

平成 30 年 5 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04226

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを用いた環境調和型石油・天然ガス増進回収技術の開発

研究課題名(英文)Development of Environment Friendly Enhanced Oil and Gas Recovery Method Using Cellulose Nanofiber

研究代表者

村田 澄彦(Murata, Sumihiko)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30273478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：石油・天然ガス資源の安定供給とそれらの開発に伴う環境問題の解決の両方に貢献するため、生分解性で安全なセルロースナノファイバー(CNF)懸濁液を石油・天然ガス増進回収法(EOGR)に用いる圧入流体とするための基礎研究を行った。その結果、CNF懸濁液は、他の増粘剤に比べて石油・天然ガス貯留岩石に対する圧入性は悪いものの、貯留岩に圧入することができれば圧入プロファイルモディフィケーションに適用して石油・天然ガスの増進回収を図ることが可能であることが分かった。そこで、CNFを直径1 μm以下のW/Oエマルジョンに内包させることで圧入性の改善を試みたところ、ベレア砂岩にも容易に圧入できた。

研究成果の概要(英文)：We conducted a basic research to use cellulose nanofiber (CNF) suspension as an injection fluid to enhanced oil and gas recovery (EOGR). The CNF suspension is biodegradable and safe for human. Therefore, this research is aimed to contribute both to providing a stable supply of oil and gas and to solving environmental problems in the development of them. As a result of our research, it was found that the CNF suspension, compared to other thickeners, has poor injectivity to oil and gas reservoir rocks. But, it was also found that it can be applied to injection profile modification for EOGR and improve recovery of oil and gas, if it can be injected into the reservoir rocks. In this research, we tried to inject the CNF suspension into a Berea sand stone core as an inclusion of W/O emulsion with a diameter of 1 μm or less and we were succeeded in injecting it into a Berea sandstone easily.

研究分野：資源開発工学

キーワード：環境調和型資源開発 セルロースナノファイバー 石油増進回収法

### 1. 研究開始当初の背景

発展途上国の急速な経済成長にともなう石油・天然ガスの需要増加に応えるには、メタンハイドレートやシェールガス、シェールオイルなどの新規資源の開発に加えて、既存の油ガス田からの生産量を維持して回収率を向上させる効率的な石油・天然ガス増進回収法(EOGR: Enhanced Oil and Gas Recovery)の開発が求められている。

しかし、石油増進回収法(EOR: Enhanced Oil Recovery)において圧入される EOR 流体によって原油が掃攻される領域は、油層の浸透率の不均質性や EOR 流体と油のモビリティの差によって限られてしまい、油の回収率も高々60%程度にとどまってしまう。そこで、EOR 流体に増粘性ポリマーを混合して粘度を高め、原油とのモビリティ差を改善する技術(モビリティコントロール)や EOR 流体の卓越流路をゲル化剤で塞ぐことによって油の掃攻領域を広げる技術(プロファイルモディフィケーション)が適用されている。これらの技術では、比較的安価で低濃度でも良好な増粘効果を示す加水分解ポリアクリルアミド(HPAM: Hydrolyzed Polyacrylamide)が増粘剤として一般的に使用されてきた。しかし、HPAM にはせん断を受けると重合鎖が切れて粘性が低下し、そのまま粘性が回復しないという欠点がある。加えて、HPAM に含まれるアクリルアミドには発癌性があり、ゲル化のための架橋剤には重金属の Cr イオンが必要で、HPAM は環境適合性の観点からも問題視されてきた。したがって、原油の掃攻率を高め EOR による油回収率を向上させるためには、HPAM に代わるせん断に強く環境適合性の高い安価な増粘剤が求められている。

一方、天然ガス増進回収法(EGR: Enhanced Gas Recovery)では、低浸透率ガス層の生産性を向上させる水圧破砕法や坑井近傍の高浸透率層にゲル化剤を圧入してガス水比を低下させる止水法などが適用されている。しかし、水圧破砕法で圧入された高粘性流体を除去する薬剤には毒性があり、環境問題になっている。また、止水法でも上記の HPAM と Cr イオンによるゲルが用いられることが多く、環境適合性の点で問題がある。このため、EGR においても環境適合性の高い生分解性増粘剤およびゲル化剤が求められている。

上記を背景として、我々は豊富な生分解性天然素材で安価に製造できるセルロース系のファイバー(CNF)懸濁液が良好な粘性を示すことに着目し、CNF の製造技術を有する薬品メーカーと共同で基礎試験を実施して EOGR 用増粘剤への適用可能性について調査してきた。その結果、CNF 懸濁液はナノサイズのセルロース繊維が絡まり合い、低濃度でも HPAM と同等の良好な粘性を示すこと、せん断を受けた後も静置すると再びセルロース繊維が絡まり合って粘性が回復すること、高温に対しても他の増粘剤に比べて安定している

こと、さらに毒性の無い Al イオンでゲル化することなどが判明した。この成果は、2014 年 3 月に京都で開催された SPE Workshop においても石油開発に関わる内外の研究者からも注目を集め、具体的な EOGR に向けた今後の展開が期待された。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記の CNF 懸濁液の優れた特性を活かした環境調和型の EOGR 技術の開発を行い、石油・天然ガス開発における環境問題の解決と今後ますます重要となる石油・天然ガス資源の安定供給の両方に貢献することを目的としている。

具体的には、上記のこれまでの研究を進展させて、室温状態(室温、10MPa)と貯留層温度状態(120°C、10MPa)の両方において、①貯留層コアに対する圧入性、②貯留層コア内における粘性特性、③塩および pH の影響を明らかにするとともに、④貯留層コアに対してモビリティコントロールを目的としたポリマー攻法実験およびプロファイルモディフィケーションを目的とした止水実験を実施して、CNF 懸濁液の EOGR への適用性を調べることである。

### 3. 研究の方法

上記の①～④の実験を室温状態(室温、10MPa)と貯留層温度状態(120°C、10MPa)の両方において実施する。

まず、①貯留層コアに対する圧入性評価では、直径 1 インチ、長さ 45mm、空気浸透率 500 mD レンジのベレア砂岩コアに対して CNF 懸濁液を圧入し、コア上下流の差圧をモニタリングすることで貯留層コアに対する圧入性評価を行った。

次に、②貯留層コア内における粘性特性評価では、反射式液面計に平均粒径 0.2 mm および 0.6 mm のガラスビーズを詰めた可視化貯留層モデルそれぞれに 0.2 wt%、0.4 wt%、0.6 wt% の CNF 懸濁液を一定流量で流し、その時の差圧からダルシー則を用いて見かけ粘度を求めた。ここでベレア砂岩を用いなかった理由は、(1)の実験で CNF の圧入性が低くベレア砂岩に CNF 懸濁液を圧入できないことが判明したためである。

その次の③塩および pH に対する耐久性評価では、純水系、塩水系(NaCl および CaCl<sub>2</sub>)、pH3~11 の範囲で CNF 懸濁液の粘度測定を行った。

最後の④貯留層コアに対するポリマー攻法実験および止水実験ではポリマー攻法実験には直径 1 インチ、長さ 145 mm、浸透率が約 500 mD のベレア砂岩コアを用い、止水実験には、同ベレア砂岩コアの中心軸に沿って直径 16 mm の穴をくり抜き、平均粒径が 0.2 mm のガラスビーズを詰めて浸透率に不均質性を持たせたものを用いた。なお、ガラスビーズ層の浸透率は約 40 D で、砂岩層の浸透率

の約 40 倍である。

ポリマー攻法実験では、封圧を 16 MPa、背圧を 10 MPa として、まずベレア砂岩コアを API Brine (8.0wt%: NaCl, 2.0wt%: CaCl<sub>2</sub>) で飽和した後、油 (粘度 48 mPa·s のシリコンオイル、信越化学工業製 KF-96-50cs) を 10PV 圧入して初期油飽和率状態とした。次に、API Brine を 0.2 ml/min の速度で圧入する水攻法を実施した後、0.1 wt% の CNF 懸濁液 (粘度 6.92mPa·s) を 0.2 ml/min の速度で圧入するポリマー攻法を実施した。

一方、止水実験では、まず油飽和したコア試料に対して API Brine を 0.2 ml/min の速度で圧入する水攻法を実施した。次に、下流側から 1/3 PV の精製水を圧入してコア内の API Brine を pre-flash した後、下流側から 0.4 wt% CNF 懸濁液、塩化アルミニウム水溶液 (2.59mmol/g-CNF) を圧入した。この時点で、CNF 懸濁液は高浸透率領域であるガラスビーズ層に選択的に圧入されているものと考えられ、12 時間静置することでガラスビーズ層の 1/3PV を閉塞することができる。最後に API Brine を 0.2 ml/min の速度で圧入する水攻法を実施した。

#### 4. 研究成果

##### (1) CNF 懸濁液の EOGR への適用性検討

まず、室温状態において上記の①～④の実験を実施した。①貯留層コアに対する圧入性評価の結果、図 1 に示す通り、CNF 懸濁液の圧入にともなって差圧が上昇し、ベレア砂岩コアが閉塞することがわかった。また、ポリアクリルアミド (PAM)、カルボキシメチルセルローズ (CMC) の水溶液に比べて、差圧の上昇が早期に始まり、その上昇率も大きいことから CNF 懸濁液の圧入性は極めて低く、CNF 懸濁液そのままでは貯留岩に圧入できないことが分かった。

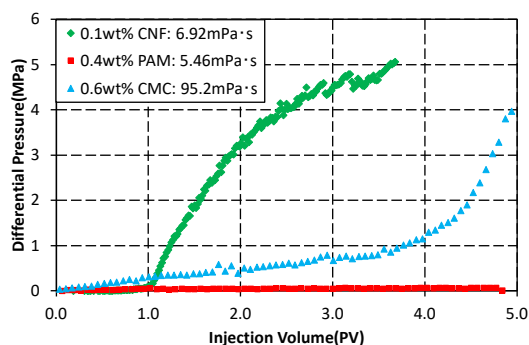
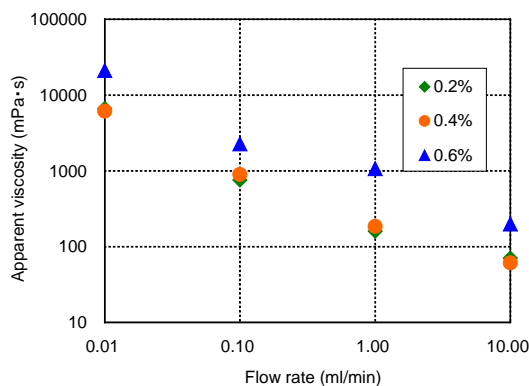


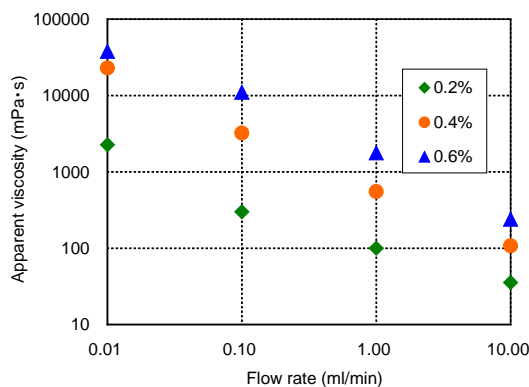
図 1 CNF 懸濁液の圧入性試験結果

次に、②貯留層コア内における粘性特性評価結果として、平均粒径が 0.2 mm および 0.6 mm それぞれの可視化貯留層モデルに対する見かけ粘度を図 2 に示す。図 2 より、どちらの可視化貯留層モデルに対しても CNF 懸濁液の流速が増加するにつれて見かけ粘度が低

下することがわかる。また、濃度が 0.4 wt% と 0.6 wt% の CNF 懸濁液では、流速が同じであれば、ガラスビーズの粒径が小さい貯留層モデルに対する見かけ粘度の方が低い粘度を示していることがわかる。これらの結果は、貯留層モデル内でのせん断速度が大きくなり、懸濁液中の CNF の絡み合いが解れることが原因であると考えられる。



(a) ガラスビーズ平均粒径 0.2 mm

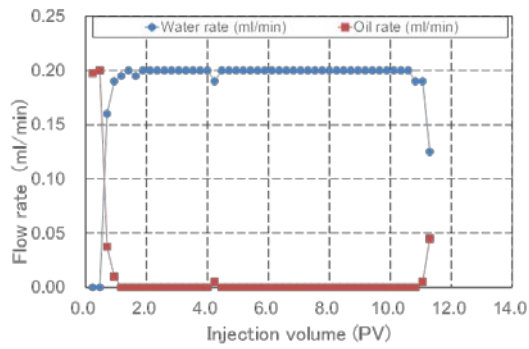


(b) ガラスビーズ平均粒径 0.6 mm

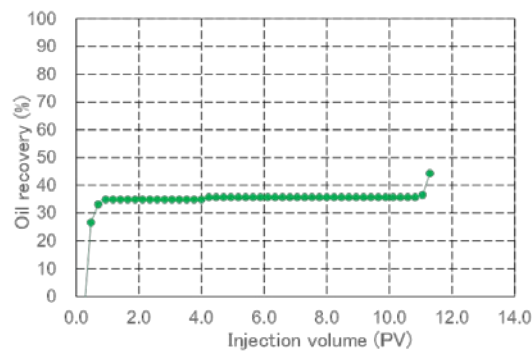
図 2 見かけ粘度測定結果

③塩および pH に対する耐久性評価では、塩濃度が高くなるほど粘度が低下すること、pH も 6 以下になると急激に粘度が低下することが分かった。この結果より、既存のグアガム、CMC、キサンタンガムに比べると CNF 懸濁液の耐塩性、耐 pH 性は低いものと考えられる。

次に、ポリマー攻法実験で得られた生産ヒストリーと油回収率曲線を図 3 に示す。水攻法段階では水攻法開始後 0.5PV の圧入で API Brine のブレイクスルーがみられ、1.2PV の圧入以降、油の生産がほとんどみられなくなり、水攻法終了時点での油回収率は約 34%であった。ポリマー攻法に切り替えた後、CNF 懸濁液の圧入が進むにしたがって差圧が上昇し、約 0.74PV の圧入時点で圧入圧力が上限値に達してしまっため圧入を停止した。この原因は、CNF の目詰まりによるものと考え



(a) 生産ヒストリー



(b) 油回収率曲線

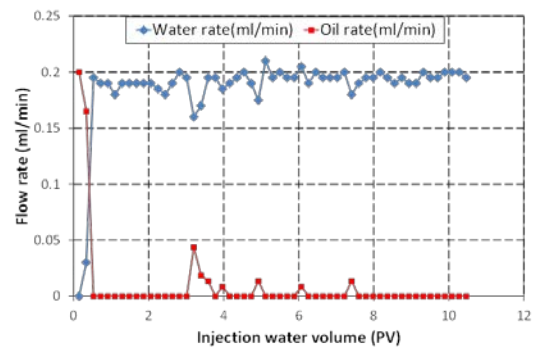
図3 ポリマー攻法実験結果

られる。実験後のコアを観察したところ、コアの入り口付近に CNF の張付きが見られたことから、CNF の目詰まりはコアの入り口付近で発生しているものと考えられる。ただし、生産ヒストリーを見ると、圧入が停止するまでにわずかに油が生産されていることから、目詰まりを起こさずに連続的に圧入が可能になればポリマー攻法の効果が期待できると考えられる。

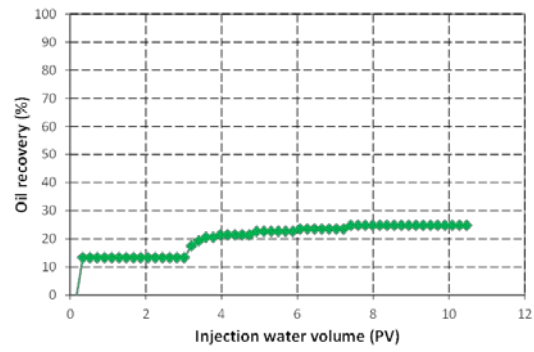
次に、止水実験で得られた生産ヒストリーと油回収率曲線を図4に示す。図4からわかるように、止水前の水攻法で生産されなくなった油が止水後に生産されるようになり、この止水後の水攻法では油の回収率が徐々に増加している。最終的には、油回収率が13.3%から24.8%に11.5%増加し、大きな止水効果が得られた。これは、ベレア砂岩層に残留していた油が掃攻されようになったためと考えられる。

## (2) CNF 懸濁液の圧入性向上に関する検討

以上に示したとおり、CNF 懸濁液の貯留層コアへの圧入性が低いことが判明したことから、CNF 懸濁液の圧入性を向上させることが目的達成のための新たな課題として出てきた。そこで、同濃度の CNF 懸濁液より粘度が低下するものの、紫外線照射あるいはセルロース分解酵素（エンドグルカナーゼに分類されるセルラーゼ酵素）を用いた短繊維化処理を施すことによる圧入性の改善を試みた。ここ



(a) 生産ヒストリー



(b) 油回収率曲線

図4 止水実験結果

で、CNF の短繊維化の評価は粘度測定と透過型電子顕微鏡(TEM)の観察画像解析により実施し、短繊維化した CNF 懸濁液を貯留層の空隙と同等のメッシュサイズのフィルターを用いて圧入性の改善の確認をおこなった。

その結果、70時間の紫外線照射で CNF 懸濁液の粘度が元の25%程度まで低下するものの CNF の繊維長分布には顕著な変化がないこと、375時間照射したものは CNF の非晶領域の間隔と一致する100~150 nm まで短繊維化することが確認できた。また、エンドグルカナーゼに分類されるセルラーゼ酵素を用いた場合も、反応時間を長くするにしがって CNF 懸濁液の粘度が低下し、TEM 画像でも CNF の短繊維化が確認できた。得られた短繊維の長さは CNF の非晶領域の間隔におよそ一致していたことから、今回用いたエンドグルカナーゼに分類されるセルラーゼ酵素により非晶部が選択的に分解されたと考えられ、この結果は、既存研究の知見とも整合している。以上より、紫外線照射およびセルラーゼ酵素による反応で短繊維の CNF を得ることができた。しかし、フィルター試験の結果、依然フィルター表面への CNF の貼り付きが発生したことから、CNF の短繊維化だけでは圧入性の改善に至らないことがわかった。

そこで、次に、石油貯留層の空隙を十分に通過できると考えられる CNF を内包した直径が1ミクロン以下の W/O (Water-in-Oil) エマルジョンを調整し、CNF どうしの絡み合

いを防止することで圧入性の改善を試みた。まず、界面活性剤を添加した n-ドデカンに 0.2 wt% の CNF 懸濁液を n-ドデカンの半分の体積だけ加えて試験管を手で振って攪拌し、さらに、CNF 懸濁液と同量の NaCl 水溶液を加えて攪拌した。なお、界面活性剤は第一工業製薬製の非イオン系界面活性剤から 12 種類を選択した。生成したエマルションが W/O エマルションか否かの判定は油への分散性から評価した。生成した W/O マイクロエマルション相に対して粒度分布測定を実施するとともに、フェノール硫酸法により CNF 内包の有無を確認した。さらに、この試料を孔径が 1 μm、5 μm、10 μm のフィルターに圧入してその時の圧入圧力の上昇状況から圧入性を評価した。これらの結果から、フィルターへの圧入性に優れ、粒径が 1 μm 以下の CNF を内包する W/O エマルションを生成できる系を選定した。また、浸透率が約 300 mD のベレア砂岩に圧入し、実岩石に対しても圧入性が改善されていることを確認した。さらに、60 °C に設定した恒温槽内で完全に分解されるまでの時間を計測することでエマルションの安定性を調べた。

その結果、界面活性剤に NL-15, NoigenET-69, NoigenET-89 を用いた系で目的とする CNF を内包する粒径が 1 μm 以下の W/O エマルションが生成されることを確認した。特に、NL-15 と NoigenET-69 を使用した場合、4000 mM の高濃度の塩水においても目的の W/O エマルションが生成されることがわかった。また、フィルター試験の結果、表 1 に示すとおり、NL-15 を用いて生成した W/O エマルションは孔径が 1 μm のフィルターにも目詰まりすることなく通過し、500 mM の NaCl 水溶液で飽和したベレア砂岩にも圧入できることを確認した。さらに、60 °C に設定した恒温槽内に NL-15 を用いて生成した W/O エマルションを静置し、完全に分解されるまでの時間を計測したところ、塩濃度が高くなればなるほどその時間は短くなるものの、塩濃度が 500 mM の場合に約 1 週間 (168 時間) 分解されずに安定していることが確認できた。

表 1 フィルター試験結果

界面活性剤 (濃度 10%)	塩濃度 (mM)		
	500	2000	4000
NL-15	○	○	○
NoigenET-69	△	○	○
NoigenET-89	△	×	△

○:1 μm を通過, △:5 μm を通過, ×:10 μm も通過せず

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 8 件)

1. 草薙和也, 村田澄彦, 後居洋介, 神野和人, 佐飛峯雄, 加藤是威, 富樫嗣彦, セルロースナノファイバーの石油開発用増粘剤への適用性について, 平成 27 年石油技術協会春季講演会, 2015 年 6 月 10-11 日, 東京
2. Kusanagi, K., Murata, S., Matsuoka, T., Liang, Y., Goi, Y., Sabi, M., Zinno, K., Kato, Y., and Togashi, N., Application of Cellulose Nanofiber as Environment Friendly Polymer for Enhanced Oil Recovery, The Third International Symposium on Application of Nano-Geosciences in Petroleum Engineering, Sep. 4-5, 2015, Kyoto, Japan.
3. Kusanagi, K., Murata, S., Goi, Y., Sabi, M., Zinno, K., Kato, Y., and Togashi, N., Application of cellulose nanofiber as environment-friendly polymer for oil development, EA Collaborative Project 36th EOR Workshop & Symposium, Sep. 8-10, 2015, Sapporo, Japan.
4. Kusanagi, K., Murata, S., Goi, Y., Sabi, M., Zinno, K., Kato, Y., Togashi, N., Matsuoka, T., and Liang, Y., Application of Cellulose Nanofiber as Environment-Friendly Polymer for Oil Development, SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Oct. 20-22, 2015, Bari, Indonesia.
5. 久保田歩, 草薙和也, 村田澄彦, 梁云峰, 後居洋介, 佐飛峰雄, EOR への適用を目的とした TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの改変に関する実験的研究, 平成 28 年石油技術協会春季講演会, 2016 年 6 月 8-9 日, 秋田市
6. Kubota, A., Kusanagi, K., Murata, S., Liang, Y., Goi, Y., Sabi, M., Experiments on structure alteration of cellulose nanofiber for enhanced oil recovery, SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Oct. 25-27, 2016, Perth, Australia.
7. 久保田 歩, 西本尚矢, 村田澄彦, 石油増進回収法への適用を目的としたセルロースナノファイバーの圧入性改善手法の開発, 平成 29 年石油技術協会春季講演会, 2017 年 6 月 14-15 日, 東京
8. Kubota, A., Nishimoto, N., and Murata, S., Method to Improve Injectivity of Cellulose Nanofibers for Enhanced Oil Recovery, The 4th International Symposium on Application of NanoGeosciences in Petroleum Engineering, Nov. 20-21, 2017, Chiba, Japan.

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等 特に開設せず。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村田 澄彦 (MURATA, Sumihiko)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30273478

### (2) 研究分担者

松岡 俊文 (MATSUOKA, Toshifumi)  
京都大学・インフラシステムマネジメント  
研究拠点ユニット・研究員  
研究者番号：10303851

Liang Yunfeng (LIANG, Yunfeng)  
東京大学・人工物工学研究センター・特  
任准教授  
研究者番号：70565522

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

後居洋介 (GOI, Yosuke)  
神野和人 (ZINNO, Kazuhito)  
佐飛峯雄 (SABI, Mineo)