

アスファルテンのペトロリオミクス分子凝集体モデル

(産総研*・千葉大**・東京大***・関西大****・北海道大*****・出光*****・JPEC*****)

○森本 正人*・佐藤 信也*・麓 恵里*・森田 剛**・関根 良輔***・原野 幸治***

なかむら えいいち***・やまもと ひでき****・くまがい はるお*****・たなか りゅうぞう*****・すずき てるお*****

1. 緒言

石油に含まれるアスファルテンの分子凝集に起因する問題を解決するため、分子構造と凝集挙動の解明が求められている。本研究では、我々が実施した種々の分析結果と対応するアスファルテン凝集体モデルを構築した。

2. 実験と解析

既往の研究で用いたアスファルテン (CaAs) をカラム分画し¹⁾、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) による詳細組成分析²⁾と平均分子構造解析³⁾を組み合わせ、分析値を満足するような 180 個のモデル分子を作成した⁴⁾。

レイリー散乱と小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、各種溶媒中 10~100000 mg/L における CaAs 凝集体の凝集度 D_{agg} 、慣性半径 R_g 、分子量 M_w を導出した⁵⁻⁸⁾。各 D_{agg} (2、3、4、5) における M_w と R_g となる分子凝集体を、作成したモデル分子を用いた分子動力学 (MD) 計算を援用して作成した。ここで凝集体モデルに使用するモデル分子は、CaAs の数平均分子量 (M_n)、元素組成、芳香族炭素含有率 (f_a) を満足させるようにモンテカルロ法で抽出した。

CaAs をトルエン中 50 mg/L で分散した液滴を新規アモルファス炭素膜と接触させ、膜上に捕集された凝集体を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。TEM 像と対応する凝集体モデルを、上述の方法で作成した。

各モデル凝集体の R_g は、原子配置から計算した SAXS プロファイルを実験と同じ方法で解析 (Zimm 仮定) して決定した^{4,8)}。

3. 結果と考察

表 1 に各凝集体モデルの分子数、 M_w 、 M_n 、元素組成を示す。モデルの各値は CaAs 分析値と対応しており、妥当なモデル分子を選択したことが確認できる。図 1 に作成した分子凝集体モデルを示す。それぞれの回転楕円体に対して 3 方向からの視点で描画した。図中の色は異なる分子を視認するために着けたもので、同色であっても同一分子ではない。 $D_{agg}=2、3、4、5$ の条件で実験的に決定された R_g はそれぞれ 1.4、2.8、4.2、5.6 nm であるのに対し、対応す

表 1 CaAs と各モデルの分子数、 M_w 、 M_n 、元素組成

	CaAs	TEM	$D_{agg}=2$	$D_{agg}=3$	$D_{agg}=4$	$D_{agg}=5$
Number of molecules		5	7	24	46	73
M_w		2542	8002	26763	51462	84147
M_n	1280	490	1143	1115	1119	1153
Elemental composition		$C_{308}H_{165}N_5S$	$C_{538}H_{564}N_8S_{22}O_{10}$	$C_{1813}H_{1869}N_{25}S_{71}O_{31}$	$C_{3469}H_{3599}N_{47}O_{63}S_{140}V$	$C_{5649}H_{5907}N_{79}O_{103}S_{237}V$
C / wt%	81.3	89.1	80.7	81.3	80.9	80.6
H / wt%	7.2	6.8	7.1	7.0	7.0	7.1
N / wt%	1.3	2.9	1.4	1.3	1.3	1.3
S / wt%	8.3	1.3	8.8	8.5	8.7	9.0
O / wt%	1.9	0.0	2.0	1.9	2.0	2.0
V / wt%	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
f_a	0.52	0.69	0.55	0.56	0.55	0.54

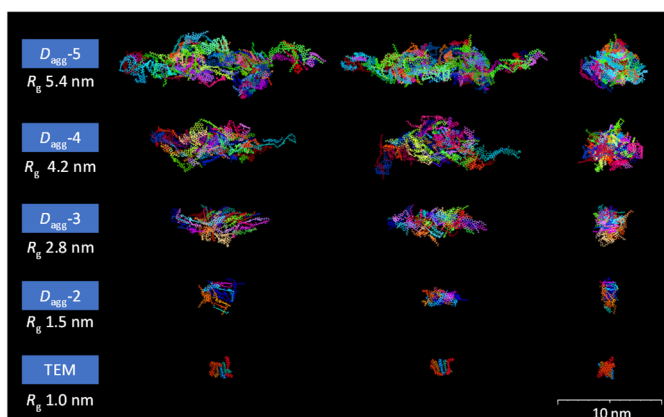


図 1 作成したアスファルテン分子凝集体モデル

る凝集体モデルの R_g はそれぞれ 1.5、2.8、4.2、5.4 nm であった。また TEM で観察された凝集体の大きさは約 2 nm であり、一次凝集体モデルの R_g が 1.0 nm である結果と対応する。実測に基づく凝集度、X 線散乱挙動、凝集体サイズを良く表現するアスファルテン分子凝集体モデルを作成できたと考えられる。

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) 佐藤ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 1C11 (2020)
- 2) 片野ら, えねるみくす 96, 432 (2017)
- 3) 佐藤ら, 石油学会誌 40, 46 (1997)
- 4) 森本ら, 第 30 回日本エネルギー学会大会, P-1-01 (2021)
- 5) 森本ら, 第 50 回石炭科学会議, #11 (2013)
- 6) Morimoto, M., et al., Energy Fuels, 29, 2808 (2015)
- 7) 森本ら, 第 58 回石炭科学会議, 2-08 (2021)
- 8) Morimoto, M., et al., Energy Fuels, 29, 5737 (2015)