論 説
 Original Article

等温降圧実験の統合解析による新アスファルテン析出圧力評価手法の 有用性・汎用性の確立：

アスファルテン高含有油および CO₂ 混合時への適用拡張

宮川 喜洋^{*,†}・渡辺 拓己^{*}・米林 英治^{*}

(Received October 17, 2017 ; accepted May 23, 2018)

A Study to Improve Versatility and Usefulness in The New Evaluation Method of Asphaltene Onset Pressure (AOP) based on Isothermal De-pressurizing Test Data: AOP Measurement using CO₂ Mixed Oil with High Asphaltene Content

Yoshihiro Miyagawa, Takumi Watanabe and Hideharu Yonebayashi

Abstract : The recent asphaltene onset pressure (AOP) detecting method has widely applied Laser-light Scattering Technique (LST) that shows a sudden drop of laser-light transparent due to disturbance by asphaltene precipitated solid particles during isothermal depressurizing test. However, the dependence on one measuring source for deciding AOP might be vulnerable for robust analysis. To improve the reliability of AOP detection, therefore a comprehensive method was established for the interpretation of AOP through simultaneous measuring experiments using synthetic live oil in a certain oil field. For this method, AOPs were simultaneously measured for identical sub-samples with various technologies: laser-light scattering, high pressure microscopic observation of asphaltene particle count and size, and viscosity in the previous report by Miyagawa *et al.* (2016). This method can provide significant advantage such as decrease of experimental error, maximizing effective utilization of costly collected live oil samples, and back up for mistakes in other measuring methods. However, the previous oil samples to be tested were collected from the unique source of domestic oil field. Therefore, the established interpreting method was concerned to fluid-characteristics-depended with low multiplicity of use. This paper demonstrated that the established method could work with versatility using different source oil sample. Furthermore, for more expanded application such as CO₂ EOR investigation, the method was used for CO₂-Oil mixtures and successfully interpreted AOP. Consequently, the interpretation approach was revealed to have universal adaptability.

Keywords : asphaltene, precipitation, onset pressure, solid detection, laser, transmittance, microscope, CO₂ EOR

1. はじめに

生産油田におけるアスファルテン析出による油層障害・生産障害は安定操業の面から非常に厄介な問題であり、当社国内油田においても鋭意解決に取り組んでいる課題である(眞田, 2006; 黒川, 2010; 上谷, 2013)。このアスファルテン析出現象面の理解において、重要な指標の1つがアスファルテン析出圧力(Asphaltene Onset Pressure, AOP)である。近年のAOP測定において広く用いられているのは、SDSを用いた透過レーザー強度の連続測定デー

タ曲線上における変曲点を求める手法であり、旧来の重量法(Gravimetric technique)によるAOP測定と比較して実験時間の短縮と手間が飛躍的に簡素化されたものである。既報(宮川ほか, 2016)では、フローアシュアランスシステム(Flow Assurance System: FLASS, VINCI Technologies社)を使用した等温降圧実験を行い、FLASSに装備されたSDSを含む複数種の計測機器により同時測定された結果からAOPの推定を行った。FLASSには、(1)試料を透過する近赤外線レーザー光の受光強度により油層流体中からのアスファルテン析出を感知する固形物検出器(Solid Detection System: SDS)、(2)視覚的にアスファルテン析出物の粒子数と粒径を観察する高圧力顕微鏡(High Pressure Microscopy: HPM)、(3)試料粘度を測定する電磁式粘度計(Electro Magnetic Viscometer: EMV)および(4)試料密度

* 国際石油開発帝石 技術本部 技術研究所 貯留層評価グループ
 Technical Research Center, Technical Division, INPEX Corporation

† Corresponding author : E-Mail : yoshihiro.miyagawa@inpe.com.jp

Fig. 1 Timeline of Asphaltene Onset Pressure Detecting Techniques

を測定する振動式密度計（Oscillating U-tube Densitometer: OUD）が搭載され、加えて（5）一定温度下の流体適用圧力に対する流体体積の関係を求めるPV測定による流体の沸点圧力（Bubble point pressure: P_b ）ないし飽和圧力（Saturation pressure: P_s ）を一回の等温降圧実験で同時計測可能である。仮にSDSデータ取得に何らかの問題があった場合でも、他のHPMあるいはEMVから得られたデータを解析すればAOPを類推可能であり、既報では新たな統合解釈手法を提示した。採取費用が一般的に高価である坑底油層試料（Bottom Hole Sample, BHS）を無駄にしまう可能性を排除でき、BHSの有効利用および費用対効果の面から、重要な知見であると考えられる。

本報では、既報で導出に使用した南桑山油田（アスファルテン含有率1 wt%程度）とは別種の原油（アスファルテン含有率2.5 wt%程度）を用い、さらにはCO₂攻法を想定した混合流体を用いた場合についても、既報と同様の

FLASSを用いた等温降圧試験を実施し、その同時取得データの統合解析を実践することによって既報で提示した新たな統合解釈手法の汎用性を確認した。

2. 実験装置および実験流体

本研究に使用した主要装置の概要を述べる。

2.1 実験装置

2.1.1 相平衡実験装置（Phase Behavior System, Schlumberger, 旧 D.B. Robinson, Fig. 2 左）

相平衡実験装置（通称PVT装置）の仕様は、上限圧力10,000 psig、温度範囲0~200℃、PVTセル最大容積は約110 ccであり、供試流体の定成分膨張試験（Constant Composition Expansion Test, CCEテスト）に用いた。圧力計精度はフルスケールの±1%以内、測温抵抗体許容差は±0.15℃@0℃、±0.35℃@100℃、±0.55℃@200℃以内、流体体積の計量は測量に用いられるオートレベルとオート

Fig. 2 JEFRI Phase Behavior System (Left) and Flow Assurance System : FLASS (Right) schematic

Fig. 3 Compare Bottom-hole Sample (reported) and Synthetic Fluid (measured)

レベルを垂直移動させるリニアエンコーダで構成されるカセトメーター (Cathetometer: 垂直距離を測定する光学機器) で計測し、流体体積測定精度はおおむね ± 0.005 cc以内である。CCE テストは疑似油層流体およびCO₂添加疑似油層流体の適用圧力 (P_i) に対する体積 (V_i) の関係を測定し、一相状態の流体の減圧過程で流体中からごく微量の気相が生じ二相となる境界圧力、すなわち疑似油層流体の沸点圧力 (P_b) と P_b における飽和体積 (V_b) ないしCO₂添加系の飽和圧力 (P_s) および P_s における飽和体積 (V_s) のポイントを求める。さらにCO₂添加濃度に対してCO₂が疑似油層流体に溶解した際の P_s における体積膨潤率 (Swelling factor: $V_{si} \div V_b$) の算定およびアスファルテン析出状況の目視確認に用いた。

2.1.2 フローアシユアランスシステム (Fig. 2 右)

FLASS の仕様は、上限圧力 15,000 psig、温度範囲 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、SDS (PVT) セル最大容積 200 cc、系内の流体循環ポンプ (Circulating Pump) 容量は 10 cc で、流体の減圧過程で生じるアスファルテン析出挙動測定に用いた。圧力計精度はフルスケールの $\pm 1\%$ 以内、測温抵抗体許容差は $\pm 0.35^\circ\text{C}$ @ -100°C 、 $\pm 0.15^\circ\text{C}$ @ 0°C 、 $\pm 0.55^\circ\text{C}$ @ 200°C 以内、流体体積測定精度はおおむね ± 0.002 cc以内である。同装置はフローループ式の相平衡装置で、設定温度における試験流体の減圧過程の各圧力平衡ステップでループ上に配置された SDS, HPM, EMV および OUD の 4 種類の計測器によって近赤外線レーザー強度、顕微鏡画像、粘度、密度データ、加えて PV データの取得が可能である。

2.2 実験流体

2.2.1 疑似油層流体作成

疑似油層流体はセパレータから採取した Stock Tank Oil (STO) を調達し、PVT レポート記載の坑底原油組成から計算で求めたモル比を基準に 4 種混合ガス (N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆) および高純度炭化水素単成分 7 種 (C₃H₈, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₅H₁₂, *n*-C₅H₁₂, *n*-C₆H₁₄, *n*-C₇H₁₆) を添加混合して作成する。疑似油層流体作成に先立ち、4 種混合ガスの組成分析による計算ガス平均分子量および計算密

度の算定、1,000 psig @ 60°C におけるガス圧縮係数 (gas compressibility factor) 実測のため、相平衡測定装置を用いて同圧力温度条件で平衡化したガスの一部を高圧容器に分取して、大気圧開放時の標準状態 (0°C , 1 atm) におけるガス体積を計量するフラッシュテスト (Flash Test) を実施して 4 種混合ガスの添加体積を求めた。次に組成分析によるモル比に従って混合した 7 成分混合流体の計算ガス平均分子量および計算密度を算定し、1,000 psig @ 60°C における密度測定を実施して 7 成分混合流体の添加体積を求めた。最終的に STO の室温における組成分析、密度測定および平均分子量測定、3,000 psig @ 60°C における密度測定を実施して STO の添加体積を求め、3,000 psig @ 60°C 条件の STO 体積 500.00 cc に対し、1,000 psig @ 60°C 条件で 7 成分混合流体 60.92 cc、4 種混合ガス 291.12 cc を添加して約 850 cc @ 60.0°C , 1,000 psig の疑似油層流体を作成した。

2.2.2 実験流体組成分析

疑似油層流体は揺動攪拌しつつ 2 週間の養生期間を置いた後、一部を相平衡測定装置に導入し、5,000 psig @ 99.0°C で平衡化した流体の一部を高圧容器に分取してフラッシュテストにより大気圧下の標準状態 (0°C , 1 atm) におけるフラッシュガス体積およびフラッシュオイル体積 (60°F) を計量して油の容積係数 (Formation Volume Factor, FVF または Bo) 算出を含むガス油比 (Gas Oil Ratio, GOR) 測定、フラッシュガス (GC-TCD/FID*) およびフラッシュオイル (GC-FID) の組成分析 (Schlumberger メソッド)、フラッシュオイルの密度測定 (OUD 法) と平均分子量測定 (ベンゼン凝固点降下法) およびアスファルテン含有率測定 (IP-143 heptane insolubles 法) を経た後、これらの測定結果から再統合計算により疑似油層流体の組成を求め、PVT レポート記載値とおおむね整合する流体組成 (Fig. 3) であることを確認し一連の実験に使用した。

* GC: Gas Chromatograph, TCD: Thermal Conductivity Detector, FID: Flame Ionization Detector

Fig. 4 Constant Composition Expansion Test and Swelling Factor @ 99.0°C

2.2.3 CO₂ ガス等級

CO₂ ガスは工業用液化炭酸ガス（純度 99.5 vol.% 以上）を一連の実験に使用した。

3. 実験方法および実験結果

3.1 擬似油層流体の定成分膨張試験

CCE テストは、CO₂ 非添加系（流体中 CO₂ 濃度 1.8 mol%）および 4 種類の濃度の CO₂ 添加系（流体中 CO₂ 濃度 9.3, 18.8, 42.1, 68.5 mol%）、計 5 種類の流体に対して 99.0°C で実施した。ここで示す各 CO₂ 濃度について、CO₂ 非添加系は第 2 章 2.1 に記載の方法による実測値であるが、CO₂ 添加系は擬似油層流体の導入モル体積に対して追加添加した CO₂ モル体積から算出した値であるため CO₂ 濃度に若干の誤差を含む可能性がある。これは CO₂ 添加による正確な体積膨潤測定を重視した飽和体積膨潤率の算出を目的としたためである。PV 測定から求めた沸点ないし飽和圧力を Fig. 4(a) ~ (e) に示す。同図において各 CO₂ モル濃度の流体測定圧力 (P_i) における流体体積 (V_i) を、同 CO₂ モル濃度の流体 V_b ないし V_s で除した比容積 (Relative Volume) で表し、赤丸プロットは各 CO₂ モル濃度の流体の沸点圧力 (P_b) ないし飽和圧力 (P_s) を示す。Fig. 4(f) に示す体積膨潤率は、CO₂ 添加濃度の上昇に伴い飽和体積が増加し、擬似油層流体への CO₂ 溶解により CO₂ 濃度 68.5 mol% で体積膨潤が 1.64 倍となる結果であった。CO₂ 非添加系の測定範囲 6,000 ~ 500 psig および 9.3 mol% CO₂ 添加系の測定範囲 4,000 ~ 800 psig の減圧過程でアスファルテン析出の徴候は観察されなかった。18.8 mol% CO₂ 添加系では 2,500 psig 付近から低圧域側で目視可能なアスファルテン析出が観察され、41.2 mol% CO₂ 添加系では 4,000 psig で目視可能なアスファルテン析出の観察に加えて 3,000 psig 付近で流体攪拌用ミキサーの回転が阻害され始めた。68.5 mol% CO₂ 添加系に至っては 5,000 psig ですでに多量のアスファルテンが析出している状況であり、流体攪拌用ミキサーの回転阻害およびミキサーがスタックされる現象が生じる状況であった。

3.2 擬似油層流体 - CO₂ 添加系の AOP 測定

擬似油層流体と CO₂ ガスの混合割合による詳細なアスファルテンの析出状況を確認する目的で、FLASS を用いて 99.0°C、8,000 psig から計測可能な低圧域間で等温降圧実験を実施した。ベースラインとなる CO₂ 非添加系 (CO₂ 濃度 1.8 mol%)、第 3 章 3.1 でアスファルテン析出を確認した CO₂ 濃度領域間の 21.8 mol% および 44.6 mol% CO₂ 添加系の 3 点で PV カーブ、近赤外線レーザー強度カーブ、アスファルテン粒子数および粒子表面積画像、流体粘度および密度測定データの取得と併せて HPM 画像データから得られるアスファルテン粒子表面積 / 粒子数分布図を作成してアスファルテン析出挙動を確認した。

3.2.1 CO₂ 非添加系（流体中 CO₂ 濃度 1.8 mol%）

計測データを Fig. 5 に示す。左列上から PV, SDS, HPM, EMV/ODU プロファイル、中央列（上から 7,999, 7,000, 6,000, 5,000, 4,000, 3,000, 2,000, 1,001 psig）は

右列画像に対応した HPM 平均粒子径 / 粒子数分布図である。以降の 21.8 mol% CO₂ (Fig. 6), 44.6 mol% CO₂ (Fig. 7) 添加系も同様な配列で表記する。PV プロファイルは、等温降圧に伴い流体体積が増加傾向を示し、沸点圧力に到達すると一相流体中からガスが遊離しはじめ気液二相圧力

領域となり、圧力の低下に比例して遊離ガス体積の増加により総体積 (Total Volume) が急激に増加する挙動を示す。ここでは沸点圧力は明示しないが、ここでの測定値は次に述べる SDS レーザー強度プロファイルから得られる沸点圧力と整合する。SDS レーザー強度プロファイルは、等

Fig. 5 Flass measurements (PV, SDS PTL, HPM, Viscosity, Density and Particle Size / Counts Distribution) of original fluid (CO₂ not added)

温降圧に伴う流体の密度低下による色相変化により近赤外線レーザー強度が上昇傾向を示す。沸点圧力に到達すると流体中に気泡が生じるためレーザー光が散乱して低下する挙動を示したのち透過位置が気相になるとレーザー強度は急激に上昇する。アスファルテン析出を検出できない粒子数 / 粒子表面積 (SDS 検出下限) である場合、沸点圧力

に到達するまでレーザー強度は直線ないし緩やかな2次曲線でレーザー強度が上昇するカーブが得られる。この計測プロファイルからはアスファルテン析出を示す挙動が確認できないことからアスファルテン析出は生じない判定となる。HPM 粒子数 / 平均粒子表面積プロファイルは、等温降圧に伴い粒子数は増加する傾向を示し、平均粒子表面積

Fig. 6 FLASS measurements (PV, SDS PTL, HPM, Viscosity, Density and Particle Size / Counts Distribution) of 21.8 mol% CO₂ Added Fluid

は縮小傾向を示している。この計測プロファイルからはアスファルテン析出を示す挙動が確認されない。なお HPM では微細水粒子を含む流体（エマルジョン）や微細鉱物粒子を含む流体サンプル中の不純物がアーチファクトとなり粒子数としてカウントされるため正確な結果を得ることができない。粘度 / 密度プロファイルは、等温降圧に伴い低下傾向を示す。沸点圧力に到達して機構内の流体中から気泡が生じると計測値が急激に低下ないし上昇する挙動を示す。アスファルテンの析出が生じた場合、粘度プロファイルが平行ないし上方に変曲するポイントが現れるが、本プロファイルでは直線的に粘度が低下しておりアスファルテン析出を示す挙動が確認できない。なお密度プロファイルからは密度計の構造上、析出挙動は得られない。粒子径 / 粒子数分布プロファイルは、等温降圧過程の分布 Fig. 5 右列の HPM 画像から粒子数と粒子径を検出して統計処理した結果に基づき、数 μm グリッド範囲毎の検出粒子径に該当する粒子数をカウントしたグラフを生成 (Fig. 5 中央列) する。これにより等温降圧過程での粒子数と粒子径の析出挙動が視覚的に認識し易くなる。等温降圧過程で数 ~ 数十 μm グリッド付近の粒子数の増加が確認できる。HPM 画像は、等温降圧に伴い流体色相が暗色から明色に変化する。これは流体密度の低下に起因し、SDS プロファイルで得られる近赤外線レーザー強度カーブの傾きに影響を与え、流体組成比や有機固形物の含有率の違いによりレーザー強度の傾きも変化する。CO₂ 非添加系 (1.8 mol% CO₂) の総合判定は、HPM 粒子数 / 平均粒子表面積および分布図で粒子数の増加が確認できるが、平均粒子表面積が $30 \mu\text{m}^2$ (平均粒子径: $6.2 \mu\text{m}$) 以下であり、SDS および粘度プロファイル上でも析出を示す挙動が確認されないことから、オリジナルの流体組成では油層圧力が沸点圧力に低下する過程において油層内でアスファルテン障害が生じないと考えられる。

3.2.2 21.8 mol% CO₂ 添加系

計測データを Fig. 6 に示す。中央列の HPM 平均粒子径 / 粒子数分布図と右列画像は上から 8,000, 7,000, 6,000, 5,001, 4,000, 2,960, 2,500, 2,000 psig である。PV プロファイルは、20 mol% 相当の CO₂ ガスを添加したことにより、飽和圧力ならびに飽和体積が上昇する方向にシフトしている。挙動としては第 3 章 3.2.1 で述べた CO₂ 非添加系の PV プロファイルと同様である。飽和圧力は 1,650 ~ 1,600 psig 間に存在し、次の述べる SDS レーザー強度プロファイルでの飽和圧力値と矛盾しない。SDS レーザー強度プロファイルは、等温降圧に伴う流体の密度変化による色相変化により近赤外線レーザー強度が上昇傾向を示し、飽和圧力に到達する前にレーザー強度の低下挙動が見られ、アスファルテン析出により透過光の散乱が生じてレーザー強度が弧を描きながら低下して飽和圧力に到達するプロファイルである。AOP はレーザー強度が直線ないし緩やかな 2 次曲線でレーザー強度が上昇するカーブのトレンドから乖離し始める圧力ポイントに相当する。このケースでは 2,600 psig 付近に AOP が存在する。HPM 粒子数 / 平均粒

子表面積プロファイルの粒子数は等温降圧に伴い不安定なプロファイルで増加する傾向を示し、平均粒子表面積は等温降圧に伴い不安定であるが緩やかな増大傾向を示しながら 2,600 psig で急激な粒子表面積の増大が見られる。この圧力領域で急激な凝集反応が生じたことによりアスファルテン粒子数の増加が止まり、凝集反応圧力領域以下では粒子数が 1,000 カウント付近で推移するプロファイルが確認できる。AOP の判定には影響ないが 2,000 psig に至っては画像処理ソフトウェアの検出アルゴリズムの対応範囲を超える析出凝集状況となり適正な検出ができていない。粘度プロファイルは、一定以上の粒子数の発生ないし粒子径に成長した粒子が粘度計のピストン挿入部とピストンのアニュラーに析出することで、ピストンの駆動が阻害され粘度プロファイルに変曲点が見れる。ここでは 2,600 psig から粘度プロファイルに乱れが生じ始め、1,600 psig 付近で飽和圧力に達して計測値が上昇傾向を示すプロファイルである。これは AOP で析出直後の微小なアスファルテン粒子が圧力降下に伴い凝集してアスファルテン凝集体の粒子径が粘度計のピストン駆動を阻害する大きさに成長したことを意味し、油層障害を発現する可能性を示唆すると考察する。粒子径 / 粒子数分布プロファイルは、等温降圧過程の 6,000 psig では、7,000 psig で出現していない $150 \mu\text{m}$ 以上の粒子径の析出物がいったんカウントされ始める。この現象は装置系内に付着していたアスファルテン粒子が剥がれ一時的に HPM セル内に流入したことに起因する現象である。5,000 psig 以下では圧力が低下するにつれ徐々に凝集増大する粒子がカウントされる範囲が広がり、同時に微細粒子のカウント数の増加が見られる。HPM 画像は、等温降圧に伴い流体色相が暗色から明色に変化しつつ、アスファルテン析出および凝集過程が観察された。21.8 mol% CO₂ 添加系の総合判定は、HPM 画像および粒子径 / 粒子数分布プロファイルでは 6,000 psig から目視確認可能な数個の粒子が見え始めるが SDS プロファイルで検出された AOP は 2,600 psig であり、画像 / 分布プロファイルからも 3,000 psig ~ 2,500 psig の減圧領域間で最大平均粒子表面積 $350 \mu\text{m}^2$ (最大平均粒子径: $21.1 \mu\text{m}$) の粒子が大幅に増加し、SDS AOP 判定値と整合する挙動である。21.8 mol% CO₂ 添加系の流体組成では油層圧力が 2,600 psig 付近に低下するとアスファルテン析出が発現し始め、1,500 psig 付近に低下するとアスファルテン粒子が凝集し軽微な流路閉塞の徴候を発現し始める可能性が示唆される。

3.2.3 44.6 mol% CO₂ 添加系

計測データを Fig. 7 に示す。中央列の HPM 平均粒子径 / 粒子数分布図と右列画像は上から 8,000, 7,000, 6,000, 5,001, 4,000, 3,000, 2,500 psig である。PV プロファイルは、21.8 mol% CO₂ 添加流体にさらに約 23 mol% 相当の CO₂ ガスを添加したことにより、飽和圧力ならびに飽和体積が上昇する方向にシフトしている。挙動としては第 3 章 3.2.1 で述べた CO₂ 非添加系の PV プロファイルと同様である。44.6 mol% CO₂ 添加系流体の飽和圧力は 2,550 psig 付近に存在し、次の SDS レーザー強度プロファイルでの AOP 挙

動と矛盾しない。SDS レーザー強度プロファイルは、測定開始圧力 8,000 psig ですでにアスファルテンが析出しており AOP は 8,000 psig 以上の圧力領域に存在するとの判定になる。初期段階で軽質成分含有割合が多い流体はアスファルテン分散状況が不安定な傾向にあり、SDS プロファ

イルから AOP の推定が困難な場合が多い。HPM 粒子数 / 平均粒子表面積プロファイルは、粒子数は測定開始圧力 8,000 psig ですでに 550 カウント、平均粒子表面積は $1,000 \mu\text{m}^2$ 計測している。5,200psig 付近から粒子数は 400 カウントに減少し、平均粒子表面積は $1,500 \mu\text{m}^2$ 付近に増大

Fig. 7 FLASS measurements (PV, SDS PTL, HPM, Viscosity, Density and Particle Size/Counts Distribution) of 44.6 mol% CO₂ Added Fluid

する。4,300 psig 付近から飽和圧力に向かい粒子数は 800 カウントに増加，平均粒子表面積は $200 \mu\text{m}^2$ 付近に縮小する不安定な挙動である。測定開始圧力 8,000 psig ですでに $1,000 \mu\text{m}^2$ 前後の平均粒子表面積を計測しており，粒子数の増加／減少ならびに平均粒子表面積の増大／縮小傾向は確認できるものの，粒子数／平均粒子表面積検出アルゴリズムで対応不能な不安定な析出凝集状況である。粘度プロファイルは 6,500 psig 付近から乱れが生じ始め，5,200 psig 付近から低圧領域に向かいさらに大きな乱れが生じている。この圧力は HPM 平均粒子表面積プロファイルで平均粒子表面積が増大し始める圧力ポイントに整合する。粒子径／粒子数分布プロファイルは，凝集アスファルテンが

HPM 画像の大半を占めており，大部分の検出粒子径がグラフ粒子径スケールの最大値 $2,000 \mu\text{m}$ 以上の位置に存在し，提示した分布図には粒子径／粒子数分布プロファイルが正しく反映されていない。HPM 画像は，等温降圧に伴い流体色相が暗色から明色に変化しつつ，アスファルテン析出および凝集過程が観察され，3,000 psig 以下の領域では画像領域のほとんどが凝集アスファルテンで覆われる様子が確認できる。44.6 mol% CO₂ 添加系の総合判定は，測定開始圧力 8,000 psig 以上に AOP が存在するものと推定され，計測された平均粒子表面積が $1,000 \sim 1,500 \mu\text{m}^2$ （平均粒子径：35.6～43.7 μm ）であり軽微な流路閉塞が懸念される。

Fig. 8 AOP behavior analysis of FLASS acquisition data, CO₂ contents 1.8 mol%, 21.8 mol% and 44.6 mol%

3.2.4 取得データの統合解析

AOP 測定で近年一般的に利用される近赤外線レーザー強度に相関する同時取得データを特定するために、第3章 3.2 で取得した計測データを Fig. 8 に併記し示す。左列は CO_2 含有率 1.8 mol%，中央列は 21.8 mol%，右列は 44.6 mol%，上から PV カーブ、近赤外線レーザー強度、HPM 粒子数、HPM 粒子面積、粘度および密度の順に配置する。図中の赤破線は沸点圧力 (P_b) ないし飽和圧力 (P_s)、黒破線はアスファルテン析出圧力 (AOP) の圧力ポイントを示す。第3章 3.2.1 でアスファルテンの析出が発現しないと判定した CO_2 非添加系の疑似油層流体 (1.8 mol% CO_2) では、HPM 粒子数は測定開始圧力の 8,000 psig から沸点圧力までの減圧過程で 40~670 カウントに増加しているが、HPM 粒子表面積は 30 から $10 \mu\text{m}^2$ (粒子径 $6.2 \sim 3.6 \mu\text{m}$) に縮小している。近赤外線レーザー強度は $1.0 \text{ E}-6 \text{ mW}$ オーダーの緩やかな 2 次曲線でレーザー強度が上昇するカーブを示しているが飽和圧力に到達するまでにアスファルテン析出を示すレーザー強度の低下プロファイルが認められないことから、アスファルテン凝集が生じない状態で粒子数が増加しても近赤外線レーザー強度に大きな影響を与えないと推察する。一方、近赤外線レーザー強度の低下挙動が見られた CO_2 濃度 21.8 mol% の流体では、近赤外線レーザー強度による AOP は 2,600 psig であり、HPM 粒子表面積が $40 \mu\text{m}^2$ 前後から $350 \mu\text{m}^2$ (粒子径 $7.1 \sim 21.1 \mu\text{m}$) に転じる圧力ポイントに一致する結果である。また粘度データからも同じ圧力ポイントに変曲点が見て取れ、近赤外線レーザー強度および HPM 粒子表面積の変曲点と整合する。既報で近赤外線レーザー強度 AOP 検出下限は $35 \sim 40 \mu\text{m}^2$ (平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ 前後) であると推定したが、今回の供試流体でも同じ $0.2 \sim 2.0 \text{ cP}$ レンジのピストン振動子を挿入した粘度測定で、凝集体の粒子表面積が $40 \mu\text{m}^2$ (粒子径 $7.1 \mu\text{m}$) 前後に成長することで粘度データからも AOP の推定が可能なプロファイルが得られ、異なる流体であっても同様な再現性を示すことを確認した。 CO_2 濃度 44.6 mol%

の流体では、測定開始圧力の 8,000 psig ですでに $1,000 \mu\text{m}^2$ (粒子径 $35.7 \mu\text{m}$) を超えるサイズのアスファルテン凝集粒子が 500 個以上出現しており、AOP は 8,000 psig 以上の圧力領域に存在する。近赤外線レーザー強度は $1.0 \text{ E}-7 \text{ mW}$ オーダーとなりアスファルテン凝集径が増大した影響で大きく低下し、HPM 粒子表面積と粘度プロファイルに注目して取得データを検証すると緑破線で示す粒子表面積のサイズ変化のポイントおよび紫破線で示す粘度変化のポイントでレーザー強度の傾きに変化が見られる傾向ではあるが、レーザー強度が $1.0 \text{ E}-7 \text{ mW}$ オーダー以下の領域では激しいアスファルテン凝集が生じているため適正な近赤外線レーザー強度、粒子数、粒子表面および粘度計測値が得られない可能性が高い。以上の結果から等温減圧過程でアスファルテン析出が緩慢な流体では、近赤外線レーザー強度が $1.0 \text{ E}-6 \text{ mW}$ オーダー以上の領域で AOP 推定が可能であるが、 $1.0 \text{ E}-7 \text{ mW}$ オーダー以下の領域では過大なアスファルテン析出凝集の影響で計測プロファイルが不安定になり推定が困難になる。これらの解析から FLASS に搭載される SDS の近赤外線レーザー検出特性は粒子表面積と相関があり、アスファルテン平均粒子表面積が $35 \sim 40 \mu\text{m}^2$ (平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ 前後) に達するとレーザー強度に低下挙動が起こり始め、粘度特性はアスファルテン平均粒子表面積が $40 \mu\text{m}^2$ (粒子径 $7.1 \mu\text{m}$) 前後に成長すると圧力低下に伴う直線的粘度低下挙動の乱れが生じ始めるポイントが近赤外線レーザー法の AOP と一致する可能性が示唆された。ただし油層流体組成によりアスファルテン析出が活発に生じる流体では光学的手法ならびに視覚的手法による測定が困難となる。

4. 疑似油層流体と南桑山 BHS のアスファルテン安定性の考察

今回の測定に用いた CO_2 非添加系の疑似油層流体の等温降圧ではアスファルテン析出の兆候は確認されなかった。一方、既報の FLASS 測定で用いた南桑山 BHS の等温降圧過程でアスファルテン析出が確認されている。Fig.

Fig. 9 Compare of Composition of Synthetic Fluid and Minami - kuwayama BHS

9に示した組成から擬似油層流体と比較すると、南桑山BHSにはCO₂が0.3 mol%含有し、CH₄が7 mol%程度、C₂H₆が1 mol%程度、アスファルテン析出を促進する方向に作用するC₇H₁₆/C₈H₁₈が各々2 mol%程度多目に含まれ、C₁₁以降C₃₅までは0.2~0.6 mol%範囲で少な目となり、C₃₆⁺で2 mol%程度少ない全体的に見てライトエンドの飽和分が多い特徴がある。擬似油層流体のアスファルテン/レジン(A/R)比は0.11(A:2.4 wt%, R:21.0 wt%)に対し、南桑山BHSのA/R比は0.14(A:1.0 wt%, R:7.1 wt%)であり、A/R比では大きな違いが見られないが、流体中に含まれるレジン濃度では擬似油層流体に比べ南桑山BHSは1/3程度と含有率が少ない。南桑山BHSのアスファルテン析出挙動は、生産に伴う圧力減退に加え、流体の飽和分/芳香族分/レジン分の含有バランスが不安定さを引き起こす一因であると考えられる。

5. ま と め

本来AOP測定は、一次回収モードで生産されるアスファルテンを含有する油層流体を対象に実施される。原油生産に伴う圧力減退によるアスファルテン析出・凝集による油層障害、坑内および地上生産設備でのアスファルテン沈降・堆積によるセパレータなどの分離能力の低下、原油貯蔵タンクでの堆積物の沈殿量の推定、それを緩和させるアスファルテン分散ケミカルの選定、さらに原油出荷時のアスファルテン含有原油と軽質炭化水素分に富むコンデンセート流体との混載時に生じるアスファルテン析出など、上流から下流間の操業で起こりうる有機固形物析出問題を検討・対策を考えるための基礎となるスタディである。

FLASSによるAOP推定の総合解析手法は、初期油層状態でアスファルテンが析出している油層流体を除き、AOPを下回らない油層圧力条件下で採取されたBHS、アスファルテン含有原油で原油生産に伴う圧力減退によってアスファルテン析出が生じない油層流体では、飽和分/芳香族分/レジン分/アスファルテン分の含有比率に依存せず汎用性があることを確認した。ただし、二三次回収モードを想定してCO₂、随伴ガス(Associated gas)などの添加濃度を増加させた場合、油層流体組成のライトエンド成分含有率の増加に伴いヘビーエンド成分含有率が低下するため、ある添加濃度以上に達すると測定開始圧力ですでにアスファルテン析出が生じるためAOPは測定開始圧力以上との評価となる。このようなアスファルテン含有流体を貯留する油層に対してガスEOR適用を検討する場合、最終的には油層コアを用いたコア流動実験によりアスファルテン析出に伴う孔隙閉塞の有無の確認評価が必須となる。

今回対象とした疑似油層流体は2.5 wt%前後のアスファルテンを含有するが、油層条件下の一時回収モードでは沸点圧力までの減圧過程においてアスファルテンが析出しない流体であることをCCEテストおよびFLASS測定で確認した。同油層にCO₂攻法を適用した場合、CO₂濃度が18 mol%付近に達すると流体中からアスファルテンが発現し始め、CO₂濃度の上昇につれアスファルテンの析出量が増

加し、凝集体のサイズも大きくなる傾向である。ここで析出したアスファルテンは、操業現場で一般的にアスファルテン除去処理に用いられるキシレンを装置系内に導入して加圧浸漬しておくことで容易に除去可能であったことから、油層障害の兆候が見られ始めた時点でCO₂圧入井近傍に析出するアスファルテンをキシレンなどの芳香族溶媒で定期的に浸漬処理することで油層障害の回避が可能となると思慮する。

一方、既報の南桑山油田の油層流体は、流体中に1wt%前後のアスファルテン分を含有しており、ライトエンドの飽和分含有比率が高目でヘビーエンド成分含有比率が低目かつレジン分の含有率が少ない流体であり、アスファルテン析出挙動はライトエンドの飽和分とレジン分の含有バランスおよび油層圧力の減退過程で流体中のアスファルテン分子とレジン分子間距離が徐々に広がることによりアスファルテンの析出が始まり、極性を有することによる凝集、沈殿過程を経て油層障害の発現に至るものと現段階では推察する。

本報告で改めてFLASSに装備された複数種の計測機器により同時測定されたデータを用いて同一流体ごとにAOPを統合解釈する手法の有用性を提示した。既報の南桑山油田原油と異なる油田産原油、さらに自然減退だけでなくCO₂EORを想定した場合においてもFLASS測定開始圧力以下でアスファルテン析出が生じないCO₂添加濃度範囲における適用性を示した事により、同手法が汎用的に適用可能な技術であることを確認した。

謝 辞

本稿の公表を許可して頂きました国際石油開発帝石株式会社に謝意を表します。

SI 単位換算係数

$$\begin{aligned} (\text{PSIG} + 14.6959) \times 6.89476 \text{ E} - 3 &= \text{MPa} \\ \text{cP} \times 1.0 \text{ E} - 3 &= \text{Pa} \cdot \text{s} \\ 141.5 / (131.5 + \text{API}^\circ) &= \text{g/cm}^3 \end{aligned}$$

引 用 文 献

- 宮川 喜洋ほか, 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.
- 岡部 博, 2008: CO₂ 攻法による増進回収とCO₂ 地下貯留への展望—JNOC-JOGMEC の事例—, 資源・素材学会誌, **124**, 681-693.
- 當舎 利行ほか, 2013: CO₂ 地中貯留: 「地球温暖化」対策への地質学の貢献可能性, 地質学会誌, **119**(2), 124-138.
- 薛 自求ほか, 2008: 長岡プロジェクトからみた二酸化炭素地中貯留技術の現状と課題, 地学雑誌, **117**(4), 734-752.
- 佐々木 久朗ほか, 2015: CO₂ の循環と地中貯留に関わる課題および総合的地域エネルギーシステムの提案, 資源・

- 素材学会誌, **131**, 503–508.
- 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), 496–499.
- 黒川 進, 2010 : 坑井データを用いたアスファルテン析出挙動の推定, 石技誌, **75**(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.
- Abdallah, D. *et al.* 2010 : Asphaltene Studies in on-shore Abu Dhabi Oil fields, PART II: Investigation and mitigation of asphaltene deposition - a case study. SPE-138039-MS.
- Abdallah, D. 2012 : Impact of Asphaltenes Deposition on Completion Design for CO₂ Pilot in an Onshore Abu Dhabi Field. SPE-162190-MS.
- Adyani, W.N. *et al.* 2011 : A Systematic Approach to Evaluate Asphaltene Precipitation During CO₂ Injection. SPE-143903-MS.
- Ali, M.A. 2012 : Laboratory Investigation of Dynamic Growth of Asphaltene Deposition and Formation Damage on Sandstone Cores. SPE-163274-MS.
- Buriro, M.A. and Shuker, M.T. 2013 : Minimizing Asphaltene Precipitation in Malaysian Reservoir. SPE-168105-MS.
- Garcia, M.C. *et al.*, 2001 : Production Restarting on Asphaltene-Plugged Oil Wells in a Lake Maracaibo Reservoir. SPE-69513-MS.
- Gholoum, E.F., Oskui and Salman, M. 2003 : Investigation of Asphaltene Precipitation onset Conditions for Kuwait Reservoirs. SPE-81571-MS.
- Gonzalez, D.L., Jamaluddin, A.K.M., Solbakken, T., Hirasaki, G.J. and Chapman, W.G. 2007 : Impact of Flow Assurance in the Development of a Deepwater Prospect. SPE-110833-MS.
- Jamaluddin, A.K.M. *et al.* 2000 : Experimental and Theoretical Assessment of the Asphaltene Precipitation Characteristics of the Sahil Field under a Proposed Miscible Gas Injection Scheme. SPE-87292-MS.
- Jamaluddin, A.K.M., Nighswander, J. and Joshi, N. 2003 : A Systematic Approach for Characterizing Hydrocarbon Solids. SPE-86573-PA. *SPE Journal*, **8**(3), 304–312.
- Kokal, S. *et al.* 2002. Productivity Decline in Oil Wells Related to Asphaltene Precipitation and Emulsion Blocks. SPE-77767-MS.
- Kokal, S. and Al-Dokhi, M. 2008 : Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. SPE-105534-PA. *SPE Prod. & Oper.*, **23**(3), 312–317.
- Memon, A. *et al.*, 2012 : Miscible Gas Injection and Asphaltene Flow Assurance Fluid Characterization: A Laboratory Case Study for Black Oil Reservoir. SPE-150938-MS.
- Montesi, A. *et al.*, 2011 : Asphaltene Management in GOM DW Subsea Development. OTC-21587-MS.
- Negahban, S. *et al.*, 2005 : An Experimental Study at An Abu Dhabi Reservoir of Asphaltene Precipitation Caused by Gas Injection. SPE-80261-PA. *Journal of SPE Prod. & Fac.*, **20**(2), 115–125.
- Okabe, H. Takahashi, S. and Mitsuishi, H. 2010: Distribution of asphaltene deposition in the rock samples by gas injection. SPE-138765-MS.
- Oskui, G.P. *et al.*, 2006 : Laboratory Technique for Screening Asphaltene Inhibitors for Kuwaiti Reservoirs. SPE-106361-MS.
- Takabayashi, K. *et al.*, 2012 : Do Asphaltene Deposition Troubles Happen In Low Asphaltene Content Of Crude Oil? SPE-161489-MS.
- Takahashi, S. *et al.*, 2003 : Characteristics and Impact of Asphaltene Precipitation During CO₂ Injection in Sandstone and Carbonate Cores : An Investigative Analysis Through Laboratory Tests and Compositional Simulation. SPE-84895-MS.
- Yen, A., Ralph Yin, Y. and Asomaning, S. 2001 : Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies. SPE-65376-MS.
- Yin, Y. R., Yen, A.T. and Asomaning, S. 2000 : Asphaltene Inhibitor Evaluation in CO₂ Floods: Laboratory Study and Field Testing. SPE-59706-MS.
- Yonebayashi, H. *et al.*, 2011 : Ready for Gas Injection: Asphaltene Risk Evaluation by Mathematical Modeling of Asphaltene Precipitation Envelope (APE) With Integration of all Laboratory Deliverables. SPE-125643-PA. *SPE Proj. Fac. & Const.*, **6**(2), 71–81.
- Yonebayashi, H., Tosic, S., and O'Brien, D.R., 2013 : Geology and Geohistory Contribute to Flow Assurance. SPE-154585-PA. *SPE Prod. & Oper.*, **28**(2), 129–134.
- Yonebayashi, H. and Tosic, S., 2015 : Geology and Geohistory Contribute to Flow Assurance, Part II: Asphaltene-Risk Evaluation Incorporating Geological Heterogeneity and Covering All Operating Temperatures. SPE-164877-PA. *SPE Prod. & Oper.*, **30**(3), 215–222.
- Zhou, Y. and Sarma, H.K. 2012 : Asphaltene Precipitation Behavior during Gas Injection in a UAE Carbonate Reservoir and a Faster Experimental Strategy to Predict Asphaltene Onset Pressure. SPE-161147-MS.