講 演
 Lecture

セルロースナノファイバーを主体とした 生物分解性・環境適合性石油開発用ケミカルの開発*

後居 洋介^{**,†}・佐飛 峯雄^{**}・神野 和人^{**}・村田 澄彦^{***}

草薙 和也^{***}・加藤 是威^{****}・富樫 嗣彦^{****}

(Received February 16, 2015 ; accepted March 30, 2015)

**Development of biodegradable & eco-friendly chemicals:
 cellulose nanofiber to improve reservoir productivity in oil and gas E&P industry**

Yohsuke Goi, Mineo Sabi, Kazuhito Zinno, Sumihiko Murata, Kazuya Kusanagi, Yoshitake Kato and Norihiko Togashi

Abstract : Recently, cellulose nanofiber (The width is 4–200 nm) that fined from wood pulp is in the spot light in various industries. Cellulose nanofiber (CNF) has a feature of high strength, high modulus, low coefficient of thermal expansion, and high transparency. Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. is developing CNF as a new thickener, and we have already found the function such as the highly thixotropy, the emulsifying and suspending ability. In this study, we aimed at developing cellulose nanofiber as biodegradable and eco-friendly chemicals in oil and gas E&P industry.

The basic properties of CNF and other thickeners, such as guar gum, CMC, Xanthan gum, polyacrylamide were compared. And then, we found that CNF has highly thickening effect and yield value, and the degree of temperature dependence of the viscosity was found quite low. Also, we confirmed the ability of CNF to form a stable gel by being mixed with aluminium acetate basic as cross-linker and left standing for about 7hr.

The cross-linked gel did not collapse, and the weight loss was found very small when immersing in brine (8 % NaCl & 2 % CaCl₂) solution. It is suggested that the gel works well as agent of water shut-off for oil/gas reservoirs. Apparent viscosity in case CNF flow the inside of porous media was measured by using visualized porous media model. As a result, CNF is thixotropic (the viscosity decrease with an increasing shear rate). Water flooding was carried out to high permeability model and low permeability model (connected in parallel) by using 3 % NaCl solution as brine, and silicon oil. After that, polymer EOR was carried out by using 0.4 % CNF. As a result, oil recovery rate was increase to 49 % because of sweeping the low permeability model by CNF (Oil recovery rate of water flooding is 16 %).

Keywords : Cellulose nano fiber, thickener, polymer EOR, Water shut-off

1. はじめに

地球上で最も多量に生産され、蓄積されている生物資源はセルロースであり、主に植物の主成分として存在し、その年間生産量は1,000億トン以上といわれている(磯貝明,

2003)。人類はセルロースを先史の時代から木材として、1万年前には繊維として、2000年前には紙として利用しており、現代にいたっては食品、化粧品、医薬品、二次電池などにもカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)を代表とする誘導体として用途を拡大している。私たちの身のまわりはセルロースであふれていることを再認識させられる。

今日、セルロースは循環再生可能で、温室効果ガスが増加しない環境配慮型原料であり、化石原料に替わるバイオマス燃料として見直されている。加えてナノテクノロジーの進歩とも相まって、セルロースナノファイバー(CNF)が大きな注目を集めている。

CNFとは、木材などから得られるセルロース繊維を解

* 平成 26 年 10 月 30 日、平成 26 年度秋季講演会「エネルギー確保の多様性と新技術」にて講演 This paper was presented at the 2014 JAPT Autumn Meeting entitled "Diversifying in securing energy resources and its related new technologies" held in Tokyo, Japan, on October 30, 2014.

** 第一工業製薬(株) Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

*** 京都大学大学院 工学研究科 Graduate School of Engineering, Kyoto University

**** (株)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

† Corresponding author : E-Mail : y-goi@dks-web.co.jp

織し、その繊維幅を数 nm から数十 nm レベルとしたものであり、高強度、高弾性率、低線熱膨張係数、高透明性などの特長を有している。これらを生かして樹脂フィラー、光学部材、包装材料などへの応用が期待されている（第一工業製薬株式会社, 2013）。

2. CNF の粘性挙動

植物由来のセルロースの最小構成単位は、ミクロフィブリルと呼ばれる幅約 4 nm のナノファイバーであるが、ミクロフィブリル同士が強く水素結合しているため、これらを 1 本ずつに分散することは実用上困難であった。近年、東京大学斎藤ら（Saito *et al.*, 2007）は化学処理と物理処理を併用することで、容易に 1 本ずつにまで分散できる方法を報告している。

繊維幅が約 30,000 nm (30 μ m) の粉末セルロースは水に懸濁しても、ほとんど粘度が上昇せず白濁した外観となる（図 1）。これに対して、磯貝らの方法で調製した CNF 分散液は非常に粘度が高く、さらに外観は透明となる（図 2）。透明に見えるのは繊維幅が約 4 nm であり、可視光波長より短いためと考えられている。

このことに着目し、第一工業製薬㈱では新規の増粘ゲル

図 1 粉末セルロースの水懸濁液

図 2 CNF の水分散液

化剤として CNF の研究開発を進めており、高いチキソトロピー性（せん断応力により粘度が低下し、静止すると粘度が次第に上昇する）や乳化・分散安定性などの特長を見出している。セルロース由来の増粘剤としては CMC やヒドロキシエチルセルロース（HEC）などの水溶性高分子が挙げられるが、これらとは異なり、CNF は水に溶解はしない、“水分散性”の増粘剤である。このことが、CNF の特徴的な機能発現に寄与していると考えられる。

本研究では、CNF の特性を生かした新たな石油開発用薬剤の開発を目指し、各種の物性評価を実施した。

2.1 CNF の調製

磯貝らの方法に準じてパルプを化学処理後、精製した。得られたパルプを固形分濃度 2% となるように水に分散させた後ホモジナイザーで解繊して、透明なゲル状の CNF 水分散物（2% CNF ゲル）を得た。以下、2% CNF ゲルを所定濃度に水で希釈し、ホモミキサーで混合して実験に供した。

2.2 CNF と他の石油開発用増粘剤の粘性挙動比較

CNF、および石油開発で一般的に用いられる他の増粘剤（グアガム、CMC、キサンタンガム、ポリアクリルアミド（PAAM））を所定濃度に水で希釈し、音叉型振動式粘度計を用いて粘度を測定した。その結果を図 3 に示す。CNF は他の増粘剤に比べて増粘効果が高く、少量でも高い粘度を示すことが明らかとなった。

また、データは示していないが降伏値（流動させるのに

図 3 CNF および各種増粘剤の粘度と濃度の関係

図 4 CNF および各種増粘剤の粘度と温度の関係

必要な力)も高いため、止水用途などに適用できる可能性も示唆された。

続いて、所定濃度に希釈した CNF および、他の増粘剤(グアーガム、キサンタンガム、HEC)をウォーターバスにて加温し、音叉型振動式粘度計を用いて、各温度における粘度を測定した。CNF 以外の増粘剤は温度が高いほど粘度が低下する傾向にあったが、CNF は温度依存性が低く、温度にかかわらずほぼ一定の粘度を示した(図4)。これは、CNF が他の水溶性の増粘剤とは異なり水に溶解せずに分散しており、さらに結晶構造を有しているため、温度上昇によっても分子運動量に変化が生じにくいことが原因であると推察される(水溶性増粘剤の場合は温度が高いほど分子運動量が増加し、分子間の抵抗が減るので粘度が低下する)。

この低い温度依存性から考えると、地中などの高温条件下であっても、地上と同じように高粘度を維持できる可能性が高い。

3. 架橋剤によるゲル化

CNF 分散液に架橋剤を添加することにより、ゲル化が可能であることがこれまでの研究で明らかとなっている。本研究においても、所定濃度に希釈した CNF 分散液に塩基性酢酸アルミニウムを添加して室温で静置したところ、約7時間後に急激な粘度上昇が生じ、架橋ゲル化した(図5)。この架橋ゲルを塩水(塩化ナトリウム8%、塩化カルシウム2%)水溶液中に室温で10日間浸漬し、重量、外観の変化を観察したが、試験期間において崩壊することはない、重量もほとんど変化しなかった。このことから止水

図5 架橋剤添加時の CNF 分散液のゲル化挙動

図6 浸透率測定と見掛け粘度測定の実験システム

剤(生産井周辺の水をブロックし、ウォーターカットを抑える)としての適用の可能性を見出せた。

4. 可視化セルを用いた模擬油層での流動実験

反射式液面計(以下、可視化セル)にガラスビーズを詰めて可視化貯留層モデルとした。ガラスビーズは平均粒径 0.2 mm, または 0.6 mm のものを使用することで浸透率の異なる模擬油層を作成した。

4.1 浸透率測定および見掛け粘度測定

図6に浸透率測定と見掛け粘度測定の実験システムを示す。この実験システムを用いて室温(約20℃)において、浸透率測定と見掛け粘度測定を実施した。

0.2 mm, 0.6 mm のガラスビーズを詰めたそれぞれの可視化セルに精製水を流量速度 4 ml/min で流した。可視化セルの入口と出口に取り付けた圧力計の値からその時の差圧を測定し、ダルシー則から浸透率を求めた。セルの浸透率は、0.2 mm のビーズを詰めたものが 43D, 0.6 mm のビーズを詰めたものが 260D であった。

CNF 分散液の見掛け粘度は、それぞれのセルに対して 0.2, 0.4, 0.6 % の CNF 分散液を流量速度 0.01, 0.1, 1.0, 10.0 ml/min で流し、セルの浸透率とその時の差圧から次式(1)で求めた。ここで、 μ_a は見掛け粘度 (Pa・s), k は浸透率 (m²), Δp は差圧 (Pa), A はセル断面積 (m²), L はセル長 (m), q は流量速度 (m³/s) である。

$$\mu_a = \frac{k \cdot A \cdot \Delta p}{q \cdot L} \quad (1)$$

ここで見掛け粘度としているのは、本来ダルシー則はニュートン流体についてのみ成り立つが、本実験で用いた CNF 分散液は擬塑性を持つため、粘性応力と流速勾配が正比例せず、非ニュートン流体に分類されるためである。

各浸透率のセルにおける、流量速度と CNF 分散液の見掛け粘度の関係を図7と図8に示す。これらの図に示すとおり、両方のセルでどの CNF 分散液の濃度でも流量速度が増加するにしたがって見掛け粘度が低下する傾向が見られた。流体が多孔質媒体内を流れるとき、流体と孔隙壁面の間に摩擦力が生じてせん断応力を受ける。流量速度が増加するとせん断速度が大きくなり、分散液中の CNF の絡み合いが破壊されることにより見掛け粘度が低下したと考えられる。

4.2 ポリマー攻法

図9にポリマー攻法の実験システムの概略図を示す。図

図7 流量速度と CNF 分散液の見掛け粘度の関係（浸透率：43 Darcy）

図8 流量速度と CNF 分散液の見掛け粘度の関係（浸透率：260 Darcy）

図9 ポリマー攻法の実験システム

9に示したように、0.2 mm のガラスビーズを詰めた低浸透率セルと 0.6 mm のガラスビーズを詰めた高浸透率セルを並列に接続することで、高浸透率層と低浸透率層からなる不均質貯留層モデルとした。なお、このモデルではセル間で流体の移動が発生せず、高浸透率層と低浸透率層の間のクロスフローが発生しない条件下での実験となる。

まず、各セルの上流と下流に設けたバルブを操作して片方のセルだけに流体が流れるようにし、シリンジポンプから流量速度 4 ml/min でブライン（3.0%の NaCl 水溶液）を流した。次に、各セル別々にブラインが流出しなくなるまで粘度が 53 mPa·s（音叉型振動式粘度計により測定）の透明なシリコンオイルを圧入して各セルを不動水飽和率状態にした。

これを初期状態として、シリコンオイルが流出しなくなるまで両方のセルに水色に着色したブライン（3.0%の NaCl 水溶液）を圧入して水攻法を実施した。その後、圧入流体を黄色に着色した 0.4%の CNF 分散液に切替えてシリコンオイルが流出しなくなるまで CNF 分散液を圧入してポリマー攻法を実施した。

水攻法開始後 60 分で圧入されたブラインのフロントは高浸透率セルの流出端まで達し、この間低浸透率セルにはブラインが流入しなかった。また、水攻法開始後 240 分経過しても低浸透率セルは掃攻されず、油の流出も確認できないことから水攻法を終了した。なお、水攻法での油回収率は 16%であった。

水攻法終了後、圧入流体をブラインから CNF 分散液に

切替えてポリマー攻法を実施した。ポリマー攻法開始 30 分後に CNF 分散液が高浸透率セルに流入し始め、ポリマー攻法開始 60 分後に CNF 分散液が高浸透率セルのほぼ中央部に達するとともに低浸透率セルへの流入も確認できた。その後、高浸透率セル、低浸透率セルともに掃攻が進むことが確認された。ポリマー攻法のための油回収率は 33%となり、水攻法も含めた油回収率は 49%となった。以上より、0.4%の CNF 分散液によるモビリティコントロール効果が確認されたと考える。

5. さいごに

本研究により、石油開発用ケミカルとしての CNF の基礎物性を把握することができ、また、止水剤、およびポリマー EOR 用途への適用の可能性を確認できた。

今後、第一工業製薬株式会社、京都大学、JOGMEC はさらなる検討を続け、本用途での CNF の実用化を目指す。

引用文献

- 磯貝 明, 2003: セルロースの科学
 第一工業製薬株式会社, 2013: 社報拓人, 565, 10-13.
 Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, Akira Isogai, Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama and Akira Isogai, 2007: Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485-2491.