

論 文
 Original Article

ハンセン溶解度パラメータのアスファルテン析出現象への応用*

高林 克百^{**}・山本 秀樹^{***}・森本 正人^{****}

(Received December 19, 2019 ; accepted February 3, 2020)

Applying Hansen solubility parameters to asphaltene precipitation in crude oil

Katsumo Takabayashi, Hideki Yamamoto and Masato Morimoto

Abstract : To predict asphaltene precipitation problem, Hansen solubility parameter (HSP) analyses were applied to three Japanese oil fields: Minami-Kuwayama, Yabase, and Minami-Aga. The analyzed samples were stock tank oil (STO) and heptane-insoluble asphaltene (Asp) of each oil. Comparing the relative distances between the HSPs of STO and Asp (R_a) to the radius of Hansen solubility sphere of STO (R_0) in each oil field, the smaller R_a/R_0 (RED: Relative Energy Difference) means the higher affinity of Asp with STO. As a result, the REDs of Minami-Kuwayama, Yabase, and Minami-Aga were 0.90, 0.45, and 0.65, respectively. The result indicated that Minami-Kuwayama oil should have the highest probability in asphaltene precipitation problem, corresponds to the fact that only this oil field has encountered asphaltene problems from the beginning of field development stage. It was found that HSP analyses were very helpful for the prediction of asphaltene problem.

Keywords : asphaltene, Hansen solubility parameter, asphaltene onset pressure

1. はじめに

石油上流部門におけるアスファルテン析出開始圧力の測定手法は種々あるが、現在は SDS (solid detection system) を用いた手法が主流である。当該手法は試料内を通過したレーザー光の受光強度による判定でアスファルテンの析出開始圧力を決定する。測定誤差は±500psi 程度と言われているが必ずしも教科書的な測定結果のみが観測されるわけではなく結果の解釈には HPM (high pressure microscopic) などの他の測定結果と併せた統合的な解釈で判断される場合も少なくない。その場合でも誤差は± 500 psi を超えることもあり、その結果を用いてチューニングを行う熱力学数値モデルの予測精度への影響も懸念される。

元来アスファルテンは溶解度で定義される分子の集合体であり、その原油からの析出開始点は適切な溶解度を適用することでも判定できる可能性がある。適切な溶解度の適用は SDS に代わる、あるいは SDS の測定データを補強する新たな基準となることが期待される。そこで我々

はハンセン溶解度パラメータ (HSP : Hansen solubility parameters) (Hansen, 1998) に着目し、アスファルテンの析出開始圧力測定精度向上など、その適用の可能性について検討を行っている。本稿ではアスファルテン析出障害にみまわれている油田を含む国内 3 油田の原油およびそれらの原油から抽出したアスファルテンを用いて実施した HSP 測定の結果と考察について報告する。

2. HSP

原油中においては溶媒である原油の溶解度のみならずアスファルテン自身が持つ溶解性もその析出に密接に関係している。溶解度としては溶媒-溶質間に作用する力を分散力のみの正則溶液を仮定したヒルデブランドパラメータが広く知られている。

ヒルデブランドパラメータを含む溶解度評価において使われる溶解度パラメータ δ_i [MPa^{1/2}] は、液体の凝集エネルギー E [J] とモル体積 V [cm³/mol] を用いた式 (1) によって定義される。

$$\delta_i = (E/V)^{1/2} \quad (1)$$

しかし実際の溶液が正則溶液であることはまれであり、溶媒-溶質分子間には極性や水素結合など分散力以外の力も作用していることから正則溶液の仮定は現実的でない。

ハンセン (Hansen, 1998) は物質の凝集エネルギー E [J]

* 令和元年 6 月 12 日 令和元年石油技術協会春季講演会開発・個人講演で講演 This paper was presented at the 2019 JAPT held in Tokyo, Japan, June 12, 2019.

** 国際石油開発帝石株式会社 INPEX Corporation

*** 関西大学 Kansai University

**** 国立研究開発法人 産業技術総合研究所, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

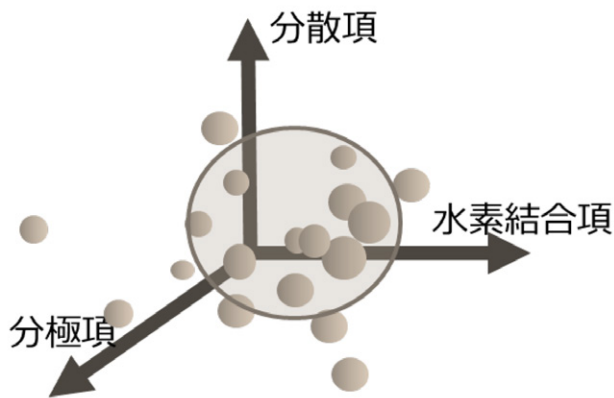


図1 HSP空間とハンセン溶解球の概念図

を以下の3つの要素に分けて説明している。

1. ファンデルワールス相互作用 E_d [J]
2. 双極子相互作用 E_p [J]
3. 水素結合相互作用 E_h [J]

ヒルデブランドの溶解度パラメータとの対応は、式(2)のとおりである。

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

ここで、分散項 $\delta_d = (E_d/V)^{1/2}$ 、分極項 $\delta_p = (E_p/V)^{1/2}$ 、水素結合項 $\delta_h = (E_h/V)^{1/2}$ である。

HSPはプリンターに使用されるインクや化粧品など幅広い分野での特許取得など適用例がある(株式会社リコー, 2017; ロレアル化粧品, 2014)。さらに石油業界においても常温常圧条件下での重質原油のアスファルテンおよびビチューメンへの適用事例(Sato *et al.*, 2014; Redelius, 2000; Redelius, 2004; Acevedo *et al.*, 2010)が報告されており現実を反映した溶解性の指標と考えられる。そこで本指標を高温高压条件下の中軽質原油でのアスファルテン析出障害問題へ適用することで析出開始圧力の測定精度向上が期待される。

2.1 ハンセン溶解球

HSPは似たもの同士は溶けやすいというコンセプトで説明される。ある溶質を溶解する溶媒(良溶媒)と、溶解しない溶媒(貧溶媒)のHSPを三次元空間(図1ハンセン空間あるいはHSP空間)にプロットすると、溶解する溶媒はお互いに距離が近い空間に集まる。それらはハンセンの溶解球と呼ばれる球を構成する(図1中心の大きな球形)。この球の半径を相互作用半径(R_0)と呼ぶ。対象とする物質同士のHSP空間における距離が近いほど、お互いの凝集エネルギー密度を構成する分子間相互作用力の値が近く、溶解性が類似していることから高い相溶性を有していることを示し、この距離が離れるほど相溶性が低いことを示す。Skaarup (Hansen, 1998)はこの相対距離(R_a)を実験値を元にした式(3)のように定義している。

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (3)$$

アスファルテンは単一の分子ではないためHSPも分子構造分布に依存して異なる。対象とするアスファルテンのHSPが分かれば各溶媒とのHSP空間における距離を比較することで溶媒をランキングする指標として用いることもできる点もHSPの優れた特徴の1つである。

3. 国内油田から採取した原油とアスファルテンのHSP

3.1 対象油田

最終目的は高温高压下におけるアスファルテン析出点の測定精度向上であるが、その端緒として室内条件でアスファルテン(Asp)およびstock tank oil(STO)の測定を実施した。対象としたのは秋田の八橋油田、新潟の南阿賀油田および南桑山油田の国内の3油田である。表1に各油田のアスファルテン障害と関連のある流体特性を示す。前述のアスファルテン析出障害発生油田の南桑山油田では生産量の減少が観測できるほどの生産障害が発生している(眞田, 2006; 黒川, 2010)。

3.2 HSP解析

HSPが既知の溶媒に対する溶質の溶解性を評価し、実験的に溶質のHSPを決定する方法(ハンセン球法)をAspおよびSTOに適用した。以下にAspを例にとって測定方法を記載する。

Aspを所定の溶媒に100 mg/Lの濃度となるように加え、5分間の超音波照射を実施した。そして、Aspと溶媒の親和性を目視で判定(可溶、不溶、一部不溶など)することにより良溶媒と貧溶媒を区別した。ハンセン球のフィッティングにはHSPiPプログラム(Ver.5.0.05)を使用した。

使用した溶媒は、既往の論文(Sato *et al.*, 2014)に記載されている次の33種: ペンタン, ジクロロメタン, 二硫化炭素, クロロホルム, テトラヒドロフラン, テトラクロロエタン, 1-クロロブタン, メチルエチルケトン, ベンゼン, シクロヘキサン, ジオキサン, トルエン, ビリジン, メチルイソブチルケトン, モルホリン, クロロベンゼン, エチルベンゼン, *p*-キシレン, 四塩化炭素, プロモベンゼン, パラクロロトルエン, ベンズアルデヒド, α -ジクロロベンゼン, アニリン, *N*-メチルアニリン, 安息香酸メチル, 安息香酸エチル, *N*-メチル-2-ピロリドン, テトラリン, ニトロベンゼン, 2-フェニルエタノール, キノリン, 1-プロモナフタレン。表2に各溶媒のHSPを示す。これらの溶媒は、

表1 各油田の原油情報

原油種	API	C1 [mol%]	Asp. [wt%]	resin [wt%]	AOP* [MPa]
南桑山	37	25 ~ 26	1.4 ~ 2.0	12 ~ 15	35.3@148.5°C
八橋	38	NA	NA	NA	NA
南阿賀	40	40	NA	NA	19.4@103°C

*Asphalene onset pressure

ハンセン溶解球の精度を上げるためできる限り想定されるハンセン溶解球の表面の周囲に位置するものとして選定されている。

表 2 各種溶媒の HSP

溶媒名	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
ペンタン	14.5	0.0	0.0
ジクロロメタン	17.0	7.3	7.1
二硫化炭素	19.9	5.8	0.6
クロロホルム	17.8	3.1	5.7
テトラヒドロフラン	16.8	5.7	8.0
テトラクロロエタン	18.8	5.1	5.3
1-クロロブタン	16.2	5.5	2.0
メチルエチルケトン	16.0	9.0	5.1
ベンゼン	18.4	0.0	2.0
シクロヘキサン	16.8	0.0	0.2
ジオキサン	17.5	1.8	9.0
トルエン	18.0	1.4	2.0
ピリジン	19	8.8	5.9
メチルイソブチルケトン	15.3	6.1	4.1
モルホリン	18.0	4.9	11.0
クロロベンゼン	19.0	4.3	2.0
エチルベンゼン	17.8	0.6	1.4
p-キシレン	17.8	1.0	3.1
四塩化炭素	17.8	0.0	0.6
ブロモベンゼン	19.2	5.5	4.1
パラクロロトルエン	19.1	6.2	2.6
ベンズアルデヒド	19.4	7.4	5.3
アニリン	20.1	5.8	11.2
N-メチルアニリン	19.5	6.0	7.8
o-ジクロロベンゼン	19.2	6.3	3.3
安息香酸メチル	18.9	8.2	4.7
安息香酸エチル	17.9	6.2	6.0
N-メチル-2-ピロリドン	18.0	12.3	7.2
テトラリン	19.6	2.0	2.9
ニトロベンゼン	20.0	10.6	3.1
2-フェニルエタノール	18.3	5.6	11.2
キノリン	20.5	5.6	5.7
1-ブロモナフタレン	20.6	3.1	4.1

3.3 結果と考察

図 2 に、HSP 解析により決定した各油種の Asp および STO のハンセン溶解球を示す。いずれの油種においても Asp と STO のハンセン溶解球は明確に分離されており、HSP を用いて各 Asp と各 STO の溶解性の差異を表現できることが分かった。

各 Asp 溶解球の中心に対応する HSP (δ_d , δ_p , δ_h MPa^{1/2}) は、南桑山 Asp : 18.8, 6.5, 2.8, 八橋 Asp : 19.8, 6.7, 2.8, 南阿賀 Asp : 19.9, 6.4, 2.5 であった。また、各 STO 溶解球の中心に対応する HSP は、南桑山 STO : 16.9, 4.1, 2.9, 八橋 STO : 19.2, 3.9, 3.3, 南阿賀 STO : 17.7, 4.1, 4.3 であった。これらの値とハンセン溶解球の半径 R_0 を表 3 にまとめる。南桑山 STO の R_0 は 5.0 MPa^{1/2} であり、他の R_0 が約 7 ~ 8 MPa^{1/2} であるのに対し、特徴的に小さいことが分かった。 R_0 の大きさは、その物質が溶媒として働く時に、どれほど似ていない (HSP の離れた) 溶質を許容できるかという指標である。したがって、南桑山 STO が溶解できる溶質 HSP の範囲は他油種 STO より低いことが示唆された。

図 3 に、全ての HSP を三次元プロットした図を示す。いずれの油種においても、Asp と STO の HSP は明確に分離されていることが確認できる。異なる油田の HSP を比較すると、Asp は油種によらず互いに近い空間 (δ_d , δ_p , δ_h = 19.5, 6.5, 2.7 MPa^{1/2} 付近) に位置している。一方、STO の HSP は油種によって異なっており、南阿賀 STO は比較的高い δ_h を有している。各油種 Asp の HSP に大差はないとすると、対象原油のアスファルテン析出挙動の違いは、主に STO の溶解性に起因すると示唆される。

アスファルテン析出挙動を HSP 解析によって調べるため、溶質としての Asp と溶媒としての STO の HSP の関係を検討する。図 4 に各油種の溶解球断面を示す。これは、図 2 に示した各ハンセン溶解球を、2 つの球中心を通る平面で割り、2 つの中心を水平になるように並べたものである。着目すべきは Asp の HSP が STO 溶解球のどの程度内部に存在するかであり、より内部にあり中心に近いほど STO と Asp の親和性は高く、STO は Asp をよく分散できると考えられる。ここで比較のため、Asp と STO の HSP

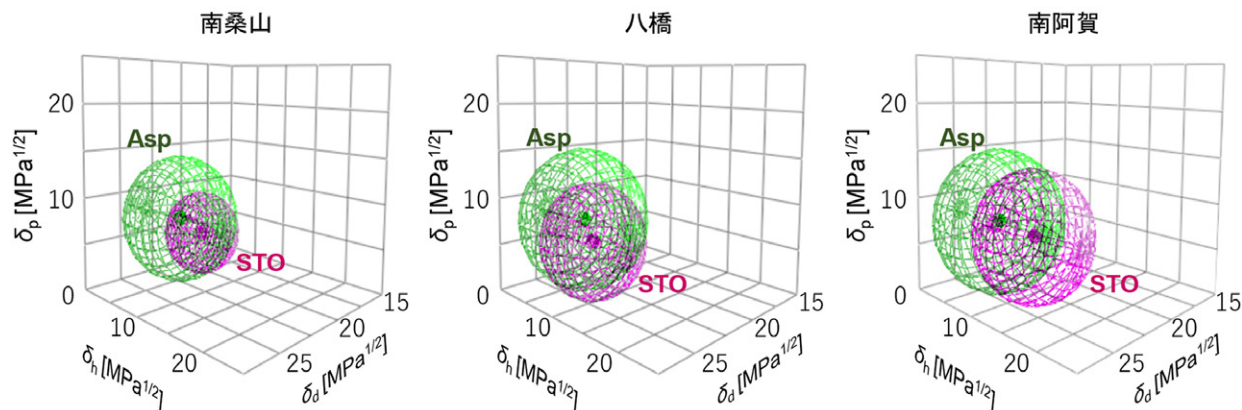


図 2 各油種の Asp および STO のハンセン溶解球

間の距離 Ra を STO 溶解球の半径 $R0$ で除した値 RED ($Ra/R0$) を導入する。RED が小さいほど、Asp をよく分散できると判定される。結果として、南桑山、八橋、南阿賀の

表 3 各検体の HSP

原油種		δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	$R0$ [MPa ^{1/2}]
南桑山	Asp	18.8	6.5	2.8	7.4
	STO	16.9	4.1	2.9	5.0
八 橋	Asp	19.8	6.7	2.8	8.2
	STO	19.2	3.9	3.3	6.9
南阿賀	Asp	19.9	6.4	2.5	8.4
	STO	17.7	4.1	4.3	8.2

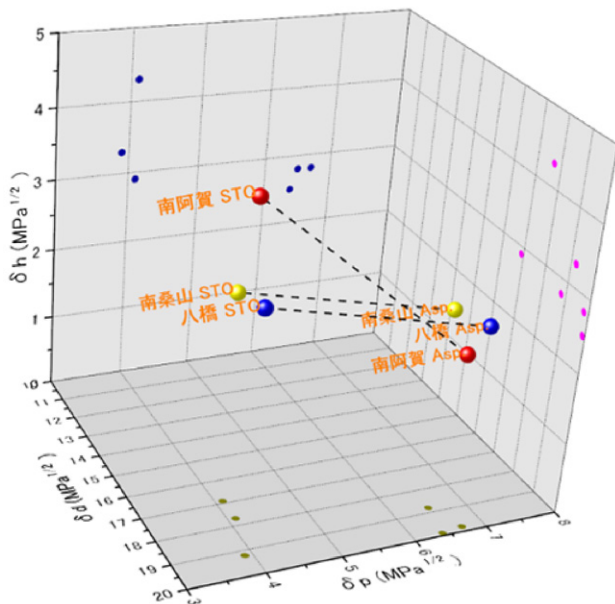


図 3 各 HSP の位置関係

RED は、それぞれ 0.90 (4.5 / 5.0), 0.45 (3.1 / 6.9), 0.65 (5.3 / 8.2) となった。Asp 析出に対する安定性は、南桑山、南阿賀、八橋の順で低いという判定結果になる。特に南桑山 Asp の HSP は、STO 溶解球の表面近傍に位置し、STO が Asp をぎりぎりのところで溶解しているようすが見て取れる。実際、南桑山油田においてのみアスファルテン析出障害が報告されており、本検討結果とよく対応している。HSP 解析を通じて、国内油田のアスファルテン析出障害を予測できることが分かった。

3.4 結 論

国内産油田から採取した原油サンプル (STO) とそこから抽出されたアスファルテン (Asp) の溶解性判定試験を実施し HSP, $R0$ および Ra を求め、それぞれのパラメータについて比較検討を行った。Asp と STO のハンセン溶解球と HSP は全て異なっており、HSP を用いて検体の溶解性の差異や特徴を表現できることが分かった。対象原油 Asp の HSP は油種によらず大差ない値をとり、STO の溶解性によってアスファルテン析出障害の違いが異なることが分かった。Asp の HSP と STO 溶解球の位置関係を検討することにより、南桑山 STO は Asp を分散できる能力が他より低いと判定された。実際、南桑山油田ではアスファルテン析出障害が起こっており、本解析の妥当性が明らかになった。原油とアスファルテンの HSP 解析は、アスファルテン析出予測に有効であることが示された。

3.5 今後の方針

今回は研究の端緒であることから対象が 3 油田を対象とサンプル数が限定的であり一般的な相関関係を断ずるに十分なデータとは言えない。今後はデータの蓄積を進め今回の結果の検証を行っていく。

さらには本研究の目的であるアスファルテン析出開始圧力測定精度向上のため高温高压条件および組成変化へ本手法の拡張を目指して研究を進める。HSP を油層条件で適用する場合は今回の結果に軽質分を加味して考慮する必要がある。

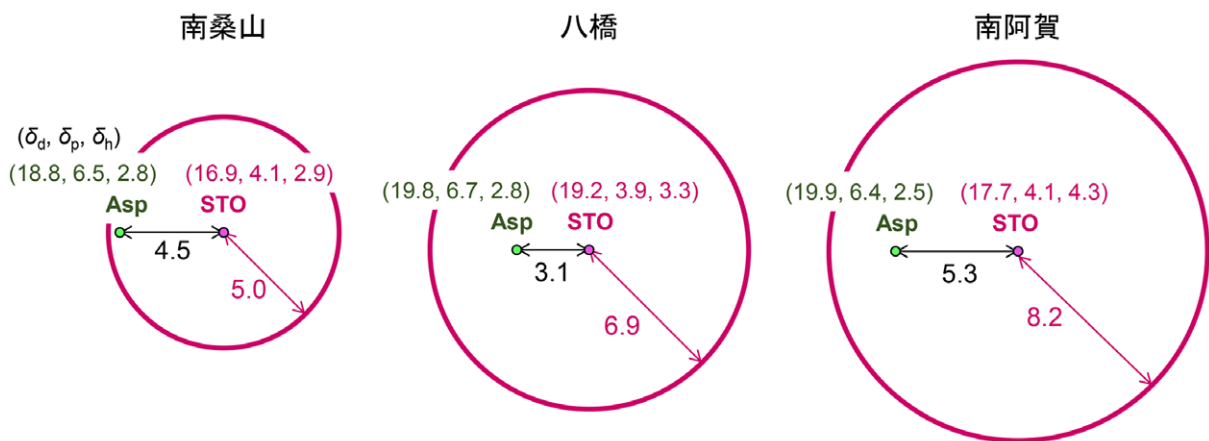


図 4 各油種の溶解球断面

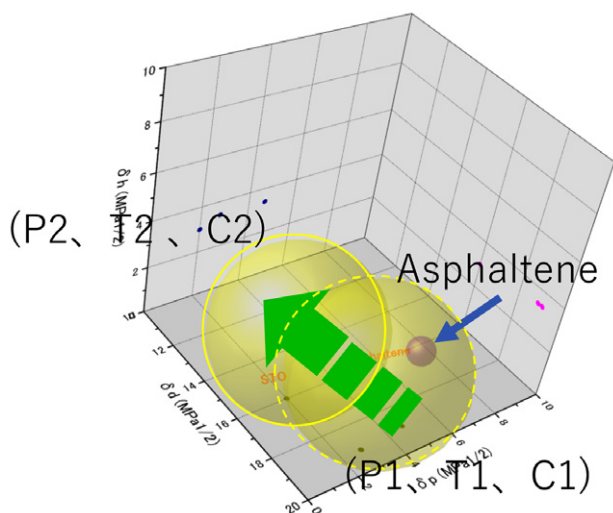


図5 アスファルテン析出開始点測定高精度化のHSPの適用イメージ

混合流体のHSPは純物質のHSPの体積率による内挿値で求められており(Williams *et al.*, 2004), このことは軽質分の影響がその相対的な体積が最も大きくなる沸点圧力付近で最大になると考えられアスファルテン析出が沸点圧力付近で最も顕著になる事象と合致している。油層状態のHSPは前述したSTOに軽質分が混合しているのに加え原油を構成する各成分の相対的な体積も温度圧力に依存して変化することが考えられ、それらの影響を受けて油層内の原油のHSP, R0は地上での測定結果とは異なると考えられる。また軽質成分を考慮するのと同様の考え方でCO₂攻法などのガス攻法を行った際のアスファルテンの析出判定にも本手法適用の可能性が期待できる。具体的には図5に示すとおり高温高圧、組成変化に伴う原油、アスファルテンの溶解度の変化を測定し原油のハンセン溶解球がアスファルテンのHSPから離れる条件を求めることで析出開始点をより精度高く予測することができると考えている。

謝 辞

この論文の掲載を許可してくださいました東邦アーステック株式会社に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- Acevedo, S., Castro, A., Vasquez, E., Marcano, F. and Ranaudo, M. A., 2010 : Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. *Energy & Fuels*, **24** (2010), 5921-5933.
- Charles M. Hansen, 1998 : HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition., 4-26, CRC Press.
- 株式会社リコー, 2017: 洗浄液, インクと洗浄液のセット, 洗浄液収容容器, インクジェット印刷装, 及びインクジェット印刷方法, 特開 2017-119828, 2017年7月6日.
- 黒川 進, 2010: 構成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), 436-442.
- ロレアル, 4-(3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノンを含む化粧品組成物, 特表 2014-509626, 平成26年4月21日.
- Mohsen Mohammadi, Mahdi Akbari, Alireza Bahramian, Mahdi Sadeghi Naeeni, and Zahra Fakhroueian, 2013: Inhibition effect of CO₂ on asphaltene precipitation for an Iranian crude oil and comparison with N₂ and CH₄. *Korean J. Chem Eng.*, **30** (2), 429-443.
- 中西浩一郎, 1982: 溶解度パラメーター. NETSUSOKUTEL, **9** (2), 61-68.
- Redelius, P. G., 2000 : Solubility parameters and bitumen. *Fuel*, **79** (1), 27-35.
- Redelius, P., 2004 : Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter. *Energy & Fuels*, **18** (2004), 1087-1092.
- 眞田 陽, 2006: アスファルテン障害対策. 石技誌, **71** (6), 574-581.
- Sato, T., Araki, S., Morimoto, M., Tanaka, R. and Yamamoto, H., 2014 : Comparison of Hansen Solubility Parameter of Asphaltenes Extracted from Bitumen Produced in Different Geographical Regions. *Energy Fuels*, **28** (2014), 891-897.
- Williams, L. L., Rubin, J. B. and Edwards, H. W., 2004 : Calculation of Hansen Solubility Parameter Values for a Range of Pressure and Temperature Conditions, Including the Supercritical Fluid Region. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (16), 4967-4972.