Original Paper

Dependence of the Molecular Structural Parameters of Asphaltene on the Molecular Weight

Shinya SATO, and Toshimasa TAKANOHASHI

(Received August 19, 2013)

アスファルテン分子構造パラメータの分子量依存性

佐藤 信也, 鷹 薙 利 公

Three asphaltenes recovered from the vacuum residue of Middle East crude oil mixture (ME), the atmospheric residues of Minas crude oil (MI) and Cold lake oil sand bitumen (CL), were separated into 5 fractions (Fr1-Fr5) according to average molecular weight (M_n) and a fraction from effluent (Fr6) by preparative gel permeation chromatography (GPC), with >95 wt% of the total recovery.

The original asphaltene and the fractions were analysed by elemental analysis, $^1\text{H-NMR}$ and analytical GPC to obtain the input data for an average molecular structural analysis (H/C, N/C, S/C atomic ratios, and atomic ratios of hydrogen types). The dependencies of those parameters on M_n were represented using 1 or 2 linear fitting equations, respectively.

Using the equations, the parameters were calculated followed by the estimation of carbon aromaticity (f_a) from those parameters. An average molecular structural analysis was applied to Fr1-Fr5 fractions at several M_n s to estimate the numbers of units (condensed aromatic ring systems) and aromatic rings per molecule (M and Ra). M was 1.0 at low M_n range, then increased with increasing M_n . Ra increased linearly with increasing M_n . The numbers of aromatic rings per unit (Ra/M) were about 8-10 at $M=1.0$ in every original asphaltene, and then increased up to 13-15 for ME and MI, but kept about 9 for CL.

An average molecular structural analysis was also performed for every original asphaltene and Fr6 fraction. In the case of ME and MI, Ra/M for Fr6 was larger than that for original asphaltene, and MI had larger unit size than ME. On the other hand, Fr6 fractions for CL had almost the same Ra/M as original asphaltene, while Fr6 fraction contained more hetero atoms.

中東混合原油の減圧残渣、ミナス原油常圧残渣およびCold Lake産オイルサンドビチューメンより回収した3種類のアスファルテン (ME, MI, CL) を分取ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、分子量順の5フラクション (Fr1-Fr5) および廃液から回収したフラクション (Fr6) に分画した。この分取におけるアスファルテンの全回収率は95 wt%以上であった。

原料と各フラクションは元素分析、核磁気共鳴分析および分析用ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分析を行い、平均分子構造解析用の入力データを取得した。次いでこれらの入力データの分子量依存性を1~2本の直線の近似式で示した。

これらの近似式を用いて一連の分子量における平均分子構造解析入力パラメータを推算し、さらにアスファルテンの芳香族性指数 (f_a) を推算した。次いでこれらのパラメータを用いて各分子量における1分子あたりの芳香環系の数 (M) と芳香環数 (Ra)、および芳香環系1個あたりの芳香環数 (Ra/M) を求めた。

低分子量領域では $M=1.0$ であったが、分子量がある値を超えると分子量の増加とともに増加した。その値は油種により異なっていた。Raはそのような境界はなく、分子量の増加とともに増加した。Ra/Mは $M=1.0$ の範囲ではどの油種でも8~10であったが、MEとMIでは分子量の増加につれて13~15程度に増加した。しかし、CLでは分子量が増加してもRa/Mは9程度でMEやMIのような増加は見られなかった。

次いで原料のアスファルテンとFr6について平均分子構造解析を行った。MEとMIではどちらもFr6のRa/Mは原料の値より大きかった。その大きさは $MI > ME$ であった。CLは原料とほぼ同じRa/Mの値を示す一方、多くのヘテロ元素を含んでいた。

Key Words

Asphaltene, Gel permeation chromatography, Fractionation, Molecular weight dependency, Molecular structure distribution

1. 緒 論

重質油の効率的な処理のためには重質油、特にアスファルテンの性状を知ることが重要である。アスファルテンは縮合芳香環を核とした芳香族性が高く、幅広い分子量分布を持つ複雑な物質である。従来その評価は重質油中の存在量、H/C 原子比、芳香族性指数 (f_a) などで行われてきた。著者らは Brown-Ladner 法¹⁾に基づき片山ら^{2) 3)}が開発した平均分子構造解析法 (SAAH 法) をベースとした方法を Excel に移植し、改良を加えてきた^{4) 5)}。しかし、これらの方法はいずれもアスファルテンの平均分子を対象としたものであり、広い分子量分布の影響を反映したものではない。

アスファルテン性状の分子量依存性を測定するには、分子量分画した試料を直接分析することが最も有効な方法と考えられる。このような観点からオイルサンドピチュウメンや中東原油のアスファルテンを GPC 分取したフラクションのキャラクタリゼーションが報告されている^{6) ~ 8)}。

著者らもアスファルテンの GPC 分取を行い、H/C, N/C, S/C 原子比, f_a および水素分布の分子量依存性を検討した結果を報告した⁹⁾。これらのパラメータを用いることで、任意の分子量での平均分子構造解析が可能となり、アスファルテンの分子構造の分子量依存性が推定できる。しかし、既報⁹⁾では GPC 分取におけるアスファルテン回収率が 80 wt% 未満であり、傾向は把握できるものの、未回収部分の影響が不明であった。また、 f_a を ^{13}C -NMR で実測したため、GPC 分取した各フラクションが 100 mg 程度必要であり、長時間の分取が必要であることなどの課題があった。さらに対象も比較的芳香族性の高い原油や非在来型に近い原油からのアスファルテンに限定されていた。

著者らは試料量の必要な ^{13}C -NMR による f_a の測定を元素分析と ^1H -NMR による水素分布から推算する方法を開発した¹⁰⁾。これにより、30 mg 程度の試料量で平均分子構造

解析に必要なデータを収集できるようになったことから、アスファルテンの GPC 分取でも以前の約半分の時間で分取を行うことができるようになった。

本研究では、既報⁹⁾の課題であった回収率の高い分取操作法と任意の分子量における平均分子構造パラメータの推算法を確立し、既報では取り扱わなかった脂肪族性の高い原油を含む幅広い極性の原油から回収したアスファルテンに対して分子骨格を決めるパラメータの分子量依存性を検討する。

2. 試料および推算方法

2.1 試 料

試料は在来型原油として中東系混合原油、Minas 原油¹¹⁾、非在来型原油として Cold Lake 産オイルサンドピチュウメン¹²⁾から回収したアスファルテン (ヘプタン不溶分、それぞれ ME, MI, CL と記す) の3種類を用いた。アスファルテンは試料の40倍のヘプタンで2時間還流し、終夜放置した後、15000 rpm の遠心分離機を用いてヘプタン不溶分を沈殿として回収した。

アスファルテン回収に用いたヘプタンは和光純薬製特級、GPC 分取用溶剤のクロロホルム (CHCl_3)、分析用の溶剤テトラヒドロフラン (THF) は和光純薬製 HPLC 用のもの、NMR 用の重クロロホルムは和光純薬製の NMR 用溶剤 (TMS 0.5% 含有) を用いた。

2.2 装 置

GPC 分取装置は日本分光社製 HPLC ポンプ (PU-980)、オートインジェクタ (AS-950-10)、恒温槽 (860-CO)、可視 / 紫外検出器 (UV-970)、フラクションコレクタ (SF-212N) およびエル・エイソフト社製データ記録装置 (CDS plus) で構成される (Fig. 1)。分離カラムはガードカラム (KF-G) と Shodex KF-2003 (内径 20 mm, 長さ 300 mm, 排除限界

A: Solvent reservoir B: HPLC pump C: Auto injector D: Column oven E: Guard column
F: GPC column G: UV/VIS detector H: Fraction collector I: Waste receiver

Fig. 1 Schematic diagram of a preparative gel permeation chromatograph

70,000) をこの順に繋いで用いた。HPLC ポンプはプログラムモードで運転され、オートインジェクタの入力信号によりプログラムが初期化され、所定の時間後にフラクションコレクタおよびデータ記録装置にスタート信号が送られる。また、すべてのサンプルの分取が終了するとオートインジェクタの信号によりポンプが停止する。分取条件は溶媒: CHCl_3 2.0 ml/min, 恒温槽: 40℃, 検出器波長: 470 nm である。この波長では下記の条件でアスファルテンの吸収をモニタリングした場合に振り切れないので、繰り返しにおける再現性を確認できる。

分析用 GPC 装置は日本分光社製 HPLC ポンプ(PU-2080), オートインジェクタ (AS-2055), 恒温槽 (CO-965), Shodex 製マイクロ RI 検出器 (RI-104) およびデータ処理装置で構成される。分析カラムは Shodex KF-403 HQ (内径 4.6 mm, 長さ 300 mm, 排除限界 70,000) を 2 本直列に繋いだものを用いた。HPLC ポンプおよびデータ処理装置は GPC 分取装置と同様にオートインジェクタにより制御されている。

2.3 アスファルテンの分取方法

標準的な実験方法は以下のとおりである。

- (1) 試料 200 mg を 10 ml の CHCl_3 に溶かす。
- (2) 試料を 2 ml のバイアル瓶 6 本に小分けする。
- (3) オートインジェクターの設定を注入量 0.5 ml, 1 本あたり 3 回, 1 回の分取時間 60 分とする。
- (4) CHCl_3 の流量 2 ml/min の条件で分取を 18 回実施する。
- (5) フラクションコレクタで注入後 18 分から 0.7 分間隔で 30 本分取する。その他の時間の流出 CHCl_3 は回収瓶に集める。
- (6) 分取終了後, オートインジェクタの洗浄液からエバポレータで CHCl_3 を除去し, 試料調製した容器, バイアル瓶とともに 80℃ で 12 時間以上真空乾燥する。
- (7) 各容器に残留した試料量を秤量する。調製に用いた試料量からここで回収された試料量を除いた量を分取カラムに注入された量とする。
- (8) 30 分画された試料のうち, 5, 9, 13, 17 本目の試料を THF 溶媒の分析用 GPC につけ, ピークトップの分子量を測定する。分析用 GPC への注入量は 50 μl とし, 残った溶液は試料瓶に戻す。
- (9) GPC 分析の結果より, 分子量範囲が 4000 以上, 2000 ~ 4000, 1000 ~ 2000, 500 ~ 1000, 500 以下となるよう, 30 分画された試料を 5 フラクションに纏める。
- (10) 各フラクションの溶液および回収液よりエバポレータで CHCl_3 を除去し, (6) と同様に乾燥する。

2.4 分析

試料および GPC 分取した 5 フラクション (Fr1 ~ Fr5) と回収液からのフラクション (Fr6) について元素分析, $^1\text{H-NMR}$, GPC 分析による数平均分子量 (M_n) を測定した。 $^1\text{H-NMR}$ では水素の帰属を 10 ~ 6.2 ppm を芳香族水素 (Ha), 5 ~ 2 ppm を芳香族 α 位水素 ($\text{H}\alpha$), 1.05 ~ 0 ppm

を長鎖末端メチル基(側鎖炭素数 ≥ 3) の水素 (H_γ), 2 ~ 1.05 ppm をその他の水素 ($\text{H}\beta$) とした⁴⁾。GPC 分析では既報の方法で低分子量領域におけるポリスチレンによる検量線のずれを補正した¹³⁾。

2.5 分子構造パラメータの分布

元素分析値より計算した H/C, N/C, S/C 原子比および $^1\text{H-NMR}$ による水素分布の M_n との相関より, まず, これらのパラメータを M_n より推算する式を求めた。次に M_n を仮定することで $^1\text{H-NMR}$ と元素分析のデータより求めた実験式を用いて $\bar{f}_a$ を推算した。さらに推算した物性値を用いて平均分子構造解析を行い, 設定した分子量における分子構造パラメータの実数解を求めた。

3. 結果

3.1 試料の性状

アスファルテンの性状を Table 1 に示す。試料 ME は減圧残油からの回収率が約 10 wt%, MI と CL は常圧残油からの回収率がそれぞれ 1.1, 14.8 wt% であった。CL の $\bar{f}_a$ は MI と同程度であったが M_n はかなり大きかった。ME は MI や CL に比べて M_n が小さいが $\bar{f}_a$ が大きい, MI は硫黄が少なく $\text{H}\beta$ が多いという特徴があった。

3.2 GPC 分取の回収率および各フラクションの分布

GPC 分取は前述の手順で各試料 2 ~ 3 回行った。カラムに注入された量を基準とした回収率はいずれの場合も 95 wt% 以上であった。既報⁹⁾での回収率は調製に用いたアスファルテン量を基準とするものであったが, 本報では手順 (6) および (7) で分取カラムに注入されなかった量を調製に用いた量から除外し, 分取カラム注入された量を基準として計算した。これが本報で回収率が向上した理由である。

既報では回収率が 80 wt% 未満であったため, 各フラクションの性状から元のアスファルテンの性状を推察できない可能性があった。一方, 本報では 95 wt% 以上回収率が達成されており, 各フラクションの性状から推察しても大きな相違のないことが示された。これより, 既報のデータでも回収率が悪い原因は注入時のロスであり, カラムに注入された試料のロスではないと推定され, 既報の報告の信頼性も向上したと考えられる。

手順 (8) および (9) により決定した回収瓶のまとめ方は油種によらず, すべての実験で同じであった。このことから CHCl_3 溶媒は分取溶媒として使用可能であり, GPC 分取の再現性は良好であると判断された。

なお, 各フラクションの M_n は手順 (10) で調製したフラクションは GPC 分取カラムでの測定値を基準としたが, その M_n は分析による値を採用した。そのため分取における目標値とは一致しないが, 解析上の問題はない。

Fr1 ~ Fr5 の回収率は油種により特徴があり, MI は Fr6 がかなり多かった。一方, CL は Fr1 が多く Fr6 が少なかった (Table 1)。Fig. 2 に ME の原料と各留分の GPC クロマト

Table 1 Properties of original asphaltene and fractions separated by preparative GPC

	Feed	Fr1	Fr2	Fr3	Fr4	Fr5	Fr6
Fraction, wt%		22.2	21.0	ME	13.7	12.3	16.5
Elemental analysis, wt%							
C, wt%	83.1	82.4	82.5	82.5	82.2	82.0	82.6
H, wt%	6.9	7.3	7.2	7.0	6.8	6.3	6.7
N, wt%	0.97	0.86	0.86	0.84	0.89	1.01	0.96
S, wt%	7.70	7.39	7.63	7.68	7.71	8.10	8.14
Hydrogen distribution by $^1\text{H-NMR}$, %							
Ha	10.6	8.4	9.1	9.8	13.4	15.0	8.3
H α	19.7	16.7	18.7	20.1	23.1	23.1	16.3
H β	52.4	55.4	53.7	53.1	48.5	47.7	56.0
H γ	17.3	19.5	18.5	16.9	15.0	14.2	19.4
Mw	1165	2729	2583	1573	949	811	1108
Carbon aromaticity	0.56	0.52	0.54	0.55	0.59	0.62	0.55
Fraction, wt%		24.3	13.8	MI	10.8	15.4	23.6
Elemental analysis, wt%							
C, wt%	88.3	87.5	87.7	86.9	87.3	87.8	87.5
H, wt%	7.6	7.9	7.9	7.7	7.7	7.3	7.3
N, wt%	1.26	1.23	1.20	1.22	1.27	1.30	1.32
S, wt%	0.55	0.62	0.69	0.64	0.61	0.59	0.54
Hydrogen distribution by $^1\text{H-NMR}$, %							
Ha	8.2	8.6	8.0	9.1	10.3	11.8	7.8
H α	13.1	12.3	13.4	14.4	15.6	15.6	13.8
H β	62.3	61.3	62.1	60.6	58.4	57.2	60.9
H γ	16.5	17.9	16.6	16.0	15.7	15.3	17.5
Mw	1457	3190	2503	1659	1024	881	1356
Carbon aromaticity	0.50	0.49	0.49	0.50	0.52	0.55	0.52
Fraction, wt%		37.6	20.0	CL	11.2	9.7	11.4
Elemental analysis, wt%							
C, wt%	81.0	79.6	80.0	80.1	79.4	79.2	78.5
H, wt%	7.7	7.9	7.7	7.6	7.2	6.8	7.1
N, wt%	1.15	1.10	1.10	1.12	1.25	1.30	1.22
S, wt%	8.23	8.30	8.04	8.10	7.88	7.48	7.16
Hydrogen distribution by $^1\text{H-NMR}$, %							
Ha	8.8	7.2	7.3	9.5	11.2	12.3	7.5
H α	19.4	18.8	18.5	21.1	22.8	22.9	18.2
H β	54.1	55.4	56.2	52.8	50.6	49.3	56.3
H γ	17.8	18.5	18.0	16.7	15.4	15.4	17.9
Mw	1899	3478	2421	1548	1031	897	1526
Carbon aromaticity	0.50	0.47	0.48	0.51	0.54	0.57	0.51

Mw: Number averaged molecular weight

Fig. 2 GPC chromatograms of original asphaltene and fractions from ME

グラムを示す。Fr1は低分子量側へのテーリングがあり、Fr6は広い分子量分布を示したが、Fr2～Fr5は分子量分布が高分子量から低分子量に移行する分布を示した。

Fr6はGPC分取で設定した分取時間より遅れて出てくる成分であり、各試料に10～20 wt%含まれていた。このフラクションは広い分子量範囲を示し、GPC分画されたものより小さなH/Cを示した。このことはFr6の極性はかなり高く、分子量分画されていないことを示している。これらのフラクションはFr1～Fr5のアスファルテン成分よりも芳香族性または極性の強い成分と想像される。そこで、分子量依存性の検討はFr1～Fr5について行うこととした。

3.3 パラメータの推算方法

まず、各試料の Fr1 ~ Fr5 および Fr6 の性状 (Table 1) から H/C, Ha/C, Ha/C, Hy/C および N/C, S/C を計算した。水素分布および *fa* の Mn 依存性を Fig. 3 に示す。ここで白抜きは試料、茶は Fr6 の値を示す。

H/C は分子量の増大とともに増加するが、分子量 1000 程度を境として変化が緩やかになった。Hy はわずかながら H/C と同じ傾向を示したが、Ha と Ha は分子量に対し直線的に変化するとみなせた。また N/C, S/C は H/C に比べて

Fig. 3 Dependences of hydrogen distribution and carbon aromaticity on molecular weight

変化が 1/100 程度なので定数として取り扱った。

次に各パラメータの Mn 依存性を 1~2 本の直線で近似した (Table 2)。この近似式には概ね $\pm 2\%$ の誤差があるが、これは Mn = 1000 の場合でも炭素数で約 1.5 個、芳香族炭素数では 1 個以下であることから、平均分子構造解析の観点からは十分な精度を持つ。

これらの近似式を用いることにより設定された Mn に対して平均分子構造解析の入力データが求まり、平均分子構造パラメータが推定できる。この計算をいくつかの分子量で行うことにより分子構造の分子量依存性が推定できる。

このような手順で解析を行うためには GPC 分取で分子量 700, 1000, 1600, 2500 程度の 4 フラクションを分取し、元素分析, GPC および ^1H -NMR 分析を行えばよい。

3.4 パラメータの分子量依存性

Fig. 3 よりパラメータで最も変化の大きいものは H/C であり、これに対応した *fa* も大きな変化を示した。H/C と *fa* は Mn ≤ 1000 では比較的大きな変化を示したが、Mn > 1000 ではその変化は緩やかであった。

Table 2 の推算式を用いていくつかの分子量で平均分子構造解析の入力データを推算し、分子量を仮定して各分子量における平均分子構造パラメータを推算した。平均分子の骨格は、1 分子内の縮合芳香環系 (ユニット) の数 (M), 芳香環数 (Ra), 芳香族炭素数 (Ca) で示され、さらにユニットあたりの芳香環数 (Ra/M), 芳香族炭素数 (Ca/M) はユニットの大きさに含まれる芳香族炭素数を示す。この 2 つの値よりユニット内の芳香環系の縮合度が求められる。そこで、これらのパラメータについて、その分子量依存性を検討した (Table 3, Fig. 4)。

Mn が大きくなるにつれて Ra と Ca は直線的増加したが、M はやや複雑な変化を示した。すなわち Mn の小さいところ (ME : 700 以下, CL : 600 以下, MI : 800 以下) では M = 1.0 であり、分子は 8 ~ 10 環の芳香環を含むユニットを 1 個含むものであったが、Mn が大きくなると M > 1 となった。例えば Mn = 1000 において ME, MI, CL の M はそれぞれ 1.5, 1.3, 1.6 であり、この個数のユニットを含むと解釈された。M の増加は Mn=3000 までは Mn に対し概ね直線的であった。ここで、M が整数でない場合、平均分子は 2 個の

Table 2 Coefficients for the parameter fitting equations from Mn

Parameter	ME			MI			CL		
	Mw range	A	B	Mw range	A	B	Mw range	A	B
H/C	-946	4.47×10^{-4}	0.559	-1030	3.75×10^{-4}	0.660	-1060	4.71×10^{-4}	0.600
	946-	4.10×10^{-5}	0.943	1030-	1.61×10^{-5}	1.029	1060-	3.36×10^{-5}	1.064
Ha/C		-2.40×10^{-5}	0.151		-1.05×10^{-5}	0.119		-1.71×10^{-5}	0.137
Ha/C		-1.87×10^{-5}	0.243		-1.13×10^{-5}	0.170		-9.79×10^{-6}	0.249
Hy/C	-946	1.16×10^{-4}	0.102	-1030	8.20×10^{-5}	0.121	-1060	7.31×10^{-5}	0.136
	946-	3.03×10^{-5}	0.120	1030-	1.32×10^{-5}	0.151	1060-	1.98×10^{-5}	0.153
N/C			0.009			0.010			0.012
S/C			0.035			0.003			0.037

$$\text{Parameter} = A \cdot \text{Mw} + B$$

Table 3 Major average molecular parameters on units by fitting equations shown in Table 2

Mw	600	700	800	900	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2500	3000	3500	4000
ME														
M	1.0	1.0	1.3	1.5	1.5	1.5	2.0	2.3	2.4	2.6	2.8	3.3	3.5	3.3
Ra	9.5	10.7	11.8	12.7	13.6	15.8	18.8	21.5	24.0	26.6	32.7	39.3	45.4	51.0
Ca	31.0	35.7	39.2	42.4	46.1	54.7	63.2	71.4	79.5	87.4	106.4	124.1	140.7	156.2
Ra/M	9.5	10.7	9.1	8.5	9.1	10.5	9.4	9.3	10.0	10.2	11.7	11.9	13.0	15.5
Ca/M	31.0	35.7	30.2	28.3	30.7	36.5	31.6	31.0	33.1	33.6	38.0	37.6	40.2	47.3
MI														
M	1.0	1.0	1.0	1.1	1.3	1.5	1.6	1.9	1.8	2.0	2.5	2.7	3.2	3.7
Ra	8.0	9.9	11.0	12.0	12.3	15.1	17.6	20.0	22.4	25.0	31.3	37.4	43.1	49.0
Ca	28.0	32.0	35.5	38.5	40.8	48.7	56.5	64.3	71.9	79.5	98.1	116.1	139.8	155.1
Ra/M	8.0	9.9	11.0	10.9	9.5	10.1	11.0	10.5	12.4	12.5	12.5	13.9	13.5	13.2
Ca/M	28.0	32.0	35.5	35.0	31.4	32.5	35.3	33.8	39.9	39.8	39.2	43.0	43.7	41.9
CL														
M	1.0	1.1	1.3	1.5	1.6	2.0	1.9	2.3	2.6	3.0	3.2	4.0	4.4	4.8
Ra	9.0	10.2	11.1	11.7	11.6	14.0	15.6	17.9	20.3	22.7	27.7	33.1	37.9	42.8
Ca	30.0	33.9	37.1	40.0	41.3	49.2	56.8	64.3	71.7	78.9	96.4	112.9	128.4	143.1
Ra/M	9.0	9.3	8.5	7.8	7.3	7.0	8.2	7.8	7.8	7.6	8.7	8.3	8.6	8.9
Ca/M	30.0	30.8	28.5	26.7	25.8	24.6	29.9	28.0	27.6	26.3	30.1	28.2	29.2	29.8

Fig. 4 Dependences of the numbers of unit (M), aromatic rings (Ra) per molecule, and aromatic rings per unit on molecular weight

分子の混合物で表現される。例えば $M_n = 1000$ の ME ($M = 1.5$, $Ra = 13.6$) では第1の分子はユニットを1個、第2の分子はユニットを2個含み、平均分子はこの2個の分子の1:1の混合物で示される。これよりユニット1個あたりの芳香環数 (Ra/M) は9.1環と計算された。

Ra/M と M_n の相関は油種により異なる傾向が見られ

た。すなわち ME は $M_n \leq 1500$ で $Ra/M \approx 9$ であったが $M > 2000$ では増加した。MI も Ra/M は M_n の増加とともに増加する傾向があった。一方 CL では M が増加すると一度は $Ra/M \approx 9$ ($M_n = 600$, $M = 1$) から $Ra/M \approx 7$ ($M_n = 1200$, $M = 1.5$) に減少したが、 $M_n = 2500$ でほぼ最初の値に戻り、その後は一定であった。

4. 考 察

4.1 GPC 分析におけるアスファルテンの凝集

アスファルテンは低濃度でも凝集が起こることが知られている。Groenzin らは¹⁴⁾ アスファルテン分子の自己会合はトルエン中では 60 mg/L で起こっており、Evdokimov ら¹⁵⁾ はアスファルテン二量体の段階的凝集機構を提案している。アスファルテンの限界ミセル濃度 (CMC) については多くの報告があり、その値は 0.1 ~ 10 g/L 程度である。しかし、この値は二次凝集の起こる濃度と考えられる。Oh ら¹⁶⁾ は THF 中での CMC を 5 g/L と報告している。

本論文での GPC 分析では約 50 μg の試料がカラムに注入される。クロマトグラムのピーク付近では1分間に注入量の20 ~ 50 wt%が溶出する。これは、80 ~ 200 mg/L の濃度となり、CMC より低いながらも自己会合を引き起こす可能性のある濃度である。

一方、平均分子構造解析において凝集の状態は1分子中の縮合環数の M に反映される。例えば同一の2分子が凝集した状態で分析を行うと、 M_n は2倍となるが他の分析値は1分子の値と同一である。この値を用いて構造解析を行うと $M = 2$ が得られる。すなわち $M = 1$ の場合、分子は会合しておらず、 $1 < M \leq 2$ の場合は二量体または部分的に会合した状態にあるといえる。本論文では ME, MI, CL の分子量がそれぞれ 1400, 2000, 1200 未満では会合は起きていないか、部分的にしか起こっていないと推測できる。

GPC 分取ではカラム内の試料濃度は分析のおよそ 10 倍となっている。そのため、分析カラム内より凝集は起こりやすいと思われるが、Fr2 ~ Fr5 では分取の区分とした Mn と分析結果とは比較的近い値を示し、濃度による凝集状態の相違は小さいと予想された。但し、Fr1 では比較的大きな差があることから、凝集の影響は無視できないと思われる。Fr6 については Mn の比較ができないため凝集の影響は不明である。

4.2 ユニットの大きさの分子量依存性

前節までで平均分子構造パラメータが計算されたが、ここではこの結果により縮合環の形態と Mn の相関を検討する。

M = 1 の範囲では 3 種類ともに Ra/M = 8 ~ 11 であった。これはアスファルテンのユニットの大きさとして平均的なものである。

ME では $1 < M < 3$ の範囲で M, Ra, Ca は Mn の増加に伴い増加するものの、Ra/M は一定の幅に納まっていた。これは Mn の増加は主にユニットの数の増加に寄与しており、ユニットの大きさはあまり変わらなかったことを示す。これはユニットの重合またはスタッキングによるものと考えられる。

MI では M = 1 での Ra は他の試料とほぼ同じであったが、Mn が増加するにつれ M も Ra/M も増加する傾向があり、Mn = 3000 では Ra/M = 14 であった。

CL では $M > 1$ において Ra/M が小さくなった。これは Ra/M が 3 つのユニットの平均を示しているためであり、例えば、Mn = 900, M = 1.5, Ra = 11.7, Ra/M = 7.8 の分子では、第一の分子は 9 個の芳香環を含むユニットが 1 個あるもの、第 2 の分子はそれぞれ 9 個および 6 個の芳香環を含む 2 つのユニットのある分子の 1 : 1 の混合物を平均分子と考える。この例では平均分子は Ra = 12 となる。また CL では分子量が増加しても Ra/M = 8 ~ 9 でほぼ一定であった。

4.3 ユニットの大きさの比較

M とユニットの大きさ (Ra/M) の Mn 依存性を検討した結果、ME および MI には比較的大きなユニットが存在し、island 型モデル¹⁷⁾を予想させるものとなり、MI のユニットのほうが ME よりも大きかった。一方 CL では分子量の増加にあまり影響されず、高分子量のアスファルテンでは比較的小さなユニットが数多く繋がっているものとなった。これは archipelago 型モデル¹⁸⁾を予想させるものであった。

MI は 0.5 wt% 程度の硫黄しか含まない極性の弱い試料であることから、大きなユニットを持つ分子でもアスファルテンの溶解度を保っていられると考えられる。一方 CL は硫黄を 8 wt% 程度含む極性の高い試料であることから、アスファルテンの溶解度を示す分子サイズが小さいと予想される。

このことから、従来より議論のあったアスファルテンの分子構造が island 型か archipelago 型かという問題に対しては、アスファルテンの分子構造は、その極性および溶解度に依存するのであり、両者ともに存在しうると考えられる。一般的にはヘテロ元素が少なく芳香環系の凝集力の強いものは

island 型、ヘテロ元素が多く、ヘテロ元素の極性が強いアスファルテンでは archipelago 型となる傾向がある。前者は「在来型」の硫黄含有量の少ない良質原油中のアスファルテンに、後者はオイルサンドピッチューメン等、「非在来型」重質油中のアスファルテンに良く見られるものといえる。

4.4 試料および Fr6 の平均分子構造

GPC 分取で規定の時間に溶出しなかった Fr6 は分取した他の成分よりも極性の高い成分と予想される。そのため装置の運転におけるアスファルテンによるトラブルはこの成分が原因となる可能性がある。そこで分子量分画はされていないが、この成分の平均分子構造パラメータを推算し、試料の構造と比較した (Table 4, Fig. 5)。

試料ではユニットの芳香環数は CL が最も小さく 8 環、MI が最も大きく 15 環、ME は 10 環であった。MI は特に大きなユニットを示したが、ナフテン環や側鎖が多いためにアスファルテンの溶解度を保っているのであろう。一方 CL はユニットが小さいもののヘテロ元素が多いために極性が高く、ユニットが小さくても溶解度が低いであろう。

Fr6 では ME, MI は非常に大きなユニットを含み、この芳香環系の極性が GPC 分取で遅れの原因と思われる。一方 CL はユニットの大きさは Ra/M = 9 と試料とあまり変わらないが、ヘテロ元素が試料よりも多く含まれていた。このヘテロ元素の極性が GPC 分取における流出の遅れの原因であろう。

このように既存の原油である ME, MI と新しい資源であるオイルサンドピッチューメンではアスファルテン中の重質成分にも構造の違いのあることが明らかとなった。

4.5 アスファルテンの分子量分布解析の意義

アスファルテンは広い分子量分布を持つにも関わらず、従来は平均分子で議論されることが多かった。しかし、本報で示したように構造パラメータと分子量との相関を把握し、分子量ごとのユニットの大きさを推定することおよび GPC クロマトグラムの面積より、処理の比較的容易なアスファルテンの分子量の範囲、およびそれがアスファルテン全体の何割になるかを予想することができる。これらの知見はアスファルテンの処理方針を作成するときの基礎的な情報となるであろう。

例えば、ME にいて、ユニットの芳香環数が 10 環以下 ($Ra/M \leq 10$) のアスファルテンを回収対象とした場合、Fig. 2 および 4 より Mn < 2000 のものが対象となる。これは全アスファルテンの 74 mol% である。同様に MI では Mn < 1200 の 55 mol% が目安となる。一方、CL は Mn < 4000 の範囲では全て $Ra/M \leq 10$ であるので、アスファルテンの大部分が対象となる。但し CL では Mn が大きいところでの M の値が ME や MI に比べて大きいことから、ユニットが重合や凝集しているとみられ、これらを解消することが必要となると予想される。これらの予想は厳密なものではないが、アスファルテンをどこまで処理するかを検討するときの情報として利用できるであろう。

Table 4 Major average molecular parameters for original asphaltene and Fr6 fraction

	ME		MI		CL	
	Feed	Fr6	Feed	Fr6	Feed	Fr6
Number of units per molecule	1.5	1.2	1.2	1.0	2.7	1.8
Number of atom types per unit						
Total carbon	53	64	90	100	47	55
Aromatic carbon	29	35	45	51	23	27
Peripheral carbon	16	16	18	18	14	16
Carbon in fused ring system	39	46	65	71	29	38
Peripheral carbon	20	19	22	22	16	19
Aliphatic carbon	14	18	25	29	18	17
Total hydrogen	53	61	91	99	53	59
Aromatic	5	5	9	9	4	4
H α	11	10	12	14	10	11
H β	28	34	56	58	30	32
H γ	9	12	15	18	9	12
Aliphatic hydrogen	32	40	55	65	40	38
Total rings	13	17	23	26	10	13
Aromatic rings	10	13	15	18	8	9
Naphthenic rings	3	4	8	8	2	4
Naphthenic rings attached to aromatic rings	2	3	5	4	2	4
Chains	4	4	5	7	4	4
Attached to aromatic rings	3	2	2	3	2	2
Nitrogen	1	1	1	1	1	1
Sulphur	2	2	0	0	2	2
Oxygen	1	1	2	3	1	1

H α : Hydrogen attached carbons adjacent to aromatic rings

H β : Hydrogen attached to the second carbons from aromatic rings

H γ : Hydrogen attached to methyl groups more than two carbons apart from aromatic rings

Fig. 5 Average unit structure of original asphaltenes and Fr6 fractions
ME: Middle East, MI: Minas, CL: Cold Lake

5. 結 論

タイプの異なる3種類の重質油(中東混合原油減圧残油, Minas 原油常圧残油, Cold Lake オイルサンドビチューメン)から回収したアスファルテンをGPC分取により, 分子量分画した5分画(Fr1 ~ Fr5)と廃液から回収された留分(Fr6)に分画した。Fr1 ~ Fr5の元素分析, ^1H -NMR, GPC分析より平均分子構造解析に必要なパラメータである, H/C , N/C , S/C 原子比および水素分布を求め, その値の分子量依存性を1~2本の相関式で表した。

この相関を用いて設定した分子量で計算したFr1 ~ Fr5の構造解析によりMと Ra/M を計算した。Mnの小さなところでは $M=1$ であったが, Mnが大きくなるにつれてMは大きくなった。その増加の程度は $\text{MI} < \text{ME} < \text{CL}$ であり, MIは少数の大きなユニット, CLは多数の小さなユニットを含む分子であった。また, 1ユニットあたりの芳香環数(Ra/M)はME, MIではMnの増加とともに増加したが, CLでは約9環とはほぼ一定であった。

試料とFr6の構造解析よりFr6の平均分子はMEとMIではユニットの大きさが試料のものより大きくなった。特に脂肪族性の高いMIのユニットは非常に大きなものであった。一方CLではユニットの大きさは試料とあまり変わっていないが, ヘテロ元素を多く含んでいた。またCLは1分子内のユニットの数がMEやMIに比べかなり多かった。

本解析法は本報で用いた試料だけでなく, 他のどのアスファルテンに対しても適用できる方法である。

文 献 : References

- 1) Brown, J. K.; Ladner, W. R., *Fuel*, **39**, 87-96 (1960)
- 2) Katayama, Y.; Hosoi, T.; Takeya, G., Nippon Kagaku Kaishi, 127-134 (1975)
- 3) Katayama, Y.; Sanada, Y.; Ouchi, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **21**, 175-180 (1978)
- 4) Sato, S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **40**, 46-51 (1977)
- 5) Sato, S., *J. Jpn. Inst. Energy*, **86**, 792-798 (2007)
- 6) Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M. A.; Rizzo, A., *Fuel*, **77**, 853-858 (1998)
- 7) Dettman, H.; Inman, A.; Salmon, S., *Energy Fuels*, **19**, 1399-1404 (2005)
- 8) Ali, F. A.; Ghaloum, N.; Hauser, A., *Energy Fuels*, **20**, 231-238 (2006)
- 9) Sato, S.; Takanohashi, T.; Tanaka, R., In Heavy Hydrocarbon Resources Characterization, Upgrading, and Utilization, Nomura, M., Rahimi, P. M., Koseoglu, O. R., Eds., ACS Symposium Series 895, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 65-74 (2005)
- 10) Matsumura, A.; Sato, S., *J. Jpn. Inst. Energy*, **88**, 586-591 (2009)
- 11) Koguchi, K.; Wakabayashi, T.; Nakayama, Nakamura, E., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **24**, 260-264 (1981)
- 12) Nakamura, E.; Koguchi, K.; Wakabayashi, T.; Nakayama, T.; Sakabe, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **21**, 399-404 (1978)
- 13) Sato, S.; Takanohashi, T.; Tanaka, R., *Energy Fuels*, **19**, 1991-1994 (2005)
- 14) Groenzin, H.; Mullins, O. C., *Energy Fuels*, **14**, 677-684 (2000)
- 15) Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Akhmetov, B. R., *Fuel*, **82**, 817-823 (2003)
- 16) Oh, K.; Ring, T. A.; Deo, M. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 212-219 (2004)
- 17) Dickie, J. P.; Yen, T. F., *Anal. Chem.*, **39**, 1847-1852 (1967)
- 18) Straus, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. M., *Fuel*, **71**, 1355-1363 (1992)