行为的影响，研究表明沥青质芳香核间的相互作用是主要缔合驱动力，芳香核中杂原子可增加缔合强度，烷基侧链会破坏芳香稠环的有序堆积从而显著降低沥青质的缔合程度。Bian 等人^[101]使用 MD 和 DFT 相结合的模拟方法研究了官能团甲基化对沥青质自聚集的影响，这项研究表明，沥青质脂肪族侧链末端的杂原子可通过形成分子间氢键的方式来增强聚集程度。Headen 等人^[49]发现沥青质聚集体的团簇尺寸和数目呈多分散连续分布，聚集体的结构主要为长条状或椭球状，取决于沥青质的分子构型和周围溶剂环境。

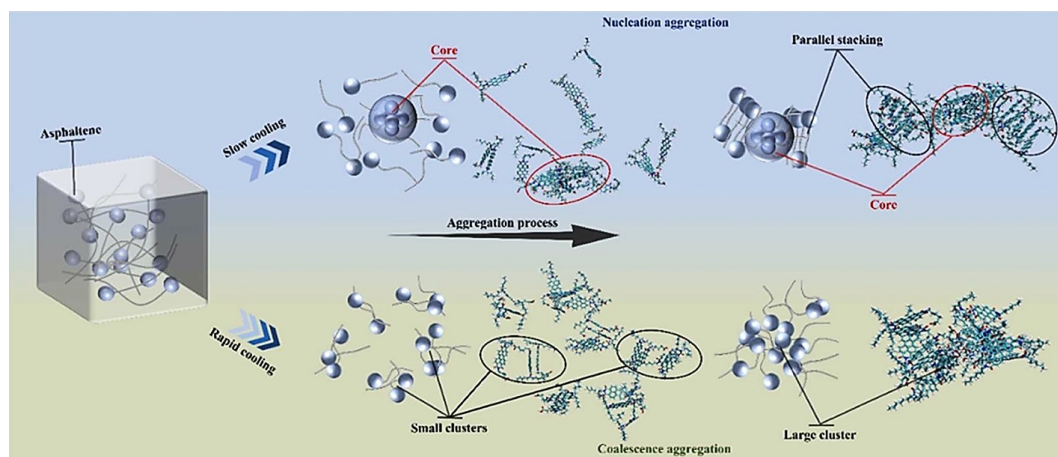


图 1-11 冷却速率对沥青质分子聚集相互作用的影响^[102]

Figure 1-11 Effect of cooling rates on aggregation interaction of asphaltene molecules^[102]

Yu 等人^[102]研究了高温冷却速率对沥青质聚集的影响，模拟表明在较慢的冷却速率下，沥青质分子可以更为有效地相互结合形成致密的聚集体结构，归纳总结了两类主要的聚集模式：成核聚集和聚结聚集（见图 1-11），揭示了沥青质聚集的动力学特征和聚集机理的复杂性。

1.4.3 稠油剪切流变行为的模拟研究

在剪切流变行为的模拟中，首先验证了已有黏度计算方法对稠油体系的适用性。Zhang 等人^[103]使用 Green-Kubo 和 Einstein 平衡动力学模拟方法计算了 473 K 下沥青质、胶质、芳香烃混合物的黏度性质，模拟获得压力自相关系数并使用 Debye-Stokes-Einstein 方程计算得到了模拟黏度，重现了真实沥青质系统黏度的实验趋势，但所需平衡弛豫时间较长，不适合应用于复杂稠油体系的黏度模拟研究。

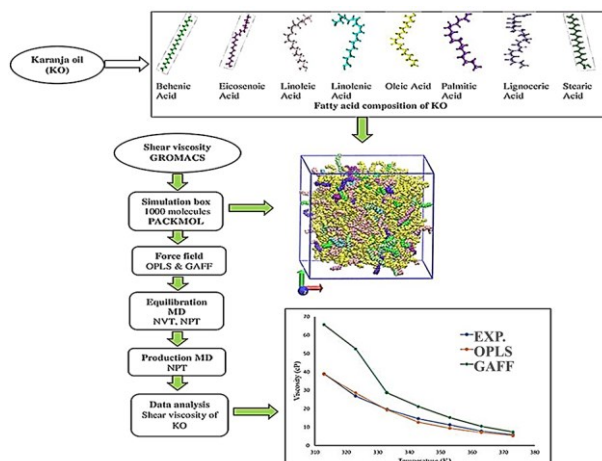


图 1-12 剪切黏度模拟测试流程^[104]

Figure 1-12 Shear viscosity simulation testing process ^[104]

Sneha^[104]采用非平衡分子动力学模拟对周期扰动法测定混合油品剪切黏度的适用性进行了测试，计算得到的剪切黏度在不同温度下均与实验值存在良好对照性，验证了黏度计算方法的准确性，且所需的计算成本大大降低。

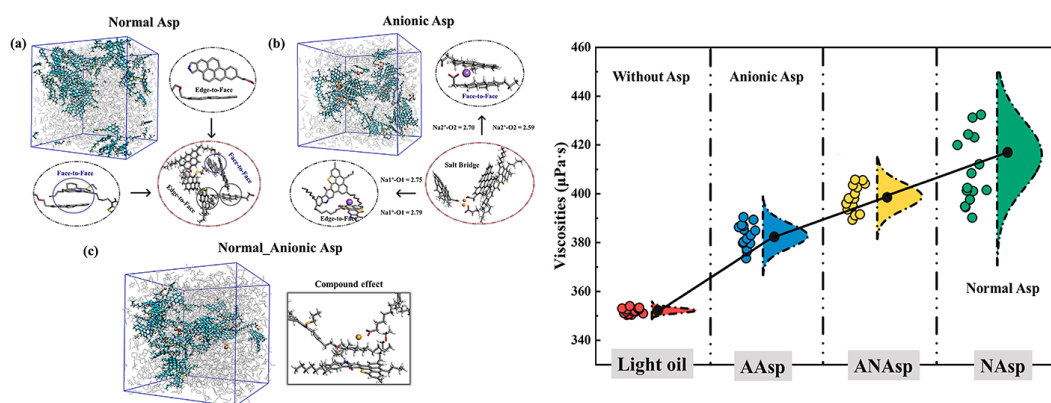


图 1-13 不同稠油模型中的沥青质聚集模拟快照及黏度对比^[105]

Figure 1-13 Simulation snapshots of asphaltene aggregation and viscosity comparison in different heavy oil models ^[105]

其次考察了不同模拟尺度下稠油体系的剪切流变行为。Yuan 等人^[105]构造了 3 类不同带电属性的稠油模型，从空间堆积结构和分子间相互作用的角度探究了黏度增加的分子机理，负电沥青质和阳离子的加入削弱了沥青质聚集体的三维网络结构，黏度均低于正常沥青质体系，同时沥青质间形成的稳定缔合骨架结构具有较强的剪切抵抗力，对结构黏度有一定的贡献。Duan 等人^[106]使用耗散粒子动力学模拟方法，模拟了在正庚烷溶液中沥青质聚集体的剪切流变响应，研究了有无剪切场下聚集体的几何形状及黏度的变化，剪切力会不同程度地破坏聚集体中的面-面堆叠和 T 形堆叠方式，将大聚集体拆解成更小结构片段，体系黏度随着剪切速率增加表现出下降趋势。Zhang 等人^[107]随后使用该方法在介观尺度下模拟了稠油输运管道中的沥青质聚集和沉积现象，模拟结果表明温度、压力、流速共同影响稠油聚集体的胶体结构；在非平衡剪切下，稠油中的轻质组分易于从沥青质周围解聚剥离，一方面促进了沥青质聚集，同时聚集体逐步向管道表面吸附沉积，最终导致沥青质聚沉现象的发生与加剧。

最后发现了不同聚集态稠油体系中的异常黏度变化规律。Xu 等人^[108]依据克拉玛依稠油特征，构建了 6 种稠油模型，研究表明金属离子和杂原子有利于稠油黏度的增加（如图 1-14（a）所示），模拟结果表明沥青质分子聚集体尺寸的增大可导致稠油增黏，表现出“聚集增黏”的黏度变化规律。然而，有模拟研究发现稠油体系黏度不仅仅取决于沥青质聚集程度，Moncayo-Riascos^[102]在研究不同溶剂对沥青质聚集行为的影响时发现，相同沥青质浓度下，沥青质在邻二甲苯溶液中表现出最高的分散性，平均聚集体尺寸最小，但黏度却显著增加，表现出“分散增黏”的反常现象（见 1-14（b））。

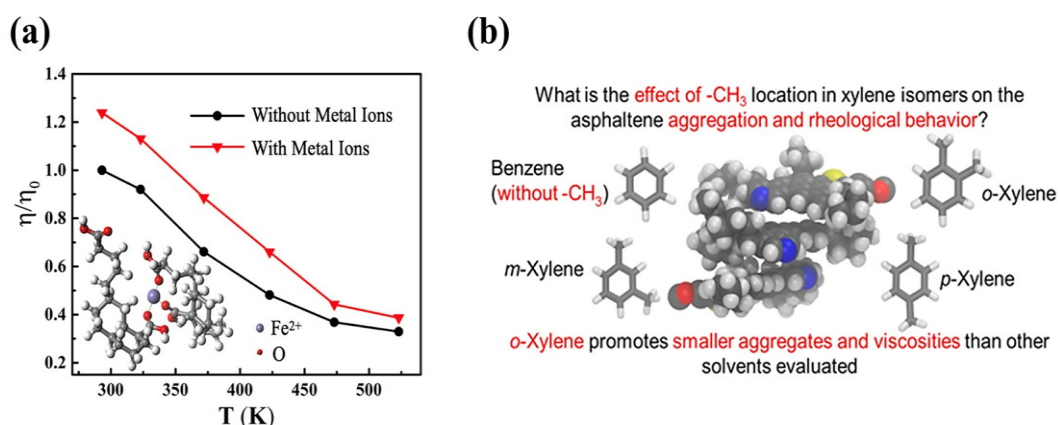


图 1-14 （a）不同温度下金属离子对稠油黏度的影响^[108]；（b）稠油聚集体的分散增黏现象^[102]
 Figure 1-14 (a) The effect of metal ions on the viscosity of heavy oil at different temperatures ^[108];
 (b) The phenomenon of dispersion-induced viscosity enhancement in heavy oil aggregates^[102]

综上所述, 现有的计算模拟工作通过分析稠油聚集结构和剪切流变行为得到了许多宝贵的规律性认识, 但总体而言对致黏机理的认识程度仍十分有限。主要体现在对于黏度来源的理解过于单一, 仅仅通过沥青质之间的缔合强度或沥青质-胶质间的相互作用来分析黏度变化, 难以合理解释复杂稠油聚集态对黏度的贡献; 此外, 尽管认识到稠油致黏的本质原因在于以沥青质缔合体为核心的胶体微观聚集结构, 但对于如何通过改变聚集结构来实现黏度调控的微观分子机理缺乏深入认识。

1.5 本论文的研究意义、研究思路及研究内容

稠油资源的持续、低碳开发对于推动社会经济发展以及保障国家能源安全具有重要意义。然而长期以来, 人们对稠油分子间相互作用、微观聚集结构以及它们与黏度的对应关系缺乏深入认识, 不同稠油体系中稠油聚集态差异掩盖了微观致黏机理的本质, 对稠油致黏机理和降黏机制的认识不清成为制约高效稠油降黏体系设计与研发的关键瓶颈问题, 使得稠油冷采降黏面临一定困难。因此, 对稠油致黏机理的深入认识, 是实现稠油流动保障, 实施稠油化学复合冷采的理论基础; 厘清稠油致黏机理, 进而开展降黏机制的理论探索, 对于我国稠油资源的高效降黏开发至关重要。

在实验、理论与模拟研究的多重驱动下, 已经对稠油黏度变化规律以及稠油高黏特性背后的物理机制形成了一定认识: 即稠油致黏的本质原因在于以沥青质缔合体为核心的胶体微观聚集结构以及稠油组分间复杂相互作用, 但仍存在诸多疑问亟待进一步研究:

(1) 传统实验研究主要是基于稠油宏观黏度表征的规律性研究, 难以深入到微观层次揭示稠油的结构特征及致黏机理, 许多反常黏度现象得不到合理解释; (2) 现有模拟研究对稠油聚集体的结构特征及剪切响应特性缺乏认识, 对“分子间相互作用”与稠油结构的因果关系缺乏理解, 尚未建立起稠油微观结构-剪切响应特征-稠油高黏之间的构效关系; (3) 对于预期降黏机制认识不足, 稠油降黏体系的设计与研发缺乏理论指导。

上述认识的不足已成为阻碍稠油致黏机理研究与黏度合理调控的关键问题, 亟需发展一套基于分子模拟技术的稠油致黏机理研究方法。基于此, 本论文拟采用量子化学计算、分子动力学模拟方法从多个尺度研究稠油微观动态结构及其与黏度的关联, 系统揭示稠油致黏机理, 期望对 Yen-Mullins 模型进行发展修正, 提出更加全面、细致的“稠油微观聚集态-流变态”的黏度物理模型, 促进稠油物理化学理论的发展, 为稠油冷采降黏剂的分子设计提供理论指导, 为稠油资源低碳、高效开采技术的发展提供助力。

本论文研究内容共分为四部分，研究思路框架如图 1-15 所示：

稠油微观聚集态及致黏机理的分子模拟研究

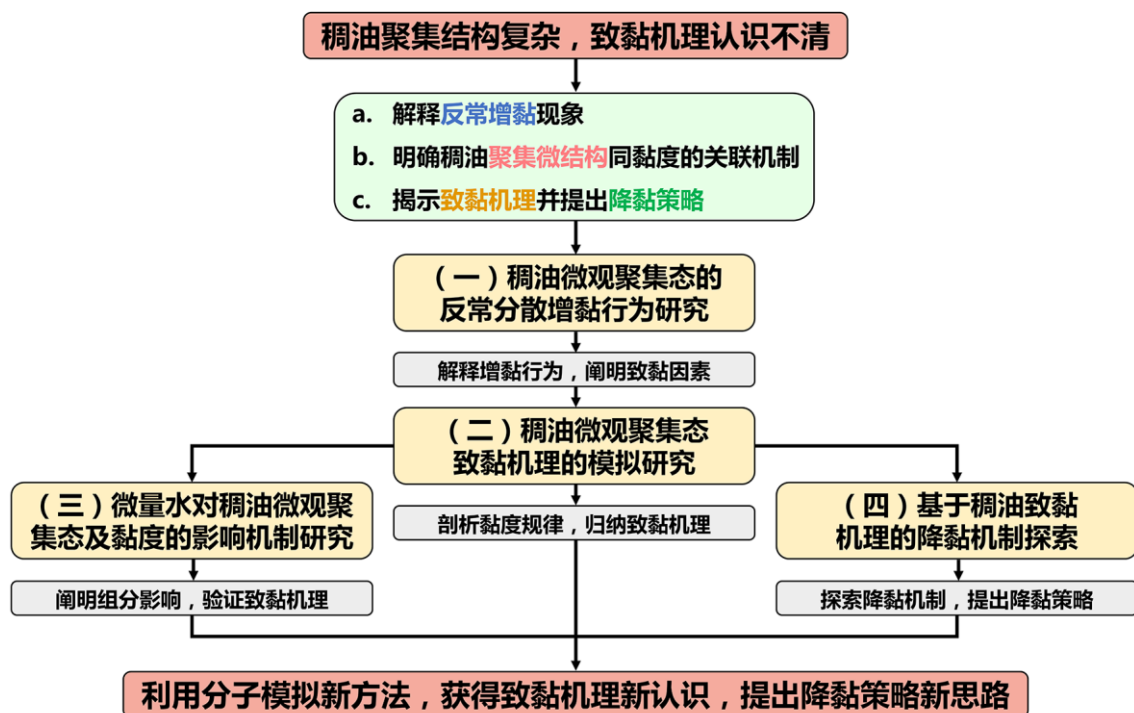


图 1-15 本论文的研究框架图

Figure 1-15 Technical route of this work

首先针对实验中所发现的“分散增黏”现象，建立分子模拟方法并优选适用于稠油体系模拟的分子力场，引入分散剂模拟再现实验中的分散性差异和黏度规律，揭示稠油微观聚集态沥青质“分散增黏”黏度现象背后的分子作用机制，解释沥青质“分散增黏”行为，阐明稠油致黏因素（第二章）。其次为了系统研究稠油黏度来源和微观聚集态对黏度的影响规律，采用预组装策略构造出不同稠油聚集态模型，以此探究稠油微观聚集态结构与宏观黏度特性之间的构效响应机制，从分子尺度上剖析黏度作用规律，提出黏度物理模型，并详细阐述两大黏度决定因素在不同聚集状态稠油系统中的致黏作用，归纳出稠油致黏机理（第三章）。

随后考察了特征组分微量水对稠油聚集态和黏度的影响规律，详细讨论水含量与不同聚集态稠油之间的分子作用机制和黏度调控机理，解释实验中微量水存在下的不同黏度变化规律，进一步验证致黏机理的普适性，为稠油降黏体系的设计奠定理论基础（第四章）。最后基于已有稠油致黏机理的认识开展对稠油降黏机制的理论探索和验证，研究不同油溶性降黏剂分子的微观分子作用机制，验证并补充了致黏机理中的黏度决定因

素，提出进一步强化降黏效果的有效策略，为稠油降黏剂的分子设计与改进提供理论指导（第五章）。

一方面，深入探索科学问题，发展基于分子模拟技术的稠油致黏机理研究新方法，获得基于稠油微观聚集态的致黏机理新认识，归纳致黏机理；另一方面，聚焦解释实验现象，从微观机理出发，提出基于致黏机理的降黏策略新思路，理论指导稠油降黏。力图借助理论模拟在“稠油微观聚集态及致黏机理”这一稠油开发领域的瓶颈科学问题上取得新认识，为我国稠油资源的低碳、高效开发提供理论指导和技术支撑。

第2章 稠油微观聚集态的反常分散增黏行为研究

根据石油化学领域的普遍认识,沥青质缔合体是稠油胶体结构的核心,沥青质的缔合行为是连接众多环境变量、稠油聚集态结构与稠油黏度的关键桥梁,其中沥青质缔合体的聚集和絮凝是稠油高黏的主要原因之一。因此,抑制沥青质聚集、维持缔合体的分散性,成为了降低稠油黏度、提高流变性能的有效手段,“分散降黏”则是作为众多分散剂、降黏剂的设计思路之一。然而,有实验研究表明稠油中有时会发生“分散增黏”的反常行为,这与传统理论认识所不符,为什么会出现反常分散增黏现象?沥青质缔合体与黏度存在怎样的构效关系?这引起了我们强烈的兴趣,并由此开展了深入研究。

2.1 引言

沥青质聚集和沉积行为给石油工业带了众多生产风险和经济挑战^[7,24],沥青质因其结构上的复杂性导致在分子水平上具有强烈的自缔合倾向,通常会恶化稠油的流变性,因此在各类复杂热力学条件下,保持沥青质稳定的分散性对于延缓沥青质聚并、絮凝、析出现象的发生显得尤为关键。在稠油生产和输运过程中,引入化学分散剂是保持沥青质纳米团簇稳定和减少聚沉的有效手段,其中寡聚表面活性剂因其优异的分散性能和低廉的合成成本,被认为是最具潜力的一类沥青质分散剂^[109]。与此同时,分散剂在提高沥青质的分散性的同时对降低稠油黏度、改善流变特性具有显著作用^[110],在实际使用中往往发挥出“一石二鸟”的功效。

然而,分散剂同时调控沥青质聚集-分散性和体系流变性的作用效果有时存在争议,Yang 等人^[84]在实验中发现使用多烷基化芳香酰胺(Multi-alkylated Aromatic Amides, MAA)分散剂表现出优异的分散性能的前提下,却造成原油样本黏度增加现象,这有悖于“分散降黏”的传统理论认识。但由于缺乏对分散作用机制与黏度来源的深入认识,这类反常结果很难被理解。类似地,有别于传统“聚集增黏、分散降黏”的认识,Moncayo-Riascos^[102]在研究不同溶剂对沥青质聚集行为的影响时发现稠油体系黏度不仅仅取决于沥青质的聚集程度,有时同等沥青质浓度下聚集体分散但黏度显著增加。以上“分散增黏”行为表明,有关沥青质聚集-分散行为对稠油黏度的调控机制尚未完全阐明,这不仅造成了分散剂分子设计思路的困惑,同时也为稠油致黏机理的探索带去严峻挑战。

因此,为了深入了解沥青质分散性与稠油黏度之间的关联机制,受 Yang 等人有趣研究结果的启发,本章拟从沥青质缔合体分散增黏的行为入手,采用分子动力学(MD)模拟与密度泛函理论(DFT)计算相结合的多尺度分子模拟方法,旨在通过解决三个关键科学问题:(1)分散剂如何影响沥青质的分散性?(2)MAA 分散剂微观分子作用机制是什么?(3)为什么会出现反常的分散增黏行为?首先再现实验中的分散性差异和黏度规律,阐述分散沥青质的微观动力学过程,随后探究分散性能差异的分子机制,最后探讨分散增反常现象背后的物理本质,阐述黏度来源,揭示沥青质与 MAA 分散剂之间的微观相互作用并解释黏度异常增加的分子机制,深入挖掘稠油聚集态微观结构与宏观黏度之间的构效关系。

2.2 模型建立与计算方法

2.2.1 分散系统模型的建立

稠油中的重质极性组分(如沥青质和胶质)因其独特的极性分子结构和物理化学性质,在决定稠油流体流变特性方面发挥着重要作用。因此,考虑到实际稠油成分的复杂性和模拟尺度的限制,决定采用 MD 模拟中常借鉴使用的一类沥青质分子以及六类胶质分子作为重要的极性组分^[111,112]。三类化学沥青质分散剂 MAA 参考 Yang 等人设计合成的分子构型,具体结构可参见图 2-1。

表 2-1 系统的分子组成及 MD 模拟配置

Table 2-1 Molecular composition and MD simulation configuration of systems

模拟 系统	模型分子数目				分散剂 分子量 (Da)	初始盒子 尺寸	最终盒子 尺寸	模拟 时长 (ns)
	沥青质	胶质	正庚烷	分散剂		(nm ³)	(nm ³)	
Crude oil	27	48	1774	—	—	12×12×12	7.7×7.7×7.7	80
Oil-MAA1	27	48	1774	66	289.5	12×12×12	7.9×7.9×7.9	80
Oil-MAA2	27	48	1774	38	500.8	12×12×12	7.9×7.9×7.9	80
Oil-MAA3	27	48	1774	27	712.1	12×12×12	7.9×7.9×7.9	80

初始稠油模型中包含 7 wt% 的沥青质,代表了许多油田中发现的典型沥青质浓度水平^[113],同时这也是早前许多 MD 模拟研究中所使用的标准沥青质浓度^[41,114]。选择 7 wt% 浓度的胶质和 86 wt% 的正庚烷分子作为沥青质的分散介质,这与 Headen 等人 MD 模拟研究中采用的模型配置保持一致^[49],不再额外引入芳香分以便更好地突出分散剂对沥青

质聚集特性的影响以及对系统黏度的贡献。模型构建时首先将初始尺寸为 $12 \times 12 \times 12 \text{ nm}^3$ 的立方盒子均匀划分为三层,每层中包含 9 个有序排列的沥青质分子,随后借助 Packmol 软件^[115]随机填充剩余油组分和分散剂分子。值得说明的是,在考虑分散模型中三种分散剂的添加比例时,尽可能参考原始实验文献中的方法,保持三种分散剂相同的添加浓度。但是,如若按照实验中比例 (500 ppm), 模拟系统则需扩大大约 200 倍才可保证合理的分散剂添加数目,这在目前的计算条件下是难以实现的。为了保证合理的分散剂添加数量,同时考虑到模拟规模的实际限制,故人为提高了分散剂的浓度 (约为 9.3 wt%), 令最大分子量的 MAA3 分散剂与沥青质分子数目之间比例保持为 1:1, 剩余两类分散剂按照等比例添加,分散稠油系统分别命名为 Oil-MAA1、Oil-MAA2 和 Oil-MAA3, 表 2-1 列出了所构建的 4 组模拟系统的分子组成及 MD 模拟配置。

2.2.2 计算模拟细节

(1) MD 模拟

本章中所有 MD 模拟使用 GROMACS 2019.6 开源软件包^[116]执行。分子力场参数集使用 CHARMM 通用力场 (CHARMM General Force Field, CGenFF)^[117]确定。CGenFF 常被用于研究油-水界面和固-液界面的物化性质^[118-122]。此外,它已被证明非常适合描述沥青质聚集的微观缔合行为以及再现稠油体系的流变特性^[123-125], 在后续的力场优选中我们也证明了 CgenFF 力场模拟原油标准组物性特征的准确性,具体讨论请参见 2.3.1 小节。

MD 模拟的细节步骤如下 (参见图 2-1 右上角部分): 首先,依次采用最速下降和共轭梯度算法,以 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的原子最大受力收敛标准优化模拟体系能量。在完成能量最小化后,系统在等温等压 (NPT) 系综状态下进行 1 ns 的预平衡 MD 模拟用于弛豫体系、调整至合理密度。参考实验中的温压条件,使用 V-rescale 热浴^[126]将温度控制在 300 K, 使用 Berendsen 压浴^[127]将压力维持在 1 bar, 控压的耦合时间常数 τ_p 设定为 0.5 ps 以快速放缩盒子尺寸来达到稳定的预平衡状态。随后,采用 Parrinello-Rahman^[128]控压方法用于产生合理的 NPT 系综并进行 80 ns 的平衡态 MD 模拟。最后,将平衡态 MD 模拟得到的最终结构,在正则 (NVT) 系综下重复多次非平衡分子动力学 (Non-equilibrium Molecular Dynamics, NEMD) 模拟以获得剪切黏度。黏度数据样本的计算方法如下: 在 10 次独立的 1.2 ns NEMD 模拟中施加剪切应力 (加速度振幅范围从 $0.005 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-2}$ 增加至 $0.05 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-2}$, 间隔为 $0.005 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-2}$)^[129], 然后参考周期扰动法黏度计算

方法原文中 Hess 等人^[130]的建议,统计后 1 ns 模拟的黏度倒数的能量平均值,进行单位换算,然后线性外推至剪切加速度振幅为零,从而获得最终的黏度数据^[129]。在所有平衡及非平衡 MD 模拟中,周期性边界条件^[131]适用于模拟盒子的所有方向。LINCS 算法^[132]被应用来约束所有涉及氢原子的键长和键角。邻居列表以及计算范德华和静电相互作用的截断半径统一设定为 1.2 nm,范德华相互作用在 1.0 nm 的截止距离处借助开关函数进行修正,并使用粒子网格 Ewald (Particle Mesh Ewald, PME) 方法计算长程静电相互作用^[133,134]。采用蛙跳式 Verlet 算法,并采用麦克斯韦-玻尔兹曼分布来生成系统中的初始原子速度。为了更精确地模拟体系结构演变过程,将整个模拟的时间步长设为 1 fs 并且每 10 ps 保存一次轨迹和能量数据用于后续分析。

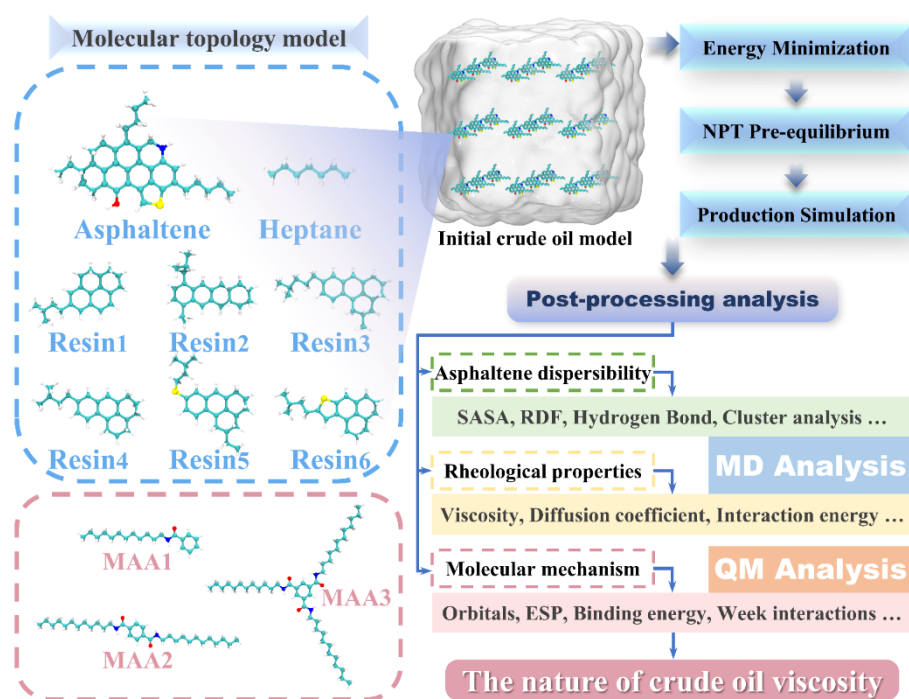


图 2-1 模拟系统的初始配置以及 MD 模拟和后处理分析流程

Figure 2-1 The initial configuration of modeling system and the protocol for MD simulation and post-processing analysis

(2) DFT 量子化学计算

模拟中使用的所有分子构型均由 GaussView 5.0 软件构建,初始分子结构使用 Gaussian 09 E.01 程序包在 ω B97XD/6-311G*计算级别^[135,136]下进行 DFT 结构优化,并且通过 Lu 等人^[137]开发的 Multiwfn 程序从优化的构型和波函数信息中采用限制性静电势拟合 (Restrained ElectroStatic Potential, RESP) 的方法计算 RESP 电荷,对初始力场下的原子电荷进行修正,实现对分子间静电库仑相互作用的准确描述。图 2-1 的左侧部分

展示了 2.2.1 小节所提及的所有 DFT 结构优化后的稠油组分和 MAA 分散剂的分子构型。此外，通过绘制表面静电势（Electrostatic Potential, ESP）分布图以及前线分子轨道图用于分析沥青质和分散剂分子的分子活性特征。随后，使用溶剂化模型密度（Solvation Model Density, SMD）溶剂模型^[138]在 M05-2X/6-31G* 的 DFT 标准泛函基组下获得了正庚烷溶液环境中极性油分子和分散剂的溶剂化自由能用于评估溶解度的差异。

为了准确衡量沥青质与三种分散剂之间的相互作用强度，我们基于优化的单体分子以平面堆叠的形式构建了四种二聚体类型的初始结构。所有二聚体构型首先在 xtb 6.6.0 程序中使用 GFN1-xTB 参数进行 10 ps 基于玻恩-奥本海默近似的从头算分子动力学模拟^[139,140]，随后提取最终帧的结构，使用与单分子构型优化相同计算级别再次使用 Gaussian 程序进行 DFT 结构优化。基于优化的二聚体拓扑结构，使用 ORCA 5.03 程序包^[141]考虑精确 Counterpoise 能量校正的基组重叠误差，并在更高精度的泛函及基组（ ω B97X-M/def2-TZVP）水平下获得准确的二聚体结合能^[142,143]。为了揭示沥青质二聚体与沥青质-分散剂二聚体分子片段间的相互作用性质及主导驱动力，借助 Lu 等人开发的 Multiwfn 程序代码进行基于分子力场的能量分解（Energy Decomposition Analysis based on Forcefield, EDA-FF）分析^[144]。此外，对 DFT 优化过的四组缔合二聚体开展独立梯度模型（Independent Gradient Model, IGM）分析^[145]以提供弱相互作用的可视化呈现，为沥青质-分散剂之间的非共价作用提供定性评估参考。使用 DFT 量子化学计算方法，完成模型分子的精确建模和对动力学参数的修正，并试图从分子活性、溶解度、缔合驱动力、二聚体结合能、非键弱相互作用等角度阐明动力学分散-缔合行为差异的本质成因及背后的微观分子作用机制。

（3）后处理分析

如图 2-1 中展示的后处理分析流程，对于 MD 和 DFT 的计算模拟结果，拟采用 MD 和量子力学（Quantum Mechanics, QM）两类分析方法，尤其关注沥青质的分散性、分子作用机制和流变特性，从而更深入地了解黏度性质。文中绝大多数分析是基于 GROMACS 的内置分析程序和 Multiwfn 软件代码和脚本实现的，也有部分自编的 VMD 分析脚本。除有特殊说明，所有 MD 分析的数据样本（如轨迹、能量等）均取自平衡模拟的最后 10 ns，并求取平均值和相应的数值误差。使用 VMD 1.9.3 软件^[146]进行模型可视化，观察模拟的动态轨迹和构型，并渲染生成所需的结构快照。

2.3 结果与分析

2.3.1 分子力场优选

一般而言，分子力场参数很大程度上决定了分子动力学模拟结果准确性，尽管在 2.2.2 小节中提到 CGenFF 力场的准确性已经在众多文献中得到验证，但其他类型的分子力场例如 OPLS-aa^[42,49,147-149]，GAFF^[150-152]，GROMOS96^[47]等同样也在研究沥青质缔合行为的相关 MD 模拟中被广泛使用。因此，为保证本章及后续一系列 MD 模拟结果的准确性，尤其是需要保证黏度模拟结果的可靠性，我们基于 MD 模拟方法考察了不同分子力场在模拟标准组分时的物性特征，从中优选出适用于稠油体系模拟的分子力场。

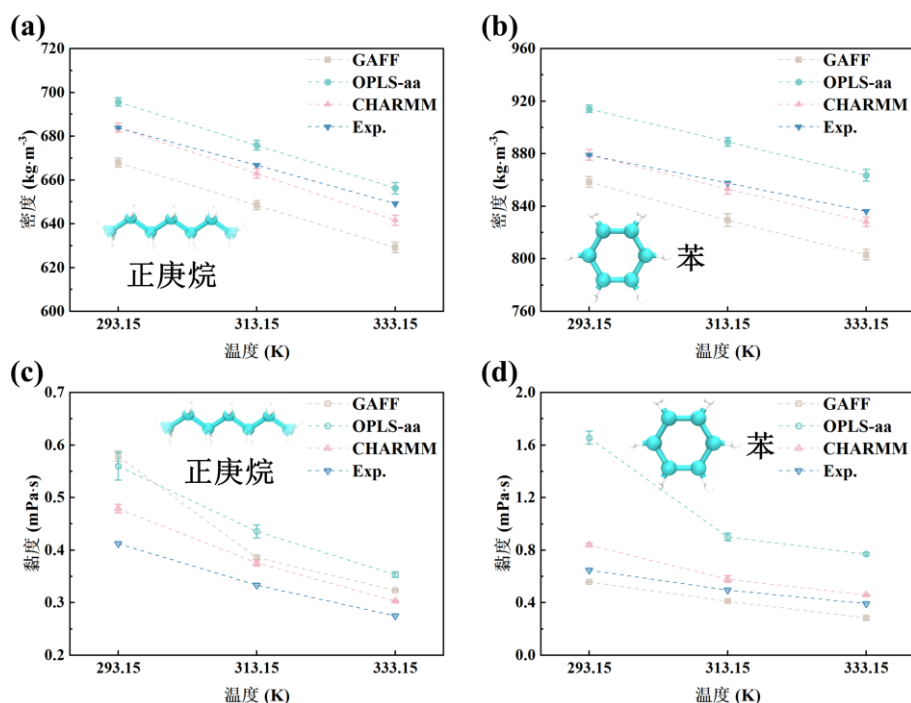


图 2-2 恒压-变温条件下的密度黏度特征：（a）正庚烷密度；（b）苯密度；（c）正庚烷黏度；（d）苯黏度

Figure 2-2 Density and viscosity characteristics under constant pressure and varying temperature conditions: (a) Density of n-heptane; (b) Density of benzene; (c) Viscosity of n-heptane; (d) Viscosity of benzene

组分选择上考虑到沥青质和胶质分子通常缺少可对比的实验物性数据，于是选择了原油中常见的正庚烷和苯组分作为标准测试组分，同时也是 MD 模拟研究沥青质缔合沉积行为时常用溶剂，模拟考察在不同温度（293.15 K、313.15 K、333.15 K）和恒定压力（1 bar）下的密度和黏度特性，实验物性数据来通过美国国家标准与技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）物性数据库^[153]获得。使用

GaussView 软件绘制分子构型并用 Gaussian 软件进行 DFT 结构优化，随后用 Packmol 软件搭建分别含有 1000 个分子的单组分模型，对每种组分的模型分别设置 GAFF、OPLS-aa 和 CHARMM 力场所对应的力场参数及原子电荷，按照 2.2.2 中所提及的模拟流程执行不同温度、力场下的 MD 模拟并获得对应的密度、黏度数据。

恒压-变温条件下正庚烷和苯的密度和黏度特征如上图 2-2 所示，可以观察到，不同分子力场下的模拟物性结果均与 NIST 中的实验物性数据呈现相同的变化趋势，即密度和黏度随温度的升高而降低。整体来看，不论是对于非极性烷烃，还是对于极性苯环结构，CHARMM 力场（粉色）的模拟物性结果与实验值（蓝色）更为贴近。因此可以认为对于具有多环芳香烃和烷烃侧链的沥青质分子结构，CHARMM 力场（CgenFF）应表现出良好的适用性和准确性，非常适合用于描述稠油体系的物性特征。

2.3.2 沥青质分散行为的模拟验证

在系统研究分散剂如何影响沥青质的分散性这一科学问题之前，首先验证了 MD 模拟的可靠性，分别提取了 4 组模拟系统中沥青质分子和 MAA 分散剂分子在 80 ns 平衡态 MD 模拟过程中的均方根偏差（Root Mean Square Deviations, RMSD）。如图 2-3 所示。两组分子的 RMSD 曲线经历了先快速上升后持续波动的过程，并在模拟的中后期达到相对稳定的状态，这表明在模拟后期沥青质缔合体 and 分散剂的结构变化已逐渐平稳，说明模拟体系已达到平衡状态。

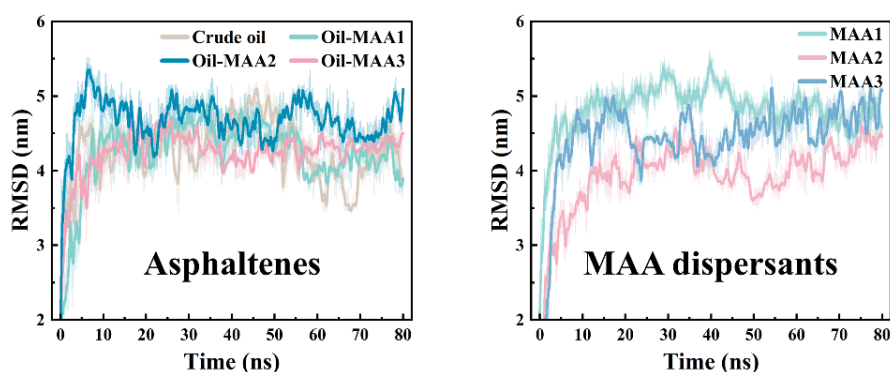


图 2-3 沥青质分子和 MAA 分散剂分子的 RMSD 曲线

Figure 2-3 RMSD curves for the molecules of asphaltenes and MAA dispersants

四组模型的模拟平衡快照和沥青质聚集分布如图 2-4（a-d）所示，为清晰起见，只保留沥青质和三类 MAA 分散剂。可以观察到沥青质的聚集程度具有明显差异，正庚烷

溶剂的存在使沥青质缔合行为更加明显^[27]，即使在胶质的稳定作用下，体系（a）中的沥青质也表现出了较高的聚集强度。

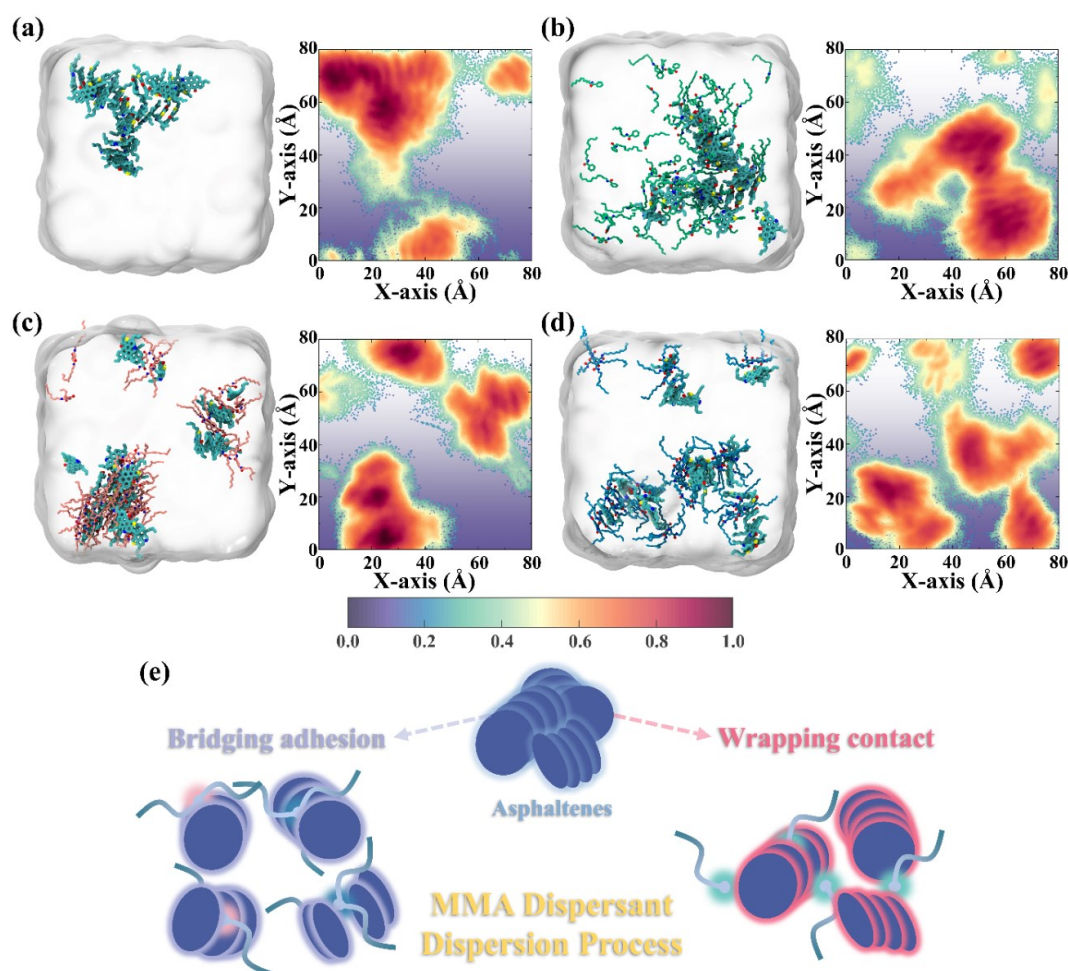


图 2-4 Crude oil 和 Oil-MAA 系统最终模拟快照以及模拟后 10 ns 中沿 Z 轴投影的沥青质聚集二维密度分布，其中沥青质分子以青色（a）表示，三种 MAA 分散剂分子分别以绿色（b），粉色（c）和蓝色（d）表示；（e）两种相互作用模式下 MAA 分散剂分散过程示意图

Figure 2-4 Final snapshots and projection of 2D-density distribution of asphaltenes aggregation configurations along the Z-axis direction during the last 10 ns simulation of Crude oil and Oil-MAA systems; asphaltene molecules are displayed in cyan (a), three MAA dispersants molecules are displayed in green (b), pink (c) and blue (d) respectively; (e) The image of the MAA dispersant dispersion process with two types of interplay modes

余下的三组模拟快照中，MAA 分散剂分子围绕在沥青质聚集体周围，但沥青质分子的聚集水平明显降低，显示了分散剂对沥青质的分散效果。为了获得沥青质聚集体的更多形貌特征，绘制了沥青质分子沿 Z 轴投影的二维（X-Y）聚集密度分布图。从图中可以清楚观察到，不含分散剂的体系中沥青质分子的堆积骨架清晰，聚集紧密，颜色映射较深，说明沥青质缔合程度较高；而对于加入 MAA 分散剂的三组分散稠油体系，沥

青质的分布更为分散，且反映聚集程度的颜色映射相对更浅，故整个系统中的沥青质缔合体的分散性得到增强。不同类型分散剂的分散效果也有较大差异，与单烷基侧链的分散剂 MAA1 分子（绿色）相比，具有双烷基（粉色）和三烷基侧链（蓝色）的分散剂分子吸附、拆解、分散沥青质缔合体的效果明显要更好。

类似地，图 2-5 展示了三类分散剂的聚集分布情况，对比图 2-4 中沥青质聚集体的分布位置，发现大多数 MAA 分散剂分子包覆在沥青质周围，但 MAA1 分散剂的分布相对分散且部分 MAA1 分子未与沥青质发生接触，而 MAA2 与 MAA3 分散剂呈现紧密聚集在沥青质聚集体周围，甚至侵入到沥青质的聚集体中，这说明三类分散剂与沥青质之间的相互作用强度存在很大差异。随后在 MD 模拟轨迹中可以观察到分散剂分子主动靠近、吸附在沥青质极性杂原子和多环芳烃平面的微观动态过程。在此背景下，我们总结了 MAA 分散剂作用于沥青质缔合体的分散过程（图 2-4（e）），便于更好地理解分散剂对沥青质分散行为影响的内在作用机制，定义了两类潜在的相互作用模式：包裹接触和桥连吸附。

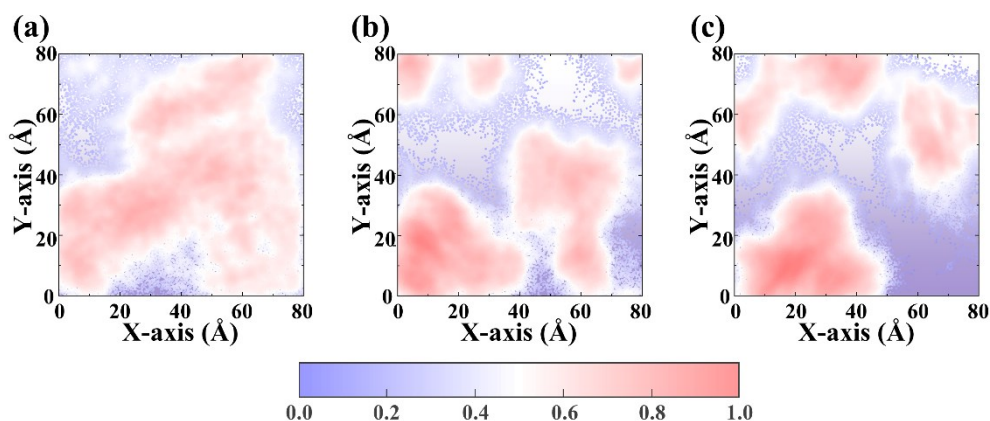


图 2-5 三类分散系统中分散剂在模拟后 10 ns 中沿 Z 轴投影的二维密度分布：（a）Oil-MAA1；（b）Oil-MAA2；（c）Oil-MAA3

Figure 2-5 The 2D-density distribution of dispersants configurations along Z-axis direction for three dispersant systems during last 10 ns simulation: (a) Oil-MAA1; (b) Oil-MAA2; (c) Oil-MAA3

在定性观察到初步分散效果后，建立了定量描述沥青质分散程度的评价指标。图 2-6（a）中描绘了溶剂可及表面积（Solvent Accessible Surface Area, SASA）的物理定义，由于沥青质分子在自发聚集过程中会显著减少其周围的暴露面积，因此借助溶剂可及表面积能够很好反映沥青质的聚集-分散程度，SASA 越小，沥青质聚集越强。SASA 在模拟过程中下降地越慢，则说明沥青质的缔合行为受到了抑制，分散性因此改善，同时这也意味着它们已被分散成更小的纳米聚集体。通过观察下图 3（b）中 SASA 的变化趋

势,可以明显看出,三种分散剂的加入均抑制了沥青质的聚集行为,而 Oil-MAA2 体系的效果最为明显,体系中沥青质的分散程度最高。随后对 4 组模拟体系进行了沥青质团簇性质分析,以 3.5 Å 作为定义沥青质团簇的距离判断标准^[42,49]统计的团簇数目和团簇尺寸可以描述沥青质缔合体的分布和尺寸特征,二者通常呈负相关,团簇数目多,平均尺寸小,分散性强。图 2-6 (c) 显示,在最初的 20 ns 内,团簇聚集的数量迅速减少随后缓慢下降,但加入分散剂的三组分散系统的团簇数目曲线下降明显更慢,与 SASA 曲线的下降行为类似,这表明在动力学上 MAA 分散剂能够抑制沥青质分子聚集形成更大的纳米团簇,图 2-6 (d) 中的团簇平均尺寸很好地印证了这点,添加分散剂的体系沥青质团簇尺寸在模拟中后期增加缓慢,并未形成大尺寸的沥青质缔合体,从而改善了体系的分散性。以上结构参数揭示了分散剂分散沥青质的微观动力学过程,定量评价了分散效果,具体表现为 $MAA2 > MAA3 > MAA1$ 。

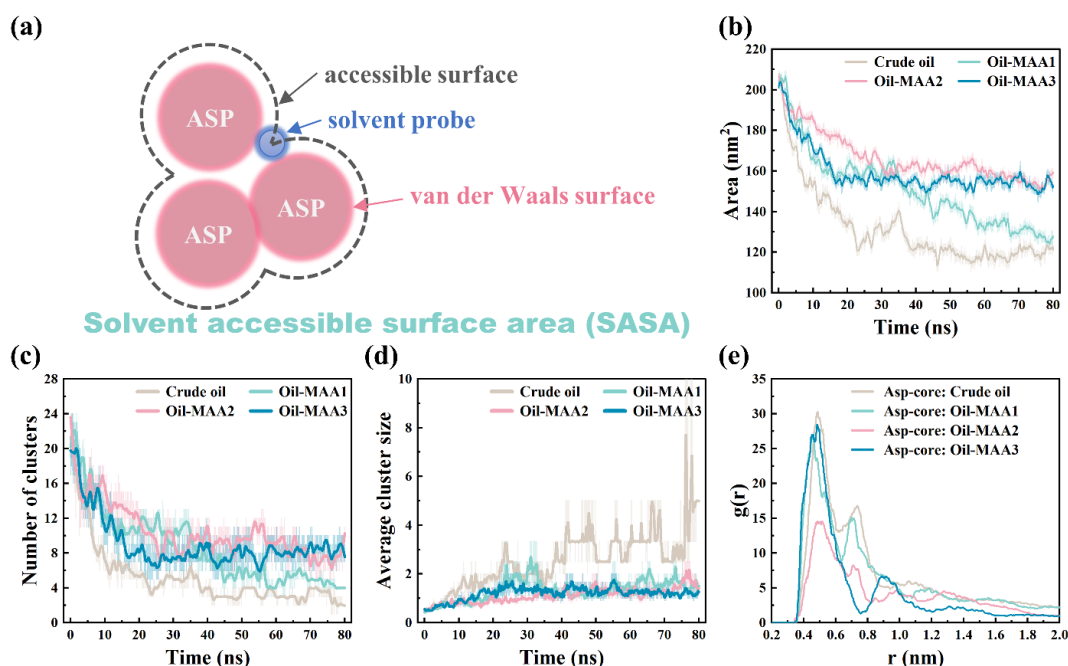


图 2-6 (a) 溶剂可及表面积 (SASA) 定义图; (b) 沥青质分子的 SASA 曲线; (c) 沥青质团簇的数量及 (d) 平均聚集尺寸; (e) 沥青质核心之间作用的 RDF 曲线

Figure 2-6 (a) The definition image of the SASA; (b) The SASA profiles of asphaltene molecules; (c) The number of asphaltene clusters and (d) the average cluster size of asphaltene aggregates; and (e) RDF profiles of the action of the asphaltene core for the systems of Crude oil and Oil-MAA

最后统计分析了沥青质分子几何中心 (Asp-core) 之间的径向分布函数 (Radial Distribution Function, RDF), 揭示了沥青质在分散剂存在下的聚集分布差异。如图 2-6 (e) 所示, 很明显, 初始稠油体系中存在两个沥青质聚集峰, 分别位于 5 Å 和 7.5 Å

处，第一个峰是沥青质 π - π 平面堆叠的相互作用范围。在添加分散剂后，RDF 峰向左移动，同时强度减弱，具体到每类分散剂的作用效果各有不同。MAA1 分散剂的加入导致整体峰高略有降低，峰的形状保持同时位置左移程度最大，这可以解释为 MAA1 分散剂以包覆接触的方式聚集在沥青质周围，吸引沥青质分子的极性官能团，仅削弱了沥青质分子片层之间的缔合强度，起到充当新分散介质稳定沥青质缔合体形貌的作用，并未参与到沥青质的聚集行为中，故 Oil-MAA1 体系的沥青质缔合体并没有表现出明显的分散特征；而 MAA2 大大降低了沥青质聚集的 RDF 峰强度（粉色 RDF 曲线），没有引起峰位的明显变化，表明双烷基侧链的 MAA2 有效地抑制了沥青质纳米团簇的生长，通过桥连吸附占据了原本沥青质分子的聚集位置，从而削弱了沥青质分子之间的相互作用强度和聚集程度；至于 MAA3，第一聚集峰的强度略有降低，第二聚集峰的位置向右移动了约 1.5 Å，达到 9 Å 的位置，这一观察结果也意味着桥接黏附效应的发生，MAA3 分子吸附在沥青质二聚体表面，直接与其他沥青质分子形成面-面堆积的层状结构。值得说明的是，RDF 的聚集峰值高度不能完全作为沥青质聚集强度的指标，需要结合 SASA、团簇尺寸、数目等其他参量以及 MD 模拟的动力学轨迹综合评判。

总体而言，本小节我们通过 MD 模拟再现了实验中的分散性规律，通过定性观察和定量描述的方式证明了三类 MAA 分散剂的不同分散效果：MAA2 > MAA3 > MAA1。在同等质量浓度下，MAA1 分散性能最弱，仅仅通过包裹接触的形式抑制了沥青质的聚并；MAA2 和 MAA3 与沥青质相互作用强，通过桥连吸附形成了新的“分散剂-沥青质”聚集体，故分散性能强。这里 MAA2 尽管其极性官能团的数目并非最多，但似乎与沥青质的亲和力却最强，表现出最优异的分散性能。此外，特殊的分散剂-沥青质之间相互作用模式可能会影响我们对沥青质聚集-分散程度的判断，表面上沥青质分散了实则生成了更大尺寸的聚集结构的特殊聚集现象同样不可忽略。

2.3.3 分散性差异的微观作用机制探讨

经过上一小节的讨论，我们阐明了三类分散剂对沥青质缔合体分散行为影响以及两类特殊的分散作用模式，且发现沥青质和分散剂分子间相互作用存在明显差异，这或许是造成这一系列分散性能差异的内在原因，于是本节将重点关注 MAA 分散剂与沥青质分子之间的相互作用，试图从分子活性、能量、极性差异、溶解度匹配、缔合驱动力等多个角度深入认识和理解动力学分散效果和缔合行为差异的本质成因，并详细阐述背后的微观分子作用机制。

(1) 分子活性

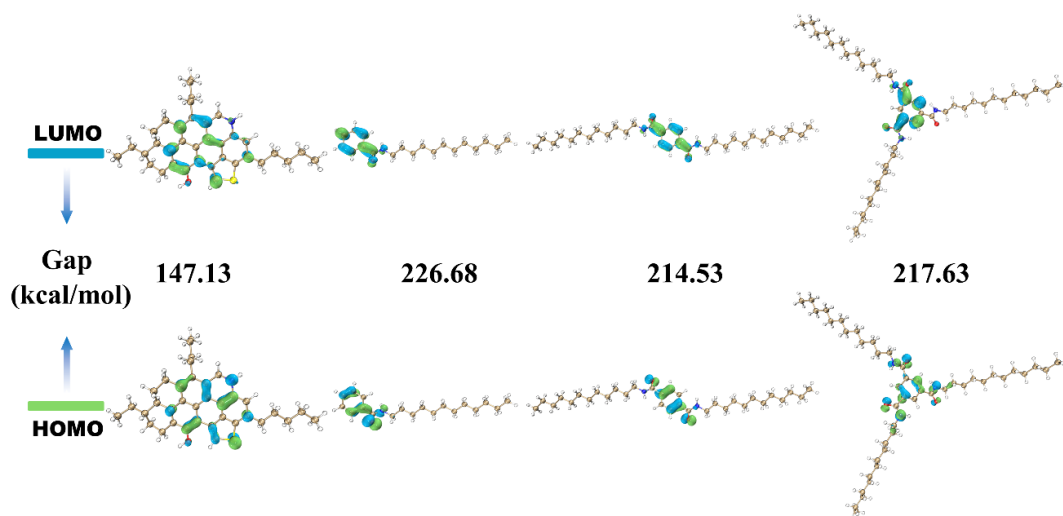


图 2-7 沥青质和 MAA 分散剂分子的前线分子轨道及 HOMO-LUMO gap

Figure 2-7 Illustration of the frontier molecular orbitals and HOMO-LUMO gap of asphaltene and MAA dispersants

前线分子轨道的电子密度分布及能量特性对于衡量分子反应活性十分重要^[154]。图 2-7 中展示了沥青质和三类 MAA 分散剂分子的优化结构及轨道电子分布，包括最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)。可以观察到，在沥青质分子的 HOMO 和 LUMO 分别主要位于共轭多环芳香核心和杂原子的邻近区域，具有明显的 π 轨道特征；对于三类分散剂分子，HOMO 分布在整個酰胺基团上，其中在氧原子上的电子分布最为突出，而 LUMO 主要分布在苯环氮原子区域附近。以上轨道特性可用于推测活性结合位点的位置，比如分散剂的 C-N 键及芳环附近的 LUMO 轨道很大概率会与沥青质芳香核处的 HOMO 轨道形成配位吸附。

分子的轨道能级带隙 (HOMO-LUMO gap) 越大，通常动力学稳定性越高，化学反应活性越弱，结合概念密度泛函理论，可由前线轨道能量得到几种基于电子性质的化学描述符，如化学硬度 (η) 和化学势 (μ)、亲电指数 (ω) 来确定分子的化学反应活性，具体定义如下^[155]：

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (2-1)$$

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (2-2)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2-3)$$

概念密度泛函理论中， η 可以被视为电荷转移的阻力，较高的正值表示更高的化学稳定性和更低的失电子趋势。 μ 表征了电子从稳态系统中的逸出趋势，数值通常为负，代表了亲电性。虽然 η 和 μ 都是系统全局属性，但具有低 η 和高 μ 的分子更倾向于主-客体间的相互作用，例如 π - π 堆叠。 ω 可用于预测主体分子与客体化合物之间发生反应的可能性，通常来说，两种分子之间亲电指数差异越大，表明发生配位反应的可能性越高^[156]。

表 2-2 沥青质及 MAA 分散剂分子的分子前线轨道能级带隙和反应活性化学描述符
Table 2-2 Molecular frontier orbitals energy gap and chemical descriptors of reactivity of the asphaltene and MAA dispersants

分子名称	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	HOMO-LUMO gap (kcal/mol)	化学硬度 (kcal/mol)	化学势 (kcal/mol)	亲电指数 (kcal/mol)
Asphaltene	-6.14	0.24	147.13	73.57	-68.05	31.47
MAA1	-8.95	0.88	226.68	113.34	-92.94	38.10
MAA2	-9.00	0.30	214.53	107.26	-100.36	46.95
MAA3	-9.08	0.36	217.63	108.82	-100.60	46.50

由于沥青质分子独特的共轭环状结构，相邻芳香碳原子 p 轨道上的孤对电子以大共轭平面 π 电子云的形式分布，从而具有较强的电子离域性。因此，如表 2-2 所示，沥青质分子表现出最小的 HOMO-LUMO gap，最低的化学硬度和亲电指数，而化学势的绝对值最大，表明亲核性质最强。在 3 种分散剂中，MAA2 具有最高的亲电指数值和最强的亲电性，更容易与沥青质发生配位反应和电子转移。MAA1 的亲电指数与沥青质差异最小，配位吸附效果最弱；MAA2 的亲电指数与沥青质差异最大，配位吸附效果最强。故从分子活性角度便可以清晰阐明为什么分散剂与沥青质的相互作用强度遵循 MAA2 > MAA3 > MAA1 的顺序，同时借助前线分子轨道理论和概念密度泛函理论得到的分子活性可作为预测主-客体分子之间相互作用强弱的判断标准之一，有助于未来目标化学剂的理论筛选与分子设计。

（2）静电势与分子间相互作用

静电势是分析分子间静电相互作用，预测反应作用位点的关键因素^[157]。通过绘制表面静电势分布图，可以直观地表示特定空间平面（通常定义电子密度为 0.001 e/Bohr³ 的范德华表面）上的 ESP 分布，并通过颜色区分不同活性区域并标注静电势极值点，使我们能够根据分子局部活性清晰地解释和预测不同分子间可能的结合位点及结合强度。

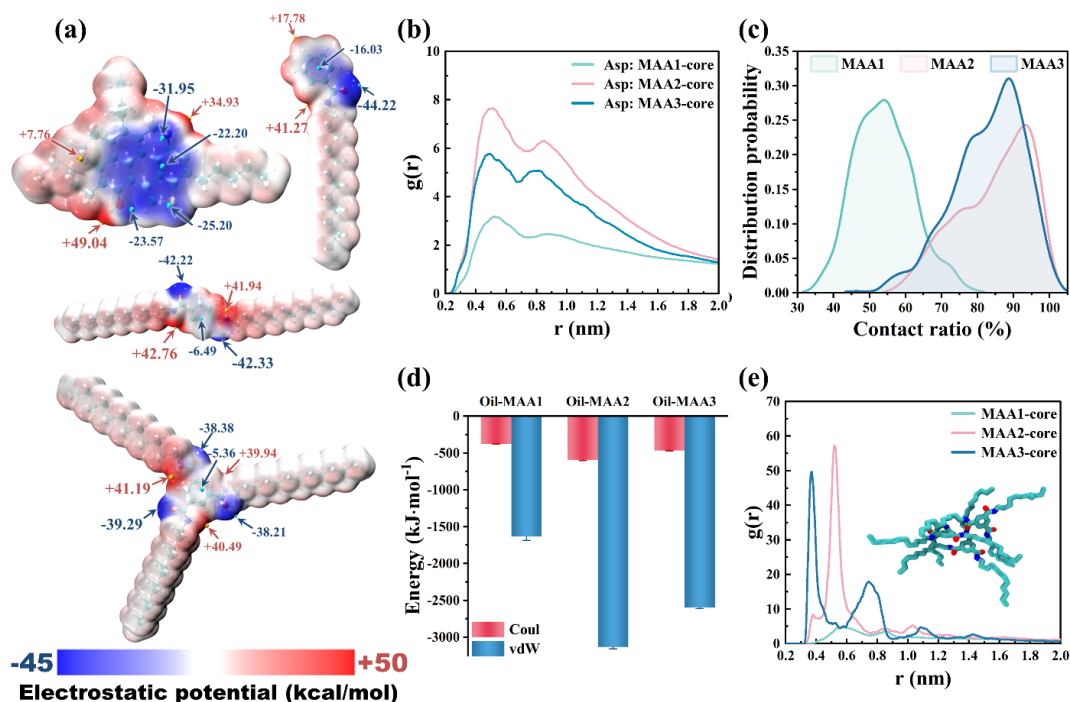


图 2-8 (a) 沥青质和 MAA 分散剂分子的 ESP 表面映射，表面局部极大值和极小值分别以橙色和青色点表示；(b) 沥青质和分散剂分子芳香酰胺环中心区域作用的 RDF 曲线；(c) 沥青质与 MAA 分散剂分子接触比例的概率分布；(d) 沥青质和 MAA 分散剂之间的相互作用能；(e) MAA 分子芳香酰胺环中心区域之间作用的 RDF 曲线

Figure 2-8 (a) ESP mapped surface of asphaltene and MAA dispersant molecules, surface local maxima and minimum are presented in orange and cyan dots, respectively; (b) RDF profiles of the asphaltene and the aromatic amide ring center regions of the dispersant molecules; (c) The distribution probability of contact ratio between asphaltene and MAA dispersant molecules; (d) Coulomb and vdW diagram of energy between asphaltenes and MAA dispersant molecules. (e) RDF profiles between aromatic amide ring center regions of MAA molecules

如图 2-8 (a) 所示，整体静电势值分布范围从-45 到 50 kcal/mol，沥青质分子的共轭多环芳烃区域 π 电子云富集，ESP 呈蓝色负值，而羟基和吡咯环上非碱性氮处的 ESP 存在红色极大值。3 类分散剂分子的 ESP 分布非常相似，由于酰胺基团上的氮原子的电负性较大，因此氮原子具有更多的负电荷，导致围绕氮原子区域的静电势为红色正值，这就造成了 N 原子与沥青质芳香核心之间具有强烈的配位吸附趋势。对比三类 MAA 分散剂分子的 ESP 极大值点，可以看到具有酰胺官能团的 MAA2 分子表面 ESP 的极值点最大 (+42.76 kcal/mol)，因此可以预测 MAA2 与沥青质分子之间的 π - π 堆叠效果最强，可能主要以桥连吸附作用为主。而由于 MAA1 的 ESP 极值点最负，所以会优先同沥青质侧边的羟基和杂原子氮发生吸附，所以可能是以侧边接触的方式包覆沥青质。至于 MAA3，由于共轭芳环上同时存在三个极性酰胺基团，受到了较强的静电屏蔽作用，导

致整体区域 ESP 的正负数值都有所降低，但由于具有三个极性吸附位点，因此在动力学模拟中与沥青质分子间的结合强度也并不弱。

接下来系统考察沥青质与分散剂间的相互作用模式。观察图 2-8 (b) 中沥青质和分散剂之间芳香核区域的 RDF 峰值分布，发现沥青质周围分散剂的聚集强度的排列顺序为 $MAA2 > MAA3 > MAA1$ ，且 MAA2 和 MAA3 的 RDF 曲线上呈现出相对两个突出的第二分布峰，代表了分散剂分子在沥青质周围存在多层吸附的可能性。图 2-8 (c) 揭示了整个平衡态 MD 模拟过程中每个 MAA 分散剂分子与沥青质之间的发生接触的比例分布，参考图 2-8 (b) 中 RDF 曲线第一作用峰位置，故设置接触的截断距离为 0.5 nm，在绿色的单链 MAA1 分散剂中仅有一半左右与沥青质发生接触，双链 MAA2 分散剂的整体接触比例略高于三链 MAA3 分散剂，进一步说明了其与沥青质相互作用强度存在差异。图 2-8 (d) 中沥青质和分散剂在 MD 模拟中的相互作用能同样证实了上述发现，动力学相互作用能的强弱与分散效果的规律保持一致。图 2-8 (e) 中的分散剂芳香核之间的 RDF 图谱表明，具有双链和三烷基侧链的分散剂倾向于极性芳香环之间自缔合而形成反胶束结构，这些反胶束分散在沥青质纳米聚集体周围，长烷基侧链充分伸展，提供了额外的空间位阻，这有助于进一步抑制沥青质的聚集，保持体系良好的分散性。

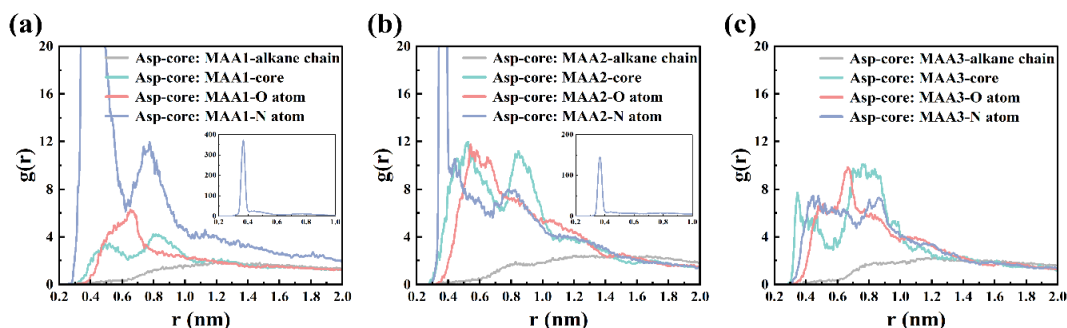


图 2-9 沥青质核心和分散剂分子的 RDF 作用曲线: (a) MAA1; (b) MAA2; (c) MAA3
Figure 2-9 RDF profiles of the action of the asphaltene core and different regions of the dispersant molecules: (a) MAA1; (b) MAA2; (c) MAA3

图 2-9 所示的 RDF 曲线提供了更多的相互作用细节。除 MAA3 分散剂分子外，MAA1 和 MAA2 上的氮原子对沥青质共轭芳环中心表现出很强的聚集倾向，这与基于静电势分布的理论预测一致。MAA1 表现出较强的侧边吸附取向，其次是 MAA2 和 MAA3，这意味着对于 MAA1 分子而言，包裹接触模式是有利的。可以推测，随着烷基侧链数量的增加，分散剂的吸附自由度逐渐受到空间位阻的限制，所有非极性烷基侧链都趋向于远离沥青质极性芳香面，导致吸附最终面对面的桥接吸附的堆积模式逐渐占主

导地位。图 2-10 中的平面接触角分布也的确表明了所有类型的分散剂分子都倾向于以平行模式吸附沥青质，并伴有轻微的角度偏转以适应极性基团之间的配位吸附。随着分散剂烷基侧链数量的增加，平行堆积程度依次提高，但分布概率大小仍遵循着相互作用能的强弱排序。

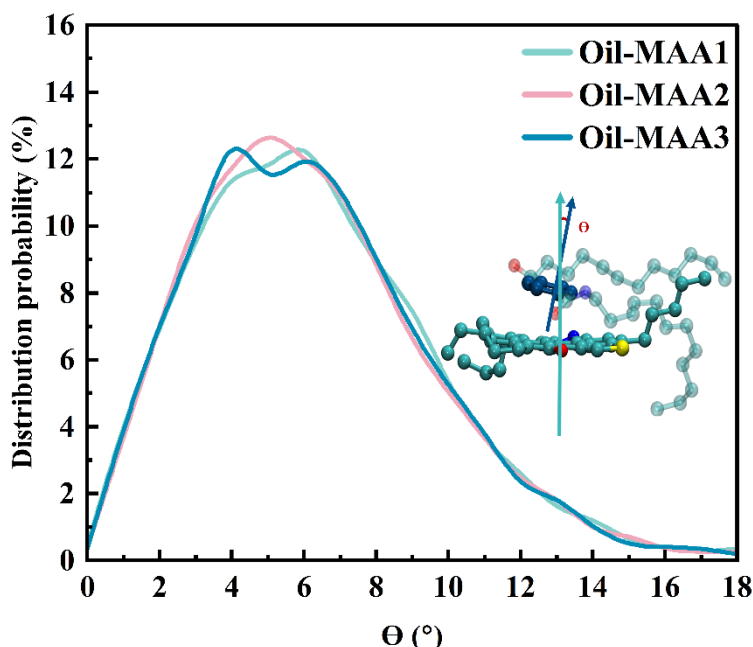


图 2-10 分散剂与沥青质分子之间的平面接触角分布

Figure 2-10 Plane contact angle distribution between dispersant and asphaltene molecules

(3) 分子极性和溶解度效应

考虑到偶极矩通常无法准确反映分子的真实极性，特别是对于高度对称的极性体系，故借助前文中获得的静电势分布，根据下列公式计算了分子极性指数 (Molecular Polarity Index, MPI)，用于定量表征分子极性^[158]。

$$MPI = \left(\frac{1}{A}\right) \iint_S |V(r)| dS \quad (2-4)$$

其中 $V(r)$ 代表 ESP 大小，在整个分子表面 S 上进行积分， A 代表分子表面积。MPI 越大表明分子的整体极性越强。如表 2-3 所示，沥青质的 MPI 值 (9.38 kcal/mol) 远高于胶质和分散剂的值。此外，尽管 MAA3 具有最多数量的极性官能团，但由于其高度对称的几何形状造成了静电屏蔽从而抵消了局部极性，因此在所有分子中表现出最低的极性水平，仅为 5.93 kcal/mol。

此外，表 2-3 中还给出了极性稠油与分散剂分子在正庚烷溶剂环境中溶剂化自由能，从溶解度匹配的角度提供了有价值的见解，溶解度可通过溶剂化自由能来直接反映，从

而根据“相似相溶”原理^[159,160]来评估不同分子间的亲和力。可以看到，双链分散剂 MAA2 的溶剂化自由能在数值上与沥青质非常接近，这表明 MAA2 与沥青质的溶解度最为匹配，倾向于彼此聚集。单链的 MAA1 分子的溶解度与稠油中胶质分子处于同一水平，因此其分散效果会显著受到沥青质周围胶质的影响，表现为与胶质分子相类似地分散在沥青质缔合体周围，起到稳定沥青质胶核的作用。由于高度对称结构带来的静电屏蔽效应，拥有最弱分子极性的 MAA3 表现出了最大的溶解度差异（-30.88 kcal/mol），使得其倾向于溶于非极性正庚烷溶剂，促进了反胶束聚集结构的形成，具体讨论可参见图 2-4(d) 与图 2-8(e)。因此，我们从溶解度匹配的角度说明了 MAA2 分散剂与沥青质分子的亲和力更强，表明了其作为有效分散剂的潜力。

表 2-3 稠油模型及 MAA 分散剂分子的溶剂化自由能和分子极性参数

Table 2-3 The solvation free energy and molecular polarity parameters of crude oil model and MAA dispersants molecules

稠油及分散剂分子	溶剂化自由能 (kcal/mol)		分子极性指数 (kcal/mol)	偶极矩 (Debye)	
	总能量	静电贡献		庚烷环境	真空环境
Asphaltene	-20.64	-4.72	9.38	3.94	3.32
MAA1	-13.69	-3.34	7.55	3.81	3.42
MAA2	-22.56	-5.36	7.35	3.68	3.35
MAA3	-30.88	-6.98	5.93	1.17	1.04
Resin1	-13.17	-3.67	8.33	1.06	0.85
Resin2	-13.73	-3.78	8.03	0.59	0.47
Resin3	-14.47	-3.94	7.68	0.77	0.61
Resin4	-12.95	-2.36	6.13	1.22	1.07
Resin5	-15.35	-4.65	9.36	2.68	2.32
Resin6	-13.01	-3.43	7.98	1.30	1.07

(4) 能量分解和弱相互作用

为了阐明沥青质缔合与分散剂吸附之间的能量强弱顺序以及主要缔合驱动力，有必要对其二聚体进行高精度结合能计算和能量分解分析。在优化二聚体构型的基础上，采用 EDA-FF 方法^[144]将总能量划分为静电相互作用 (E_{ele})、交换互斥相互作用 (E_{rep}) 和色散吸引相互作用 (E_{dis})，其中 E_{rep} 和 E_{dis} 是非共价范德华相互作用的分量，源自于的

电子间的 Pauli 互斥和电子长程库仑相关作用，分别对应于空间位阻效应和色散吸引效应如 π - π 堆叠作用，更多计算细节请参见 2.2.2 小节中的 DFT 量子化学计算部分。

从表 2-4 中列出的两组能量来看，基于 Amber 力场计算得到的二聚体总能量排序与通过量化计算得到的 DFT 结合能顺序相同，也与图 2-8 (d) 中动力学相互作用能规律一致。能量强弱顺序为 Asp-MAA1 < Asp-Asp < Asp-MAA3 < Asp-MAA2，沥青质-沥青质之间的结合强度要大于沥青质与 MAA1 分散剂，但弱于 MAA3 和 MAA2 与沥青质之间的结合强度，这便很好解释了 2.3.2 小节中得到分散效果差异。从能量贡献上来看，互斥和色散作用对二聚体的结合强度有显著贡献；此外， E^{ele} 静电相互作用与图 2-8 (d) 中展示的静电库伦 (Coulomb, Coul) 能量有很大的相关性。随着 MAA 分散剂极性烷基侧链的增加，范德华 (van der Waals, vdW) 相互作用的互斥和色散吸引作用均逐渐增强。然而，MAA3 中独特的静电屏蔽效应减弱了静电吸引的贡献 (-8.04 kcal/mol)，故导致了总体结合强度下降。综上所述，通过能量分解分析明晰了各能量片段对微观分子间相互作用的贡献，阐明了动力学中的分散性差异背后的能量本质。

表 2-4 在 ω B97X-M/def2-TZVP 理论级别下的二聚体 DFT 结合能及 EDA-FF 能量分解
Table 2-4 The DFT binding energy corrected at ω B97X-M/def2-TZVP level of theory and EDA-FF energy decomposition results of dimers

二聚体	Amber 力场下的能量分解 (kcal/mol)				DFT 结合能 (kcal/mol)
	静电	互斥	色散	总能量	
Asp-Asp	-5.71	34.88	-59.93	-30.76	-39.16
Asp-MAA1	-7.35	22.38	-41.78	-26.74	-33.63
Asp-MAA2	-10.84	31.10	-58.89	-38.63	-49.30
Asp-MAA3	-8.04	37.60	-67.88	-38.32	-46.54

弱相互作用可视化分析对于探讨片段之间非键相互作用本质十分有益，在研究非共价相互作用的众多方法中，独立梯度模型 (IGM) 方法优势在于它能够选择性地展现片段间弱相互作用区域并且定量给出指定原子对相互作用的影响程度^[161,162]。使用 Multiwfn 和 VMD 软件对优化后的二聚体进行 IGM 分析并绘制在 $-0.03 < \text{sign}(\lambda_2)\rho < 0.04$ a.u. 范围内填色的等值面图，不同颜色的散点代表不同的弱相互作用区域类型，其中红色、绿色和蓝色区域分别代表互斥作用 (空间位阻)、范德华色散作用 (π - π 堆叠) 和静电吸引作用 (氢键)。如图 2-11 所示，沥青质-沥青质以及沥青质-分散剂二聚体之间

的 IGM 等值面主要被绿色区域包围，表明范德华力主导 π - π 堆积效应是主要驱动力，在二聚体缔合过程中起主导作用。MAA 分散剂的酰胺基团与沥青质的羟基、吡啶之间的结合位点处出现了蓝色作用区域，体现了静电力主导的氢键吸附效应。

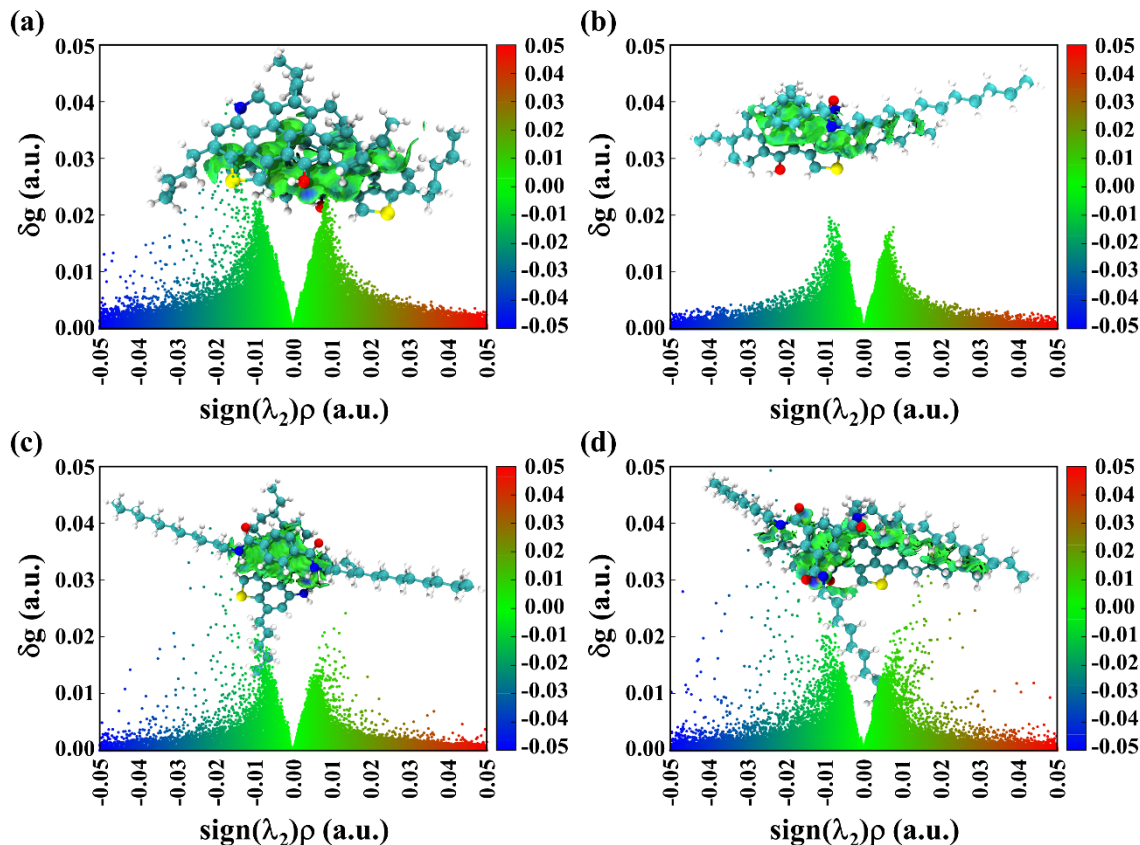


图 2-11 模型沥青质二聚体的 IGM 等值面图和散点映射图

Figure 2-11 The IGM isosurfaces map ($\delta g_{\text{inter}} = 0.005$ a.u.) and scatter plot with $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ colored for model asphaltene dimers: (a) Asp-Asp; (b) Asp-MAA1; (c) Asp-MAA2; (d) Asp-MAA3

本小节我们通过考虑分子活性、ESP 分布、溶解度效应、结合能和弱相互作用等分析，详细阐明了 2.3.2 小节中聚集模式和作用强度差异背后的微观相互作用机制。借助量化计算，不仅可以预判微观动力学中的吸附位点和强度，而且能够预测和解释目标分散剂的分散性能，展现出分子模拟在研究稠油微观致黏机理方面的潜力和优势。上述模拟结果揭示了分子间相互作用的强弱顺序对微观聚集结构特征和动态自组装行为趋势的重要影响，为后续反常分散增黏行为的解释提供了宝贵的理论依据。

2.3.4 分散增黏反常行为验证及机理探究

在确认了分散剂对沥青质的分散效果以及阐述完分散性能差异背后的微观分子机制之后，接下来将回答引言中最后一个科学问题，即为什么会出现反常的分散增黏行为？

首先, 需要在模拟上确认分散增黏的反常行为的存在, 为此进一步研究四组体系的流变性能, 采用改进的周期性扰动法^[130]通过施加剪切力的方式统计获得黏度, 同时对平衡态 MD 模拟中全部系统粒子的均方根位移 (root-mean-square displacement, MSD) 进行统计分析和线性拟合, 得到扩散系数 (diffusion coefficient, D) 以考察整个系统的流动扩散能力。图 2-12 (a) 所示的结果表明, 三组分散体系均表现出一定的增黏现象, 并且分散程度越强, 系统黏度越大, 扩散系数越小, 因此体系的流变性能从强到弱依次表现为 Oil-MAA2 > Oil-MAA3 > Oil-MAA1 > Crude oil, 这与实验中观察到的分散沥青质体系黏度增加的趋势相吻合^[84]。

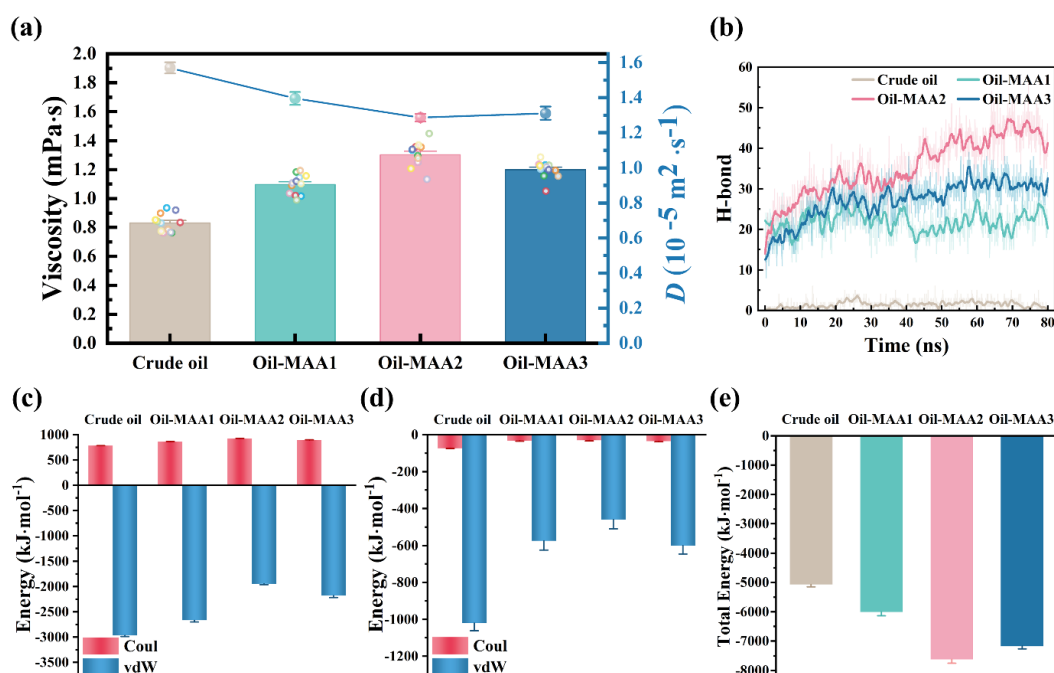


图 2-12 MAA 分散剂对黏度和能量特性的影响: (a) 剪切黏度和扩散系数; (b) 氢键数目; (c) 沥青质-沥青质以及 (d) 沥青质-胶质之间的库伦及范德华作用能; (e) 沥青质与周围油分子的总相互作用能

Figure 2-12 Effect of MAA dispersants on viscosity and energetic characteristics: (a) The shear viscosity and diffusion coefficient; (b) Number of hydrogen bonds; The interaction energy of coulomb and vdW of (c) asphaltenes and asphaltenes and (d) asphaltenes and resins; (e) The total interaction energy of asphaltenes and surrounding oil molecules

随后, 我们按照相同的模拟流程, 额外补充了 4 组模拟数据, 以评估不同温度和分散剂浓度变量在相同初始体系下黏度表现, 模拟得到的黏度对比如图 2-13 所示, 可以清楚地观察到温度和分散剂浓度的改变造成了相似的黏度变化。分散剂浓度越低, 分散程度越差, 黏度越低, 而随着体系温度的升高, 分子热运动增加, 黏度降低, 都不约而同

地出现了“分散增黏”的反常现象。如此看来，沥青质分散黏度异常增加行为并不是模拟上的偶然事件，其背后蕴含的微观机理或许就是“分散增黏”的主导因素。

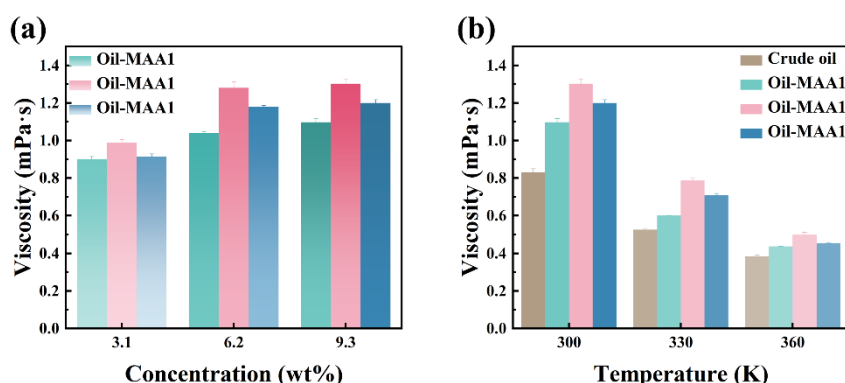


图 2-13 不同 (a) 分散剂浓度和 (b) 温度条件下体系黏度对比

Figure 2-13 The comparison in system viscosity under different (a) dispersant concentrations and (b) temperatures

氢键是构成非共价分子间相互作用的一类重要形式，通常被认为是分子间复杂空间网络结构形成的桥梁^[163]，对于体系黏度的增加往往有所增益。在四个平行的 MD 模拟中，三种 MAA 分散剂体系中酰胺官能团大致相同，其中 Oil-MAA3 体系中拥有数目最多的极性官能团，但在图 4 (b) 中 Oil-MAA2 体系内的氢键数目却是最多的，未添加分散剂的 Crude oil 体系表现出较低的氢键数量，氢键数目的排列顺序与黏度顺序保持一致。更多的氢键有助于形成更为稳定的沥青质-分散剂聚集体，形成的氢键交联网络也会对外力产生额外的抵抗，使得体系不易被剪切，因此导致系统黏度略有增加。

相互作用能越高意味着分子间作用力越强，在系统受到外力时将产生更多的形变抵抗或能量损耗^[164]。因此，有必要从分子间相互作用能的角度分析宏观黏度背后的微观成因。利用 GROMACS 软件中的 `gmx_rerun` 命令，设定能量分组，参考平衡态 MD 模拟后 10 ns 内的模拟轨迹，计算得到 4.0 nm 截断半径内的非键相互作用能，并将总能量分解为 Coul 和 vdW 两部分能量贡献。vdW 相互作用能的值变小，表明分子间色散吸引力减弱，Coul 能量的正负代表静电相互作用起到排斥或是吸引作用。

图 2-12 (c-d) 分别代表了沥青质-沥青质以及沥青质-胶质之间的相互作用。沥青质之间相互作用能的绝对值越小，代表沥青质缔合体的结构稳定性越差，聚集体分布越分散，故图 2-12 (c) 中的能量差异也反映了四组体系分散性排序。基于 2.3.1 小节中认识，沥青质缔合体分散，其外暴露面积会增加，这也会导致沥青质与周围溶剂分子接触的可

能性增加,受到周围溶剂的束缚力增大,从而增强了剪切过程中与周围分子的分子摩擦效应,黏度因此升高。

结合图 2-14 中 RDF 曲线分布的变化可以看出, RDF 峰值高度与沥青质-胶质之间的作用能大小存在很强的相关性, RDF 峰值高度的下降说明 MAA 分散剂分子的存在抑制了沥青质与胶质之间聚集结构的形成,减弱了胶质分子对沥青质缔合体的包覆效果,正因为如此,才使得沥青质有更多的机会参与到氢键网络聚集结构的构成,在沥青质、分散剂、胶质之间建立了更加稳定的聚集结构,对周围溶剂的束缚力增强,故出现了黏度异常升高的现象。此外,沥青质与外部油分子之间的相互作用能对比如图 2-12 (e) 所示,值得注意的是,该能量项与其黏度之间存在很强的对应关系,这表明沥青质与周围分子之间的摩擦效在很大程度上决定了体系黏度的大小。

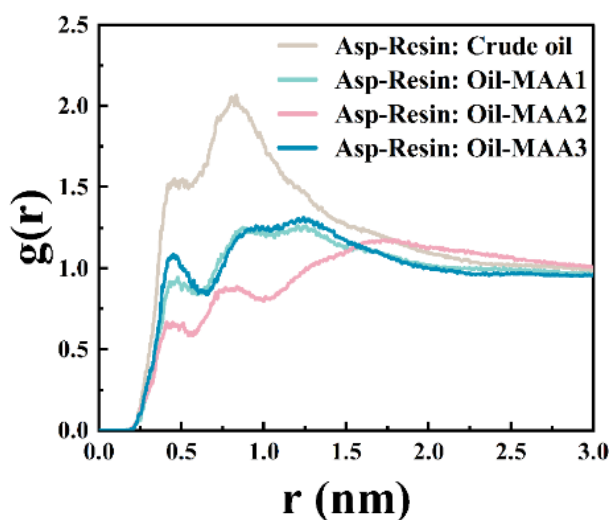


图 2-14 沥青质核心与胶质分子之间的 RDF 作用曲线

Figure 2-14 RDF profiles of the action between the asphaltene core and the resin molecules

我们知道,黏度的本质是分子间的内摩擦力,因此很容易理解,沥青质在分散后引起的外摩擦效应增强,自然会导致体系流变性的恶化。综上所述,在当前的模型体系下,尽管沥青质聚集体在分散剂的影响下确实发生了分散,并一定程度上破坏了沥青质与胶质之间的聚集结构,但额外氢键网络的形成以及更强的分子间摩擦效应,对黏度的增加起到了更为关键的作用,最终导致“分散未必降黏”的反常现象的出现。

最后,结合上述分析,我们总结了有关稠油中沥青质缔合体的分散增黏示意图,图 2-15 中展示了一条黏度随沥青质分散程度提高而增加的致黏曲线,反常分散增黏现象可以通过沥青质在被分散后引起额外的分子摩擦效应,以及通过氢键交联网络提高的聚集

结构强度来解释，因此，外部的分子摩擦和稠油聚集体的结构强度这被认为是决定稠油黏度性质的两个主要因素。“分散增黏”的现象实际上反映的是以沥青质为核心稠油聚集态结构的复杂性，有时表面上沥青质被分散实际上却是形成了更为复杂的聚集结构。因此，必须合理控制分散剂和沥青质分子之间相互作用强度以达到最佳性能，使其做到“散而不聚”，不要与分散的沥青质再发生过强的聚并行为，否则会导致分散稠油系统流变性能的恶化。

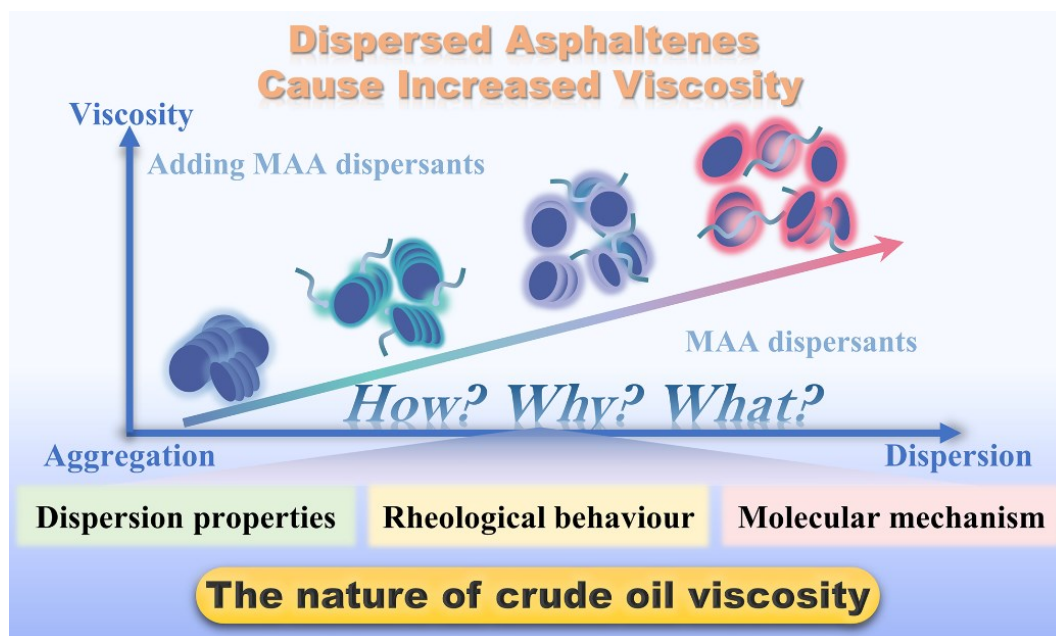


图 2-15 沥青质缔合体分散增黏示意图

Figure 2-15 The illustration of dispersed asphaltene aggregates causing an increase in viscosity

2.4 本章小结

本章聚焦于稠油聚集态的反常分散增黏行为，借助 DFT+MD 的多尺度模拟方法，阐明了沥青质缔合体“分散未必降黏”反常现象背后的分散剂分子作用机制及黏度决定因素。预测和验证了目标分散剂的性能差异，深入探讨了稠油沥青质与 MAA 分散剂之间的微观相互作用，发现了两类特殊的聚集模式，揭示了沥青质-分散剂缔合行为的内在驱动力，阐述了黏度异常增加的微观机理，进而逐步深化了对稠油聚集态与黏度间构效关系的理论认识。

研究表明沥青质在被分散后引起的分子摩擦效应的增强，以及通过氢键交联网络提高的内部聚集结构强度，是造成异常增黏的主要原因，也是稠油黏度的两个决定因素。此外，要合理控制化学剂与目标稠油间的分子作用强度，过强的相互作用不仅会导致沥

青质过度分散，也容易形成不希望出现的沥青质-分散剂聚集结构，可能从“外界摩擦”和“内部结构”两方面导致流变性能恶化。

以上分子见解有助于理解稠油聚集态中沥青质的分散特性与稠油流变行为之间的关联，有助于挖掘稠油致黏的主导因素，展现了分子模拟方法在稠油理论研究中的潜力和优势，有望对未来分散剂及降黏剂的分子设计提供一定理论指导。更为重要的是，本章所讨论的“分散增黏”现象令我们认识到以沥青质为核心的稠油聚集结构的复杂性以及稠油微观聚集态对于致黏机理的重要作用，为接下来系统研究稠油聚集态致黏机理奠定理论基础。

第3章 稠油微观聚集态致黏机理的模拟研究

在上一章的研究中，我们基于“分散增黏”的反常行为，初步探究了稠油分散性与黏度间的关联，揭示了稠油聚集体的聚集-分散程度和结构强度对黏度响应的重要作用。然而，化学剂的引入以及不同稠油体系中聚集体尺寸和形貌特征的广泛差异往往掩盖了微观致黏机理的本质，此前有关“内部聚集结构强度”和“外部分子摩擦”这两大稠油黏度决定因素的阐述尚不清晰，传统“分散降黏”难道是不合理的吗？稠油聚集-分散程度到底如何影响稠油黏度？黏度贡献几何？诸多问题等待解答，因此亟需系统开展有关稠油微观聚集态对黏度影响规律的相关模拟研究。

3.1 引言

随着常规石油资源的持续减少和国家能源需求的不断增长，稠油资源的有效开发对于推动社会持续发展、保障国家能源安全愈发重要，然而稠油的高黏特性对其有效开发利用带来了严峻挑战^[9,22]，阐明稠油黏度来源、揭示致黏机理则是实现有效降黏开发的重要前提。

稠油中富含极性重质组分（沥青质和胶质），被认为是稠油高黏度的主要原因^[7,24]。而稠油致黏的本质原因在于以沥青质缔合体为核心的胶体微观结构，众多实验侧重于研究沥青质的聚集行为，揭示了沥青质浓度^[66,72]、聚集状态^[73-75]、分散颗粒的形态和黏弹性^[76,78,79]与稠油黏度之间存在显著关联。因此，过去人们总是将沥青质浓度和聚集体团簇的分散程度作为稠油黏度的指标^[165]，这意味着沥青质聚集体的分解将有助于降低稠油黏度。基于此，一系列降黏研究均聚焦于如何拆解沥青质团簇或絮凝体^[166-169]。不过理论上，分散的沥青质与胶质或其他分散介质的可接触面积更大，可能会在剪切作用下产生更强的分子间摩擦，产生“分散增黏”的异常现象^[84]，我们在上一章的模拟中也证明了这一点^[170]。此外，稠油聚集态具有典型的动态变化特征，Gray 等人^[171]指出，无论是在原生稠油体系还是在溶剂环境中，沥青质纳米聚集体均可能表现出丰富的聚集多样性，聚集体的尺寸和结构形貌差别巨大且分布十分广泛。尽管实验技术手段近年来不断发展进步，为稠油聚集态的聚集结构和动态粒度分布的深层次表征提供了前所未有的视角^[61,172-174]，但稠油聚集态与黏度之间的构效关系尚未得到完整阐述。

分子动力学模拟是一种刻画分子间相互作用和动态自组装行为的理论计算方法,已被广泛应用于研究稠油系统中的微观聚集特征和动态演变,并有望在分子尺度上揭示稠油复杂流变特性背后的微观作用机制^[42,108,175-177]。受此启发,本章采用 MD 模拟方法,通过构造不同稠油聚集态模型,系统探究稠油聚集态的改变对稠油黏度的影响规律,厘清稠油黏度与稠油聚集态结构之间的内在联系,揭示致黏机理,并详细阐述两大黏度决定因素在不同聚集状态稠油系统中的致黏作用。

3.2 模型建立与计算方法

3.2.1 稠油分子模型的选取

稠油的微观聚集态一般取决于其组分结构特征,但考虑到稠油成分的复杂性和 MD 模拟尺度的限制,要对所有稠油成分进行分析表征和模拟几乎是不可能的。因此,我们采用了四组分(Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes, SARA)稠油模型建模策略,构建包含饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的稠油分子模型,尽可能详尽地反映不同稠油组分的分子特征。

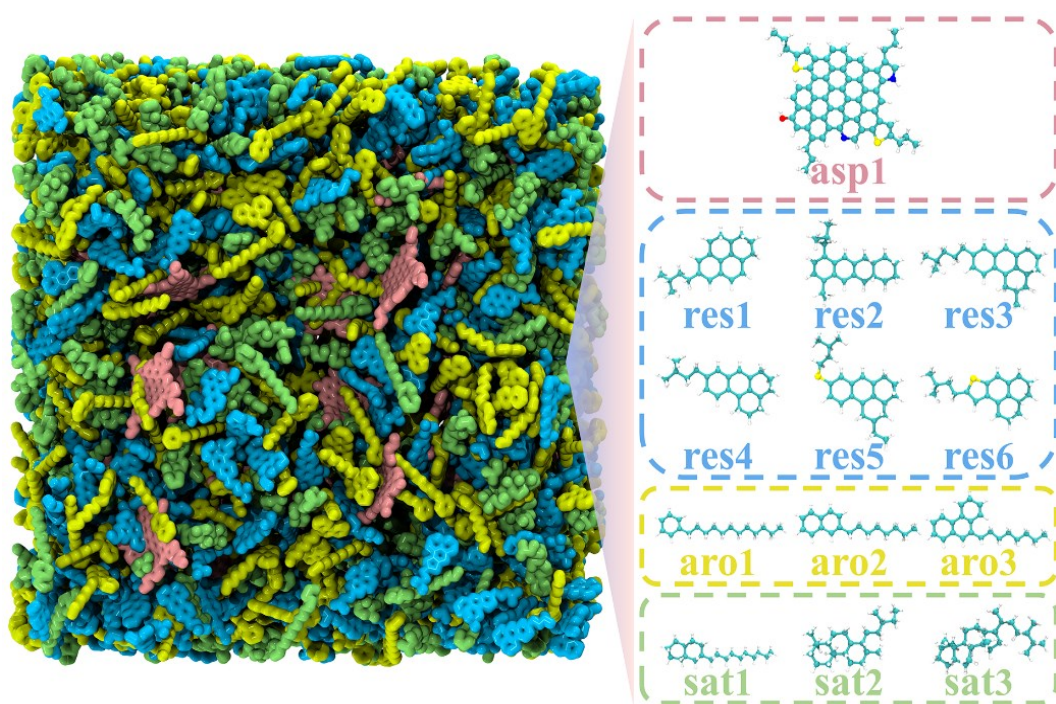


图 3-1 初始稠油模拟构型及 SARA 组分的分子拓扑结构

Figure 3-1 The initial configuration of the heavy oil simulation box and the molecular topological structures of SARA four components

具体而言，沥青质组分选择了一类通过非接触原子力显微镜成像观察到的大陆型沥青质分子结构^[172,178]和六类经过实验表征和模拟验证的稠油胶质分子^[111,179]。再根据中国石油大学（北京）史权等人^[81]对辽河稠油样本利用傅里叶变换离子回旋共振质谱法得到的高分辨分子表征分析数据，分别为芳香分和饱和分构建了三类分子拓扑结构，共计十三类稠油分子来代表相对真实的稠油系统，初始稠油模拟构型和 SARA 四组分分子拓扑结构如图 3-1 所示。

3.2.2 聚集态稠油模型的建立

在构建不同聚集态稠油模型之前，需要明确一点，即稠油中沥青质缔合体的聚集-分散程度具有典型的动态变化特征，故通过常规分子动力学模拟难以获得结构均一、数目衡定的聚集体。因此本章将依次采用动态自组装和静态预组装的建模策略，首先探明不同聚集态下的黏度变化规律，随后精确控制稠油聚集态以便对致黏机理开展深入探索。

（1）动态自组装

动态自组装模型构建时，按照预先设定好的 SARA 浓度（分别为 25、30、38 和 7 wt%），这种质量分数设置可以代表稠油四组分的一般组成^[113]。保持沥青质分子数为 60，其他稠油组分的分子数目按比例计算，同组分内不同类结构的分子数目保持一致。使用 Packmol 软件^[115]将所有 SARA 稠油分子随机填充到边长为 13.5 nm 的立方盒子中，构建出所需的自组装稠油模型，表 3-1 中列出了初始模型系统中的细节配置。

表 3-1 稠油系统的分子组成和 MD 模拟配置

Table 3-1 Molecular composition and MD simulation configuration of heavy oil systems

模拟系统	模型分子数目				初始盒子尺寸 (nm ³)	最终盒子尺寸 (nm ³)	模拟时长 (ns)
	沥青质	胶质	饱和分	芳香分			
自组装稠油	60	720	648	432	13.5×13.5×13.5	10.2×10.2×10.2	20
预组装稠油	60	720	648	432	13.5×13.5×13.5	10.1×10.1×10.1	20

（2）静态预组装

静态预组装的目的是精确地控制稠油的聚集态，而稠油聚集态的差异通常是由稠油中不同沥青质缔合体的尺寸和数目来反映，因此，首先需要构建出大小、形貌各不相同的沥青质缔合体。经过前期对自组装稠油体系 MD 模拟轨迹的观察，我们发现，即便是在模拟退火之后，所得到的聚集体构型也并不理想。一方面稠油模型中沥青质缔合体的

分布范围很大,二聚体、三聚体等并存且聚集形貌各异;另一方面,在当前的稠油溶剂环境下难以获得稳定高聚集的沥青质缔合体。因此,我们调整了溶剂环境并提高了沥青质的组分比例,保持 13 wt% 的沥青质添加浓度,在 8 个 $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ 的模拟盒子中随机填充了 3 到 60 个沥青质分子以及不同数量的正庚烷溶剂(细节见于表 3-2),在 20 ns 的 MD 模拟后,每组模型中的沥青质都形成了单一的聚集体模型,随后去除所有溶剂分子,在 NVT 系综下执行 5 ns 的 MD 模拟从而得到了稳定的稠油聚集体结构。

表 3-2 预组装聚集体的模型构造细节和 MD 模拟配置

Table 3-2 Model construction details and MD simulation configurations for pre-assembled aggregates

预组装 体系名称	溶剂分子 填充数目	沥青质 分子数目	沥青质 含量 (wt%)	沥青质分子 填充方式	初始盒子 尺寸 (nm^3)	模拟 时长 (ns)
3c	191 正庚烷	3	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
6c	383 正庚烷	6	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
10c	638 正庚烷	10	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
15c	957 正庚烷	15	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
20c	1276 正庚烷	20	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
30c	1914 正庚烷	30	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
30cx	1914 正庚烷	30	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20
60c	3828 正庚烷	60	13.0	随机	$10 \times 10 \times 10$	20

八种沥青质缔合体预组装模型的结构形貌如图 3-2 所示,对于前 5 个预组装的沥青质缔合体,沥青质分子以面-面平面堆积的方式形成线性条状聚集结构,分别命名为 3c、6c、10c、15c 和 20c;根据 Yen-Mullins 模型理论^[34],沥青质分子面-面堆积行为存在一定尺寸限制,模拟中的确发现,进一步增加沥青质的数量不会再生成尺寸更大的条状聚集体,而会产生沥青质侧边吸附的椭球结构的聚集体(30c 和 60c)。此外,为了进一步研究同一聚集态下,不同聚集体的结构形貌特征对稠油黏度的影响,构造了一种名为 30cx 的支化结构沥青质缔合体。利用上述不同大小、形貌的沥青质缔合体,保持表 3-1 中与自组装稠油相同的模型配置,先保持不同形貌、数目的沥青质缔合体在模拟盒子中的均匀分布,后再随机填充其余稠油分子,构造出 8 组沥青质数目相同但是聚集程度不同的预组装稠油体系。

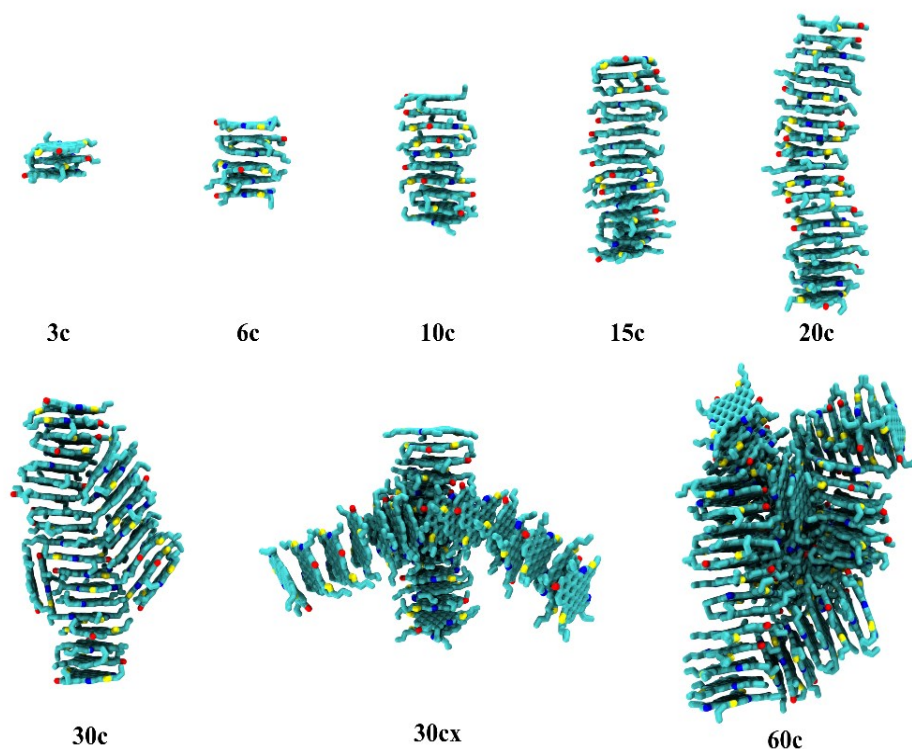


图 3-2 八种沥青质聚合体预组装模型的结构形貌

Figure 3-2 The structural morphology of the eight pre-assembly models of asphaltene aggregates

3.2.3 计算模拟细节

本章中所有的分子动力学模拟采用开源模拟软件 GROMACS 2019.6^[116]完成，使用 VMD 1.9.3 软件进行模拟可视化。将温度设置为 343 K，压力控制在 10 MPa 以模拟稠油油藏真实的温压条件^[180]，预处理模拟完成后，对自组装稠油体系执行 20 ns 的模拟退火策略以加速稠油分子的自组装行为并保证体系内各分子能有效跨越能量局域势垒，后进行 20 ns 的平衡态 MD 模拟和多组非平衡分子动力学 (NEMD) 模拟得到剪切黏度数值。分子模型的构建、结构优化、分子力场选择、MD 模拟中的参数设定及其余未说明的计算模拟细节均与 2.2.2 小节保持一致。

3.3 结果与分析

3.3.1 稠油黏度与聚集态间的非线性响应关系

(1) 动态自组装

为了初步探究稠油聚集态背后的黏度规律，首先建立了评价指标，以沥青质的溶剂可及表面积 (SASA) 的大小来定量表征稠油的聚集-分散程度。其中沥青质分子具有强

烈的“面-面”堆积的自组装趋势，随着模拟时间增加，沥青质分散性减弱，稠油聚集程度加剧，而这一自组装行为在模拟退火过程中会更加明显。图 3-3 (a) 中展现了动态自组装稠油体系在退火模拟过程中的沥青质 SASA 和温度演化曲线，可见稠油体系经历了“快速升温-保持恒温-缓慢降温”的蓝色温度变化过程，而红色的 SASA 曲线呈现出快速下降，说明沥青质的缔合行为的不断加剧，聚集程度持续增强。由此我们得以沿模拟退火过程对稠油的聚集态进行跟踪，并在 2 ns、5 ns、10 ns、15 ns 和 20 ns 的模拟时刻确定了五种构型，用以代表 5 类不同的聚集-分散程度的聚集态稠油模型，可以看到图 3-3 (a) 中 5 种稠油模型中的沥青质聚集程度依次增加，但尚未形成稳定的高度聚集结构。

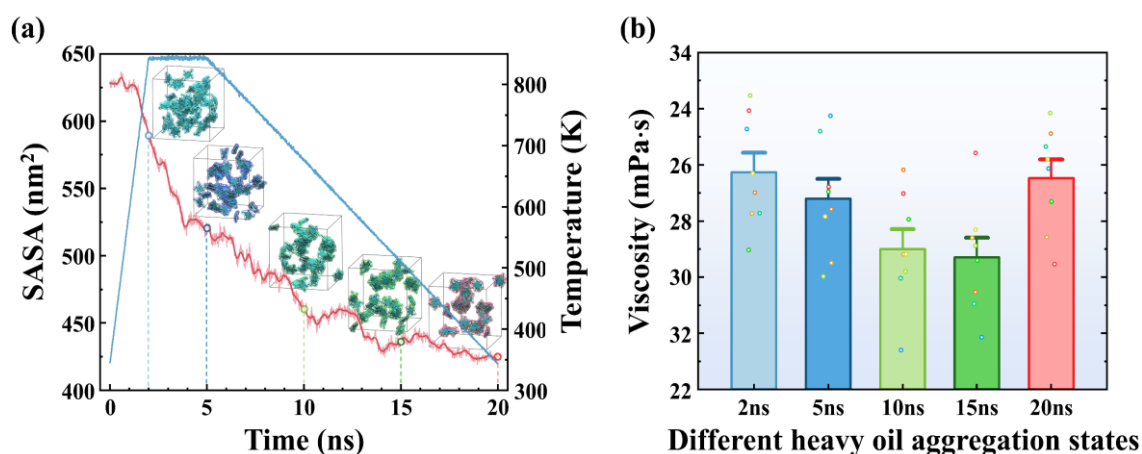


图 3-3 (a) 动态自组装稠油体系在退火模拟过程中的沥青质 SASA 和温度演化曲线，以及沥青质缔合体在不同模拟时刻的聚集态快照；(b) 不同稠油聚集态下的剪切黏度

Figure 3-3 (a) SASA and temperature evolution profiles of the dynamic heavy oil self-assembled system during the annealing simulation and the snapshots of asphaltene aggregated states at different simulation time; (b) Shear viscosity of different heavy oil aggregation states

随后对选中的 5 组自组装稠油构型执行 NEMD 模拟并进行黏度分析，图 3-3 (b) 展示了不同稠油聚集态下的剪切黏度变化。值得注意的是，稠油黏度与聚集-分散程度间存在非线性响应关系：稠油模型的黏度首先会随着稠油聚集程度的增强而降低，下降到一定程度后，又表现出黏度升高的趋势。

前一个黏度下降过程实际上反映的是上一章节中所讨论的“分散增黏”现象^[170]，显然这与我们对黏度的传统认知所不符；而后一个黏度上升的过程，虽只有 1 个数据点，但确实与稠油聚集增黏的实验规律和理论认识相吻合。从横坐标的右侧向左观察，黏度先下降后升高，这一非常规黏度规律下蕴含着非常重要的物理启示，说明了传统“分散

降黏”规律可能存在一定理论上限，即稠油的分散程度并不是越高越好，过度分散也会引起黏度升高，“分散增黏”现象仅是完整黏度规律中的一部分。

（2）静态预组装

在初步探明稠油黏度与聚集态之间存在非线性响应关系之后，随即借助静态预组装策略所建立的精确控制聚集态差异的稠油模型，对黏度规律及背后的致黏机理展开深入探索。

为了直观获取不同模型下稠油聚集态的分布特征，提取平衡态 MD 模拟中后 10 ns 轨迹，统计绘制了沥青质分子在 X-Y 坐标平面上的二维密度分布图。图 3-4 展示了稠油聚集-分散程度的平均动态分布，图中呈现出沥青质分子独特的面-面缔合特征，平面堆叠骨架结构清晰可见，并通过不同的颜色映射反映出不同的缔合体聚集程度。不同预组装稠油体系间的聚集-分散程度存在显著差异，由 3c 体系的高分散状态逐步向 60c 体系的高聚集状态过度演化，且未发生聚集体重重新聚集或改变预设聚集特征的现象，故此，我们获得了一系列具有不同聚集特性的且空间内聚集均匀分布稠油体系，8 组稠油体系间的唯一变量就是稠油体系的分散-聚集程度。

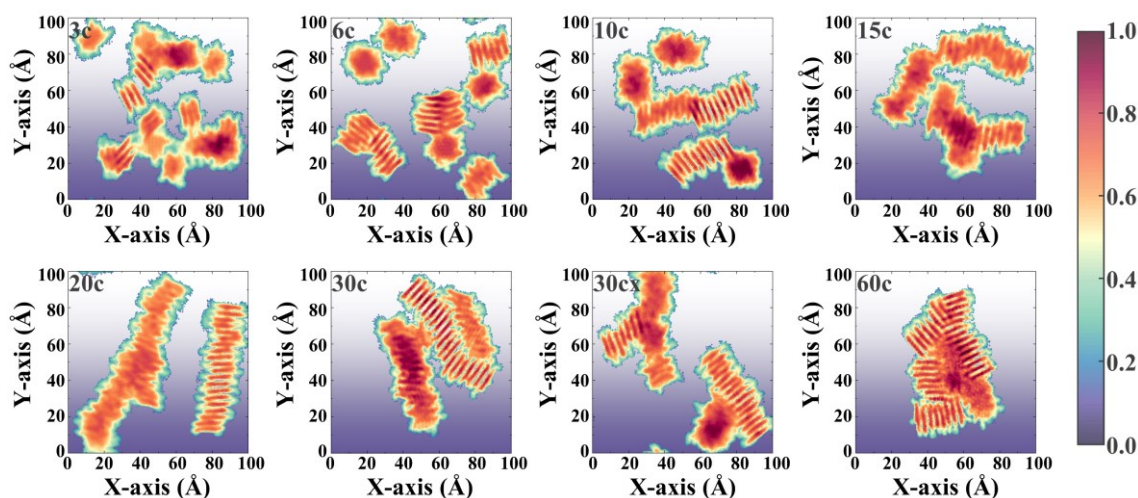


图 3-4 八类预组装稠油系统中在模拟后 10 ns 中沿 Z 轴投影的二维密度分布（深红到蓝紫的颜色映射代表沥青质分子聚集的强弱变化）

Figure 3-4 The 2D-density distribution of asphaltene aggregation configurations along the Z-axis direction for eight pre-assembled heavy oil systems during the last 10 ns of simulation (The color mapping bar ranging from dark red to blue-purple represents the variation of asphaltene molecules stacking from strong to weak)

从 3c 系统到 60c 系统，随着稠油聚集程度提高、分散性逐渐恶化，那么系统黏度是否也会呈现出非线性的变化趋势呢？事实上，与图 3-3(b)中的动态自组装系统相比，

图 3-5 显示出与之极为相似的黏度变化规律，黏度变化曲线更为直观，证实了稠油黏度与稠油聚集态之间存在非线性响应关系。

“V 型”黏度曲线从右向左依次表现出“分散降黏”和“分散增黏”的变化特征。值得注意的是，在聚集程度保持一致的前提下，具有额外支化结构的 30cx 系统，相比于 30c 甚至更高聚集程度的 60c 稠油系统，均表现出更高的黏度，这表明稠油聚集体的结构形貌与黏度之间亦存在相关性。

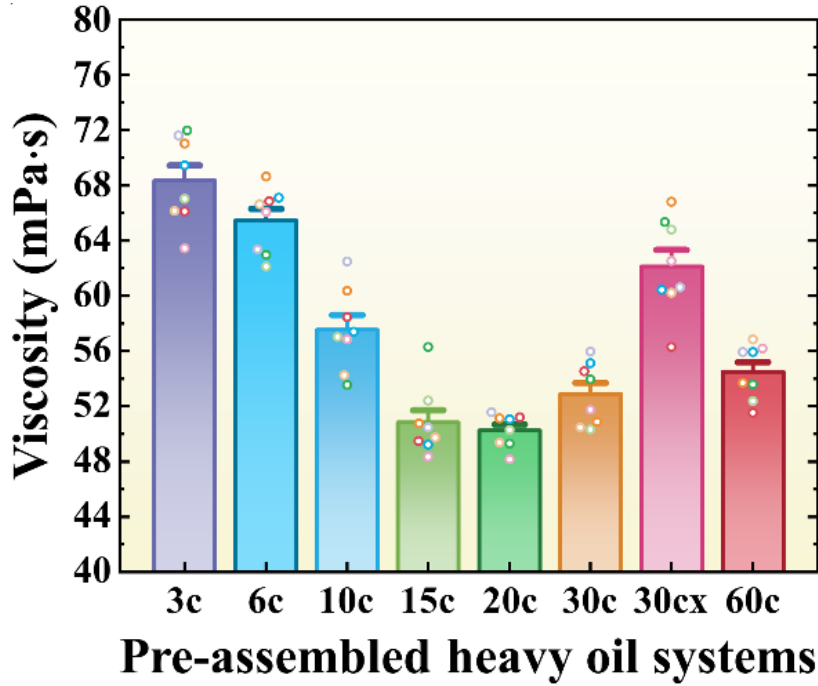


图 3-5 不同聚集-分散态预组装稠油体系的剪切黏度（不同颜色的数据点表示黏度统计的分布，误差棒表示黏度的均值标准误差）

Figure 3-5 Shear viscosity of different aggregation-dispersion states in pre-assembled heavy oil systems (The data points of different colors represent the distribution of viscosity statistics, the error bars indicate the Standard Error of the Mean of viscosity)

均方根位移 (MSD) 通常被用作表征体系中粒子扩散性的参数，粒子扩散系数 (D) 可从对 MSD 曲线的拟合中获得以考察整个系统的流动扩散能力^[181]。我们对 8 组稠油系统的粒子传输-扩散特性进行了量化，从平衡态 MD 模拟中提取出 2 ns 至 18 ns 之间相对稳定的 16 ns 轨迹并根据下列公式来计算绘制 MSD 到扩散系数：

$$MSD = \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[(r_i(t) - r_i(0))^2 \right] \quad (3-1)$$

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

其中, N 是模拟系统中计算出的粒子数, $r_i(0)$ 是粒子 i 的参考位置, $r_i(t)$ 是粒子 i 从参考点出发经过 t 时间间隔后的位置。

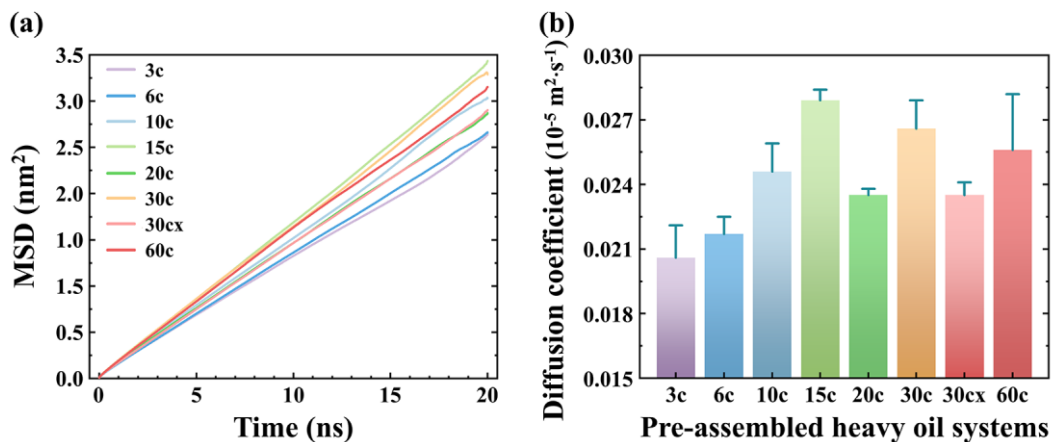


图 3-6 预组装稠油系统的 (a) 均方位移曲线和 (b) 扩散系数

Figure 3-6 (a) Mean squared displacement curves and (b) The diffusion coefficients of pre-assembled heavy oil systems

如图 3-6 (a) 所示, 随着稠油分散程度降低 (从 3c 到 15c 系统), MSD 曲线的斜率依次增大, 整个体系中所有油分子的扩散系数 D 随之增大 (图 3-6 (b)), 表明稠油内粒子的传输扩散能力依次提高, 黏度逐渐降低; 但当稠油中沥青质聚合体的分散程度降低到一定临界阈值时 (20c 系统), 扩散系数与稠油黏度失去相关性; 随后在 30c、30cx 和 60c 稠油系统中, 扩散系数又表现出与黏度数值良好的相关性。以上结果表明, 黏度的变化不能仅从分子扩散的角度来理解, 非线性黏度关系背后显然是由多种致黏因素竞争决定的。

在第 2 章有关增黏机制的分析中, 分散剂引起的外部分子摩擦效应增强和氢键交联网络构筑的特殊聚集结构很好地解释了稠油聚集态“分散增黏”的反常行为, 同时“外部分子摩擦”和“内部聚集结构强度”被认为是两大黏度的决定因素, 基于上述认识, 我们将从“分子外摩擦”和“结构内形变”两方面分别分析不同聚集态 (即高分散与高聚集) 稠油的主导致黏因素, 进一步阐述非线性黏度曲线的物理本质。

3.3.2 分子外摩擦对高分散稠油的致黏作用

黏度的本质是分子间的内摩擦力。沥青质分子的稠环芳烃上具有共轭大 π 键, 表面 p 轨道周围电子云富集, 容易与其他亲电基团和极性分子相互吸引并产生配位吸附, 当受到外力剪切下变会产生很大的摩擦力, 而直接的分子接触是产生分子间摩擦的必要条件, 沥青质分子的聚集显然会减少稠油聚集体的外暴露面积, 从而削弱沥青质与其他分

散介质（胶质、芳香烃和饱和烃）之间的分子间摩擦效应。故理论上对于高分散稠油，聚集体周围的分子外摩擦对稠油致黏应起到主要贡献，随着分散程度的减弱，等效摩擦面积减小，分散致黏作用应减弱。

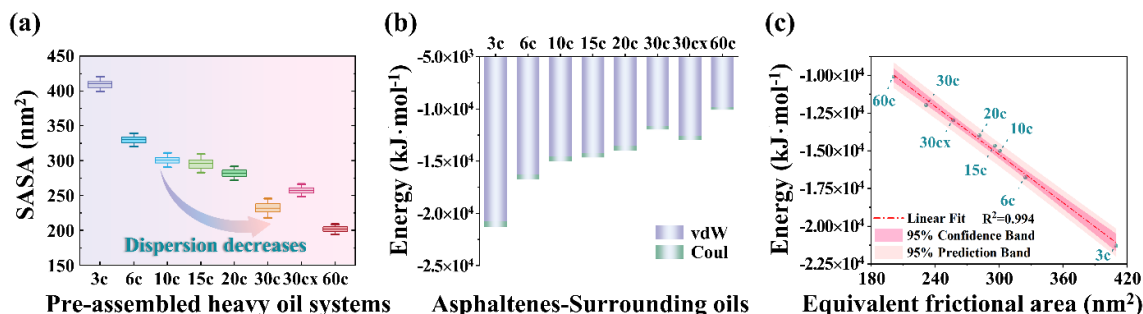


图 3-7 (a) MD 模拟期间预组装稠油系统中沥青质分子暴露表面积分布；(b) 预组装稠油系统中沥青质分子与周围油组分之间的静电库仑和范德华能量图；(c) 外摩擦作用能与等效摩擦面积的关系

Figure 3-7 (a) The distribution of exposed surface area of asphaltene molecules in pre-assembled heavy oil systems during the entire MD simulation; (b) Coul and vdW energy diagram of asphaltene molecules with surrounding oil components in pre-assembled heavy oil systems; (c) Relationship between external frictional interaction energy and the equivalent frictional area

我们将沥青质分子的 SASA 参量定义为稠油聚集体的外暴露面积，并在图 3-7 (a) 中统计了 8 组预组装系统在平衡态 MD 模拟中的 SASA 平均分布。如图所示，与理论上所设想的一致，随着分散程度的降低，SASA 显著下降；与此同时，可以观察到稠油黏度也随之显著降低（参见图 3-5）。预组装模型结构形貌对外暴露面积和黏度减小同样重要，30cx 系统内的聚集体具有明显的支化结构特征，这意味着其外暴露面积相对较大，因此分子外摩擦的致黏效应比其他高聚集态的稠油系统更强。

进一步从分子间相互作用能的角度研究了外部摩擦的影响。更高的相互作用势能意味着更强的分子间静摩擦力，因为力是势能的负梯度，假设摩擦系数不变，相同外力下将产生更强的摩擦。为了评估外摩擦强度，计算了沥青质与周围油分子之间的平均非键相互作用能并将总能量分解为静电库仑（Coul）和范德华（vdW）这两项能量分量。在图 3-7 (b) 中描述了沥青质与外部油分子之间的相互作用强度。值得注意的是，与 Coul 能量相比，vdW 能量表现出更大的绝对值，这表明外部摩擦主要受 vdW 相互作用控制。图 3-7 (c) 说明沥青质与外部分子的总相互作用能与等效摩擦面积（外暴露面积）呈线性关系，这便从能量角度进一步证明了在高分散稠油在开始聚集并降低聚集体分散性的初始阶段，外部分子摩擦的削弱在黏度下降中的突出作用。具体而言，等效摩擦面积直

接决定沥青质聚集体与周围油分子之间产生的摩擦阻力大小，调节分子外摩擦效应，进而影响体系黏度。

以上所讨论的实际上是静态条件下的潜在摩擦阻力，在动态条件下定量考察稠油聚集体与周围流体介质之间的摩擦阻力可以更为真实地反映其对黏度，但鉴于沥青质聚集体在不同聚集态稠油系统的中所处的位置、取向和周围分子的分布均存在较大差异，尤其考虑到施加剪切力过程中聚集体间产生的旋转位移和相互碰撞会对总外分子摩擦效应的判断带来一定干扰。为此，我们借鉴了 Zhang^[182]所使用的拉伸分子动力学（steered molecular dynamics, SMD）模拟方法，分别直观评估了不同沥青质聚合体在轻烃溶剂（正庚烷）环境和稠油环境中的所受摩擦力大小。模拟拉伸盒子尺寸为 $10 \times 10 \times 25 \text{ nm}^3$ ，施加弹簧力沿 Z 方向质心牵引，SMD 模拟的动力学拉伸参数和构型示意图见于图 3-8。

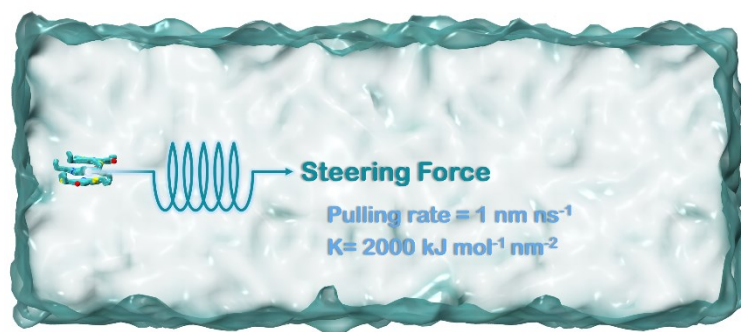


图 3-8 拉伸分子动力学模拟的构型及参数

Figure 3-8 The configuration and parameters of the steered molecular dynamics simulation

图 3-9（a-b）展示了两组溶剂环境下不同聚集体摩擦阻力的变化，描述了单个沥青质聚集体在拉伸作用下受到周围分子摩擦时产生的力信号波动。可以观察到，随着聚集体尺寸增加，所受摩擦阻力增大，且不同溶剂环境下所产生的力信号强度明显不同，波动程度也不同，在淡黄色的稠油环境中明显更难拉伸，摩擦力的信号也较强，这体现出周围分散介质对于摩擦阻力的不同贡献。尽管单个小聚集体所产生的摩擦阻力有限，但数目上所带来的总摩擦优势显然不可忽略。

为了定量考察动态摩擦力，我们首先计算了 SMD 模拟过程中后 10 ns 相对稳定的摩擦力的平均值，将其视为不同尺寸、形貌聚集体所受到的总摩擦阻力。然后对每类聚集体所含的沥青质分子求平均，最终获得不同溶剂环境下单个沥青质分子受到的平均外摩擦阻力。

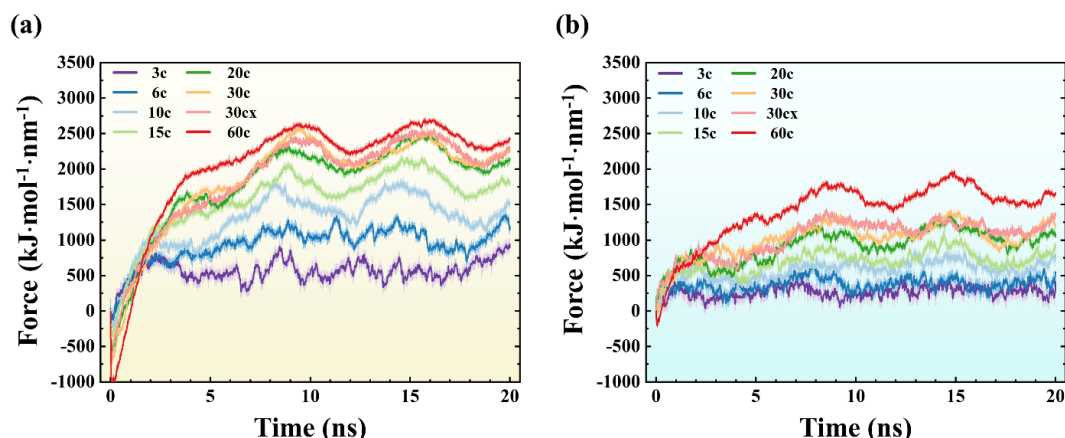


图 3-9 在 (a) 模型稠油和 (b) 饱和烃环境下进行 SMD 模拟期间沥青质缔合体受力的时间演化
Figure 3-9 Temporal evolution of force applied to asphaltene aggregates during the SMD simulations in (a) model heavy oil and (b) saturated hydrocarbon environment

如下图 3-10 所示,单分子平均摩擦阻力随着沥青质缔合体的尺寸增加而逐渐减小,故总沥青质数目恒定,高分散状态的稠油聚集集体在流动过程中将受到更大的来自周围分子的摩擦阻力,故“分子外摩擦”在稠油处于高分散聚集态时对致黏起主导作用,导致高分散稠油具有高黏特性。

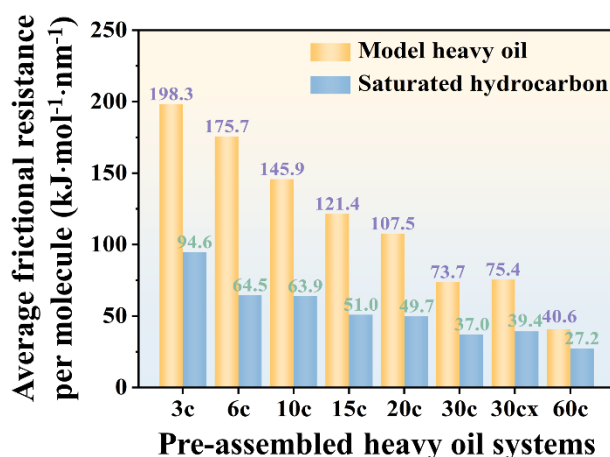


图 3-10 不同预组装稠油在稠油和饱和烃溶剂环境中的单分子平均外摩擦阻力
Figure 3-10 The average external frictional resistance per molecule of different pre-assembled heavy oil systems in model heavy oil and saturated hydrocarbon solvent environments

此外,聚集体的结构形貌对摩擦阻力也有一定的影响,具体来说,具有两个支化结构的 30cx 聚集集体由于沥青质缔合形状不规则、等效摩擦面积大,故在拉伸过程中受到的摩擦阻力要高于形貌更为规则的椭球状聚集集体 30c,系统黏度也更高,甚至高于聚集程度最强的椭球状稠油聚集集体 60c 系统,体现出稠油微观聚集态中的形貌结构对宏观黏度的重要作用。在对 SMD 模拟拉伸过程中不同聚集体的结构进行观察后发现,小尺寸

的稠油聚集体如 3c、6c 在整个拉伸过程中结构并没有什么改变，而更大尺寸的聚集体如 15c、20c 以及复杂形貌的 30cx 聚集体在受外力牵引下容易产生结构形变，结合黏度上所表现出的非线性变化关系，这似乎说明稠油聚集体的内部结构形变是决定稠油致黏的另一个因素，尤其是在稠油聚集程度较高的后期阶段，因此有必要针对聚集体的内部结构形变开展致黏作用的相关性探究。

3.3.3 结构内形变对高聚集稠油的致黏作用

为了进一步研究结构形变阻力对稠油致黏机理的贡献，首先通过计算获得了平衡态 MD 模拟最后 1 ns 轨迹中沥青质分子间的平均相互作用能 (E_{eq}) 和剪切过程中的平均相互作用能 (E_{shear})，并由此定义了两个能量参数，即形变能 (Deformation Energy, ΔE_{Def}) 和形变率 (Deformation Ratio, R_{Def})：

$$\Delta E_{Def} = E_{shear} - E_{eq} \quad (3-3)$$

$$R_{Def} = \left| \frac{\Delta E_{Def}}{E_{eq}} \right| \times 100\% \quad (3-4)$$

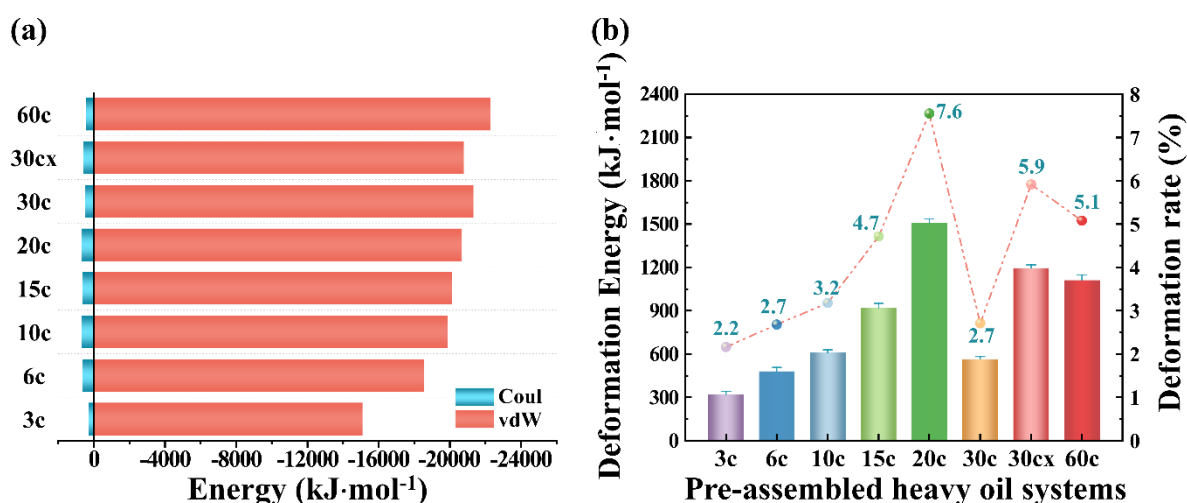


图 3-11 (a) 沥青质分子间平衡态的相互作用能；(b) 预组装稠油系统的形变能和形变率
Figure 3-11 (a) The equilibrium state interaction energy of among asphaltene molecules; (b) The deformation energy and deformation rate in pre-assembled heavy oil systems

在观察施加剪切力之前沥青质分子间相互作用能的相对强弱关系时（如图 3-11(a) 中所示），可以明显看出橙红色部分的 vdW 作用能随着沥青质聚集体尺寸的增大（稠油分散程度降低）而增强，并且 vdW 在总体能量贡献中占主导地位。这表明稠油中的聚集体主要是以沥青质分子 π - π 堆积的方式形成的紧密片层堆积结构（图 3-2），且尺

寸越大，结构强度越大。所以当其受到外部剪切力作用时，内部聚集结构上受到很大的外力，但又难以像其他小尺寸聚集体通过平动、转动的方式来抵消，因此会产生额外的结构能量损耗，造成相同作用力下的表观流动能力变差，黏度高。

随后，图 3-11 (b) 中的聚集体形变能数值在很大程度上证实了体系能量损耗随聚集体尺寸增加而增强的现象。当稠油聚集体的聚集形态为规则的一维线性条状 π - π 堆积结构（从 3c 到 20c 系统）时，形变能逐渐提高，表明了受到外力剪切下其结构形变程度逐渐增强。然而，对于较大尺寸且具有不规则结构形貌的聚集体（30c、60c 和 30cx 系统），形变能会大幅降低，特别是对于 30c 系统中的椭球状沥青质聚集体而言；此外，具有双支化结构的 30cx 沥青质聚集体的形变能明显高于椭球状的 30c 系统。不仅如此，高聚集稠油内产生的聚集体结构形变抵抗的差异也最终体现在它们系统的黏度数值中。形变率的变化趋势与形变能保持一致，更为准确地反映了内部结构形变抵抗的程度。

本研究中计算的结构形变能本质上是一个状态量，用于衡量在受外部剪切力作用下稠油聚集体在初-末态之间的结构稳定性；而不是一个过程量，能够直观表示形变力的损耗或黏度变化。结构形变能反映的是内部结构抵抗剪切形变的结果。由于在整个稠油系统剪切流变的过程中，需要克服聚集体内部的结构抵抗，带来了额外能量损耗，导致了结构增黏效应，故最终表现为在含有大聚集体的高聚集稠油系统中黏度升高，因此稠油聚集体的内部结构形变应被视为稠油致黏的第二个主控因素。

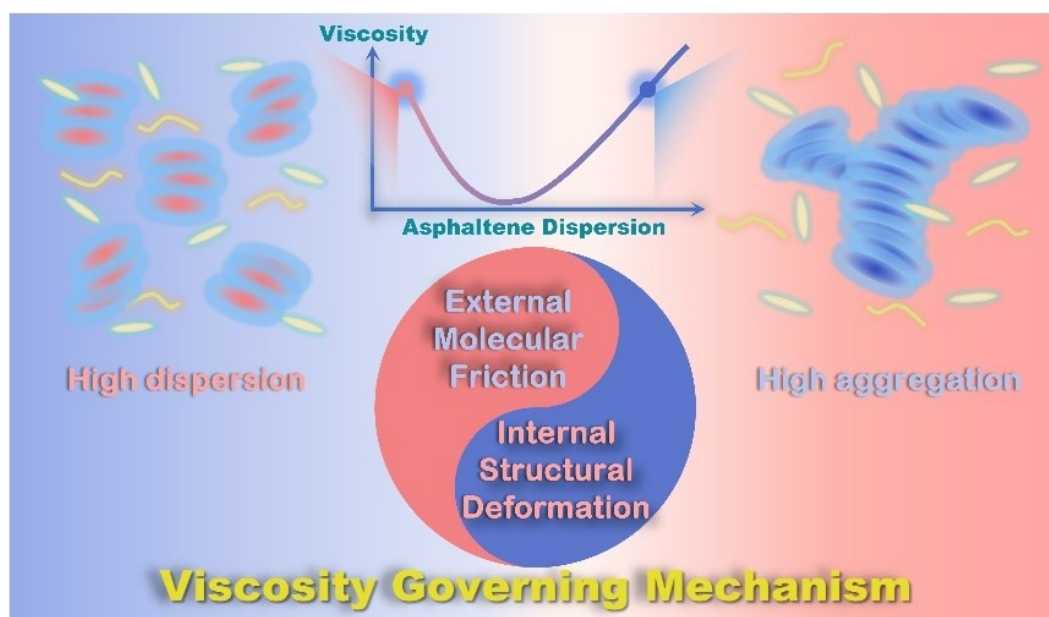


图 3-12 稠油聚集态对稠油致黏机理的影响示意图

Figure 3-12 Illustration of the impact of heavy oil aggregation states on viscosity mechanisms

通过上述讨论深化了关于稠油高黏度本质的理解，为此我们归纳了稠油致黏机理的物理模型。对于分布于图 3-12 中黏度变化曲线上的 8 组稠油系统而言，“外部分子摩擦”和“内部结构形变”这两类致黏因素是同时生效的，它们在黏度贡献中扮演作用相反的角色，并根据当前聚集微结构的聚集态和形貌调节整体黏度。因此，非线性（“V 型”变化）的黏度曲线变得更加容易解释，本质上是这两类致黏因素之间的动态竞争平衡过程。

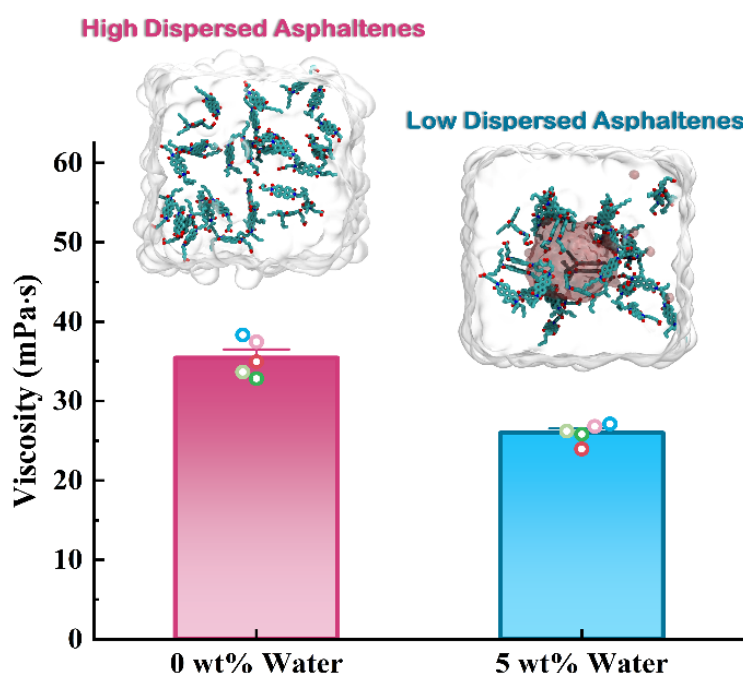


图 3-13 高、低分散沥青质体系的平衡构型和黏度（水参与下）

Figure 3-13 The equilibrium configurations and viscosity of the asphaltene systems with high and low dispersion (with water participation)

基于上述非线性“V 型”的黏度变化曲线，可以进一步开展诸多有意义的探索性研究。例如，如果稠油体系内的沥青质分子最初已经被很好地分散，找到一种聚集它们的方法可能会导致黏度降低，这与传统的分散降黏机制不同。为了研究这一点，我们使用水进行了一项对照模拟研究。在相同的模拟条件下，将 5 wt% 的水分子添加到分散性良好的稠油沥青质系统中，以改善沥青质团簇的分散性、提高稠油系统的聚集程度。图 3-13 展示了高分散和低分散沥青质系统的平衡构型和黏度差异。可以观察到原本均匀分散的水分子聚集逐步形成了球状液滴，为分散的沥青质分子提供了极性附着位点，导致沥青质聚集程度增加，系统黏度也随之降低。这种降黏现象可对应于非线性黏度关系中的早期高分散状态，从而使潜在的降黏机理直观清楚地展现在我们眼前。

3.4 本章小结

在传统理解中,稠油降黏以拆解沥青质聚集体为目标,稠油的分散性与黏度降低呈线性相关。然而,稠油组分和聚集行为的复杂性使得其微观聚集态与宏观黏度之间的关系变得错综复杂,难以推测黏度来源及致黏机制,油田化学领域中某些异常黏度现象的发生对这种传统分散降黏理论认识的可靠性提出了疑问。

为了更好地理解稠油黏度来源和微观聚集态对黏度的影响规律,本章结合 MD 模拟方法和预组装建模策略,剖析了不同稠油聚集态对黏度影响的微观作用机理。总结并阐述了稠油聚集-分散程度与黏度之间存在的非线性“V 型”黏度变化曲线,该致黏曲线强调了“外部分子摩擦”和“内部结构形变”这两大结构性黏度决定因素在不同稠油聚集态下对黏度贡献的动态竞争平衡作用:对于高分散稠油,稠油缔合体分散程度越高,外摩擦效应越强;对于高聚集稠油,稠油缔合体聚集程度越高,形貌越复杂,结构增黏效应越强。

这些微观见解丰富了我们对于稠油高黏本质的理解,并提出了稠油致黏机理的物理模型,有利于解释油田化学领域的反常黏度现象。基于该致黏机理,可以通过改变稠油缔合体聚集-分散状态进而实现对整体稠油的逐级调控,为稠油中其他复杂聚集行为和黏度规律的解释以及稠油降黏提供了重要的理论依据。

第 4 章 微量水对稠油微观聚集态及黏度的影响机制研究

上一章节中，我们从稠油微观聚集态的角度揭示了两大结构性致黏因素并归纳总结了稠油致黏机理，提出了通过对稠油聚集态的合理调控来实现黏度控制的有效途径。然而，真实稠油系统中聚集行为的复杂性远超我们想象，水作为稠油不可避免接触的重要极性组分，会显著影响着稠油微观聚集行为和宏观流变特性，但有关微量水对不同聚集态稠油的黏度作用规律目前尚不清楚，基于稠油致黏机理的黏度调控策略的适用性亦未得到理论验证，因此我们开展了基于微量水对于稠油微观聚集态及黏度影响机制的模拟研究。

4.1 引言

稠油中极性分子的微观聚集行为会对体相聚集态及流变性质造成深远影响，尤其是涉及到油-水相互作用。在稠油的生产和输运过程中，通常会遇到不同含量的地层水，占总液体体积的 1%到 70%以上不等^[183]。有研究表明稠油中复杂的油-水相互作用可能会导致油包水（Water-in-Oil, W/O）乳液的形成，造成流体的整体黏度提高，从而显著增加操作成本并降低生产效率^[184,185]。

稠油中极性沥青质的缔合聚集行为很大程度上决定了稠油的黏度特性，这一微观动态过程在稠油中极性水含量变化时将变得尤为复杂，引起了众多学者的关注。在低含水量条件下，水与沥青质的极性基团相互作用，促使沥青质吸附在液滴表面，从而稳定了 W/O 乳液^[186,187]。Kokal 等人^[188]的研究表明具有较高沥青质沉淀倾向的稠油更容易形成动力学稳定的乳液。沥青质在液滴表面的吸附通常被认为是不可逆的，但某些研究发现界面吸附的沥青质可以重新脱附到油相中^[189]，这种争议可能源于稠油中沥青质聚集状态的变化。Andersen 等人^[190,191]揭示了微量溶解水对沥青质聚集的潜在作用机制，其中水可能充当极性分子之间的桥梁，或以微液滴的形式作为沥青质聚集的核心，然而实验上缺乏直接相关证据。Murgich^[192]发现微量水可以促进沥青质的聚集并观察到离散水分子与沥青质杂原子之间形成了氢键。Aslan 等人^[85]在实验中观察到微量水的增黏现象，即沥青质聚集体的尺寸随着水含量的增加而增大，溶液黏度会在一定范围内增加。Pang^[86]也发现 W/O 乳液黏度随着水含量的增加先升后降的实验现象，且乳液黏度表现出较强的剪切速率依赖性，但尚不清楚产生非线性黏度变化的原因。

综上所述,水含量改变尤其是当稠油中含有微量水时,会显著影响稠油的聚集行为及体系黏度变化,但目前针对油-水相互作用的微观动力学过程和黏度响应机制的认识仍存在许多不确定性,模拟上直接考察水含量对不同聚集态稠油体系相互作用或黏度影响的研究报道也并不多见。因此,本章将采用分子动力学模拟方法,在已有实验研究基础之上进一步阐明微量水对于稠油聚集行为和黏度的影响,讨论不同聚集态稠油与水的分子作用机制差异,不仅可以验证致黏机理物理模型对于稠油复杂聚集行为的适用性,同时也为实验现象的解释提供理论支撑。

4.2 模型建立与计算方法

4.2.1 不同含水量稠油模型的建立

稠油模型选择上参考 3.2.1 小节中的四组分稠油模型建模策略,各组分的分子构型和质量分数保持一致,并保持沥青质分子数目恒定为 30。原始稠油体系中沥青质分子 Aspa 具有典型的大陆型多稠环芳烃结构,具有强烈的自聚集倾向^[178],因此可作为高度聚集稠油模型的代表。而另一类稠油沥青质 C5pe 因其含有包括羧基在内的多个极性官能团和两条长烷基尾链^[193],在众多模型稠油中表现出强烈的分散特性^[194,195],故保持其他组分不变,以 C5pe 替换原有 Aspa 沥青质组分,构建了高分散的稠油模型。使用 Packmol 软件将上述稠油分子随机填充至边长为 10 nm 的立方盒子中,分别将两类高聚集和高分散的稠油体系命名为系统 A 和系统 C,随后按 1、3、5、10 wt% 的比例向两类稠油模型中填充不同数目的水分子,总共构建了 10 组不同含水量的稠油模型。图 4-1 中呈现了稠油模型的分子结构及含水量信息。

4.2.2 计算模拟细节

本章中所有的分子动力学模拟采用开源模拟软件 GROMACS 2019.6^[116]执行,首先使用 Gaussian 09 E.01 软件在 ω B97XD/6-311G*^[135,136] 的计算级别下对所有模型分子执行 DFT 结构优化,稠油分子的力场参数依旧选择 CgenFF 力场结合 RESP 电荷修正的方式,采用了扩展的简单点电荷 (Extended Simple Point Charge, SPCE) 模型^[196],SPCE 水模型不仅可以准确再现实验中水的结构和热力学性质,且计算成本不高,被广泛应用于油-水界面的 MD 模拟^[121,197]。

具体 MD 模拟流程如下:在所有初始模型完成能量最小化和 NPT 预平衡模拟后,执行周期 80 ns 的高温退火 (343 K 至 943 K) 模拟以确保获得更加稳定的聚集结构,在

生产模拟阶段采用 Parrinello-Rahman 控压方法^[128]进行了 200 ns 的 NPT 平衡态模拟，最后采用改进的周期扰动法^[130]执行多次非平衡分子动力学（NEMD）模拟，从中获得剪切黏度数值以考察不同含水量稠油体系的流变特征。

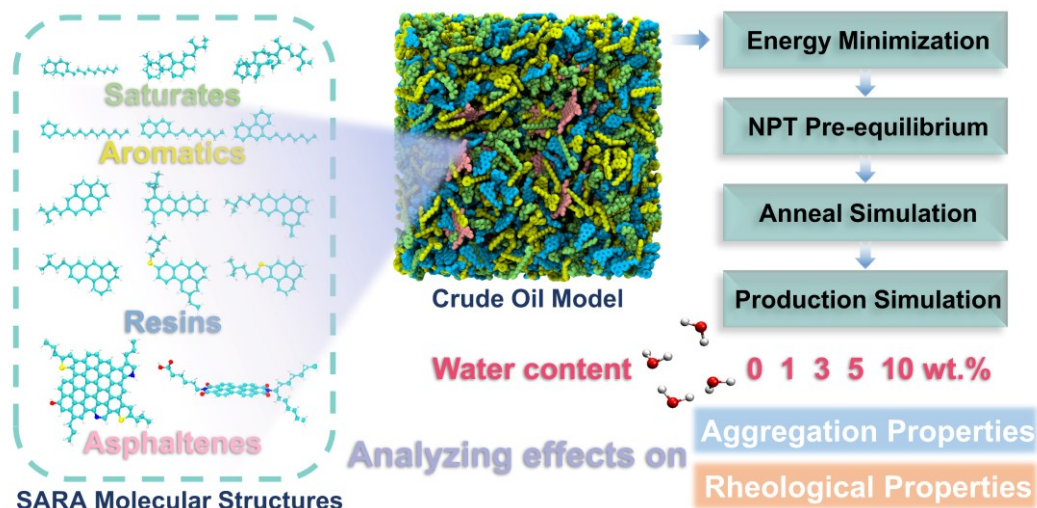


图 4-1 稠油模型的 SARA 分子结构以及 MD 模拟流程和后续分析的简明概述

Figure 4-1 The SARA molecular structures of crude oil model and a concise overview of the MD simulation process and subsequent analysis

模拟温度压力设置为 343 K 和 10 Mpa 以便于模拟原生稠油油藏条件下的油水相互作用，MD 模拟的时间步长为 1 fs，轨迹和能量数据每 10 ps 保存一次便于供后续分析使用。后处理分析旨在考察不同含量水环境下对稠油系统聚集态和流变性质的影响，分析数据样取自平衡态生产模拟的最后 10 ns，并计算均值和相应误差。其余 MD 模拟中未提及的计算模拟细节均与 2.2.2 小节中的设定保持一致。

4.3 结果与分析

在本节中，首先考察水含量对不同稠油体系中聚集行为的影响，比较不同聚集态稠油的聚集程度，随后关注稠油-水之间的相互作用，最后解释黏度规律并阐明微量水调控稠油流变性质的分子机理。

4.3.1 微量水对不同稠油聚集态的影响

沥青质的聚集特性对于稠油聚集态的塑造至关重要。为了直观比较水在不同稠油环境下对于稠油聚集结构的影响，图 4-2 中展示了 200 ns 平衡态 MD 模拟后的沥青质和水的聚集结构快照。很明显，A 和 C 稠油系统中的两类沥青质分子（Aspa 和 C5pe）的聚

集水平存在明显差异。A-0 系统中的 Aspa 分子呈现出高度的面-面聚集趋势，彼此自组装形成了较大尺寸的强缔合聚集体，而 C-0 系统中的 C5pe 分子表现出明显的分散特性，自聚集程度较弱，形成了多个分散的弱缔合聚集体。此外，我们观察到不同比例水的加入对沥青质聚集行为造成了显著影响。一个明显现象是稠油中的沥青质分子的聚集态由最初的体相自聚集驱动，逐渐转变为以水为核心的界面吸附驱动，这种现象在 3 wt% 的水含量时开始变得明显，之后水滴聚合并扩展，在 5 wt% 的含水量下形成了稳定油包水乳液，完成了聚集方式的转变，上述聚集行为与先前 MD 模拟研究中所观察到的现象十分类似^[198]。

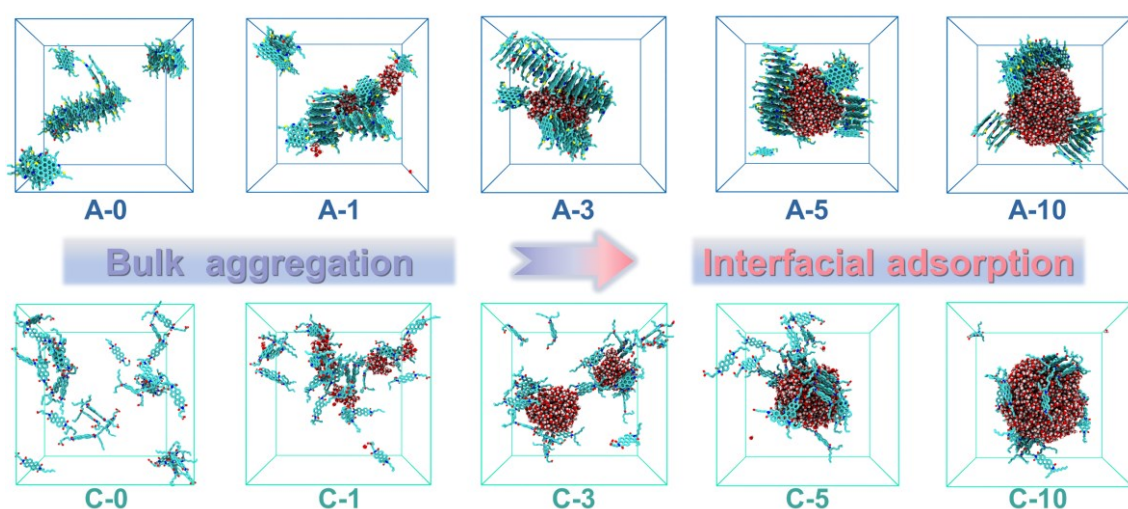


图 4-2 系统 A 和系统 C 的最终 MD 模拟快照，为清晰起见仅呈现了沥青质和水的分子构型
Figure 4-2 The final production MD simulation snapshots of systems A and C, only configurations of molecular asphaltenes and water are depicted for clarity

为了捕捉更多聚集细节，使用径向分布函数定量评估了沥青质分子的聚集分布强度。如图 4-3 (a) 所示，Aspa 沥青质分子展现出强烈的聚集程度，由峰值高度的增幅可以看出水的引入增强了这种聚集趋势，促进了 Aspa 分子之间的“面-面”堆叠行为。相比之下，C 系统中 C5pe 沥青质分子在的聚集强度总体较弱，有趣的是，在未加入水的情况下（C-0 系统），沥青质聚集的 RDF 峰值却是最高，表现出相对最强的聚集程度，这表明水阻碍了 C5pe 沥青质分子的有序堆叠。

更具体地说，两类稠油系统中沥青质分子的聚集强度呈现出相反的非线性变化趋势。系统 A 的 RDF 峰呈现出先上升后下降趋势，这是由于 Aspa 分子的自缔合趋势很强，因此在水含量较低的前期仅为体相中分散的沥青质分子提供了额外的吸附位点，在沥青质之间形成桥连，提高了 Aspa 沥青质的碰撞聚集概率；然而随着水含量的提高，水滴尺

寸和极性的不断增大，这不仅提高了 Aspa 沥青质的聚集概率，而且增强了从体相分子聚集到界面吸附的竞争趋势，这种界面竞争吸附在较高含水量在 A-10 系统中最终占据主导地位，从而抑制了高聚集稠油中 Aspa 分子的面-面缔合趋势，此外，液滴尺寸的增大意味着具有更多的极性接触位点，这可能导致沥青质在油水界面更为分散的聚集。

至于系统 C 中出现的 RDF 峰值高度先下降后上升的变化，也是与之类似的分子机制，只不过由于 C5pe 分子的自缔合程度比较弱且结构上具有许多极性官能团，因此更加容易受到水竞争吸附的影响，在含水量增加的前期会优先吸附头部的羧基使 C5pe 分子向水液滴靠近，原本的缔合取向受到水的影响，所以很大程度上抑制了体相中 C5pe 分子的面-面聚集；但随着液滴尺寸增大，吸附作用位点增多，使得 C5pe 分子上的极性官能团得以更为均匀与水分子发生接触，这就造成了 C5pe 在界面上的重新排列，彼时已经优先吸附到界面上的 C5pe 分子也会参与到对体相分散沥青质的吸引过程中，最终导致了面-面聚集程度的回升。总之，这种奇特的沥青质聚集现象可以归因于沥青质分子与水之间复杂相互作用的影响，体现了“水-界面吸附沥青质-体相聚集沥青质”三者之间的竞争吸附能力的强弱。

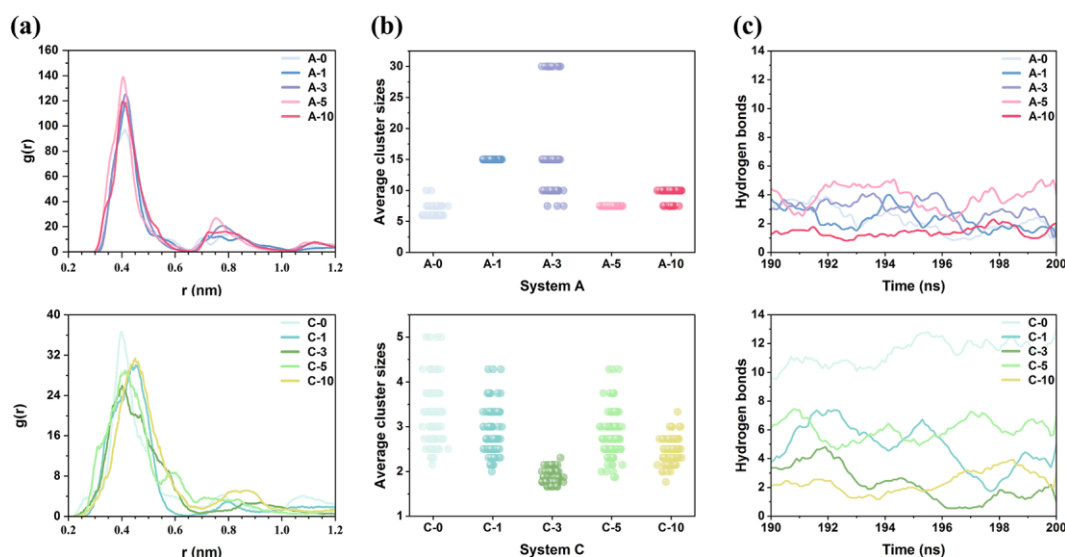


图 4-3 随着含水量的增加，系统 A（上）和 C（下）的（a）沥青质核心作用的径向分布函数曲线；（b）平均团簇尺寸的分布；（c）沥青质分子之间的氢键数

Figure 4-3 (a) Radial distribution function profiles of the action of the asphaltene core; (b) The distributions of the average cluster sizes; (c) The number of hydrogen bonds between asphaltene molecules for systems A (top) and systems C (bottom) as the water content increases

于此同时，两类稠油系统中沥青质聚集体的平均团簇尺寸差异体现在图 4-3(b)中，与 RDF 曲线的变化趋势类似，体现了水对于两类稠油聚集态结构的逐级调控。其中强

缔合的 Aspa 倾向于形成大尺寸的稠油聚集体。水的引入在前期（A-1 和 A-3 系统）显著增强了分子间自聚集，聚集体尺寸增大，但在较高含水量的 A-5 和 A-10 系统中，由于液滴尺寸增加，相应地整体极性增强，导致界面吸附逐渐占主导地位，进而削弱了沥青质的聚集并减小了聚集体的尺寸；对于高分散的稠油系统 C，由于水的引入在前期抑制了沥青质聚集，故聚集体的尺寸减小，后期在界面吸附占据主导的高含水阶段，C5pe 分子在水界面吸附方式的转变导致了其聚集体尺寸的回升。图 4-3（c）中展示的沥青质分子间氢键数目的演变趋势也证实了上述所讨论的聚集态变化模式。

值得注意的是，以上关于聚集态影响的讨论只是基于稠油中的沥青质所展开的，但极性水的引入却不单会影响稠油体系中沥青质缔合体的聚集-分散程度，还形成了新的油-水聚集体，因此需要重新审视整个稠油体系中聚集态的定义。其次，阐明不同稠油中极性组分与水之间的分子作用机制对于黏度变化规律的理解至关重要，特别是在油包水乳液的形成过程中。因此，接下来我们将重点分析界面极性吸附过程背后微量水与不同稠油间的相互作用机制。

4.3.2 微量水与不同稠油间的相互作用机制

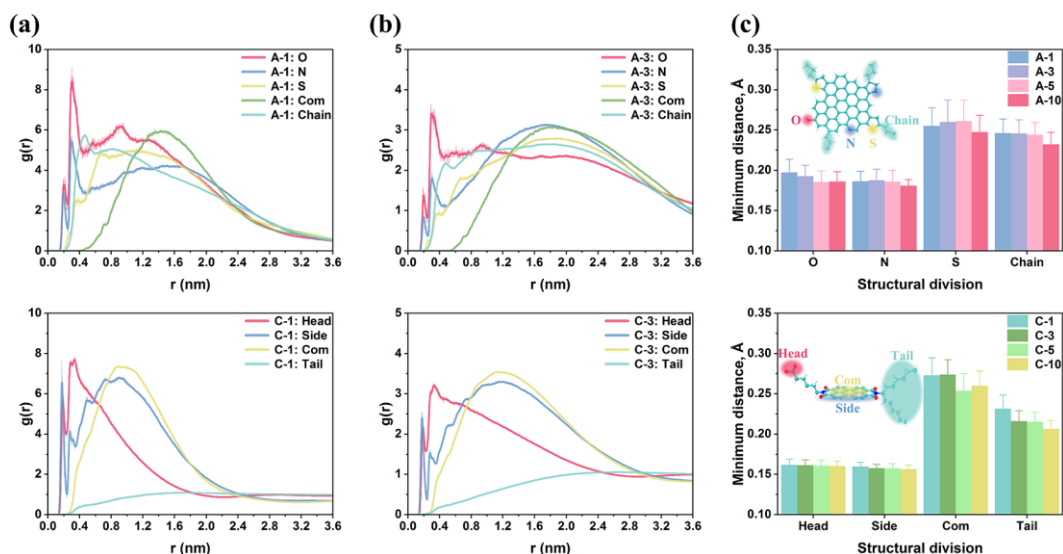


图 4-4 系统 A（上）和 C（下）中不同沥青质结构区域的（a）1 wt%和（b）3 wt%含水量下的径向分布函数曲线以及（c）不同含水量下与水的最小接触距离

Figure 4-4 Radial distribution function profiles for (a) 1 wt% and (b) 3 wt% water content as well as (c) the minimum contact distances under varying water content in the different asphaltene structural regions of systems A (top) and systems C (bottom)

首先按照图 4-4（c）中所示的两类沥青质分子结构划分，统计了水周围沥青质结构区域的 RDF 分布和最小接触距离，以便可以清楚地考察两类稠油系统中的沥青质与水

的相互作用模式和强度。首先，随着水含量的增加，高含水量系统的 RDF 曲线的峰值高度明显降低（对比图 4-5），这种现象可能归因于水滴的聚集增大，内层水对界面沥青质结构的作用程度较低，造成了相互作用的有效屏蔽。此外，图 4-4（c）中不同沥青质结构区域与水之间的最小接触距离随着水含量的增加而整体减小，可见水含量的增加增强了油水间的亲和力，水的极性吸附能力逐渐增强，这导致了界面吸附模式逐步占据主导地位。

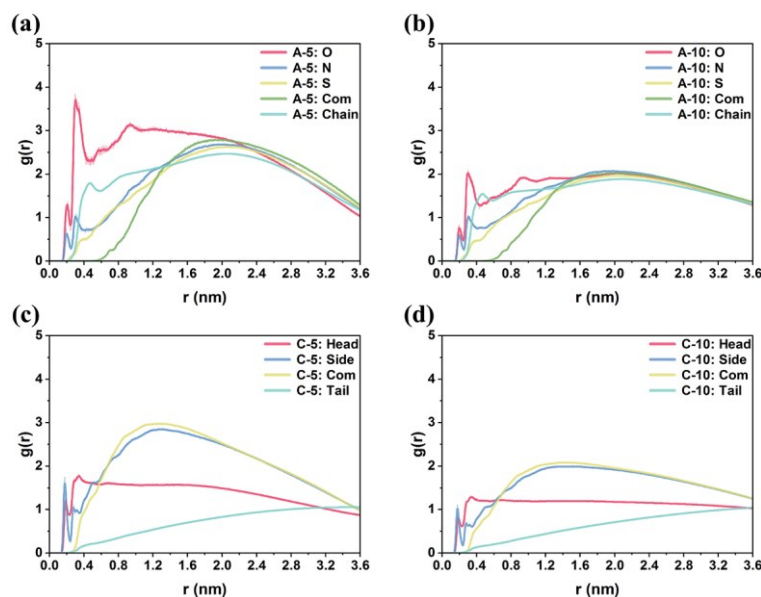


图 4-5 不同沥青质结构区域与水分子的径向分布函数曲线：（a）A-5 系统；（b）A-10 系统；（c）C-5 系统；（d）C-10 系统

Figure 4-5 Radial distribution function profiles of different asphaltene structural regions in : (a) system A-5; (b) system A-10; (c) system C-5; (d) system C-10

Aspa 沥青质分子中的三类杂原子与水的相互作用强度排序为： $O > N > S$ 。根据沥青质 Com 和 Chain 结构的 RDF 曲线分布，可以推断 Aspa 分子主要通过极性杂原子作为吸附位点，以“边-边”堆积的方式与水发生侧边吸附，且不同含水体系下的作用模式基本保持一致。

C5pe 分子与水的吸附分布特征也非常明显，亲水性 Head 和 Side 结构部分会优先与水接触，但随着水含量的增加，多环芳烃中心 Com 与非极性尾链 Tail 的在水周围的分布概率会逐步提高并超过前面的极性亲水结构，说明期间发生了吸附模式转变。通过观察图 4-2 中的模拟快照所展示的界面吸附特征与 MD 模拟轨迹中的动力学演化过程，可以得出结论，C5pe 界面吸附过程的确涉及到两个过渡阶段：首先，C5pe 分子 Head 上的亲水羧基会优先与水发生接触并作为吸附锚点，牵引沥青质主体逐步靠近水分子，随

后 Side 结构吸附到液滴表面，期间 C5pe 分子会逐步调整吸附构型，吸引周围未完全吸附的分子靠近并与其形成面-面聚集形式的沥青质缔合体，最终稳定为侧边吸附模式。水含量的增加会导致高分散沥青质 C5pe 的吸附模式倾向于由最初的锚定吸附过渡到侧边吸附模式。

为了剖析油-水界面上吸附模式背后的作用力本质，对两组稠油系统中的极性沥青质与水的相互作用进行了能量分解和弱相互作用分析。为此，选择了 3 wt% 的中等水含量系统，把水液滴和吸附的沥青质划分为油-水聚集体的两部分。采用 2.3.3 小节中的基于 Amber 力场 EDA-FF 能量分解方法^[144]将总吸附能(E_{total})划分为静电相互作用(E_{ele})、交换互斥相互作用(E_{rep})和色散吸引相互作用(E_{dis})，其中 E_{rep} 和 E_{dis} 是范德华相互作用的两个作用分量。从图 4-6 (a) 中呈现的相互作用柱状图中可以明显看出，由于更高的分子极性加之具有更多的亲水性基团，C-3 系统中 C5pe 沥青质与水之间的 E_{total} 明显强于 A-3 系统。在 C-3 系统中，蓝色的静电吸引作用的能量贡献要高于范德华力中的色散吸引相互作用，但对比范德华作用($E_{rep} + E_{dis}$)的总体贡献来看，静电作用仍是主要缔合驱动力。然而，在 A-3 系统中，范德华作用和静电相互作用几乎同样重要，共同驱动着 Aspa 分子和水之间的缔合吸附行为。

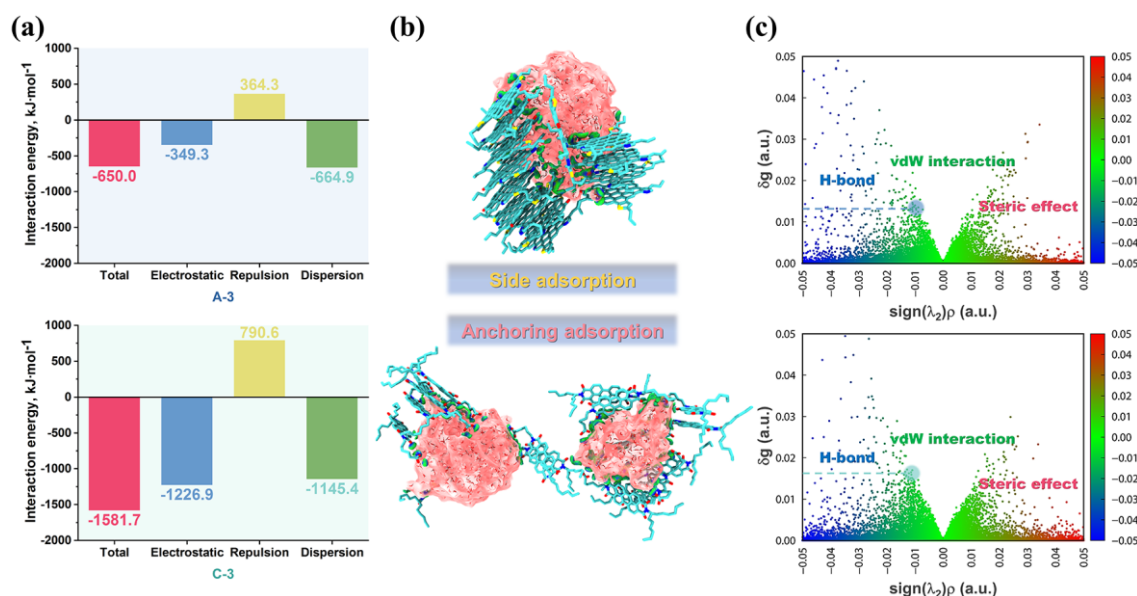


图 4-6 系统 A (上) 和 C (下) 中 (a) 水与界面吸附沥青质相互作用的能量分解分析图；水-沥青质界面作用模式的 (b) IGM 等值面图和 (c) 散点映射图，以 3 wt% 水含量的系统为例

Figure 4-6 (a) Energy decomposition analysis map of the interaction between water and surface-adsorbed asphaltenes based Amber forcefield; (b) The IGM isosurfaces map with $\delta g_{inter} = 0.005$ a.u and (c) scatter plots $sign(\lambda_2)\rho$ colored for water-asphaltene interfacial adsorption models of systems A (top) and systems C (bottom), selecting the system with a 3 wt% water content for illustration

随后，通过 IGM 方法^[145]对油-水片段间的非共价弱相互作用进行了可视化分析，从图 4-6（b）中展示的 IGM 等值面图中可以看出，一方面，在吸附作用位点附近存在明显的蓝色区域，这表示沥青质上的极性基团或杂原子与水界面之间形成了氢键；另一方面，绿色等值面区域表明范德华力中的色散作用在沥青质吸附结构的形成和稳定性方面起着重要作用。此外，C-3 系统的 IGM 散点图上的峰值要高于 A-3 系统，这与图 4-6（a）中的相互作用的总体强度对比相一致。

通过本小节的讨论，我们阐明了微量水对两类聚集态稠油的作用模式和强度差异，揭示了油-水界面上的吸附聚集机制和主要缔合驱动力，为后续稠油黏度行为的分析奠定基础。

4.3.3 微量水对稠油黏度行为的调控机制

首先关注微量水对于两类稠油系统的总体黏度规律，在图 4-7 中展示了两类不同的黏度变化趋势：对于高度分散的 C5pe 沥青质稠油系统，黏度值随着水含量的增加呈线性下降趋势。而高度聚集的 Aspa 沥青质稠油系统呈现出非线性的黏度变化，黏度先升后降，在 3 wt% 的水含量时黏度达到峰值，这两类不同的黏度调控现象尤其引人注目。

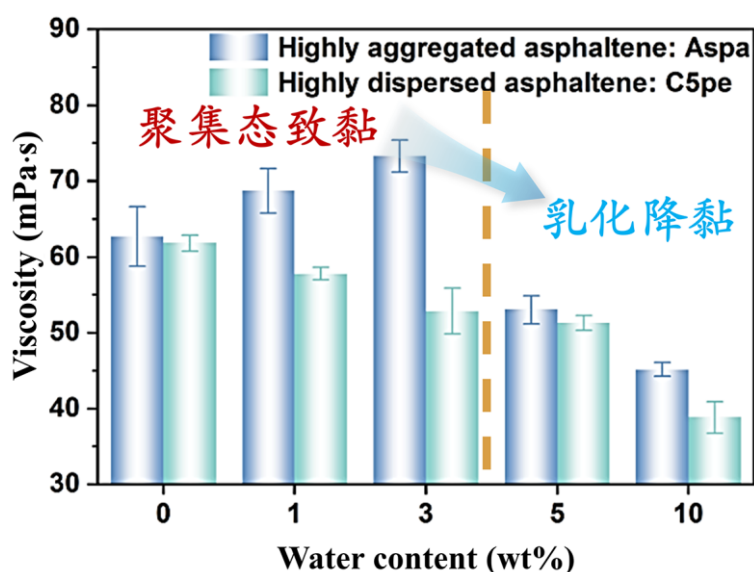


图 4-7 两类稠油聚集态系统中不同含水率下的剪切黏度对比

Figure 4-7 Comparison of shear viscosity at varying water contents in two heavy oil systems of different aggregation states

事实上，目前对于微量水对不同稠油的黏度贡献尚不清晰。除了引言中所提到的黏度先升后降的非线性变化^[85,86]，另有实验研究表明，随着水的浓度的变化，稠油乳液的流变性质会呈现不同的变化模式。Wahaibi 等人^[87]的实验研究结果表明，对于某些稠油，

乳液的黏度会随着水浓度的增加而降低，在约 30% 水的体积分数时，乳液发生相变，导致黏度显著降低，这表明了体系由聚集态致黏向乳化降黏的转变。实验研究通常集中于较高水含量下的乳液流变行为，而对微量水对稠油黏度的影响则关注较少，尽管它同样十分重要。实验上反映出水对于稠油系统的黏度改变同样受到所选油样的影响，因此，本研究可在一定程度上增进对上述实验现象的理解。

接下来需要详细阐述图 4-7 中的两类不同的黏度变化规律。基于前面的分析，我们已经可以确认两类稠油系统对于水的加入会表现出不同的聚集响应机制。而根据第 3 章所归纳得到的致黏机理，稠油中聚集结构会从“外部分子摩擦”和“内部结构形变”两个方面共同决定体系黏度，因此我们假设微量水对于稠油黏度的调控机制也同样遵循上述致黏机理。故接下来将从分子摩擦与结构形变所带来的能量贡献角度继续探究黏度行为背后的分子机制。

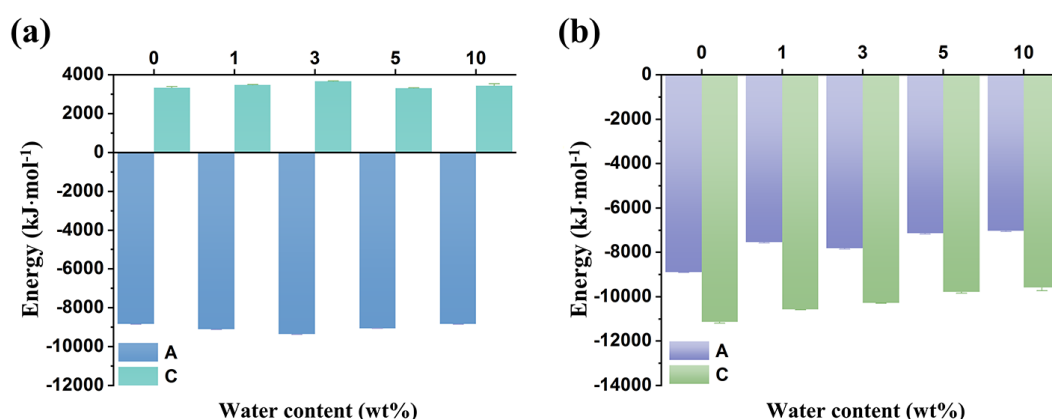


图 4-8 模拟系统 A 和 C 的 (a) 沥青质之间的结合能和 (b) 沥青质和周围油分子的相互作用能
Figure 4-8 (a) The self-binding energy of asphaltenes and (b) interaction energy of asphaltenes and surrounding oil molecules in simulated system A and system C

根据以上思路，首先计算了沥青质分子之间的结合能以及沥青质与周围油分子之间的相互作用能。图 4-8 (a) 反映了稠油沥青质聚集结构的强弱变化：在 C 系统中，C5pe 沥青质的结合能为正值，证实了其高度分散的弱缔合聚集特征，从能量角度上不具备稳定的聚集结构，随着水的加入，能量先升后降，聚集结构最初表现为分散然后是相对聚集，这种聚集响应模式与 4.3.1 小节中呈现的聚集趋势高度一致。A 系统中沥青质的结合能是负值，表明聚集体结构强度较大，可能外部力作用下产生内部结构的形变抵抗，水的引入导致 Aspa 沥青质结合能的绝对值先增加然后降低，恰恰与图 4-7 中黏度先升后降的趋势相吻合。图 4-8 (b) 中展示了两组稠油聚集体与周围油分子之间的静态摩擦

力强弱关系，也可以理解为外界溶剂对聚集体的束缚强度。值得注意的是，高度分散的稠油系统 C 与周围分子的静态摩擦更强。随着水的引入，作用能呈现出与黏度相同的降低趋势。外摩擦降低对黏度的作用贡献很容易理解，由于水的不断加入，无论沥青质的缔合程度是强是弱，最终都会逐渐被极性水所束缚，在水表面形成有序排列的聚集结构，所以减弱了与其他稠油分子的摩擦效应，因此从分子外摩擦角度来看，水的加入总是有助于稠油黏度降低。

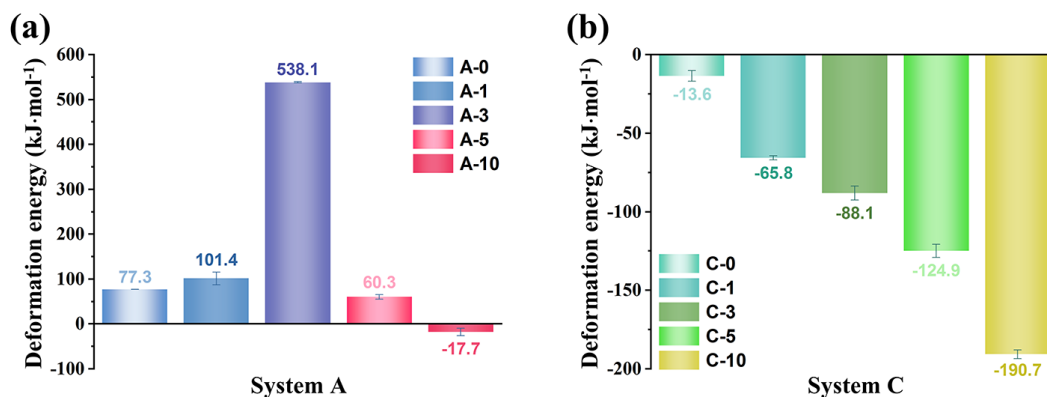


图 4-9 (a) 系统 A 和 (b) 系统 C 中不同含水率下剪切前后结构形变和分子摩擦的总能量贡献
Figure 4-9 Total energy contributions of structural deformation and molecular friction before and after shearing in (a) System A and (b) System C

考虑到黏度是在模拟体系内施加剪切力的情况下统计确定的，而且上述内部结构形变和外部分子摩擦效应是彼此耦合、共同作用的，因此计算了两组系统在剪切前后的结构形变和摩擦的总能量差（如图 4-9 所示）来阐述黏度变化的原因。能量为正说明在系统在剪切过程中存在一个能量势垒，造成了额外的能量消耗从而达到了当下稳定的结构状态，因此黏度会升高，总能量差为负说明整个剪切过程无需跨越势垒，并且有多余的势能产出，因此黏度降低。

综上所述，让我们重新审视一下水调控稠油黏度行为的作用机制。整个调控过程可以通过第 3 章所提出的稠油致黏机理物理模型来解释。如图 4-9 右下角所展示的那样，首先对于两类聚集程度不同的初始稠油体系，由于受到自身聚集特性的影响，黏度分别受外部摩擦效应（绿色高分散稠油）和内部结构形变（蓝色高聚集稠油）的主导。而水的引入会不可避免地沥青质发生竞争吸附，作为吸附核心，造成两类稠油体系的聚集态不同程度上由分散向聚集转变，也就是在致黏曲线上向右移。所以对于紫色位点上的聚集体而言，水对于高分散沥青质的聚集作用大大削弱了外部摩擦效应，造成了黏度下降；而对红色位点上的高缔合聚集体而言，水帮助其形成了结构更强的聚集结构，增强

了体系的结构黏度，黏度上升。又因为水含量的持续增加造成了后期水多油少的现象，沥青质在液滴表面包覆率下降，油包水聚集体的结构强度减弱，油包水乳液易于剪切变形，结构抵抗效应减弱，最终造成黏度的下降，导致了黏度呈现先升后降的非线性变化。

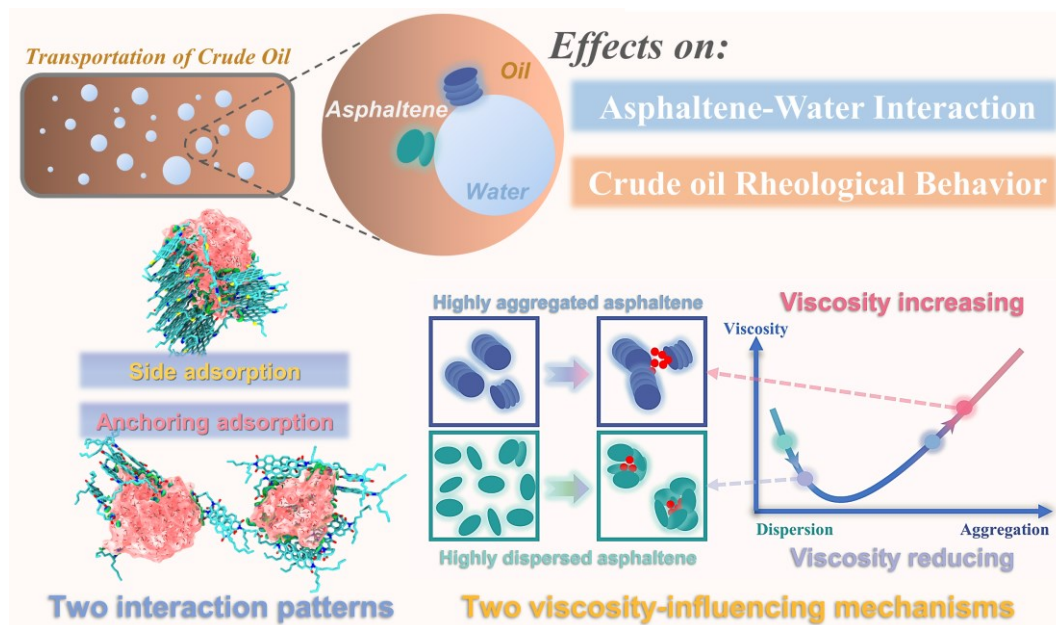


图 4-10 两类沥青质-水相互作用模式和用于阐述水对于稠油聚集态和黏度影响机制的物理图景
Figure 4-10 Two asphaltene-water interaction patterns and the physical scheme for elaborating the impact of water on heavy oil aggregation states and viscosity-influencing mechanisms

由此可见，本章节所讨论的微量水对稠油黏度的调控机制本质上还是基于稠油聚集态微结构对黏度非线性关系的理论延伸，两类黏度作用机制的出现表明了稠油微观聚集态致黏机理的广泛适用性，只不过水的引入重新定义了原本稠油聚集体的概念，形成了油包水的聚集结构，并使得稠油体系从聚集态致黏逐步向乳化降黏过渡。

4.4 本章小结

本研究采用 MD 模拟方法，考察了微量水对稠油聚集状和黏度的影响规律，并详细讨论了微量水与稠油的相互作用机制和黏度的调控作用机理。稠油中固有的聚集特性导致其在加入微量水后出现了多样的结构响应。强缔合沥青质往往形成更大更稳定的聚集体，而弱缔合沥青质会逐渐从锚定吸附模式转变为侧边吸附的弱聚集体。随着水含量的增加，稠油中沥青质逐渐从体相聚集转变为界面吸附，聚集强度呈现出相反的非线性变化趋势，体现了水对界面聚集沥青质的竞争吸附现象。随后阐明了微量水对两类聚集态稠油的作用模式和强度差异，揭示了油-水界面上的吸附聚集机制和主要缔合驱动力，对

于高分散稠油系统，静电作用是主要缔合驱动力，而在高聚集稠油系统中，范德华作用和静电相互作用共同驱动着沥青质与水之间的缔合吸附行为。

本研究还确定了两种有趣的黏度影响机制，不同聚集态稠油的黏度决定因素各有不同，进而验证了致黏机理的适用性，即分子外部摩擦和内部结构形变共同决定了体系的黏度变化。有趣的是，无论初始稠油中沥青质是高度聚集还是分散的，水的极性吸附都增强了新稠油聚集体的聚集程度，然而最终的结构黏度贡献受到油-水界面强度逐渐降低的影响，从而逐步由聚集态致黏向乳化降黏过渡。上述模拟结果验证了稠油极性特征组分对稠油聚集态和黏度的调控效果，为稠油冷采降黏体系的设计奠定了理论基础。

第5章 基于稠油致黏机理的降黏机制探索

有效降低稠油黏度、改善流变性,是实现稠油资源有效开发的必要前提,亦是探究稠油致黏的最终目的。上一章节中,已经证明了稠油极性特征组分对聚集态和黏度的调控效果。因此,本章节将基于对稠油微观聚集态致黏机理的深入认识,以分子模拟的微观视角,验证通过调控稠油缔合体的聚集-分散状态来实现稠油降黏的理论可行性,探索分子降黏机制,拓展降黏新思路,为稠油冷采中高效油溶性降黏剂的分子设计和优选提供理论指导与借鉴。

5.1 引言

在第2-4章节的讨论中,我们通过系统探究稠油“分散降黏”的反常现象,发现了“V型”非线性致黏曲线并阐明了稠油黏度与聚集态之间的构效关系,并证明了该致黏机理可用于微量水对稠油胶体聚集态结构及其黏度影响的预测和验证,致黏机理展现出丰富的应用潜力^[170,199]。然而,研究稠油致黏机理的最终落脚点是应是解决降黏问题。尽管此前在阐述稠油致黏机理时已提出了相关的理论降黏思路,即可根据特定稠油聚集态,通过引入降黏剂,针对性地调控稠油中微观聚集结构的聚集-分散状态来达到整体降黏的效果,理论上似乎可行,但并未得到充分验证;而油溶性降黏剂(Viscosity Reducer, VR)作为在传统降凝剂基础上开发的一类化学降黏剂,因其降黏效率稳定、成本低廉以及操作简便等优点而备受关注^[150,200];尽管目前已经开发了众多高效的油溶性降黏剂,但对于降黏剂如何改变稠油聚集态结构、降低稠油黏度的分子作用机制仍缺乏明确认识,当前众多学者普遍认为降黏剂是通过拆分沥青质缔合体或破坏沥青质-胶质之间的交联网络来实现降黏^[150,201,202],对降黏机理的认识较为单一,因此导致在降黏剂的具体选用上缺乏针对性,通常只能依据现场试验中的降黏率作为唯一评价指标,盲目性严重;除此之外,稠油的黏度来源复杂,在现场应用中同一降黏剂在不同油藏区块间的降黏效果往往差异很大,不可避免地会出现降黏失效甚至反向增黏的现象^[84,203],很大程度上阻碍了稠油资源的高效开发,因此亟需对稠油降黏的微观机理开展深入研究。

本章节将作为稠油致黏的后期探索,以更符合工程实际的稠油降黏为切入点,开展基于稠油微观致黏机理的降黏机制探索。由降黏机理入手,反推致黏机理,进一步验证致黏机理的合理性;对比验证两类油溶性降黏剂的降黏效果,探究尾联数目对不同稠油

聚集态结构及降黏效果的影响，阐明稠油降黏的微观分子作用机制，为稠油冷采降黏剂的分子设计和优选提供理论指导与借鉴。

5.2 模型建立与计算方法

5.2.1 降黏体系模型的建立

为尽可能避免因分子动力学自组装过程中的采样随机性而导致的稠油聚集态差异较大的问题，故参考了第 3 章节中所采取的预组装建模策略，合理控制稠油体系内的聚集态结构形貌和分布状态，同时为了反映不同稠油油藏的聚集结构特征，因此选择了第 3 章致黏曲线中稠油聚集-分散状态差异最大的沥青质缔合体构型 3c 和 60c，分别代表了高分散和高聚集的两类稠油，作为验证降黏效果、探索降黏机制的对照。稠油模拟体系的组分比例与构建方法与 3.2.2 小节中完全相同，细节请参考表 3-1 中的稠油分子组成，此处不再赘述。降黏剂的选择上受 Xu 等人^[150]油溶性降黏剂和 Jia 等人^[204]双尾链表面活性剂系列工作的启发，选用 N-羟甲基丙烯酰胺十八酯单体（vr1），以及具有相同极性基团的双十二烷烃尾链油溶性降黏单体（vr2）以探究降黏剂尾链的影响，两类油溶性降黏剂的分子构型如图 5-1 所示。

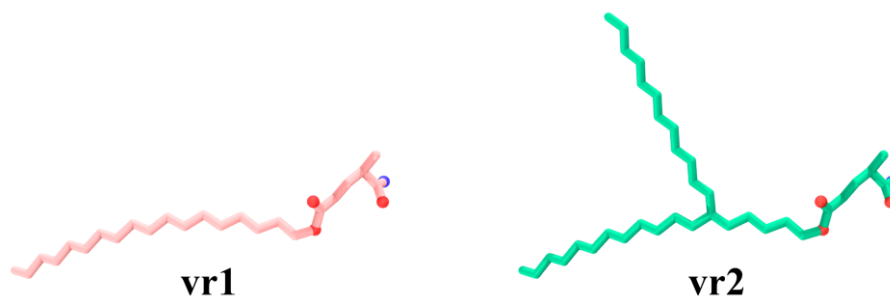


图 5-1 单链降黏剂（vr1）和双链降黏剂（vr2）的分子构型

Figure 5-1 Molecular configurations of the single-chain viscosity reducer (vr1) and double-chain viscosity reducer (vr2)

为了探究油溶性单、双链降黏剂对于不同聚集态稠油的降黏效果以及降黏作用机制，共构建六组不同稠油体系，包括两组初始稠油体系 3c 和 60c 与四组添加 vr1、vr2 降黏剂的稠油降黏体系，分别命名为 3c+vr1、3c+vr2、60c+vr1 和 60c+vr2。在构建降黏稠油模型时首先在位置、形貌确定的沥青质聚集体周围分别按照 1.96 wt%和 2.80 wt%的添加比例均匀填充 30 个 vr1 和 vr2 油溶性降黏剂分子，随后按等数目依次随机填充胶质及其

余稠油组分，确保每类初始稠油模型和降黏稠油模型中的分子组成和聚集态分布保持一致。

5.2.2 计算模拟细节

本章中所有的分子动力学模拟皆采用开源模拟软件 GROMACS 2019.6 完成，使用 VMD 1.9.3 软件实现模型可视化，包括对模拟的动态轨迹和构型的观察及所需模拟快照、分子构型图的渲染。对于每组模拟体系，在完成能量最小化和 NPT 预平衡弛豫后，统一执行与 3.2.3 小节中相同的退火模拟策略以保证稠油模型体系各分子有效跨越能量局域势垒，保证降黏剂同稠油分子之间的合理接触，随后执行 20 ns 的 NPT 平衡态 MD 模拟获得稳定的稠油聚集结构，最后对稠油体系施加剪切力并拟合得到最终的剪切黏度以对比降黏效果。模拟中考虑三维周期性边界条件，截断半径设置为 1.2 nm，模拟步长设置为 1 fs。采用莱纳德-琼斯势描述非键相互作用，采用 PME 求和算法描述静电相互作用，将温度设置为 343 K，压力控制在 10 MPa 从而模拟降黏剂实际注入稠油地层时的温压条件，其余未提及的模拟细节及参数设置均与 2.2.2 小节保持一致。

5.3 结果与分析

5.3.1 降黏剂对稠油聚集态的影响

在先前的研究中已充分认识到，稠油的聚集态结构很大程度上决定了黏度了变化范围，尤其是沥青质的堆叠尺寸和聚集-分散程度，因此，本小节首先关注两类稠油在加入降黏剂后对稠油聚集态的影响。图 5-2 中展示了初始稠油和降黏稠油系统中在平衡态 MD 模拟最后 10 ns 过程中稠油聚集体的二维平均密度分布，从红到紫的颜色映射代表了沥青质分子的聚集程度的强与弱，同时也可以清晰地观察出稠油沥青质分子的堆叠特征及加入降黏剂后的聚集态的变化。

初始稠油系统 3c 中包含众多均匀分布的沥青质三聚体，在经过一系列分子动力学模拟后不乏存在部分沥青质三聚体重新聚并变大的现象出现（图 3c 的右下角），但整个稠油系统还是处于高度分散的聚集状态；在 3c 稠油体系中加入单链 vr1 和双链 vr2 两类油溶性降黏剂后，明显可见 3c+vr1 和 3c+vr2 的稠油胶体结构的分散性减弱，原本分散的三聚体发生聚集，呈现出六聚体、九聚体共存的高聚集状态；高分散稠油发生聚集的原因应是由于降黏剂的头部极性集团与沥青质相互作用较强，打破了聚集体周围的溶剂化层，尾链提供额外空间扰动，增加了 MD 模拟中沥青质三聚体之间碰撞概率，同时

头基吸引周围分散分布的沥青质缔合体彼此聚集，最终导致了稠油的分散性减弱，以及沥青质的聚集程度增强。仔细观察这两组降黏体系，具有双链结构的降黏剂会使稠油中的沥青质更加分散，甚至出现了分散的沥青质单体，考虑到双链所带来更多的空间排斥和动力学扰动，这类现象是易于理解的。

反观高度聚集的初始稠油系统 60c，在整个模拟退火和平衡分子动力学模拟中保持了稳定的胶体结构，二维密度分布图中展示了更多的沥青质聚集细节，其中大聚集体由多个面-面堆积的沥青质缔合体通过侧边吸附聚集而成，沥青质分子的平面骨架结构清晰，密度分布图颜色较深，表明沥青质聚集程度较强。油溶性降黏剂的引入明显拆解了沥青质聚集体，但构成大聚集体的多个沥青质缔合体的特征结构并没有太大的改变，推测是降黏剂极性基团和尾链在整个动力学过程中仅仅破坏了原有较弱的侧边接触作用位点，因此整个降黏体系呈现出更为分散的稠油聚集态。

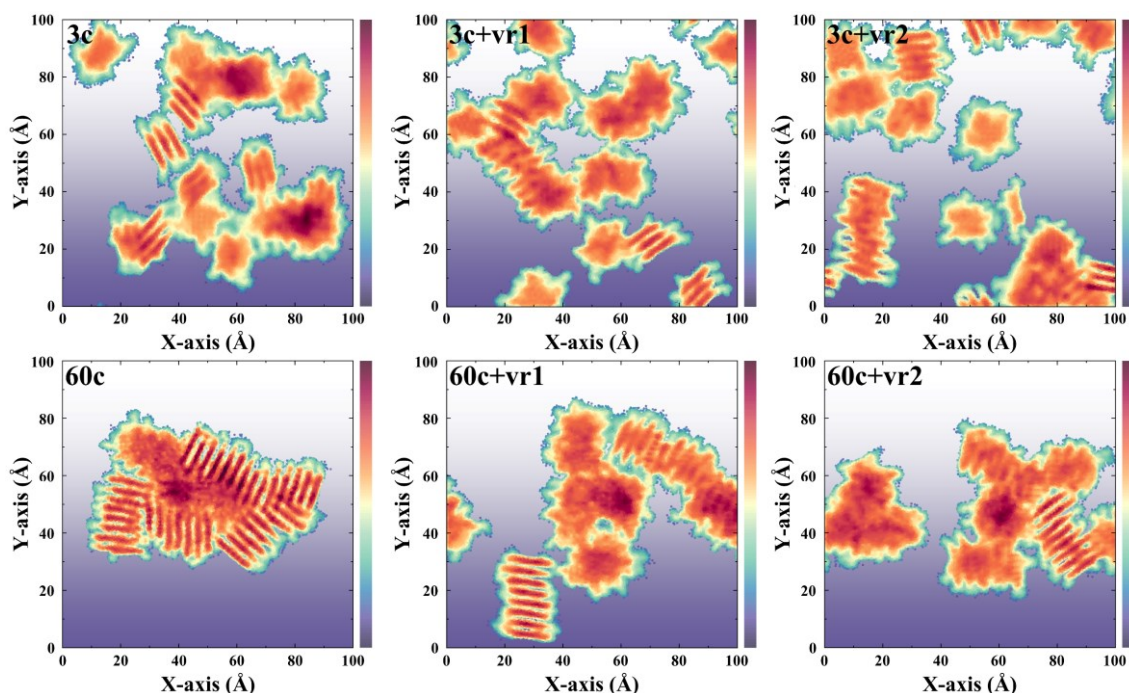


图 5-2 初始稠油和降黏系统中在模拟后 10 ns 中沿 Z 轴投影的沥青质聚集构型的二维密度分布
Figure 5-2 The 2D-density distribution of asphaltene aggregation configurations along the Z-axis direction for initial heavy oil and viscosity-reduced systems during the last 10 ns simulation

通过统计稠油模拟体系中沥青质分子周围的溶剂可及表面积以及缔合体的团簇数目和尺寸，建立了稠油聚集态表征的定量评价指标，量化并对比了降黏剂加入前后稠油系统的聚集-分散状态。由于沥青质分子特有的平面堆叠方式会显著减少其周围的暴露面积，因此溶剂可及表面积（SASA）能够很好反映稠油聚集体的分散特征，SASA 数值

高，分散性强；而团簇数目和平均尺寸可以描述稠油沥青质聚集体的分布和尺寸特征，二者通常呈负相关，团簇数目多，平均尺寸小，分散性强。

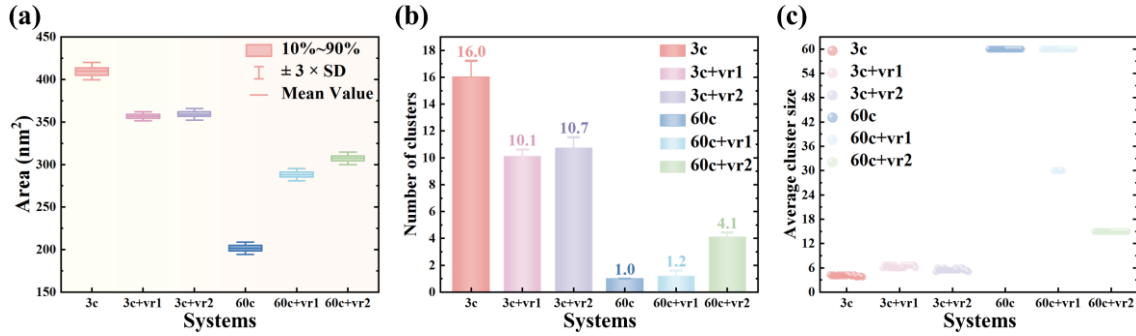


图 5-3 初始稠油和降黏系统中的 (a) 溶剂可及表面积；(b) 团簇数目；(c) 平均团簇尺寸
Figure 5-3 In the initial heavy oil and viscosity-reduced systems: (a) Solvent Accessible Area; (b) The number of asphaltene clusters; (c) The average cluster size

图 5-3 (a) 中的 SASA 均值直观展示了降黏剂对于高分散和高聚集稠油系统中沥青质聚集程度的影响。图中橙红色的 3c 和蓝色的 60c 分别具有最大和最小的 SASA，加入降黏剂后，3c 的 SASA 减小，沥青质缔合体更加聚集；60c 的 SASA 增大，沥青质缔合体更加分散。沥青质缔合体团簇数目和团簇尺寸分布反映了相同的聚集规律。整体而言，降黏剂对稠油聚集态的影响机制可总结为“拆强聚弱”：即令强缔合的大聚集体拆解，使弱缔合的小聚集体聚集。对于降黏剂尾链的作用效果差异，相较于单链油溶性降黏剂 vr1，双尾链一方面抑制了小聚集体的过度聚集，另一方面促进大聚集体的持续拆解。

上述分析主要是针对的是沥青质缔合体的形貌和分布特征，实际上，稠油分子间相互作用的强弱对于稠油聚集结构的塑造更为重要^[205]；不仅如此，Yen-Mullins 理论模型^[34]中提到胶质对沥青质的包覆分散作用同样不可忽略，胶质通常起到稳定沥青质缔合体的同时保持沥青质良好分散性能的重要作用。基于此，统计分析了最后 10 ns 模拟轨迹中沥青质-沥青质与沥青质-胶质之间的径向分布函数 (RDF) 以及其平均相互作用能，用于考察分散剂对沥青质和胶质间的相互作用影响。

图 5-4 (a) 中沥青质之间的 RDF 曲线形貌十分相似，第一峰值的高度可以代表沥青质分子面-面堆叠的强度。其中不难发现，初始高分散稠油系统 3c (橙色) 的第一聚集峰高度要明显低于高聚集稠油系统 60c (蓝色)，同时 3c 系统内峰的横坐标位置更靠右，且 3c 的第二、三聚集峰高在所有六组体系内处于最低位置，与其弱缔合的稠油聚集态特征相吻合。降黏剂 vr1 和 vr2 的引入均使得 RDF 峰值增高，提高了沥青质的面-面堆叠强度，起到“聚弱”效果，但由于双尾链贡献了更多空间位阻作用，因此抑制了

沥青质缔合体进一步聚集，故相比于 3c+vr1 体系（粉色），其 RDF 第一峰高（紫色）要略低，这也与图 5-3（c）中较小的沥青质团簇尺寸相互验证。降黏剂对高聚集稠油体系 60c 起到的作用效果主要是“拆强”，尾链越多，拆解强缔合聚集体的效果越好，这点也在 RDF 曲线上得到验证。

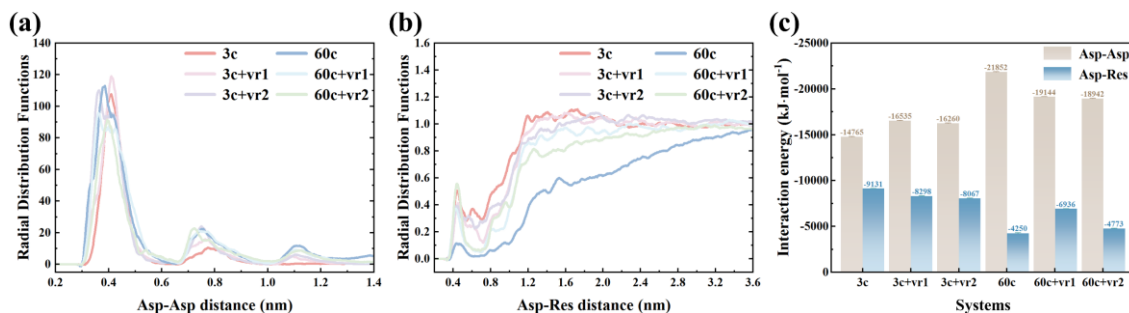


图 5-4 （a）沥青质-沥青质（b）与沥青质-胶质之间的径向分布函数以及（c）相互作用能
Figure 5-4 Radial distribution functions of (a) asphaltene-asphaltene (b) and asphaltene-resin and (c) interaction energies of above two parts

通过观察沥青质-胶质之间的 RDF 作用曲线，发现沥青质聚集分布改变的同时也会影响其周围胶质分子的分布，模拟中具体表现为打破了原有沥青质-胶质之间的溶剂化层，且二者相互关联。例如，当降黏剂起“聚弱”作用时，首先会改变原始稠油四组分的分布状态，突破旧胶质溶剂层的隔离，为分散的弱聚集体创造新的聚集条件，实现稠油聚集态的“破旧立新”。在新聚集体形成后，降黏剂依旧分布在聚集体周围起到稳定分散的作用，故在图 5-4（b）中的两组 3c 降黏体系的 RDF 峰高会下降；当降黏剂面对高聚集的稠油体系时，同样也会先突破其周围溶剂层，但在“拆强”完成后会不可避免地导致胶质分子与被分散聚集体的重新接触，因此沥青质-胶质的 RDF 曲线会整体上移。

图 5-4（c）展示了平衡 MD 模拟后 10 ns 过程中沥青质-沥青质与沥青质-胶质的分子间相互作用能。沥青质之间的相互作用整体强于沥青质-胶质，同时沥青质高度聚集的稠油体系 60c 及对应降黏体系的相互作用能要明显大于另外三组弱聚集稠油体系，两类稠油系统内部之间的能量强弱关系符合 RDF 曲线之间的作用规律；至于胶质与沥青质的作用强度（深蓝色柱状图）对比，基本符合稠油聚集态变化的规律，但具有双尾链的 vr2 降黏体系，由于其隔绝溶剂化层的能力始终强于 vr1，因此 vr2 降黏体系沥青质-胶质之间的相互作用能均小于 vr1 降黏体系。

5.3.2 降黏剂的微观分子作用机制

在上一小节中，重点阐述了降黏剂对稠油聚集态结构的及其周围溶剂分布的影响，然而，对于降黏剂分子作用机制的描述却比较粗略，“拆强聚弱”、“破旧立新”的作用机制主要是基于稠油聚集态的改变而做出的理论推测，同时单链和双链油溶性降黏剂的作用效果差异十分耐人寻味，因此本小节将详细探究降黏剂的分子作用机制来为稠油降黏机理的阐述奠定基础。

将 vr1、vr2 降黏剂从结构上划分为极性头部基团(Head)与非极性饱和烃尾链(Tail)两部分，分别考察其不同结构在 4 组稠油降黏系统中与沥青质分子的 RDF 作用曲线。由于初始稠油系统 3c 中的聚集体的分布较为分散，并有着较高的外暴露面积(SASA 数值大)，因此降黏剂上的极性 Head 结构区域有更多机会与沥青质分子上的极性杂原子相互吸引，故在图 5-5(a)中两组 3c 降黏系统中的 RDF 曲线要高于 60c+vr1 和 60c+vr2；同时因为降黏剂上的酯基、酰胺基与沥青质上羟基、吡咯环上非碱性氮之间易于产生配位吸附（见于图 5-5 (a) 中展示的吸附构型），因此在降黏剂与沥青质之间倾向于形成更多的分子间氢键（如图 5-5 (c) 所示），且氢键数目与 RDF 峰值呈正相关。沥青质-降黏剂之间的静电吸引作用会促进降黏剂侵入、破坏沥青质周围“旧”的溶剂化层，打破稠油聚集体本身的受力及能量平衡，产生“新”的分子间及缔合体间的聚集作用趋势。

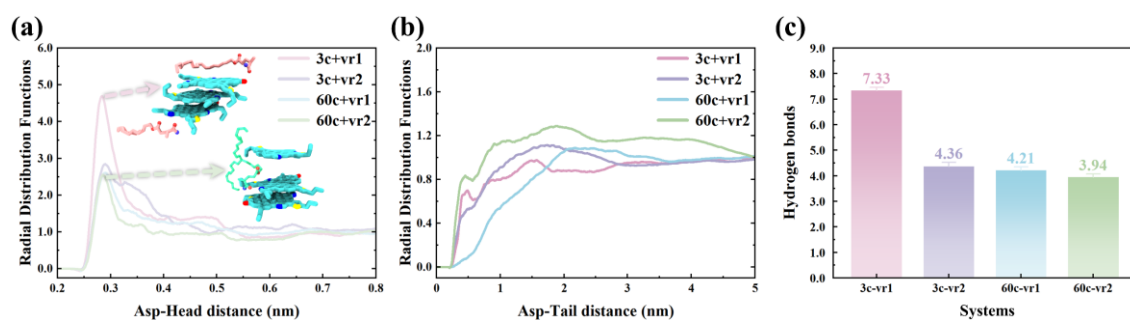


图 5-5 稠油降黏系统中沥青质分别与降黏剂 (a) 头基和 (b) 尾链之间的径向分布函数以及 (c) 与降黏剂之间形成的氢键数目

Figure 5-5 Radial distribution functions between asphaltene and the (a) head group and (b) tail chain of the viscosity reducers, and (c) the number of hydrogen bonds formed between asphaltene and the viscosity reducer in the heavy oil viscosity-reduced systems

在相同头部极性基团的条件下，vr1 和 vr2 的作用效果差异只可能是受到尾链不同扰动效果的影响。而图 5-5 (b) 中沥青质与降黏剂尾链之间的 RDF 曲线分布表明，无论初始稠油体系的聚集态如何，双尾链在沥青质周围的聚集程度普遍要高，说明其接触包覆、扰动隔离聚集体的能力更强，这一特征行为产生的后续影响是：双链一方面有助

于包覆隔离弱缔合的小聚集体，限制其过度聚并；另一方面，在氢键削弱大聚集体中缔合体侧边吸附位点的同时尽可能通过尾链扰动实现对强缔合大聚集体的拆解。

图 5-6 (a) 统计了沥青质聚集体周围降黏剂分子的分布情况，RDF 表明降黏剂在 3c+vr1 降黏系统中分布最少，在 60c+vr2 降黏系统中的分布最多，但整体差异并不大。结构上的聚集部分差异也体现在分子间相互作用的能量关系上，对应于能量柱状图 5-6 (b) 中棕色部分降黏剂与沥青质相互作用能 (E_{VR-Asp}) 的最小值 ($-628 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和最大值 ($-1072 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，其余两组的能量排序也符合 RDF 所展示的降黏剂-沥青质作用强度。另外，通过观察四组降黏系统的动力学模拟轨迹，发现降黏剂不仅参与到稠油胶体结构缔合形貌的塑造，还会以极性集团的彼此聚集的方式，形成极性头基在内，非极性尾链在外的油溶性反胶束。从平衡态 MD 模拟体系中提取了典型 vr1 和 vr2 的反胶束聚集结构，并统计绘制了降黏剂分子 Head 结构之间的 RDF 分布图，图 5-6 (c) 中的 RDF 峰高数值达到 400，说明相比于沥青质-降黏剂之间的相互作用（参见图 5-6 (a)），降黏剂分子间形成的反胶束结构十分稳定，且通过 RDF 曲线和降黏剂之间的相互作用能数值 (E_{VR-VR}) 可以推断，双尾链降黏剂 vr2 在形成反胶束结构中链与链之间的空间排斥效应会加剧，主要表现在双链降黏剂系统的 E_{VR-VR} 要远低于单链降黏剂系统的能量数值，因此 vr2 分子的尾链可以更多参与到与周围油分子的相互作用中去，形成分子间的有效润滑从而帮助进一步破坏稠油四组分之间的能量平衡，建立新的聚集趋势，理论上将有利于稠油黏度的降低，代表降黏剂与沥青质周围所有稠油分子之间相互作用能 (E_{VR-Oil}) 的绿色能量柱状图数值很好契合了以上降黏剂分子作用机制的推论。

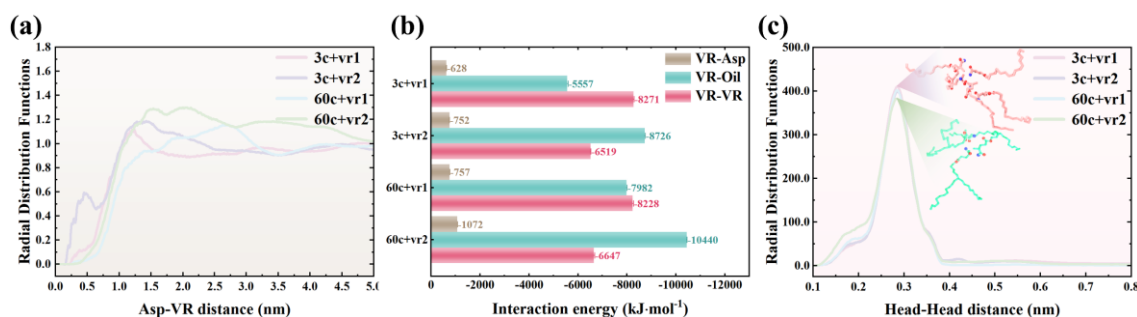


图 5-6 稠油降黏系统中 (a) 沥青质与降黏剂以及 (c) 降黏剂 Head 之间的径向分布函数; (b) 稠油各组分之间的相互作用能

Figure 5-6 Radial distribution functions of (a) asphaltenes to viscosity reducers and (c) between Head part of viscosity reducers in the heavy oil viscosity-reduced systems; (b) Interaction energies among different components in heavy oil

因此，可以认识到油溶性降黏剂通过氢键吸附、扰动隔离的方式打破旧稠油组分之间的能量平衡，建立新的聚集趋势，而稠油-降黏剂系统中各组分间的能量平衡关系决定了最终聚集结构的形成，从而影响到稠油聚集态和最终黏度的调控。

5.3.3 降黏效果验证及理论降黏机制探索

基于上述分析得知，降黏剂通过“拆强聚弱、破旧立新”的分子作用机制的使稠油体系原本的稠油胶体聚集态行为和组分间能量平衡关系发生改变，接下来则需要对实际降黏效果开展验证，并阐述油溶性降黏剂的降黏机制。

基于平衡 MD 模拟得到的最终结构，通过 NEMD 模拟获得了初始稠油系统和降黏系统的剪切黏度，从图 6-7 (a) 中可以看到，两类降黏剂在不同聚集-分散态稠油系统中均发挥了一定降黏作用。经过统计，油溶性降黏剂 vr1 在 3c 和 60c 稠油体系中的降黏率为 18.0%和 19.3%，双尾链的 vr2 降黏效果更好，分别达到 21.7%和 25.0%。尽管相较于实验室测试和油田现场和所使用的油溶性降黏剂有很大差距^[200,206,207]，但考虑到所使用的降黏剂的分子结构较为简单且本章研究的主要目的是在于降黏策略的机理探索而不是高效降黏剂的研发，因此当前的降黏效果对比是能够接受的；于此同时，这一降黏效果证实了在引入相同极性基团的前提下，增加非极性尾链数目的确可以作为强化降黏效果的一项有效策略。

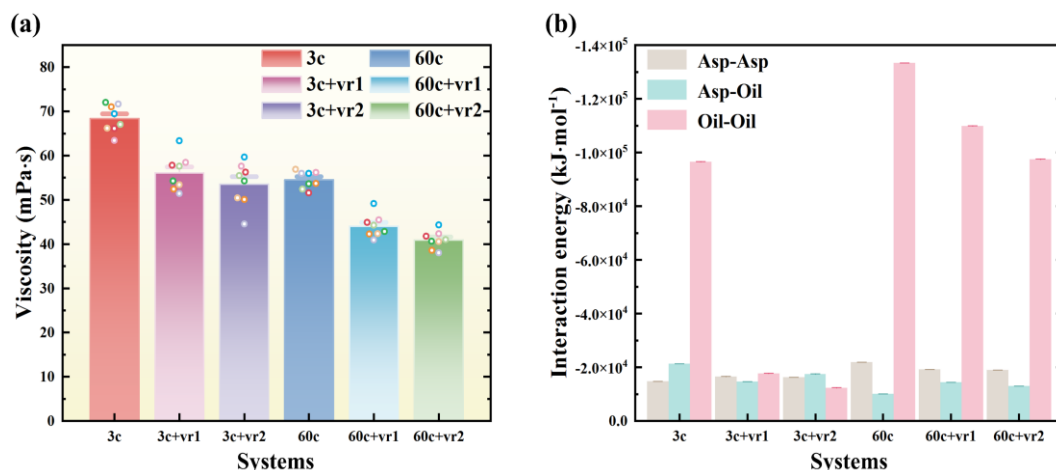


图 5-7 (a) 两类降黏剂在不同聚集-分散态稠油系统中降黏效果对比，以及 (b) 沥青质和周围油组分之间的相互作用能大小

Figure 5-7 (a) A comparison of the viscosity reduction effects of two types of viscosity reducers in different aggregated-dispersed heavy oil systems, and (b) the interaction energy between asphaltenes and surrounding oil components

那么降黏效果背后的分子机制又是怎样的呢？在第 3 章探索稠油微观聚集态与稠油黏度关系中已得出结论：稠油聚集体的“分子外摩擦”和“结构内形变”共同决定了稠油体系的黏度。有关黏度随稠油聚集态变化的“V 型”致黏曲线同样令人印象深刻，如何通过改变已有稠油胶体结构的聚集-分散性来实现黏度的调控成为了当时的主要理论展望。在前两小节的讨论中，我们发现，降黏剂的引入不单单会在结构上“拆强聚弱”，引起旧聚集态的变化，还会建立新的能量平衡关系，非极性尾链带来的稠油组分间的“分子润滑”或许是另一重要的黏度决定因素。

因此，结合现阶段对于致黏机理的认识，我们将从稠油组分间的能量角度入手，系统剖析稠油降黏剂的降黏机制。图 5-7（b）中展示了沥青质与周围油组分之间的能量平衡关系，由三部分能量构成：棕色部分是沥青质分子之间的总相互作用能 $E_{Asp-Asp}$ ，用于衡量沥青质缔合体聚集-分散的结构强度，在图 5-4（c）中已进行详尽讨论；其次是绿色的 $E_{Asp-Oil}$ 代表了沥青质缔合体与周围油分子的摩擦力大小，亦或是用于描述周围溶剂化层对沥青质聚集体的束缚能力；最后粉色 $E_{Oil-Oil}$ 能量代表了除沥青质外其余稠油组分间的相互作用能，绝对值上要明显高于前两项能量，而在加入降黏剂后能量绝对值显著减小，直觉上与降黏趋势相吻合。

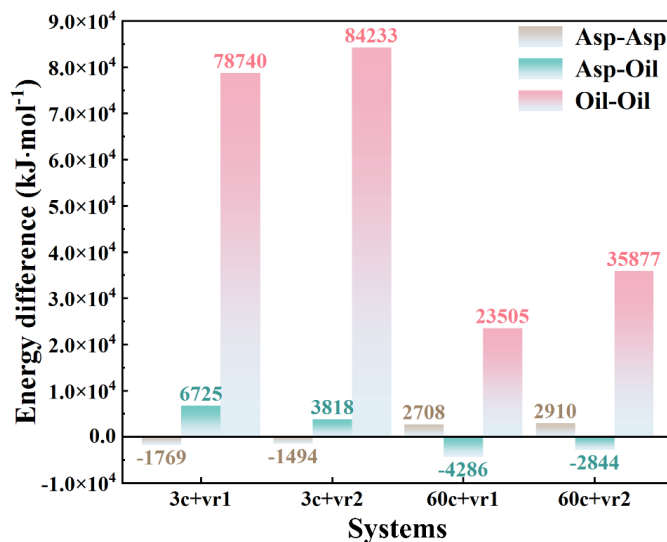


图 5-8 添加降黏剂前后沥青质和周围油组分之间相互作用能差

Figure 5-8 The interaction energy difference between asphaltenes and surrounding oil components before and after the addition of viscosity reducers

为了便于观察对比降黏剂对稠油体系能量平衡的改变程度，基于图 5-7（b）中的相互作用能数据，对添加降黏剂的前后能量求差，得到能量柱状图 5-8。棕色区域 $\Delta E_{Asp-Asp}$ 代表了沥青质缔合体的内部结构形变能力，可视作对结构黏度的贡献，数值越正，说明

原本沥青质缔合结构强度下降得越多,产生的黏度抵抗越小,对降黏越有利,例如 60c+vr2 体系中稳定的强聚集缔合体的被拆解成若干分散的沥青质缔合体,平均团簇尺寸由 60 下降到 15 (见于图 5-3 (c)),大聚集体结构强度的削弱对后续降黏起到积极贡献;相对应的, $\Delta E_{Asp-Asp}$ 数值越负,说明产生了聚集更强的沥青质缔合体,如 3c+vr1 体系在剪切时所产生的结构形变抵抗力便会增大,表现为相同剪切速率下形变流动能力下降,黏度升高,因此相比于 3c+vr2 体系,3c+vr1 体系中的降黏效果要差一些。

绿色能量差 $\Delta E_{Asp-Oil}$ 代表了沥青质缔合体与周围油分子的摩擦力大小,是摩擦黏度贡献的一种体现,数值越正,说明所受外摩擦力减小地越多,周围溶剂的束缚效果减弱,对降黏越有利,理论上来说降黏效果会随着外暴露面积的减小而增强,但实际上由于降黏剂的包覆、隔绝作用导致了沥青质与周围油分子的摩擦力不会与沥青质缔合体的分散程度呈现完全线性相关,例如 60c+vr2 体系中的 SASA 数值要高于 60c+vr1 体系,分散性好, $\Delta E_{Asp-Oil}$ 应比 60c+vr1 体系的 $-4286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 更低,但实际上却为 $-2844 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,但注意到在图 5-6 (b) 中的 60c+vr2 体系里降黏剂和沥青质之间的相互作用最强,并且 E_{VR-Oil} 的数值高达 $-10440 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此 vr2 分子在 60c+vr2 稠油体系所表现出的包覆沥青质、隔绝油分子的能力最强,故其降黏率最高,降黏效果最好。

粉色能量差 $\Delta E_{Oil-Oil}$ 代表了加入降黏剂后对沥青质周围稠油组分的润滑程度,数值越大则润滑效果越好,对降黏越有利。可以看到,无论初始稠油的聚集-分散程度如何,降黏剂的加入均大大提高了原始稠油体系溶剂分子的流动能力,具有双尾链扰动效果 vr2 体系,分子润滑能力更强,故降黏效果更好。值得注意的是,对于 3c 稠油系统,图 5-8 中 $\Delta E_{Oil-Oil}$ 数值上的优势并未带来想象中显著的降黏效果,因此在不同聚集态的稠油系统中,各个黏度决定因素所赋予的黏度权重应有所不同。

综上所述,有关油溶性降黏剂的降黏机理和降黏策略可以通过图 5-9 中的稠油致黏物理图景所揭示。首先,稠油中的聚集态(通常指沥青质缔合体的聚集-分散性质)决定了整个稠油体系的黏度变化范围和理论降黏极限,如何合理调控胶体结构形貌特征,使其落入“V 型”致黏曲线的谷底,是降黏策略的关键,聚集体过度分散(红色结构位点)或过度聚集(蓝色结构位点)均可能导致降黏效果变差甚至失效。对于高度聚集的强聚集体而言,有效拆解缔合体之间的弱接触位点,使其结构分散,可以减少内部结构形变从而促使蓝色高黏位点左移落入绿色的低黏度区域;对于高度分散的弱聚集体来说,使其有限聚并,减少外部分子摩擦可以促使红色高黏位点在致黏曲线上右移落入紫色低黏

区域内，此为“拆强聚弱”。降黏剂具有较强的极性亲水头基和柔性扰动的非极性亲油尾链，可通过氢键吸附、扰动隔离的方式打破原有稠油四组分之间的能量平衡和溶剂化层的束缚，建立新的聚集稳态结构，此为“破旧立新”。除了稠油致黏机制中的两大黏度决定因素，降黏剂包覆至新聚集体结构上，通过隔绝周围油分子同时自身形成极性反胶束实现的对周围稠油组分有效“分子润滑”，也是决定最终降黏效果的又一重要因素，而“分子润滑”的强度则可以通过对非极性尾链的形貌调控来实现。

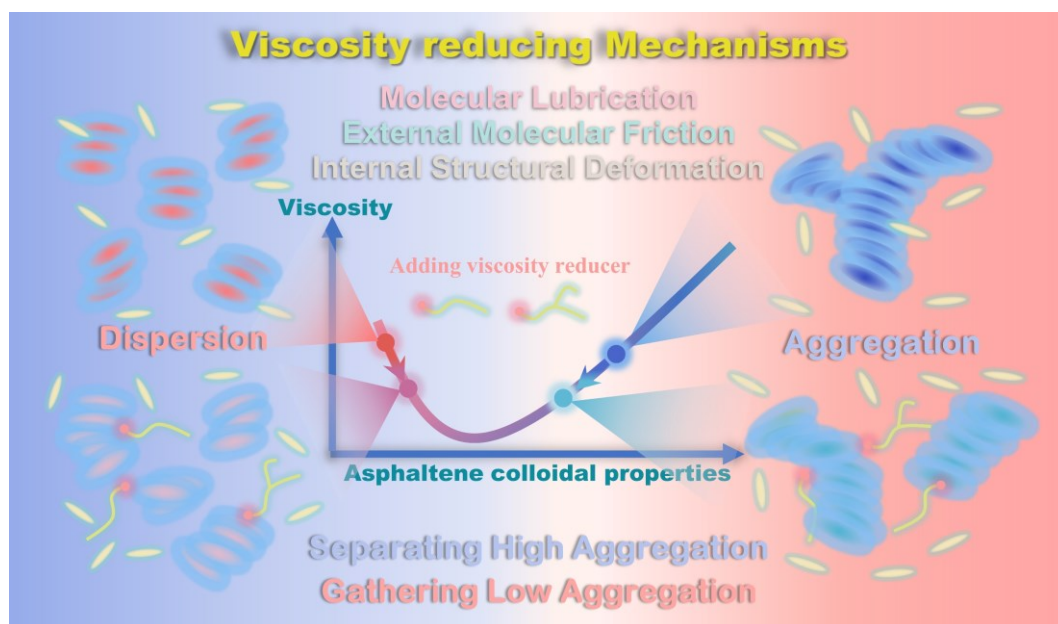


图 5-9 基于稠油沥青质聚集-分散态致黏机理曲线的降黏策略

Figure 5-9 The viscosity reduction strategies based on viscosity mechanism curve of heavy oil asphaltene aggregation-dispersion states

5.4 本章小结

本章采用分子动力学模拟方法研究了油溶性降黏剂对两类极端稠油体系聚集态行为和黏度的影响，并基于稠油致黏机理对降黏机制进行了理论探索和验证。模拟结果证实了通过引入化学降黏剂针对性调控稠油聚集态来达到降黏效果的可行性，降黏剂通过“拆强聚弱、破旧立新”的分子作用机制改变了稠油体系内的微观聚集态和组分间能量平衡关系，通过减少外部溶剂摩擦、或减少内部结构形变抵抗，以及通过包覆隔绝沥青质缔合聚集体实现分子润滑，合理调控稠油胶体聚集结构的形貌特征使其落入“V型”致黏曲线的黏度谷底实现稠油降黏，致黏机理的可靠性因此得到逆向验证。

此外，降黏剂各结构部分与稠油各组分间的相互作用决定了最终稳定的稠油聚集态结构形貌及可能的黏度改变趋势，本研究中仅讨论了非极性尾链数目的影响，双链一方

面抑制了弱缔合体的过度聚集，另一方面促进强缔合体的拆解，同时分子润滑、包覆降黏的效果更好，可作为进一步强化降黏效果的有效策略。但理论上，极性基团种类、尾链形貌、亲疏水基团数目比例等均会不同程度影响稳态聚集结构形成及新能量平衡关系的建立，最终造成降黏效果的差异。可借鉴第 2 章所展示的“DFT+MD”多尺度模拟方法，研究人员可以方便地进行大量潜在降黏剂的理论筛选与分子设计，模拟预判作用强度、聚集构型和降黏率，降低实验研究的盲目性。本研究从稠油降黏的工程实际需求出发，揭示了降黏的微观分子作用机制，拓展了稠油致黏机理中的黏度决定因素，并为稠油冷采中降黏剂的分子设计和筛选提供了可行的策略借鉴与理论指导。

第 6 章 结论与展望

1. 结论

我国稠油资源丰富，是保障国家未来发展的重要战略接替能源，然而稠油微观聚集结构复杂、对致黏机理认识尚不清楚，导致稠油资源的深度开发缺乏理论指导，高效稠油降黏体系的设计遇到一定瓶颈。对稠油致黏机理的深入认识是实现稠油流动保障，实施稠油化学复合冷采的理论基础，对推动稠油资源低碳高效开发具有重要意义。鉴于此，本论文采用分子模拟方法，从分子和原子尺度，针对稠油微观聚集态及致黏机理开展了一系列研究，主要工作归纳如下：

（1）**解释增黏行为，阐明致黏因素。**本文首先聚焦于稠油聚集态的“分散增黏”行为，借助“DFT+MD”的多尺度模拟方法，预测和验证了目标分散剂的性能和黏度差异，阐明了沥青质缔合体“分散增黏”反常现象背后的分子作用机制及黏度决定因素，展现出分子模拟在研究稠油微观致黏机理方面的潜力和优势。模拟结果表明：范德华相互作用主导的 π - π 堆叠效应是主要缔合驱动力；沥青质在被分散后引起额外的分子摩擦效应，以及通过氢键交联网络提高的聚集结构强度，是稠油致黏的主要因素；“分散增黏”的现象背后揭示了分子间相互作用的强弱顺序对微观聚集结构特征和动态自组装行为的重要影响，阐明了稠油聚集体的聚集-分散程度与结构强度对黏度响应的重要作用。

（2）**剖析黏度规律，归纳致黏机理。**紧接着为了系统研究稠油的黏度来源及稠油聚集态致黏机理，采用静态预组装策略构造出不同聚集态的稠油模型，剖析了稠油微观聚集态对黏度的影响规律，从分子尺度上厘清了微观聚集态结构与宏观黏度特性之间的构效关系。我们在模拟中揭示了稠油聚集-分散程度与黏度之间存在“V 型”非线性黏度响应关系，强调了“外部分子摩擦”和“内部结构形变”这两大结构性黏度决定因素对黏度贡献的动态竞争平衡作用，归纳了不同聚集态稠油的致黏机理：对于高分散稠油，外摩擦占主导，稠油缔合体分散程度越高，外摩擦效应越强；对于高聚集稠油，结构形变占主导，稠油缔合体聚集程度越高、形貌越复杂，结构增黏效应越强。在 Yen-Mullins 理论上提出了新的“稠油微观聚集态-流变态”的黏度物理模型，认识到可以通过改变稠油缔合体聚集-分散状态进而实现对整体黏度的逐级调控，该致黏机理有助于解释稠油中复杂的黏度行为，为稠油降黏体系的设计奠定了理论基础。

(3) **阐明组分影响，验证致黏机理。**随后通过考察微量水对稠油聚集态和黏度的影响规律，详细讨论了微量水对不同聚集态稠油的分子作用机制和黏度调控机理。稠油中固有的聚集特性导致了微观聚集结构的不同响应：在高聚集稠油系统中，范德华作用和静电相互作用共同驱动着强缔合沥青质在油水界面上的侧边吸附行为，形成了更大、更稳定的油-水聚集体；而对于高分散稠油系统，静电作用是主要缔合驱动力，弱缔合的沥青质会逐步从头基的锚定吸附的模式转变为侧边吸附的弱聚集体。随着水含量增加，稠油中的沥青质逐渐从体相聚集转变为界面吸附，体现了水对界面聚集沥青质的竞争吸附现象。模拟发现不同聚集态稠油的黏度决定因素各有不同，水的极性吸附普遍增强了新稠油聚集体的聚集程度，导致了两类稠油在致黏曲线上表现为相反的黏度变化趋势，然而最终的结构黏度贡献也受到了油-水界面强度的影响，由聚集态致黏逐步向乳化降黏过渡，上述模拟结果阐明了稠油极性特征组分对稠油聚集-分散特性及黏度的调控机制，验证了致黏机理的普适性。

(4) **探索降黏机制，提出降黏策略。**作为稠油致黏的后期探索，研究了油溶性降黏剂对两类极端稠油系统聚集态行为和黏度的影响，并基于稠油致黏机理对降黏机制进行了理论探索和验证，提出了“拆强聚弱、破旧立新”的降黏新策略。通过模拟详尽阐述了降黏剂通过极性头基的氢键吸附、尾链的扰动隔离的方式打破原始稠油组分之间的能量平衡的微观动力学过程，揭示了通过减少外部溶剂摩擦或减少内部结构形变抵抗，以及包覆隔绝沥青质缔合聚集体实现分子润滑的降黏机制，验证并补充了致黏机理中的黏度决定因素。以上模拟结果表明：合理调控稠油胶体结构的聚集-分散程度及形貌特征使其落入“V型”致黏曲线的黏度谷底是实现稠油降黏的关键，而聚集体过度分散或过度聚集均可能导致降黏效果变差甚至失效。与此同时，降黏剂与稠油各组分间的能量平衡关系决定了稠油聚集体最终的结构形貌以及黏度的变化趋势，双链降黏剂一方面抑制了弱缔合体的过度聚集，另一方面促进了强缔体的有效拆解，起到更好的分子润滑和包覆降黏的效果，说明对降黏剂的尾链结构以及亲疏水基团比例的调控可作为强化降黏效果的有效策略，上述研究结论为降黏剂分子设计和筛选提供了方法借鉴和理论指导。

综上所述，通过研究稠油聚集态对致黏机理的影响，深入阐明了稠油黏度的来源，深化了对“分子间相互作用-微观聚集结构-宏观黏度性质”之间构效关系的理论认识，研究工作在一定程度上弥补了实验研究的不足，解释了黏度现象，归纳了致黏机理，提出了降黏策略，可为稠油油藏的持续低碳高效开发提供理论指导。

2. 展望

分子模拟技术已发展成为从原子分子水平模拟研究复杂体系微观结构、动态演变、相互作用的有效手段，在解释验证实验理论、研究稠油微观致黏机理等方面具有独特优势。本论文借助分子模拟方法，在“稠油微观聚集态及致黏机理”这一稠油开发领域关键科学问题上开展深入研究，为稠油研究领域某些黏度现象的解释以及稠油资源的低碳、高效开发提供了理论支撑。结合本论文的研究内容，在后续的研究工作中，应重点关注以下几个方面开展研究：

（1）**开展稠油超分子联合体的形成动力学及剪切响应特性研究。**稠油是通过大量复杂分子间相互作用形成的多种聚集态共存的复杂体系。本论文中重点关注的是以沥青质缔合体为核心的聚集态结构同黏度之间的关联，然而稠油聚集体并非是孤立存在的，而是会通过某些极性特征组分（微量水、盐、石油酸、金属离子等）的桥接，形成更大尺度的“超分子联合体”结构，我们在第4章已基于微量水对稠油聚集结构和黏度规律的影响进行了相关研究，但对于完整稠油聚集态的描述仍稍显不足，仅阐述了水参与下的稠油超分子联合体对稠油致黏作用的一类情况，而稠油致黏机理应体现在各种组分对于稠油聚集结构和缔合形貌的塑造上，且理论上完整的稠油致黏机理需从多个尺度综合理解：分子间相互作用-沥青质缔合体-超分子联合体。鉴于此，在后续研究中，我们将重点关注稠油中特征组分对聚集态结构和黏度的影响，构建包含稠油四组分、微量水、石油酸、钙镁离子、金属卟啉等在内的稠油体系多组分模型，模拟稠油联合体的自组装的动态行为过程，完整描述稠油聚集态，厘清其动力学演化路径及缔合驱动机制，探究稠油联合体结构的剪切响应特性，明确结构与稠油黏度的相关性，从超分子联合体层次阐述稠油致黏机理。

（2）**改进稠油分子结构定量表征算法，助力目标稠油致黏机理的靶向研究。**我国稠油组成复杂，不同油藏区块间的分子结构组成差异巨大，本论文所针对的特定稠油样本可能缺乏普适性，且当前要完全依靠实验手段实现对稠油结构的精确分子表征仍不现实，因此在后续研究中，将从特定稠油区块的特征分子结构定量表征入手，改进传统Brown-Ladner算法，编写脚本程序，基于实验中相对易于获得的稠油四组分含量、元素组成、分子量、核磁共振氢谱等数据，自动生成结构参数并采用最优化算法求解、推演化学结构模型，构建准确反映目标样本化学组成及物性的稠油分子模拟体系，再结合已有模拟方案，发展一套基于稠油结构定量表征的分子模拟稠油体系研究方法，靶向研究

稠油致黏机理，并针对提出降黏解决方案。

(3) **发展稠油介观模拟方法，多尺度阐述稠油致黏机理。**尽管结合密度泛函理论和全原子分子动力学模拟方法可以从原子分子水平上深入探究 20 nm 尺度以下的稠油聚集结构特征与黏度作用机制，然而稠油开采动用阶段大量涉及如界面剥离、流体运移、絮凝沉积等微-纳大尺度下的动力学行为，稠油复杂聚集体在介观尺度下的剪切响应特性理应是稠油致黏机理的重要组成，常规分子动力学模拟难以完整刻画更大尺度下的稠油流变行为及致黏机理，且大量稠油组分和复杂结构的介观力场参数仍有待完善，因此有必要发展一套稠油介观模拟方法。后续将基于 MARTINI 粗粒化力场，开发稠油粗粒化模型和参数的自主构建程序，并结合量子化学 DFT 计算和全原子 MD 模拟，优化稠油介观力场参数，实现介观尺度下的稠油模拟。有助于促进“微-纳-介”之间的跨尺度结合，拓宽稠油模拟领域的广度与深度，以更加贴近工程实际的角度，实现从原子到介观多尺度稠油致黏机理的完整阐述。

近年来，分子模拟技术的快速发展使其已然成为继实验和理论研究之外的另一行之有效的研究方法，随着实验理论方法和分子模拟技术的共同持续进步，通过理论模拟与实验研究间的相互结合、有效互补，可有效降低稠油相关领域的研究盲目性，显著提高理论认识水平，辅助稠油冷采降黏体系的筛选和设计，有望为稠油降黏开发领域的研究和发展持续注入更大动力。

参考文献

- [1] 田洪志, 李慧, 魏潇洁, et al. 能源革命与大国机遇——中国参与能源定价的机制与路径研究[J]. 经济问题, 2021(08): 1-8.
- [2] Zhao X, Jiang M, Wu Z, et al. Quantitative evaluation of China's energy security policy under the background of intensifying geopolitical conflicts: Based on PMC model[J]. Resources Policy, 2023, 85: 104032.
- [3] Martínez-Palou R, Mosqueira M D L, Zapata-Rendón B, et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 75(3): 274-282.
- [4] 蒋琪, 游红娟, 潘竟军, et al. 稠油开采技术现状与发展方向初步探讨[J]. 特种油气藏, 2020, 27(06): 30-39.
- [5] 计秉玉, 孟霖, 束青林, et al. 稠油化学复合冷采技术研究与应用[J]. 中国工程科学, 2024, 26(01): 216-224.
- [6] Sánchez S, Ascanio G, Sánchez-Minero F, et al. Conjugate thermal-hydrodynamic model for the study of heavy oil transport[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 179: 997-1011.
- [7] Ghannam M T, Hasan S W, Abu-Jdayil B, et al. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 81: 122-128.
- [8] Hasan S W, Ghannam M T, Esmail N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation[J]. Fuel, 2010, 89(5): 1095-1100.
- [9] Souas F, Safri A, Benmounah A. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation[J]. Petroleum Research, 2021, 6(2): 116-136.
- [10] Wang J, Feng L, Steve M, et al. China's unconventional oil: A review of its resources and outlook for long-term production[J]. Energy, 2015, 82: 31-42.
- [11] 方吉超, 伦增珉, 计秉玉. 稠油化学复合驱机制研究与基础应用[J]. 中国基础科学, 2023, 25(05): 15-21.
- [12] Sierda E, Huang X, Badrtidinov D I, et al. Quantum simulator to emulate lower-

- dimensional molecular structure[J]. *Science*, 2023, 380(6649): 1048-1052.
- [13] Colizzi F, Orozco M. Probing allosteric regulations with coevolution-driven molecular simulations[J]. *Science Advances*, 2021, 7(37): eabj0786.
- [14] Perez-Beltran S, Zaheer W, Sun Z, et al. Density functional theory and ab initio molecular dynamics reveal atomistic mechanisms for carbonate clumped isotope reordering[J]. *Science Advances*, 2023, 9(26): eadf1701.
- [15] 刘文章. 关于我国稠油分类标准的初步研究[J]. *石油钻采工艺*, 1983(01): 41-50.
- [16] Shouliang Z, Yitang Z, Wu S, et al. Status of Heavy Oil Development in China[C]. *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, 2005.
- [17] 杜春晓, 耿志刚, 廖辉, et al. 渤海稠油油田开发技术国际对标研究[J]. *当代化工*, 2022, 51(08): 1984-1990.
- [18] 刘慧卿, 东晓虎. 稠油热复合开发提高采收率技术现状与趋势[J]. *石油科学通报*, 2022, 7(02): 174-184.
- [19] 方吉超, 李晓琦, 计秉玉, et al. 中国稠油蒸汽吞吐后提高采收率接替技术前景[J]. *断块油气田*, 2022, 29(03): 378-382.
- [20] 李月清. 中国海油:坚持"1534"发展总思路,奋力打赢应对低油价挑战攻坚战[J]. *中国石油企业*, 2020(8): 2.
- [21] 刘全国, 张韬, 尚智美, et al. 稠油冷采降粘技术在胜坨油田的应用[J]. *当代化工研究*, 2021(17): 103-104.
- [22] Druetta P, Raffa P, Picchioni F. Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design[J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 113480.
- [23] 卫骏, 许清海, 刘世岩, et al. 浅谈稠油井降粘剂辅助注蒸汽开采[J]. *石化技术*, 2022, 29(07): 52-54.
- [24] Guan Q, Goharzadeh A, Chai J C, et al. An integrated model for asphaltene deposition in wellbores/pipelines above bubble pressures[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 169: 353-373.
- [25] Dutta Majumdar R, Montina T, Mullins O C, et al. Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ^1H NMR spectroscopy[J]. *Fuel*, 2017, 193: 359-368.

- [26] Groenzin H, Mullins O C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(3): 677-684.
- [27] Ramírez L, Moncayo-Riascos I, Cortés F B, et al. Molecular Dynamics Study of the Aggregation Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules in n-Heptane-Toluene Mixtures: Assessing the Heteroatom Content Effect[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(4): 3119-3129.
- [28] Al-Qasim A, Al-Anazi A, Omar A B, et al. Asphaltene Precipitation: A Review on Remediation Techniques and Prevention Strategies[C]. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, 2018: D021S046R001.
- [29] Kokal S L, Sayegh S G. Asphaltenes: The cholesterol of petroleum[C]. Middle East oil show, 1995.
- [30] Nellensteyn F. The constitution of asphalt[J]. *J. Inst. Pet. Technol*, 1924, 10: 311-323.
- [31] Pfeiffer J P, Saal R N J. Asphaltic Bitumen as Colloid System[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1940, 44(2): 139-149.
- [32] Dickie J P, Yen T F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods[J]. *Analytical chemistry*, 1967, 39(14): 1847-1852.
- [33] Zhang L, Zhang C, Zhang Z, et al. Characterization, Properties and Mixing Mechanism of Rubber Asphalt Colloid for Sustainable Infrastructure[J]. *Polymers*, 2022, 14(20): 4429.
- [34] 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.
- [35] Mullins O C. The Modified Yen Model[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2179-2207.
- [36] Mullins O C, Betancourt S S, Cribbs M E, et al. The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2785-2794.
- [37] Barre L, Espinat D, Rosenberg E. Colloidal structure of heavy crudes and asphaltene solutions[J]. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1997, 52(2): 161-175.
- [38] Chen L, Bertolini A, Dubost F, et al. Yen-Mullins Model Applies to Oilfield Reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 14074-14093.
- [39] Bian Y, Dong X, Zhu L, et al. Supramolecular interaction of petroleum components

- and model compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(08): 1260.
- [40] Gray M R, Tykwinski R R, Stryker J M, et al. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3125-3134.
- [41] Santos Silva H, Alfarrá 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.
- [42] Sedghi M, Goual L, Welch W, et al. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics[J]. *J Phys Chem B*, 2013, 117(18): 5765-5776.
- [43] Murgich J. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes And Resins[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2002, 20(9-10): 983-997.
- [44] Mohamed S, Tocher D A, Vickers M, et al. Salt or Cocrystal? A New Series of Crystal Structures Formed from Simple Pyridines and Carboxylic Acids[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(6): 2881-2889.
- [45] Shattock T R, Arora K K, Vishweshwar P, et al. Hierarchy of Supramolecular Synthons: Persistent Carboxylic Acid···Pyridine Hydrogen Bonds in Cocrystals That also Contain a Hydroxyl Moiety[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(12): 4533-4545.
- [46] Santos Silva H, Soderó A C R, Korb J-P, et al. The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids[J]. *Fuel*, 2017, 188: 374-381.
- [47] Santos Silva H, Alfarrá A, Vallverdu G, et al. Role of the porphyrins and demulsifiers in the aggregation process of asphaltenes at water/oil interfaces under desalting conditions: a molecular dynamics study[J]. *Petroleum Science*, 2020, 17(3): 797-810.
- [48] Subramanian D, May N, Firoozabadi A. Functional Molecules and the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 8967-8977.
- [49] 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.
- [50] Zhang Y. Applications of Noncontact Atomic Force Microscopy in Petroleum Characterization: Opportunities and Challenges[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(18): 14422-14444.

- [51] Baghersaei S, Mokhtari B, Pourreza N, et al. Tetraalkylammonium and phosphonium salt for asphaltene dispersion; experimental studies on interaction mechanisms[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2022, 31(3): 77-81.
- [52] Balabin R M, Syunyaev R Z, Schmid T, et al. Asphaltene Adsorption onto an Iron Surface: Combined Near-Infrared (NIR), Raman, and AFM Study of the Kinetics, Thermodynamics, and Layer Structure[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 189-196.
- [53] Acevedo S, Cordero T J M, Carrier H, et al. Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry (LDI-TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in This Trapping[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(2): 842-848.
- [54] Esmailian N, Rabiei N, Mahmoudi M, et al. Asphaltene structure determination: FTIR, NMR, EA, ICP-OES, MS, XRD and computational chemistry considerations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 385: 122279.
- [55] Alhumaidan F S, Hauser A, Rana M S, et al. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study[J]. *Fuel*, 2015, 150: 558-564.
- [56] Badré S, Gonçalves C C, Norinaga K, et al. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen[J]. *Fuel*, 2006, 85: 1-11.
- [57] Schneider M H, Andrews A B, Mitra-Kirtley S, et al. Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2875-2882.
- [58] Pereira T M C, Vanini G, Tose L V, et al. FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out[J]. *Fuel*, 2014, 131: 49-58.
- [59] Ghosh A K, Chaudhuri P, Kumar B, et al. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies[J]. *Fuel*, 2016, 185: 541-554.
- [60] Schuler B, Meyer G, Pena D, et al. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(31): 9870-9876.
- [61] Schuler B, Fatayer S, Meyer G, et al. Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7):

- 6856-6861.
- [62] Morita T, Morimoto M, Shibuta S, et al. Disaggregation of Asphaltene Aggregates in Solutions Depending upon Affinity Indices of the Hansen Solubility Parameter Using Ultrasmall-, Small-, and Wide-Angle X-ray Scattering[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(17): 10043-10051.
- [63] Larichev Y V, Martyanov O N. The dynamics of asphaltene aggregates in heavy crude oils on a nanometer scale studied via small-angle X-ray scattering in situ[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 165: 575-580.
- [64] Ok S, Fernandes M, Sabti M A. Investigations on asphaltene aggregate formation by high-field diffusion NMR and low-field ghost solvent NMR relaxometry[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2024, 45(2): 261-271.
- [65] Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145(1): 42-82.
- [66] Ghanavati M, Shojaei M-J, S. A A R. Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil: Experimental and Modeling Study[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(12): 7217-7232.
- [67] Nakhli H, Alizadeh A, Moqadam M S, et al. Monitoring of asphaltene precipitation: Experimental and modeling study[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 78(2): 384-395.
- [68] Zhu L, Wang Y, Wang S, et al. High viscosity-reducing performance oil-soluble viscosity reduction agents containing acrylic acid ester as monomer for heavy oil with high asphaltene content[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 163: 37-44.
- [69] Li X, Chi P, Guo X, et al. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity[J]. *Fuel*, 2019, 255.
- [70] Taborda E A, Alvarado V, Franco C A, et al. Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles[J]. *Fuel*, 2017, 189: 322-333.

- [71] Kumar R, Bora G S, Banerjee S, et al. Application of naturally extracted surfactant from *Madhuca longifolia* to improve the flow properties of heavy crude oil through horizontal pipeline[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 168: 178-189.
- [72] Malkin A Y, Rodionova G, Simon S, et al. Some Compositional Viscosity Correlations for Crude Oils from Russia and Norway[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 9322-9328.
- [73] Mozaffari S, Tchoukov P, Atias J, et al. Effect of Asphaltene Aggregation on Rheological Properties of Diluted Athabasca Bitumen[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 5595-5599.
- [74] Lei Y, Han S, Zhang J, et al. Study on the Effect of Dispersed and Aggregated Asphaltene on Wax Crystallization, Gelation, and Flow Behavior of Crude Oil[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(4): 2314-2321.
- [75] Sheu E Y. Petroleum Asphaltene Properties, Characterization, and Issues[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(1): 74-82.
- [76] Brouwers H. Viscosity of a concentrated suspension of rigid monosized particles[J]. *Physical Review E*, 2010, 81(5): 051402.
- [77] Pal R, Rhodes E. Viscosity/concentration relationships for emulsions[J]. *Journal of Rheology*, 1989, 33(7): 1021-1045.
- [78] Bicerano J, Douglas J F, Brune D A. Model for the viscosity of particle dispersions[J]. *Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, 1999.
- [79] Santamarí I, Mendoza C I. The rheology of concentrated suspensions of arbitrarily-shaped particles[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2010, 346(1): 118-126.
- [80] Krieger I M, Dougherty T J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. *Transactions of the Society of Rheology*, 1959, 3(1): 137-152.
- [81] Zhang S, Huo J, Sun X, et al. Molecular Composition Reveals Unique Rheological Property of Karamay Heavy Crude Oil[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(1): 473-478.
- [82] Li T, Xu J, Zou R, et al. Resin from Liaohe Heavy Oil: Molecular Structure, Aggregation Behavior, and Effect on Oil Viscosity[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1):

- 306-313.
- [83] Moncayo-Riascos I, Taborda E, Hoyos B A, et al. Effect of resin/asphaltene ratio on the rheological behavior of asphaltene solutions in a de-asphalted oil and p-xylene: A theoretical-experimental approach[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315.
- [84] Yang F, Duan Z, Liu D, et al. Multi-alkylated aromatic amides amphiphiles effectively stabilize the associated asphaltene particles in crude oil[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 212: 110204.
- [85] Aslan S, Firoozabadi A. Effect of water on deposition, aggregate size, and viscosity of asphaltenes[J]. *Langmuir*, 2014, 30(13): 3658-3664.
- [86] Pang S, Pu W, Jiang F, et al. Effect of water content on features of W/O emulsion during water flooding in heavy oil reservoir: Bulk properties and mobility control characteristics[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 207: 109075.
- [87] Al-Wahaibi T, Al-Wahaibi Y, Al-Hashmi A-a R, et al. Experimental investigation of the effects of various parameters on viscosity reduction of heavy crude by oil–water emulsion[J]. *Petroleum Science*, 2015, 12: 170-176.
- [88] Verlet L. Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. *Physical review*, 1967, 159(1): 98.
- [89] Hockney R W. The potential calculation and some applications[J]. *Methods Comput. Phys*, 1970, 9: 136.
- [90] Gear C W. Numerical initial value problems in ordinary differential equations[J]. Prentice-Hall series in automatic computation, 1971.
- [91] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649.
- [92] 房体明. 致密储层中 CO₂ 驱油微观机制的分子模拟研究[D]. 中国石油大学(华东), 2020.
- [93] Rogel E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 104(1): 85-93.

- [94] Rogel E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(3): 566-574.
- [95] Moreira Da Costa L, Stoyanov S R, Gusarov S, et al. Computational Study of the Effect of Dispersion Interactions on the Thermochemistry of Aggregation of Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Model Asphaltene Compounds in Solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(5): 896-908.
- [96] Da Costa L M, Stoyanov S R, Gusarov S, et al. Density Functional Theory Investigation of the Contributions of π - π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions to the Aggregation of Model Asphaltene Compounds[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(5): 2727-2735.
- [97] Carauta A N M, Correia J C G, Seidl P R, et al. Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 755(1): 1-8.
- [98] Wang H, Xu H, Jia W, et al. Revealing the Intermolecular Interactions of Asphaltene Dimers by Quantum Chemical Calculations[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(3): 2488-2495.
- [99] Pacheco-Sánchez J, Zaragoza I, Martínez-Magadán J. Asphaltene aggregation under vacuum at different temperatures by molecular dynamics[J]. *Energy & fuels*, 2003, 17(5): 1346-1355.
- [100] Alvarez-Ramirez F, Ramirez-Jaramillo E, Ruiz-Morales Y. Calculation of the Interaction Potential Curve between Asphaltene-Asphaltene, Asphaltene-Resin, and Resin-Resin Systems Using Density Functional Theory[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 195-204.
- [101] Bian H, Kan A, Yao Z, et al. Impact of Functional Group Methylation on the Disaggregation Trend of Asphaltene: A Combined Experimental and Theoretical Study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(49): 29543-29555.
- [102] Yu P, Liu X, Zhu H, et al. Effect of cooling rates on aggregation interaction of asphaltene molecules: Insights from molecular dynamics simulations[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 679: 132632.

- [103] Zhang L, Greenfield M L. Rotational relaxation times of individual compounds within simulations of molecular asphalt models[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(18): 184502.
- [104] Sneha E, Revikumar A, Singh J Y, et al. Viscosity prediction of Pongamia pinnata (Karanja) oil by molecular dynamics simulation using GAFF and OPLS force field[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2020, 101.
- [105] Cui P, Yuan S, Zhang H, et al. Theoretical investigation of asphaltene molecules in crude oil viscoelasticity enhancement[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2024, 126: 108663.
- [106] 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.
- [107] Zhang J, Wei Q, Zhu B, et al. Asphaltene aggregation and deposition in pipeline: Insight from multiscale simulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 649: 129394.
- [108] Zhu H, Zhang S, Li X, et al. Molecular Dynamics Simulation Reveals Unique Rheological and Viscosity-Temperature Properties of Karamay Heavy Crude Oil[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(9): 7956-7966.
- [109] Ninković D B, Blagojević Filipović J P, Hall M B, et al. What Is Special about Aromatic-Aromatic Interactions? Significant Attraction at Large Horizontal Displacement[J]. ACS Central Science, 2020, 6(3): 420-425.
- [110] Moud A A. Asphaltene induced changes in rheological properties: A review[J]. Fuel, 2022, 316: 123372.
- [111] 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.
- [112] Lian P, Jia H, Wei X, et al. Effects of zwitterionic surfactant adsorption on the component distribution in the crude oil droplet: A molecular simulation study[J]. Fuel, 2021, 283: 119252.

- [113] Khalaf M H, Mansoori G A, Yong C W. Magnetic treatment of petroleum and its relation with asphaltene aggregation onset (an atomistic investigation)[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 176: 926-933.
- [114] Moncayo-Riascos I, Rojas-Ruiz F A, Orrego-Ruiz J A, et al. Reconstruction of a Synthetic Crude Oil Using Petroleomics and Molecular Dynamics Simulations: A Multistructural Approach to Understanding Asphaltene Aggregation Behavior[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(2): 837-850.
- [115] 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.
- [116] 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, 1-2: 19-25.
- [117] 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.
- [118] Ghasemi M, Shafiei A. Influence of brine compositions on wetting preference of montmorillonite in rock/brine/oil system: An in silico study[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154882.
- [119] Jia J, Li J, Liang Y, et al. Molecular Dynamics Study on Performance of Olefin Sulfonate at the Decane-Water Interface: Effect of Molecular Architecture[J]. *Fuel*, 2022, 308.
- [120] Kunieda M, Nakaoka K, Liang Y, et al. Self-Accumulation of Aromatics at the Oil-Water Interface through Weak Hydrogen Bonding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(51): 18281-18286.
- [121] Mizuhara J, Liang Y, Masuda Y, et al. Evaluation of Asphaltene Adsorption Free Energy at the Oil-Water Interface: Role of Heteroatoms[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5267-5280.
- [122] Zhang M, Nan Y, Lu Y, et al. CO₂-responsive surfactant for oil-in-water

- emulsification and demulsification from molecular perspectives[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125773.
- [123] Iwase M, Liang Y, Masuda Y, et al. Application of a Digital Oil Model to Solvent-Based Enhanced Oil Recovery of Heavy Crude Oil[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 10868-10877.
- [124] Iwase M, Sugiyama S, Liang Y, et al. Development of Digital Oil for Heavy Crude Oil: Molecular Model and Molecular Dynamics Simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 32(3): 2781-2792.
- [125] Meng Q, Chen D, Wu G. Microscopic mechanisms for the dynamic wetting of a heavy oil mixture on a rough silica surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(43): 24977-24986.
- [126] Bussi G, Donadio D, Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(1): 014101.
- [127] Berendsen H J, Postma J V, 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.
- [128] Parrinello M, Rahman A. Strain fluctuations and elastic constants[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(5): 2662-2666.
- [129] Khoiroh I, Lee T H W. Viscosities of polyethylene glycol monolaurate in alcohol solvents from non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 48: 837-841.
- [130] Hess B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(1).
- [131] 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.
- [132] 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.

- [133] 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.
- [134] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems[J]. The Journal of chemical physics, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [135] Chai J-D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(44): 6615-6620.
- [136] Stephens P, Mccann D, Devlin F, et al. Determination of Molecular Structure Using Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy: The Keto-lactone Product of Baeyer-Villiger Oxidation of (+)-(1 R, 5 S)-Bicyclo [3.3. 1] nonane-2, 7-dione[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2005, 70(10): 3903-3913.
- [137] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [138] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(18): 6378-6396.
- [139] Bannwarth C, Caldeweyher E, Ehlert S, et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2021, 11(2): e1493.
- [140] Grimme S, Bannwarth C, Shushkov P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements (Z = 1-86)[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2017, 13(5): 1989-2009.
- [141] Neese F, Wennmohs F, Becker U, et al. The ORCA quantum chemistry program package[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(22): 224108.
- [142] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors[J].

- Molecular Physics, 1970, 19(4): 553-566.
- [143] Kruse H, Grimme S. A geometrical correction for the inter-and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems[J]. The Journal of chemical physics, 2012, 136(15): 04B613.
- [144] Lu T, Liu Z, Chen Q. Comment on “18 and 12 - Member carbon rings (cyclo[n]carbons) - A density functional study”[J]. Materials Science and Engineering: B, 2021, 273: 115425.
- [145] Lefebvre C, Rubez G, Khartabil H, et al. Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(27): 17928-17936.
- [146] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [147] Yaseen S, Mansoori G A. Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 156: 118-124.
- [148] Headen T F, Hoepfner M P. Predicting Asphaltene Aggregate Structure from Molecular Dynamics Simulation: Comparison to Neutron Total Scattering Data[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(5): 3787-3795.
- [149] Ghamartale A, Rezaei N, Zendehboudi S. Alternation of asphaltene binding arrangement in the presence of chemical inhibitors: Molecular dynamics simulation strategy[J]. Fuel, 2023, 336: 127001.
- [150] Xu J, 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.
- [151] Fallah F, Khabaz F, Kim Y-R, et al. Molecular dynamics modeling and simulation of bituminous binder chemical aging due to variation of oxidation level and saturate-aromatic-resin-asphaltene fraction[J]. Fuel, 2019, 237: 71-80.
- [152] Glova A D, Larin S V, Nazarychev V M, et al. Toward Predictive Molecular Dynamics Simulations of Asphaltenes in Toluene and Heptane[J]. ACS Omega, 2019,

- 4(22): 20005-20014.
- [153] Lemmon E W. Thermophysical properties of fluid systems[J]. NIST chemistry WebBook, 2010.
- [154] Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons[J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(4): 722-725.
- [155] Parr R G, Szentpály L V, Liu S. Electrophilicity index[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(9): 1922-1924.
- [156] Ekramipoooya A, Valadi F M, Farisabadi A, et al. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 334: 116109.
- [157] Lu T, Manzetti S. Wavefunction and reactivity study of benzo[a]pyrene diol epoxide and its enantiomeric forms[J]. Structural Chemistry, 2014, 25(5): 1521-1533.
- [158] El-Hoshoudy A N, Ghanem A, Desouky S M. Imidazolium-based ionic liquids for asphaltene dispersion; experimental and computational studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 324(1).
- [159] Bulian F, Graystone J A: Chapter 4 - Raw Materials for Wood Coatings (2) – Solvents, Additives and Colorants, Bulian F, Graystone J A, editor, Wood Coatings, Amsterdam: Elsevier, 2009: 95-135.
- [160] Montes I, Lai C, Sanabria D. Like Dissolves Like: A Guided Inquiry Experiment for Organic Chemistry[J]. Journal of Chemical Education, 2003, 80(4): 447.
- [161] Li Z, Gong K, Wang J, et al. Molecular Insights into Asphaltene Aggregation in Gas Flooding[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(2): 762-770.
- [162] Lu T, Chen Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. Journal of Computational Chemistry, 2022, 43(8): 539-555.
- [163] Emamian S, Lu T, Kruse H, et al. Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 2019, 40(32): 2868-2881.

- [164] Ye S, Zhang H, Fei J, et al. A General Strategy to Control Viscosity Sensitivity of Molecular Rotor-Based Fluorophores[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(3): 1339-1346.
- [165] Luo P, Gu Y. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures[J]. *Fuel*, 2007, 86(7): 1069-1078.
- [166] Chen X, Wang N, Xia S. Research progress and development trend of heavy oil emulsifying viscosity reducer: a review[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2021, 39(15-16): 550-563.
- [167] Fakher S, Ahdaya M, Elturki M, et al. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, 10(3): 1183-1200.
- [168] Ghamartale A, Zendehboudi S, Rezaei N. New Molecular Insights into Aggregation of Pure and Mixed Asphaltenes in the Presence of n-Octylphenol Inhibitor[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 13186-13207.
- [169] Ke H, Yuan M, Xia S. A review of nanomaterials as viscosity reducer for heavy oil[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2022, 43(9): 1271-1282.
- [170] 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.
- [171] Gray M R, Yarranton H W, Chacón-Patiño M L, et al. Distributed Properties of Asphaltene Nanoaggregates in Crude Oils: A Review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(22): 18078-18103.
- [172] Zhang Y, Schuler B, Fatayer S, et al. Understanding the Effects of Sample Preparation on the Chemical Structures of Petroleum Imaged with Noncontact Atomic Force Microscopy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(46): 15935-15941.
- [173] Schuler B, Meyer G, Peña D, et al. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(31): 9870-9876.

- [174] Jennings J, Growney D J, Brice H, et al. Application of scattering and diffraction techniques for the morphological characterization of asphaltenes[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125042.
- [175] 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.
- [176] Villegas O, Salvato Vallverdu G, Bouyssiere B, et al. Aggregation of Asphaltene Subfractions A1 and A2 in Different Solvents from the Perspective of Molecular Dynamics Simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(4): 2681-2691.
- [177] Villegas O, Salvato Vallverdu G, Bouyssiere B, et al. Molecular Cartography of A1 and A2 Asphaltene Subfractions from Classical Molecular Dynamics Simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13954-13965.
- [178] Guan D, Feng S, Zhang L, 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.
- [179] Castellano O, Gimon R, Canelon C, et al. Molecular Interactions between Orinoco Belt Resins[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(5): 2711-2720.
- [180] Jia H, Wei X, Sun Y, et al. Effects of surfactant with different injection times on asphaltene adsorption behaviors on the kaolinite surfaces: A molecular simulation study[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 639: 158167.
- [181] Sholl D S. Understanding Macroscopic Diffusion of Adsorbed Molecules in Crystalline Nanoporous Materials via Atomistic Simulations[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2006, 39(6): 403-411.
- [182] 张英男. 基于分子模拟的致密油微观充注行为研究[D]. 中国石油大学(华东), 2021.
- [183] Czarnecki J, Tchoukov P, Dabros T. Possible Role of Asphaltenes in the Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 5782-5786.
- [184] Velayati A, Nouri A. Role of Asphaltene in Stability of Water-in-Oil Model Emulsions: The Effects of Oil Composition and Size of the Aggregates and

- Droplets[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(7): 5941-5954.
- [185] Kilpatrick P K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4017-4026.
- [186] Umar A A, Saaïd I B M, Sulaimon A A, et al. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 165: 673-690.
- [187] Langevin D, Argillier J-F. Interfacial behavior of asphaltenes[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 233: 83-93.
- [188] Kokal S, Al-Dokhi M. Case studies of emulsion behavior at reservoir conditions[J]. *SPE Production & Operations*, 2008, 23(03): 312-317.
- [189] Li Y, Li C, Zhao Z, et al. Effects of Asphaltene Concentration and Test Temperature on the Stability of Water-in-Model Waxy Crude Oil Emulsions[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(9): 8023-8035.
- [190] Khvostichenko D S, Andersen S I. Interactions between asphaltenes and water in solutions in toluene[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3096-3103.
- [191] Andersen S I, Del Rio J M, Khvostichenko D, et al. Interaction and Solubilization of Water by Petroleum Asphaltenes in Organic Solution[J]. *Langmuir*, 2001, 17(2): 307-313.
- [192] Murgich J, Merino-Garcia D, Andersen S I, et al. Molecular mechanics and microcalorimetric investigations of the effects of molecular water on the aggregation of asphaltenes in solutions[J]. *Langmuir*, 2002, 18(23): 9080-9086.
- [193] Sjöblom J, Simon S, Xu Z. Model molecules mimicking asphaltenes[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2015, 218: 1-16.
- [194] Ji D, Liu G, Zhang X, et al. Adsorption of C5Pe molecules on silica surfaces with different hydrophobicity studied by molecular dynamics simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143624.
- [195] Teklebrhan R B, Jian C, Choi P, et al. Role of Naphthenic Acids in Controlling Self-Aggregation of a Polyaromatic Compound in Toluene[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(14): 3516-3526.

- [196] Zielkiewicz J. Structural properties of water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(10).
- [197] Li W, Nan Y, Wen X, et al. Effects of Salinity and N-, S-, and O-Bearing Polar Components on Light Oil-Brine Interfacial Properties from Molecular Perspectives[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(38): 23520-23528.
- [198] Jian C, Zeng H, Liu Q, et al. Probing the Adsorption of Polycyclic Aromatic Compounds onto Water Droplets Using Molecular Dynamics Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(26): 14170-14179.
- [199] 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.
- [200] 王宁, 陈翔宇, 夏淑倩. 油溶性聚合物在稠油降黏中的研究进展[J]. 精细化工, 2021, 38(05): 882-888.
- [201] Mao J, Liu J, Peng Y, et al. Quadripolymers as Viscosity Reducers for Heavy Oil[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(1): 119-124.
- [202] Mousavi M, Abdollahi T, Pahlavan F, et al. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil[J]. Fuel, 2016, 183: 262-271.
- [203] 赵林, 郝丽娜, 于春生, et al. 普通稠油降黏复合驱技术与矿场试验[J]. 特种油气藏, 2024: 1-9.
- [204] Jia J, Li J, Liang Y, et al. Molecular Dynamics Study on Performance of Olefin Sulfonate at the Decane-Water Interface: Effect of Molecular Architecture[J]. Fuel, 2022, 308: 122013.
- [205] 罗辉, 吕慧栋, 周嘉安琪, et al. 密度泛函理论与分子力学方法研究沥青质分子间的 π - π 堆积作用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, 47(01): 189-196.
- [206] 王晨辉, 徐基鹏, 张厚君, et al. 稠油降黏机理及降黏剂合成方法的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2022, 39(03): 1-17.
- [207] 全红平, 常世豪, 宋颖智, et al. 一种新型油溶性稠油降黏剂的合成及性能评价[J]. 现代化工, 2021, 41(11): 179-183.

攻读博士学位期间取得的研究成果

(1) 攻读博士学位期间发表的学术论文

- [1] **Bojin Zhu**, Zhen Li, Tiankun Han, Youguo Yan, Jiawei Li, Jun Zhang*. 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(5): 119548.
- [2] **Bojin Zhu**, Menglong Yang, Youguo Yan, Jie Zhong, Jiawei Li, Zhen Li*, Jun Zhang*. 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.
- [3] Jun Zhang, **Bojin Zhu**, Haoqiang Yuan, Hui Peng, Jie Zhong, Youguo Yan, Zhen Li*. Nonlinear relationship between heavy oil viscosity and asphaltene dispersion: A molecular dynamics simulation study [J]. Chemical Engineering Science. 2024, 295(5): 120173.
- [4] Junfeng Wang, **Bojin Zhu**, Yining Wang, Yunjian Hao, Jun Zhang*, Zhen Li*. Polymer pattern-induced self-assembly of inorganic nanoparticles[J]. Soft Matter. 2022, 18: 97-106.
- [5] Jun Zhang*, Qi Wei, **Bojin Zhu**, Wendong Wang, Lei Li, Yuliang Su, Peng Wang, Youguo Yan, Jiawei Li*, Zhen Li*. Asphaltene aggregation and deposition in pipeline: Insight from multiscale simulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022, 649: 129394.
- [6] Junfeng Wang, Yunjian Hao, **Bojin Zhu**, Tiankun Han, Youguo Yan, Zhen Li, Jun Zhang*. Crystalline Behavior of Paraffin Wax[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126: 985-995.
- [7] Zhen Li, Tiankun Han, Jiawei Li, **Bojin Zhu**, Youguo Yan, Jun Zhang*, Xiao Wang*. 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.
- [8] 朱泊锦, 燕友果, 张军. 沥青质分散性和原油流变性在多烷基芳香族酰胺作用下的分子见解[C]. 油气田勘探与开发国际会议 (IFEDC), 武汉, 2023.09.
- [9] **Bojin Zhu**, Qingyang Hu, Jun Zhang. The Effect of Water on Asphaltene Aggregation and Viscosity of Crude Oil: a MD Simulation Study[C]. 第九届能源资源与环境工程研究

进展国际学术会议 (ICAESEE), 三亚, 2023.12.

(2) 攻读博士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 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, 负责沥青质聚集体微观聚集结构模拟分析, 学生骨干负责人.
- [2] 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, 负责稠油致黏机理的分子模拟研究, 学生骨干负责人.
- [3] 稠油体系流动能力数值模拟研究, 国家自然科学基金企创联合基金外协项目, 项目编号: 33550000-23-ZC0613-0019, 2023.10-2024.09, 负责研究方案制定及模拟技术支持, 学生骨干负责人.

致 谢

时光溯回至 2020 年暑假 7 月 16 日的那天午后，阳光明媚，伴随着石大校园梧桐树叶片下传来的阵阵蝉鸣，我怀着激动忐忑的心情踏入到材料多尺度模拟课题组这个大家庭，开始了为期四年的博士研究生活。光阴荏苒，恍然如梦，转瞬间，我竟又走到了新的人生路口，多年求学生涯悄然结束，即将踏上新的征程，此在离别之际，我想对在求学阶段中所有帮助过我的恩师、同门和亲朋表达最诚挚的感谢。

寒窗苦读数余载，师恩难忘铭心间。首先，我想衷心感谢我的导师张军教授和李振副教授，本博士论文是在两位的悉心指导下完成的。回想开学伊始，我对研究课题和模拟软件知之甚少，是张老师和李老师不断耐心的指导和帮助才使我的学习与研究逐渐步入正轨。从方向初期的探索，到小文章的撰写，再到对外项目交流，最后到完成面上基金的撰写和申报，我在博士四年期间任何点滴的成长都离不开两位导师的谆谆教导。

仰之弥高，钻之弥坚。张老师德才兼备、桃李争妍，春风化雨，润物无声，磨砺了我的意志品质，提高了我的认知水平，锻炼了我的思辨能力，在张老师门下学习的经历是我受益终身的财富；李老师治学严谨，科研思维活跃，与我亦师亦友，在与李老师的交流中令我受益匪浅。高山仰止，景行行止，两位导师是我一生学习的榜样。感谢课题组燕友果老师、王晓老师和钟杰老师的关怀和帮助，在研究思路的讨论以及论文的修改、投稿等建议上，三位老师都给予了我重要帮助。感谢徐海、杨孟龙、徐加放、张龙力、王继乾等教授专家对我博士论文的设计和开展提出了宝贵建议。感谢整个求学生涯中所遇到的每一位授课老师，他们教书育人、无私奉献的精神，深深激励了我。

沧海浮尘缘相识，芸芸众生幸相知。感谢材料多尺度模拟课题组这个温馨大家庭中的每一位成员。感谢李嘉伟、张琰、王俊峰师兄在我内心受挫的困难阶段给予我的帮助和支持，青山不改，绿水长流；感谢已毕业的巩克、万挺、张魁元、魏琦等同学们在校期间的帮助；感谢郝喜顺、王同祎、贾泽浩、韩天坤、吕笑焱、胡青扬等所有同门的支持和鼓励。感谢我父母及爷爷奶奶的养育之恩和无私关爱，特别感谢我未来的妻子韩琦女士多年来的爱与包容，感谢每一位亲朋好友，你们的支持是我不断前行的动力。

家国同心由来久，追求卓越任在肩。感谢母校中国石油大学（华东）六年来对我的悉心培养，“惟真惟实”的校训将镌刻于心；感谢国家为广大科研学子们创造的良好大环境；长风破浪，觉重任在肩，能源报国，定不负所望！

作者简介

朱泊锦，男，汉族，中共党员，1996年2月出生，山东省淄博市人。2018年进入中国石油大学（华东）化学化工学院，化学工程与技术专业，攻读硕士学位；2020年获得硕博连读资格进入中国石油大学（华东）材料科学与工程学院，攻读材料科学与工程专业博士学位，主要从事多尺度分子模拟技术在稠油致黏及油田化学领域的基础理论研究。在攻读博士学位期间，曾担任材料学院博士生学生党支部组织委员，曾获得校优秀研究生、疫情防控先进个人等荣誉称号。