分子レベルでの原油のモデル化と油層工学への応用

松岡俊文¹•村田澄彦²•梁 云峰³•増田昌敬³

¹深田地質研究所 ²京都大学大学院工学研究科 ³東京大学大学院工学系研究科

Molecular Modeling of Crude Oil in Reservoir Engineering

MATSUOKA Toshifumi¹, MURATA Sumihiko², LIANG Yunfeng³, MASUDA Yoshihiro³

¹Fukada Geological Institute ²Graduate School of Engineering, Kyoto University ³School of Engineering, The University of Tokyo

要旨:20世紀初頭,ヨーロッパを中心に物理学において科学革命が起こり,その後の科学技術の 発展に大きな影響を与えた.この科学革命の新しいパラダイムは,自然界が原子と分子で構成さ れているという自然観である.この論文で対象とする原油は,さまざまな種類の有機化合物の分 子で構成された流体であり,分子レベルでの原油のモデル化を試みる.我々は2014年にこのコ ンセプトを提案し,デジタルオイル(Digital Oil)と名付けた.デジタルオイルは,化学分析に基 づく原油の分子モデルであり,複数の代表的な分子によって表現されるモデルである.さらに, デジタルオイルを用いることで分子のシミュレーション手法である分子動力学を利用して,原油 の持つ多くの物理化学的特性をより深く洞察できることを示す.

キーワード:ナノジオサイエンス,デジタルオイル,アスファルテン,原油,分子動力学シミュ レーション

Abstract: At the beginning of the 20th century, a scientific revolution occurred in physics centered on Europe, and it had a significant impact on the developments of science and technology. The new paradigm of this scientific revolution is that the natural world is composed of atoms and molecules. The crude oils discussed in this paper are fluids composed of molecules of many types of organic compounds. In this paper, we try to model crude oil at the molecular level. We had proposed this concept in 2014 and named as Digital Oil. Digital Oil is a molecular model of crude oil based on chemical analysis and contains several representative molecules. Furthermore, we show that digital oils can provide deeper insights into crude oils' physicochemical properties through molecular dynamics, a simulation technique for molecules. Keywords: NanoGeoscience, Digital Oil, Asphaltene, Crude Oil, Molecular Dynamics Simulation

1. はじめに

およそ 100 年前に物理学の世界で科学革命が 起きた. それ以前においては,地上における万物 の運動はニュートン力学(古典力学)に従ってい るとされて来た.しかしながら,物質を細分化し て行くと,分子や原子さらに電子やクォークなど の素粒子で構成されているという自然観が提唱さ れた.そしてこれらの超微小な物質の運動は、それまでとは全く違った量子力学と呼ばれる運動原理に従っていることが分かった.この科学革命は、 その後の自然科学の世界観を大きく変え、現在に至っている.日常生活において、分子や原子や素粒子を意識する機会は非常に少ない.しかし、このような自然観に基いて開発されてきた多くの科学技術に現代社会は立脚している.

本論文は、この自然観を地球科学の世界に持 ち込もうという一つの試みの紹介である.ここで は、このようなアプローチを「ナノジオサイエン ス (NanoGeoscience)」と呼ぶことにする (Hochella, 2008; Miranda and Matsuoka, 2008; Reich, 2011). 無論これは造語であり、極微量と いう Nano (十億分の 1) と Geoscience (地球科 学)を組み合わせたものである.具体的には、地 球科学の関連分野において、現象を分子や原子ス ケールで観察・解明し、そしてそれを基にマクロ な現象を説明しようとする学問分野を意味してい る.同様な考えを実現し成功した学問分野に、分 子生物学がある.現在世界はコロナウイルスと 戦っているが、ワクチン開発には分子生物学の知 識と道具が総動員されている.

2. ナノジオサイエンス

ナノ世界の知識の必要性を経験するために、 非常に簡単な例題を考えてみる.水1リットルと エタノール1リットルを混合すると、その体積は 2リットル未満になることはよく知られている. なぜ体積が減るかを説明するには、各々の分子構 造を知る必要がある.水は1個の酸素原子と2個 の水素原子から構成された分子であり、エタノー ルは1個の酸素原子と6個の水素原子に、さらに 2個の炭素原子が結合した分子である.水とエタ ノールを混合すると、水分子の隙間の大きい構造 の中にエタノール分子が入り込み、全体として体 積が減少する.また水は温度によって、気体、液 体、固体(氷)に相変化を生じる.そして氷にな ると、水よりも体積が増えることも常識であるが、 この体積増加を説明するには、やはり氷における 分子の様態を知ることが必要になる.水が氷に変 化する事による体積膨張は、岩石の風化を引き起 こしている大きな原因である事はよく知られてい る.

さらに、水は通常の氷とは別の結晶構造を作 ることも知られている. 資源分野で話題のメタン ハイドレートは、包接水和物とも呼ばれ、水分子 が作るかご状の結晶構造の中に、メタン分子が取 り込まれた物質である. 分子式は CH4・5.75H2O であり、燃える氷などとも呼ばれる.水分子が作 るかごの中に入る分子としては、二酸化炭素や窒 素も知られている. メタンハイドレートをエネル ギー資源と見た時、ハイドレート層に二酸化炭素 を圧入しメタンガスを生産する手法が提案されて おり、フィールドでの実験も行われた.実験によ ると、二酸化炭素単体の圧入ではなく、 圧入ガス に窒素を混合することでメタンの生産効率が増す ことが分かった.これらはマクロな現象としての 観察事実ではあるが、十分な物理化学的説明は出 来ていない. 二酸化炭素がメタンと置換する過程 における窒素分子の役割などの議論には、分子レ ベルでの考察が必要になる (Jia et al., 2016, 2017; Matsui et al., 2020).

もう一つの例として、土木工学において重要 なセメント材料を考える.セメントパウダーに水 を加えれば、ほぼ剛体と言えるセメントペースト が形成される.このセメントをサブミリメートル スケールで観察すると、セメントは岩石と同じく 固体部と微小な孔隙を持つ多孔質弾性体と見なさ れ、実験的な計測を基にマクロな材料特性が議論 されて来た.セメントにおける固体部はさらに、 トバモライトやジェナイトと呼ばれる鉱物によっ て構成されることが知られている.つまりセメン トは、岩石の様に複数の鉱物で構成された複合材 料と言える.この様な複合材料の弾性論的性質を 知る手法として、ミクロ構造が分かっているとき には、均質化法(寺田・菊池,2001)と呼ばれる 手法を基に、媒質のマクロな性質を推定する手法 が提案されている.例えば砂岩などでは、構成さ れる鉱物の弾性論的性質が既知であり、幾何学的 な構造を知ることが出来れば、均質化法の考え方 によって岩石全体の弾性的な性状を推定できる

(Durra et al., 2018). しかしながらセメントの場 合は、構成するトバモライトやジェナイトの分子 構造は既知であるが弾性論的特性は分かっていな い. その理由はこれらの結晶鉱物は、弾性的な性 質を測定できるだけの大きな結晶に成長しない為 である. 小林ほか (2014) はセメントを構成して いるトバモライトとジェナイトに対して、分子動 力学を利用して弾性特性や破壊特性の解明を試み ている. またセメント内部の微小孔隙内の流動現 象の解明に分子シミュレーションを適用する試み もある (岡崎ほか, 2009).

さらに、セメントは放射性物質であるセシウ ム等の元素を吸着し保持出来ることも知られてい る.福島第一原子力発電所の事故によって大量の セシウムで汚染されたコンクリートも多く、材料 内部でのセシウムの吸着挙動を知ることは、今後 の廃炉作業には重要である.しかしながら、具体 的にどの様な吸着現象がセメント内部で生じてい るかなどの議論には不明な点も多く、このような 疑問に対して答えを出せるのがナノジオサイエン スと言える.セメントを構成する分子や原子を対 象に、第一原理計算や分子動力学と呼ばれるナノ スケールで生じている原子や分子間の相互作用を シミュレーションし、それらの原子レベルでの挙 動を考察出来る手法の開発が多くの研究者によっ て進められている(松井, 2015; 中村ほか, 2015; 奥村ほか, 2019).

3. 油層工学とナノジオサイエンス

本論文の目的は、ナノジオサイエンスと呼ば れる手法を油層工学へ応用する試みである.地下 深い地層の隙間に存在する原油は、非常に多数の 有機化合物の混合物である.原油はその物理的な 性状によって、粘性が高く密度も大きい重質油と、 粘性が低く密度も小さい軽質油に大別される.石 油の密度は伝統的にアメリカの石油化学協会

(American Petroleum Institute)が定めている API 比重と呼ばれる指標が用いられており, API 比重 が 28 程度以下の場合は重質油と呼ばれている. また化学的な性状により,スイート原油やサワー 原油と呼ばれたりする.実は原油は単純に炭素原 子と水素原子で構成されているのではなく,一般 的に微量な硫黄原子が含まれている.この硫黄化 合物の少ないものをスイート原油と呼び,硫黄化 合物が多いものをサワー原油と呼ぶ.

原油の生成過程は、有機物が海底に堆積し地 質学的時間を経て地下深く埋没し、高圧かつ高温 の条件下で、巨大な分子構造を持つ有機物が熱分 解されて生成された物質である.そのため原油を 構成する分子の大部分は、炭素原子と水素原子で 構成される炭化水素である.しかしながら炭素原 子や水素原子以外に、ヘテロ原子と呼ばれる硫 黄・窒素・酸素さらに金属(バナジウム、ニッケ ル、鉄など)も取り込んだ比較的大きな有機化合 物も存在している.例えばアスファルトを構成し ているアスファルテン分子なども、原油を構成す る重要な物質であり、ヘテロ原子を多く含んだ有 機化合物である.アスファルテンは原油の粘性を 高め、油を重質油にする物質であり、天然アス ファルト(瀝青)は古代から人類によって利用さ れてきた.

本論文では油田から得られた原油サンプルに 対して化学分析を行い,原油を構成する分子群と その分子構造を同定し,その分子モデルを構築す る手法を概観する.そしてこのモデルを基に,貯 留層内における原油が有している特性を,実験す ることなく分子動力学と呼ばれるシミュレーショ ン手法を用いて推定できることを示す.この様な ナノ世界からのアプローチは,今後油層工学にお いて幅広い応用が期待されるが,ここではその端 緒となるデジタルオイルの概念と応用について述 べる.

4. 油層工学に必要な3つの視点(マクロ・マイ クロ・ナノ)

石油・ガス田の開発で重要な作業の一つは, 貯留層に存在する原油の量を正しく予測し,どの 様な生産計画で油を取り出せばよいかのシナリオ を作ることである.この作業は,油田の経済評価 において必須である.この為に,古くから計算機 上に油層の数値モデルを構築し,生産活動に伴う 油層における原油流動の予測が行われてきた

(Peaceman, 1977). この時最も基礎となるモデ ルは、ブラックオイルモデル (black oil model) と呼ばれる貯留層モデルである. このモデルは、 油層を有限個のセルに分割し、各セル間の物質移 動を油・ガス・地下水の各相に対してダルシーの 法則によって解くことにより、石油の生産に伴う 油・ガス・地下水などの挙動を予測する手法であ る. さらに、1980 年代に 3 次元地震探査法の普 及により、精密な貯留層モデルを構築する方法論 が確立され、シミュレーションの精度は大きく向 上した.この数値モデルにおいては、空間的に設 定される1個のセルのスケールオーダーは、数十 メートル単位であり、モデル全体は数キロメート ルに及ぶ.シミュレーションされる期間は、油田 の開発生産活動を評価するため、十年以上の期間 が対象となる.またモデルを記述するのに必要な パラメータは、各セルにおける孔隙率や相対浸透 率の値である.

石油の探鉱においては、掘削された坑井から コアサンプルが採取される.この資料に対して、 X-線によるコンピュータトモグラフィ(CT)技 術、さらに集束イオンビーム走査電子顕微鏡 (FIB-SEM)などを利用すると、コアサンプルの 微細な孔隙の幾何学的な構造を知ることが出来る

(Akai et al., 2014). さらに岩石を構成している 鉱物表面の化学的な性状も把握できる. これらの 情報を基に, コアサンプルに対する数値モデルを 計算機上に構築できる. これはデジタルロック

(Digital Rock) と呼ばれている (Dvorkin et al., 2011; Hunteret et al., 2018; Schepp et al., 2020). この モデルに対して,格子ボルツマン法 (LBM) な どの流体力学シミュレーション手法を用いると, 非常に微小な孔隙内での油と水の二相流のシミュ レーションが可能となる.デジタルロックに対し て流れの数値シミュレーションを行うと,岩石の 相対浸透率などのマクロな性質が,数値計算に よって知ることが可能になる. (Yamabe et al., 2015; Umeda et al., 2014). この格子ボルツマン法 では,モデル個体部の表面における濡れ性を考慮 した流れのシミュレーションも可能であり,貯留 層を構成する岩石の鉱物表面での物理化学的な性 質も反映させる事が可能となる. またこの計算手 法は,計算中に孔隙の幾何学的な形状を変化させ ることも容易である.この性質を利用すると,流 体と岩石鉱物との化学的な反応によって,鉱物表 面への固形物の析出などの為,孔隙の幾何学的な 変化を含む現象に対するシミュレーションも可能 となる.さらに格子ボルツマン法と個別要素法を 連立させれば,貯留層内での極微細な粘土鉱物の 移動と,浸透率への影響なども考察が可能である (大槻・松岡,2010).この時考えている数値モデ

ルは、大きさはセンチメートルオーダーであり、 孔隙のサイズはマイクロメータ(10⁻⁶ m)からミ リメータである.

前述したように,原油は多くの種類の有機化 合物から構成された物質である.この原油に対し て分子レベルでモデル化が出来れば,分子動力学 の手法を利用することで,任意の温度・圧力条件 下において,原油のマクロな性状である密度,粘 度,拡散係数,熱容量,熱伝導率,弾性学的な特 性などが求められる.さらに原油の生産挙動の解 析に必須である相挙動なども解析出来る.

本論文では、原油に対して分子レベルでのモ デルであるデジタルオイル (Digital Oil) という 概念を導入する. デジタルオイルは、複数の代表 的な分子によって表現される原油の分子モデルで ある.この概念は、2014年に京都で開催された 「石油およびガス産業におけるナノテクノロジー とナノ地球科学」に関する SPE 応用テクノロ ジーワークショップで提案された(Tagami et al., 2014; Hibi et al., 2014; Sugiyama et al., 2018; Iwase et al., 2018, 2019; Liang, 2019). デジタルオイルを用 いると、分子スケールで生じるアスファルテンの 凝集・沈着・沈殿現象や、原油の鉱物表面での濡 れ性の評価、エマルジョンの形成過程の評価、さ らに原油の増進回収のために利用される化学物質 の選択などが、計算機上のデジタルオイルを利用 して分子動力学シミュレーションを行うことで可

能となる. 原油を分子レベルで考えるときのスケールは、ナノメータスケール(10% m) である.

この論文では、20世紀以降に確立された分子 や原子スケールで自然をとらえる方法論が、日常 生活圏に存在する数キロメータに及ぶ石油貯留層 の性状の時間的な変化などを知ることに役立つこ とを示す. さらに原油の効率的な生産方法の提案, 生産過程で生じてくる各種の工学的な課題に対す る解決策の提案、これらを通してデジタルオイル という概念が、石油工学において多くの利点を 持っている事の説明を試みる. 図1は、油層工学 で必要となる3つの視点、マクロ(10m)、マイ クロ (10⁻⁶ m), ナノ (10⁻⁹ m) の世界で利用でき るシミュレーション手法を示す. すなわち, デジ タルリザーバ、デジタルロック、デジタルオイル の関連性を示す概略図であり、油田において多く の物質が作り出す複雑な挙動に対するマルチス ケールシミュレーションにおけるデジタルオイル の役割を示している. 以下ではデジタルオイルモ デルの構築法とその利用法について概観する.



図 1 油層解析に必要な 3 つの視点であるマクロ・ マイクロ・ナノの世界の時間と空間の関連性と、そ れぞれのスケールで利用されているシミュレーショ ン手法.

5. デジタルオイル

近年の計算技術の発展により、原油の分子モ デルと分子動力学シミュレーション手法が油層工 学に関連する研究開発で広く使用されるように なった (van Buuren et al., 1993; Murgich et al., 1999; Jang et al., 2004; Ungerer et al., 2005, Kunieda et al., 2010; Castellano et al., 2012; Aquing et al., 2012; Makimura et al., 2012; Mikami et al., 2013; Yang et al., 2015; Kobayashi et al., 2017; Liang et al., 2017; Sugiyama et al., 2018; Iwase et al., 2018, 2019; Mizuhara et al., 2020). 分子動力学シミュレーショ ンは、実験だけでは知ることが出来ない対象物に 対する深い洞察を提供する. フランスの国営石油 研究所 (IFP) の Ungerer et al. (2005) は, 石油 の分子シミュレーションの重要性とその具体的な 応用に関して、初めてまとまった書籍を出版し、 この分野の発展に力を注いだ、初期の研究では、 純粋な炭化水素分子がその単純さのために油相と して利用された (van Buuren et al., 1993; Jang et al., 2004). 最近では, Kunieda et al. (2010) はパラ フィン、ナフテン、および芳香族分子を含む8種 類の炭化水素を含む単純な軽油を、油相として利 用し、油相と水相の境界における表面張力の研究 を分子動力学の手法を用いて進め、多くの新しい 知見を得ている.

原理的には、原油の分子モデルにはその原油 のすべての成分が含まれている必要があるが、 API 比重値が小さい重質原油の場合には 40 万種 類とも言われている(Marshall and Rodgers, 2004; 2008). したがって原油に対する分子モデルは、 分子動力学シミュレーションを行うことを考える と、適切に簡略化する必要がある. ここで採用す るアプローチは、原油サンプルの化学分析に基づ いて、代表的な分子の混合物を作り、それをこの 原油を代表する分子モデルとして使用する考えである (Boek et al., 2009; Scheremata et al., 2004).

本論文で取り上げるデジタルオイルは,原油 の物理化学的な性状を充分に表現できる分子モデ ルであり,原油を構成する代表的な分子の混合物 として,分子動力学シミュレーションで利用可能 になるようにモデル化したものである(Sugiyama et al., 2018; Iwase et al., 2018). すなわちデジタル オイルは,定量化と分子スケールでのモデリング が可能である事に重点を置き,必要な簡略化を 行っている. 簡素化されているにもかかわらず, すでに特定されている分子があればデジタルオイ ルはそれらを含有することは無論可能である. あ る油田の原油に対してデジタルオイルが構成出来 たら,分子動力学シミュレーションを利用して, 任意の熱力学的条件下での原油の微視的現象さら に巨視的特性の両方の考察が可能になる.

過去半世紀,石油化学は大幅な進歩を遂げ (Mullins, 2007; Speight, 2014)原油の化学構造の 解析には,ガスクロマトグラフィー (GC),GC-質量分析 (MS),および¹H および¹³C NMR スペ クトル法を用いて行われる方法が確立した (Selucky et al., 1977; Suzuki et al., 1982; Strausz et al., 2010, 2011).この方法では,原油に含まれる 分子量が比較的小さな炭化水素群の分子構造と重 量比を同定することが出来る.

一方,原油の中にはアスファルテンと呼ばれ る巨大な分子群も存在し,その分子量は 1,000 amu以下の比較的単純な場合から,10,000 amu 程 度の芳香環核が架橋したモデルまで多数提案され ている.このアスファルテンは,重質原油を構成 する主要な分子であるが,軽質原油においても存 在が知られており,原油の生産段階での温度圧力 変化に伴い,凝集・沈着・沈殿現象などが発生し, 生産障害を引き起こす原因となっている(村田ほ か,2016).

このアスファルテンに対しては、原子間力顕 微鏡(AFM)や走査型トンネル顕微鏡(STM) を使用することで、その分子構造の解析が試みら れて来た.また硫黄、窒素、酸素などのヘテロ原 子に対しても、赤外線スペクトル計測、X線吸収 スペクトル計測、蛍光 X線分析(Spiro et al., 1984; George and Gorbaty, 1989)などを利用して分 子構造解明の研究が進められている.さらに最近 では、超高解像度フーリエ変換イオンサイクロト ロン共鳴 MS(FT-ICR MS)などを利用すること で、超高精度の解析が進められている(Marshall and Rodgers, 2004; 2008).

6. デジタルオイルの構築法

我々はこれまでに、幾つかの油田に対して性 質の異なった原油をサンプルとして、デジタルオ イルを構築してきた.これらは軽質原油に対する ものと、オイルサンドビチューメンの様に超重質 原油に対する適用例もある(Tagami et al., 2014; Hibi et al., 2014; Sugiyama et al., 2018; Iwase et al., 2018, 2019; Liang, 2019).以下では軽質原油の場 合を想定し、取得した原油サンプルからデジタル オイルの構築法について概観する.超重質原油に 対するデジタルオイルの構築法は、化学分析の手 順や解析手法が少し違ってくるが(Iwase et al., 2018; Liang, 2019),それについては別の機会に紹 介したい.

まず取得した原油サンプルに対して、ヘプタ ンで希釈し沈殿成分としてアスファルテンを抽出 する.アスファルテンは、ヘプタンには不溶であ るがトルエンやキシレンなどの芳香族系溶剤には 可溶である.アスファルテン以外の成分はマルテ ンと呼ばれる.アスファルテン成分を分離後、マ ルテンを沸点が 500℃以下の軽質留分と,沸点が 500℃以上の重質留分に分離する.こうして軽質 原油のサンプルは、アスファルテン,軽質留分, 重質留分の3つに分類される(図2).そしてこ れらの試料に各々,以下のような化学分析を実施 する.

原油がガスを含む場合は、このガスと上記の 軽質留分は、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)およびガスクロマトグラフ/水素炎 イオン化型検出器(GC-FID)を用いて質量分析 を行う.水素炎イオン化型検出器(FID)は、炭 素原子に基づいて成分を定量的に検出しモル分率 が決まる.この分析によって、通常のアルカン、 イソアルカン、ナフテン、アルキルベンゼン、お よび多環芳香族(最大3つの芳香環を含む)を含 む数百種類の分子が、分子構造とモル分率が直接 同定できる.次に、沸点が 500°C以上の重質留分 とアスファルテンに関しては、元素分析、ゲル浸 透クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定 (MW)行い、さらに、¹H および ¹³C の核磁気 共鳴分光法(NMR)によって分析する.これら



の測定値が求まると,定量的分子構成法

図 2 軽質原油に対するデジタルオイルの作成 法. 原油試料をヘプタンで希釈するとアスファル テンは沈殿物として抽出される. 液体分はマルテ ンを呼ばれる. さらにマルテンを蒸留分離して, 軽質留分と重質留分に分ける. これらに対して化 学分析を行い, QMR 法を適用して原油を構成して いる分子モデルを作成する. (Quantitative Molecular Representation (QMR)) (Boek et al., 2009)を利用することで、分子構造 とそれらのモル分率が推定できる(図 2).

QMR 法とは端的に言うと、確率分布関数で表 現された6個のパラメータを持つ炭化水素モデル を多数作成させ、サンプルから得られる 18 個の 測定値との二乗誤差を, モンテカルロ的に最小化 するインバージョン解析を利用して、対象原油に 対する分子レベルのモデル作成手法と言える. こ のため、QMR 法を用いたモデルの構築手順は、 候補となるモデル生成プロセスと,最適化プロセ スの2つに分けられる.アスファルテンや重質留 分は、一般的に芳香環とナフテン環で構成される ユニットシート (US) にアルキル鎖で構成され ている. そして1つの US にアルキル鎖が付いた 孤島型と、複数の US がアルキル鎖で結び付いた 列島型が存在する.この基本的な分子構造に着目 して、OMR 法では候補となる分子の生成のため、 炭化水素分子が有する分子構造パラメータに関す る次の6つを利用する. (1) ユニットシートの数 (US), (2) US あたりの芳香環の数, (3) US あ たりのナフテン環の数,(4) US の芳香環に付く アルキル鎖の数, (5) US のナフテン環に付くア ルキル鎖の数、および(6)アルキル鎖の平均長、 である. 6 つのパラメータの確率分布は, ガンマ 分布従うと仮定する.6個のパラメータが与えら れた時に、作り出される分子構造の手順の概略を 図3に示す.またヘテロ原子である硫黄・窒素・ 酸素に関しては、有機化合物に取り込まれる場所 に関しては、一定の知識が得られている. 例えば、 硫黄に関しては炭素の環状構造内に存在する場合 と、アルキル鎖に取り込まれる場合が知られてい る (Spiro et al., 1984; George and Gorbaty, 1989). 窒素に関しては炭素が作る環状構造の中に取り込 まれることが知られている(Yamamoto et al., 1991,



図3 QMR 法のモデル生成プロセス. ユニットシートを基にアルキル鎖をランダムに付加し, さらに それらを合わせて列島型, あるいは弧島型のモデ ルを作成する (Hibi, 2016).

Yamamoto and Taguchi, 2000). 図4にこれらのヘ テロ原子が有機化合物に取り込まれる場合の場所 を示す. ヘテロ原子の重量比に応じて, これらか らランダムに選択し, その場所にヘテロ原子を付 加して候補モデルを作成した. さらに微量な金属 原子が存在していれば, これらも有機化合物とし てモデル内に取り込む. この様にしてヘテロ原子 や金属原子も含んだ形で, 候補となる分子の作成 を繰り返し, 数千個程度の候補分子モデル群を作 成する.

次の最適化のステップでは、候補モデル分子 群に対して、試料に対する化学分析で得られた 18 個の実験値に、最もフィットするデジタルオ イルのモデルを選び出す.この時利用する実験値 は、質量分析で得られたアスファルテン分子の平 均総分子量、さらに、炭素・水素・硫黄・窒素・ 酸素の各原子の重量比、さらに金属の含有量

(ppm)を利用する.また,¹H および ¹³C NMR スペクトル法から取得される炭化水素の分子構造 の特徴を表す 11 個の特徴量も利用する (図 5).

具体的には生成されたモデルの候補群から, ランダムに複数の分子,例えば M 個の分子を選 び出し,各々の分子に対する1から 18 に対応す る特徴値を求める.さらにこれらの特徴量に対し



図 4 原油構成している有機化合物における硫 黄・窒素・酸素原子については、その存在場所に 関する知見が得られているため、この図のような モデルを構成する要素プレートを用意し、ランダ ムにモデル分子に付加した(Sugiyama et al., 2018).

て、各分子の混合比率を仮定してモル分率で重み 付ける.こうして複数個の分子(M 個)から構 成されるデジタルオイルの候補に対して、1から 18 に対応する特徴量の値が決まるため、この値 と実験値を比較する.具体的には重み付け二乗誤 差を求め、最小となる組み合わせを見つけ出す. この最適化のプロセスを経ることで、デジタルオ イルを構成する分子の構造、個数 M と各々の分 子のモル分率を決めることが出来る.この様にし て作成されたアスファルテンに対するデジタルオ イルの例を,図6に示す.

7. デジタルオイルの評価

前の章では軽質原油の一部を構成するアス ファルテンに対してデジタルオイルの構築法を見 てきた.それでは構築された分子モデルは本当に 元の原油の物理化学的な性状を正しく反映してい るモデルになっているのであろうか.図6に示し たアスファルテンを構成する分子の種類は4個 (As01, As02, As03, As04)であり,このうち 2個(As01, As03)は孤島型であり,2個(As02, As04)は列島型に対応している.またこれらの モル分率は各々,43.90%,31.85%,12.38%, 11.87%である.このデジタルオイルモデルでは, US 数,US あたりの芳香環の数,US あたりのナ フテン環の数,およびアスファルテンの鎖長の平 均は,それぞれ 1.4,8.7,1.9,4.3 となっている. また4種類のアスファルテン分子モデルのUS あ

No.	Property	No.	Property (% mol C)	
1	Mn	8	Q1 : Alkyl-substituted aromatic	
2	C (wt %)		quaternary C	
3	H (wt %)	9	Q2 : Bridgehead aromatic quaternary C	
4	N (wt %)	10	C1 : Aromatic CH beside Q2	
5	S (wt %)	11	C2 : Aromatic CH except C1	
6	O (wt %)	12	Other aliphatic CH ₂	
7	V (ppm)	13	Total α-CH₃	
		14	β-СН₃	
		15	Chain CH2	
		16	Aliphatic CH	
		17	Naphthenic CH2	
		18	ү-СНз	

図 5 QMR 法で利用される化学分析結果と NMR で取得される炭化水素化合物の特徴量と 分子構造との関係を示す (Liang, 2019).



図6 QMR 法を用いて作成されたアスファルテン分子の構造を示す (Sugiyama et al., 2018).

たりの芳香環の数は7~10 の範囲内であり,これ ら一連の分子構造の特徴は,既存の研究と一致し ている (Mullins, 2010; Mullins et al., 2012). さら に孤島型の分子,つまり単一の US を持つ分子が 支配的であることも,今までの研究成果と整合的 である (Mullins, 2010; Sabbah et al., 2011; Mullins et al., 2012).

次に, 推定されたアスファルテン分子は本当 にヘプタンには不溶で, トルエンやキシレンなど の芳香族有機溶剤には溶解するのであろうか. こ れを調べるために, 次のような分子動力学シミュ レーションを行った. 作成されたアスファルテン 分子を2個用意する. それを溶媒となるヘプタン 分子とトルエン分子中に置き, 両者の距離が一定 になるようにして, システムが安定するまで MD シミュレーションを実施する.そして2つの分子 の重心の距離と平均力ポテンシャル(Potential of Mean Force)をアンブレラサンプリング法 (Kästner, 2011)を用いて計算した.図7は別の 軽質原油のアスファルテン分子に対して計算した 結果の例を示す.

2 つの分子が十分離れているときの平均ポテン シャルは一定値になっているが、両者の距離が縮 まるとその値は低下していき、最低の値となり、 再び増加して両者の距離がゼロに近づくにした がって、急激に増大している.これは2つのアス ファルテン分子の距離が十分大きい時には両者の 相互作用はないが、近づくにつれて両者は引き合 うようになり、ある距離でその引力は最大となる. さらに近づくと両者は反発しあうようになる.こ



図 7 ヘプタンとトルエン中でのアスファルテン 分子の会合エネルギーの例(村田, 2016).

れはレナード・ジョーンズ型ポテンシャルの典型 的な振る舞いであり、2 個のアスファルテン分子 はポテンシャルが最小値を示す距離で安定な関係 を作り出し、この距離を保ったまま互いに存在し ようとしている事を表している.この平均ポテン シャルの深さが、アスファルテン分子の溶媒中に おける会合エネルギー (Associated Energy) に なっている. 図7から分かるように、溶媒がトル エンの場合はヘプタンに比べて会合エネルギーは 小さく、アスファルテン同士の引力はヘプタン中 に比べて小さいことが分かる. これはアスファル テンがヘプタンには不溶であるが、トルエンには 溶解しやすい性質を持っている事を示している. この様に原油を構成している分子構造が同定でき れば、分子動力学を利用して、分子同士の相互作 用, また原油の性状や, 熱力学的な特性も推定が 出来る事を示唆している.

さて、以上のデジタルオイル作成の手続きを 経ることで、アスファルテンに対するデジタルオ イルの構築が出来た.これと同じ操作を、沸点が 500℃以上の重質留分に適用すれば、重質留分に 対するデジタルオイルが構築出来る.また沸点が 500℃以下の軽質留分については、質量分析に よって構成分子の分子構造と重量比が化学分析で 分かっている.そこで最終的にこれら3つの部分 のすべての分子を混合させれば,軽質原油に対す るデジタルモデルが構築できる(図8に一つの例 を示す).我々は国内のある油田の原油試料に対 しては,最終的に88種類の分子で,重量比に応 じて合計1177個の分子で構成されるデジタルオ イルを作ることが出来た(Hibi et al., 2015; Hibi, 2016;村田ほか,2016).

この様にして作成された軽質原油のデジタル オイルが、元の原油の性状を表現できているかど うかを知るために、構築されたデジタルオイルに 対して分子動力学を利用して密度と粘性の圧力依 存性を計算した. 図 9a は、デジタルオイルに対 して密度の計算値と実験値を示す. これまでのと ころ、計算された密度は実験データを非常によく 再現し, 偏差は軽質原油では 5%以内, また別の 機会に実施した重質原油の例では 2%以内に収 まった.これは、QMR 法を用いて作成したデジ タルオイルが元の原油の性状を表現できているこ とを示している. また図 9b は、粘度に対して計 算値と実験値との比較を示している. 分子動力学 を利用して粘度を算出する際は、平衡状態でのシ ミュレーション (EMD)と,非平衡状態 (NEMD) でのシミュレーションを行うことで, 2 種類の計算手法で推定できる (Sugiyama et al., 2018). 計算結果は約 60%の系統誤差を示してい るため、スケール係数を乗算することで修正した. スケールファクターには物理的な意味はないが, 補正された粘度は、3.0~29.5 MPa の範囲で実験 結果とよく一致した (Sugiyama et al., 2018; Iwase et al., 2018).

原油の密度や粘度は圧力に対して単調に変化 するのではなく、ある圧力値で変曲点をもって変 化していることが分かる.この変曲点は原油の沸



図8 軽質原油に対して構築されたデジタルオイルの例.



点圧力に対応している.多くの種類の有機化合物 の混合体である原油は,貯留層から原油が生産さ れ油層の圧力が減少してくると,液体部に溶解し ていた比較的軽い成分がガス化する.この現象が 生じる圧力を沸点圧力と呼び,沸点圧力以下では ガスと液体が共存しており,この原油はこの圧力 で相変化を生じている.図9の様に沸点圧力以下 まで圧力が減少すると、図9aの密度の計算にお いて、相変化を無視した場合の計算結果は実験結 果と大きく違っている.これを補正するため、今 回は最初に状態方程式を解いて沸点圧力を求め、 それ以下の圧力に対しては、液体部分に対して分 子動力学を適用した.沸点圧力以上では,原油を 構成する有機化合物は液相のみとなっており,圧 力上昇に伴って油自体が圧縮されて油の密度と粘 度は増加することが分かる.

8. デジタルオイルの利用

以上,原油試料に対して化学分析を行い, QMR 法を利用することで原油の分子モデルであ るデジタルオイルが作成できることを見てきた. ここでは,デジタルオイルの具体的な油層工学へ の応用に関して2つの例を取り上げる.

前述したように原油は存在する環境に応じて 複雑な相変化を示す.例えば貯留層内ではガス相 であるが,圧力が減少し露点圧力以下になると一 部が液相になり,地上では液体の炭化水素になる 場合もある.これらはコンデンセイトと呼ばれる 軽質の油である.この相変化を記述する基本の方 程式は,状態方程式(EOS: Equation of State)と 呼ばれる.

状態方程式とはある系(システム)において, その系のマクロな熱力学的な状態量の間の関係を 記述する方程式である.油層工学においては,流 体に関する熱力学的状態方程式が重要になる.こ れは密度(圧力・体積・温度で決まる)や比熱な どの熱力学的性質と,粘度や熱伝導率などの流体 の移動に関する性質を合わせて状態量として議論 できる式である.近年では,ヘルムホルツの自由 エネルギーを表現する状態式が提案され,化学工 学分野では一般的になってきている(斎藤, 1983; 佐藤, 2005).

貯留層解析においては、一般的に Peng-Robinson EOS (PR-EOS)の状態方程式が、簡便 かつ正確という理由で利用されてきた.この状態 方程式は、密度に関して3次式であるため、3次 状態式(Cubic Equation of State)とも呼ばれてい る.しかしながらアスファルテン凝固の問題に対 して、Peng-Robinson EOS を適用してアスファル テンの析出温度と圧力を予測しても、実験値とは 一致しないことが知られていた.そこで油層解析 においても Li and Firoozabadi (2010a, 2010b)は、 ヘルムホルツの自由エネルギーを取り込んで、ア スファルテン凝集を記述できる状態方程式として CPA-EOS (Cubic-Plus-Association Equation of State)と呼ばれる状態方程式を提案した.そして PVT テストデータと組み合わせることで、アス ファルテン析出の温度・圧力条件の予測が出来る 事を示した.

但しこの CPA-EOS 状態方程式ではヘルムホル ツの自由エネルギーの概念を導入したため, Peng-Robinson EOS 状態方程式を利用する時には 必要でなかった2つのパラメータが必要となる. それはアスファルテン分子の会合エネルギーと、 他分子間での交差会合エネルギーである. CPA-EOR ではこれらの値については、事例研究を通 して一定の値を推奨しており、具体的な適用に際 しては原油の性状を無視して、デフォルトの値が 使われる場合が多い.実はこれらの会合エネル ギー値は、原油を構成しているアスファルテンの 分子構造と他の有機化合物の分子構造に依存する ことは既に図7に示したとおりである.一方,図 7 に示したような会合エネルギーを、室内実験に よって直接測定することは不可能である. さらに 近年、原油の増進回収を目的に貯留層内に天然ガ スの圧入や、CO2-EOR を行う場合の検討が行わ れている. これらの操作は貯留層内の温度・圧力 条件を大きく変化させる可能性があり、事前にア スファルテン析出のリスク評価が必要になって来 る. CPA-EOS はアスファルテン析出に関して簡 便で有用な状態方程式であるため、我々はこのリ

スク評価法として, CPA-EOS とデジタルオイル の併用する方法論を図 10 に提案している (Sugiyama et al., 2018; Hibi et al., 2014; Liang,

2019).

最初に対象油田の原油試料に対して化学分析 と OMR 法を用いて, 原油中のアスファルテンの 分子構造を決め、続いて原油のデジタルオイルを 作成する.次に、アスファルテン分子とデジタル オイルを使用して、アスファルテンの自己会合エ ネルギーと交差会合エネルギーを計算する. その 後,計算された会合エネルギーを CPA-EOS モデ ルに適用し、アスファルテンの析出リスクを予測 するための相挙動を計算する.一方,原油増進回 収を目的として、天然ガスまたは CO2-EOR が適 用されている場合には、デジタルオイルと注入さ れるガスと組み合わせて、アスファルテンの凝集 状態を調べることも出来る. この様にして、デジ タルオイルから計算できる会合エネルギーと CPA-EOS を併用し、ガス圧入を利用した増進回 収プロセスに伴うアスファルテン析出のリスク評 価が可能であると考えている.

アスファルテンが凝集し始めると,貯留層内 の微小な孔隙を詰まらせたり,生産坑井に障害を 与えたり,石油の生産活動に大きな障害が出る. そこで凝集が起きた場合には何らかの化学薬品を 用いて,この凝集を解決する必要が出てくる.こ の時利用される化学薬品はアスファルテン分散剤 とも呼ばれており,生産障害が発生した場合は貯 留層に圧入される.アスファルテンはヘプタンに は不溶であるが,芳香族系のトルエン,ベンゼン, キシレンには溶解しやすいためこれらが分散剤の 候補となって来る.そこで,図7に示した計算方 法を用いて,6種類の分散剤の候補と比較のため にヘプタンを加えて,合計7種類の化学薬剤に対 して,アンブレラサンプリング法(Kästner,



図 10 デジタルオイルと CPA-EOR を併用した アスファルテン凝縮リスクの評価フロー (Liang, 2019).

2011)を用いてアスファルテン分子の会合エネル ギーの計算を行い、分散剤としての効力の評価を 行った(Hibi et al., 2015;村田ほか, 2016).今回分 散剤として候補に選んだのは、トルエン、ベンゼ ン、キシレン、イソプロピルアルコール(IPA)、 さらに、トルエンと IPA の共沸混合物(トルエ ン 42wt%, IPA 58wt%)、水とトルエンと IPA の 共沸混合物(水 13.1wt%、トルエン 38.2wt%、 IPA 48.7wt%)の合計6種類である.

計算された会合エネルギーの値の比較を図 11 に示す.結果は予想通り,芳香族(トルエン,ベ ンゼン,キシレン)は、ヘプタンよりも絶対値で アスファルテンの会合エネルギーがはるかに小さ く、その中でキシレンが最低値を示した. IPA の 場合は,絶対値でヘプタンと変わらないぐらいの 非常に大きな結合エネルギーを持ち、分散剤とし ては利用できないことを示している(図 11).ま たヘプタンと IPA に対して計算された平均力ポ テンシャルと分子間距離の関係を図 12 に示す. 図 12 を詳しく見ると、これらの平均ポテンシャ ルは教科書的なレナード・ジョーンズ型の振る舞 いを示さず、2 つの極小値を有していることが分 かる.この理由は、アスファルテン分子は大きく て複雑でヘテロ原子も含み、芳香環とナフテン環



図 11 アスファルテン分散剤に対して計算された会合エネルギーの値(村田, 2016).





で形成されており分子構造が平板的なため,分子 同士の幾何学的な配置によって 2 つの極小値を 持ったと考えられる.この様に具体的な高分子の 場合には、単純なレナード・ジョーンズ型のポテ ンシャルを仮定して状態方程式を議論することは 大変危険である.

しかしながら興味深いことに, IPA とトルエン を混合すると,その結果はキシレンに匹敵する小 さな会合エネルギーを示した(図 11).さらに 水・トルエン・IPA の三種類の混合物は,2 つの ポテンシャルの井戸は平坦化され,トルエンより



図13 トルエン,トルエンとIPA,水とトルエンとIPAの3種の分散剤に対する,アスファルテンの平均カポテンシャル値の距離依存性(村田,2016).

も小さな会合エネルギーの値を示した(図 13). これはアスファルテン凝集に対する効果的な溶媒 になる可能性を示している.トルエンにアルコー ルと水を追加することにより,分散剤の力の調整 が出来て,今回検討したアスファルテンに適合し た分散剤が出来たとも言える.この結果は,特定 の油田のアスファルテン溶媒を設計する場合を考 えると,実験を繰り返し行う必要もなく,デジタ ルオイルを利用したアプローチは,体系的かつ経 済的な方法と考えられる.特に分散剤は大量に必 要となるケースも考えられるため,複数の化学薬 剤を混合することにより,コストエフェクティブ な分散剤を検討する場合には,ここで述べた方法 論は非常に強力であると考えられる.

まとめと今後の展望

本論文においては自然界で生じている地球科 学や資源工学に係る現象を,分子や原子レベルか ら検討する視点を持つことで,これまで気づかな かった多くの興味深い事柄が見えてくる事例を示 すことが出来た.原油を分子レベルでモデル化す るデジタルオイルは、ナノスケールからマイクロ、 そしてマクロな世界を含む、油層工学におけるマ ルチスケールでのシミュレーションへの道を切り 開いたと言えよう(Kirch et al., 2020). ここで議論 してきた内容は、そのための第一歩と考えている.

本論文で採用したデジタルモデルの構築法は, 化学分析も比較的一般的であり,また QMR 法を 利用した分子の構築法も簡便であり手軽に利用で きる.しかしながら QMR 法が最善であるかに関 しては,今後多くの事例を積み重ねていく過程で 検討されるべきテーマであろう.さらに QMR 法 を重質原油に適用するには,さらに幾つかの点で 拡張が必要である (Iwase et al., 2018; Liang, 2019). これに関しては別の機会に紹介したい.

原油を取り扱う工学である油層工学の課題の 一つは、ターゲットが非常に多様な種類の有機化 合物で構成されている点である.最近の研究では 40 万種類を超える可能性も示唆されている

(Marshall and Rodgers, 2004; 2008). しかも油田 に存在する原油は,その成因を考えるならば全く 同じ成分で構成される原油は存在しないと考えて よい. この様な対象物を工学的に取り扱うために, 油層工学の技術者を対象に多くのチャートが利用 されてきた. しかしながらそれらは,代表的かつ 平均的な原油に対して作成されたものである. 今 後の一つの選択肢としては,油田毎の性格を生か し,原油毎に構成している分子群を同定し,それ らに対して分子動力学シミュレーションを通して 平均化とスケールアップを行い,マクロな世界が 必要とする情報を,個々の油田において提供する というアプローチは,将来の油層工学において有 望であろう.

謝辞

本研究の一部は,科学研究費補助金 (24246148,17K06988.代表:松岡俊文および, 16K06925,代表:Linag Yunfeng)の助成を受け たものである.また本研究を進めるにあたって, 石油資源開発㈱および国際石油開発帝石㈱より原 油サンプルの提供を頂いた.国立研究開発法人産 業技術総合研究所の森本正人博士から研究を進め るに当たって多くの助言を頂いた.ここに記して 深謝の意を表します.

文献

- Akai, T., Wood, J., Otomo, C., Hanyu, A. and Okada, K. (2014): Observation of Nano-scale Pore Structure in a Tight Gas Siltstone Reservoir. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, **79**, 428–433.
- Aquing, M., Ciotta, F., Creton, B., Fejéan, C., Pina, A., Dartiguelongue, C., Trusler, J. P. M., Vignais, R., Lugo, R., Ungerer, P. and Nieto-Draghi, C. (2012): Composition Analysis and Viscosity Prediction of Complex Fuel Mixtures Using a Molecular-Based Approach. *Energy & Fuels*, 26, 2220–2230.
- Boek, E. S., Yakovlev, D. S. and Headen, T. F. (2009): Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation. *Energy & Fuels*, 23, 1209– 1219.
- Castellano, O., Gimon, R., Canelon, C., Aray, Y. and Soscun, H. (2012): Molecular Interactions between Orinoco Belt Resins. *Energy & Fuels*, **26**, 2711– 2720.

Durra, N., Sauera, M. and Hiermaierab, S. (2018):

Mesoscale investigation of dynamic fracture in quartzite and sandstone and homogenization to macroscale. *International Journal of Solids and Structures*, **144–145**, 160–179.

- Dvorkin, J., Derzhi, N., Diaz, E. and Fang, Q. (2011): Relevance of computational rock physics. *Geophysics*, **76**, E141–E153.
- George, G. N. and Gorbaty, M. L. (1989): Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Petroleum Asphaltenes and Model Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 3182–3186.
- Hibi, R. (2016): Molecular Dynamic 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., Liang, Y., Murata, S., Matsuoka, T., Morimoto, M., Uetani, T., Nakajima, A., Hirayama, T. and Boek, E. S. (2015): Application of Digital Oil to Asphaltene Problems in Oil Production. Paper presented at the 36th Annual Workshop and Symposium of International Energy Agency, Enhanced Oil Recovery, Sapporo, Japan.
- 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 Asphatene-Asphaltene Association and Aggregation Compositional Reservoir for Simulators by Quantitative Molecular Representations. Paper IPTC-18097-MS 8th International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia.
- Hochella, M. F. Jr. (2008): Nanogeoscience: From origins to cutting edge applications. *Elements*, 4, 373–378.
- Hunter, S., Hofmann, R. and Espejo, I. (2018):

Integrating grain-scale geology in digital rock physics. *The Leading Edge*, **37**, 428–434.

- Iwase, M., Liang, Y., Masuda, Y., Morimoto, M., Matsuoka, T., Boek, E. S., Kaito, Y. and Nakagawa, K. (2019): Application of Digital Oil to Solvent-Based Enhanced Oil Recovery for Heavy Crude Oil. *Energy & Fuels*, 33, 10868–10877.
- Iwase, M., Sugiyama, S., Liang, Y., Masuda, Y., Morimoto, M., Matsuoka, T., Boek, E. S., Ueda, R. and Nakagawa, K. (2018): Development of Digital Oil for Heavy Crude Oil: Molecular Model and Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels*, 32, 2781–2792.
- Jang, S. S., Lin, S.-T., Maiti, P. K., Blanco, M., Goddard III, W. A., Shuler P. and Tang, Y., (2004): Molecular Dynamics Study of a Surfactant-Mediated Decane-Water Interface: Effect of Molecular Architecture of Alkyl Benzene Sulfonate. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 12130– 12140.
- Jia, J., Liang, Y., Tsuji, T., Murata, S. and Matsuoka, T. (2016): Microscopic origin of strain hardening in methane hydrate. *Scientific Reports*, 6, 23548.
- Jia J., Liang Y., Tsuji T., Murata S. and Matsuoka T. (2017): Elasticity and Stability of Clathrate Hydrate: Role of Guest Molecule Motions. *Scientific Reports*, 7, 1290.
- Kästner, J. (2011): Umbrella sampling. *WIREs Computational Molecular Science*, **1**, 932–942.
- Kirch, A., Razmara, N., Mamani, V. S. M., Meneghini, JR. and Miranda, C. R. (2020): Multiscale Molecular Modeling Applied to the Upstream Oil & Gas Industry Challenges. *Polytechnica*, **153**, https://doi.org/10.1007/s41050-019-00019-w.

小林和弥・梁 云峰・Bourg, I. C.・松岡俊文

(2014):セメント内微結晶の力学的特性に関 する分子動力学法による検討. 土木学会論文 集 A2(応用力学),**70**,409–418.

- Kobayashi, K., Liang, Y., Murata, S., Matsuoka, T., Takahashi, S., Amano, K. I., Nishi, N. and Sakka, T. (2017): Stability evaluation of cation bridging on muscovite surface for improved description of ionspecific wettability alteration. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 9273–9281.
- Kunieda, M., Nakaoka, K., Liang, Y., Miranda, C. R., Ueda, A., Takahashi, S. Okabe, H. and Matsuoka, T. (2010): Self-Accumulation of Aromatics at the Oil-Water Interface through Weak Hydrogen Bonding. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 18281–18286.
- Li, Z. and Firoozabadi, A. (2010a): 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. (2010b): Cubic-Plus-Association Equation of State for Asphaltene Precipitation in Live Oils. *Energy & Fuels*, 24, 2956–2963.
- Liang, Y. (2019): Development of digital oil for technological innovation in petroleum engineering. 石油技術協会誌, 84, 425–436.
- Liang, Y., Tsuji, S., Jia, J., Tsuji, T. and Matsuoka, T. (2017): Modelling the CO₂–water–mineral wettability and mineralization for carbon geosequestration. *Accounts of Chemical Research*, 50, 1530–1540.
- Makimura, D., Kunieda, M., Liang, Y., Matsuoka, T., Takahashi, S. and Okabe, H. (2012): Application of Molecular Simulations to CO₂-Enhanced Oil Recovery: Phase Equilibrium and Interfacial

Phenomena. SPE Journal, 18, 319–330.

- Marshall, A. G. and Rodgers, R. P. (2004): Petroelomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. Accounts of Chemical Research, 37, 53–59.
- Marshall, A. G. and Rodgers, R. P. (2008): Petroelomics: Chemistry of the Underworld. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105, 18090–18095.
- 松井久仁雄(2015):ケイ酸カルシュウム水和物 (C-S-H)のナノ構造はどこまで見えるか? コンクリート工学, 63, 394–399.
- Matsui, H., Jia, J., Tsuji T., Liang Y. and Masuda Y. (2020): Microsecond simulation study on the replacement of methane in methane hydrate by carbon dioxide, nitrogen, and carbon dioxide– nitrogen mixtures. *Fuel*, **263**, 116640.
- Mikami, Y., Liang, Y., Matsuoka, T. and Boek, E. S. (2013): Molecular Dynamics Simulations of Asphaltenes at the Oil-Water Interface: From Nanoaggregation to Thin-Film Formation. *Energy* & *Fuels*, 27, 1838–1845.
- Miranda, C. R. and Matsuoka, T. (2008): Nanogeoscience: There's plenty of room at the ground. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, A634.
- Mizuhara, J., Liang, Y., Masuda, Y., Kobayashi, K., Iwama, H. and Yonebayashi, H. (2020): Evaluation of Asphaltene Adsorption Free Energy at the Oil-Water Interface: Role of Heteroatoms. *Energy & Fuels*, 34, 5267–5280.
- Mullins, O. C. (2007): Petroleomics and Structure-Function Relations of Crude Oils and Asphaltenes. *In* Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A. and Marshall, A.G., eds., *Asphaltenes, Heavy Oils, and*

Petroleomics. Springer, New York, 1-16.

- Mullins, O. C. (2010): The Modified Yen Model. Energy & Fuels, 24, 2179–2207.
- Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A.
 E., Barre, L., Andrews, A. B., Ruiz-Morales, Y., Mostowfi, F., McFarlane, R., Goual, L., Lepkowicz, R., Cooper, T., Orbulescu, J., Leblanc, R. M., Edwards, J. and Zare, R. N. (2012): Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. *Energy & Fuels*, 26, 3986–4003.
- 村田澄彦・日比隆太郎・梁 云峰・松岡俊文・平 山 鋭 (2016):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, 469-478.
- Murgich, J., Abanero, J. A. and Strausz, O. P. (1999): Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, **13**, 278–286.
- 中村博樹・奥村雅彦・町田昌彦(2015):セシウ ム高選択性吸着材ゼオライトに対する数値シ ミュレーション研究の進展:第一原理計算及 びモンテカルロ法による吸着性能評価. RIST ニュース, 58, 33-46.
- 岡崎慎一郎・浅本真吾・岸 利治(2009):分子 シミュレーションによる微小空隙中の液状水 挙動の検証.土木学会論文集 E, 65, 311–321.
- 奥村雅彦・小林恵太・中村博樹・板倉充洋・町田 昌彦(2019):機械学習分子動力学法によるコ ンクリート中セシウム拡散シミュレーション. 日本原子力学会 2019 年秋の大会.
- 大槻敏・松岡俊文(2010):格子ボルツマン法と 個別要素法を用いた多孔質体内の粒子輸送が 浸透率に与える影響の検討. Journal of MMIJ. 126,503–511.
- Peaceman, D.W. (1977): Fundamentals of Numerical

Reservoir Simulation (Development in Petroleum Science 6). Elsevier, Amsterdam, 175p.

- Reich M., Hough, R., Deditius, Utsunomiya, S. and Cook, N. ed. (2011): NanoGeoscience in ore systems research: principles, methods, and applications. *Ore Geology Reviews*, **42**, 1–88.
- Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E. and Zare, R. N., (2011): Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25, 1597–1604.
- 斎藤正三郎(1983):統計熱力学による平衡物性 推定の基礎(増補版). 培風館, p279.
- 佐藤春樹(2005):流体の熱力学状態方程式. 高 圧力の科学と技術, **15**, 183–190.
- Schepp, L., Ahrens, B., Balcewicz, M., Duda, M., Nehler, M., Osorno, Uribe, D., Steeb, H., Nigon, H., Stöckhert, F., Swanson, D., Siegert, M., Gurris, M. and Saenger. E., (2020): Digital rock physics and laboratory considerations on a high-porosity volcanic rock. *Scientific Reports*, **10**, Article number: 5840.
- Scheremata, J. M., Gray, M. R., Dettman, D. and McCaffrey, W. C. (2004): Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **18**, 1377– 1384.
- Selucky, M. L., Chu, Y., Ruo, T. and Strausz, O. P. (1977): Chemical composition of Athabasca bitumen. *Fuel*, **56**, 369–381.
- Speight, J. G. (2014): The Chemistry and Technology of Petroleum, 5th Edition. CRC Press, Boca Raton. 953p.
- Spiro, C. L., Wong, J., Lytle, F. W., Greegor, R. B., Maylotte, D. H. and Lamson, S. H. (1984): X-ray Absorption Investigation of Sulfur Sites in Coal:

Organic Sulfur Identification. Science, 226, 48–50.

- Strausz, O. P., Lown, E. M., Morales-Izquierdo, A., Kazmi, N., Montgomery, D. S., Payzant, J. D. and Murgich, J. (2011): Chemical Composition of Athabasca Bitumen: The Distillable Aromatic Fraction. *Energy & Fuels*, **25**, 4552–4579.
- Strausz, O. P., Morales-Izquierdo, A., Kazmi, N., Montgomery, D. S., Payzant, J. D., Safarik, I. and Murgich, J. (2010): Chemical Composition of Athabasca Bitumen: The Saturate Fraction. *Energy* & *Fuels*, 24, 5053–5072.
- Sugiyama, S., Liang, Y., Murata, S., Matsuoka, T., Morimoto, M., Ohata, T., Nakano, M. and Boek, E.
 S. (2018): Construction, Validation, and Application of Digital Oil: Investigation of Asphaltene Association towards Asphaltene Precipitation Risk. SPE Journal, 23, 952–968.
- Suzuki, T., Itoh, M., Takegami, Y. and Watanabe, Y. (1982): Chemical Structure of Tare-Sand Bitumen by ¹³C and ¹H NMR Spectroscopic Methods. *Fuel*, **61**, 402–410.
- Tagami, K., Liang, Y., Honda, H., Matsuoka, T., Morimoto, M., Uetani, T. and Boek, E. S. (2014): Digital Oil Will Open New Era in Petroleum Engineering. Paper presented at the SPE Applied Technology Workshop "Nanotechnology & Nanogeoscience in Oil and Gas Industry" Kyoto, Japan.
- 寺田賢二郎・菊池 昇(2003):均質化法入門 (計算力学レクチャーシリーズ).丸善,161p.
- Umeda, K., Li, R., Sawa, Y., Yamabe, H., Liang, Y., Honda, H., Murata, S., Matsuoka, T., Akai, T. and Takagi, S. (2014): Multiscale Simulations of Fluid Flow in Nanopores for Shale Gas. Paper IPTC-17949-MS 8th International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia.

- Ungerer, P., Tavitian, B. and Boutin, A. (2005): Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry: Monte Carlo Methods. IFP Publications, Paris, 295 p.
- van Buuren, A., Marrink, S. and Berendsen, H. (1993): A molecular dynamics study of the decane/water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 9206–9212.
- Yamabe, H., Tsuji, T., Liang, Y. and Matsuoka, T. (2015): Lattice Boltzmann simulations of supercritical CO2-Water drainage displacement in porous media: CO2 saturation and Displacement mechanism. *Environmental Science & Technology*, 49, 537–543.
- Yamamoto, M. and Taguchi, K. (2000): Application of Nonaqeous Tiltration to Nitrogen Functionality Analysis for Sedimentary Bibumen and a Crude Oil. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, **65**, 469–476.
- Yamamoto, M., Taguchi, K. and Sasaki, K. (1991): Basic Nitrogen Compounds in Bitumen and Crude Oil. *Chemical Geology*, **93**, 193–206.
- Yang, F., Tchoukov, P., Dettman, H., Teklebrhan, R. B., Liu, L., Dabros, T., Czarnechi, J., Masliyah, J. and Xu, Z. (2015): Asphaltene Subfractions Responsible for Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. Part 2: Molecular Representations and Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels*, 29, 4783–4794.