

複合小角散乱法を用いた凝集緩和に対する アスファルテン種依存性の評価 Dependence of Asphaltene on Aggregation/Disaggregation using Combined Small-angle Scattering 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.

国際会議 PetroPhase 2019での発表を発端として、アスファルテン分子が分子間相互作用により形成した凝集体とは別に、一桁から二桁程度サイズの大きな無機ナノ微粒子によるアスファルテン凝集挙動への影響や、析出などの理解に対しての重要性が指摘され、本課題では、特にこの観点から測定解析を行った。高温高压下、常温常圧下ともに、良好なシグナルを得ることに成功した。高温高压下では、小角散乱ではシグナルに有意な変化が観測されたが、極小角散乱では有意な温度依存性は確認されなかった。無機ナノ微粒子化合物が安定して溶液中に分散しているためと思われる。一方で、極小角域の小角部では、中東産はカナダ産よりも傾きが緩やかとなる傾向が認められ、無機微粒子の存在の有無については同一に含まれるが、含まれる無機微粒子の性質には相違がある可能性があり、この点の詳細な検討がアスファルテン凝集挙動における産地依存性を理解する一助になる可能性もある。

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：

アスファルテン凝集体はメソスケール域のサイズを有し、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[1]。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てきた。

一方、2019年6月に金沢で行われた国際会議 PetroPhase 2019において、無機微粒子（アスファルテン分子とは異なる構成元素から成る微粒子, clay）の強凝集や析出プロセスへの密接な関与が議論された[2]。これは、200 nm より小さな無機微粒子がナノスケール程度 (<500 nm) のクラスターの核となり、このクラスター間で凝集が促進され (>1 μm)、最終的に沈殿を生じる様な相的に不安定な状態を生じさせているとするものである。透過電顕による観察が、University of Alberta で行われており[3]、数百 nm の無機微粒子が観察されている。図 1 にその一例を示す。傾向として、平板に近く、表面は平滑で、無機結晶の破片の様相である。サイズは百から数百 nm 程度が多いようである。

つまり、実際に大きな問題となり得る強凝集や析出等の問題には、アスファルテン分子が形成す

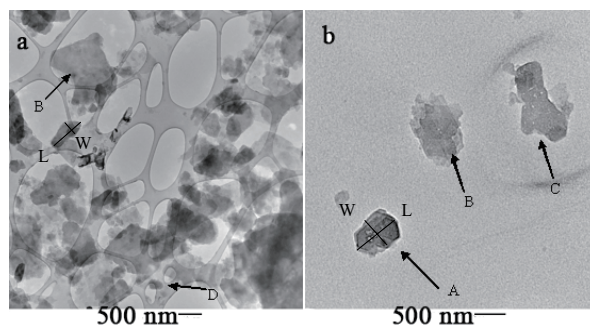


Fig. 3.2. TEM images of dispersed samples showing pseudo-hexagonal idiomorphic (A), sub-hedral (B), anhedral (C) and oval (D) particles. L – length and W – width.

図 1 アスファルテン中微粒子の透過電顕像[3]

る凝集体だけでなく、無機微粒子やこれが核となった凝集挙動についても理解することが必須である、と考えられる。もしくは、実際に現場で問題となっているアスファルテン凝集や析出などの解決には、無機微粒子が核となったアスファルテン凝集の解明が無視できない概念であると思われる、PetroPhase 2019 の発表は今後の研究指針に対して、重要な示唆を与え得るものであったと考えられる。以上の観点から本課題では、無機微粒子の効果影響についての観点からも、小角と極小角散乱を用いた構造化学的立場で検討を行うこととした。

実験：

高温高压条件での凝集緩和について、無機微粒子の観点から産地依存性を検討できるのではないかと、との狙いから中東系アスファルテン (ArAs1b) の測定を実施した。光学系はSPring-8に設置されているビームラインBL19B2の極小角と小角X線散乱測定光学系を用いた。X線エネルギーは、大坂 恵一先生に特別なアライメントを実施頂き、標準のエネルギー範囲から逸脱した13.0 keVとした。今回は高温高压系ではプロモベンゼン系の測定は行わなかったが、常温常圧でプロモベンゼン系の測定も行ったため、エネルギーは固定して測定を行った。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 (CaAs) との比較の観点からArAs1bを用いた。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。露光時間は、小角散乱では60秒、極小角散乱では300秒に設定した。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、X線の透過光強度測定により行った。

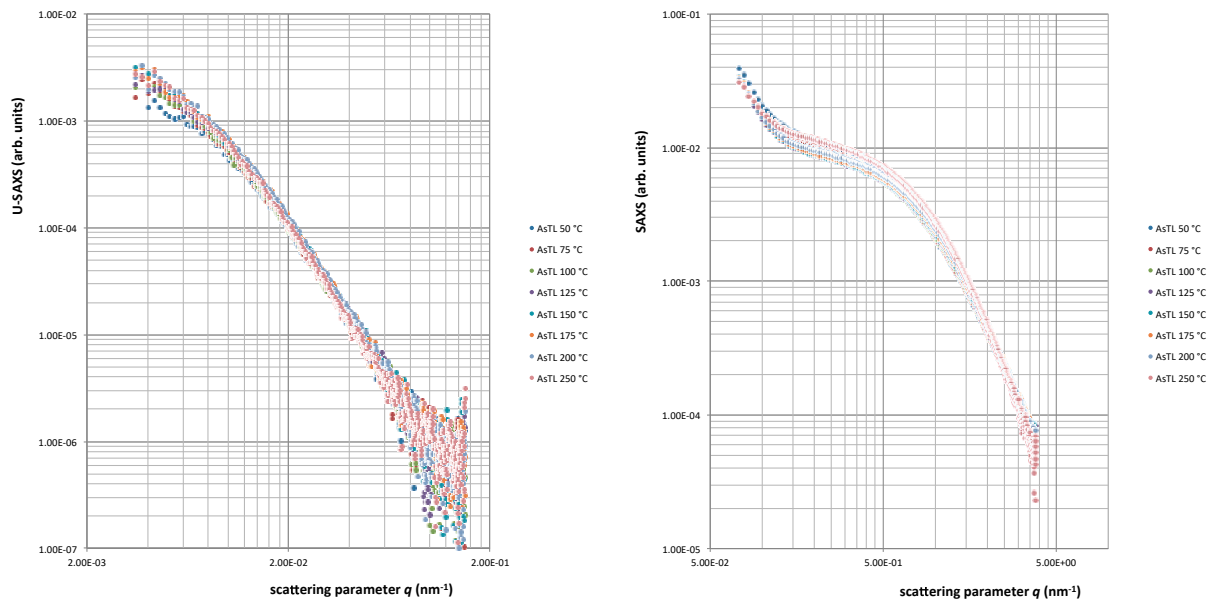
極小角散乱のシグナルを得ることが第一目的であったが、一次凝集からフラクタル的高次凝集までの広いサイズスケールを検討するため、小角散乱測定も実施した。高温高压測定、常温常圧測定、いずれについても小角と極小角散乱測定をそれぞれ行った。

結果および考察：

図2に極小角と小角X線散乱シグナルの温度依存性を示す。右に示される小角散乱ではシグナルに有意な変化が観測されているが、左の極小角散乱では有意な温度依存性は確認されなかった。他の観測結果を踏まえると、現状の解釈としては、中東系のアスファルテンにも無機微粒子は混合しており、温度による特に極小角域の変化が観測されないことは無機微粒子化合物が安定して溶液中に分散しているためと思われる。一方で、極小角域の小角域では、CaAs よりも傾きが小さくなっている傾向があるようにも見え、また、シグナルも CaAs より微弱であるようにも見えるため、無機微粒子の存在の有無については同一に含まれるが、含まれる無機微粒子の性質には相違がある可能性があり、この点の詳細な検討がアスファルテン凝集挙動における産地依存性を理解する一助になる可能性も十分ある。ただし、高温域で小角散乱 (恐らく極小角散乱を含めて) が完全に消失し、田中らの中性子散乱[4]と同様の結果が得られる場合もある。さらに、プロモベンゼン中での温度依存性の結果からは、高温域では小角散乱が消失し、常温からさらに分子レベルへの凝集緩和が促進される、と解釈される結果も得られている。極小角部における高温高压下での凝集緩和と挙動については、プローブ(X線か中性子か)、産地依存性、溶媒種依存性などについて、さらなる検討が必要と思われる。

今後の課題：

図2 中東系アスファルテンのトルエン中高温高压下での極小角(左)と小角(右)散乱の温度依存性



今回もキャピラリーを用いてブ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やはり認められた。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。窓材として薄膜の石英ディスクを準備したため、高機能接着材と合わせ、腐食性の強い本系の測定に対応できる平板型の溶液セルを製作したいと考えている。

小角と極小角X線散乱について、産地依存性を検討した。興味深いことに、産地により、極小角域への立ち上がりの開始角度に違いが見られ、明らかに、無機微粒子の構造、もしくは、付随する凝集構造が異なることが示された。一方、温度依存性については、基本的に「極小角域では変化が見られない」というカナダ産と中東産で同一の結果が得られた。以上から、どのような無機微粒子が含まれているのか、無機微粒子そのものの定量的な検討も重要であろう。また、積極的に、凝集核として添加剤や無機微粒子を加えることで、どのようなサイズや組成の無機微粒子が凝集に関わるのか、PetroPhase 2019で発表されていた研究を様々な観点から検討することが必要であると思われる。

参考文献：

- [1] Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3125.
- [2] W. Kong *et al.*, *PetroPhase2019*, FA-O-3.
- [3] Mohammad Ali Hooshiar Fard, Doctor thesis, University of Alberta (2011).
- [4] Tanaka, R.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Thiyagarajan, P.; Sato, S.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 127.