講 演
 Lecture

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*

村田 澄彦^{**,†}・日比 隆太郎^{***}・梁 云峰^{****}・松岡 俊文^{*****}・平山 鋭^{*****}

(Received September 8, 2016 ; accepted October 31, 2016)

Molecular scale study on solutions of asphaltene deposition problems in oil production

Sumihiko Murata, Ryutaro Hibi, Liang Yunfeng, Toshifumi Matsuoka and Takeshi Hirayama

Abstract : Asphaltenes are the components of heavy fraction of oil. Once they deposit and clog the pore throats of reservoir rock, tubing pipes in production wells, and pipelines for oil transportation, it causes a serious problem for oil production. The objective of this paper is to show the applicability of “digital oil”, which is a full molecular model of a crude oil, and Molecular Dynamics (MD) simulation to solve the asphaltene problems. For this purpose, a digital oil of “A-crude oil” produced from an oil field actually confronting asphaltene problems was generated. On the generation of the digital oil, some analytical experiments were conducted and Quantitative Molecular Representation (QMR) method was applied. As a result, the digital oil was successfully generated. Then, asphaltene-asphaltene association energies in 7 different solvents: *n*-heptane, toluene, benzene, xylene, isopropyl alcohol (IPA), an azeotrope mixture of toluene and IPA, and a ternary azeotrope mixture of water, toluene, and IPA, were evaluated by calculating the Potential of Mean Force (PMF) using MD simulations and umbrella sampling technique. As expected, aromatics (toluene, benzene, and xylene) presents much lower association energies of asphaltene in absolute value than that in *n*-heptane. Among the 7 solvents, the ternary mixture provides the lowest association energy in absolute value. Therefore it can be the most effective solvent for the asphaltene of “A-crude oil”. Furthermore, it can be supposed from the result of this study that the association energy becomes lower in absolute value when the aromatic asphaltene solvents tend to distribute near around the edge of asphaltene molecule much more. Thus the digital oil and MD simulation would be a useful tool to solve the asphaltene problems in oil production.

Keywords : asphaltene, digital oil, molecular dynamics, association energy, asphaltene solvent

1. はじめに

アスファルテンが生産井近傍の貯留層で析出すると、貯留層の浸透率が低下し、生産井の産出能力が大きく低下する。また、チュービングパイプや生産パイプラインおよびセパレータなどの生産設備内でアスファルテンが析出すると、これらを閉塞させ大きな生産障害を引き起こす。この

ようなアスファルテン析出に伴う生産障害は数多く報告されており（例えば、Kokal, S. Al-Dawood *et al.*, 2003 ; Amin, A. *et al.*, 2005 ; 上谷, 2013 など）、アスファルテン析出を防止するための研究も数多くなされている（例えば、de Boer, R. B. and Leerlooyer, K., 1995 ; Cenegy, L. M., 2001 ; 真田, 2006 ; Misra, S. *et al.*, 2011 など）。

石油生産にともなうアスファルテンの析出を防止するには、生産原油の相挙動試験および相挙動シミュレーションを実施してアスファルテン析出包絡線（ADE : Asphaltene Deposition Envelope）を描き、ADE 内に入らないように生産操業の温度・圧力条件を設定したり、生産操業の温度・圧力条件がなるべく ADE 内に入らないように、インヒビターを添加して ADE をシフトあるいは縮小させたりする必要がある。したがって、アスファルテン析出防止を検討するうえで、ADE を正確に評価する必要がある。しかし、そのための相挙動試験には流体のサンプリングと調整を含めて大変な時間とコストがかかる。加えて、相挙動試

* 平成 28 年 6 月 9 日、平成 28 年度春季講演会開発・生産部門シンポジウム「変わりゆく開発環境下での油ガス田操業最適化シンポジウム」にて講演 2016 JAPT Development and Production Technology Symposium entitled “Optimized Field Operations to Overcome the Harsh E&P Environment” held in Akita Japan on June 9, 2016.

** 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻 Department of Urban Management, Graduate School of Engineering, Kyoto University

*** JX 石油開発㈱ JX Nippon Oil & Gas Exploration

**** 東京大学人工物工学研究センター Research into Artifacts, Center for Engineering, The University of Tokyo

***** (公財) 深田地質研究所 Fukada Geological Institute

***** 国際石油開発帝石㈱ INPEX CORPORATION

† Corresponding author : E-Mail : murata.sumihiko.6v@kyoto-u.ac.jp

験中にアスファルテン析出圧力 (AOP: Asphaltene Onset Pressure) を正確に求めることは最新の機器を用いてもいまだ難しく、常に不確実性を伴う (宮川他, 2016)。また, ADE を相挙動シミュレーションで評価しようとする場合, 状態方程式の入力パラメータを正確に与える必要があるが (Li, Z. and Firoozabadi, A., 2010a; Li, Z. and Firoozabadi, A., 2010b), 非常に多種多様な成分の混合物である原油に対してその方法はいまだ確立されていない。結局, 相挙動試験結果とのマッチングにより試行錯誤的にパラメータを決定することになり, 相挙動シミュレーションだけでは ADE を評価できないのが現状である。

一方, いったんアスファルテンが析出すると, 機械的に除去するだけでなく, 特に貯留層での析出に対しては除去剤を用いてアスファルテンを除去する必要がある (de Boer, R. B. and Leerlooyer, K., 1995; Cenegy, L. M., 2001)。析出するアスファルテンは油田ごとに異なるので, そのアスファルテン除去剤の選定は原油の試験分析結果に基づいて最適なものを選定するのが望ましい。しかし, その選定作業にも多大な時間とコストがかかるため, どのアスファルテンにも一定の効果を示す総合薬剤が選定されているのが実情であろう。

原油の分析技術と計算機の計算能力のさらなる進歩が期待される現在, 種々の原油分析結果に基づいて多種多様な原油成分の分子モデルを合理的に作成し混合した「デジタルオイル」を構築し, 分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) シミュレーションを用いてアスファルテンの析出挙動を分子スケールから検討することは, ADE の評価および最適なアスファルテン除去剤の選定に係る相挙動実験や相挙動シミュレーションに対して基礎データを提供するだけでなく, それらの結果を正確かつ合理的に解釈するうえで必要な情報を提供するものと考えられる (Hibi, R., 2016)。例えば, アスファルテンは, ヘプタンには不溶でトルエンやキシレンなどの芳香族系有機溶剤には可溶であることは良く知られているが, これは, これらの溶剤中でのアスファルテン分子の会合エネルギー (Association Energy) の大小によって解釈することができる。図 1 は本研究において 2 個のアスファルテン分子を *n*-ヘプタン分子とトルエン分子それぞれからなる溶媒中に入れ, MD シミュレーションを用いてそれぞれの溶剤に対するアスファルテン分子の重心間距離と平均力ポテンシャル (PMF: Potential of Mean Force) を計算した結果である (Hibi, R., 2016)。会合エネルギーは図中の ΔG (注: 負の値になる) で示される。この図から分かるように, アスファルテンの会合エネルギーの絶対値は *n*-ヘプタン中の方がトルエン中よりも大きいことが分かる。これは, *n*-ヘプタン中でアスファルテン分子同士を引き離すのに要するエネルギーがトルエン中で引き離すよりも大きいことを示し, 凝集したアスファルテンはトルエン中に比べて *n*-ヘプタン中の方が分散溶解し難いことを示している。

そこで, 本論文では, まず「デジタルオイル」の構築法について述べ, 実際にアスファルテン析出問題を抱えてい

図 1 *n*-ヘプタンとトルエン中でのアスファルテンの会合エネルギー
(Hibi, R., 2016)

る油田の原油 (A 原油) に対して構築したデジタルオイルを示す。次に, MD シミュレーションによる会合エネルギーの評価法について説明し, A 原油の代表アスファルテン分子に対して *n*-ヘプタン, トルエンに加えてベンゼン, キシレン, イソプロピルアルコール (IPA), トルエンと IPA の共沸混合物, 水とトルエンと IPA の共沸混合物の計 7 種類の溶剤中での会合エネルギーを評価することで, どれが最適な除去剤となるのか検討した。

2. デジタルオイルの構築

2.1 デジタルオイル構築法の概要

デジタルオイルは以下のようにして構築される。まず, 図 2 に示すように, 試料となる原油をヘプタンに不溶のアスファルテンと可溶のマルテンに分け, マルテンをさらに沸点が 500°C 以下の軽質留分と 500°C 以上の重質留分に分ける。次に, 軽質留分はガスクロマトグラフィー (GC: Gas Chromatography) により含有成分と含有率を同定し, 各成分の分子モデルを直接作成する。一方, 重質留分とア

図 2 デジタルオイル構築のための原油試料の分離

スファルテンは、GC を用いることができないため、QMR (Quantitative Molecular Representation) 法を用いて分子モデルを作成する (Boek, E. S. *et al.*, 2009)。QMR 法は、構成元素、分子量分布、分子構造の分析結果に基づいて候補分子をたくさん作成し、その中から分析結果との差が最小となる候補分子の組み合わせとそれらのモル分率を求める方法である。その詳細については次節で述べる。最後に、軽質留分、重質留分、アスファルテンの全分子モデルを各成分のモル分率に応じて混合して対象原油のデジタルオイルを構築する。

2.2 原油試料の分離と GC 分析による軽質留分モデルの作成

ここでは、生産にともなうアスファルテン析出問題を抱えている油田から採取した A 原油を試料とした。A 原油は、初期油層圧力が飽和圧力を大きく上回る不飽和油層の原油で、API 比重が約 38、SARA 分析 (Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Analysis) の結果は、飽和炭化水素成分が約 72 wt%，芳香族成分が約 16 wt%，レジン成分が約 11 wt%，アスファルテン成分が約 1 wt%となっている。

前節で述べたように、デジタルオイルを構築するには A 原油をアスファルテンと軽質留分、重質留分に分離し、それらの分子モデルを作成するための分析を行う必要がある。本節では、まず、A 原油の分離法について述べ、次に、GC 分析による A 原油の軽質留分モデルの作成について述べる。

フラスコに入れた A 原油に十分な量 (約 40 倍) の *n*-ヘプタンを加え、還流抽出を 120 °C で 5 時間行った。次に、その抽出溶液を 8 °C、15,000 rpm で 15 分間遠心分離器にかけることで *n*-ヘプタン不溶成分である固形のアスファルテンを分離し、それに付着した *n*-ヘプタンを 8.5 kPa、80 °C で 12 時間真空乾燥器にかけて除去した。その次に、アスファルテン除去後に残った溶液から *n*-ヘプタンを約 50 °C で揮発させてマルテン成分とした後、大気圧下で 500 °C の沸点に相当する 0.8 kPa、300 °C で減圧蒸留装置にかけ、沸点が 500 °C 以下の軽質留分と 50 °C 以上の重質留分に分離した。

軽質留分の分析には、GC-MS (GC-Mass Spectrometer) と GC-FID (GC-Flame Ionization Detector) を用い、軽質留分に含まれている炭化水素分子を同定しそれらのモル分率を求めた。その結果、A 原油の軽質留分として C4 から C34 まで 31 種類の直鎖型飽和炭化水素分子とそれ以外の 49 種類の炭化水素分子が同定され、これら合計 80 種類の炭化水素分子モデルを得られたモル分率で混合して A 原油の軽質留分モデルとした。

2.3 アスファルテンおよび重質留分の分析と QMR 法による分子モデルの作成

重質留分およびアスファルテンに含まれている炭化水素分子は、芳香環とナフテン環が集合した US (Unit Sheet) とアルキル鎖で構成されており、その形状には 1 つの US にアルキル鎖が付いた孤島型と複数の US がアルキル鎖で連結した列島型がある。これらは、分子構造が複雑であ

図3 QMR法のフローチャート

る上に分子量が大きく沸点が高いため、軽質留分のように GC 分析でそれらの分子構造とモル分率を定量的に評価することは不可能である。そこで、原油分析結果に基づいて合理的に代表分子モデルを作成する QMR 法が提案されている (Boek, E. S. *et al.*, 2009)。QMR 法は、図3に示すように分子の生成ステップと最適化ステップに分かれている。本節では、A 原油の重質留分およびアスファルテンの分析と QMR 法によるそれらの分子モデルの作成について述べる。

2.3.1 アスファルテンおよび重質留分の分析

重質留分とアスファルテンの分析には、GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いて含有成分の分子量分布を求めるとともに、CHNS 元素分析を行って炭素、水素、窒素、硫黄の含有比を求めた。さらに、¹H-NMR 分析および ¹³C-NMR 分析を行って分子構造を決定するケミカルシフト量を求めた。その結果、A 原油の重質留分とアスファルテンに対して表1に示す情報が得られた。この結果を QMR 法に適用し、A 原油の重質留分とアスファルテンそれぞれの分子モデルを作成する。

2.3.2 QMR法の生成ステップによる候補分子の作成

生成ステップでは、まず分析結果に基づいて、①USの数、②USに含まれる芳香環の数、③USに含まれるナフテン環の数、④USの芳香環に付くアルキル鎖の数、⑤USのナフテン環に付くアルキル鎖の数、⑥アルキル鎖の平均長さ、の6つの分子構造パラメータがそれぞれガンマ分布になると仮定してこれらの確率密度関数 (PDF: Probability Density Function) を決定し、その PDF に従って分子構造パラメータの値をランダムに設定する。決定した PDF の例として、図4にA原油のアスファルテンと重質留分それぞれのUSの数のPDF (図4(a))、USに含まれる芳香環の数のPDF (図4(b))、USに含まれるナフテン環の数のPDF (図4(c))、アルキル鎖の平均長さのPDF (図4(d))を示す。図4より、アスファルテンと重質留分とでUSに含まれる芳香環の数が大きく異なり、一般的に言われているように、重質留分に比べてアスファルテンは芳香環の含有量が多いことが分かる。

次に、図5に示すように、設定した数のUSに対して、ビルディングブロック (Building Blocks) と呼ばれる芳香

表 1 A 原油のアスファルテンと重質留分に対する QMR に必要な分析項目と分析結果
(Hibi, R., 2016)

Index	Experiment	Property	Asphaltene		Heavy fraction	
			value	error	value	error
1	GPC	MW (g/mol)	634	95	769	115
2	CHNS elemental analysis	% C (wt%)	89.00	1.75	88.60	1.74
3		% H (wt%)	6.90	0.14	9.80	0.20
4		% N (wt%)	2.30	0.04	1.10	0.02
5		% S (wt%)	1.20	0.02	0.60	0.01
6		% Q (wt%)	0.60	0.01	0.00	0.01
7		V (ppm)	0.00	0.01	0.00	0.01
8	¹ H-NMR ¹³ C-NMR	Q1 (% mol C)	6.44	2.23	7.10	2.46
9		Q2 (% mol C)	25.26	4.74	12.80	2.40
10		C1 (% mol C)	7.80	2.38	9.00	2.75
11		C2 (% mol C)	7.06	1.44	5.60	1.14
12		other aliphatic content (% mol C)	8.90	2.31	8.20	0.32
13		total a-CH ₃ (% mol C)	6.30	0.38	8.60	0.52
14		b-CH ₃ (% mol C)	1.40	0.22	1.90	0.29
15		chain CH ₂ (% mol C)	3.10	0.12	8.20	0.32
16		aliphatic CH (% mol C)	10.00	2.14	14.70	3.15
17		naphthenic CH ₂ (% mol C)	3.00	0.20	5.20	0.35
18		g-CH ₃ (% mol C)	7.03	0.61	2.90	0.25

図 4 A 原油の分子構造パラメータの確率密度関数 (PDF)

(a) US の数, (b) アルキル鎖の平均長さ, (c) US に含まれる芳香環の数, (d) US に含まれるナフテン環の数 (Hibi, R., 2016)

環のモデル群とアルキル鎖のモデル群の中から設定した US 内の芳香環の数に合うように 1 つまたは複数の芳香環モデルを任意に選択し, それらを組み合わせることで US

の芳香環を作成する。その次に, 作成した US の芳香環に対して設定した数のナフテン環とアルキル鎖を付加して 1 つの US を作成する。孤島型のモデルについては以上で完

図5 分子構造パラメータに基づく分子の作成法

成である。列島型のモデルについては残りの US を同様に作成し、それらをアルキル鎖で連結して1つの候補分子モデルとする。このとき、一方の US から延びるアルキル鎖を相手の US のアルキル鎖の場所に連結させ、相手の US から延びるアルキル鎖は除去する。以上の要領で1,000個から4,000個の候補分子モデルを作成する。

2.3.3 QMR法の最適化ステップによる代表分子の選定

最適化ステップでは、作成した候補分子の中から、次の式(1)に示す目的関数 F が最小となるように代表分子の組み合わせとそれらのモル分率を決定する。

$$F = \sum_{n=1}^7 \left(\frac{\mu'_n - \mu_n}{\sigma_n} \right)^2 + \frac{1}{11} \sum_{n=8}^{18} \left(\frac{\mu'_n - \mu_n}{\sigma_n} \right)^2, \quad \mu'_n = \sum_{i=1}^M x_i \mu'_{n,i} \quad (1)$$

ここで、 μ_n は実験値であり、 μ'_n は選択した代表分子の組み合わせによる計算値である。添え字の n は表1に示した分析項目の番号に一致しており、 σ_n は各分析項目の誤差を表している。また、 M は組み合わせる代表分子の種類数であり、 x_i は各代表分子のモル分率である。表1に示すとおり、式(1)の右辺第1項は分子量と構成元素に関する項であり、第2項はNMR分析による分子構造に関する項である。一般に、NMR分析の精度は分子量分析や元素分析に比べて低いため、式(1)では第2項の重みを1/11にしている。また、 M を増やすほど分析結果との差は小さくなるが、そのための計算量が大幅に増大する。したがって、分析結果との誤差が大きくなりすぎない範囲で最少の代表分子数の組み合わせを選択するのが実用的である。

A原油のアスファルテンと重質留分に対して M の値を変えて式(1)の目的関数 F を計算しプロットした結果を図6に示す。この図から分かるように、A原油のアスファルテンと重質留分はともに M を4以上にすれば、 F の値がアスファルテン、重質留分ともに十分小さい値に収束する。したがって、両者とも代表分子の種類を4種類とし、図7に示すように、アスファルテンについては $C_{40}H_{31}N_1$ 、 $C_{39}H_{39}N_1$ 、 $C_{28}H_{38}O_1S_1$ 、 $C_{105}H_{101}N_3$ を7:3:2:2のモル分率比で混合したものを、重質留分については $C_{60}H_{76}$ 、 $C_{53}H_{72}$ 、 $C_{24}H_{35}N_1$ 、 $C_{92}H_{118}S_3$ を4:3:3:1のモル分率で混合したものをそれぞれの分子モデルとした。

図6 A原油の代表分子モデルの種類増加に伴う目的関数値 F の減少 (Hibi, R., 2016)

2.4 密度評価によるデジタルオイルの検証

A原油のデジタルオイルは、以上で得られた軽質留分、重質留分、アスファルテンの分子モデルを全て各成分のモル分率に応じて混合することで得ることができる。ここで、構築したデジタルオイルの妥当性を検証するため、88種類、合計1177個の分子を一辺の長さが15 nmのボックスに入れ、298 K、100 kPaの温度圧力状態での密度を本章で簡単に説明するMDシミュレーションを用いて計算し、測定値と比較した。その結果、密度の計算結果は0.889となり、測定値の0.838に比較的近い値が得られた。Carl Coleman, *et al.* (2012) は136種類の有機物の密度についてMD計算を行い実験値と比較しているが、図8に示すように、計算結果は実験結果に対して-2~+8%程度のバラツキを示している。今回の計算結果は実験結果に対して+6%程度であることから、ここで作成したデジタルオイルは密度に関してはおおむね妥当であると判断することができる。

3. 分子動力学法による会合エネルギーの評価

3.1 分子動力学法の概要

分子動力学 (MD) 法は、系内の全ての原子に対して次の式(2)に示すニュートンの運動方程式を解き、その動きを追跡する計算手法である。

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

ここで、 m_i と $\mathbf{r}_i$ はそれぞれ原子 i の質量と位置ベクトルである。また、 $\mathbf{F}_i$ は原子 i に作用する力であり、次式のように、ポテンシャル関数 V を $\mathbf{r}_i$ で偏微分して得られる。

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3)$$

ポテンシャル関数 V は、原子間結合の伸縮エネルギー (E_{bond})、角変化エネルギー (E_{angle})、ねじりエネルギー ($E_{torsion}$) とファンデルワールス力、クーロン力などの原子間結合以

図 7 作成されたアスファルテンと重質留分の代表分子モデル

(a) アスファルテン, (b) 重質留分 (Hibi, R., 2016)

外の外力ポテンシャル ($E_{non-bond}$) の和として次式で与えられる。

$$V = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsions} + E_{non-bond} \quad (4)$$

このポテンシャル関数 V は力場と呼ばれ, GAFF (General AMBER Force Field) (Wang, J. *et al.*, 2004), OPLS/AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations-All Atom) (Jorgensen, W.L. *et al.*, 1988 ; Jorgensen, W.L. *et al.*, 1996), CGenFF (CHARMM General Force Field) (Vanommeslaeghe, K. *et al.*, 2010) など, 多くの力場が提案されている。ここでは, 液体および気体の実験的性質に合うように最適化されている OPLS/AA を用いた。

MD シミュレーションの具体的な計算の流れを図 9 に示

す。MD シミュレーションでは, 系全体のエネルギーを保存した状態で原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの間にエネルギーの移行が生じるため, 系の温度および圧力が変動する。この変動を適切な値に収束させるため, 図 9 に示すとおり, 計算中に圧力と温度のカップリング計算およびエネルギーの収束計算が必要になる。ここでは初期の平衡計算において温度圧力ともに収束が早い Berendsen の方法 (Berendsen, H. J. *et al.*, 1984; Berendsen, H. J. *et al.*, 1987) を用い, ある程度収束した後は温度カップリングに Nose-Hoover の方法 (Nose, S., 1984 ; Hoover, W. G., 1985) の方法を, 圧力カップリングに Parrinello-Rahman (Parrinello, M., and Rahman, A., 1981) の方法を用いた。

また, 実現象をシミュレートするにはアボガドロ数オー

図8 MD シミュレーションの力場に GAFF, OPLS/AA, CGenFF のそれぞれを用いた場合の密度の計算値と実験値の相関

(Carl Coleman, *et al.* (2012) の Figure 1 を転載)

図9 MD シミュレーションの計算プロセス

ダーの個数の分子に対する計算が必要であるが、それは実際問題として不可能である。このため、MDシミュレーションでは、計算領域が三次元的に繰り返される周期境界条件を用いて計算領域を仮想的に無限大まで拡大する。具体的には、一方の境界から出て行く分子は、その運動量を保ち

ながら対面する境界の対応する位置から入って来るように計算が行われる。境界から分子が入ってくる場合も同様である。なお、計算領域はそこでの分子運動が統計的に意味を持つ程度に大きくする必要がある。また、ここではMDシミュレーションにフリーウェアである GROMACS version 4.5.5 を使用した。

3.2 会合エネルギーの評価法

会合エネルギーは、図1に示したように、次の式(5)で定義される平均力ポテンシャル (PMF: Potential of Mean Force) の最小値と会合する分子同士の重心間距離 r が十分に大きい場合での値との差 ΔG で与えられる。

$$PMF(r) = -k_B T \ln P(r) \quad (5)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $P(r)$ は重心間距離が r となる確率である。したがって、会合する分子同士を引き離す過程のMDシミュレーションを実施すれば $W(r)$ が得られ、 ΔG を求めることができる。しかし、 r が大きい希少な状態の $P(r)$ を求めるには非常に長時間の計算が必要となり、そのままMDシミュレーションで $P(r)$ を求めるのは現実的ではない。そこで、PMFの計算には一般的にアンブレラサンプリング法が用いられている。

アンブレラサンプリング法では、分子を引き離す方向にその最大距離までをいくつかの区間に分割し、各区間 i に対して下の式(6)に示す $\Delta U_i(r)$ をバイアスポテンシャルとして付加してMDシミュレーションを行う (Kästner, J., 2011)。これにより、どの r に対しても許容しうる計算時間でその区間のバイアス付加状態の確率 $P_i^b(r)$ が計算できるようになる。この $P_i^b(r)$ を用いて同区間 i のバイアス無付加状態の確率 $P_i(r)$ を下の式(7)で計算し、重み p_i を付けて足し合わせることで式(5)の $P(r)$ が求まる。なお、重み p_i は $P(r)$ の統計誤差が最小になるように決定される。また、式(6)の K は力の定数 (原子の結合をばねモデルで表現したときのばね定数に相当) で、ここでは、 $1,000 \text{ kJ/mol} \cdot \text{nm}^2$ とした。また、 r_i^{ref} は区間 i の参照距離である。

$$\Delta U_i(r) = \frac{1}{2} K (r - r_i^{\text{ref}})^2 \quad (6)$$

$$P_i(r) = P_i^b(r) \exp \left[\frac{1}{k_B T} \Delta U_i(r) \right] \left\langle \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \Delta U_i(r) \right] \right\rangle \quad (7)$$

4. 効果的なアスファルテン除去剤の検討

4.1 検討方法

本論文の第1章にも示したように、アスファルテン分子同士の会合エネルギーの絶対値が大きくなるほど凝集したアスファルテン分子を引き離すのに大きいエネルギーが必要となり、アスファルテン分子同士は分散しにくくなる。したがって、対象となる原油のアスファルテンに対して有効な分散剤になり得るかどうかは、その分散剤中でのアス

ファルテン分子同士の会合エネルギーを評価することで判断することができる。

そこで、A原油のアスファルテン分子として、図7(a)に示すモル分率が最も大きかった $C_{40}H_{31}N_1$ を選択し、トルエン、ベンゼン、キシレン、IPA、トルエンとIPAの共沸混合物（トルエン：IPA = 42：58 wt%）、水とトルエンとIPAの共沸混合物（水：トルエン：IPA = 13.1：38.2：48.7 wt%）の6種類の分散剤候補に *n*-ヘプタンを合わせた7種類の溶剤それぞれの中でその会合エネルギーを計算し比較した。まず、上記アスファルテン分子2個のペアを1つと500～1200個の分散剤候補分子を $4.0 \times 4.0 \times 8.0$ nmのボックスに入れ、温度300 K、圧力10 MPaの条件下で1 nsの平衡計算を行った。ここで、分散剤候補の分子の数は、この平衡計算で $4.0 \times 4.0 \times 8.0$ nmのボックスに収まるようにした数である。次に、2個のアスファルテン分子を z 方向に0.45 nmから1.90 nmまで引き離すシミュレーションを行う。このとき、この区間を30区間に分割してアンブレラサンプリング法を用いてPMFを計算した。アスファルテン分子を引き離す速度を2 nm/sとし、1区間ごとのアンブレラサンプリング法の計算に要する時間は、最初に計算した分散剤がベンゼンの場合のみPMFの収束挙動を確認するため15.3 nsとし、それ以外はPMFの値が十分に収束する10.3 nsとした。

4.2 検討結果および考察

4.2.1 芳香族系の分散剤について

芳香族系のトルエン、ベンゼン、キシレンを分散剤にした場合のPMFの計算結果を図10に示す。これより、アスファルテン分子の会合エネルギーの絶対値は、トルエン、ベンゼン、キシレンそれぞれに対して4.5 kJ/mol、4.4 kJ/mol、4.2 kJ/molであり、いずれもヘプタンに対する8.9 kJ/molよりも小さいことが分かる。また、それぞれのPMF曲線で明確な極値（谷）となるアスファルテンの重心間距離 r は、トルエンとベンゼンで $r \sim 0.78$ nmの1つであるのに対し、キシレンでは $r \sim 0.50$ nmと $r \sim 0.88$ nmの2つあることが分かる。そこで、それぞれの

図10 ベンゼン、トルエン、キシレンを分散剤に使用したときのアスファルテンのPMF曲線 (Hibi, R., 2016)

分散剤に対してアスファルテン分子の凝集状態を確認するため、これらの極値における2つのアスファルテン分子のUS間の角度（2面角）の分布を調べた。その結果、トルエンの場合、 $0^\circ \sim 25^\circ$ の低角と $60^\circ \sim 90^\circ$ で高角側が卓越した分布に分かれるのに対し、ベンゼンの場合は、 $30^\circ \sim 65^\circ$ に分布していることが分かった。一方、キシレンの場合は2つの極値で2面角の分布は異なり、 $r \sim 0.50$ nmの極値では、 $0^\circ \sim 20^\circ$ の低角だけで、図10中にスナップショットで示すようにアスファルテンのUS面が重なって緻密に凝集しやすいこと、これに対し、 $r \sim 0.88$ nmの極値では $35^\circ \sim 90^\circ$ で高角側が卓越した分布を示し、図10中にスナップショットで示すようにアスファルテン分子同士はT字型に凝集しやすいことが分かった。なお、T字型の結合部付近でキシレンがそのメチル基を結合部に配向して存在している様子が確認された。

4.2.2 IPAについて

IPAを分散剤にした場合のPMFの計算結果を図11にヘプタンを分散剤にした場合の結果とともに示す。これより、アスファルテン分子の会合エネルギーの絶対値は7.8 kJ/molであり、ヘプタンよりも1.0 kJ/mol程度低いだけの

図11 イソプロピルアルコール (IPA) を分散剤に使用したときのアスファルテンのPMF曲線 (Hibi, R., 2016)

図12 トルエンとIPAの共沸混合物を分散剤に使用したときのアスファルテンのPMF曲線 (Hibi, R., 2016)

で、IPA 単体ではアスファルテンの分散剤にならないと考えられる。また、絶対値は異なるものの、PMF 曲線の形はキシレンの場合と類似しており、 $r = \sim 0.50 \text{ nm}$ と $r = \sim 0.88 \text{ nm}$ で明確な極値を示している。また、それぞれの極値で2つのアスファルテン分子がとる位置関係もキシレンに似ている。

4.2.3 トルエンと IPA の共沸混合物について

トルエンと IPA の共沸混合物を分散剤にした場合の PMF の計算結果を図 12 に示す。同図には、比較のため、トルエン単体および IPA 単体の場合の PMF 曲線も表示している。これより、アスファルテン分子の会合エネルギーの絶対値は 4.3 kJ/mol となり、上で述べた芳香族系の分散剤とほぼ同じである。しかし、トルエン単体では PMF 曲線の明確な極値は1つだけだったが、IPA を混合することによってキシレンと同様に極値が2つになることが分かる。また、図 12 中のアスファルテン分子のスナップショットで示すように、それぞれの極値で2つのアスファルテン分子がとる位置関係もキシレンと同様であることが分かる。

そこで、トルエンと IPA それぞれが凝集したアスファ

図 13 トルエン、IPA、水の共沸混合物を分散剤に使用したときのアスファルテンの PMF 曲線 (Hibi, R., 2016)

図 14 各分散剤に対するアスファルテンの会合エネルギーの比較 (Hibi, R., 2016)

ルテンの分散に対してどのように寄与するのかを調べるため、PMF が最も小さくなった凝集状態のアスファルテン分子全体の重心周りに対するこれら分散剤分子の分布 (RDF: Radial Distribution Function) を調べた。その結果、アスファルテン分子の US 中心付近に相当する距離ではトルエンと IPA が同程度分布しているのに対し、アスファルテン分子の縁付近に相当する距離ではトルエンが卓越して分布していることが分かった。このことから、アスファルテン分子の近傍での分散剤分子の分布が PMF 曲線の形状や会合エネルギーの大きさに影響することが予想される。

4.2.4 水、トルエン、IPA の共沸混合物について

水、トルエン、IPA の共沸混合物を分散剤にした場合の PMF の計算結果を図 13 に示す。同図には、比較のため、トルエン単体およびトルエンと IPA の共沸混合物の場合の PMF 曲線も表示している。この共沸混合物を分散剤とした場合のアスファルテン分子の会合エネルギーの絶対値は 3.5 kJ/mol となり、今回調べた分散剤の中では最も小さい値となった。したがって、A 原油のアスファルテンに対して、水、トルエン、IPA の共沸混合物が最適な分散剤になる可能性があると考えられる。

また、この場合も上で述べた RDF を調べ、凝集したアスファルテンの分散に対してそれぞれの分散剤分子がどのように寄与するのか調べた。その結果、トルエンと IPA の共沸混合物の場合に比べて水が加わることでより多くのトルエン分子がアスファルテン分子の縁付近に存在する傾向がみられた。このことより、アスファルテンを溶解する分散剤がアスファルテン分子の縁付近により多く集まる程アスファルテンの会合エネルギーの絶対値が小さくなり、分散剤の効果をより発揮するようになることが予想される。

5. おわりに

石油生産に伴うアスファルテンの析出問題に対して、実際にアスファルテン問題を抱えている油田の A 原油に対してデジタルオイルを作成し、モル分率が最も大きかったアスファルテン分子に対してその会合エネルギーをトルエン、ベンゼン、キシレン、イソプロピルアルコール (IPA)、トルエンと IPA の共沸混合物、水とトルエンと IPA の共沸混合物の 6 種類の分散剤候補に *n*-ヘプタンを合わせた 7 種類の溶剤それぞれの中で計算し比較した。その結果、図 14 にまとめたように、水とトルエンと IPA の共沸混合物がこれらの中で最も効果的な除去剤になる可能性があることが分かった。また、アスファルテン分子近傍の分散剤分子の分布が PMF 曲線の形状や会合エネルギーの大きさに影響するものと考えられた。さらに、トルエンと IPA の共沸混合物を分散剤とする場合、それに水を加えて 3 種類の共沸混合物にすることでアスファルテンの会合エネルギーの絶対値がさらに低下し、トルエン分子がアスファルテン分子の縁付近に集まる傾向が強まっていた。このことから、特にアスファルテンを溶解する分散剤がアスファルテン分子の縁付近により多く集まる程アスファルテンの会合エネルギーの絶対値が小さくなり、分散剤の効果をより発揮す

るようになることが予想される。

ここでは、アスファルテン分散剤の検討に止まったが、デジタルオイルに MD シミュレーションを適用することは、アスファルテン析出問題を解決するための有用な情報を得る有効な方法と考えられる。また、今後、相挙動シミュレーションに用いる状態方程式の入力パラメータの評価やアスファルテンの析出に対する熱力学的検討への展開が期待される。

謝 辞

本論文の内容は、国際石油開発帝石(株)からの受託研究および JSPS 科研費 JP24246148 により実施したものである。発表を許可して頂いた同社に謝意を表す。また、原油分析については AIST の森本正人博士、QMR 法については英国ケンブリッジ大学の Edo S. Boek 博士のそれぞれから多大な助言を頂いた。

参 考 文 献

- 上谷高明, 2013 : 南桑山油田 アスファルテン析出の生産障害とその対策, 石技誌, **78** (6), 436-443.
- 眞田 陽, 2006 : アスファルテン障害対策, 石技誌, **71** (6), 574-581.
- 宮川善洋, 五十嵐雅之, 渡辺拓己, 前田治男, 矢澤仁徳, 米林英治, 2016 : FLASS を用いた等温降圧実験におけるアスファルテン析出圧力の考察, 石技誌, **81** (3), 223-229.
- Amin, A., Riding, M., Shepler, R., Smedstad, E., and Ratulowski, J., 2005 : Subsea Development from Pore to Process. *Oilfield Review Spring*, **17** (1), 4-17.
- Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., DiNola, A., and HaaK, J. R., 1984: Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684-3690.
- Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., and Straatsma, T. P., 1987 : The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269-6271.
- Caleman, C. ; van Maaren, P. J.; Hong, M.; Hub, J. S.; Costa L. T.; van der Spoel, D, 2012 : Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant. *J. Chem. Theor. Comput.*, **8**, 61-74.
- Cenegy, L. M., 2001 : Survey of Successful World-Wide Asphaltene Inhibitor Treatments in Oil Production Fields, SPE 71542.
- de Boer, R. B. and Leerlooy, K., 1995 : Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors, SPE 24987.
- Hibi, R., 2016 : Molecular Dynamics Study on Solutions of Asphaltene Problems using Digital Oil, 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻修士論文.
- Hibi, R., Tagami, K., Kobayashi, K., Liang, Y., Honda, H., Murata, S., Matsuoka, T., Morimoto, M., Uetani, T. and Boek, E. S., 2014 : Investigation of Asphaltene-Asphaltene Association and Aggregation for Compositional Reservoir Simulators by Quantitative Molecular Representations, IPTC18097.
- Hoover, W. G., 1985: Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, **31**, 1695-1697.
- Jorgensen, W.L., Buckner, J.K., Boudon, S. and Tirado-Rives, J., 1988 : Efficient computation of absolute free energies of binding by computer simulations. Application to the methane dimer in water. *J. Chem. Phys.*, **89** (6), 3742-3746.
- Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., and Tirado-Rives, J., 1996 : Development and Testing of the OPLS ALL-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (45), 11225-11236.
- Kästner, J., 2011 : Umbrella Sampling, *WIREs Comput Mol Sci*, **1**, 932-942 DOI: 10.1002/wcms.66.
- Kokal, S. Al-Dawood, N., Fontanilla, J., Al-Ghamdi, A., Nasr-El-Din, H. and Al-Rufaie, Y., 2003 : Productivity Decline in Oil Wells Related to Asphaltene Precipitation and Emulsion Blocks. *SPE Production & Facilities*, **18**, 247-256.
- Li, Z. and Firoozabadi, A., 2010 : Modeling Asphaltene Precipitation by n-Alkanes from Heavy Oils and Bitumens Using Cubic-Plus Association Equation of State. *Energy & Fuels*, **24**, 1106-1113.
- Li, Z. and Firoozabadi, A., 2010 : Cubic-Plus-Association Equation of State for Asphaltene Precipitation in Live Oils, *Energy & Fuels*, **24**, 2956-2963.
- Misra, S., Abduliah, D., Bazuhair, M. K., Aboukshem, A. A., Stenger, B. A., and Al-katheeri, A. B., 2011: Management of Asphaltene Deposition in a Giant Carbonate Onshore Oil Field, Abu Dhabi, U. A. E., SPE 140278.
- Nose, S., 1984 : A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* **52**, 255-268.
- Parrinello, M., and Rahman, A., 1981 : Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182-7190.
- Vanommeslaeghe, K., Hatcher, E., Acharya, C., Kundu, S., Zhong, S., Shim, J., Darian, E., Guvench, O., Lopes, P., Vorobyov, I., and Mackerell, A. D. J., 2010 : CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields. *J. Comput. Chem.*, **31**, 671-690.
- Wang, J., Wolf, R.M., Caldwell, J.W., Kollman, P.A., and Case, D.A., 2004 : Development and testing of a general AMBER force field. *J. Comput. Chem.*, **25** (9), 1157-1174.