

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246148

研究課題名(和文) ナノジオサイエンスに立脚した原油増進回収技術の研究

研究課題名(英文) Enhanced oil recovery by Nanogeoscience approach

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナノジオサイエンスを用いて原油の分子モデルであるデジタルオイルの概念を確立した。これを国内油田に適用し、アスファルテンの凝固問題に対して対応策の提案を行い、さらに重質油に対してもデジタルオイルモデルを構築し、温度・圧力による粘度の変化を推定した。また低濃度塩水攻法の油回収機構の解明のため、白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面に対して、Spring-8において塩水の注入前後においてX線CTR散乱法の測定を行い、塩水注入後にはオレイン酸の吸着が緩和されたことが解った。取得データに対し分子動力学により界面近傍の電子密度分布の解析を行い、液相分子の界面近傍への集積と吸着について詳細な検討を行った。

研究成果の概要(英文)：We have established the concept of digital oil which is a molecular model of crude oil using the Nanogeoscience. Applying this to domestic oil fields, we proposed countermeasures against the aggregation problem of asphaltenes. Also we built a digital oil model for heavy oil and estimated the change in viscosity due to temperature and pressure variation. In order to elucidate the oil recovery mechanism of the low salinity water EOR, we measured the two-phase interface phenomena at mineral surface of muscovite and oleic acid before and after the brine water injection by using the X-ray CTR scattering method at Spring-8. It was found that adsorption of oleic acid was relieved after saline water injection. Analysis of electron density distribution in the vicinity of the interface by using molecular dynamics, we investigated on accumulation and adsorption of liquid phase molecules near this interface.

研究分野：石油開発工学

キーワード：ナノジオサイエンス 石油増進回収 Spring-8 アスファルテン 格子ボルツマン法 デジタルオイル  
低濃度塩水攻法 CO2-EOR

### 1. 研究開始当初の背景

発展途上国の急速な経済成長を考えると、これからも世界の石油需要量は、増加傾向で推移すると考えられる。しかしながら、現在の生産量では、石油・天然ガスの需要増に応えることが困難になりつつある。世界最大の埋蔵量(約800億バレル)を誇るサウジアラビアのガワール油田においても、50年以上にわたり続けられた生産活動の結果、近年生産量に陰りが見られ始めた。ガワール油田では、原油の自噴圧力を維持するために毎日、数百万バレルの海水が貯留層内に圧入されていると言われており、世界最大の油田においても油田の老齢化、枯渇による生産減退が始まりつつある兆候だとする意見がある。

このように早晩、有限量の化石燃料資源は枯渇するが、その過程において、高騰する石油価格が世界経済を揺るがす事態が発生する可能性は高い。我が国もこのような将来展望の下で、資源としては未知数のメタンハイドレートの開発に注力してきた。その結果、これらの技術開発成果は世界のトップを走っている。また米国では、かつては存在すら考えられてこなかった、大深度に存在する頁岩内でのガス(シュールガス)に対する技術開発が、国をあげて始まっている。

このような新規資源の開発ばかりでなく、上記のガワール油田の様に、枯渇が始まった油・ガス田において、生産量の確保の為の方策(一般的には石油の増進回収技術)に、より一層力が注がれるようになって来た。自噴による生産率は多くの場合30%程度であり、多数の油・ガス田においては炭化水素資源の半分以上が、採取されずに未だに地下に存在している。近年は気候変動対策と抱き合わせでCO<sub>2</sub>の圧入(CO<sub>2</sub>-EOR)技術や、石油の流動特性を変えるに有効的な界面活性剤の開発など、新しい石油増進回収技術の開発が試みられている。このように世界の石油業界では、従来、利用が考えられなかった全く新しい技術体系を導入することで、炭化水素資源の安定的な確保に努力している。

石油の増進回収技術の開発を進めるには、石油貯留層内での岩石表面の濡れ性を正しく把握することが必須である。しかしながら貯留層条件(高圧・高温)での濡れ性の評価を行うために、実験室における計測は非常に困難であり、時間と多大な経費が必要である。一方これらの濡れ性の理論的考察には、 $\mu\text{m}$ スケール以下の微小孔隙内で、高温、高圧下の油・水・鉱物相から成る3相界面現象の解明が必要となる。よく知られているようにこれらの現象は、構成するシステムの分子レベルでの相互作用に起因しており、その現象の解明には、ナノジオサイエンス的アプローチが不可欠である。

ナノジオサイエンス(Nano-Geoscience)は、近年地質学や地球物理学の分野で広がりを見せている新しい学問分野である。例えば、鉱物結晶成長/溶解に伴う界面反応過程を離

散的に原子-分子レベルモデルで解析し、界面反応過程と周囲環境相との連結(カップリング)現象の物理化学モデルを構築する場合には、この分野は必須である。通常環境学などでの利用においては、このレベルで話は閉じているが、石油工学への応用を考えると、更に巨視的スケールにアップスケールを行い連続体モデルへと展開するマルチスケールモデリングを通じて、従来の地質学的知見と連結させる必要が生じてくる。このようにナノジオサイエンスは極めて野心的な研究分野であるが、石油工学でのナノジオサイエンスの利用は殆どなされておらず、その適用範囲も充分明確ではなかった。

### 2. 研究の目的

効果的な増進回収技術(EOR)技術を開発するには、石油貯留層内に存在する微細な孔隙内での流体流動の理解が不可欠である。特に貯留層内の、原油・天然ガスと孔隙水と岩石鉱物表面における3相界面が作り出すナノスケールでの物理化学現象の理解が必須である。しかしながら原油の増進回収技術に関連する既往研究の多くはフィールドでの観察を主とするマクロスケールでの研究であり、微細な孔隙内での流動現象の理解に必要な界面現象の多くは未着手である。

そこで我々は、近年、学術的な発展が著しいナノスケールでの実験的手法と、第一原理計算や分子動力学等の化学計算手法を利用し、これらの現象の解明をはかり、資源システム工学分野における「ナノジオサイエンスのフロンティア」構築と、新しい原油増進回収技術の開発を目的とした。

我々が当初目指したのは、有機化合物(広い意味での原油)に対する今までの知識を元に、石油貯留層内の岩石ナノ孔隙内で、有機化合物が作り出す流動現象の解明である。学術的には、酸化物(岩石鉱物)が作るナノ構造体内での界面物理化学現象の解明のために、ナノスケールでの実験とシミュレーション技術とを駆使した新しい資源システム工学としての石油増進回収技術の確立が目的である。

### 3. 研究の方法

本研究では実験的研究と、シミュレーションを用いた研究を併用し進めた。具体的には以下の様な方法によって研究を進めた。

原油の流動分散状態を規定している粘性や界面張力を知るために、複数の油田から採取された原油に対して、油滴径分布の経時変化や油滴の分散等の計測を行った。さらに孔隙壁を構成する鉱物表面での原油の濡れ性を検討するために、マクロおよびナノスケールで、油・原油と岩石鉱物(シリカ・雲母など)の接触角を測定した。

また、原油-水-岩石鉱物3相界面の吸着構造を知るために、Spring-8を利用して、油・岩石鉱物、水・岩石鉱物、油・水・岩石鉱物

のナノスケールでの界面構造の計測を行った。

本研究では原油の分子モデル (Digital Oil) の作成が必須のため、原油の分子的な組成を知るために、国内油田で採取された原油に対して、各種質量分析、さらに NMR 測定を行った。

以上の実験によって得られた種々の現象を、統一的、理論的に説明するために、計算化学の手法 (第一原理計算と分子動力学計算) を適用した。さらに流れの場の再現のため、流動に対するマルチスケールシミュレーション技術を開発した。これらは、第一原理計算 (ab-initio) や分子動力学計算を行い、シリカ表面での構造と、その化学的性質の解明を進めた。さらに原油の分子構成を再現し、その物理化学的特性を知るために分子動力学を用いたシミュレーションを実施した。

次に、ミクロ世界での流動現象の計算手法である LBM 法 (格子ボルツマン法) のシミュレータ改良、微細 3 次元孔隙内での 2 相流体の計算が可能になるように拡張した。

効果的に石油の増進回収を実施するには、自噴した後で貯留層内に残留している油・天然ガスの状態に依存した適切な EOR 技術の適用が必要である (たとえばケミカル攻法における最適な界面活性剤の選択など)。しかしながら実際の油田を対象に、適用実験は困難であり、今までは実験室内における試行錯誤的な実証的研究が進められて来た。また多くの場合、高温・高圧下での実験は困難であるため、網羅的試行錯誤は事実上不可能である。

このため本研究では、ナノスケールでの現象解明が可能となる実験を基礎に、計算化学を利用した現象の説明と、そこから導かれる流動特性を反映出来る分子動力学の手法、さらに LBM でのシミュレーションを行い、その結果を貯留層スケールのシミュレーションに反映するという、原油増進回収技術適用のための一連の解析システムを、ナノジオサイエンスを元に、実験とシミュレーションを組み合わせて、研究を進めてきた。

#### 4. 研究成果

本課題では、ナノジオサイエンスの手法を用いて石油の増進回収に関わる事項の研究開発を進めて来た。その結果、原油の分子モデルであるデジタルオイルの概念を確立し、標準的作成法の手順を確立した。具体的には、採取された原油に対して、各種の質量分析を行い分子構造に関する情報を取得し、Quantitative Molecular Representation (QMR) 法を用い代表分子モデルを作成する手法をルーティン化することが出来た。この手法開発の目的は、原油の生産が進むに従って変化する貯留層の環境下での、原油のマクロな性状変化の推定と、得られた原油の物理化学的性状の貯留層シミュレーションによる利用である。さらに、重質油と呼ばれる流動しない原油に対して、デジタルオイルの

手法を適用し、重質油モデルの分子成分モデルを作成した。これらの成果を元に、油田で生じているアスファルテン障害に対する一連の考察を進め、アスファルテンの凝固がどのような条件下で生じるかに関して、分子動力学を用いてその条件を明らかにした。また重質油に対しては粘度が温度・圧力に応じてどのような変化を示すかに関してシミュレーションを行い、実験値との整合性を得た。

近年石油の増進回収方法に関しては、二酸化炭素を貯留層に圧入する事により、原油の流動度を上げて回収する CO<sub>2</sub>-EOR 手法の基礎的な検討を進めた。特に CO<sub>2</sub> を地下に圧入したときの、鉱物表面での濡れ性の変化に関して、分子動力学でシミュレーションを行った結果、実験値を正しく説明することが可能となった。さらに地下での二酸化炭素の流動特性に関して、格子ボルツマン法を改良し、3 次元、2 相流に対応出来るようにした。さらに計算時間の効率を行うために、GPU を利用したコードの開発を進めた。

一方、最近注目を浴びている石油増進回収技術の一つである低濃度塩水攻法の油回収機構の解明を目的として、白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面に対して、塩水の注入前後において Spring-8 を利用し、20keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行い、同界面における塩水の注入に伴う吸着構造の変化を調べた。その結果、塩水注入前にはオレイン酸の吸着層の存在が示唆されたが、一方、塩水注入後にはオレイン酸の吸着が緩和されたことが解った。この Spring-8 で取得されたデータに対して分子動力学を用いて界面近傍の電子密度分布の解析を行い、液相分子の界面近傍への集積と吸着について詳細な検討を行った。これら実験的、シミュレーション的手法を駆使し、低濃度塩水攻法の有効性を理論的に示す事が出来た。

これら分子スケールで得られた原油に対する物理化学的な特性を、貯留層シミュレータに必要なマクロな特性にスケールアップするため、格子ボルツマン法を用いた検討を進めた。岩石内の微細孔隙の壁面での分子吸着によるメタンガスの滑りの速度に関して検討を行い、今までマクロな立場から提唱されていた滑り速度と良い一致を得た。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 38 件)

Kunieda, M., Liang, Y., Fukunaka, Y., Matsuoka, T., Takamura, K., Loahardjo, N., Winoto, W. and Morrow, N. R., Spreading of multi-component oils on water, *Energy & Fuels*, 26, 2012, 2736-2741.

DOI: 10.1021/ef201530k

Ledyastuti, M., Liang, Y., Kunieda, M. and Matsuoka, T., Asymmetric orientation of toluene molecules at oil-silica interfaces, *Journal of Chemical Physics*, 137, 2012, 064703.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4742696>

Ledyastuti, M., Liang, Y., Miranda, C. R. and Matsuoka, T., Comparison of thermodynamic stabilities and mechanical properties of CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and GeO<sub>2</sub> polymorphs by first-principles calculations, *Journal of Chemical Physics*, 137, 2012, 034703.

doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4735077>

山邊浩立, 松岡俊文, 格子ボルツマン法による地震波の水油 2 相流体に及ぼす影響の検討, *地学雑誌*, 121, 2012, 53-67.

國枝 真, 上田晃, 松岡俊文, 岡津弘明, 福中康博, 油-鉱物-水システムにおける濡れ性に関する研究 - ミクロスケールでの接触角測定 -, *地学雑誌*, 121, 2012, 31-38.

Yoo, S. Y., Kuroda, Y., Mito, Y., Matsuoka, T., Nakagawa, M., Ozawa, A., Sugiyama, K. and Ueda, A., A geochemical clogging model with carbonate precipitation rates under hydrothermal conditions, *Applied Geochemistry*, 30, 2013, 67-74.

10.1016/j.apgeochem.2012.07.018

Mikami, Y., Liang, Y., Matsuoka, T. and Boek, E. S., Molecular dynamics simulations of asphaltenes at the oil-water interface: From nanoaggregation to thin-film formation, *Energy & Fuels*, 27, 2013, 1838-1845.

DOI: 10.1021/ef301610q

Tsuji, S., Liang, Y., Kunieda, M., Takahashi, S. and Matsuoka, T., Molecular dynamics simulations of the CO<sub>2</sub>-water-silica interfacial systems, *Energy Procedia*, 37, 2013, 5435-5442. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.462>

Yamabe, H., Nakaoka, K., Xue, Z., Matsuoka, T., Kameyama, H. and Nishio, S., Simulation study of CO<sub>2</sub> micro-bubble generation through porous media, *Energy Procedia*, 37, 2013, 4635-4646.

doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.372

Yoo, S. Y., Mito, Y., Ueda, A. and Matsuoka, T., Geochemical clogging in fracture and porous rock for CO<sub>2</sub> mineral trapping, *Energy Procedia*, 37, 2013, 5612-5619.

doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.483

Yoo, S. Y., Ueda, A. and Matsuoka, T., Experimental studies of injectivity reduction due to carbonate mineralization, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 3, 2013, 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.008>

Ledyastuti, M., Liang, Y. and Matsuoka, T., The first-principles molecular dynamics study of quartz-water interface, *International Journal of Quantum Chemistry*, 113, 2013, 401-412.

DOI: 10.1002/qua.24384

Makimura, D., Kunieda, M., Liang, Y., Matsuoka, T., Takahashi, S. and Okabe, H., Application of molecular simulations to CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery: Phase equilibria and interfacial phenomena, *SPE Journal*, 18, 2013, 319-330.

<https://doi.org/10.2118/163099-PA>

Kobayashi, K., Liang, Y. and Matsuoka, T., Molecular dynamics study of aqueous NaCl solutions: Flash crystallization caused by solution phase change, *Journal of Solution Chemistry*, 43, 2014, 1799-1809.

DOI:10.1007/s10953-014-0247-3

松岡俊文, 片所優宇美, 山邊浩立, 小林和弥, 岩崎哲士, 葭谷暢仁, 梅田和紀, 日比隆太郎, 澤侑乃輔, 岡部博, 三野泰之, 高橋悟, 下河原麻衣, 梁云峰, 福中康博, 村田澄彦, 廣沢一郎, 油-水-鉱物 3 相界面における芳香族界面活性剤の吸着現象の解明と石油増進回収技術への応用, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集*, 2, 2014, 146-150.

DOI : 10.18957/tr.2.1.146

松岡俊文, シェールガス貯留層内に存在するナノポアにおけるガスの振る舞い, *石油技術協会誌*, 79, 2014, 424-427.

葭谷暢仁, 梁云峰, 松岡俊文, 下河原麻衣, 高橋 悟, シェール微細孔隙内流体の拡散挙動および NMR 緩和時間の解明, *石油技術協会誌*, 79, 2014, 357-358.

K. Umeda, R. Li, Y. Sawa, H. Yamabe, Y. Liang, H. Honda, S. Murata, T. Matsuoka, T. Akai, and S. Takagi, Multiscale simulations of fluid flow in nanopores for shale gas. *IPTC-17949*. 2014.

<https://doi.org/10.2523/IPTC-17949-MS>

R. Hibi, K. Tagami, K. Kobayashi, Y. Liang, H. Honda, S. Murata, T. Matsuoka, M. Morimoto, T. Uetani, and E. S. Boek, Investigation of asphaltene-asphaltene association and aggregation for compositional reservoir simulators by quantitative molecular representations. *IPTC-18097*. 2014.

<https://doi.org/10.2523/IPTC-18097-MS>

Yamabe, H., Tsuji, T., Liang, Y. and Matsuoka, T., Lattice Boltzmann simulations of supercritical CO<sub>2</sub>-water drainage displacement in porous media: CO<sub>2</sub> saturation and displacement mechanism, *Environmental Science & Technology*, 49, 2015, 537-543.

DOI: 10.1021/es504510y

②松岡俊文, 片所優宇美, 山邊浩立, 小林和弥, 葭谷暢仁, 今泉昂憲, 日比隆太郎, 杉山俊平, 立山優, 村松玲奈, 岡本直樹, 三野泰之, 下河原麻衣, 梁云峰, 蜂谷寛, 福中康博, 村田澄彦, 廣沢一郎, 石油増進回収技術への応用を目的とした油-鉱物/水-鉱物の 2 相界面における吸着構造解析, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集*, 3, 2015, 90-94.

DOI : 10.18957/tr.3.1.90

②Y. Katasho, Y. Liang, S. Murata, Y. Fukunaka, T. Matsuoka, and S. Takahashi, Mechanisms for enhanced hydrophobicity by atomic-scale roughness. *Scientific Reports* 5, 13790 2015. doi:10.1038/srep13790

③N. Okamoto, Y. Liang, S. Murata, T. Matsuoka, T. Akai, and S. Takagi, Slip velocity and

permeability of gas flow in nanopores for shale gas development. SPE-176989-MS. 2015.

<https://doi.org/10.2118/176989-MS>

②④ Y. Sawa, Y. Liang, S. Murata, T. Matsuoka, T. Akai, and S. Takagi, Pore-filling nature of CH<sub>4</sub> adsorption behavior in kerogen nanopores: A molecular view based on full-atom kerogen models. SPE-176999-MS. 2015.

<https://doi.org/10.2118/176999-MS>

②⑤ K. Kusanagi, S. Murata, Y. Goi, M. Sabi, K. Zinno, Y. Kato, N. Togashi, T. Matsuoka, and Y. Liang. Application of cellulose nanofiber as environment-friendly polymer for oil development. SPE-176456-MS. 2015.

<https://doi.org/10.2118/176456-MS>

②⑥ Yamabe, H., Tsuji, T. Liang, Y., and Matsuoka T. Influence of fluid displacement patterns on seismic velocity during supercritical CO<sub>2</sub> injection: Simulation study for evaluation of the relationship between seismic velocity and CO<sub>2</sub> saturation. Int. J. Greenh. Gas Control, 46, 2016, 197-204.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.011>

②⑦ Uetani, T., Matsuoka, T., and Honda, H. Investigation of the Conditions Required for Improved Oil Recovery by an Earthquake. SPE Production & Operations, SPE-168137-PA, 2016, 9 .

<https://doi.org/10.2118/182411-MS>

②⑧ K. Kobayashi, Y. Liang, K. Amano, S. Murata, T. Matsuoka, S. Takahashi, N. Nishi, and T. Sakka. Molecular dynamics simulation of atomic force microscopy at water-muscovite interface: Hydration layer structure and force analysis. Langmuir 32, 2016, 3208.

DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04277

②⑨ J. Jia, Y. Liang, S. Murata, T. Tsuji, and T. Matsuoka. Microscopic origin of strain hardening in methane hydrate. Scientific Reports, 6, 2016, 23548.

doi:10.1038/srep23548

③⑩ 村田澄彦, 日比隆太郎, 梁云峰, 松岡俊文, 平山 鋭, 石油生産に伴うアスファルテンの析出とその対策に対する分子スケールからの検討, 石油技術協会誌, 81(6), 2016, 469-478

③⑪ J. Jia, Y. Liang, T. Tsuji, S. Murata, and T. Matsuoka. Microscopic Origin of Strain Hardening in Methane Hydrate, Scientific Reports, 6, Article 23548,

doi:10.1038/srep23548, 2016.

③⑫ F. Jiang and T. Tsuji, Numerical investigations on the effect of initial state CO<sub>2</sub> topology on capillary trapping efficiency, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.49, 179-191,

doi:10.1016/j.ijggc.2016.03.006, 2016.

③⑬ T. Tsuji, F. Jiang, K. Christensen, Characterization of immiscible fluid displacement processes with various capillary numbers and viscosity ratios in 3D natural

sandstone, Advances in Water Resources, 95, 2016,3-15,

doi:10.1016/j.advwatres.2016.03.005,

③⑭ 村田澄彦, 立山優, 杉山俊平, 村松玲奈, 岡本直樹, 草薙和也, 久保田歩, 三野泰之, 坂下貴史, 中野正則, 梁云峰, 松岡俊文, 廣沢一郎, 石油増進回収技術への応用を目的とした塩添加による油-鉱物二相界面の吸着構造変化の解明, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 5, 2017, 138-140.

DOI : 10.18957/tr.5.1.138

③⑮ K. Kobayashi, Y. Liang, S. Murata, T. Matsuoka, S. Takahashi, K. Amano, N. Nishi, and T. Sakka. Stability evaluation of cation bridging on a muscovite surface to describe ion-specific wettability alteration. J. Phys. Chem. C

<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12116>

③⑯ J. Jia, Y. Liang, S. Murata, T. Tsuji, and T. Matsuoka, Elasticity and stability of clathrate hydrate: Role of guest molecule motions. Scientific Reports.

<http://doi.org/10.1038/s41598-017-01369-0>

③⑰ K. Kobayashi, Y. Liang, S. Murata, T. Matsuoka, S. Takahashi, N. Nishi, and T. Sakka. Ion distribution and hydration structure in the Stern layer on Muscovite surface. Langmuir 33, 2017, 3892-3899.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01828

③⑱ F. Jiang and T. Tsuji, Estimation of three-phase relative permeability by simulating fluid dynamics directly on rock-microstructure images, Water Resources Research, doi:10.1002/2016WR019098, 2017.

〔学会発表〕(計 72 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

松岡 俊文 ( MATSUOKA Toshifumi )  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 1 0 3 0 3 8 5 1

### (2) 研究分担者

辻 健 ( TSUJI Takeshi )  
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国勢研究所・教授  
研究者番号 : 6 0 4 5 5 4 9 1

リャン ウンフェン ( LIANG Yunfeng )  
東京大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 : 7 0 5 6 5 5 2 2