

2017B1845

BL19B2

石油増進回収技術への応用を目的とした
油-鉱物二相界面の吸着構造に及ぼすカチオンの影響 2
Influence of Cation on Adsorption Structure of Oil-Mineral Interface
for Enhanced Oil Recovery 2

村田 澄彦^a, 村松 玲奈^a, 井上 陽太^a, 小林 和弥^b, 米林 英治^b, 西本 尚矢^a,
清水 悠太郎^a, 高橋 悟^c, 三野 泰之^c, 加藤 正人^c, 梁 云峰^d, 増田 昌敬^d, 廣沢 一郎^e

Sumihiko Murata^a, Reina Muramatsu^a, Yota Inoue^a, Kazuya Kobayashi^b, Hideharu Yonebayashi^b,
Naoya Nishimoto^a, Yutaro Shimizu^a, Satoru Takahashi^c, Yasuyuki Mino^c, Masato Kato^c,
Yunfeng Liang^d, Yoshihiro Masuda^d, Ichiro Hirose^e

^a 京都大学, ^b 国際石油開発帝石(株), ^c (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構
^d 東京大学, ^e (公財)高輝度光科学研究センター

^aKyoto University, ^bINPEX, ^cJOGMEC, ^dThe University of Tokyo, ^eJASRI

原油中の酸性油分子の白雲母表面((001)面)への吸着は、表面のカチオンが Na⁺や Mg²⁺の場合に水分子を介して吸着する water bridge 構造となり、K⁺や Ca²⁺の場合に直接吸着する cation bridge 構造となることが分子動力学(MD)計算により分かってきた。本実験では、白雲母表面のカチオンを K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺にして酸性油分子のステアリン酸を吸着させた白雲母基板に対して 20 keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行い、酸性油分子の吸着構造のカチオン依存性を実験的に確認することを試みた。今回、前回 2017A1828 の実験での問題点に対して対策を行った結果、 $L=0.2$ から $L=13.9$ の範囲で概ね良好なデータが得られた。また、白雲母基板表面近傍の電子密度分布の解析結果から、白雲母表面に対するステアリン酸分子の吸着構造は MD 計算の結果と整合すると考えられた。

キーワード： 油-鉱物界面, 石油増進回収, X 線 CTR 散乱法, 白雲母, ステアリン酸

背景と研究目的：

発展途上国の急速な経済成長に伴う石油・天然ガスの需要の増加に対応して持続的にエネルギー資源を供給するには、新規油ガス田の開発に加えて、既存油田からの生産を維持して回収率を増加させる石油増進回収(EOR)技術の開発が必要不可欠である。経済的で環境負荷の低い EOR 技術として、海水や地層水より塩分濃度が低い塩水を圧入する低塩分濃度水攻法が注目されている。著者らは低塩分濃度水攻法に関連して白雲母表面における酸性油分子の吸着構造について分子動力学(MD)計算を進めており[1]、白雲母表面のカチオンが Na⁺や Mg²⁺の場合は水分子を介して酸性油分子が吸着する water bridge 構造になるのに対し、K⁺や Ca²⁺の場合は直接酸性油分子が吸着する cation bridge 構造となることが分かってきた。今回の実験は、MD 計算で得られた酸性油分子の吸着特性を実験的に確認することを目的としている。

実験：

劈開により新鮮で平滑な結晶面を作製することができる白雲母を鉱物とし、n-デカンに酸性油成分であるステアリン酸を 500 μM 溶解させて酸性油とした。白雲母基板は、アライアンスバイオシステムズ社製の V-1 Grade の白雲母であり、n-デカン及びステアリン酸は (株)ナカライテスク社製の純度 99% 以上の特級試薬である。まず、白雲母基板(25 mm × 25 mm × 0.15 mm)を割れや傷をつけないように、また大きな曲げひずみを与えないように慎重に劈開し、劈開面 ((001)面)を超純水で濯いだ。次に、pH=10 程度に調整した濃度 0.1 M の KCl 水溶液、CaCl₂ 水溶液、MgCl₂ 水溶液を満たしたガラスセルにテフロン製の治具を用いて白雲母基板を立つ状態で漬け、劈開面のカチオンがそれぞれ K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺になるようにした。その次に、ガラスセルの底部から各水溶液を吸い出すと同時に、同じ送液速度でガラスセルの上部から上記の酸性油を注入することで劈開面を油水界面がゆっくりと低下するようにして劈開面上にステアリン酸分子を吸着させた。なお、この時の油水界面の低下速度は約

1 cm/h である。最後に、ステアリン酸分子を吸着させた劈開面を上にして測定セルにセットし、厚さ 12.5 μm のカプトンフィルムで覆って密閉した。この時、ガラスセルに注入したものと同一酸性油を測定セルの流体注入口から注入してオーバーフローさせることで不純物と空気の混入を避けた。また、白雲母基板は測定セル内部に埋め込んだネオジウム磁石とカプトンフィルムの上から置いたネオジウム磁石で上下から挟み、測定中に移動することがないように強固に固定した[2], [3]。なお、以下では KCl、MgCl₂、CaCl₂ で処理した白雲母基板をそれぞれ K-muscovite、Mg-muscovite、Ca-muscovite と呼ぶ。

測定は BL19B2 で入射 X 線のエネルギーを 20 keV とし X 線 CTR 散乱法の測定を行った。コリメーションは、入射側スリットを幅 1 mm \times 高さ 0.2 mm、受光側スリットを幅 0.2 mm \times 高さ 0.2 mm とした。前回 2017A1828 の測定で $L = 12.1$ 以上の測定で CTR 信号のピークが見られなかったことから、まず $L = 8.1$ から $L = 13.9$ までの測定を行い、次に $L = 4.1$ から $L = 7.9$ まで、最後に $L = 3.9$ から $L = 0.2$ までそれぞれブラッグピークが立つ整数の L を除いて 0.1 ごとに測定した。測定はピーク幅に対し $\theta = \theta_0 \pm 0.1$ 度の範囲で rocking scan を行った。ここで、 $L = dQ/2\pi$ 、 Q は散乱ベクトルの波数、 d は白雲母の(001)面の結晶面間隔である。また、X 線照射損傷の影響を評価するため、 $L = 3.9$ から $L = 0.2$ までの測定では $L = 3.9$ を、 $L = 4.1$ から $L = 7.9$ までの測定では $L = 4.1$ を、 $L = 8.1$ から $L = 13.9$ までの測定では $L = 8.1$ をそれぞれ参照点として各 L の区間の最初と最後に測定を行った。

結果および考察：

測定された CTR 信号の一例として、Mg-muscovite に対して X 線照射損傷の参照点とした $L = 3.9$ の最初の測定信号と約 5 時間連続測定後の測定信号をそれぞれ図 1 に示す。この図より、明瞭なピークを持つ良好な CTR 信号が得られていることが分かる。また、約 5 時間連続測定後もピークの減衰およびピーク幅の拡大が小さいことから、X 線照射損傷は小さいと考えられる。次に、測定された rocking scan データから散乱強度を得るため、ピーク形状を Gaussian でフィッティングし、フィッティングされたピークの面積を積算時間で除した。このとき、①照射範囲に関する受光面積補正、②逆格子空間におけるデータ補正、③液相（ステアリン酸）に関する吸収補正、を行った。全ての CTR 信号に対して上記の処理を行って求めた散乱強度を Q の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。Mg-muscovite および Ca-muscovite に対する CTR 散乱強度データはそれぞれ 10^{-2} と 10^{-4} のオフセットをかけて示している。前回の 2017A1828 の測定では白雲母基板の劈開時に曲げひずみを作用させてしまった可能性があること、空気の混入を避けるため測定セル全体を酸性油中に沈めて白雲母基板をセットしたため不純物の混入が避けられなかったこと、等から $L = 12.1$ 以上 ($Q \approx 3.8$ 以上) の測定で CTR 信号にピークが見られなかった。しかし、今回、上記の対策を講じたことにより、図 2 に示すとおり、 $L = 12.1$ 以上の測定でも概ね良好なデータを取得できた。

得られた散乱強度データを X 線回折表面構造解析プログラムの ROD を用いて逆解析することで、白雲母基板表面近傍における電子密度分布を求めた。その結果を図 3 に示す。図 3 の横軸は白雲母基板表面の酸素原子からの距離で、マイナスの値は白雲母基板内部を表している。また、縦軸は n-デカンの電子密度で正規化した値を示している。解析においてモデルと実験値から求まるそれぞれの構造因子のずれを示す χ^2 値は、K-muscovite、Ca-muscovite、Mg-muscovite に対してそれぞれ 2.44、3.51、22.0 となった。Mg-muscovite のフィッティング結果が若干悪いものの、K-muscovite と Ca-muscovite については良好な結果が得られているものと判断できる。

先行研究によって、K-muscovite と Ca-muscovite の白雲母-カチオン間の距離は、弱酸性環境ではあるがそれぞれ 1.67~1.77 Å、2.46~2.56 Å であることが示されている[4]。図 3 の矢印で示したピークおよび変曲点の位置はそれぞれ 1.80 Å、2.71 Å であり、先行研究で得られている上記の値に近いことから、これらの位置にそれぞれ K⁺、Ca²⁺ が存在しているものと考えられる。一方、Mg-muscovite の二つの大きいピーク位置は 2.97 Å であり、Mg²⁺ の水和半径(3.00 Å)[5]と一致する。このことから、Mg-muscovite では Mg²⁺ は部分的に水和しており、表面への吸着傾向は水和力の強弱が関係していることが考えられる。また、電子密度分布を比較すると、K-muscovite と Ca-muscovite では表面近傍で幅が広いピークが立っているのに対し、Mg-muscovite では表面近傍で幅が狭い鋭いピークが立っている。このことは、K-muscovite および Ca-muscovite と Mg-muscovite とでステアリン酸の吸着構造が異なることを示唆している。

電子密度分布だけではその位置に存在している原子やイオンについて断定できないが、以上より、Mg-muscovite では白雲母に吸着した Mg²⁺ とステアリン酸の間に水分子が層状に構造化していると考えられるのに対し、K-muscovite と Ca-muscovite ではそのような水分子の構造化が顕著でなく、K⁺ と

Ca^{2+} に直接ステアリン酸分子が吸着していると考えられる。したがって、今回の実験結果から、白雲母表面に対するステアリン酸分子の吸着構造は K^+ と Ca^{2+} の場合に cation bridge になり、 Mg^{2+} の場合に water bridge になる可能性が考えられ、MD 計算と整合的な結果が得られたと考えられる。

今後の課題：

今後、今回の実験系と同じ設定の系で MD 計算を実施し、解析で得られた電子密度分布のピークを示す原子の同定を行うことで、上記の考察を検証する必要がある。

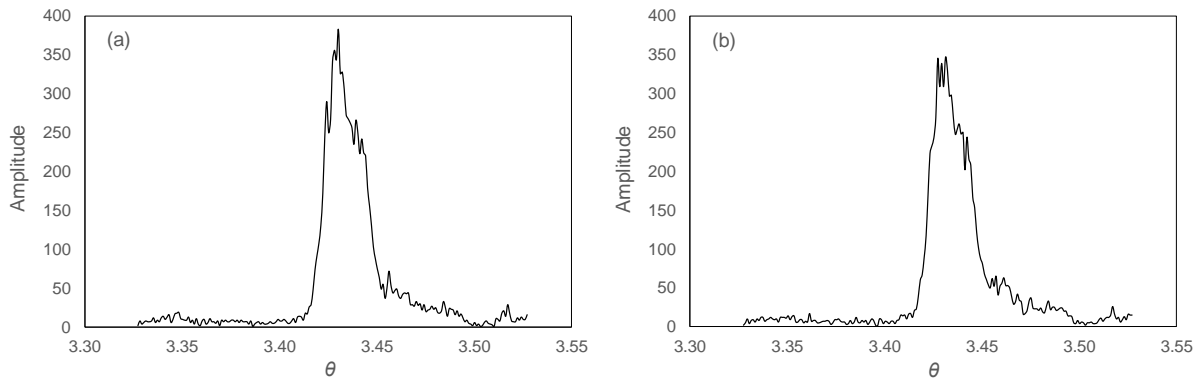


図 1. MgCl_2 処理した白雲母基板の(001)面に対する $L = 3.9$ での CTR 測定信号
(a)測定開始直後, (b)約 5 時間連続測定後

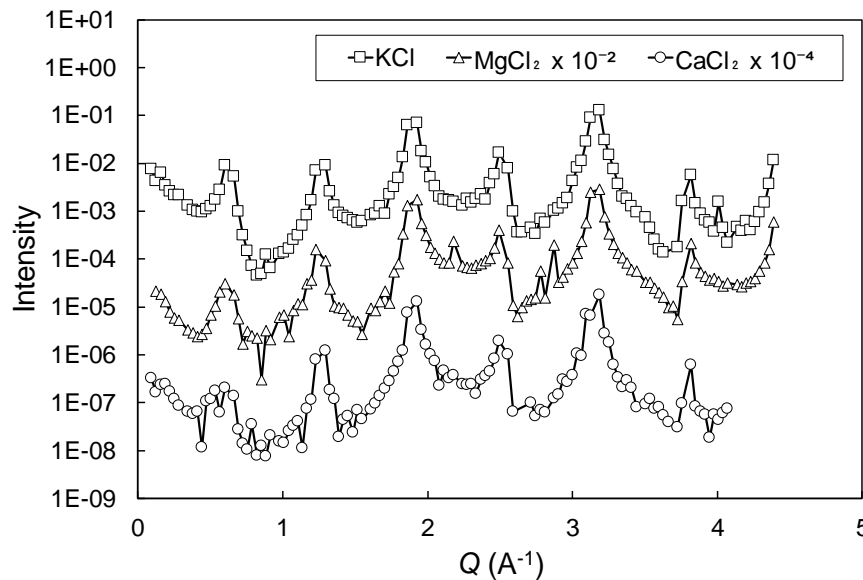


図 2. KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 処理した白雲母基板の(001)面に対する CTR 散乱強度測定結果
 MgCl_2 処理および CaCl_2 処理した白雲母基板に対する測定結果はそれぞれ 10^{-2} 、 10^{-4} のオフセットを
かけて示している。

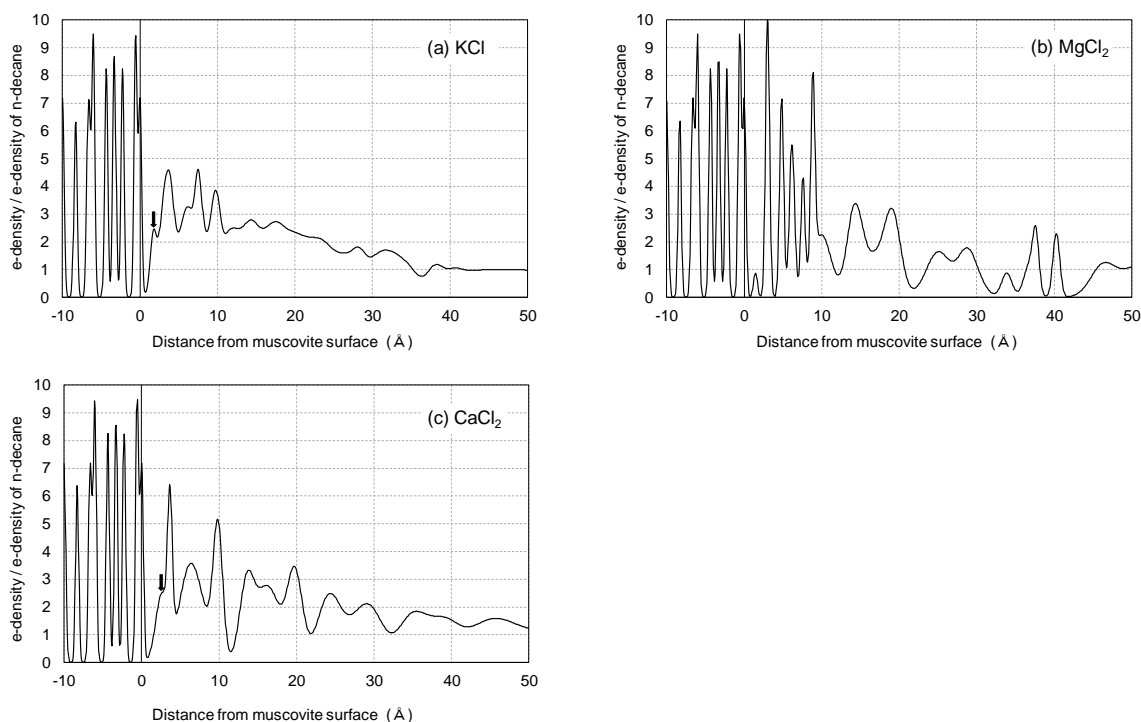


図 3. KCl、MgCl₂、CaCl₂ 処理した白雲母基板表面近傍の電子密度分布
横軸は白雲母基板表面の酸素原子からの距離を表し、縦軸は n-デカンの電子密度で正規化した値を示している。

参考文献：

- [1] K.Kobayashi, et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9273 (2017).
- [2] 松岡俊文他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **4**, 145 (2016).
- [3] 村田澄彦他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **4**, 332 (2016).
- [4] M. L. Schlegel, et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3549 (2006).
- [5] M.Y. Kiriukhin and K. D. Collins, *Biophysical Chemistry*, **99**, 155 (2002).

©JASRI

(Received: February 28, 2018; Early edition: May 30, 2018;

Accepted: July 3, 2018; Published: August 16, 2018)