デジタルオイルを用いた EOR 法の基礎研究

村田澄彦[*1]

1. 研究の目的

国内油田において、ガス圧入法による石油増進回収技術の適用が検討されている。また、カナダのビチューメン開発においても、生産量増加に向け効率的な開発が模索されている。本研究では、これら技術開発の支援を行うため、デジタルオイルの概念を用いて油の物性把握を行うことを目的としている。具体的には、国内原油に対しては、そのデジタルオイル(以後、軽質油モデル)を用いてガス圧入に伴うアスファルテン析出の評価に必要な軽質油中でのアスファルテンの会合エネルギーを計算することであり、ガスクロマトグラフィーによる軽質成分の分子特定が困難なカナダのビチューメンに対しては、従来のデジタルオイルの作成手法がそのまま適用できないため、新たにそのデジタルオイル(以後、重質油モデル)の作成法を検討し、作成されたデジタルオイルを用いて条件変化に伴うビチューメンの物性変化を評価することである。本報告では，新たに検討した重質油モデルの作成方法とその妥当性の検討について述べる。

2. 研究の方法

2.1. 重質油モデル作成に向けたビチューメン分子構造解析

まず、ヘプタン抽出およびカラムクロマトグラフィーを用いた SARA 分析により、ビチューメンを Saturates、Aromatics、Resins、Asphaltenes (SARA)の 4 種類に分離した。その後、分子構造情報の取得のため、それぞれに対し、元素分析、Gel Permeation Chromatography (GPC)を用いた平均分子量測定と水素原子および炭素原子に対する核磁気共鳴測定(1H-NMR および 13C-NMR)を行った。 その結果、Aromatics、Resins および Asphaltenes からは硫黄分が 6~9 %観測された。また、Resins と Asphaltenes に関しては窒素および酸素の含有も確認された。SARA の平均分子量はそれぞれ 583、676、1131、1091 g/mol であり、芳香族炭素分率はそれぞれ 13、32、40、48 %であった。Saturates および Aromatics に比べて Resins および Asphaltenes の分子量は広く分布し、その形状は左右非対称であった。

2.2. QMR 法による分子構造の推定

ビチューメンは非常に多くの種類の分子で構成されており、全種類の分子構造を特定することは極めて困難である。そこで，Quantitative Molecular Representation (QMR)法 [1]と呼ぶ手法を用いる。QMR は複数の代表分子で構成され、その平均分子構造はビチューメンの分析結果と良い一致を示す。本研究では、元素組成、平均分子量および NMR から推定される炭素の位置情報に関する 18 個のパラメータについて式(1)で示される目的関数を用いて評価し、目的関数値 F_1 が最小となる M 個の代表分子を選定する。

$$F_1 = \sum_{i=1}^{7}\left(\frac{\mu'_i - \mu_i}{\sigma_i}\right)^2 + \frac{1}{11}\sum_{i=8}^{18}\left(\frac{\mu'_i - \mu_i}{\sigma_i}\right)^2 \quad (1)$$

ただし、μ'_i と μ_i はそれぞれモデルと実験値から計算されるパラメータであり、σ_i は μ_i が含む誤差を表す。また、右辺第一項は元素分析および平均分子量に関する項、第二項は炭素の位置情報に関する項である。F_1 は構成分子数 M の増加に伴って減少し一定の値に収束するが、後に実施する分子動力学シミュレーションの計算コストを考慮して、M は収束したと考えられる最小の値とする。

*京都大学・大学院工学研究科・准教授

3. 得られた成果

図 1～図 4 にそれぞれ作成した SARA の QMR の一例を示す。図中の数字はそのモル構成比を表す。SARA それぞれの QMR の平均分子構造を評価した結果、SARA の平均の縮合環ユニット数(FU)は 1.3、1.7、2.0、1.2 であり、FU あたりの芳香環数は 1.0、1.8、3.7、6.7、FU 当たりのナフテン環数は 2.3、1.6、1.2、2.3 であることが確認された。Asphaltenes の分子の形状に関しては長年議論がなされてきたが、近年、“Island”モデルと呼ばれる FU が 1 である分子が支配的であるという研究結果が多く報告されており [2]、本研究結果はその傾向と一致している。Resins は Asphaltenes 分子に比べ FU あたりの芳香環数が少なく簡素な構造となった。類似の構造が先行研究でも確認されているが [3]、それぞれが側鎖によって繋がれている点が本モデルの特徴である。

SARA の中で、特に Asphaltenes および Resins の分子構造解析は石油工学において極めて重要であるが，Asphaltenes の凝集の条件やメカニズムは未だ不明な点が多い。また Resins も Asphaltenes の凝集と深い関係があると考えられているが、分子構造に関する先行研究は少ない。したがって、本研究でこれらの分子構造を推定したことは有意義な成果である。

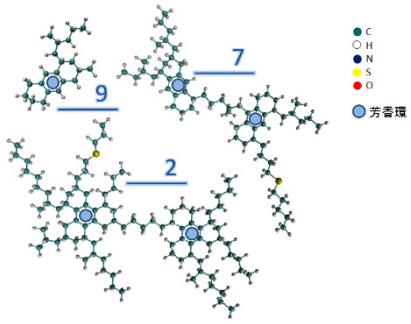

図 1 Saturates の QMR の例

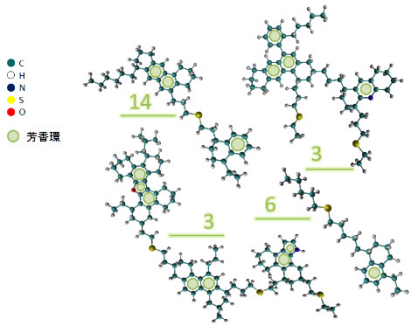

図 2 Aromatics の QMR の例

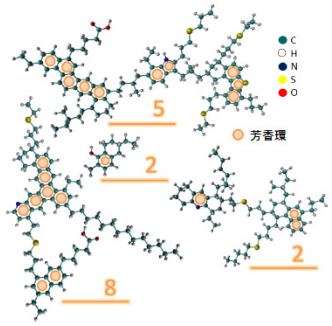

図 3 Resins の QMR の例

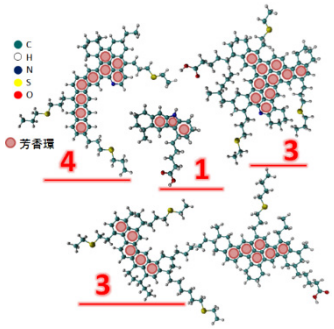

図 4 Asphaltenes の QMR の例

4. 謝　辞

本研究は、 石油資源開発(株)により委託されたものである。関係各位の協力と助言に厚く感謝申し上げます。

参 考 文 献

1) Boek, E. S., Yakovlev, D. S. and Headen, T. F. Quantitative molecular representation of asphaltene and molecular dynamics simulation of their aggregation. Energy & Fuels, 23, 1209-1219 (2009).
2) Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E. and Zare, R. N. Evidence for island structure as the dominant architecture of asphaltenes. Energy & Fuels, 25, 1597-1604 (2011).
3) Li, D. D. and Greenfield, M. L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. Fuel, 115, 347-356 (2014).