

極小角散乱法によるアスファルテン凝集緩和挙動の解明 Aggregation/disaggregation behaviour of asphaltene using USAXS method

森田 剛^a, 森本 正人^b, 田中 隆三^c
Takeshi Morita^a, Masato Morimoto^b, Ryuzo Tanaka^c

^a千葉大学, ^b産業技術総合研究所, ^c出光興産(株)
^aChiba Univ., ^bAIST, ^cIdemitsu Kosan Co., Ltd.

アスファルテンは分子量 1000 程度の環状構造(芳香環)部分を含む分子である。アスファルテンの凝集体はメソスケール域のサイズ領域にある。これに加え、アスファルテンは分子レベルの一次凝集体がさらにフラクタル的に高次階層構造を形成していると考えられている。アスファルテンの強凝集へのプロセスの理解には、このフラクタル的な高次凝集挙動を解明することが必須と考えられる。しかし、極小角散乱を用いて高次階層構造を解明するための十分な極小角域における測定やその解析に基づく研究は行われていなかった。以上から、極小角散乱法によりアスファルテン凝集体について、その高次階層構造を含めた凝集構造を解析するための初めての測定を行った。

キーワード： アスファルテン凝集緩和, エネルギー高効率利用, 極小角 X 線散乱, 高温高圧, チタンセル

背景と研究目的：

原油の重質化, 需要の白油化, 国内需要の減少など, 今後の石油を巡る厳しい内外環境の中で, 我が国が中長期的にも持続的に石油の安定供給を維持するためには, 残渣油やより重質な原油を効率的に精製できる体制を早急に整え, 石油の有効利用を最大限に進める取り組みが求められている。また, エネルギー供給構造高度化法において, 石油の有効利用には, 主として重質油分解能力の向上が重要であると位置付けられており, そのためにも, 分離・分解等のプロセスについて, より一層の高度化に向けた技術開発が必要となる。その重点的な取り組みとして, 石油精製プロセスにおける反応装置等の革新的な最適化に向け, 分子レベルでの詳細組成構造解析結果をもとに石油成分の反応や分離挙動等を解析するペトロリオミクス技術の開発が進められている。

石油の重質油成分の中でも特に高極性・高分子量なものが「アスファルテン」である。アスファルテンは, 分子量 1000 程度の環状構造(芳香環)部分を含む分子である[1]。これが, 芳香環のスタッキングや局在化した電荷部分の相互作用力により凝集体を形成しているとされている。図 1 に Gray らにより提案されているアスファルテンのモデル構造を示す。最大の一次エネルギー源である原油の中で, 効率的にアスファルテンなどの重質油成分を利用することは, 高効率なエネルギー利用による環境調和型プロセスの構築において極めて重要である。重質油の効率的利用を念頭とした分解技術に対し, 多くの努力が注がれ, 熱分解や水素化分解などが実用化されている。一方で, 特に, コークの生成(コークキング)とコーク付着によるプロセス中の触媒能の著しい低下が問題となっている。コークキングの原因物質として, 重質油成分の中でも特に分子量の大きな凝集体を形成したアスファルテンがコークへと熱処理過程で変質することが考えられ, プロセスの高効率な稼働において, 大きな問題となり, 解決が急務とされている。

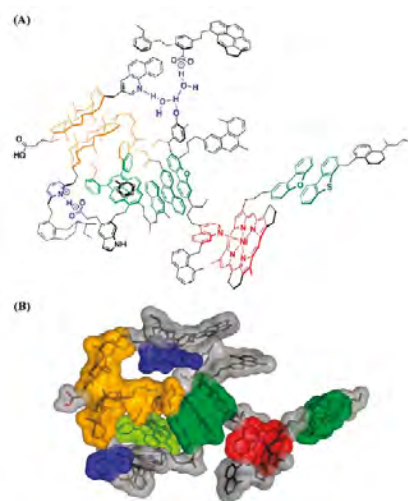


図 1. Gray らにより提案されているアスファルテンのモデル構造[1]

アスファルテンなどの重質油成分凝集体を緩和する、つまり、低分子化できれば、コーキングを抑制し燃料のアップグレードでのプロセスに寄与するだけでなく、液体燃料としての高効率利用が可能となり、燃料留分の利用効率を大幅に改善することが可能となる。アスファルテンの凝集体はメソスケール域のサイズ領域にある。これに加え、アスファルテンは分子レベルの一次凝集体がさらにフラクタル的に高次階層構造を形成していると考えられる。アスファルテンの強凝集へのプロセスの理解には、このフラクタル的な高次凝集挙動を解明することが必須と考えられる。しかし、前述の通り、極小角域に対応する十分な小角域での測定やアスファルテンの高次凝集構造を極小角散乱域に該当するデータにより解析する研究は行われてこなかった。

以上から、本研究の目的は、極小角散乱法によりアスファルテン凝集体について、その高次階層構造を含めた凝集状態とその緩和挙動を解析することである。このアプローチに基づき、凝集緩和が促進される溶媒種の条件、および高温高压状態において、凝集体が低分子化し、凝集緩和が起こる過程を詳細に検討することとし、BL19B2の極小角散乱光学系により測定を実施した。

実験：

光学系はBL19B2に設置されている極小角X線散乱測定光学系を用いた。直径1.0–1.5 mmのキャピラリーに試料溶液をセットし、全自動測定システムを用い常温常圧下の溶液に対する測定を行った。また、高温高压条件下(300 °Cと10 MPa)での測定では、高温高压測定用の試料ホルダーを当研究グループが持ち込み、光学系の試料位置にセットした。図2に実験時の高温高压セル、および周辺機器を設置した状態を示す。セルの材質はチタン合金製であり、単結晶ダイヤモンドを金製ガスケットでシールしX線窓として用いた。高温高压測定では、トルエン溶媒に溶解したアスファルテン試料を送液ポンプで試料ホルダーに注入し、ヒータで加熱し比例-積分-微分制御により一定温度として温度依存性を測定した。取得した散乱シグナルの吸収補正のために必要なアスファルテン溶液の吸収係数は、イオンチャンバーを試料の前側と後側にセットし、X線の透過光強度測定により行い、備え付けの装置をそのまま使用した。

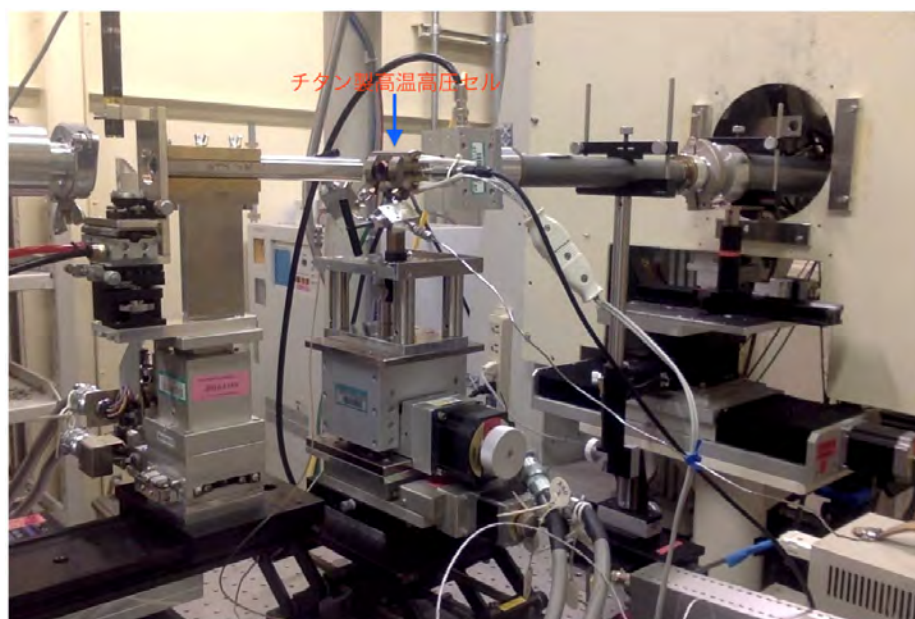


図2. 実験時の高温高压セル、および、周辺機器の設置した状態

結果および考察：

今回、測定に成功したサンプルの条件は以下であった。アスファルテンのトルエン溶液に対する高温高压下での極小角散乱測定、常温常圧下でのアスファルテン溶液、各種アスファルテンモデル化合物の極小角散乱測定、アスファルテン固体極小角散乱測定、および、粒径サイズ解析用標準金コロイド粒子の極小角散乱測定である。今回、初めての極小角散乱測定として、まず、高

温高压セルを持ち込んでの測定を安全に行うことができ、さらに、常温常圧下の測定に対し、溶液のセット方法を習得し、良好に測定を実施することができた。以上の測定に基づき、各試料に対して、良好な極小角散乱のシグナルを取得することができた。特に、目的としていた高次階層構造に対し、フラクタル的視点も含めた解析が極めて有効であることが実証された。得られた小角散乱シグナルは、プロファイルの定性的な変化挙動や一般的なZimm近似に基づく慣性半径の見積りに加え、近似や仮定条件を与えずに逆空間像を直接逆フーリエ変換した解析手法を施す。アスファルテンは典型的な複雑系であり、形状が仮定できないため本解析の有効性を主張する。これらの解析結果と当研究グループで得られているアスファルテンそのものの物性挙動(高温域までのデータを含む)や当プロジェクトグループで解明したハンセン溶解度パラメータによる溶解性の整合不整合からも議論を行う。本研究は、経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。現在、詳細な解析を行っているところであり、学会や論文にて今後正式な成果発表を行う。

今後の課題：

詳細な解析は現状中途であるが、当該研究分野では世界的に初めて極小角散乱測定に成功した。一方で、適切な実験条件、露光条件、装置のセットアップ等に、改善の余地を十分に見出している。また、今回の測定で貴重なデータを得たが、解決すべき多くの課題(より適切な実験条件、詳細な熱力学条件でのデータ、系統的な濃度と溶媒種依存)について取り組んで行く必要もある。

参考文献：

[1] Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3125–3134.