

## 原油増進回収における CO<sub>2</sub>/油系溶解現象の分子動力学解析

○植村 豪<sup>1</sup>、小寺 厚<sup>1</sup>、津島 将司<sup>1</sup>、河村 雄行<sup>2</sup>、平井 秀一郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学 大学院理工学研究科 機械制御システム専攻

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

<sup>2</sup>岡山大学 大学院環境学研究科 資源循環学専攻

(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

### 【緒言】

CO<sub>2</sub>を用いた原油増進回収(EOR: Enhanced Oil Recovery)は、原油が取り残された油田に CO<sub>2</sub>を圧入することで原油回収率を高める技術であり、原油の増産と同時に二酸化炭素の隔離が可能な技術として注目されている。EOR では圧入された CO<sub>2</sub>が残存油に溶解することで油の性状が変化し、油田からの原油回収率が向上すると考えられているが、CO<sub>2</sub>溶解に関するメカニズムは明らかではない。このため、本研究では油への CO<sub>2</sub>の溶解に関する分子論的な知見を得ることを目的とした、分子動力学シミュレーションを行った。

### 【方法】

本研究では CO<sub>2</sub>、単成分系の油を仮定したシクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)、さらに溶解現象を比較するため、極性を有して C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>と相分離を示す H<sub>2</sub>O 分子を用いた。本研究で用いたポテンシャル<sup>(1)</sup>では分子内、分子間の区別を行わず、構成する全原子に関する原子間相互作用のみを考慮した。CO<sub>2</sub>分子に関しては、次式に示す任意の2個の原子間に働く2体間ポテンシャルを使用した。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

$$+ D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2]$$

一方、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>とH<sub>2</sub>O分子においては上記の2体間ポテンシャルの他に、結合の方向性を定めるため、3体間ポテンシャルを追加した。

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ji}, r_{jk}) = f_k [1 - \cos\{2(\theta_{ijk} - \theta_0)\}] \sqrt{k_i k_k}, \quad k_i = \frac{1}{\exp[g_r (r_{ij} - r_m)] + 1} \quad (2)$$

各原子間相互作用を表すパラメータは実際の CO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>および H<sub>2</sub>O の物性値を再現するよう、経験的に定めた。静電相互作用の計算は Ewald 法、分子の運動は速度 Verlet 法をそれぞれ用いた。計算は、粒子数  $N$ 、圧力  $P$ 、温度  $T$  を一定とした NPT アンサンブルで計算しており、圧力は  $P = 10$  MPa、温度は  $T = 323$  K とした。圧力の制御は基本セルの形状スケールリングにて行い、温度の制御は粒子速度のスケールリングで行った。分子数は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 分子 384 個に対し、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O 分子はそれぞれ 256 個とし、モル分率を 0.4 とした。バルクの性質では、この温度・圧力条件において CO<sub>2</sub> 分子は完全に溶解し<sup>(2)</sup>、H<sub>2</sub>O 分子は溶解せずに相分離を示す。分子の初期配置は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> と CO<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O 分子を交互かつ等間隔に配置し、溶質分子が C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 内に分散した状態とした。

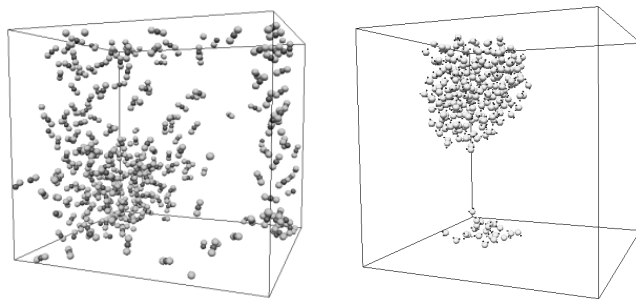
### 【結果】

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> と CO<sub>2</sub> の混和計算の結果、図 1(a)に示すように C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 内で CO<sub>2</sub> 分子が凝集した領域と分散した領域が混在した。図 1(b)の C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> と H<sub>2</sub>O の混和計算の結果では、H<sub>2</sub>O 分子が一カ所に集まり、ほぼ球形で表面積を最小化した構造を形成した。これは CO<sub>2</sub> が C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 中でクラスターを伴いながら溶解<sup>(3)</sup>する一方、H<sub>2</sub>O は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> と相分離した状態と考えられる。

このような溶解の差異は分子の極性の有無に起因すると考え、CO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>、H<sub>2</sub>O 分子の分子周りにおいて、1つの素電荷+eが受けるクーロン相互作用による力の場を解析した。単一分子の幾何中心から、仮想配置した素電荷+eに対して、クーロン相互作用で斥力または引力が生じる領域をそれぞれ正電場、負電場とする。それぞれの分子について、任意の等値面で各電場を抽出した結果を図 2 に示す。

CO<sub>2</sub>分子周りでは、負電荷を持つO原子周りに負電場が形成され、正電場は負電場を分けるようにC原子の周りにリング状に分布している。H<sub>2</sub>O分子では正電場と負電場が2極化した分布で、極性を有した形状を呈している。一方、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>分子周りでは、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O分子よりも正電場が複雑な分布を呈しているが、大局的には正電場が負電場を分けるように存在しており、CO<sub>2</sub>分子と類似した電場構造になっていることが分かる。すなわちCO<sub>2</sub>分子とC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>分子周りの電場の類似性から、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>中ではCO<sub>2</sub>分子の方がH<sub>2</sub>O分子に比べて混和しやすいと考えられる。

電場領域の体積を比較するとH<sub>2</sub>O分子が最も大きく、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>とは極性が異なる上にクーロン相互作用も強いいため、図1(b)のような相分離が生じていると考えられる。CO<sub>2</sub>分子はC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>と電場構造は類似しているもののC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>よりもクーロン相互作用の影響力が大きいいため、図1(a)のような凝集と分散を伴った溶解状態を呈すると考えられる。



(a) CO<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-CO<sub>2</sub>)      (b) H<sub>2</sub>O (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O)

Fig.1 Snapshot of (a) CO<sub>2</sub> molecules in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-CO<sub>2</sub> mixture and (b) H<sub>2</sub>O molecules in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O mixture on  $x_{CO_2} = 0.4$ .

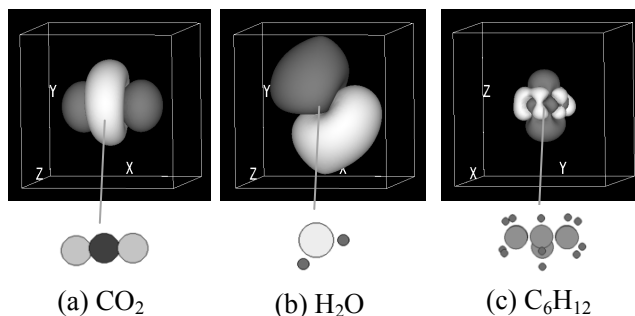
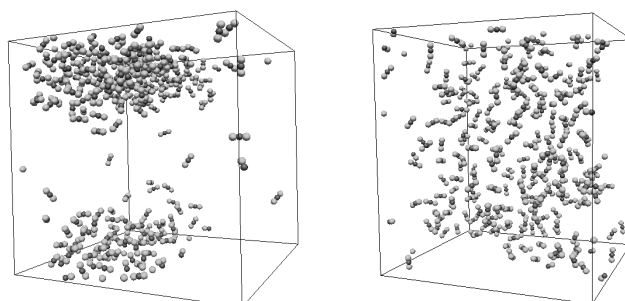


Fig.2 Electric field around one molecule. (White: positive electric field, Gray: negative electric field)

そこで溶解状態がクーロン相互作用の強さに依存していると考え、CO<sub>2</sub>分子の持つ電荷  $z$  を仮想的に変化させた計算を行った。本来はC原子とO原子の電荷をそれぞれ  $z_C = +1.32$ ,  $z_O = -0.66$  と定めているのに対し、 $z_C = +1.50$ ,  $z_O = -0.75$  および、 $z_C = +1.00$ ,  $z_O = -0.50$  と変化させた2種類の計算条件で計算を行った。通常のCO<sub>2</sub>分子より各原子の電荷が大きく、クーロン相互作用の影響が大きい図3(a)では図1(a)よりもCO<sub>2</sub>分子が凝集しており、電荷が小さい図3(b)ではCO<sub>2</sub>分子が計算領域全体に分散していることが分かる。このことから、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>内での溶質の溶解状態はクーロン相互作用の影響力と相関があり、クーロン相互作用の大きい分子ほど凝集しやすいといえる。H<sub>2</sub>O分子はクーロン相互作用の影響が大きいために図1(b)に示すように一カ所に凝集して相分離を示す一方で、CO<sub>2</sub>分子に関してはC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>とのクーロン相互作用の大きさの差異が小さいため、完全に一カ所に凝集することなく、凝集部と分散部が混在し、クラスターを伴う溶解状態になると考えられる。

#### 参考文献

- (1) 河村雄行, 低温科学 **64** (2006) p.3.
- (2) J. M. Anderson, et al., J. Chem. Eng. Data, **31** (1986) 172.
- (3) K. Nishikawa, and T. Iijima, J Phys. Chem., **97** (1993), 10824.



(a)  $z_C = +1.50$ ,  $z_O = -0.75$       (b)  $z_C = +1.00$ ,  $z_O = -0.50$

Fig.3 Snapshot of CO<sub>2</sub> molecules which have virtual electric charge in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-CO<sub>2</sub> mixture.