原油増進回収におけるCO₂/油系溶解現象の分子動力学解析

植村 豪^{*a}, 小寺 厚^a, 津島 将司^a, 河村 雄行^b, 平井 秀一郎^a

^a東京工業大学 理工学研究科 機械制御システム専攻, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1

^b岡山大学 環境生命科学研究科 環境科学専攻, 〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1

^{*}e-mail: uemura@mech.titech.ac.jp

(Received: September 3, 2013; Accepted for publication: November 27, 2013; Advance publication: December 25, 2013)

CO₂を用いた原油増進回収(Enhanced Oil Recovery, EOR)は, 原油が取り残された油田にCO₂を圧入することで原油回収率を高める技術であり, 原油の増産と同時に二酸化炭素の隔離が可能な技術として, 近年注目されている. EORでは油田中に圧入されたCO₂が残存油に溶解することで, 粘性低下, 体積膨張など, 油の物理化学的性状が変化し, 原油回収率が高まるとされている. 油へのCO₂の溶解が原油回収率の向上と密接に関係していると考えられるものの, CO₂の溶解に関するメカニズムは未だ解明されていない. このため, 本研究では油へのCO₂の溶解に関して分子論的な知見を得ることを目的とし, 分子動力学シミュレーションを行った. 単成分系を仮定した油(シクロヘキサン, C₆H₁₂)を用い, CO₂が溶解した平衡状態において解析を行い, さらに分子間相互作用の一つであるクーロン相互作用が溶解現象に及ぼす影響についても考察した. その結果, 油に対してCO₂がクラスター構造を伴って溶解していることを示した.

キーワード: 原油増進回収, CO₂, 溶解, 分子動力学, クラスター

1 はじめに

近年, エネルギー・環境問題に対し, 再生可能エネルギーの利用や省エネルギー技術への転換が積極的に進められつつあるものの, 技術開発, 供給量, コストの観点から, 依然として短中期的には化石燃料に依存せざるを得ない. 中でも原油は現在のエネルギー供給の大部分を占めているが, 油田の生産量および新規油田の発見数はいずれも年々減少している [1]. このため, 油田中に残留した原油を回収する, 原油増進回収法(EOR: Enhanced Oil Recovery)が注目されている [2].

油田から自噴や, 水の圧入によって油田から押し出せる原油は埋蔵量の35%程度であり, 原油の大半は油田内のミクロスケールの多孔質構造中に残留したままである [2]. そこで, EORでは油田から原油を採取する井戸とは別の井戸を掘削し, CO₂を圧入して油田から原油を回収する. 水とは異なり, 圧入されたCO₂は油田内の原油に溶解し, 界面張力の消失, 油の粘性低下, 体積膨張など, 原油の物理化学的性状を著しく変化させる結果, 多孔質の空隙から油が移動し易くなり, 原油の回収率が高まると考えられている. また, 原油を取り出した後の

油田にはCO₂が安定して留まることから, CO₂の圧入によって原油の増産と同時にCO₂の地中隔離が実現できるため, エネルギー問題だけでなく環境問題の観点からも重要な技術と考えられている [2]

これまでに, CO₂よりも入手しやすい油田からの付随ガス(メタン等), あるいは窒素を用いたEORも一部では実施されているが, これらのガスに比べてCO₂は油へ多量に溶解することが分かっている [3]. すなわち, 前述のような油の物理化学的性状の著しい変化は, CO₂の特徴的な溶解現象に起因すると考えられるが, CO₂/油系における溶解に関する詳細なメカニズムは明らかではない [4]. そこで, 本研究では油へのCO₂の溶解について分子論的な知見を得ることを目的とした, 分子動力学シミュレーションを行った.

2 計算手法

2.1 計算対象

実際の原油は様々な炭化水素で構成され, さらに硫黄等も含まれているため, CO₂の溶解現象を基礎的に明ら

Table 1. Properties of two-body interatomic potential.

Two body term	CO ₂		H ₂ O		C ₆ H ₁₂	
	C	O	H	O	C	H
z	1.32	-0.66	0.46	-0.92	-0.18	0.09
a [Å]	0.220	1.840	0.035	1.728	1.900	0.035
b [Å]	0.100	0.135	0.044	0.1275	0.140	0.058
c [(kcal/mol) ^{1/2} /Å ⁻³]	0.0	30.80	0.0	27.4	32.1	0.0
Morse term	C-O		H-O		C-C	C-H
D _{1ij} [kJ/mol]	92457.0		13711.0		18100	7770
D _{2ij} [kJ/mol]	-6435.9		-523.0		-5140	-4650
D _{3ij} [kJ/mol]	8.30		8.30		20.0	12.0
β _{1ij} [Å ⁻¹]	5.84		7.40		3.2	2.9
β _{2ij} [Å ⁻¹]	2.92		3.13		1.775	2.135
β _{3ij} [Å ⁻¹]	12.80		12.80		11.0	10.0
r _{3ij} [Å]	1.383		1.283		2.1	1.6

かにすることは困難である。このため、計算対象とする油については、原油を構成する成分の一つであるシクロヘキサン(C₆H₁₂)のみの単成分とした。分子動力学シミュレーションにより、C₆H₁₂にCO₂が溶解した平衡状態における溶液中のCO₂分子の分布について解析を行うとともに、油への溶解状態を比較するため、C₆H₁₂には溶解せずに相分離を生じるH₂O分子を用いたシミュレーションも行った。

2.2 分子動力学法

本研究では分子動力学プログラムとしてMXDORTO [5]を用い、油などの多原子分子を扱えるように改良を加えた上で油へのCO₂溶解現象の分子動力学シミュレーションを行った。シミュレーションには原子2個から構成される2体間ポテンシャルと、原子3個から構成される3体間ポテンシャルを用いた [6]。分子内、分子間の区別はせず、全原子に関する原子間相互作用のみを考慮し、分子内振動も考慮したフレキシブルなモデルとした。ポテンシャル関数の各パラメータは、分子構造や熱力学量等の実験値を再現するよう、経験的に決定した。

本研究では、式(1)に示す2体間ポテンシャルを用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2] \quad (1)$$

全粒子間に作用する2個の粒子間に働く相互作用を、式(1)の2体間ポテンシャル関数を用いて表している。ここで、第1項は静電(クーロン)相互作用、第2項はBMHポテンシャルによる近接反発項、第3項はvan der

Waals力を表している。また、第4-6項はMorse型のポテンシャルにより、共有結合の動径部分を表す。 i, j は粒子を表し、 r_{ij} は原子間距離、 f_0 は単位換算のための定数である。また、 $z, a, b, c, D, \beta, r_{3ij}$ は、各原子間相互作用を表すパラメータであり、分子の性質を表す。 z, a, b, c は全粒子に与え、 D, β, r_{3ij} は各共有結合に与える。本研究で用いた各パラメータの値をTable 1に示す。

一方、C₆H₁₂やH₂O分子を扱うためには2体間相互作用のみでは不十分であり、結合の方向性を定めるために3体間ポテンシャルを導入する必要がある。本研究は式(2), (3)に示す3体間ポテンシャルを用いた。

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ji}, r_{jk}) = f_k \left[1 - \cos\{2(\theta_{ijk} - \theta_0)\} \right] \sqrt{k_i k_k} \quad (2)$$

$$k_i = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij} - r_m)] + 1} \quad (3)$$

ここで θ_{ijk} は近接する粒子 i, j, k の角度であり、3体間ポテンシャルにより共有結合の角度部分を表している。 f_k, θ_0, g_r, r_m は、各原子間相互作用を表すパラメータであり、本研究で用いた各パラメータの値をTable 2に示す。なお、CO₂分子は直線分子であるため、2体間ポテンシャルのみで角度を制御することが可能であり、3体間ポテンシャルは用いていない。

C₆H₁₂とCO₂並びにC₆H₁₂とH₂Oの混和状態については、古典分子動力学法により計算を行った。計算領域は三次元周期境界条件とし、静電相互作用の計算はEwald法を、分子の運動は速度Verlet法をそれぞれ用い、粒子数 N 、圧力 P 、温度 T を一定としたNPTアンサンブルで計算した。圧力の制御は基本セルの形状スケールングにて行い、温度の制御は粒子速度のスケールングで行った。計算の時間刻みは0.4 fsとした。

Table 2. Properties of three-body interatomic potential.

Three body term	H ₂ O	C-C-C	C ₆ H ₁₂	C-C-H
	H-O-H		H-C-H	
$f_k [10^{-19}\text{J}]$	0.000131	0.00035	0.00014	0.00014
$\theta_0 [^\circ]$	104.5	90.0	105.0	103.0
$r_m [\text{\AA}]$	1.35	1.65	1.25	1.65
$g_r [\text{\AA}^{-1}]$	7.0	9.2	9.2	9.2

2.3 計算手法とパラメータの検証

前述に示した計算手法, および各分子のポテンシャルなどのパラメータを検証するため, それぞれ単成分での計算を行った. Figure 1にCO₂, C₆H₁₂, H₂Oの温度に対する密度変化を示す. いずれも実験値と比較して, 概ね良い一致を示していることが分かる. 各分子の構造についても, CO₂は直鎖構造およびH₂Oが104.5°の結合角を有することも確認された. またC₆H₁₂分子では, エネルギー的に最も安定とされるいす型構造を有することを確認した.

3 結果および考察

3.1 CO₂濃度と分子構造

CO₂モル分率(x_{CO_2})をパラメータとし, Table 3に示す計算条件において計算を行った. 温度圧力条件については, 油田内の高温高压環境を想定して設定した. 油へのCO₂溶解をマクロに見れば, 油内部ではCO₂の濃度が時間的, 空間的に増加していくことから, CO₂が溶解していく過程として, x_{CO_2} が低い条件から高い条件まで, 4つの計算条件を設定した. なお, 設定した x_{CO_2} は全てC₆H₁₂へのCO₂溶解度以下である. Figure 2は80 ps間計算を行い, 定常に達した際のCO₂分子およびC₆H₁₂分子の分布状態を示す. CO₂分子のみを抽出した分布状態に着目すると, Figure 2 (a)から(d)へとCO₂モル分率が高くなるほどCO₂分子が分散した状態から凝集した状態へと

Figure 1. Comparison of density vs. temperature between MD results and experimental value. (a) CO₂ ($P = 10$ MPa), (b) H₂O ($P = 0.1$ MPa), and (c) C₆H₁₂ ($P = 10$ MPa).

Table 3. Calculation condition

Case	Number of molecule		CO ₂ mole fraction x_{CO_2}	Temperature T [K]	Pressure P [MPa]
	C ₆ H ₁₂	CO ₂			
1	448	32	0.067	323	10
2	448	64	0.125		
3	384	128	0.25		
4	384	256	0.4		

(a) $x_{CO_2} = 0.067$

(b) $x_{CO_2} = 0.125$

(c) $x_{CO_2} = 0.250$

(d) $x_{CO_2} = 0.400$

Figure 2. Snapshot of C_6H_{12}/CO_2 dissolution (left: both molecules (C_6H_{12} and CO_2) are indicated. middle: CO_2 molecules are extracted), and pair correlation function (right).

変化する傾向が見られ、特に Figure 2 (d) では CO_2 分子が凝集し、局所的な疎密分布が生じていることが分かる。

Figure 1 には各計算結果を解析して得られた2体相関関数(Pair correlation function, PCF)も示した。これは CO_2 を構成するそれぞれのC原子($C(CO_2)$)を中心とし、距離 r

における他の原子の存在確率を表しており、空間中で他の原子が均一に分散している場合は $PCF = 1$ となる。なお、PCFは全計算時間の平均値から求めた。

Figure 2に示した4つのPCFを比較すると、 $C(CO_2)-C(CO_2)$ と $C(CO_2)-O(CO_2)$ 、すなわち CO_2 分子同士のPCF

が x_{CO_2} の増減と対応して変化していることが分かる。特にC(CO₂)-C(CO₂)に着目すると、Figure 2 (a)では $r = 6.0$ Å付近でPCFが1程度まで収束しているが、Figure 2 (b), (c), (d) x_{CO_2} が増加するほどPCFが1に収束するまでの距離は遠くなり、PCFが1より大きい範囲が拡大している。これはCO₂が凝集している範囲が広がっていることを表しており、CO₂分子の可視化結果から、 x_{CO_2} が増加するほどCO₂分子の凝集体が大きくなっていることにも対応している。

また、C(CO₂)-C(CO₂)の分布に着目すると、Figure 2の全ての結果において、 $r = 4.1$ Å付近に大きなピークが見られ、CO₂分子同士が隣接状態にある頻度が高いことが示されている。Figure 2 (a)のようにCO₂分子が少なく、可視化結果ではCO₂分子が計算領域内ではほぼ均一に分散しているように見える場合でも、統計的にはCO₂分子同士が接近した状態にある頻度が高いことを示している。CO₂分子の分布からは、計算領域中の複数箇所で2～5個程度のCO₂分子同士が凝集する様子も観察された。その一方で、CO₂分子は常に凝集したままではなく、時間が経つと相互に離れて自由に運動した後、再び別のCO₂分子と凝集する様子も捉えられた。このようにCO₂分子が凝集と自由分子としての振る舞いを繰り返す結果、C(CO₂)-C(CO₂)の分布には $r = 4.1$ Å付近に大きなピークが見られると共に、遠方ではPCFが1に収束していると考えられる。Figure 2 (a)ではCO₂分子が少なく、多数のCO₂分子が凝集する前にCO₂分子同士が離れてしまうため、一見すると均一に分散したような分布を呈すると考えられる。一方、CO₂分子が多いFigure 2 (d)の場合は、CO₂分子同士が接近する頻度が多くなるため、多数のCO₂分子が凝集した状態になりやすいと考えられる。

なお、CO₂分子とC₆H₁₂分子とが相互に及ぼす影響に着目すると、C(CO₂)-C(C₆H₁₂)とC(CO₂)-H(C₆H₁₂)のPCFについては、その分布形状に大きな差異は見られないが、 x_{CO_2} が増加するほど $r > 4$ Åの範囲におけるPCFの収束値が1よりも小さくなっていることが分かる。 x_{CO_2} が小さい場合では、計算領域の大半がC₆H₁₂分子であり、CO₂分子から少し離れればC₆H₁₂分子が均質に分布した状態になっているため、C(CO₂)-C(C₆H₁₂)とC(CO₂)-H(C₆H₁₂)のPCFは直ちに1へと収束している。一方、 x_{CO_2} が大きくなるとCO₂分子同士が凝集し始めるため、CO₂分子の周囲に多数のCO₂分子が存在する確率が高くなる。その結果C₆H₁₂分子がCO₂分子に近づきにくくなり、CO₂分子の周囲ではC₆H₁₂分子が存在しない確率が高くなるため、CO₂分子から離れてもC(CO₂)-C(C₆H₁₂)とC(CO₂)-H(C₆H₁₂)のPCFは1以下になると考えられる。

Figure 3. Snapshot of (a) CO₂ molecules in C₆H₁₂-CO₂ mixture and (b) H₂O molecules in C₆H₁₂-H₂O mixture on $x_{CO_2} = 0.4$.

3.2 C₆H₁₂/H₂O系とC₆H₁₂/CO₂系の比較

C₆H₁₂中ではCO₂分子が凝集して溶解している様子が捉えられたが、これがCO₂の溶解状態なのか、あるいは相分離状態なのかを調べるため、油と相分離を生じるH₂O/C₆H₁₂系の分子動力学シミュレーションを行い、CO₂/C₆H₁₂系の場合と比較した。計算条件は分子数をC₆H₁₂ : 384個、H₂O分子 : 256個とし、H₂Oモル濃度を $x_{H_2O} = 0.4$ とした。

Figure 3 (a)に0 psから80 psまでの40 ps毎の瞬時場を示す。初期条件ではH₂O分子は計算領域中にまんべんなく配置されていたが、計算が進むとH₂O分子は一つの凝集体を形成した。時間が経っても全てのH₂O分子が一箇所に集まっており、その形状は表面積が最小となる球状に近い構造であることが分かる。したがって、マクロスケールでも観察されるように、C₆H₁₂とH₂Oが相分離した状態であるといえる。

一方、Figure 2 (d)におけるC₆H₁₂とCO₂の混和計算に

おける時間ごとの瞬時場をFigure 3 (b)に示す。CO₂分子に着目すると、H₂O分子のように全ての分子が集まることはなく、一部の分子のみが凝集し、凝集せずに自由に移動する分子も多数存在している。さらに時間経過とともにCO₂分子の凝集する形状は大きく変化しており、H₂Oの場合のような明確な球状にはなっていない。したがってFigure 2についても述べたように、CO₂分子はC₆H₁₂中で拡散と凝集を繰り返し、クラスター構造を形成しながら溶解している状態であると考えられる [7,8]。すなわち、CO₂は自由度の高い自由分子として溶解するだけでなく、様々な大きさの分子の会合体であるクラスターを伴った溶解状態を呈すると考えられる。

3.3 クーロン相互作用の影響

CO₂とH₂Oでは異なった溶解状態を呈しており、分子の組み合わせによって溶解現象が著しく異なっていることから、分子の極性の有無に起因して溶解の差異が生じたと考えられる。そこで、本研究で扱ったCO₂、C₆H₁₂、H₂O分子の分子周りにおいて、1つの素電荷eが受けるクーロン相互作用による力の場を解析した。本来、空間には式(1)で示した4つの項から成るポテンシャルが作用するが、今回の解析では第1項のクーロン相互作用のみを考慮した。

単一分子の幾何中心に対し、その周囲に仮想配置した素電荷eにクーロン相互作用で斥力または引力が生じる領域をそれぞれ正電場、負電場とする。計算領域は一辺30 Åとした。それぞれの分子について、等値面で各電場を抽出した結果をFigure 4 (a), (b), (c)に示す。Figure 4 (a)のCO₂分子周りでは、負電荷を持つ二つのO原子周りに負電場が形成され、正電場はそれらの負電場を分けるようにC原子の周囲にリング状に分布している。Figure 4 (b)のH₂O分子の周りでは、正電場と負電場が二極化した分布で、極性を有した形状を呈している。一方、Figure 4 (c)のC₆H₁₂分子周りではCO₂やH₂O分子よりも正電場が複雑な形状で分布しているが、大局的には正電場が負電場を分けるように存在しており、CO₂分子と類似した電場構造になっていることが分かる。

H₂O/C₆H₁₂二成分系では、隣接する分子の組み合わせにはC₆H₁₂分子同士、H₂O分子同士、そしてC₆H₁₂-H₂Oという3種類が存在する。C₆H₁₂分子とH₂O分子では電場構造が著しく異なることから、3種類の各組み合わせにおいて分子がどのような位置、姿勢であっても、分子間で正電場と負電場が作用する位置関係が幾何学的に同じになることはない。したがって分子の組み合わせによって分子間相互作用には差異があり、特定の分子間で凝集または反発が生じやすいと考えられる。特にFigure 4において電場構造を比較すると、H₂O分子は等値面で

Figure 4. Electric field around each molecule by the same isosurface. (Red: positive electric field, Blue: negative electric field)

囲まれた領域が最も大きいため、H₂O分子同士の正電場と負電場が広範囲に引き合う結果、Figure 3 (a)に示すようなH₂Oの相分離が生じたと考えられる。

一方、CO₂/C₆H₁₂二成分では、双方の分子が類似した電場構造と等値面の領域を有していることから、前述のような3種類の分子間相互作用の差異はH₂O/C₆H₁₂二成分系の場合よりも小さくなる。その結果、CO₂/C₆H₁₂二成分系はあたかもCO₂またはC₆H₁₂の単成分系に近い状態と見なせるため、CO₂分子とC₆H₁₂分子がいずれも均質に分布しやすく、相分離状態は呈さないと考えられる。ただし、それぞれの分子間相互作用は完全に同一ではなく、またCO₂分子の方が僅かに電場構造の等値面の範囲が広いため、CO₂分子同士は凝集する傾向があり、Figure 3 (b)に示すようなクラスターを形成したと考えられる。

Figure 5. Snapshot of CO₂ molecules which have virtual electric charge in C₆H₁₂-CO₂ mixture.

3.4 CO₂分子の電荷の影響

前節では分子の電場構造によって溶解状態が異なることを示した。そこでCO₂分子の持つ電荷 z を仮想的に変化させた計算を行い、クーロン相互作用の強さが溶解状態に及ぼす影響を調べた。本来はTable 1に示すようにC原子とO原子の電荷はそれぞれ $z_C = +1.32$, $z_O = -0.66$ と定めているが、本計算では $z_C = +1.50$, $z_O = -0.75$ および $z_C = +1.00$, $z_O = -0.50$ とした2種類の条件を設定した。分子の初期配置はFigure 2 (d)の状態とし、温度・圧力条件は同一とした。計算後のCO₂分子の分布をFigure 5 (a), (b)に示す。通常のCO₂分子より各原子の電荷が大きく、クーロン相互作用の影響が大きいFigure 5 (a)ではFigure 2 (d)よりもCO₂分子が凝集し、電荷が小さいFigure 5 (b)ではCO₂分子がより分散していることが分かる。

また、Figure 2 (a)の条件も含めた3つの計算におけるCO₂分子のC-C原子間の2体相関関数をFigure 6に示す。電荷が大きい程PCFが1より大きい範囲が広く、時間・空間平均した観点からも大きなクラスターを形成していることが分かる。したがって、C₆H₁₂内のCO₂の溶解状態は、クーロン相互作用の影響力と相関を持っており、クーロン相互作用の大きい分子ほど凝集しやすいといえる。すなわち、H₂O分子はクーロン相互作用の影響が大きいためにFigure 3 (a)に示すように一カ所に凝集して相分離を示す一方で、CO₂分子に関してはC₆H₁₂とのクーロン相互作用の大きさの差異が小さいため、H₂Oのように完全に一カ所に凝集することなく、凝集した領域と分散した領域が混在し、クラスターを伴う溶解状態になると考えられる。

Figure 6. Pair correlation function of the C-C atoms (CO₂) in the case of C atoms's electric charges are (a) +1.50, (b) +1.32 and (c) +1.00.

4 結言

CO₂のC₆H₁₂への溶解現象について、分子動力学シミュレーションを用いた解析を行った。C₆H₁₂溶液内ではCO₂が凝集する様子が観察され、クラスター化した状態で溶解していることを示した。また、各分子周りの電場の構造からクーロン相互作用の影響を調べたところ、CO₂とC₆H₁₂では分子周りの電場構造が類似しており、CO₂分子の持つ電荷を仮想的に変化させた計算を行った結果から、クーロン相互作用の影響が大きいほどC₆H₁₂内でCO₂分子の凝集が生じることが分かった。CO₂分子とC₆H₁₂分子はいずれも極性が小さいため、相互に混和しやすいものの、電場構造が完全に同じではないため、C₆H₁₂中ではCO₂分子同士がクラスターを形成しながら溶解していると考えられる。

参考文献

- [1] N. A. Owen, O. R. Inderwildi, D. A. King, *Energy Policy*, **38**, 4743 (2010). [[CrossRef](#)]
- [2] H. Okabe, *Journal of MMLJ*, **124**, 681 (2008). [[CrossRef](#)]
- [3] S. K. Shibata, S. I. Sandler, *Journal of Chemical and Engineering*, **34**, 419 (1989).
- [4] D. Makimura, M. Kunieda, Y. Liang, T. Matsuoka, S. Takahashi, H. Okabe, *SPE Journal*, **18**, 319 (2013).
- [5] K. Hirao, K. Kawamura, *Material Design using Personal Computer*, Shokabo, Tokyo (1994).
- [6] K. Kawamura, H. Sakuma, *Low temperature science*, **64**, 12 (2006).
- [7] K. Nishikawa, H. Hayashi, T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6559 (1989). [[CrossRef](#)]
- [8] K. Nishikawa, T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10824 (1993). [[CrossRef](#)]

Analysis of Molecular Dynamics of CO₂/Oil Dissolution Phenomena in Enhanced Oil Recovery

Suguru UEMURA^{*a}, Atsushi ODERA^a, Shohji TSUSHIMA^a, Katsuyuki KAWAMURA^b,
Shuichiro HIRAI^a

^a Department of Mechanical and Control Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

^b Graduate School of Environmental Science, Okayama University,
3-1-1, Tsushima-Naka, Kita-ku, Okayama, 700-8530, Japan

**e-mail: uemura@mech.titech.ac.jp*

Carbon dioxide enhanced oil recovery (CO₂-EOR) is a technique to recover the residual oil from oil reservoirs by injection of CO₂. CO₂ dissolution causes changes in the physical-chemical properties of oil, resulting in improvement in the oil recovery efficiency. However, the fundamental dissolution mechanism is not clear. To clarify it, we have investigated CO₂ dissolution phenomena in cyclohexane (C₆H₁₂) using molecular dynamics simulations. The results show that CO₂ dissolves in C₆H₁₂ by forming a cluster structure. The dissolution state of CO₂ in C₆H₁₂ is discussed by comparing with the dissolution state of H₂O in C₆H₁₂, and the electric fields around CO₂, H₂O, and C₆H₁₂ are analyzed from the viewpoint of molecular polarity and coulomb interactions. As a result, the CO₂ dissolution state with cluster formation is considered to be strongly dominated by the similarity of the shape and size of the electric fields around CO₂ and C₆H₁₂.

Keywords: Enhanced Oil Recovery, CO₂, Dissolution, Molecular Dynamics, Cluster