

極小角散乱による高温高压下でのアスファルテン凝集体の緩和観測 Disaggregation behaviour of asphaltene aggregates under high-temperature and high-pressure conditions using U-SAXS

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

アスファルテン凝集体はメソスケール領域のサイズを有し, 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凝集した高次階層構造を形成している. 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られる. 以上から, 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, 特に高温高压下における高次階層構造を含めた凝集構造を解析することを目的とした. このアプローチに基づき, 高温高压状態において, 凝集体の緩和が起こる過程を検討した. 一方で, 基盤となる情報として, 凝集緩和が促進される溶媒種の条件(本申請ではトルエン, トルエン-ペンタン混合溶媒, キノリン, デカリン, 1-メチルナフタレン)について, 常温常圧下でのアスファルテン凝集緩和挙動を再解析を含めた検討を行い, 極小角のみではなく, 一次凝集体が観測されるサイズ領域となる小角散乱の測定も行い, 広範なサイズスケールでの構造変化を検討した.

キーワード: アスファルテン, 高温高压, 極小角散乱, 高次階層構造

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, 特にトルエン溶液系における高温高压条件下で, 極小角散乱と小角散乱を測定することで, 広範なサイズスケールでの構造変化に関する情報を得ることに成功した.

実験:

光学系はBL19B2に設置されている極小角と小角X線散乱測定光学系を用いた. X線エネルギーは18.0 keVとした. 今回はプロモベンゼン系の測定は行わず, 強度をできるだけ高めての測定を実

施するため18 keVのX線源を用いた。上述5種の溶媒種依存性については、常温常圧下での測定となるため、 ϕ 1.5–2.0 mmのキャピラリーに溶液をセットし、大坂恵一先生が考案された全自動測定システムを用い、実験時間を有効利用し多数の溶液に対する測定を実施した。また、高温高压条件下での測定では、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測定を実施した。高温高压用の試料ホルダーは、本体材質はチタン合金(Ti-6Al-4V)および純チタン製で、高温域で安定した測定が可能な低熱膨張係数を持つとともに、チタン特有の高い耐食性を持ち、さらに、機械的強度を大幅に改善した設計となっている。窓材は、高压合成の単結晶ダイヤモンドを用い、厚みの強度計算では安全係数10としてある。窓材は特別に作製された純金製のシール材で固定した。これを、チタン製のネジで固定した。試料体積は微小となるように設計され0.5 mL程度で安全性に配慮されており、本申請課題でも安全に実験を実施することができた。高温高压測定では、溶媒にはトルエンを用い、濃度は50,000 mg/Lとした。測定に用いたアスファルテンは、カナダ産オイルサンドピチュメンから精製した。アスファルテンのトルエン溶液を送液ポンプで試料ホルダーに注入し、ヒータで加熱しPID制御により一定温度として温度依存性を検討した。圧力は10 MPa一定とした。散乱シグナルは、設置されている散乱検出器(PILATUS)により検出した。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、X線の透過光強度測定により行った。

極小角散乱のシグナルを得ることが第一目的であったが、一次凝集からフラクタル的高次凝集までの広いサイズスケールを検討するため、小角散乱測定も実施した。高温高压測定、常温常圧測定、いずれについても小角と極小角散乱測定をそれぞれ行った。

結果および考察：

温常圧下における溶媒種依存性については、ハンセン溶解度パラメータで整理されるアスファルテンへの親和性に相関して、様々なプロファイルを持つシグナルが観測された。小角から極小角までのシグナルを解析することで、ユニット構造から高次階層構造までの溶媒効果における凝集緩和挙動について、本系に適用されてこなかった解析手法[2]などを用いることによっても、発表されてきた論文[3,4]による知見に加えて有意義な情報を与えられる可能性がある。詳細な解析は現在進行中である。

高温高压下においては、トルエン系の小角から極小角までの広範なシグナルを、室温から300°Cまで高精度に取得することに成功した。図1に小角X線散乱と極小角X線散乱それぞれについて、アスファルテン凝集体に対する各散乱強度の温度依存性を示す。傾向として、小角散乱には顕著な温度依存性が観測されているが、極小角散乱については大きな変化は観測されていない。これは、先行研究として発表されているEspinatらの測定結果[5]と対応し、すなわち、トルエン溶液においては室温からの昇温に対して小角部に見られる一次凝集体の凝集緩和は観測されるものの、極小角部に現れるフラクタル的に強凝集した部分は緩和しにくくなっていると考えられる。

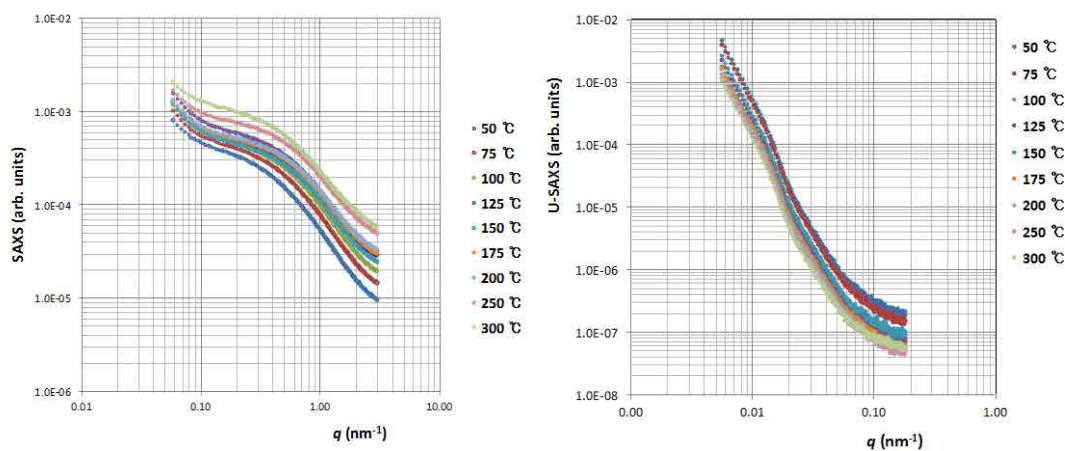


図1. 小角(左図)および極小角(右図)X線散乱シグナル

解析から、(1)温度領域により凝集構造の中で変化する部分が異なる可能性があること、(2)昇温によりトルエン中ではユニット構造は大きく変化するが階層的なフラクタル構造はあまり凝集緩和を起ささない可能性があること、(3)強凝集したそのフラクタル的構造の凝集緩和は、トルエンの場合、濃度依存性が顕著である可能性があること、などが明らかとなった。図2にトルエン溶液中で考えられる一次凝集や高次階層構造に関する凝集緩和挙動について、その概念図を示す。当該のハンセン溶解度パラメータに依存し、幾つかの凝集緩和挙動として分別される可能性がある。本報告書作成の段階では再現性や濃度依存の系統的な検討が行えておらず、初期的な検討結果と位置付けるが、本研究分野において有用な情報であると考えられるため報告する。

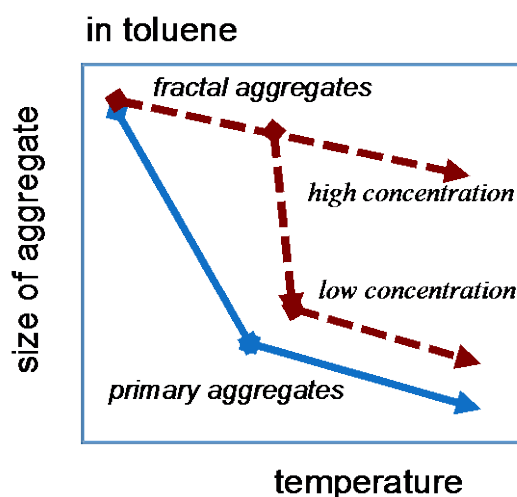


図2. トルエン溶液中で提案される凝集緩和

今後の課題：

トルエン溶液についても濃度依存性の検討が必要であろう。また、ハンセン溶解度パラメータとの相関について、高温高压下における凝集緩和挙動に対する系統的な検討も必要であろう。

参考文献：

- [1] Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3125.
- [2] Beaucage, G. J. *Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 717.
- [3] Tanaka, R., Hunt, J. E., Winans, R. E., Thiyagarajan, P., Sato, S., Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 127.
- [4] Morimoto, M.; Imamura, H.; Shibuta, S.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 5737.
- [5] Espinat, D.; Rosenberg, E.; Scarsella, M.; Barre, L.; Fenistein, D.; Broseta, D. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Chapter V, Plenum Press, New York, 1998.