

極小角散乱法によるアスファルテンおよび当該モデル化合物の  
凝集状態解析  
Aggregation Behaviour of Asphaltenes and the Model Compounds using  
USAXS

森田 剛<sup>a</sup>, 森本 正人<sup>b</sup>, 田中 隆三<sup>c</sup>  
Takeshi Morita<sup>a</sup>, Masato Morimoto<sup>b</sup>, Ryuzo Tanaka<sup>c</sup>

<sup>a</sup>千葉大学, <sup>b</sup>産業技術総合研究所, <sup>c</sup>出光興産(株)  
<sup>a</sup>Chiba Univ., <sup>b</sup>AIST, <sup>c</sup>Idemitsu Kosan Co., Ltd.

石油の重質油成分の中でも特に高極性・高分子量な「アスファルテン」は、極めて複雑かつ特異的な凝集挙動を示し、この凝集状態を緩和させることは、採掘した資源の高効率利用や資源の安定的確保などの観点で重要である。これらに対する基盤的知見として、アスファルテンの凝集状態解析を極小角散乱シグナルの測定により行なった。今回、X線単色化に対して特別なアライメントを実施していただいたことにより、従来、測定が困難であった溶媒種依存性の測定にも成功した。小角から極小角の領域を連続して測定し、これを解析することにより、凝集挙動に対して「高次階層構造」をキーワードとする重要な知見を得ることができた。

キーワード： アスファルテン, 凝集緩和, 極小角散乱, 高次階層構造, フラクタル

背景と研究目的：

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。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引力により凝集体を形成しているとされている[1]。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。さらに、アスファルテンの凝集緩和技術は、非在来型原油の有効利用へとつながるため、安定的な資源確保の観点でも重要であると位置付けられている。

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る。しかし、極小角散乱を用いてアスファルテンの高次凝集構造を解析した研究は十分には行われていない。これは、極小角散乱の手法的な特殊性、つまり、放射光施設の中でも極小角散乱が測定できる実験施設が極めて限られていることに加え、高次階層構造やフラクタルの概念の導入が一部に限られているためである。

本課題では、極小角散乱法によりアスファルテン凝集体について、ハンセン溶解度パラメータの観点でアスファルテンとの親和性の異なる溶媒種を選定し、小角から極小角までの広範な領域の散乱シグナルから凝集緩和挙動を検討することを目的とした。さらに、アスファルテン当該モデル化合物や極性分画した試料についても同様の測定を実施し、多角的な立場から知見が得られるよう測定を実施した。前回課題(2017A1550)において測定が困難であったブロモベンゼン溶媒系について、BrのK-edge直前のエネルギー(13.0 keV)への特別なアライメントを実施いただくことにより、良溶媒から貧溶媒性までの幅広い溶媒中での凝集挙動を解明することに成功した。

### 実験：

光学系は BL19B2 に設置されている小角および極小角 X 線散乱測定光学系を用いた。直径 2.0 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。溶媒には、トルエン、トルエンとペンタン(10 vol%)の混合溶媒、ブロモベンゼンを用いた。それぞれ、トルエン：最も典型的なアスファルテンへの良溶媒性を示す溶媒、トルエンとペンタン混合溶媒：ペンタンがアスファルテンに対し貧溶媒性を示す、ブロモベンゼン：純溶媒で最も良溶媒性を示す、の各理由から選定した。濃度は、それぞれの溶媒種で、20, 500, 1000, 10000, および100000 mg/Lに設定し、各溶液を調製した。アスファルテン試料には、カナダ産オイルサンドピチュメンから精製したアスファルテン(CaAs)を用いた。これら溶液に対する測定を、まず小角散乱から実施し、その後、極小角散乱の光軸へと変更設置していただき極小角散乱シグナルを測定し、広範な散乱シグナルから解析を行えるよう実験を行った。

前回課題(2017A1550)において測定が困難であったブロモベンゼン溶媒系について、Br の K-edge 直前のエネルギー(13.0 keV)への特別なアライメントを大坂 恵一 先生に実施していただいた。この際、全反射ミラーの使用ができないエネルギー範囲であったため、モノクロメータの設置角度を微妙に調整し、高調波の影響を無視できる程度まで単色化された X 線源を用いることができた。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、備え付けられた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計算した。

### 結果および考察：

前述の通り、今回、特別なアライメントを実施していただいたため、ブロモベンゼン系の極小角散乱シグナルの測定に初めて成功した。ブロモベンゼンは、単一溶媒の中で最もアスファルテンへの親和性を示す溶媒であるため、ブロモベンゼン系のシグナルが得られたことは本研究分野にとって価値の高い成果である。図1にブロモベンゼン溶媒中でのアスファルテン凝集に関する小角および極小角の散乱強度を示す。

小角から極小角散乱までの散乱シグナルを3種の溶媒種で比較すると、ブロモベンゼン系のみ power-law の関係が小角から極小角域まで続くことがわかった。このことから、トルエン中やトルエンとペンタン混合溶媒中とは、溶解挙動が異なる[2]ことが改めて示されるとともに、フラクタル的に強凝集したアスファルテンは、ブロモベンゼン中においても、凝集緩和しない成分が部分的に残存することが明らかとなった。これらの成分は、加熱等の処理により緩和されると予測されるため、凝集緩和を効率的に行うためには、溶媒種の選定と加熱の両側面によるアプローチが必要であることが強調される。加熱処理は、溶媒種に依存するが、前回課題(2017A1550)にて実施した高温高圧条件下での測定により得られた知見を踏まえると、200から250°C以上の加熱が効率的(もしくは必須)と考えられ、これは、アスファルテン自身が熱的溶融を示し出す温度であることから、熱的な構造緩和も取り入れた処理が効果的と結論される。

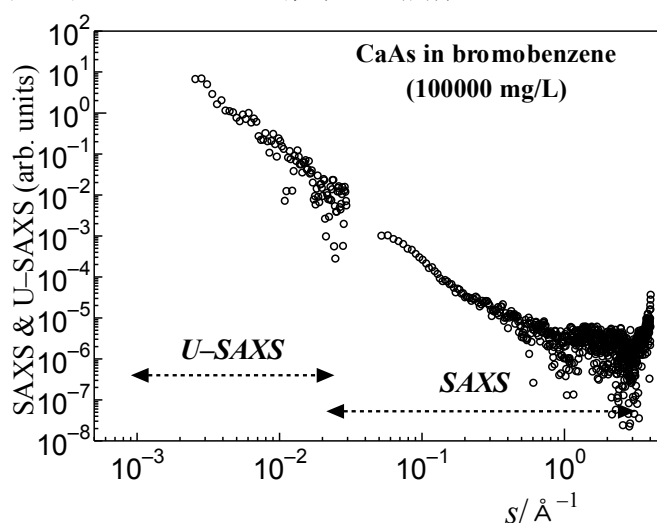


図1. ブロモベンゼン中でのCaAsの小角および極小角X線散乱シグナル

モデル化合物に関する測定では、アスファルテン構成分子を模した様々な化学構造を持つ分子種について、特別に化学合成が行われた分子について、1000 ppmのトルエン溶液を調製し測定を実施した。その結果、分子種の持つ構造特性に対応して、散乱シグナルが凝集状態を示すなど、良好な興味深い結果が得られた。さらに、極性フラクションについても、良好な散乱シグナルを得ることに成功した。

#### 今後の課題：

本課題にて実施した測定により、各種溶媒中での高次階層構造やフラクタル的凝集状態について様々な知見が得られ、研究が大きく前進した。前述の通り、親和性の高い溶媒中への高い溶解性や緩和が示される一方で、優れた親和性を持つ溶媒でも凝集状態を緩和しきれない成分が特異的に存在することが明らかとなった。以上から、小角と極小角散乱の両者について、検討することが重要であり、どちらかだけでは踏み込んだ議論ができず、両者を行うことの意義が一層明確となった。BL19B2 では、小角と極小角の両測定が可能であることから、熱的緩和挙動を解明するため、高温高圧条件下での温度依存性を、小角と極小角を合わせて行うことを計画している。以上の測定により、アスファルテンの凝集緩和挙動について、いわゆる、小角散乱法から得られる知見については、大きな進展が見込まれ、現在までに多数の研究者により蓄積された知見に加えてより踏み込んだ理解が可能になると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, 25, 3125–3134.
- [2] Morimoto, M.; Imamura, H.; Shibuta, S.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2015**, 29, 5737–5743.