講 演
 Lecture

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*

松 岡 俊 文**

(Received November 19, 2014 ; accepted November 28, 2014)

Gas behavior in nanopores for shale gas development

Toshifumi Matsuoka

Abstract : In recent years, the exploration of unconventional shale gas has been active in North America and production amount is currently still increasing. Shale gas is a hydrocarbon generated by source rocks and it is remained in place without migration. Usually these source rocks are shale. Furthermore kerogen is present in the pores of the source rocks, and shale gas exists in the nm order kerogen nanopores. Since the nanopore diameter is small, it is necessary to consider different physical properties compares with the conventional gas. That is, knowing the adsorption and absorption properties of shale gas to kerogen and the flow properties of the gas in the nanopore inside kerogen are essential matters for the future exploration and development activities for shale gas. In order to understand details of these phenomena, we simulate the adsorption and absorption phenomena of methane molecules to the kerogen molecules by using molecular dynamics method. Also the flow of the methane molecule through the nanopores is investigated by molecular dynamics, and indicating the presence of a slip flow. In order to scale up molecular simulation results, lattice Boltzmann method is adopted. Through these, we tried to build a numerical modelling system that can reproduce the physical and flow properties of shale gas in the nanopores.

Keywords : shale gas, kerogen, molecular dynamics, slip flow, nanopore

1. はじめに

近年、非在来型エネルギー資源としてシェールガスが北米を中心に注目されており、生産量は現在もなお増加している。シェールガスは根源岩中で生成された炭化水素が、従来型の石油鉱床に移動集積せず、その場に留まったガスと考えられている。すなわち、ガスの生成場から集積場への移動効率が極めて不良なため、根源岩そのもの、あるいは直近の泥質岩に残留しているのがシェールガスと言える。従ってこのガスに対する探鉱哲学は従来の石油システムと呼ばれる概念からは外れてくる。

通常シェールガスを胚胎する地層（根源岩層）は、堆積盆地に広く分布すると考えられる為、試掘位置の決定は在来型の探鉱のようなピンポイントでなくとも良いと考えられ

る。しかしながらシェールガス探鉱においては、スイートスポットと呼ばれる生産量が高い領域は存在しており、おそらくそこは有機物濃度が相対的に高い領域と考えられる。さらに岩層中でのガスの移動効率が極めて悪いために、ガスの生産には人工的なフラクチャリングが必須となっている。その結果、生産量の減退が大変急激に生じることも

図 1 シェール内のナノポア構造 (McCarthy *et al.*, 2011)

* 平成 26 年 6 月 5 日、春季講演会開発・生産部門シンポジウム『『非在来型』資源開発への取り組み～回収率向上に向けた挑戦と環境・施設に係る課題～』にて講演 This paper was presented at the 2014 JAPT Development and Production Technology Symposium entitled "Approaches to Unconventional Resources Development – Challenges for Recovery Improvement and Emerging Issues in Environment & Facilities –" held in Niigata, Japan, on June 5, 2014.

** 京都大学工学研究科 Kyoto University
 Corresponding author : E-Mail : matsuoka.toshifumi.7x@kyoto-u.ac.jp

知られている。

さらに根源岩中にはケロジェンが存在し、これらケロジェン内の nm オーダのナノポア (図 1) にガスが存在していると考えられている。このように孔隙径も小さく、その内部で移動するシェールガスに関する生産時の流動の特性は、貯留層内において比較的自由に流動できていた在来型のガスと異なっていると考える必要がある。すなわち、ケロジェン内のナノポアに存在しているガスの流動特性を知ることは、今後シェールガスの探鉱開発活動、さらにその経済性の評価においては不可欠な事項である。

上記のような貯留層内でのシェールガス特有の存在形態は、通常の砂岩タイプの貯留層では見られない特別な特徴を示している。具体的には

- ① ケロジェン内部のナノポア内において、ケロジェン表面にメタンガスの吸着や吸収と脱着現象が見られる。
- ② nm オーダのナノポア内でのガスの流れは、通常の粘性流れから外れてきて、ガスの流動に際して孔隙壁での滑りを考慮する必要が出てくる。通常の貯留層条件下ではシェールガスのナノポア内での流動は、滑り流れと考えられる為、浸透率の推定などに関しては、これを考慮する必要が出てくる。

そこでこれらの現象の解明を目的に、本論文では分子動力学を用いてケロジェン分子に対するメタン分子の吸着・吸収現象をシミュレートした。さらに流れの代表長さが小さい場合に対して、メタン分子の流れを分子動力学を用いてシミュレーションし、滑り流れの存在を示した。さらにこの現象をスケールアップするために、格子ボルツマン法を用いて孔隙内の微細かつ複雑な境界条件における滑り流れ現象をシミュレートした。これらを通して、ナノポア内でのガスの貯留および流動現象を再現できる数値計算モデルの構築を試みた。

2. ケロジェン分子表面でのガス吸着の検討

シェールの孔隙内の有機質部分はケロジェンと呼ばれ、よく知られているように水素・炭素比 (H/C)、酸素・炭素比 (O/C) をもとに 3 つのタイプに分類される。本研究では分子動力学を用いて、メタン分子のケロジェン表面での吸着現象のシミュレーションを行う為、これらのケロジェンの分子構造モデルが必要になる。ケロジェンの分子モデルとしては、文献を参考に Huadian モデル (タイプ I) (Ru *et al.*, 2012), Kukersite モデル (タイプ II) (Lillea *et al.*, 2003), Shinn モデル (タイプ III) (Shinn, 1984) を用意した (図 2)。これらケロジェンの分子構造は、熱分解生成物などをもとにして構築したものである。図 3-1, 図 3-2, 図 3-2 に具体的に今回作成したこれらの 3 つのケロジェン分子の三次元構造を示す。これらの図において、水色は炭素原子、白は水素原子、赤は酸素原子、黄色は硫黄原子、青は窒素原子を表す。

これら 3 つのタイプのケロジェンを用いてナノポアのモデルを構築し、温度 300 K、圧力 5 MPa の条件下でメタン分子の吸着現象をシミュレートした。結果の例として、タ

イプ I のケロジェン分子に対して行ったシミュレーション結果を図 4 に示す。図 4 の下図の横軸は距離であり、両脇にケロジェン分子が存在し、中央部にメタン分子が存在している。この例では孔隙の径は約 50 nm である。図 4 の上図にメタン分子の密度を示す。この分子密度の値は、メタン分子の存在量を示しているため、メタン分子がケロジェン分子の表面に分子間力の影響によって吸着していることを明確に示している。この図から、タイプ I のケロジェン分子においては、メタン分子が大量に表面に吸着していることが分かる。無論これらの吸着量は、ケロジェン分子のタイプ、温度、圧力の条件によって大きく変わることが考えられる。さらにメタン分子のケロジェン内部への吸収現象に関しての予察的なシミュレーションによれば、ケロジェン部分でのメタン分子の吸収量は、タイプによって大きく変わりそうであることが示唆された。

ここで行われた分子動力学を用いたシミュレーションの結果、シェールの有機質部分であるケロジェン分子は、一定量のメタン分子を吸着また吸収しており、これらの量はケロジェンのタイプ、温度、圧力条件によって変化することが分かった。またこれらの吸着ガスの量はシェールガスの埋蔵量の評価を行う際に無視できないと言える。

3. 分子モデルによる孔隙壁面での滑り流れの再現

ナノポア内でのガス流動の浸透率は、岩石固有の孔隙構造から決定される値よりも大きくなることが知られている。これは、ナノポア内においては固体表面上でガスがスリップを伴い流動するために、流量が増加することが原因とされている。通常この滑りを評価するパラメータとして、クヌーセン数という無次元数が用いられる。クヌーセン数は流体を構成している分子の平均自由行程と代表長さの比で定義され、クヌーセン数が大きくなるほど滑り速度も増加する。

本研究では、孔隙表面でのメタン分子の滑り流れを再現するために、クヌーセン数が 0.049 の場合に対応する分子モデルに対して、分子動力学を適用し流動をシミュレートした。具体的には、スラブ状の石英の分子構造モデルを 2 枚用意し、その間にメタン分子をランダムに配置した。さらにスラブ間に存在するメタン分子に対して、一定の加速度を加えた。このためメタン分子は、集合体としては一定の方向に移動する状況をシミュレーションできた。その結果を図 5 に示す。

図 5 の上図は分子の流れの速度分布を示し、下図はスラブ間でのメタン分子の密度分布を示している。各分子はブラウン運動を伴っているために、シミュレーションにより推定された速度は多少ばらつくが、ポワズイユ流れになっていることが分かる。また壁面において分子の吸着が生じているが、壁面においては流れの速度はゼロではなく、明らかに滑り現象が生じていることが分かる。

4. 分子動力学結果のスケールアップ

前述したようにシェールガスの生産においては、nm オー

図2 ケロジェンの分類とそれらの分子構造

図3-1 タイプIのケロジェン分子構造モデル
(Huadian モデル (Ru et al., 2012))

図3-2 タイプIIのケロジェン分子構造モデル
(Kukersite モデル (Lillea et al., 2003))

ダのナノポア内をメタンガスが流動すると考えられる。その際、一定の温度と圧力条件下においてガス固有の平均自由行程が決まり、さらに孔隙径の情報から代表長さが決まれば、クヌーセン数が一意に決まる。さらに、このクヌーセン数に対して、上述の分子動力学のシミュレーションを利用すれば、孔隙を構成する鉱物表面でのメタンガスの滑り量が求まる。

一方、通常の石油貯留層の解析においては、流れの現象

図3-3 タイプIIIのケロジェン分子構造モデル
(Shinn モデル (Shinn 1984))

図4 ケロジェン分子の表面にメタン分子が吸着しているシミュレーション結果

図5 分子動力学を用いたメタン分子の滑り流れの速度分布（下図は密度分布を、上図は速度分布を表す）

は浸透率によって、マクロな量として捉えられ流れの特性に対する考察が行われて来た。このため、推定されたスリップ量は、通常の貯留層シミュレーターでは利用価値がない。そこで分子動力学シミュレーション結果のスケールアップを検討した。

近年石油業界においては、岩石コアに対してマイクロフォーカスX線トモグラフィを利用して、デジタルロックの作成が行われるようになって来た。このデジタルロックはナノポアの幾何学的な形状を再現できるため、各場所での代表長さを定義することは不可能でない。さらに走査型電子顕微鏡（SEM）などの観察により、孔隙壁を形成する鉱物の種類も一定程度推定可能である。これらの情報を基に、ナノポア壁面における滑り量を境界条件として与え、流動シミュレーションが実行できれば、コア全体のマクロな浸透率の推定が可能となる。これは分子動力学で得られた結果に対して、スケールアップを行いコアスケールでの浸透率の推定を行っていると考えられる。コアサイズの流動シミュレーションには、最近適用分野が広がっている格子ボルツマン法を用いればよい。この際、孔隙壁面でのスリップが生じる流れに関しては Inamuro, Yoshino and Ogino (1995) が提案した境界条件を利用すれば、通常の格子ボルツマン法を用いた流れ場の解析と同等になる。これらのシミュレーション結果については、別の機会に紹介したい。

5. おわりに

以上見てきたように、シェールガスの貯留層内でのガスの存在状況と流動は、通常多く見られる砂岩貯留層とは大きく異なった特性を持っている。本研究ではこれらの基礎的な要素に対して分子レベルでの検討を加えることで、メタンガスのケロジェン分子への吸着現象や、ナノスケールからマイクロスケールでのシミュレーション法に関して検討を加えた。これらの方法論は今後のシェールガス開発において、有益な道具となることが期待できる。

引用文献

- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K. and Stankiewicz, A., 2011: Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation, *Oilfield Review* 23, 32–43.
- Ru, Z. X., Cheng, Z., Song, L., Wang, H. and Li, J., 2012: Experimental and computational studies on the average molecular structure of Chinese Huadian oil shale kerogen, *Journal of Molecular Structure* 1030, 10–18.
- Lillea, Ü., Heinmaa, I. and Pehk, T., 2003: Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra, *Fuel* 82, 799–804.
- Shinn, J. H., 1984: From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure, *Fuel* 63, 1187–1196.
- Inamuro T., Yoshino M. and Ogino F., 1995: A nonslip boundary condition for lattice Boltzmann simulations. *Phys. Fluids* 7, 2928–3