

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01925

研究課題名(和文) CNFナノ粒子の生成と環境調和型石油・天然ガス増進回収法への応用

研究課題名(英文) Generation of CNF nanoparticles and its application to environment friendly enhanced oil and gas recovery

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) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：豊富な森林資源から製造される安価で環境に優しいセルロースナノファイバー(CNF)を直径1 μm以下のW/Oエマルジョンに閉じ込めたCNFナノ粒子の開発に成功した。また、従来のフェノール硫酸法ではCNFの含有が判断できない場合であっても、AFMを用いて確認する方法を確立した。CNFナノ粒子を貯留層の目的の場所に輸送して放出するドラッグデリバリーシステム(DDS)については、十分なデータを得ることが出来なかったが、浸透率が2000 mDと非常に高い貯留層であってもCNFナノ粒子から放出されたCNFがコアの空隙を閉塞することを確認し、EOGRの掃攻効率改善に適用できることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

石油・天然ガスはエネルギー密度の高い良質なエネルギー資源であるだけでなく、豊かな社会に必要な工業製品の重要な原料でもある。本研究は、豊富な森林資源を原料として安価で環境にも優しいセルロースナノファイバー(CNF)を石油・天然ガス増進回収法(EOGR)に適用してEOGRの効率化と環境調和型化を図り、石油・天然ガス資源の安定供給と豊かな社会の持続的発展に貢献するものである。また、CNFを直径1 μm以下のW/Oエマルジョンに閉じ込めたCNFナノ粒子の開発に成功したことは、新たな素材として注目されているCNFの応用幅の拡大に繋がるものである。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in developing CNF nanoparticles in which inexpensive and environmentally friendly cellulose nanofibers (CNFs) produced from abundant forest resources are encapsulated in a W/O emulsion with a diameter of 1 μm or less. In addition, we have established a method for confirming the content of CNF using AFM even when the content cannot be determined by the conventional phenol-sulfuric acid method. Sufficient data for the drug delivery system (DDS), which transports and releases CNF nanoparticles to the destination of the reservoir, could not be obtained, but it was confirmed that the CNFs are released from the CNF nanoparticles and block the pores in the core specimen with a very high permeability of 2000 mD. As a result, it was confirmed that the CNF nanoparticles are applicable to improve the sweep efficiency of EOGR.

研究分野：資源開発工学

キーワード：セルロースナノファイバー ナノ粒子 石油・天然ガス増進回収 ドラッグデリバリーシステム

1. 研究開始当初の背景

IEA の World Energy Outlook 2016 によれば、省エネ技術の進展や再生可能エネルギーの利用拡大があったとしても、2040 年までに原油の生産量は現在の 92.5 Mbbl/day から 103.5 Mbbl/day まで増加するとしており、再生可能エネルギーの利用が飛躍的に増加するまで石油・天然ガスの生産量を維持する必要がある。しかし、既存油ガス田は減退しつつあり、世界のエネルギー需要を賄うには、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。

効率的な EOGR とは、石油・天然ガスの回収率を向上させる薬剤(以下、EOGR 薬剤)を可能な限り少なく貯留層に圧入することで、残留している石油・天然ガスを最大限回収することである。そのためには、EOGR 薬剤を貯留層の油ガスが残留している箇所を選択的に輸送する技術、すなわち、地球を人体に例えるなら、地球に対する薬剤輸送システム(DDS: Drug Delivery System)の構築が必要である。しかも、輸送する薬剤は人体と地球環境に無害なものが望ましい。

これまで、主に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)がモビリティコントロール法や圧入プロファイル修正法に用いられ、掃攻率改善による EOGR の効率化が図られてきた。しかし、HPAM は貯留層の狭い空隙を通過する際にせん断を受けると重合鎖が切れて粘度が低下し、そのまま粘度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有害な重金属の Cr イオンを用いることから、HPAM の使用は環境適合性の観点から問題視されている。

一方、セルロースは地球上に 1 兆 8000 億トンあると言われている木質バイオマス資源の約半分を占める豊富な天然素材であり、それを太さ数 nm まで解繊したセルロースナノファイバー(CNF)を水中に分散させた CNF 懸濁液は無害で人工の化学薬剤に比べて安価である。また、CNF 懸濁液はナノスケールの微細な繊維ネットワーク構造の内に油とガスを安定して捕獲することができる他、低濃度でも HPAM と同等の良好な粘性を示し、せん断を受けた後も静置すると再び粘性が回復する。さらに、HPAM に比べて高温でも安定で、毒性の無い Al イオンで比較的強固にゲル化する。したがって、CNF 懸濁液はこのような優れた特性を示すことから、HPAM に代わる EOGR 用薬剤としての利用が期待できる。しかし、CNF 懸濁液をそのまま石油・天然ガス貯留層の岩石試料に圧入すると CNF どうしの絡まり合いによって岩石試料の空隙が閉塞され、圧入圧力が急上昇して圧入できなくなるという問題点があった。この問題に対して、我々は科研費基盤研究(B)(一般)課題番号 15H04226 において CNF を直径 1 μ m 以下の W/O エマルジョンに閉じ込めてナノ粒子化(CNF ナノ粒子化)することによって CNF どうしの絡まり合いを防ぐことができ、岩石試料にも CNF を圧入できるようになることを見出した。

2. 研究の目的

上記背景のもと、CNF ナノ粒子を石油・天然ガス貯留層の目的の場所まで運搬して CNF を放出させる DDS を構築することができれば、架橋剤を用いることなく放出された CNF で卓越流路をブロックし、圧入プロファイルを改善することが可能となる。これにより、EOGR 薬剤を広く貯留層に行き渡らせ、効率的な EOGR が実現できる。

そこで、本研究では、CNF ナノ粒子を貯留層の目的の場所を選択的に輸送して CNF を放出する技術開発を目的とした。具体的には、CNF ナノ粒子が崩壊して放出される CNF による卓越流路の閉塞が可能な貯留層の浸透率範囲を明らかにするとともに、閉塞位置制御に必要な CNF ナノ粒子の安定性制御技術を獲得することである。最終的には、これにより、EOGR の効率化と環境調和型化を図り、石油・天然ガス資源の安定供給に貢献することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) CNF ナノ粒子の調整とコア圧入実験

コア圧入実験に用いる CNF ナノ粒子は、前回研究(科研費基盤研究(B)(一般)課題番号 15H04226)で調整に成功した CNF 含有 W/O エマルジョンを用い、以下の方法で調整した。n-ドデカン、非イオン性界面活性剤 NL-15(第一工業製薬製)、0.2 wt%の CNF 懸濁液、500 mM の NaCl 水溶液をそれぞれ体積比で 30:3:5:5 となるように準備し、1000 rpm の攪拌下において n-ドデカンに NL-15、CNF 懸濁液、NaCl 水溶液の順で添加し、NaCl 水溶液添加後、さらに 1 分間攪拌を続けた。その後、混合攪拌した溶液を 24 時間静置して相分離した W/O エマルジョンを CNF ナノ粒子とした。

コア圧入実験では、広い浸透率範囲で CNF ナノ粒子から放出された CNF による卓越流路のブロッキング効果を確認するため、粒径が異なるガラスビーズを焼結して浸透率が約 2000 mD の高浸透率コアと約 100 mD の低浸透率コアを作製した。これらに対して、まず、3.0 wt%の NaCl 水溶液を 1cc/min のレートで圧入し、CNF によるブロッキング前のコア両端間に生じる差圧を計測した。次に、CNF ナノ粒子を同レートで圧入した後、60 °C の恒温槽内で 288 時間静置して CNF ナノ粒子を崩壊させ CNF を放出させた。最後に、再度 3.0 wt%の NaCl 水溶液を同レートで

表1 CNF ナノ粒子の安定性評価実験の条件

塩濃度 [mM]	回転速度 [rpm]	攪拌時間 [sec]	保管温度 [°C]
10	1000	60	90
100	1000	60	90
500	1000	60	90

圧入し、コア両端間に生じる差圧を計測した。これら CNF ナノ粒子の圧入前後で計測された差圧を比較することで、放出された CNF によるブロッキング効果を評価することができる。

また、比較実験として、CNF ナノ粒子の連続相が n-ドデカンであることから、CNF を含まない n-ドデカンの圧入前後で同様に 3.0 wt% の NaCl 水溶液を圧入し、その時のコア両端間に生じる差圧を計測して比較した。

(2) DDS 構築に係る CNF ナノ粒子の安定性評価

CNF ナノ粒子の安定性に影響する因子に、CNF ナノ粒子調製時に用いる水の塩濃度、攪拌の回転速度と時間、貯留層温度を想定した保管温度の4つを選択し、表1に示すとおり、攪拌回転速度、攪拌時間、保管温度を固定して、塩濃度を 10, 100, 500 mM に変えて CNF ナノ粒子が崩壊するまでの時間と変化の挙動を調べた。なお、ここで用いた CNF ナノ粒子は、低濃度でも W/O エマルションを生成することが出来る非イオン性界面活性剤 Sorgen30 (第一工業製薬製) を用い、以下の方法で調整した。n-ドデカン, Sorgen30, 0.2 wt% の CNF 懸濁液, 設定した濃度の NaCl 水溶液をそれぞれ体積比で 9 : 0.09 : 0.5 : 0.5 となるように準備し、1000 rpm の攪拌下でこの順に 10 秒間隔で加えた後、設定した時間さらに攪拌を続けた。その後、混合攪拌した溶液を室温で 24 時間静置し、相分離した W/O エマルションを CNF ナノ粒子とした。その CNF ナノ粒子を条件温度に設定した恒温槽で保管した。この時、CNF ナノ粒子が崩壊して油と水の透明な 2 相になるまでの様子をカメラで連続撮影し、崩壊までの時間を計測した。また、一定時間間隔で CNF ナノ粒子の粒度分布測定を行い、時間経過にともなう粒度分布の変化を調べた。

次に、実際の貯留層への適用を考え、CNF ナノ粒子が地層水と接触した状態での安定性を調べるため、上記の方法で調整した CNF ナノ粒子を 0 mM, 100 mM, 500 mM, 1000 mM, 2000 mM の NaCl 水溶液と試験管内で静かに接触させ、25°C 大気圧下において時間経過による CNF ナノ粒子の変化の様子をカメラで連続撮影するとともに粒度分布測定を行った。なお、CNF ナノ粒子の調整に用いた NaCl 水溶液の濃度は 100 mM である。

4. 研究成果

(1) CNF ナノ粒子の調整とコア圧入実験

CNF ナノ粒子を崩壊させ、マイカ上で乾燥して原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察したところ、図1に示す通り、界面活性剤が NL-15 の場合も Sorgen30 の場合も、CNF と考えられる繊維状のものが確認できた。また、後の実験結果に示すとおり、CNF ナノ粒子の粒径分布は 100 nm 前後にピーク値をもつ対数正規分布となっている。

高浸透率コアと低浸透率コアに対する圧入実験の結果を図2に示す。図2に示すとおり、両コアともに NaCl 水溶液圧入時の差圧は CNF ナノ粒子の圧入崩壊後に大きく上昇しており、CNF による流路の閉塞が生じていることが示唆された。しかし、図3に示すように、CNF を含まない n-ドデカンを圧入した比較実験では、高浸透率コアでは差圧の上昇が見られなかったのに対し、低浸透率コアで CNF ナノ粒子を圧入した場合以上の差圧の上昇が見られた。このことから、CNF による閉塞効果が確認できたとは確実には言えず、再実験の必要性がある。

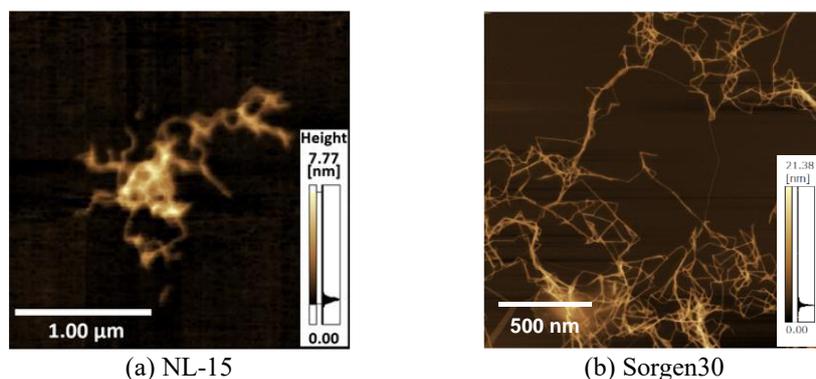


図1 CNF ナノ粒子に含まれていた CNF

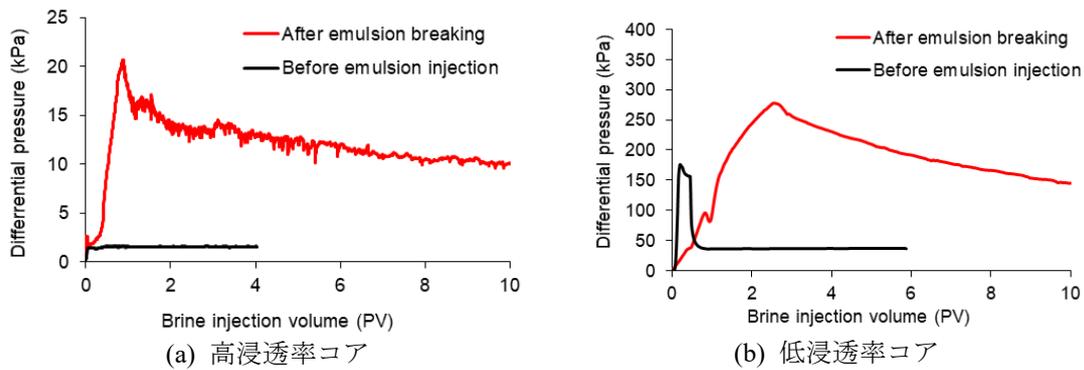


図2 コア圧入実験結果

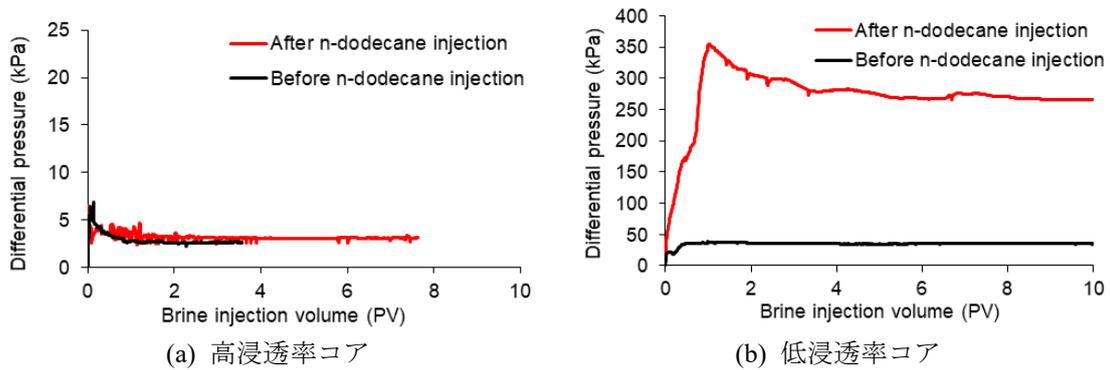


図3 コア圧入比較実験結果

(2) DDS 構築に係る CNF ナノ粒子の安定性評価

CNF ナノ粒子の安定性評価結果の例として、表1に示した CNF ナノ粒子の調整条件のうち、塩濃度が 10 mM の条件による CNF ナノ粒子の観察結果を図4に示す。90 °Cの恒温槽内に静置してから 14 時間後にエマルションの崩壊が始まり、42 時間後には CNF ナノ粒子がすべて崩壊し油と水の透明な 2 相に分離した。また、粒度分布測定結果、時間経過とともに粒径が大きくなる方向にシフトし、凝集・合一によるものと考えられた。さらに、塩濃度が 100mM, 500 mM と大きくなるにしたがって CNF ナノ粒子の崩壊までの時間が長くなることがわかった。なお、攪拌回転数、攪拌時間、保管温度を変えた場合については、今後継続して実施する予定である。

塩水との接触では、0 mM, 100 mM の塩水と接触させた場合、接触前と同じ青白色を保ち続けたが、8 時間後に塩水との界面に白い凝集体が観察された。また、500 mM, 1000 mM, 2000 mM の塩水と接触させた場合、塩濃度が大きいものから早く色が薄くなり、最終的に全て透明になった。120 時間後の状態を図5に示す。また、CNF ナノ粒子の粒度分布測定の結果は、図6に示すように、100 mM の塩水と接触させた場合は時間経過に関わらずピーク粒径にほとんど変化が見られないのに対し、1000 mM の塩水と接触させた場合は時間が経つにつれてピーク粒径が小さくなり、120 時間後には粒径の幅が大きく広がった。この実験結果から、合一や凝集により粒径が大きくなって相分離が起こる一般的なエマルションの破壊過程とは異なるプロセスにより、接触する塩水の塩濃度が CNF ナノ粒子調整時に用いた塩水の塩濃度より高いものほど早く破壊が進行するものと考えられる。

今後、さらにデータを取得して CNF ナノ粒子崩壊過程を明らかにし、その安定性制御に係る基礎技術を獲得する必要がある。

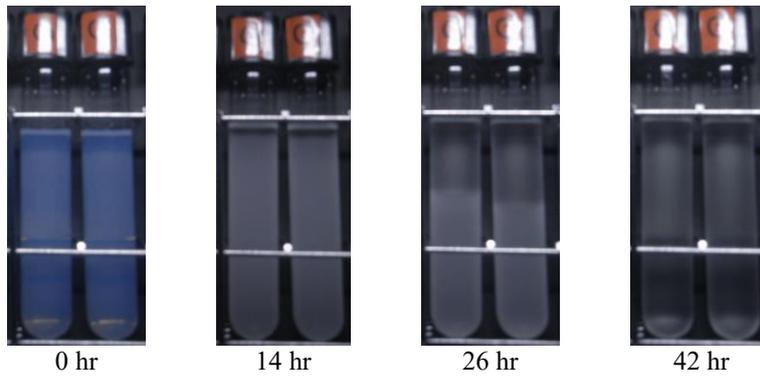


図4 CNF ナノ粒子の状態変化 (塩濃度 10 mM)

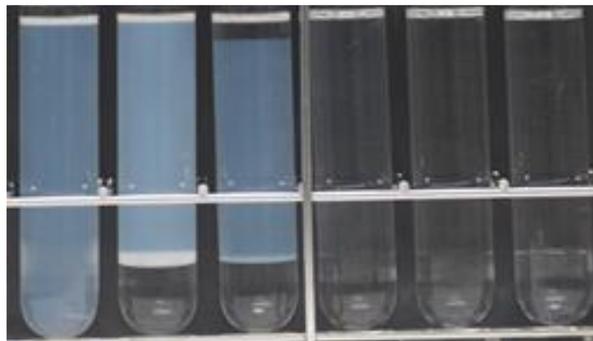
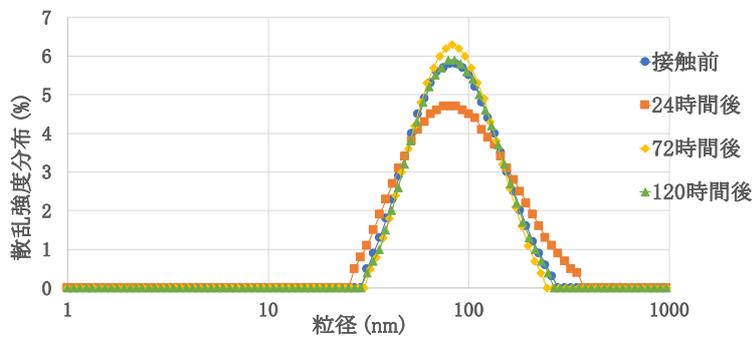
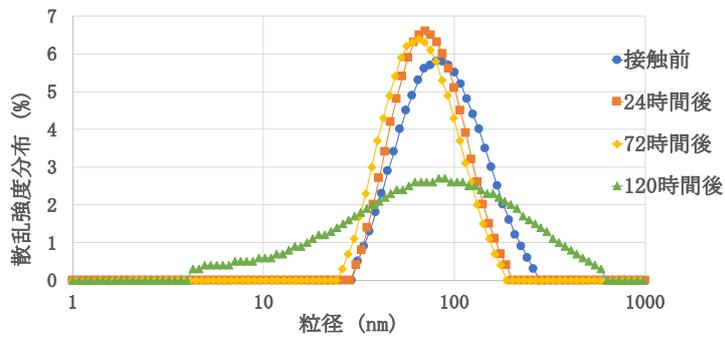


図5 120 時間後の様子
(左から接触なし, 0, 100, 500, 1000, 2000 mM)



(a) 100 mM の塩水と接触させた場合



(b) 1000 mM の塩水と接触させた場合

図6 CNF ナノ粒子の粒度分布測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西川拓己, 村瀬佑樹, 美馬龍太郎, 村田澄彦
2. 発表標題 CNF含有W/Oエマルションの水相塩濃度と崩壊時間の評価
3. 学会等名 令和3年度 石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 美馬龍太郎, 西川拓己, 村瀬佑樹, 村田澄彦
2. 発表標題 塩水との接触に対するCNF含有W/Oエマルションの安定性評価
3. 学会等名 令和3年度 石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村瀬佑樹, 西川拓己, 美馬龍太郎, 村田澄彦
2. 発表標題 コンフォーマンス改善のための環境適用型CNFエマルションの性能評価
3. 学会等名 令和3年度 石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井幹人, 村田澄彦
2. 発表標題 塩存在下におけるCNF含有フォームの環境調和型水圧破碎への適用性
3. 学会等名 令和3年度 石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村瀬佑樹, 西川拓己, 村田澄彦
2. 発表標題 圧入プロファイル改善法適用に向けたCNFナノエマルションの圧入試験
3. 学会等名 令和2年度石油技術協会学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川拓己, 村瀬佑樹, 村田澄彦
2. 発表標題 低濃度界面活性剤によるCNF含有W/Oエマルションの調製とその確認
3. 学会等名 令和2年度石油技術協会学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井幹人, 村田澄彦
2. 発表標題 高圧環境下におけるCNF含有フォームの生成と安定性評価
3. 学会等名 令和2年度石油技術協会学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井幹人, 村田澄彦
2. 発表標題 CNF含有CO ₂ フォームの安定性評価
3. 学会等名 令和元年度石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村瀬佑樹, 西本尚矢, 村田澄彦
2. 発表標題 CNFナノエマルジョンの圧入プロファイル改善法への適用性の検討
3. 学会等名 令和元年度石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本尚矢, 久保田歩, 村田澄彦
2. 発表標題 ナノエマルジョンによるセルロースナノファイバーの圧入性改善
3. 学会等名 平成30年度石油技術協会春季講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	Liang Yunfeng (Liang Yunfeng) (70565522)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任研究員 (12601)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	後居 洋介 (Goi Yosuke)	第一工業製薬株式会社・研究所	
研究 協力者	神野 和人 (Zinno Kazuhito)	第一工業製薬株式会社・研究所	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------