

Thu. Nov 12, 2020

Room C

Petroleomics

[1C07-09] Petroleomics 1

Chair: Tsutomu Nakamura (ENEOS Corp.)

1:00 PM - 1:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C07] Examination of compatibility evaluation method
about crude oil using Multi Components
Aggregation Model (MCAM)

○ Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Yachi Hiroshi¹, Kato
Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC))

1:00 PM - 1:15 PM

[1C08] Asphaltene aggregation analysis for twenty years

○ Ryuzo Tanaka^{1,2}, Haruo Kumagai³, Toshimasa
Takanohashi⁴, Masato Morimoto⁴, Eri Fumoto⁴, Shinya
Sato⁴, Koji Harano⁵, Takeshi Morita⁶, Hideki Yamamoto⁷,
Teruo Suzuki² (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 2. Japan
Petroleum Energy Center, 3. Hokkaido University, 4.
National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology, 5. The University of Tokyo, 6. Chiba
University, 7. Kansai University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Asphaltene aggregation/disaggregation in
mesoscopic length scale using small-angle X-ray
scattering

○ Takeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki
Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Suzuki Teruo⁵ (1. Chiba
University, 2. National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology, 3. Kansai University, 4.
Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy
Center)

1:30 PM - 1:45 PM

Petroleomics

[1C10-12] Petroleomics 2

Chair: Koichi Matsushita (ENEOS Corp.)

2:00 PM - 2:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C10] ¹H-NMR Relaxation Study on The Dissociation
Behavior of Asphaltene Aggregates.

○ Haruo Kumagai¹ (1. Graduate School of Engineering,
Hokkaido University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1C11] Asphaltene molecular polarity compared with pure
compounds using alumina column fractionation

○ Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Eri Fumoto¹, Hideki

Yamamoto², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴ (1.

National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), 2. Kansai University, 3. Idemitsu
Kosan Co. Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center)

2:15 PM - 2:30 PM

[1C12] Asphaltene molecular aggregate modeled by
Petroleomics

○ Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Ryuzo
Tanaka^{2,3}, Teruo Suzuki³ (1. National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2.
Idemitsu Kosan Co. Ltd., 3. Japan Petroleum Energy
Center)

2:30 PM - 2:45 PM

Petroleomics

[1C07-09] Petroleomics 1

Chair: Tsutomu Nakamura (ENEOS Corp.)

Thu. Nov 12, 2020 1:00 PM - 1:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C07] Examination of compatibility evaluation method about crude oil using Multi Components Aggregation Model (MCAM)

○ Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Yachi Hiroshi¹, Kato Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC))

1:00 PM - 1:15 PM

[1C08] Asphaltene aggregation analysis for twenty years

○ Ryuzo Tanaka^{1,2}, Haruo Kumagai³, Toshimasa Takanohashi⁴, Masato Morimoto⁴, Eri Fumoto⁴, Shinya Sato⁴, Koji Harano⁵, Takeshi Morita⁶, Hideki Yamamoto⁷, Teruo Suzuki² (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Hokkaido University, 4. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 5. The University of Tokyo, 6. Chiba University, 7. Kansai University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Asphaltene aggregation/disaggregation in mesoscopic length scale using small-angle X-ray scattering

○ Takeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Suzuki Teruo⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)

1:30 PM - 1:45 PM

多成分系凝集モデル (MCAM) による原油の混合特性評価手法の検討

(JPEC) ○橋本益美、辻浩二、谷地弘志、加藤 洋

1. 緒言

非在来型原油や超重質原油を用いる様々な場面で原油の相溶性やアスファレン(As)の凝集性に起因するスラッジ(析出物)生成が問題になると予想される。

前報告¹⁾では、Wiehe らの手法²⁾に着目して原油(API12.4~33.0)の相溶性評価を行い、原油混合時の析出予測と析出物の有無について検討したが、原油種によって析出物が認められる相溶性(I_{Nmax}/S_{BNmix})の閾値が異なる結果であった。

一方、JPEC が開発した多成分系凝集モデル(MCAM: Multi Components Aggregation Model)で析出挙動について解析した結果、原油の組合せに関係なく混合原油の平均凝集度(Dagg)と析出物生成の間に相関があることが分かった。

本報告では、超軽質原油(API40.1~41.7)を評価原油に加え、原油混合時のスラッジ析出を定量的に予測することを目的として、ドライスラッジ試験法による原油混合時のスラッジの実測値と、各原油の分子組成データを基にした MCAM 解析により得られるスラッジ量の予測値との相関性について検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

ドライスラッジ試験は、ISO10307-1 に従い試験を行った。

また、原油の分子組成から原子団寄与法による推算法(JKU-HSP)を用いてハンセン溶解度パラメータ(HSP)を求め³⁾、MCAM 解析により原油中の各分子の Dagg を算出し、Dagg の大きさにより原油中のスラッジ量を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 ドライスラッジ試験の評価結果

原油 A (API 12.4)、原油 B (API 13.5)、原油 E (API 20.1)、原油 H (API 21.7)、原油 I (API 24.1)、原油 K (API 26.7)らの重質原油に対して、軽質な原油 α (API 40.1)或いは原油 β (API 41.7)を 95~60Vol%混合した時のスラッジ生成量を図 1 に示す。

原油 α より軽質な原油 β を混合するとスラッジ量が多くなる傾向は相溶性評価結果と合致するが、重質原油の混合比の増加によりスラッジ量が単純減少するケースや極大値を示すケースなど、様相が異なることが分かった。

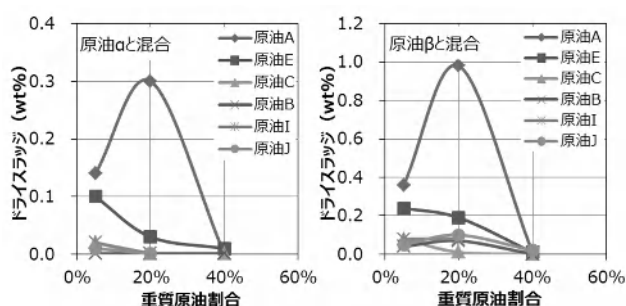


図 1 混合原油のドライスラッジ試験結果

3.2 MCAM による混合原油の評価結果

3.1 でスラッジ量が単純減少した原油 E と極大値を示した原油 A を軽質原油 α、β と混合した時のスラッジ析出挙動について MCAM を用いて解析した結果、MCAM における一般的な固相の設定値($Dagg > 5$)を選択してもスラッジ量とは相関せず、軽質原油毎に異なる Dagg の閾値を設定することにより実測値と MCAM 予測値が概ね相関する結果になった(図 2)。

今後は、各原油の成分分布等について詳細な検討を行い、原油種によってスラッジ量と相関する Dagg の閾値が異なる理由や、MCAM による予測精度の改善に関する検討を進めていく予定である。

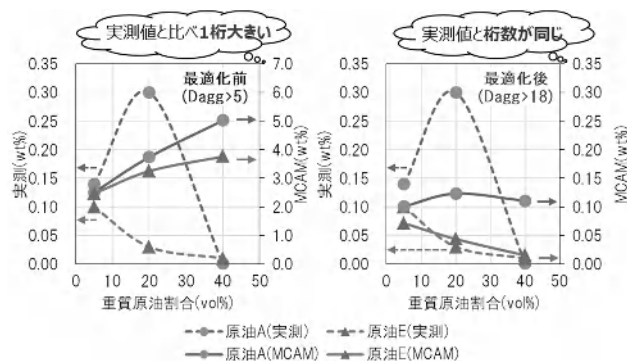


図 2 MCAM による原油 α と原油 A 或は原油 E とのスラッジ析出予測

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業として実施された。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) 橋本益美, 第 49 回石油・石油化学討論会 2C02, 2019
- 2) Irwin A. Wiehe, Raymond J. Kennedy, G. Dickakian, Energy Fuels, 2001, 15, 5, 1057- 1058
- 3) 山本秀樹, 他, 平成 28 年度 JPEC フォーラム, ポスター No.8, 東京, 2016.5.11

アスファルテン凝集挙動解析の 20 年

(出光*・JPEC**・北大***・産総研****・東大*****・千葉大*****・関西大*****)
 ○田中隆三^{たなか りゅうぞう}**, 熊谷治夫^{くまがいはるお}**, 鷹 賀利公^{たかの はしとしまさ}****, 森本正人^{もりもと まさと}****, 麓 恵理^{ふもと えり}****, 佐藤信也^{さとう しんや}****, 原野幸治^{はらの こうじ}****, 森田 剛^{もり たけし}****, 山本秀樹^{やまもと ひでき}****,
 鈴木昭雄^{すずき てるお}**

1. 緒言

アスファルテンの凝集は、石油産業の様々な場面で生産効率に大きな影響を与えている。原油生産に係る上流部門では、原油貯留層内でアスファルテンが析出して原油の流出が阻害される、油井パイプ内にアスファルテンが凝集・堆積してパイプが閉塞する、といった問題が起きる場合がある。原油等の貯蔵・輸送に係る中流部門では、凝集したアスファルテンがスラッジ化してタンク底に堆積して貯蔵容量が減少する、パイプライン中に析出して圧力損失を生じる、といった問題が起きる場合がある。製油所を中心とした下流部門では、コークによる触媒失活、熱交換器のファウリング、スラッジによる装置や配管の詰まり、製品品質に係るセジメントの増加といった問題にもアスファルテンの凝集が関係している。こういった問題事象とは逆に、溶剤脱瀝装置においては積極的にアスファルテンを凝集させ分離することで、アスファルテンを含まない脱瀝油とアスファルテンが濃縮されたピッチを製造している。何れにしても、アスファルテンの凝集制御は石油産業にとって極めて重要である。

アスファルテン凝集に関する研究は、学術的にも大変興味深い。アスファルテンを含む原油や重質油は、様々な種類の炭化水素化合物を含む超多成分複雑系である。また、アスファルテンの凝集には、縮合芳香環同士の π - π スタッキングの他に、飽和環同士の疎水性相互作用、水素結合、酸塩基相互作用、金属ポルフィリンの配位結合等、様々な相互作用が関与していると言われており、その挙動は極めて複雑である(図1)。そのため、放射光を用いた散乱測定等、先端的な実験や機器分析によりアスファルテンの凝集挙動を科学的に解明しようとする研究や、分子組成や化学構造に基づく厳密なモデル化を目指す研究も、世界規模で進められている。

本発表では、2000年頃から現在まで、NEDO、JPEC事業等で実施されてきたアスファルテン凝集挙動解析研究について、その概要を振り返る。

2. アスファルテンの組成と構造

アスファルテンの分子構造は、大別して2種類のタイプがある。一つの縮合環コアに側鎖が置換した単島(island)型(図1)と、複数の縮合環コアが架橋された多島(archipelago)型である。実試料はそれらの混合物であり、質量分析等の分析技術の進展と、データ解析技術の高度化により、組成・構造分布が明らかになってきた。

3. 凝集挙動の解析とモデリング

凝集は、高温・良溶媒条件であるほど緩和される傾向にあるが、分子組成と凝集挙動の複雑さゆえに、その定量解析とモデリングは容易ではなかった。今般、多くの実験・解析データの蓄積と新たな発想により、分子組成に基づく凝集モデルが提案された。

4. 謝辞

本稿に記載した研究の一部は、経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われたものである。

1) R. Tanaka, Gordon Research Conferences, Ventura (2007)

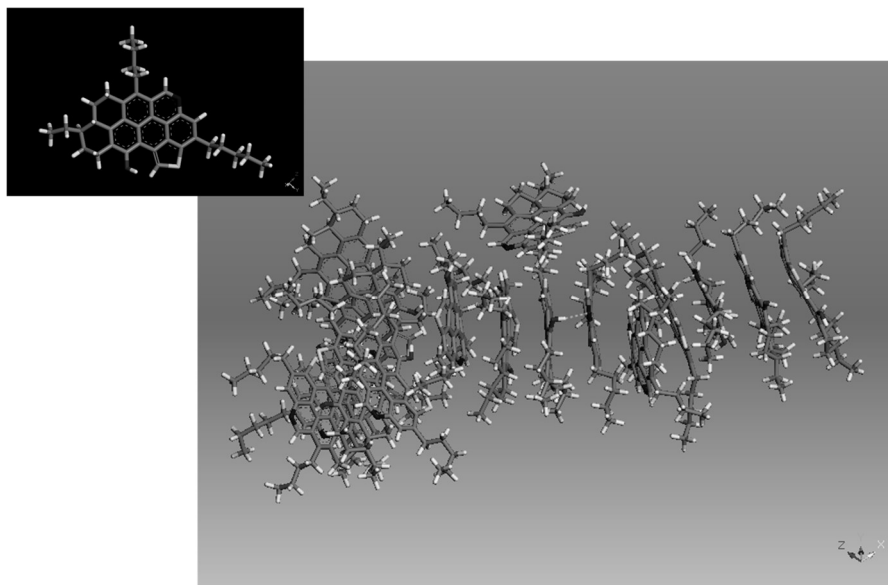


図1 アスファルテン分子と凝集体の構造イメージ

小角 X 線散乱法によるアスファルテン 凝集緩和挙動のメゾスケール評価

(千葉大*・産総研**・関西大***・出光興産****・JPEC*****)

○森田 剛*・森本 正人**・山本 秀樹***・田中 隆三****,*****・鈴木 昭雄****

1. 緒言

メゾスケールとは、熱力学的巨視と原子間距離程度の微視との中間領域を指す。アスファルテンは、複雑な相互作用に基づき、メゾスケールの分子間凝集体を形成している[1]。さらに、この分子間凝集体は、高次階層的な凝結を起こしている。石油化学の上流下流において、凝集や凝結から派生する閉塞や触媒能低下が大きな問題となっており、解決に向け多大な努力がはらわれている。

メゾスケール域の構造解析には、小角散乱法が有効な手法の一つであり[2]、昨年度本会での森本の講演のとおり[3]、小角散乱測定によるアスファルテン凝集体構造やその凝集緩和挙動の解析が精力的に行われてきた。本講演では、近年発表者らが得た実験的・装置的進展について発表する。

2. 実験

アスファルテンは中東系原油とカナダ産オイルサンドピチュメンより抽出した。また、アスファルテン構成分子を模し化学合成された7種のモデル化合物を用いた。高温高压条件でのアスファルテン濃度は $50,000 \text{ mg L}^{-1}$ とし、溶媒には主にトルエンを用いた。溶媒種依存性は、ハンセン溶解度パラメータ(HSP)の $\Delta\delta$ 値(三種相互作用の寄与を分割して算出)[4]の整合性より選定された。高温高压実験では、内部洗浄が簡便に行えるよう設計されたチタン合金製の試料ホルダーを用いた[2]。小角X線散乱測定は、SPRING-8のBL19B2、および、Photon FactoryのBL-6Aにて行った。

3. 結果および考察

HSP の $\Delta\delta$ 値で最も整合する純溶媒であるブロモベンゼンでは、昇温なく室温下でも分子レベルまで凝集緩和が進み[5]、さらに温度効果を与える、 150°C 程度で小角散乱が消失するほどの凝集緩和が観測された。これは、トルエン溶媒中では観測されない程の効果であった。様々な $\Delta\delta$ 値を持つ溶媒中での凝集状態を比較すると、 $\Delta\delta$ 値が増加すると、一次凝集が顕著に促進された。ヘテロ系溶媒が緩和に効果的である可能性も示唆された。溶媒種効果と温度効果では、溶媒種効果がより顕著であると思われ、HSP の $\Delta\delta$ 値との対応が最も重要であり、さらに、昇温処理が効果を増進させると考えられた。一方で、トルエン溶媒中にて X 線散乱で観測を行った場合、コーキング温度以下 200°C 前後での昇温で、見かけ上逆に一次凝集が増幅されてしまう結果が得られた。図 1 に、凝集体サイズ R_g への寄与として、一次凝集と階層構造変化の温度依存性を概念的に示す。溶媒種依存性で、HSP の $\Delta\delta$ 値の重要性が示されており、 $\Delta\delta$ 値への溶媒密度減少と温度の影響、 200°C 付近で観測されるアスファルテンの相転移、溶媒分子の臨界

点近傍での溶質周り局所密度増加等の観点から、精査される必要があることも分かった。中性子散乱での測定結果では、図 1 のような 200°C からの一次凝集増進は確認されていない[6]。サブミクロンの無機微粒子の凝集緩和への阻害効果も検討する必要があることも分かった[7,8]。

モデル化合物での検討では、硫黄元素、島状スタック部分、および、大きな大陸型分子でメゾスケールの凝集体成長が観測された。類似の化学構造でも、これらを含まない場合、分子長程度との解析値を与える散乱シグナルが観測され、分子レベルで孤立した溶解状態と評価された。

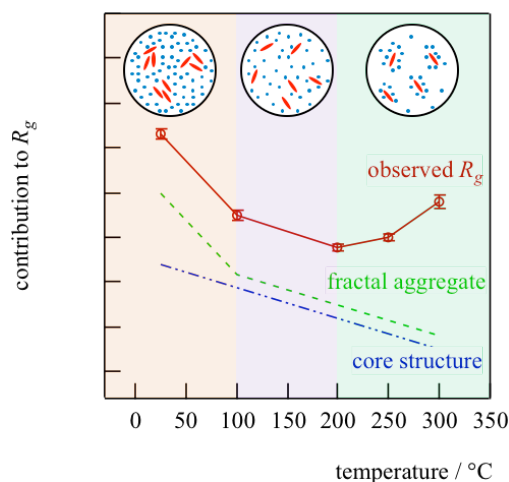


図 1 昇温によるトルエン中アスファルテン凝集緩和挙動の小角 X 線散乱を用いたメゾスケール評価に対する概念図

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業（委託）」の一環として実施された。ここに記し、謝意を表す。

- Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, 25, 3125.
- 森田 剛, えねるみくす, **98**, 659–664 (2019).
- 森本 正人, 第49回石油・石油化学討論会(山形大会).
- Sato, T.; Araki, S.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Yamamoto, H. *Energy Fuels* **2014**, 28 891.
- Morimoto, M.; Imamura, H.; Shibuta, S.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2015**, 29, 5737.
- Tanaka, R.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Thiagarajan, P.; Sato, S.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2003**, 17, 127.
- Kong, W.; Martineau, J. M.; Yang, Y.; Zhang, J.; Knapper, B. J.; Samson, N.; Hoepfner, M. P. *PetroPhase* **2019**, Kanazawa.
- 森田 剛, 森本 正人, 田中 隆三, SPRING-8 産業利用課題実施報告書 (BL19B2, 課題番号 2019B1892).

Petroleomics

[1C10-12] Petroleomics 2

Chair: Koichi Matsushita (ENEOS Corp.)

Thu. Nov 12, 2020 2:00 PM - 2:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C10] ^1H -NMR Relaxation Study on The Dissociation Behavior of Asphaltene Aggregates.

○ Haruo Kumagai¹ (1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1C11] Asphaltene molecular polarity compared with pure compounds using alumina column fractionation

○ Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Eri Fumoto¹, Hideki Yamamoto², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴

(1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Kansai University, 3. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center)

2:15 PM - 2:30 PM

[1C12] Asphaltene molecular aggregate modeled by Petroleomics

○ Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Ryuzo Tanaka^{2,3}, Teruo Suzuki³ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 3. Japan Petroleum Energy Center)

2:30 PM - 2:45 PM

¹H-NMR緩和時間測定法を用いたアスファルテン凝集構造緩和挙動の評価

(北大院工) ○^{くまがいはるお}熊谷治夫

1. 緒言

アスファルテンは複雑な分子構造を有し原油中では分子同士が会合・凝集した超分子構造を形成していると考えられている。ペトロリオミクス技術を広く実証開発に活用するためには、このアスファルテンの凝集挙動を理解し緩和挙動をコントロールするための技術開発が必須となる。本研究では¹H-NMR緩和時間測定法より得られる分子運動性に関する情報を基にアスファルテンの凝集構造とその緩和挙動に関し検討した。

2. 実験

本試験ではカナダ産オイルサンドビチューメンから抽出したアスファルテン、CaAs, を試料として用いた。溶媒は一環芳香族系溶媒としてトルエン、To, エチルベンゼン, EB, 含ヘテロ系溶媒としてブロモベンゼン, BB, キノリン, Qi, の重水素化物をそれぞれ用いた。各溶媒中のCaAs濃度は0.02, 0.05, 0.10, 0.20g-CaAs/ml-Solventとし、それぞれ2, 5, 10, 20%と表記する。スピン-スピン緩和時間, T₂, の測定はTecmag社製Apollo Pulse NMR spectrometer 38MHzを用い, CPMG法により行った。CPMG法により得られたシグナルはCONTIN法を用いて逆ラプラス変換を行い, T₂緩和時間分布を求めた。

3. 結果と考察

図1にToおよびBB溶媒中のCaAs 10%のCPMGシグナルを示す。Toはアスファルテンの溶解に用いられる標準溶媒であり, BBはハンセン溶解度パラメータの計算結果より選出された良溶媒である。ここでは比較を容易にするため各シグナルの初期強度を1として規格化した。図に示すようにアスファルテンは溶媒により異なった減衰, 即ち磁気緩和挙動を示しており, 良溶媒であるBBのシグナルはToに比べ緩やかに減衰する。これはBB中でのCaAsの凝集構造緩和の進行を示唆しており, ハンセン溶解度パラメータの計算結果と対応する。

次に, ToおよびBB中CaAsのCPMGシグナルをCONTIN法により逆ラプラス変換しT₂の分布を求めた。結果を図2に示す。各溶媒中のアスファルテンは緩和時間, T₂, の異なる6成分に分離される。ToではT₂<10msに大きな分布のピークを示すが,

それ以上の領域では分布のピークは減少している。これに対しBBではT₂>5msの領域で分布は大きなピークを示した。T₂は測定対象核であるプロトンが結合した分子の並進, 回転, 拡散等の運動, 即ちMobilityを表す時定数である。超分子構造を形成するアスファルテン等の場合は, その会合・凝集の強さを表し, T₂値が小さいほど会合・凝集が強い。従って, T₂値の大きな領域に大きな分布ピークを示すBBでは, CaAsの凝集構造の緩和がToに比べ進行していると考えられる。

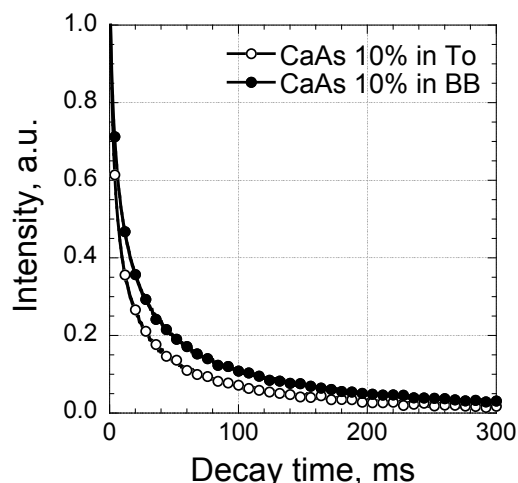


図1 溶媒中CaAsのCPMGシグナル。

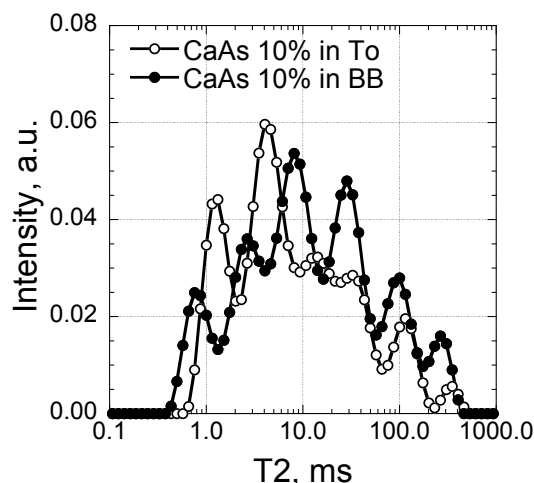


図2 溶媒中CaAsのT₂分布。

更に種々の溶媒中CaAsのT₂分布曲線を適当なT₂値で分画し, 固相, 凝集相, 溶解相の存在量を求め, それぞれの濃度依存性について検討した。これらの結果に関しては当日報告する。

アスファルテンのアルミナカラム溶出挙動と極性分布

(産総研*・関大**・出光***・JPEC****) ○佐藤 信也*・森本 正人*・麓 恵里*・

山本 秀樹**・田中 隆三***・鈴木 昭雄****

1. 緒言

ペトロリオミクスの技術開発の一環として、減圧残油やアスファルテンを極性の違いに基づいてアルミナカラムを用いて液体クロマトグラフィーで分画し、超高分解能質量分析装置 (FT-ICR MS) で詳細解析を行う方法が開発されている¹⁾。しかし、この方法で N、S、O などのヘテロ元素を含む極性分子のタイプと分画との関係はまだ報告されていない。

そこでアスファルテン極性分離における分画と官能基の関係を明らかにするため、アルミナを用いたカラム分画においてモデル物質の流出挙動と構造・官能基の形態を明らかにした。

2. 実験

2.1. 試料 吸着カラムは酸性アルミナ (Merk 社製、63-200 μm) 1g を真空中、室温で 1 時間乾燥させた後、内径 4mm のガラス管に充填したものを用いた。また、モデル物質として約 60 種類の純物質をガスクロマトグラフィーで保持時間が重ならないようグループ分けし、溶質の総量で 2wt% のトルエン (Tol) として調製した。さらにカナダ産オイルサンドから回収したアスファルテン (CaAs) の 2wt% Tol 溶液を調製した。

2.2. 装置 液体クロマトグラフは溶媒切り替え機の付いた 2 液高压グラジエントポンプ、自動六方バルブ、2 波長紫外検出器 (275nm、320nm) およびフラクションコレクタで構成される。溶媒の切り替え、グラジエントのタイミング、分画のタイミング、六方バルブの操作はタイムプログラムで制御することとした。

2.3. 分析 最初にヘキサン (Hex) を満たしたカラム上端に 2wt% の試料溶液 0.1mL を仕込み、カラムをラインにつなぐと同時にグラジエントを開始した。グラジエントパターンは以下のとおり。

(1) Hex 100% から Tol 100% まで、(2) Tol 100% からジクロロメタン (DCM) 100% まで、(3) DCM 100% からメ

タノール (MeOH) 100% まで、(4) MeOH 100% となった時点で Tol 100% に切り替え。

溶媒流量は 0.6mL/min で一定としたが、グラジエント速度は分離状況に合わせて変化させた。流出液は 2 分間隔で分取し、純物質の場合は分取試料を GC-FID で分析し、純物質の流出パターンを解析した。各分画の溶媒組成は $^1\text{H-NMR}$ で定量した。

3. 結果と考察

図 1 に CaAs のクロマトグラム、純物質の溶出挙動 (矢印) と溶媒組成 (背景) を示す。純物質の溶出挙動は概ね以下のように分類できた。

(1) Hex/Tol で流出：多環芳香族、芳香族エーテル、チオフェン類、3 級ピロール型窒素化合物。(2) Tol/DCM で溶出：ピロール型窒素化合物、脂肪族エーテル、ケトン、エステル。(3) DCM/MeOH で溶出：ピリジン型窒素化合物、フェノール・アルコール類。

ポルフィリンは側鎖の立体障害があるものは Tol で流出したが、ないものは DCM または DCM/MeOH が必要であった。CaAs はどの区分でも流出したが、DCM 100% で流出するものと MeOH 存在下で流出するものが多いと予想された。

これらの結果より、CaAs の分画により、FT-ICR MS におけるヘテロ元素のタイプを絞り込むことが可能となった。

謝辞

本研究は経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。

1) 鈴木ら、第 45 回石油学会 年会・秋季大会講演要旨集 p48 (2015)。

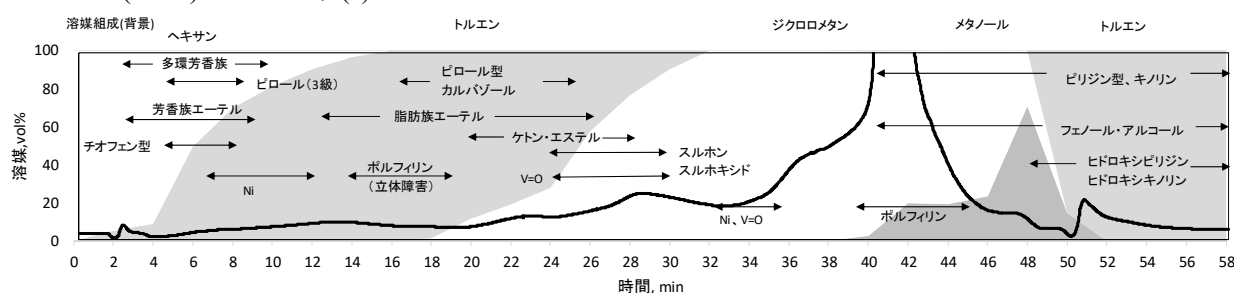


図 1. 酸性アルミナカラムによるアスファルテンの溶出挙動と純物質の極性分布

ペトロリオミクスで同定したアスファルテン分子の凝集体モデル

(産総研*・出光**・JPEC***) ○森本 正人*・佐藤 信也*・麓 恵里*・

田中 隆三***・鈴木 昭雄***

1. 緒言

石油に含まれるアスファルテンは分子凝集に起因する問題を引き起こすため、分子構造と凝集体構造を明らかにすることが求められている。本研究では、平均分子構造解析とペトロリオミクス解析（超高分解能質量分析）によって2種のアスファルテン分子凝集体モデルを作成した。

2. 実験

カナダのアサバスカビチュメンに含まれるアスファルテン（CaAs）を用い、酸性および塩基性アルミナを用いて5成分（Frac.1～5）に分画した^{1,2)}。

Frac.1～5の元素組成、¹H-NMR、GPC 平均分子量を元に佐藤の方法³⁾によって各平均分子構造を決定した。

Frac.1～5をフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置（FT-ICR MS）で分析して得られたMSピークから、元素組成タイプ分布、炭素数と不飽和度（DBE）分布を満足するように179個を選択した。選択したピークの精密分子量を元素組成に変換し、DBEから環構造を推定することで各ピークの化学構造を決定した。このとき、官能基タイプはアルミナカラム溶出条件を考慮し、ヘテロクラスの使用量およびシングルコア、ダブルコアの使用量を勘案して分布を持たせた。

作成した分子を入力とし、分子動力学（MD）シミュレーションによって凝集体を描画した。平均分子構造モデル（MD1）では、各フラクションの存在比が実測と対応するよう、8種類217分子を計算に用いた。FT-ICR MS解析モデル（MD2）では179種179分子を使用した。

3. 結果と考察

作成したモデル分子の例として、高極性成分として分画されたFrac.4と5の分子構造を図1に示す。平均分子構造モデルは、10環のコアが1～3個連結され炭素数2～8の側鎖を複数持つ分子として描かれた。一方FT-ICR MS解析モデルでは、5～6環のシングルコアか3～5環のダブルコアで、ほとんど側鎖を持たない構造となった。

図2にMD計算で作成したアスファルテン分子凝集体モデルを示す。MD1とMD2の密度はそれぞれ

1.18 と 1.19 g/cm³であり、ほぼ同じであった。この値はアスファルテンの実測値⁴⁾とよく一致している。作成した凝集体モデルによって、分子構造分布と凝集構造の関係を議論できるようになった。凝集体モデルの妥当性は、X線散乱のシミュレーションと実測を比較することで検討できる⁵⁾。

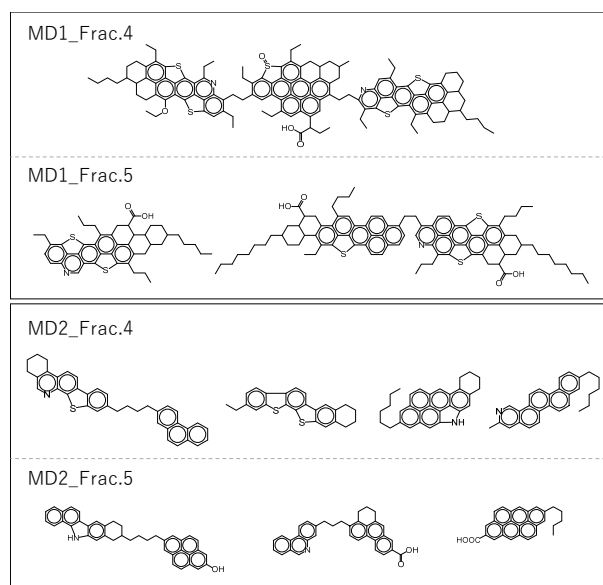


図1 Frac.4、5のモデル分子

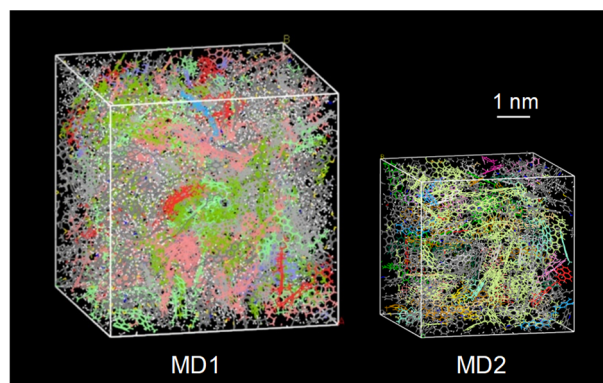


図2 アスファルテン分子凝集体モデル

謝辞

本研究の一部は経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。

- 1) 鈴木ら，第45回石油・石油化学討論会，2A02 (2015)
- 2) 森本ら，第48回石油・石油化学討論会，2G17 (2018)
- 3) 佐藤ら，石油学会誌 40, 46 (1997)
- 4) Akbarzadeh, K., et al., Fluid Phase Equil. 232, 159 (2005)
- 5) 森本ら，第57回石炭科学会議，2-18 (2020)