

アスファルテン析出問題等に対する分子スケールでの検討

村田澄彦*¹

1. 研究の目的

原油中のアスファルテンが油層内および坑井において析出・凝集すると、貯留岩の孔隙喉部およびチュービングが閉塞し、重大な生産障害となる。この生産障害に対する対策としては、アスファルテン分散剤の利用が有効であり、現在も一般的に使用されている。しかし、最適な分散剤は原油ごとに異なり、その選定には原油生産時の温度・圧力条件に合わせて数多くの実験を繰り返す必要がある。また、現在使用されている分散剤の多くが芳香族系の有機溶媒であり、その使用において人の健康や環境に対する負荷が問題となっている。

そこで、本研究では、実際にアスファルテンの析出問題を抱えている油田に対して、実験によらずに分子動力学法 (MD: Molecular Dynamics) を用いた数値シミュレーションで、より環境負荷が少なくアスファルテンの分散能力もある分散剤を提案することを目的とした。

2. 研究の方法

アスファルテンは芳香族に溶解することから、ベンゼン、トルエン、キシレンを分散剤として選択した。また、これらとよく混合し、人の健康や環境に対する負荷が比較的小さい2-プロパノール (IPA)、トルエン-IPA 混合液 (体積比 4:6)、キシレン-IPA 混合液 3 種類 (体積比 8:2, 6:4, 4:6) も分散剤として選択した。なお、比較のため分散剤にならないヘプタンも評価対象とした。

まず、QMR (Quantitative Molecular Representation) 法¹⁾を用いて作成した対象油田のアスファルテンの代表分子モデル²⁾ (以後、M アスファルテン) 2 分子を上記分散剤中に配置し、MD を用いて 2 分子間距離を変化させながら平均力ポテンシャル (PMF) のプロファイルを計算した。これより、M アスファルテン分子同士の会合エネルギー (ΔG) が、分子間相互作用が無視できる充分離れた距離での PMF の値と、PMF の最小値との差として求める。 ΔG の絶対値が小さい分散剤程アスファルテンが分散しやすい (分散能力が高い) ことを示す。したがって、 $|\Delta G|$ を上記の分散剤ごとに求めた。計算の温度圧力条件は対象油田の油層条件 (422 K, 36.5 MPa) とした。また、 $|\Delta G|$ の圧力依存性を調べるため、対象油田で分散剤と使用されているキシレンとキシレン-IPA 混合液 (体積比 6:4) に対して温度を 422K のままとし、圧力を 100 bar、139 bar (バブルポイント付近)、208 bar (流動坑底圧力付近)、276 bar (予測されるアスファルテン析出開始圧力) の 4 点で $|\Delta G|$ を求めた。

次に、多くのアスファルテン分子の相互作用として生じている凝集体に対する分散能力を調べるため、トルエン、キシレン、IPA、ヘプタンそれぞれの中にアスファルテン 36 分子をランダムに配置し、40 ns の平衡化計算を行った後、次式で表されるアスファルテン分子の平均凝集数 g_z を 10 ps ごとに 4000 フレーム分計算した。

$$g_z = \sum_i n_i g_i^3 / \sum_i n_i g_i^2 \quad (1)$$

ここで、 n_i は g_i 個の分子からなるアスファルテン凝集体の数である。

3. 得られた成果

図 1 に油層条件での会合エネルギーの絶対値 ($|\Delta G|$) を示す。この図から、油層条件ではベンゼンとキシレンが他に比べて $|\Delta G|$ が小さく、分散能力が高いことがわかった。また、IPA をトルエンと混合すると、トルエンと IPA それぞれが単独の場合より分散能力が高くなることがわかった。一方、IPA をキシレンと混合すると、キシレンが単独の場合より分散能力は低くなるが、両者の混合体積比を 6:4 にするとベンゼンやキシレンに匹敵する分散能力を示すことがわかった。したがって、

*京都大学・大学院工学研究科・准教授

この混合液を用いることでアスファルテンに対する分散能力をあまり損なわずにキシレンの使用量を抑え、人の健康や環境に対する負荷を低減できる可能性がある。また、図 2、図 3 に示すように、キシレンおよびキシレン-IPA 混合液（体積比 6:4）中では、温度が 422 K の場合、圧力が 208 bar のときに $|\Delta G|$ が最大となることがわかった。さらに、図 4 に示すように、M アスファルテンの平均凝集数はヘプタン中で 19.0、IPA 中で 7.5、キシレン中で 6.7、トルエン中で 5.9 となった。これより、多分子凝集体に対する分散能力はトルエンが最も高いと判断される。

キシレン-IPA 混合液（体積比 6:4）中での M アスファルテンの平均凝集数については未検討であるが、この混合液の分散能力が実験で確認されれば現場への適用も期待できる。目的とする分散剤を全て実験で検討することは大変である。今回、分子動力学法による数値シミュレーションでそれを示せたことは有意義な成果である。

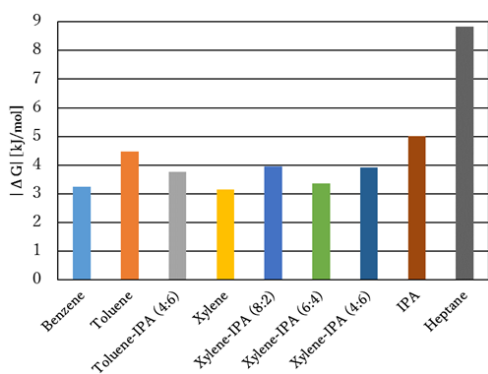


図 1 各溶剤中でのアスファルテン 2 分子の $|\Delta G|$

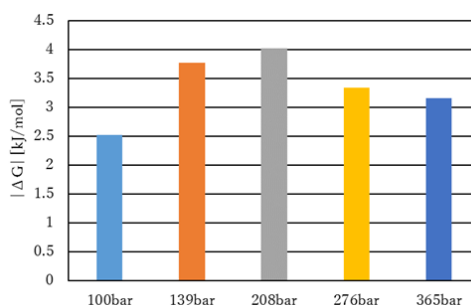


図 2 キシレン中でのアスファルテン 2 分子の $|\Delta G|$

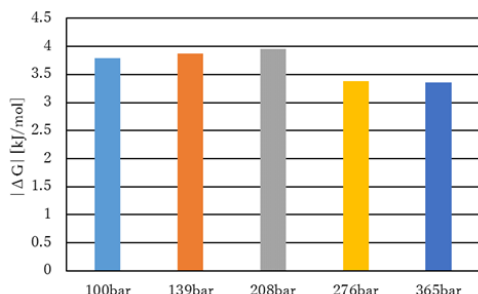


図 3 キシレン-IPA(6:4)混合液中でのアスファルテン 2 分子の $|\Delta G|$

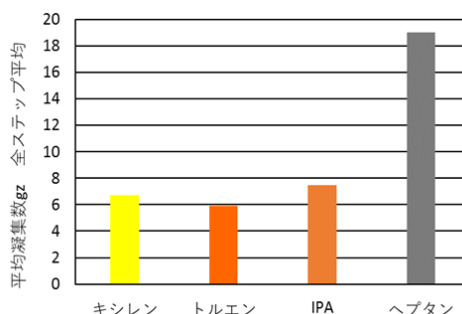


図 4 平均凝集数の 4000 フレーム平均

4. 謝 辞

本研究は、国際石油開発帝石(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) R. Hibi, K. Tagami, K. Kobayashi, Y. Liang, H. Honda, S. Murata, T. Matsuoka, M. Morimoto, T. Uetani, E. S. Boek, Investigation of asphaltene-asphaltene association and aggregation for compositional reservoir simulators by quantitative molecular, IPTC-18097-MS, (2014).