

小角散乱および極小角散乱による  
各種条件下でのアスファルテン凝集緩和  
**Disaggregation Behaviour of Asphaltene Aggregates  
under Various Conditions using SAXS and U-SAXS**

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.

高温高圧下において良好な圧力依存性のシグナルの取得に成功し、これにより詳細な溶媒密度依存性の議論が可能となった。常温常圧下での測定では、ブロモベンゼン系に対しても小角から極小角までのシグナルを測定することができ、今まで実施した測定と合わせ、小角から極小角域までの広範な角度域でのシグナルにて議論が可能となった。最も懸案となる極小角域のフラクタル的に強凝集した成分の詳細な解析に、十分資するデータを取得することに成功した。

**キーワード：** アスファルテン, 高温高圧, 極小角散乱, 高次階層構造

**背景と研究目的：**

小角散乱は一次凝集体の情報を与え、極小角散乱は一次凝集体間で形成される階層的凝集構造情報を与える。アスファルテンは極良溶媒であるブロモベンゼンに溶解した場合でも、小角から極小角散乱域まで広範にわたり散乱強度の立ち上がりが観測される[1]。これは、系が架橋等により長距離相関を生じゲル化等した場合、もしくは、ナノからマイクロメートルオーダーの粒子が連続的に存在するフラクタル的描像を持つ場合の二パターンで観測される。超遠心操作を経た測定[2]により後者であると考えられている。この知見を踏まえ、また、本申請で4回目の実験実施であったが、今までのBL19B2での実験にて得られている知見を踏まえると、(1)昇温により小角部に顕著な変化が観測されていること、(2)極小角域には300°Cに至ってもわずかな変化しか観測されていないこと、(3)室温から100°C程度までの変化ではこの差異が顕著であること、および、(4)アスファルテン分子を模したモデル化合物での測定で特異的に散乱強度が上昇する系がある、との傾向から、溶媒作用や昇温により凝集緩和しやすい相互作用によって凝集している部分と、トルエン中では昇温により容易には凝集緩和しない相互作用で形成される各々特徴的な部分があることが示唆される。これは、極良溶媒であるブロモベンゼンに溶解しても極小角散乱が消滅しない、つまり、溶媒では緩和しない部分が残存することとも対応する。

一方、先行研究では昇温によりフラクタル的高次凝集もキノリンなどを用いると緩和することが示されている[3]。キノリンは、トルエンと異なる相互作用形態を持ち、ハンセン溶解度パラメータである種のアスファルテンに対しトルエンより良溶媒であると評価されている[4]。以上から、溶媒により凝集緩和しやすい一次凝集体成分は100°C程度までの昇温により凝集緩和するが、フラクタル的に強凝集した部分は溶媒条件によっては昇温過程で凝集緩和されない、と結論される。この差異は、アスファルテンを構成する分子構造や相互作用形態の相違から生じていると考えられる。大陸型と列島型での場合分けが進んでいるが、アルキル鎖は分子性的な相互作用サイトであると考えるのが自然で、今後、どのような局所部位と強凝集が関連しているのか、周囲の環境(溶媒の相互作用)が与える影響、多種のアスファルテンの解析に基づいた一般性ある検討を実施するためにはどのようなアプローチが必要なのか、以上の研究指針も必要と思われる。

以上BL19B2にて行ってきた実験と得られている成果や課題に鑑み、本実験ではブロモベンゼン系での小角から極小角までの高精度の散乱シグナルの取得による踏み込んだ構造解析と高温高圧下における凝集緩和挙動の理解を深めるため、凝集緩和挙動に関わる重要な要素と考えられる高温高圧下における溶媒密度依存性の検討を行った。

## 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 線エネルギーは特別に 13.0 keV としてアライメント行って頂いた。理由は、ブロモベンゼン溶液は本試料であるアスファルテンの凝集緩和挙動を理解する上で極めて重要である。一方で、Br が含まれることから吸収特性の観点で、吸収端直前の 13 keV にしての測定が必須であるためである。常温常圧下での測定では、 $\phi$  1.5 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圧力依存性を検討した。圧力範囲は常圧から 30 MPa までとした。測定温度は、150, 225, および 300°C であった。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。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：

図1に150および225°Cにおいて測定された小角散乱シグナルの圧力依存性を示す。圧力は実験項にも示した通り、常圧から30 MPaであり、150および225°Cでの測定では、5.0, 6.0, 8.0, 10, 15, 20, 25, および30 MPaにおいて露光を実施した。トルエン溶媒の性質として、150と225°Cをそれぞれ比較すると、圧力変化に対して密度変化が臨界温度に近い225°Cの方がより大きくなる傾向がある。また、臨界点近傍では、トルエン分子の溶質周りへの溶媒和挙動が強く起こり、局所密度増大が顕著になる。以上二点の理由から、225°Cでの散乱強度の変化が150°Cより大きくなり、凝集体サイズとして評価した場合、温度一定下で圧力が減少（密度減少）した場合、より大きな凝集体の形成を示唆する結果となった。300°Cでは、さらに顕著な変化が観測された。

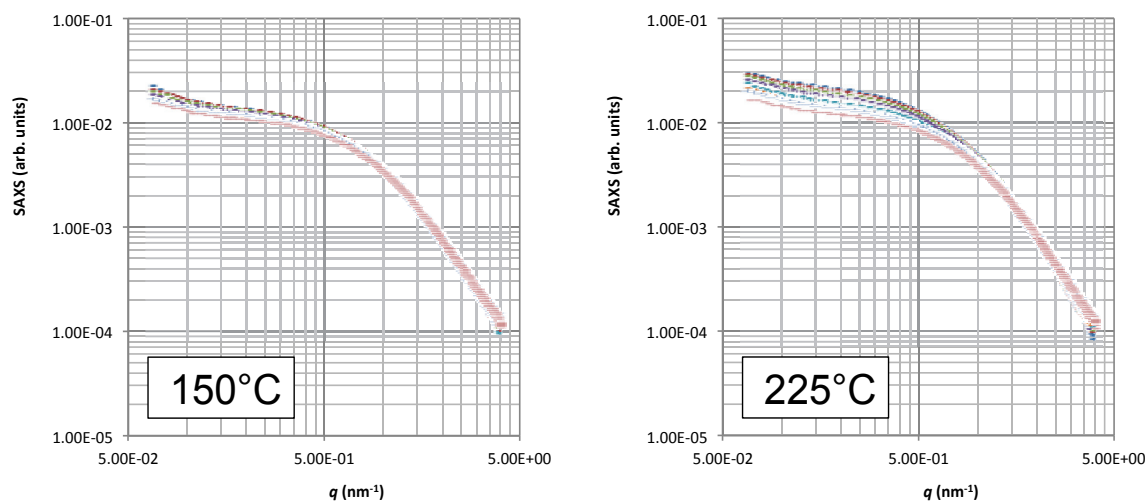


図1. トルエン中アスファルテンの小角線散乱シグナルの圧力(溶媒密度)依存性

#### 今後の課題：

今回、キャピラリーを用いてプロモベンゼン溶液を測定したが、キャピラリーの個体差にも依存したが、吸収の強いサンプルで適切に測定が実施できない場合があることがわかった。溶液試料に対する測定でも、平板型の窓を持つ試料ホルダーの使用が望まれるため、今後、自動測定に対応した平板型の窓部分を持つ試料ホルダーを製作して課題申請や実験を実施する予定である。

#### 参考文献：

- [1] Morimoto, M.; Imamura, H.; Shibuta, S.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 5737.
- [2] Espinat, D.; Rosenberg, E.; Scarsella, M.; Barre, L.; Fenistein, D.; Broseta, D. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Chapter V, Plenum Press, New York, 1998.
- [3] Tanaka, R.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Thiyagarajan, P.; Sato, S.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 127.
- [4] Sato, T.; Araki, S.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Yamamoto, H. *Energy Fuels* **2014**, *28* 891.