

日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす

第98巻6号 2019年11月

目 次

随 想

量から質への時代における普遍性と特異性…………… 中田 俊彦 ……637

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

PetroPhase 2019 の概要

…………… 田中 隆三 ……638

上流部門でのアスファルテンの課題

…………… 高林 克百 ……643

精製におけるアスファルテンの課題

…………… 佐藤 浩一 ……653

凝集体のサイズと階層構造評価

…………… 森田 剛 ……659

Hansen 溶解度パラメータを用いた相溶性の評価および Hansen 溶解球法の適用事例

…………… 山本 秀樹 ……665

アスファルテンのモデル化合物

…………… 森本 正人 ……670

アスファルテン分子の可視化

…………… 原野 幸治 ……676

アスファルテンの分子組成・構造解析

…………… 片野 恵太 ……683

$^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定法を用いた凝集構造緩和の評価

…………… 熊谷 治夫 ……690

えねるみくす編集方針

エネルギーの分野に携わる人、あるいは、興味を持つ人を対象に
専門外のエネルギー各分野を含めて

幅広い知識を獲得する助けとなるような内容、

親しみやすい内容 とすることを旨とする

投稿論文要旨

(98 巻 10 号)

特集：バイオマス

- Study on the Effect of Reaction Temperature, Time, and Solid Loading
on Lignin from Oil Palm Frond (OPF) under Subcritical Phenol Conditions
as a Precursor for Carbon Fiber Production
..... Khalidatul Athirah KHALID, Asimi Ana AHMAD, Tau Len-Kelly YONG ...696
- Effect of Light Duration and Wavelength on Electricity Generation
of a Microbial Fuel Cell (MFC) Using Activated Sludge
..... Thanh Hoai TRINH, Yoshimitsu UEMURA, Nga T. T. TRAN ...697
- 経費と環境負荷低減のための森林作業の定式化および林地残材運搬と
広葉樹収穫のための基盤整備への適用
..... 鈴木 保志, 吉村 哲彦 ...698
- In-situ* Catalytic Upgrading of Bio-oils Derived from Fast Pyrolysis
of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin over Various Zeolites
..... Nichaboon CHAIHAD, Surachai KARNJANAKOM, Irwan KURNIA, Akihiro YOSHIDA
Abuliti ABUDULA, Prasert REUBROYCHAROEN, Guoqing GUAN ...699
- 高効率・出力外燃機関の開発とバイオマス発電システムへの応用の提唱
..... 石川 諒 ...700

特集：JCREN

- Cellulose Decomposition in Electrolytic Solution Using In-Liquid Plasma Method
..... Kazuki TANGE, Shinfuku NOMURA, Shinobu MUKASA, Takuma KITAHARA ...701
- Heat and Mass Transfer Analysis during SiO₂ Film Coating by Thermal CVD
..... Kazuhiro KURIHARA, Misaki HONDA, Ken-ichiro TANOUE ...702
- Effect of Residence Time and Chemical Activation on Pyrolysis Product from Tires Waste
..... Andi Erwin Eka PUTRA, Novriany AMALIYAH, Machmud SYAM, Ismail RAHIM ...703

(98 巻 11 号)

- 内側電極式アルカリ金属熱電変換 (AMTEC) セルの熱設計
... 田中耕太郎, 森下 雄矢, 星野 航平, 工藤 宏太, 河邊真之介, 藤井 孝博, Min-Soo SUH ...704
- 高温高圧気流層ガス化炉条件での高揮発分炭からの芳香族炭化水素の生成と分解
..... 横濱 克彦, 小山 智規 ...705
- Homogenization of Heavy Tar and Plastics by Thermal Co-treatment
to Prepare Liquid Fuel Feedstock
..... Chuntima CHUNTI, Reiji NODA ...706

- 報告 (第 28 回日本エネルギー学会大会実施報告) 707
- 報告 (「エネルギー学」部会施設見学会「福島第一原子力発電所, 福島第二原子力発電所見学」) 710
- エントロピー 712 学会カレンダー 713
- 前月開催会議 714 編集後記 718

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

PetroPhase 2019 の概要

田中 隆三

PetroPhase (the International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling) は、石油産業における相挙動・ファウリング問題に対して正面から取り組む最先端かつ殆ど唯一の国際会議であり、上下流両部門および産業界・学界からの技術者・研究者が一堂に会する。本稿では PetroPhase 2019 におけるアスファルテン凝集に関する議論を紹介する。

キーワード

PetroPhase, 相挙動, ファウリング

(2019年9月12日受理)

Overview of PetroPhase 2019

Ryuzo TANAKA

1. はじめに

本年、6月2日から6日にかけて金沢で PetroPhase 2019 が開催された。PetroPhase (the International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling) は、石油産業における相挙動・ファウリング問題に対して正面から取り組む最先端かつほとんど唯一の国際会議であり、上下流両部門および産業界・学界からの技術者・研究者が一堂に会する。これまで19回、ほぼ毎年、主に北米と欧州で交互に開催されてきた。毎回、異なる都市で開催され、都度地元の大学教授や企業技術者らがボランティアで実行委員会を組織して、会議を準備・運営する。アジアで開催されるのは第20回目となる今回が初めてであり、多くの方々の尽力により PetroPhase 2019 in Kanazawa も大変盛況であった。

PetroPhaseでは、アスファルテンの凝集・析出も、主要なトピックスの一つである。会議は、例年下記のようなセッションで構成されている。

Flow Assurance

Upgrading & Fouling

Petroleum Properties & Phase Behaviors

Petroleum Chemistry

Unconventional Crudes

Interfacial Phenomena & Emulsions

並行して進行するセッションは無く、参加者は終始同一会場で発表を聴講し、専門家による濃い議論が交わされる。

本特集では、主に国内を中心とした先端的なアスファルテン凝集解析研究が紹介される。本稿では、PetroPhase 2019 の中で特にアスファルテン凝集と関連が深い発表が含まれていた4セッション (Flow Assurance, Upgrading & Fouling, Petroleum Properties & Phase Behaviors, Petroleum Chemistry) に注目し、海外からの発表を中心にレビューする。なお、今回の PetroPhase では第20回を記念して、これら通常のセッションに先立ち、PetroPhase の発起人で石油相挙動研究の権威の一人ある Dr. Wiehe によるプレナリーレクチャーが行われたので、それについても触れる。

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

上流部門でのアスファルテンの課題

高林 克百

石油上流部門特有ののアスファルテン析出障害のひとつとして油層内部での析出が挙げられる。本稿では国際石油開発技術研究所でのアスファルテン障害対策研究の端緒となったベネズエラ石油での事例を基に石油上流部門のアスファルテン障害対策について紹介する。

キーワード

アスファルテン, サンプリング, AOP 測定, 流体モデル

(2019年9月2日受理)

Asphaltene Challenges in the Petroleum Development Industry

Katsumo TAKABAYASHI

1. はじめに

20年ほど昔。夏祭りの帰り路、境内からの長い階段を歩いていると、物陰から突然現れた童。咄嗟に身を翻した瞬間、世界は暗転し音までも失った。どうやら階段を踏み外して転倒したらしい、蘇る雑踏と祭囃子、突如現れた童の目線よりなお低くから見上げた星のない夜空、右足首から湧き上がる鈍い痛み・・・こうして生涯初めての海外出張は松葉杖を携えての旅となった。

アスファルテン障害は原油の最重質成分に属するアスファルテンが一定の条件を満たすことで原油中から凝集分離し油田開発のあらゆる箇所でも発生する危険性をはらんだ深刻な問題である(図1)。近年アスファルテンに対する関心の高まりと分析技術向上の相乗効果でアスファルテンに対する多くの謎が解明されてきている。その一方で石油上流部門でのアスファルテン障害対策については細かな部分でのアップデートはあるものの大筋では20年前から変わっていない。そこで本稿ではアスファルテン研究に着手したころの筆者の経験を軸として上流部門が取り組むアスファルテン析

出障害を説明する。その中で必要な石油開発の知識やアスファルテン研究に関する解説を織り交ぜて筆を進めることにしたい。

新潟県南西部にある頸城油田で炭酸ガス攻法(地下に炭酸ガスを圧入し原油を回収する増進回収法の一つ)が行われたのは筆者が入社する以前の話となるが、その後、帝国石油(現INPEX)技術研究所では炭酸ガス攻法に関する研究を継続的に行っていた。後述するが炭酸ガス攻法のようなガス攻法を適用する場合アスファルテン障害に対するリスクアセスメントが必要であり、結果、技術研究所は次のテーマとしてアスファル

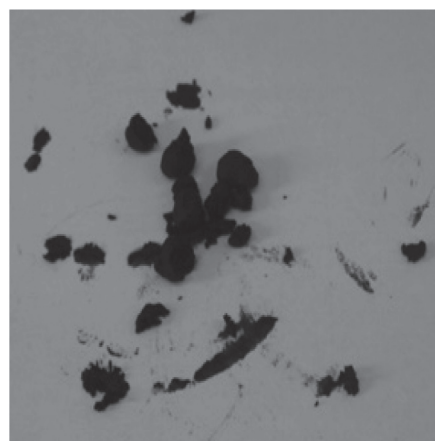


図1 石油生産施設で析出したアスファルテン

国際石油開発帝石株式会社 (INPEX) 技術研究所
貯留層評価グループ
〒157-0061 東京都世田谷区北烏山9-23-30

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

精製におけるアスファルテンの課題

佐藤 浩一

石油精製におけるアスファルテンに起因する問題とこれまで実施されてきた対策の概要を説明する。また、分子レベルの解析結果を基にアスファルテンの凝集挙動を定量的に予測できる技術として期待されているペトロリオミクス技術の開発状況や、実プロセスでの解析実績を紹介する。

キーワード

アスファルテン, 石油精製, 凝集, ペトロリオミクス

(2019年9月10日受理)

Problems in Petroleum Refining Caused by Asphaltenes

Koichi SATO

1. はじめに

石油精製では、重油需要の激減や新規開発原油の重質化を見越して、重質油を軽質化し、需要の見込める軽油や石油化学品原料などの高付加価値な製品とすることが求められている。一方、重質になると一般的に、芳香族性、極性、金属の割合が増え、分子量が大きくなっていく。その中でも、アスファルテンは環境条件によって容易に凝集し、石油産業における原油生産から輸送・備蓄、さらに精製の各部門において、管の閉塞や触媒の失活といった様々な問題の原因の一つとなっている。アスファルテンの凝集・析出を適切に制御することが各分野で期待されているが、その挙動は非常に複雑であるため、これまでは定量的に予測し制御する方法が確立されていなかった。本稿では、石油精製におけるアスファルテンに起因する問題について例示し、その原因究明・問題解決の手法として期待されているペトロリオミクス技術の開発状況ならびに今後の展望について述べる。

2. アスファルテンに起因する精製における問題

図1に製油所の典型的な装置構成例を示す¹⁾。製油所に受け入れられた原油は、原油タンクで分離水を沈降除去し、常圧蒸留装置の脱塩器でエマルジョン状態の水を分離し、主蒸留塔によってガス分、ナフサ分、灯油分、軽油分を蒸留分離し、重質油分を蒸留残渣油(残油)として回収する。残油については、直接脱硫装置によって硫黄分を低減し、低硫黄重油とするが、前述の通り高付加価値化を目指し、さらに水素化分解、流動接触分解、熱分解などの2次処理設備で処理し、ガソリン、軽油の基材とする以外に、石油化学原料として使用されるケースが増えている²⁾。一方、アスファルテンは、原油中では3%程度ではあるが、減圧残渣油中では10%を超える割合となる。特にその影響が大きくなる減圧残渣油を処理する工程において、配管や熱交換器における析出による閉塞を引き起こし、反応器内の触媒でコーキングすることにより触媒の活性低下の原因となっている。例えば残油水素化分解装置(H-Oil)プロセスにおいては、水素化分解後に反応油を蒸留生成するが、その蒸留ボトムを熱交換器に通した際、セジメントの生成により熱交換チューブの閉塞が発生している(図2)。本事例のプラントでは2系統の

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

凝集体のサイズと階層構造評価

森田 剛

アスファルテン凝集体は、ナノからメソスケールのサイズを有し、これは、原子レベルのミクロ構造と熱力学的な巨視的領域の中間領域に相当する。この特徴的なサイズ領域から「小角散乱法」が効果的に用いられてきた。一方で、一次凝集体がさらに集積した高次階層構造を形成している。本稿では、小角散乱法を概説するとともに、階層構造に焦点を当て、最近の小角散乱法に関する実験的理論的進展を解説する。

キーワード

アスファルテン凝集体, 小角散乱, 極小角散乱, 高温高圧

(2019年9月7日受理)

Size and Hierarchical Structure of Aggregates

Takeshi MORITA

1. はじめに

石油の重質油成分の中でも特に高極性・高分子量であり、環状構造部分を含む分子がアスファルテンである。芳香環のスタッキングや局在化した電荷部分などによる複雑な相互作用により凝集体を形成している¹⁾。アスファルテン凝集体は、原子サイズと巨視の中間領域であるナノやメソスケール域の構造サイズを有する。これに加え、重要な点として、アスファルテン凝集体はこの分子レベルの一次凝集体がさらに集積した高次階層構造を形成していると考えられている^{2)~5)}。アスファルテンの特徴的な強凝集プロセスの理解には、ペトリオミクス⁶⁾の概念に基づき、アスファルテンを構成する分子の分析から、その分子が形成する一次凝集体、さらには一次凝集体が集塊した高次凝集状態までを包括的に解明することが必須と考えられる。

凝集体のサイズ評価には、光散乱法^{6) 7)}、クライオ走査型電子顕微鏡法²⁾、広角散乱法^{8) 9)}なども有効である。測定シグナルの解析に関わる物性値の必要性、溶液中や高温高圧下でのその場観察が可能か、分子

間構造より凝集体そのものの構造情報を必要とする、などの場合を想定し、本稿では小角散乱法に絞り、構造化学的な立場から解説する。

近年、小角散乱法は、基礎科学分野から産業分野まで、極めて広範に適用されるようになった。学生の時分より25年程度、小角散乱実験に携わっているが、当初は一部の専門家が特殊な光学系を用いて実験を行い、光学系のアライメントも専門的技術が必要であったが、近年では、放射光施設でも大変ユーザーフレンドリーな環境下で実験を行えるようになり、また、小角X線散乱のラボ機も優れた機種が利用できるようになってきている。シグナルの解析理論の観点でも、例えば広角X線散乱と比較し、原子散乱因子の角度依存性が小角域では電子数として単純な形に近似でき、入射X線と異なるエネルギーの散乱シグナルを生じるコンプトン散乱(非弾性散乱)の補正も、波長変化の式の中に $(1-\cos 2\theta)$ (2θ : 散乱角)の項があり、すなわち、小角散乱域(2θ が十分小さい領域)では無視できる。さらに、入射X線の偏向に関わる補正では、 $(1+\cos^2\theta)/2$ の項があり、同様に小角域では1と近似でき、通常、考慮しなくてよい。散乱角が小さいこと

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

Hansen 溶解度パラメータを用いた相溶性の評価 および Hansen 溶解球法の適用事例

山本 秀樹

Hansen 溶解度パラメータは Hildebrand (δ) 溶解度パラメータを基礎とする物質の凝集エネルギー密度を表す物性値であり、物質 - 物質間の溶解性、ぬれ性、溶媒中の微粒子の分散性評価などその応用範囲は広がっている。さらに、分子構造や組成が明らかでない物質の HSP 値を Hansen 球法により求める応用法や、各種材料開発分野における Hansen 溶解球法の適用が注目されている。

キーワード

ハンセン溶解度パラメータ, ハンセン溶解球法, 相溶性評価

(2019年9月11日受理)

Evaluation of Solubility Using Hansen Solubility Parameter to
and Application of Hansen Solubility Sphere Method

Hideki YAMAMOTO

1. はじめに

1.1 溶解度パラメータの基礎

1.1.1 溶解度パラメータの定義

Hildebrand が導いた正則溶液理論¹⁾において、2種類の液体の混合に要するエネルギーつまり混合熱 (ΔE_M) [kJ/mol] は、『成分1および成分2がそれぞれ純物質として存在する場合の凝集エネルギーと成分1と成分2が混合物である場合の凝集エネルギーとの差』で表され、以下の式で計算される。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (1)$$

ここで、 n はモル数 [mol], V はモル分子容 [cm^3/mol], ΔE^V はモル蒸発エネルギー [kJ/mol] を示し、添字1および2は各成分を示している。

正則溶液論において、混合熱を計算する際、 $(\Delta E^V/V)^{1/2}$ の項は、溶解エネルギーの式に頻繁に見られる。

Hildebrand は $(\Delta E^V/V)^{1/2}$ の値は溶液中での分子間力、すなわち溶解力のパラメータとして適切な値であり、この項を溶解度パラメータまたは溶解性パラメータ (Solubility parameter) と定義し、 δ [kJ/cm^3]^{1/2} で表した。式(1)は溶解度パラメータを用いて次のように表わすことができる。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

また、式(2)を n_2 で偏微分して、成分2に対する部分溶解エネルギー ($\Delta \bar{E}_2$) が得られ、式(3)で表すことができる。

$$\Delta \bar{E}_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

ここで、 ϕ は各成分の容積分率である。正則溶液論では、部分溶解エネルギー ($\Delta \bar{E}_2$) は $RT \ln(a_2/x_2)$ に近似できるため式(3)から式(4)が得られる。

$$RT \ln(a_2/x_2) = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

式中の a_2 および x_2 は成分2の活量およびモル分率を示している。性質の類似している物質の δ の値は類似している傾向があり、式(4)右辺の $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ の値に

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

アスファルテンのモデル化合物

森本 正人

アスファルテン問題は、アスファルテン分子の化学構造に起因する分子凝集によって引き起こされると考えられている。これまでに提案されたアスファルテン分子モデルを示し、アスファルテン分子を模擬した化合物を合成する試みを紹介する。

キーワード

アスファルテン, モデル化合物

(2019年9月9日受理)

Asphaltene Model Compounds

Masato MORIMOTO

1. はじめに

原油の採掘、輸送、精製プロセスにおいて、固体成分の析出に起因する問題が起こる。採掘時には油井を閉塞させ、輸送時には配管を詰まらせ、精製時には触媒を失活させる。このプロセス阻害物質はアスファルテンと呼ばれ、一般的にヘプタン不溶かつトルエン可溶成分で定義されている。アスファルテンは多成分の複雑な混合物であり、諸問題は構成分子の化学構造に起因する分子凝集によって引き起こされると考えられている。これまで、アスファルテンの化学構造を推測し分子凝集挙動をモデル化することで、アスファルテン問題に係る現象を理解しようと試みられてきた¹⁾。その一方で、アスファルテン分子の化学構造の特徴を模擬するような分子を合成し、モデル化合物として現象理解に役立てようという試みがある²⁾。

本稿では、まず既往のアスファルテン分子モデルを紹介した後、これまでに合成されたモデル化合物をまとめる。ここでは、分子モデルがどのようにして作成されたか、モデル化合物がどのように合成されたかについては触れず、それぞれの構造式をまとめて比較す

ることでモデル化合物の特徴と課題を整理する。

2. アスファルテンの分子モデル

図1に既往の文献に見るアスファルテンの分子モデルを示す。これらの分子が実際に存在しているわけではなく、あくまで分析結果を使って様々な仮定の下に描かれた構造式であることに注意されたい。それぞれ油種や分離方法は異なるが、共通となる特徴は見て取れる。Yen は、1つの大きな縮合環と数本の側鎖を持つ単位構造が複数個連結した分子と考え、**Y1**を提示した³⁾。Yen モデルの連結数を1としたものを元にして、Mullins は **M1-4** の「大陸型分子」を提示した⁴⁾。縮合環数は6~10で、そのうち1~3環はナフテン環で描かれている。窒素はピリジン型かピロール型、酸素は水酸基、硫黄はチオフェン型を考慮している。一方、Strausz らは小さな縮合環が連結した「列島型分子」と考えた⁵⁾。Speight らは **J1-2** を提示し⁶⁾、Gray らは、**G1-8** がトルエンや水分子と共に凝集するモデルを提案している⁷⁾。縮合環の数は5環以下で、ナフテン環は主にステロイド骨格に存在するとしている。窒素はピリジン型かピロール型かポルフィリン、酸素はカルボキシル基かジベンゾフラン、硫黄はチオフェン型とスルフィド型を考慮している。Acevedo らは、トル

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

アスファルテン分子の可視化

原野 幸治

最新の顕微鏡技術によって、有機分子の形を原子レベルの解像度で可視化することが可能となった。これにより、石炭や重質油に含まれるアスファルテン分子をひとつひとつ観察して構造決定することが実現された。

キーワード

アスファルテン, 原子分解能顕微鏡, 構造解析

(2019年8月23日受理)

Visualization of Individual Asphaltene Molecules

Koji HARANO

1. はじめに

石油精製プロセスにおける反応装置等の最適化に向け、分子レベルで重質油の組成・構造を把握しそれに基づいて物性や反応性を解析・予測するペトロリオミクス技術の開発が進められている。その中でも、多環芳香族炭化水素分子の混合物であるアスファルテンの構造解析は重要な研究対象であるが、超多成分系とも形容されるアスファルテンの分子構造の描像を得ることは、有機機器分析の技術が発達した現代においても極めて困難な課題である。有機化合物の構造同定で日常的に用いられる核磁気共鳴法や赤外、紫外可視分光法などの分析手段はアボガドロ数に近い無数の分子をその平均像としてとらえるものであり、観察対象は精製された単一成分もしくはせいぜい数種類の化合物の混合物であることが想定されている。そのため、混合物であるアスファルテンに対しても平均像としての情報しか与えず、個々の分子描像を得ることはできない。一方で、近年の質量分析の高分解能化により、アスファルテンに含まれる化合物の分子式を個別に明らかにすることはできるようになってきたが、それらの分子の

三次元構造、すなわち原子と原子のつながりに関する情報は得ることができない。

このような状況のなか、近年急速に発展しつつある高分解能顕微鏡技術が、アスファルテンの分子構造を解き明かすための分析手段としてにわかに注目を集めている。本稿では、2015年の論文発表¹⁾に端を発した、原子間力顕微鏡の最新技術によるアスファルテン単分子の可視化とその展開について概説する。

2. 「分子探針」で有機分子ひとつひとつの形を明らかにする

科学研究に幅広く用いられる光学顕微鏡の分解能は可視光の波長によって制限されており、通常数百ナノメートルの分解能が限界である。分子のサイズ領域であるオングストローム (10^{-10} m) からナノスケール (10^{-9} m) の領域を観察するために、光に頼らない新しい原理に基づく顕微鏡が必要である。1980年代に開発された走査プローブ顕微鏡は、原子レベルでとがった探針を用いて物質の表面をなぞることで表面構造を画像化して観察する、新原理に基づく顕微手法である。その一つである走査型トンネル顕微鏡 (STM) では、導電性の物質の表面をなぞりながら探針と表面の間に流れる微弱なトンネル電流を観測することで、物

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

アスファルテンの分子組成・構造解析

片野 恵太

FT-ICR MS を用いて観測されるアスファルテン成分の持つ特徴を、重質油中に含まれるその他の分画と比較しながら示す。また、アスファルテンの凝集挙動シミュレーションに FT-ICR MS のデータ解析から得られる構造属性情報 (JACD) が活用されることを紹介する。

キーワード

FT-ICR MS, JACD

(2019 年 9 月 10 日受理)

Detailed Composition and Structure Analysis of Asphaltenes

Keita KATANO

1. はじめに

「アスファルテン」の定義そのものは非常に単純であり、化学的な官能基や構造を用いた成分分類ではなく、パラフィン溶媒 (n-ペンタンや n-ヘプタン) を用いたソックスレー抽出において溶解せずに残るものとして操作手順的に定められている。その一方で、アスファルテンは多様な構造を含み、揮発性に乏しく、互いに凝集しやすいという特徴を有する。これらは単にアスファルテン分子のキャラクタリゼーションの妨げとなるだけではなく、石油採掘の現場ではパイプラインの閉塞、製油所では貯蔵タンクでのスラッジ発生や直脱プロセスにおける触媒活性の急激な低下といった諸問題の原因ともなっている。アスファルテンを含めた重質油の組成を知るため、一般性状や平均構造といったアプローチがこれまでになされてきたが、2000 年代初頭より重質油への適用事例が急激に増したフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer, FT-ICR MS, 図 1) の登場により、含まれる分子を網羅的に解析することが可能となっ

た。このような観点でのキャラクタリゼーションは「ペトロリオミクス」と呼ばれている。

JPEC は精製プロセスの高度な最適化を目的に、2011 年度から国内に先駆けてペトロリオミクスの技術開発に取り組んできた^{1)~5)}。この技術開発の最も基礎に位置する詳細組成構造解析では、図 2 に示されるように石油分子を構成する芳香環骨格 (コアと称す)、

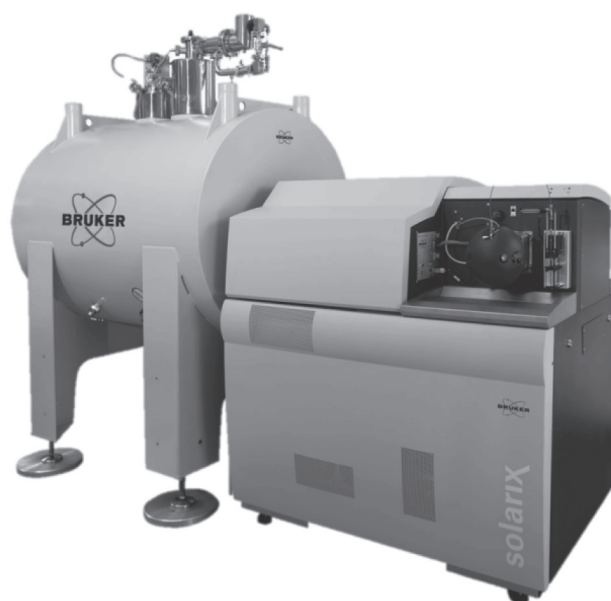


図 1 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (写真提供：ブルカー・ジャパン (株))

一般財団法人石油エネルギー技術センター
石油基盤技術研究所 ペトロリオミクス研究室
〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台 1-4-10

特集記事：アスファルテン凝集の解析に関する新技術

$^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定法を用いた凝集構造緩和の評価

熊谷 治夫

種々の溶媒中のアスファルテンを $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定より得られる T2 分布を用い評価した。その結果、溶媒の相違や温度の変化に伴うアスファルテン凝集構造の緩和挙動を T2 分布の変化として定性的、定量的に評価可能であることを明らかにした。

キーワード

$^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定, T2 分布

(2019年9月24日受理)

$^1\text{H-NMR}$ Relaxation Study on The Dissociation Behavior of Asphaltene Aggregates

Haruo KUMAGAI

1. はじめに

アスファルテンは複雑な分子構造を有し原油中で分子同士が会合・凝集した超分子構造を形成していると考えられている。原油の物性や反応性はその組成や化学構造だけでなく、アスファルテンの凝集状態にも左右される。このアスファルテンの存在は坑井やパイプラインの閉塞、スラッジやコークの生成等の原因となり石油産業における種々の問題の主要な原因の一つとなっている。従って、アスファルテンの凝集を制御することは石油の生産・輸送・精製の各工程において極めて重要な課題である。しかし、アスファルテンの凝集メカニズムは複雑であり、種々の条件下におけるアスファルテンの凝集および緩和挙動を定量的、定性的に評価できるモデルは現時点では存在しない。

$^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定法は測定対象核であるプロトンの磁気緩和挙動から、そのプロトンが結合している分子の運動性を評価する手法である^{1) 2)}。核スピンの磁気緩和は機構の異なる2種類が存在し、それぞれ異なる時定数、すなわち緩和時間を持つ。1つは縦緩和と呼ばれるスピン-格子緩和であり、他の1つは

横緩和のスピン-スピン緩和である。スピン-格子緩和はラジオ波の照射によって吸収したエネルギーの移動過程であり、その時定数 T1 は格子へのエネルギー移動の尺度、言い換えれば核スピンの熱的平衡に達するのに要する時間である。従って、スピン-格子緩和過程は核スピンを取り巻く格子の自由度、即ち炭素骨格の分子内運動 (motion) に影響される。ラジオ波照射により歳差運動の位相の揃ったコヒーレント状態へと変化した核スピンは、パルス照射直後からお互いに相互作用しランダムな状態へと変化する。この位相の変化がスピン-スピン緩和であり、その時定数であるスピン-スピン緩和時間 T2 は周辺に存在する核スピンの数や相互の距離に影響され、分子の運動性 (mobility) と密接に関係する。従って、熱や溶媒の存在による相変換ならびに会合や凝集構造の変化を T2 の変化として検知することが可能である。本研究では溶媒存在下でのアスファルテン凝集構造の緩和挙動についてスピン-スピン緩和時間測定より求められる分子運動性の変化により検討した。