

長期備蓄原油中に形成した
W/O エマルジョンからの水分離に関する研究

2018 年

中野 知佑

目 次

第 1 章

緒 論

1. 1. 石油備蓄について	1
1. 2. 原油備蓄の現在	3
1. 3. 原油系 W/O エマルジョンの安定性と油水分離	8
1. 4. 原油系 W/O エマルジョンの解乳化法	11
1. 5. 本研究の目的と概要	12
第 1 章 参考文献	14

第 2 章

原油系 W/O エマルジョンにおける水の沈降メカニズムの検討

2. 1. 緒言	16
2. 2. 実験	
2. 2. 1. 原油系 W/O エマルジョンの調製	17
2. 2. 2. 自然沈降による原油系 W/O エマルジョンからの水分離	
a. 原油種別の自然沈降実験	19
b. 大容量タンクを用いた自然沈降実験	20
2. 3. 結果と考察	
2. 3. 1. 原油系 W/O エマルジョンの水粒子径分布	21
2. 3. 2. 原油系 W/O エマルジョンの自然沈降による水分離	25
2. 3. 3. ストークスの法則による水分離メカニズムの検討	29
2. 3. 4. 水粒子径の経時変化を考慮した水の沈降メカニズムの検討	33
2. 3. 5. 大容量タンクを用いた水粒子の沈降メカニズムの検討	41
2. 3. 6. 原油種による油水分離性の差異の検討	45
2. 4. まとめ	51
第 2 章 参考文献	52

第3章

モデル W/O エマルジョンを用いたエマルジョン安定化因子の検討

3. 1. 緒言	53
3. 2. 実験	
3. 2. 1. アスファルテンおよびレジンの	56
3. 2. 2. 原油の溶剤分別	
a. アスファルテンおよびレジンの溶剤分別	56
b. n-デカン不溶分；C10-ASP の分離	57
3. 2. 3. アスファルテンの物性評価	
a. 分子量測定 (GPC)	60
b. 元素分析 (CHN)	61
c. $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル分析	62
3. 2. 4. パラフィン - トルエン系モデル W/O エマルジョンの安定性評価	
a. ASP, DAO, WLO を用いたモデル W/O エマルジョンの安定性評価	63
b. ASP, C10-ASP を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価	64
3. 2. 5. トルエン系モデル W/O エマルジョンの安定性評価	64
3. 3. 結果と考察	
3. 3. 1. 原油の溶剤分別	
a. 原油中のアスファルテンおよびレジンの含有率	66
b. 原油中のデカン不溶分 (C10-ASP)	68
3. 3. 2. アスファルテンの物性評価	
a. 分子量	70
b. アスファルテンの元素分析	72
c. アスファルテンの $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル	73
d. アスファルテンの分子構造の評価	79
e. 界面活性	83
3. 3. 3. PT-X 系モデル W/O エマルジョンを用いた安定化因子の検討	
a. ASP,DAO,WLO を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価	84
b. ASP, C10-ASP を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価	90
3. 3. 4. T-X 系モデル W/O エマルジョンを用いた安定化因子の検討	94
3. 3. 5. 原油種による油水分離性の差異の検討	106
3. 4. まとめ	109
第3章 参考文献	111

第 4 章

原油系 W/O エマルジョンからの水分離の検討

4. 1. 緒言	113
4. 2. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進	116
4. 3. 吸水性ポリマーを用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離	
4. 3. 1. 吸水性ポリマー (WAP)	118
4. 3. 2. 原油系 W/O エマルジョンの調製	120
4. 3. 3. 回分式による WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離	
a. WAP を用いた水分離 (回分式)	122
b. 水分離における温度の影響 (回分式)	122
c. 水分離における圧力の影響 (回分式)	122
4. 3. 4. 流通式による WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離	
a. WAP を用いた水分離 (流通式)	124
b. 水分離における圧力の影響 (流通式)	125
4. 4. 結果と考察	
4. 4. 1. 水粒子の粒径分布	126
4. 4. 2. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進	130
4. 4. 3. WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離 (回分式)	
a. 水粒子の WAP への吸収 (光学顕微鏡観察)	134
b. WAP を用いた水分離 (回分式)	136
c. WAP を用いた水分離メカニズムの検討	140
d. 水分離における温度の影響 (回分式)	144
e. 水分離における圧力の影響 (回分式)	146
4. 4. 4. WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離 (流通式)	
a. WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの 流通式水分離と温度による影響	150
b. 水分離における圧力による影響 (流通式)	156
4. 5. まとめ	159
第 4 章 参考文献	160

第 5 章

総括

謝辞

総括	161
謝辞	165

学位論文を構成する公表論文

Chiyu NAKANO, Takao IKEUCHI, Takayoshi SHINDO : Factors influencing on stability of water-in-crude oil (W/O) emulsions, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **60 (5)** pp.211 - 222 (2017).

Chiyu NAKANO , Yuta TAKADA , Yutaro CHIDA , Sumio KATO , Masataka OGASAWARA, Takao IKEUCHI, Takayoshi SHINDO : Removal of water from water-in-crude oil emulsions with poly[(acrylic acid)-*co*-(sodium acrylate)] as water-absorptive polymers, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **61 (2)** pp.59 - 71 (2018).

その他公表資料

- 1) 中野 知佑, 山口 泰史, 高田 雄太, 石井 国友, 加藤 純雄, 小笠原 正剛, 中田 真一
題目 ; 備蓄原油中の水分の存在状態と分離に関する検討
秋田化学技術協会誌, No.61, p.14~p.15 (2009)
- 2) 中野 知佑, 藤原 卓憲, 池内 孝夫, 進藤 隆世志
題目 ; The behavior of water particles in crude oil and factors influencing on the stability of water in crude oil emulsions
平成 27 年度 化学系学協会東北大会 講演予稿集 【2P069】 (p.152 (2015))
- 3) 中野 知佑, 藤原 卓憲, 池内 孝夫, 進藤 隆世志
題目 ; 原油中の水粒子の挙動および原油中水エマルジョンの安定化因子の検討
化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会 予稿集 (電子版) 【2A01】 (2016)
- 4) 中野 知佑, 藤原 卓憲, 類家 剛, 金子 雄勝, 池内 孝夫, 進藤 隆世志
題目 ; 長期備蓄原油中の水エマルジョンの安定化因子の検討
第 46 回 石油・石油化学討論会 講演要旨集 【2D17】 (p.237~p.238 (2016))
- 5) 中野知佑, 金子雄勝, 池内孝夫, 進藤隆世志
題目 ; 備蓄原油に混入した水の安定化に影響する因子の検討
秋田化学技術協会 第 51 回 研究技術発表会 要旨集 【O2】 (2017)

- 6) 中野 知佑, 鈴木 俊太, 池内 孝夫, 進藤 隆世志
題目 ; 長期備蓄原油中に形成した W/O エマルジョンの安定化に影響する因子の検討
第 47 回 石油・石油化学討論会 講演要旨集【1E03】(p.193 (2017))

- 7) 中野 知佑, 鈴木 俊太, 池内 孝夫, 進藤 隆世志
題目 ; 備蓄原油中に形成した W/O エマルジョンの安定性と水分離に関する検討
秋田化学技術協会 第 52 回 研究技術発表会 要旨集【P6】(2018)

第 1 章

緒 論

1. 1. 石油備蓄について

我が国では、産油地域における紛争勃発などに端を発する石油輸入量の激減あるいは供給途絶、甚大な自然災害の発生時といった緊急時においても石油を安定的に供給することを目的として、原油および石油製品の備蓄（石油備蓄事業）が行われている¹⁾。日本における原油の輸入依存度は99%以上であり、米国（34.4%）、OECD諸国（45.4%）などと比較して高い水準にある²⁾。そのため、石油備蓄の担う役割は非常に重要である。我が国における石油備蓄事業は1967年の第3次中東戦争を契機として急速に石油供給への危機意識が高まり、諸整備を経て1972年度に開始された。その後、二度にわたるオイルショックの影響はリスク分散の必要性を認識させ、中東地域以外からも積極的な原油輸入を推し進め、1987年度には我が国の原油の中東依存度は68%程度にまで低下した。しかしながら、中東地域以外の産油国は自国の経済発展に伴う原油消費量の増大などにより輸出量が低下し、日本における原油の中東依存性は再び上昇に転じた。2013年度における原油輸入量の約83%、2016年度の約86%は中東地域からのものである³⁾。（原油輸入における中東依存度もまた、我が国は米国（18.6%）、OECD諸国（31.8%）などと比較して高い水準にある⁴⁾。）中東は豊富な原油埋蔵量を有する一方で、四度の中東戦争、近年ではシリア、イラク問題など、石油供給に対しての潜在的リスクを負う地域でもある。最近では再生可能エネルギーの導入・普及が進められているが、石油は依然として重要なエネルギー資源であり、同時に化学原料としても貴重な資源であるので、原油供給の途絶等の不測の事態が起きた場合には我々の生活や経済の混乱は避けられない。そのため、原油および石油製品の備蓄は、平時においては戦略物資である石油をめぐる紛争の発生を抑制し、産油国による意図的な供給削減を抑止する効果、緊急時においては石油価格の異常高騰を予防・沈静化する効果、石油の供給不足を速やかに解消する効果（手段）として非常に重要である。1973年の第1次石油危機を契機としてこれまで石油の備蓄体制は強化され、現在では「民間備蓄」、「産油国共同備蓄」、「国家備蓄」の各形態で石油備蓄が行われている。各備蓄形態における備蓄量と、それぞれの役割をTable 1-1にまとめた。

Table 1-1 我が国における石油備蓄の形態と備蓄量^{1), 4)}

	備蓄形態	備蓄品目	備蓄量 ^{※1} (国内消費量換算)	備考
1	民間備蓄 (1972年～)	原油 (48 %) 石油製品 (52 %)	88 日分	石油精製事業者等が保有し、製油所等から速やかに市場に石油製品を供給する。危機時の初動対応を担う。
2	産油国共同備蓄 (2014年～ ^{※2})	原油 (100 %)	5 日分	産油国国営石油会社が、日本国内において貸与されたタンクに保有する在庫であり、危機時においては我が国企業が優先供給を受けることが保証されている。1. の放出分を随時後方補給する役割を担う。
3	国家備蓄 (1978年～)	原油 (97 %) 石油製品 (3 %)	129 日分	国が保有する備蓄であり、1. の放出分を後方補給する役割を担う。また、ラスト・リゾート（最後の砦）としての役割も担う。事業は独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）が国からの委託を受けて統合管理を行っている。

※1 2017年9月末時点⁵⁾

※2 2009年以降に推進され、2014年「エネルギー基本計画（第4次計画）」により第3の備蓄と位置付けられる

1. 2. 原油備蓄の現在

原油および石油製品の備蓄に伴い、我が国では全国各地に石油備蓄基地が設置されている。例えば、主に原油を備蓄している国家備蓄においては 10 か所の石油備蓄基地（秋田，久慈，白鳥，志布志など）が設置されている。また，その備蓄方式には地上タンク方式（志布志など），地中タンク方式（秋田），水封式地下岩盤タンク方式（久慈など）および洋上タンク方式（白鳥など）がある（Fig. 1-1）。



（志布志；地上式タンク）



（秋田；地中式タンク）



（久慈；水封式地下岩盤タンク）



（白鳥；洋上タンク）

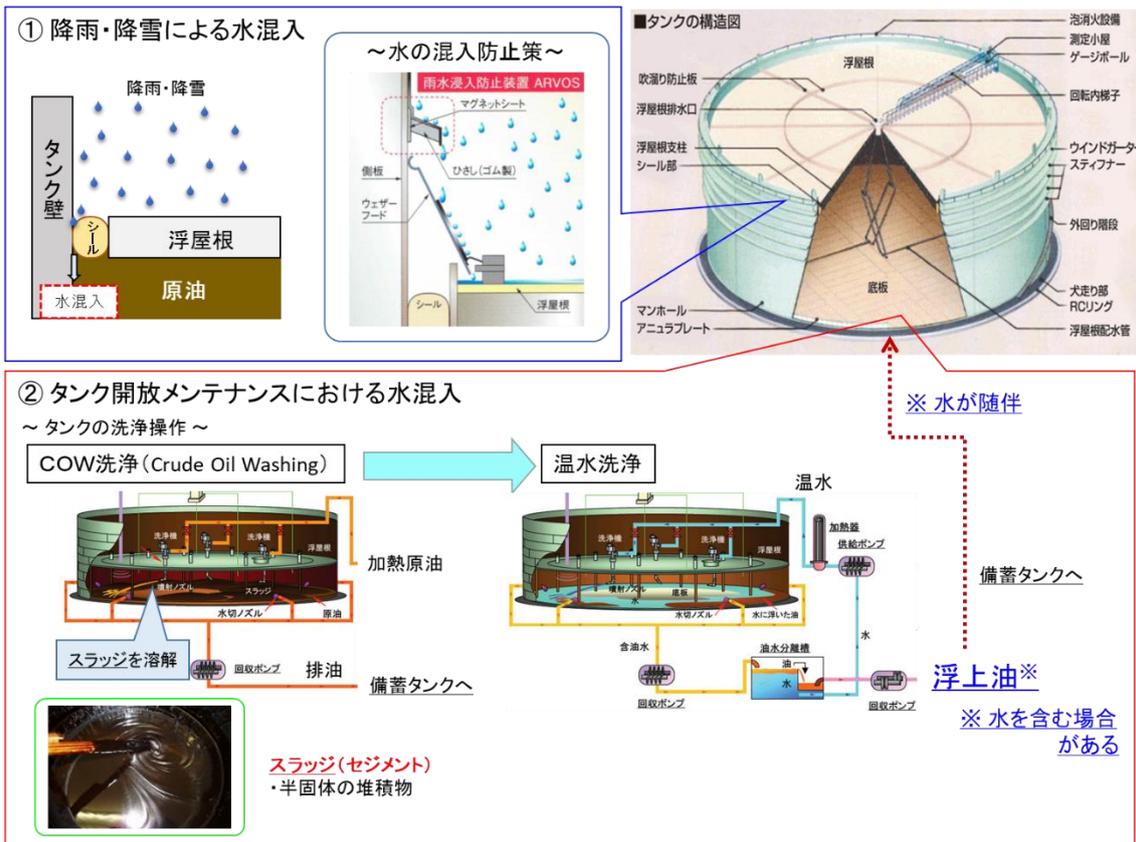
Fig. 1-1 我が国における石油備蓄基地^{6), 7)}

石油備蓄基地の役割は緊急時対応能力の整備、備蓄原油の品質管理などであるが、長期にわたる備蓄期間中に様々な要因で貯蔵タンク内に水が混入する場合がある。貯蔵タンクへの主な水の混入経路（Ⅰ，Ⅱ）を **Scheme 1-1** に示した。地上タンク方式，地中タンク方式は浮屋根構造をしているため，Ⅰ．“シール部から降雨，降雪により水が浸入する場合”が挙げられる（ただし，現在では水分混入防止用設備をタンクに付設して対策を講じている事例があり，効果を上げている）。また，貯蔵タンクは定期的（地上式タンク；8年周期，地中式タンク；13年周期）に開放検査が義務付けられており，これに伴いタンクの COW 洗浄（Crude Oil Washing）および温水洗浄が行われている。

COW 洗浄および温水洗浄の概要を以下に示す⁸⁾。

“原油を長期貯蔵するとき，タンク下部には原油中のワックス分，無機固形分，水などを主体とする半固体の沈殿物（“スラッジ”または“セジメント”と称される）が堆積する。COW 洗浄とは，スラッジに加熱した原油を噴射し，スラッジを破碎・溶解させて回収する工法である。また，温水洗浄は COW 洗浄を行ったタンク内に付着した油分に対して温水を噴射して洗い飛ばし，油分を回収する工法である。”

洗浄操作後の排出液は油水分離槽にかけられ，分離された油（浮上油）は回収後に貯蔵タンクに戻される。このとき，Ⅱ．“浮上油とともに水が随伴し，結果として貯蔵タンクに水が混入する”とされている。



Scheme 1-1 備蓄タンクへの水混入経路 7), 8)

タンク内に混入した水はタンク有効容積の減少、備蓄原油の品質劣化などを誘発する。また、精製工程においても新たに脱水工程を追加する必要があるなど、様々な制約が発生する。そのため、タンク内の水分濃度の低減（油水分離）は極めて重要といえる。現在、備蓄タンクからの脱水は“水きり法”と呼ばれる方法で行われている。水きり法は、タンク下部に沈降して溜まった水を自然排水またはポンプで汲出すというものであり、油相から分離した水を除去する方法である。**Fig. 1-2** は水切り処理を行ったある備蓄原油をタンクから採取して光学顕微鏡で観察（倍率；200）したものであるが、写真が示す通り混入した水が微粒子化（水粒子径；2～20 μm ）し、原油と W/O エマルジョン（原油中水型エマルジョン）を形成していることが確認された。備蓄タンク内に、微粒子化した水が存在する主要因としては次のものが考えられている。

- i. COW 洗浄後にタンク内に付着した油分を温水洗浄により洗い流す（温水を勢いよく噴射して油分を洗い飛ばす）際に水が微粒子化し、これが十分に油水分離されないまま浮上油に随伴してタンクに再混入。
- ii. タンク下部に堆積したスラッジを、タンク（地中式備蓄タンク、秋田など）内に設置された攪拌機により攪拌し、スラッジを原油に再溶解させるとき水にせん断力が加わり微粒子化。

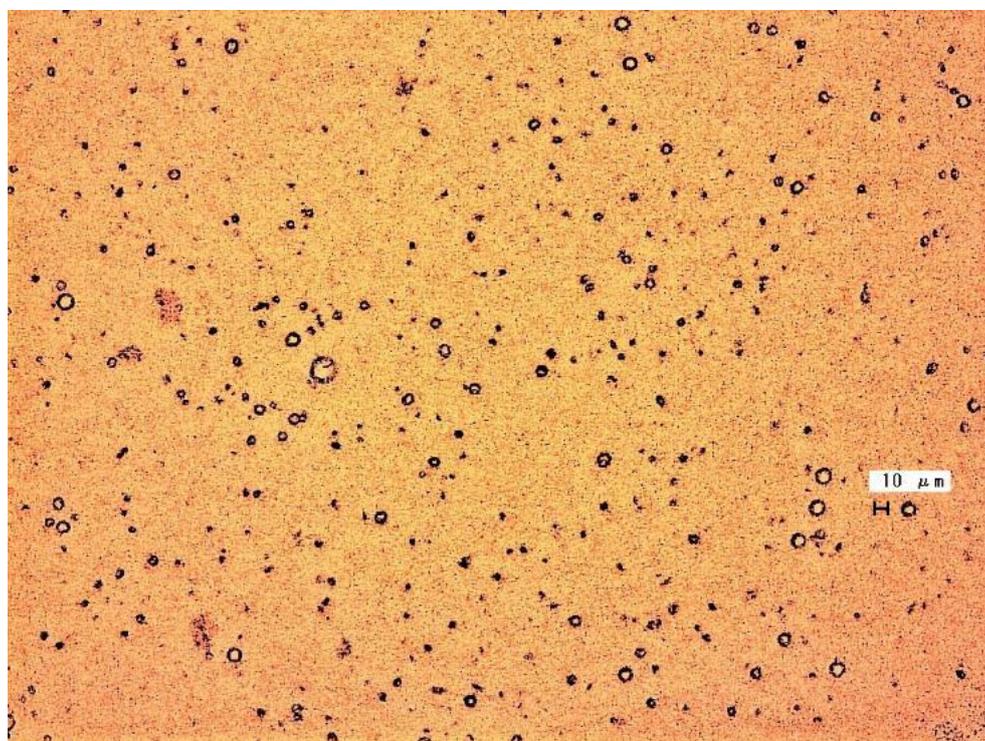


Fig. 1-2 Optical micrograph of stockpiled crude oil ($\times 200$)

前述の水切り法では W/O エマルジョンのように微細な水（水滴）の分離は十分とはいえず、また、長期備蓄（貯蔵）過程でタンク内に混入した水分濃度の低減化に向けた取り組みは、近年基礎検討が開始された段階である⁹⁾。

原油中に微細な水滴が分散した原油中水型エマルジョン（Water-in-crude oil emulsion；以後、原油系 W/O エマルジョン）は、マイクロエマルジョンとは異なり熱力学的には不安定であるが、平衡に達するまでの速度が遅いため速度論的には安定である。たとえば、**Fig. 1-2** に示された水微粒子（2～20 μm ）が 50 m（秋田国家石油備蓄基地，地中式備蓄タンク深さ）沈降するとき，ストークスの法則（**2.3.3.**に後述。（Eq.(2-4)）を適用して計算すると，11 day ～ 4.4 year 要する。また，原油の性状によっては 10 年間も安定に維持されるなど重力による自然沈降では水の分離に長い時間を要し，結果として水の分離性が低下している。そのため，微粒子化した状態の水にも有効な分離法の構築が必要とされている。

1. 3. 原油系 W/O エマルジョンの安定性と油水分離

原油の性質を表す指標の一つに API 度 (Eq.(1-1)) があげられる。これは比重表示法の一つであり、高 API 度の原油は軽質原油 (または超軽質原油) に、低 API 度の原油は重質原油 (または超重質原油) にそれぞれ分類される (Fig. 1-3)。一般に高 API 度の原油はガソリンやライトナフサなどの軽質成分の割合が多く、低 API 度の原油はアスファルトなどの重質成分が多い。また、API 度の類似した原油は、物理的性質が比較的類似する傾向にある。アップーザクム原油 (UZ, API 度 ; 34°) およびフト原油 (HT, API 度 ; 33°) は実際に我が国で備蓄されている原油であり、いずれも中質原油に分類される。これらは密度、粘度などの物理的性質は似ているものの、備蓄タンクに水が混入し同様の条件で原油系 W/O エマルジョンを形成すると、UZ の場合は水が原油相中に長期間残留するのに対して HT のときには水が短期間で沈降分離し、油水分離しやすいことが確認されている。すなわち、原油系 W/O エマルジョンの安定性は油種によって大きく異なる。

$$\text{API} (^{\circ}) = \frac{141.5}{\text{比重 } 60/60^{\circ}\text{F}} - 131.5 \quad (1-1)$$

比重 60/60°F ; 60 °F における原油密度 / 60 °F における水密度

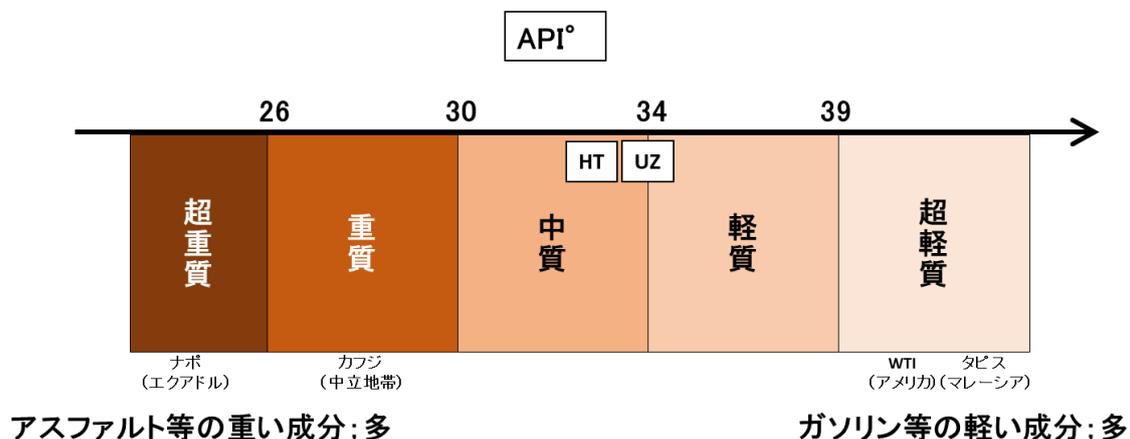


Fig. 1-3 Classification of crude oil based on API gravity

原油は複雑な混合物であり、油田（産油地）、採油時期などによっても組成が異なる。そのため、原油（または直留残油などの重質油）のキャラクタライズ法として、溶剤（ペンタン、ヘプタンなど）を用いて化学的特性の類似した留分に分別する方法がある（O'Donnell法、アメリカ鉱山局法、Texaco法、飯島らの方法 など¹⁰⁾）。原油を溶剤で分別した留分のうち、アスファルテン分、レジンはともに極性を示す多環芳香族炭化水素の混合物であり、原油中に存在する代表的な界面活性成分を含むとされている。また、既往の研究ではこれらがエマルジョン安定性に影響を与えるとされており^{11)~14)}、そのモデルを **Scheme 1-2** に示す。前述の通りアスファルテン分、レジンはともに複雑な多環芳香族炭化水素の混合物であり完全な分子構造の解明には未だ至っていないが、通例では i. 縮合芳香環、脂肪族側鎖、ヘテロ原子を含み、ii. 分子量、ヘテロ原子含有量などはアスファルテンが高く、脂肪族性はレジン分が高いことなどが知られており、モデル的（平均的）な分子構造がいくつか提案されている^{15), 16), 17)}（例を **3.1.**に記載）。

W/O（油中水型）および O/W（水中油型）エマルジョンは、分散質（水滴、油滴）の凝集・合一により不安定化する¹⁸⁾が、アスファルテン、レジンは水滴表面（油水界面）に吸着・蓄積して保護膜を形成し、水滴同士の合一を妨げる。その結果、原油系 W/O エマルジョンは安定化するとされる。McLean らの分子モデル¹⁶⁾ではアスファルテン分子、レジンはそれぞれ芳香族コア（Aromatic Core）と極性官能基（Polar Functional Group）、脂肪族側鎖（Aliphatic Side-Chain）から構成され、アスファルテンは極性官能基を含む大型の芳香族コアに脂肪族側鎖が結合した形状をしており、レジンは小型の芳香族コアに極性官能基と脂肪族側鎖が結合している（**Scheme 1-2 (a)**）。レジンとアスファルテンは原油中で凝集し、レジン/アスファルテン凝集体（アスファルテンコロイド）が形成される。油水界面においては、凝集体の一方（水相側）に溶媒和しているレジンははじき出され、部分的に溶媒和した凝集体が界面活性成分として油水界面に凝集・吸着し、保護膜が形成される（**3.3.5.**に詳述）¹⁶⁾。

先述の UZ および HT を例にすると、HT は UZ と比較してアスファルテン分、レジン分をいずれも多く含んでいるにもかかわらず、水が沈降分離しやすい。また、アスファルテンの分子モデルはいずれも分子の大部分が疎水性部位で構成され、親水性のヘッド部分がわずかである。さらに、アスファルテンやレジンは、いわゆる界面活性剤分子が、強い界面活性作用を示すのに必要とされる両親媒性は弱い。よって、界面活性剤と同様のメカニズムのみでエマルジョン安定化を議論することは困難との指摘もある¹⁵⁾。したがって、原油系 W/O エマルジョンの安定化メカニズムについては、いまだ不明な点が多いのが現状である。

1. 4. 原油系 W/O エマルジョンの解乳化法

原油系 W/O エマルジョンの解乳化（油水分離）は、これまでに化学的、物理的あるいはこれらの組み合わせなど様々な方法で研究されている^{19)~26)}。

化学的手法においては、解乳化剤を用いてエマルジョンを不安定化し、水分離を誘発する。原油-水滴界面には、原油中のアスファルテンなどの界面活性成分がネットワーク状に集合し、水滴を覆う膜が形成され、その膜強度に応じて水滴間の合一が影響される¹⁹⁾。解乳化剤は、油-水界面に吸着することで原油-水滴界面のアスファルテン集合体ネットワークを不安定化し、水滴の合一を促進して解乳化（油水分離）を誘発する¹⁹⁾。化学的解乳化の利点は、原油系 W/O エマルジョンに限らず、目的（ターゲット）のエマルジョンに合わせて最適な解乳化剤の分子構造が構築可能なことである。一方、解乳化剤の利用に伴う欠点は、原油へ加えられた化学物質（解乳化剤）の人体あるいは環境へ及ぼすリスクがあり、その影響が十分に解明されていないこと、解乳化剤が高価であることなどである。

物理的な解乳化法としては、重力沈降、遠心分離、熱処理などの他に、膜分離、電氣的解乳化、マイクロ波照射などがある。Sun らは、多孔質ガラス膜を用い、ケロシンを油相としたモデル W/O エマルジョンからの水の分離を研究²⁰⁾し、Chakrabarty らはポリスルホン膜を用い、O/W エマルジョンからの油（原油）の分離を研究した²¹⁾。また、電氣的解乳化は、エネルギー消費が比較的少なく、エコロジカルな解乳化法と認識されている²²⁾が、分離プロセス中に微細な液滴（二次液滴）が形成され、解乳化が困難になる場合があることが知られており、Mousavichoubeh らは、この事象における界面張力の影響を調査した²³⁾。一方、高温での解乳化処理は、油相粘度を低下させるとともに、液滴周りの界面活性分子膜の動きを活発化することにより、界面膜を不安定化させるため、エマルジョンの解乳化に有利である²⁴⁾。Binner らは、W/O エマルジョンにマイクロ波照射を行なった場合と行わない場合について重力沈降による水分離時間を比較し、マイクロ波加熱が解乳化速度を大幅に向上させることを示した²⁵⁾。しかしながら、目的の分離効率を達成するためには、上述の物理的解乳化法を単独で行うよりも、解乳化剤を用いる化学的方法と組み合わせることが望ましいとされている¹²⁾。これらの他にも、1980年代からは生物学的解乳化なども研究されている²⁶⁾。

先述の通り、化学的方法は原油への化学物質の混入、解乳化処理を行う際に人あるいは環境へ負荷を与えるリスクが存在する。したがって、化学解乳化剤を使用せずに、i. 水の沈降分離を促進させること、あるいは ii. 水を効率的に分離することができれば、その意義は大きいといえる。

1. 5. 本研究の目的と概要

これまで述べたように、我が国では緊急時においても石油を安定的に供給することを目的として、原油（および石油製品）は「民間備蓄」、「産油国共同備蓄」、「国家備蓄」の各形態で備蓄されている。しかし、長期にわたる備蓄期間中には様々な要因で貯蔵タンク内に水が混入する場合があります、タンク内に混入した水はタンク有効容積の減少、備蓄原油の品質劣化などを誘発する。また、混入した水が微粒子化して備蓄原油中に W/O エマルジョン（原油中水型エマルジョン）が形成されており、そのような水については現行の備蓄タンクからの脱水法（水切り法）では油水分離が困難である。また、アッパーザクム原油（UZ）およびフト原油（HT）は密度、粘度などの物理的性質が類似しているにも関わらず、備蓄タンクにおいて水の分離性（原油系 W/O エマルジョンからの水の分離性）が大きく異なっている。さらに、原油系 W/O エマルジョンの安定化に寄与するとされる原油中のアスファルテン分、レジン分は水分離しやすい HT に多く含まれるなど、原油系 W/O エマルジョンの安定化メカニズムについては、いまだ不明な点が多い。

前述のように我が国における原油の輸入依存度は 99 % 以上であり石油備蓄の担う役割は非常に重要であるが、一方で、長期備蓄（貯蔵）過程で備蓄原油中の水分濃度が増加するという問題をかかえており、将来的には微粒子化した水に有効な分離法の構築が強く求められている。

以上の背景を踏まえ、本研究では、将来的には微粒子化した水に有効な分離法構築に寄与することを意図し、備蓄原油中に形成した W/O エマルジョンの安定化に寄与する因子とその安定化メカニズムを調べ、さらに水粒子の沈降挙動（水の沈降メカニズム）を明らかにすることで、原油種により水の分離性（原油系 W/O エマルジョンの安定性）に差異が現れる要因を検討した。また、原油系 W/O エマルジョンから微粒子化した水を効率的に分離することを意図し、Ⅰ．原油ブレンドによる水粒子の沈降促進、Ⅱ．吸水性と保水性に優れた高分子吸収体（吸水性ポリマー；Water-absorptive-polymer）を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離を検討した。

本論文の次章以降の構成を次の通り概説する。

第 2 章では、備蓄タンク内で原油種（UZ, HT）により水の分離性に差異が現れる要因を、原油系 W/O エマルジョンからの水の沈降メカニズムの観点から検討した。UZ および HT を油相とした W/O エマルジョンを調製し、一定温度で静置して重力沈降（自然沈降）による水分離を行い、水分濃度、水粒子径の推移に着目して水粒子の沈降挙動（沈降メカニズム）との関連を検討した。さらに、UZ, HT を用いた原油系 W/O エマルジョンにおける水の沈

降挙動を比較し、備蓄タンク内で UZ, HT の水の分離性に差異が現れる要因として水粒子径の影響を検討した。

第 3 章では、原油系 W/O エマルジョンの安定性に影響する因子を明らかにするため、原油中の代表的な界面活性成分を含むとされるアスファルテン、レジンを W/O エマルジョンの安定性に及ぼす影響を検討した。アスファルテン、レジンを溶剤分別によって分離し、パラフィンとトルエンの混合物またはトルエンからなる油相に加えてモデル油相とし、これを用いてモデル W/O エマルジョンを調製した。これを室温下で遠心分離または静置によって水分離を行い、エマルジョンの安定性を評価した。これにより、エマルジョン安定性に影響する因子と原油種により水の分離性に差異が現れる要因を、水分濃度と水粒子の粒子径によって議論した。

第 4 章では、原油系 W/O エマルジョンから微粒子化した水を効率的に分離するため、I. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進、II. 吸水性ポリマー (Water-absorptive-polymer ; WAP) を用いたエマルジョンからの水の分離除去を行った。I. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進では、UZ に対して水粒子が沈降分離しやすい HT を混合し、UZ に比べて混合原油における水分離性を向上させることを意図した。II. WAP による原油系 W/O エマルジョンからの水分離は回分式、流通式の各方式により行い、さらに温度、圧力などを検討して水の分離度合、WAP 単位重量あたりの吸水量等々を評価した。

第 5 章では、各章のまとめと今後の課題、展望について総括した。

参考文献

- 1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 我が国の石油・石油ガス備蓄.
http://www.jogmec.go.jp/library/stockpiling_oil_003.html (Access data : 2017.2.2).
- 2) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 基礎情報: 石油・石油ガスの必要性.
(引用元: IEA Statistics Oil Information 2016)
http://www.jogmec.go.jp/library/stockpiling_oil_002.html (Access data : 2017.11.23).
- 3) 経済産業省 資源・エネルギー統計 確報
- 4) 林薫, *PETROTECH*, **40(9)**, 764 (2017). (引用元: IEA Statistics Oil Information 2016)
- 5) 経済産業省 資源・エネルギー庁 石油備蓄の現状 (H29.11 月分統計)
http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/petroleum_and_lpgas/pl001/pdf/2017/171115oil.pdf (Access data : 2017.11.23).
- 6) (写真引用) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 国家石油備蓄方式の紹介.
http://www.jogmec.go.jp/library/stockpiling_oil_066.html?recommend=1
(Access data : 2017.11.23).
- 7) (写真引用) 秋田石油備蓄株式会社, その時に備えて, 秋田国家石油備蓄基地パンフレット
- 8) (写真引用) 日進工業株式会社, 原油タンクの洗浄
http://www.nissink.co.jp/mainte/3_2.html (Access data : 2017.11.23).
- 9) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 平成 27 年度国家石油備蓄基地における含水原油の分離処理 (物理的処理/化学的処理) に関する調査検討業務, 2015 年 8 月
<http://www.jogmec.go.jp/news/bid/content/300263118.pdf> (Access data : 2017.3.3).
- 10) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, 石炭と重質油 その化学と応用, 講談社サイエンティフィック (1979).
- 11) Jones, T.J., Neustadter, E.L., Whittingham, K.P., *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **17** (1978).
- 12) Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L.C., Elnashaie, S.S.E.H., Pendashteh, A., *Separation and Purification Technology*, **170**, 377 (2016).
- 13) McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **196**, 23 (1997).
- 14) Hu, G., Li, J., Zeng, G., *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 470 (2013).

- 15) Czarnecki, J., Tchoukov, P., Dabros, T., Xu, Z., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **91**, 1365 (2013).
(引用元 : J. Sjoblom, E. E. Johnsen, A. Westvik, M. - H. Ese, J. Djuve, I.H. Auflem, H. Kallevik, *Demulsifiers in the Oil Industry*, Marcel Dekker, New York, Basel 2001, pp. 595-619.
- 16) McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **189**, 242 (1997).
- 17) 石油連盟, 石油連盟の油濁対策, ムース化のメカニズム
- 18) 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィク (1994).
- 19) Daniel-David, D., Follotec, A. Le, Pezron, I., Dalmazzone, C., Noik, C., Barre, L., Komunjer, L., *Oil & Gas Science and Technology*, **63**, 165 (2008).
- 20) Sun, D., Duan, X., Li, W., Zhou, D., *Journal of Membrane Science*, **146**, 65 (1998).
- 21) Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., Purkait, M.K., *Chemical Engineering Journal*, **165**, 447 (2010).
- 22) Lee, C.-M., Sams, G.W., Wagner, J.P., *Journal of Electrostatics*, **53**, 1 (2001).
- 23) Mousavichoubeh, M., Shariaty-Niassar, M., Ghadiri, M., *Chemical Engineering Science*, **66**, 5330 (2011).
- 24) Mohammed, R.A., Bailey, A.I., Luckham, P.F., Taylor, S.E., *Colloids and Surfaces A*, **83-3**, 261 (1994).
- 25) Binner, E.R., Robinson, J.P., Silvester, S.A., Kingman, S.W., Lester, E.H., *Fuel*, **116**, 516 (2014).
- 26) Stewart, A.L., Gray, N.C.C., Cairns, W.L., Kosaric, N., *Biotechnol. Lett.*, **5**, 725 (1983).

第 2 章

原油系 W/O エマルジョンにおける 水の沈降メカニズムの検討

2. 1. 緒言

アッパーザクム原油 (UZ) およびフート原油 (HT) は我が国で備蓄されている原油である。Table 2-1 に示す通り、これらは原油の比重表示法の一つである API 度が近く、密度、油相粘度は HT がわずかに高い値を示すものの、それらの物理的性質は類似している。また、原油にはアスファルテン分、レジン分等の界面活性作用を示す留分が含まれており、既往の研究ではこれらがエマルジョン安定性に影響を与えるとされる^{1)~4)}が、HT はアスファルテン分、レジン分のいずれも UZ より多く含有する (Table 2-1, 詳細は 3.3.1. に後述)。しかし、備蓄タンクに水が混入し同様の条件で原油系 W/O エマルジョンを形成すると、UZ の場合は水が原油相中に長期間残留するのに対し、HT の場合は水が短時間で沈降分離し、UZ と比較して油水分離しやすいことが確認されているが、この原因は明らかとなっていない。

そこで第 2 章では、備蓄タンク内で UZ および HT の水の分離性に差異が現れる要因を明らかにするため、原油系 W/O エマルジョンからの水粒子の沈降メカニズムを検討した。UZ, HT を油相とした原油系 W/O エマルジョンを調製し、一定温度で静置して重力沈降 (自然沈降) による水分離を行い、エマルジョンの水分濃度および水粒子径を測定して水粒子の沈降挙動 (沈降メカニズム) を検討した。さらに、UZ, HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの水の沈降挙動を比較し、備蓄タンク内で UZ, HT の水の分離性に差異が現れる要因を検討した。

Table 2-1 Crude oil used in the experiments

Crude oil	UZ (Upper Zakum)	HT (Hout)
API [°]	34.1	32.9
	(25 °C)	(25 °C)
ρ ; Density [g/cm ³]	0.853	0.857
ν ; Kinematic viscosity [mm ² /s]	8.49	11.97
μ ; Viscosity [mPa · s]	7.24	10.26
Asphaltene [mass%]	3.24	3.90
Resin [mass%]	12.5	22.5

2. 2. 実験

2. 2. 1. 原油系 W/O エマルジョンの調製

第 2 章では、主として UZ および HT を用いて各種検討を行った (Table 2-1)。原油系 W/O エマルジョンの調製に際して水相 (W) にはすべて蒸留水を用いた。また、前述の原油とは別に、Table 2-2 に示した流動パラフィン (高粘度タイプ) (P)、トルエン (T) を用い、必要に応じてソルビタンモノオレエート (非イオン性界面活性剤) (S) を加えたモデル油相 (PTS) を調製した。典型的なモデル油相 (PST) の組成は、流動パラフィン (P) 141.8 g に対し、トルエン (T) 66.9 g を添加し ($P/(P+T)=0.68$ [g/g])、これに非イオン性界面活性剤 (油溶性) のソルビタンモノオレエート (S) 1.55 g を添加したものであった。これらの試薬 P, T, S は、それぞれ原油中に存在するパラフィン分、芳香族分、アスファルテンおよび/またはレジンと想定して用いた⁵⁾。

Scheme 2-1 に、W/O エマルジョンの調製法を示す。原油 (O) 220 g に対して、蒸留水 (W) 6.8 g を添加し、ホモジナイザー (PH91, (Type 1) 1000 mL 容器, SMT CO.LTD.) で高速攪拌 (10,000 rpm, 3 min) して、水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョンを調製した。

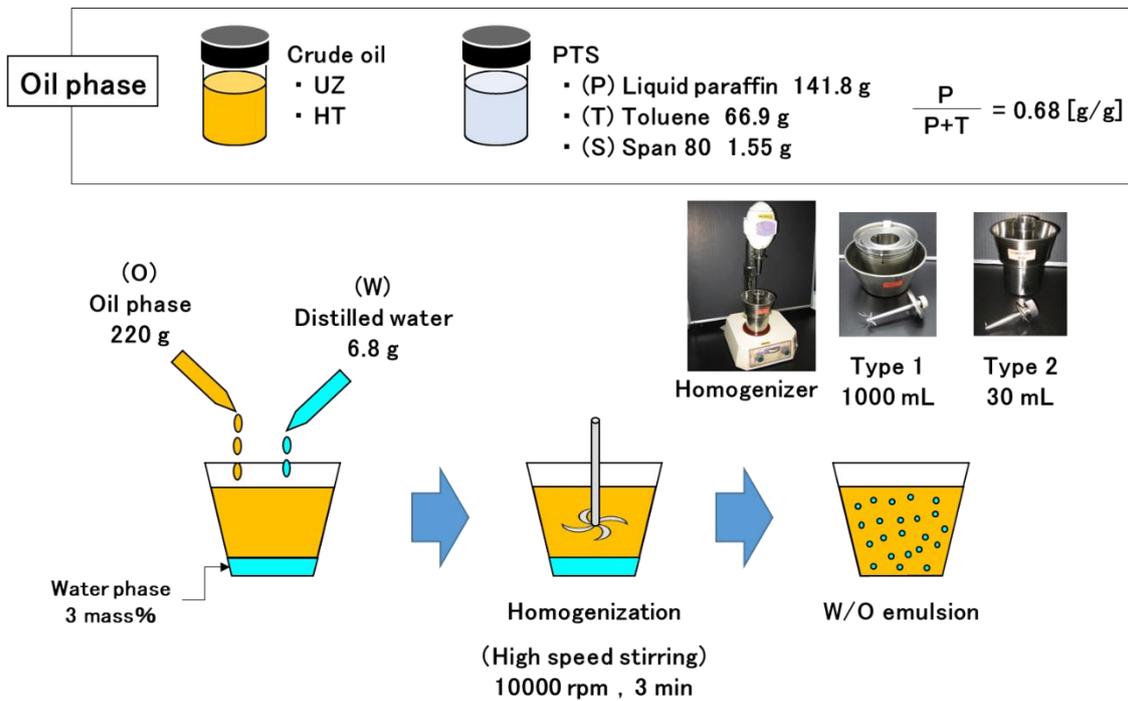
また、前述の組成の PTS に蒸留水 (W) を 3 mass% ($S:W=1:100$ (モル比)) となるように添加し、原油系の場合と同様の操作でモデル油相 (PTS) 系 W/O エマルジョンを調製した。

Table 2-2 Materials used in the experiments

Material		
Paraffin Liquid (High viscosity type)		
Assay	-	NACALAI TESQUE, INC.
M	-	

Toluene		
Assay	99%	NACALAI TESQUE, INC.
M	92.1	

Sorbitan Monooleate (ICI, Span80)		
Assay	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
M	428.6	



Scheme 2-1 Preparation process of water-in-crude oil emulsion

2. 2. 2. 自然沈降による原油系 W/O エマルジョンからの水分離

a. 原油種別の自然沈降実験

Scheme 2-2 に、自然沈降（重力沈降）による原油系 W/O エマルジョンの水分離試験の概略を示す。**2.2.1.**で調製した原油系 W/O エマルジョンを調製後ただちにモデルタンク A（ダブルジャケット型ガラス製容器，容量；240 mL，55 mm φ × 140 mm）に入れ，モデルタンク A の外管に温水を連続的に流通させ，原油系 W/O エマルジョンを 30 °C に保ちながら 4 ～ 9 day 静置し，水を沈降分離させた。また，比較としてモデル油相（PTS）を用いて調製した W/O エマルジョンを用い，同様の操作で自然沈降による水分離試験を行った。

W/O エマルジョンを静置しているあいだ，所定時間ごとにサンプリングを行い，カールフィッシャー法（三菱ケミカル（株），CA-21，電量滴定式）により水分濃度を測定した。サンプリング位置は底面から上に 5 cm（初期試料液面高さ 10 cm）とした。また，各サンプリング時の水分濃度を E [mass%] とし，原油系 W/O エマルジョンの初期水分濃度 M [mass%] に対して，水が沈降分離した割合（“水分離度”） WS [%] を Eq. (2-1) により評価した。

$$WS [\%] = \frac{M-E}{M} \times 100 \quad (2-1)$$

M ；初期水分濃度 [mass%]

E ；各サンプリング時の水分濃度 [mass%]

また，所定時間ごとにサンプリングした試料を光学顕微鏡（KEYENCE，VK-X200，倍率；200）により観察した。このとき，顕微鏡で確認された水滴（以後，水粒子）を無作為に 1000 個抽出し，各々の水粒子径を測定した。水粒子径の測定には付属の解析ソフト（VK-H1XA，粒子解析モジュール；VK-H1XG）を使用し，水粒子の最大径 M_{max} [μ m]，最小径 M_{min} [μ m]，および粒径分布を求めた。また，水粒子の体積平均径 MV [μ m]，個数平均径 MN [μ m] をそれぞれ Eq.(2-2)，Eq.(2-3) を用いて算出した。

$$MV = \frac{\sum v_i d_i}{\sum v_i} \quad (2-2)$$

v_i ；粒子体積 [μ m³]

d_i ；粒子径 [μ m]

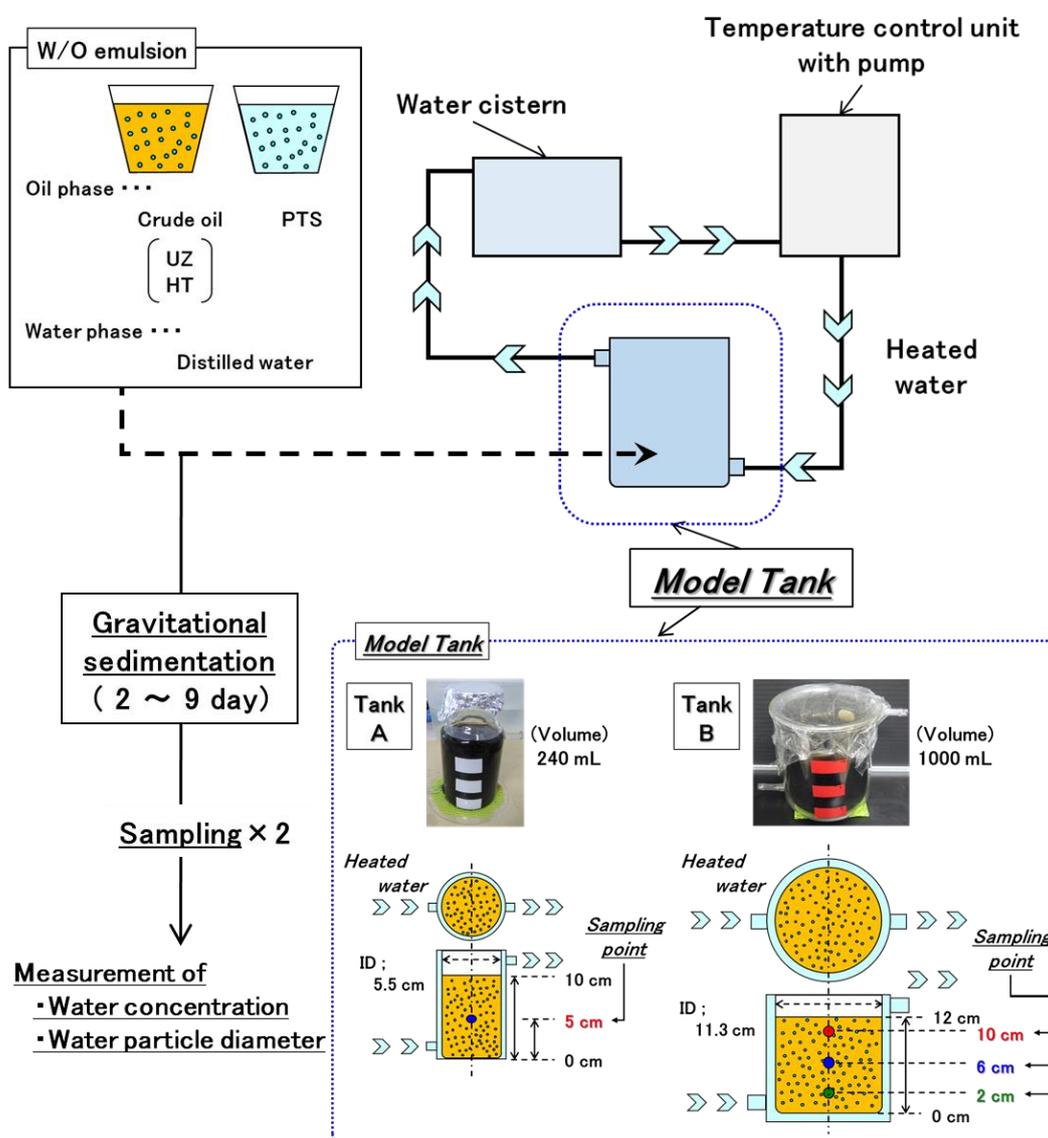
$$MN = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (2-3)$$

n_i ；粒子個数

d_i ；粒子径 [μ m]

b. 大容量タンクを用いた自然沈降実験

UZ を用いて 2.2.1. と同様の操作で、水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 900 g を調製（高速攪拌；10,000 rpm，3 min）した。これを大容量のモデルタンク B（ダブルジャケット型ガラス製容器，容量；1000 mL，113 mm ϕ \times 150 mm）に入れ，原油系 W/O エマルジョンを 30 $^{\circ}$ C ないし 50 $^{\circ}$ C に保ちながら 2~7 days 静置して水を沈降分離させた。2.2.2. a. と同様に所定時間ごとにサンプリングして水粒子径を測定した。サンプリング位置は，底面から上に 2 cm，6 cm，10 cm（初期試料液面高さ 12 cm）とした。



Scheme 2-2 Separation process of water from water-in-crude oil emulsion
by gravitational sedimentation

2. 3. 結果と考察

2. 3. 1. 原油系 W/O エマルジョンの水粒子径分布

Fig. 2-1 に、UZ, HT および PTS を用いて調製した水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョンおよびモデル油相 (PTS) 系 W/O エマルジョンの、静置前 (0 h) の光学顕微鏡写真を示す。また、これを解析して得た各エマルジョンの水粒子径 (個数平均径 MN , 体積平均径 MV , 最大径 M_{max} , 最小径 M_{min}) を Table 2-3 に示す。

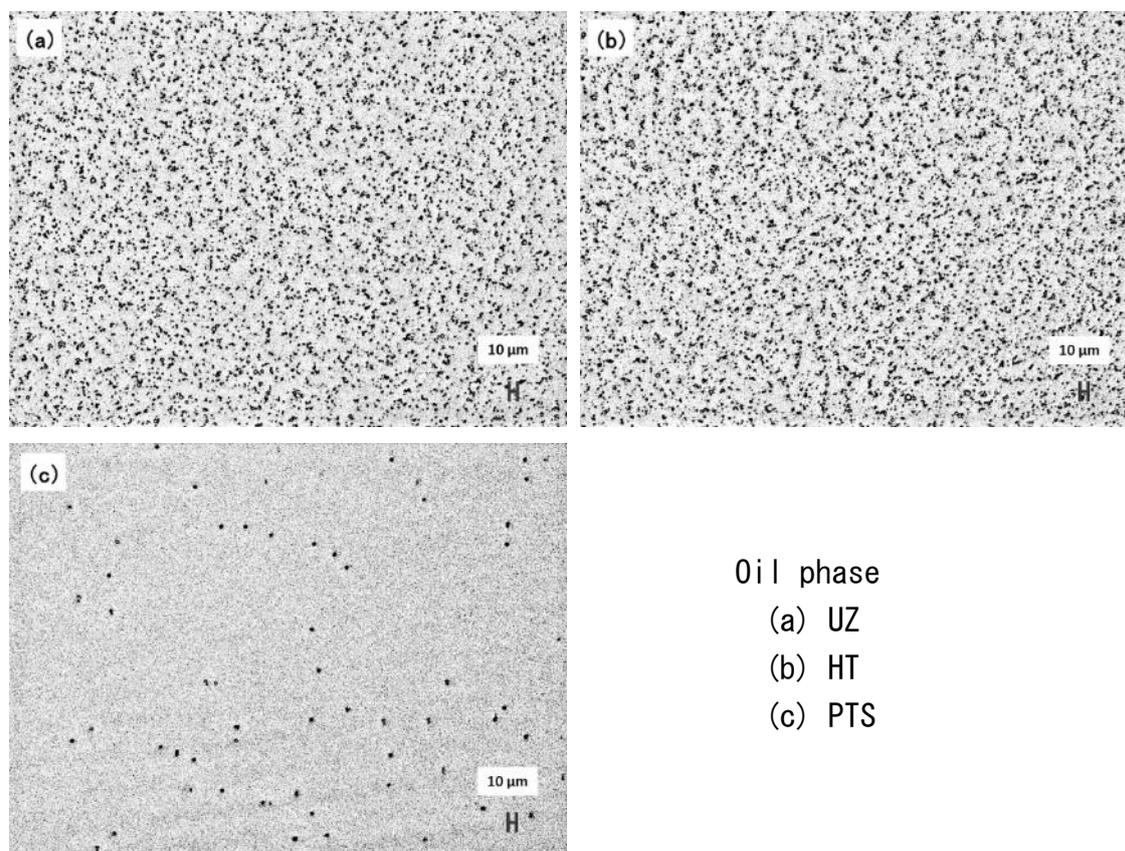


Fig. 2-1 Optical micrograph of W/O emulsions in crude oils and PTS ($\times 200$)

Table 2-3 Water particle size in water-in-crude oil emulsions (at 0 h)

Oil phase	MN [μ m]	MV [μ m]	M_{min} [μ m]	M_{max} [μ m]
UZ	2.73	3.75	1.41	7.67
HT	2.73	3.68	1.45	6.30
PTS	3.52	5.66	1.37	9.56

Table 2-3 より、各 W/O エマルジョンの静置前 (0 h) の水粒子径を比較したところ、モデル油相 (PTS) を用いた W/O エマルジョンの水粒子径 (MN , MV , M_{max}) は原油 (UZ, HT) を用いた場合よりも大きな値を示したが、UZ および HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの水粒子径 (MN , MV , M_{max} , M_{min}) はいずれも同程度であった。また、UZ, HT を油相として用いた原油系 W/O エマルジョンに含まれる水粒子の粒径分布を Figs. 2-2A, 2-2B, 2-2C にそれぞれ示した。Fig. 2-2A より UZ, HT を油相とした原油系 W/O エマルジョンに含まれる水粒子は類似した個数分布を示し、個数基準の累積分布 (Fig. 2-2B) および体積基準の累積分布 (Fig. 2-2C) も同様な分布を示した。また、Figs. 2-B, 2-C より、各 W/O エマルジョンにおける水粒子のメジアン径 (d_{50}) も同程度の値を示した (Fig. 2-B より d_{50} (個数基準) = 2.57 μm (UZ), 2.62 μm (HT), Fig. 2-C より d_{50} (体積基準) = 3.60 μm (UZ), 3.58 μm (HT))。メジアン径は“累積分布を 2 つに分けるときの、大きい側と小さい側が等量となるときの粒子径⁶⁾”を表すため、各油相 (UZ, HT) において形成した水粒子は、個数割合、体積割合のいずれもほぼ等しい分布を示したといえる。したがって、本実験の攪拌条件においては原油種が異なる場合でもほぼ等しい水粒子径分布を有する原油系 W/O エマルジョンが得られることを示している。

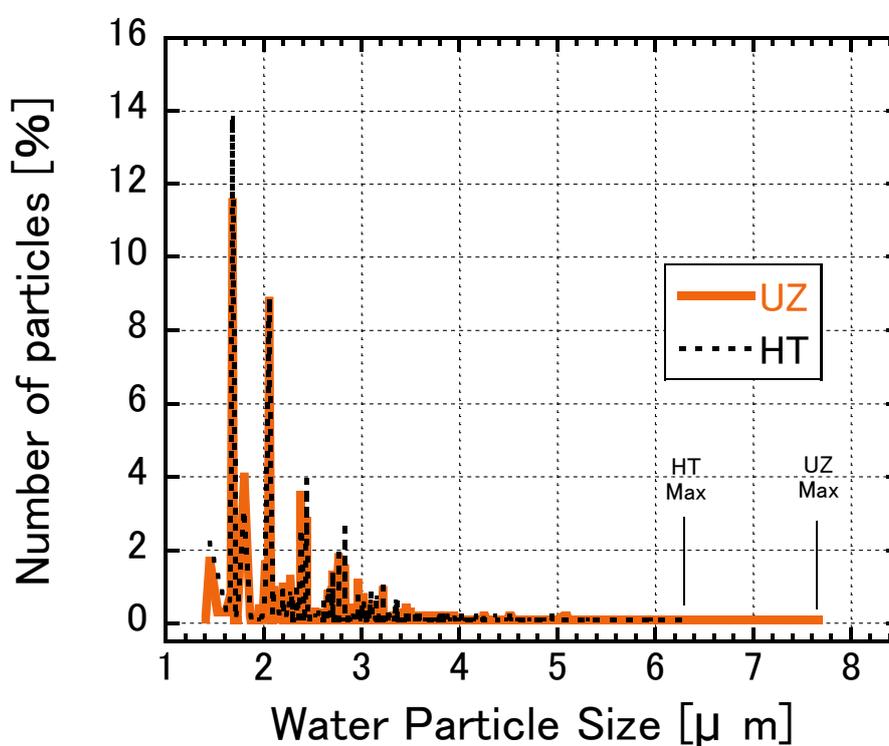


Fig. 2-2A Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions obtained from UZ and HT (Number of particles)

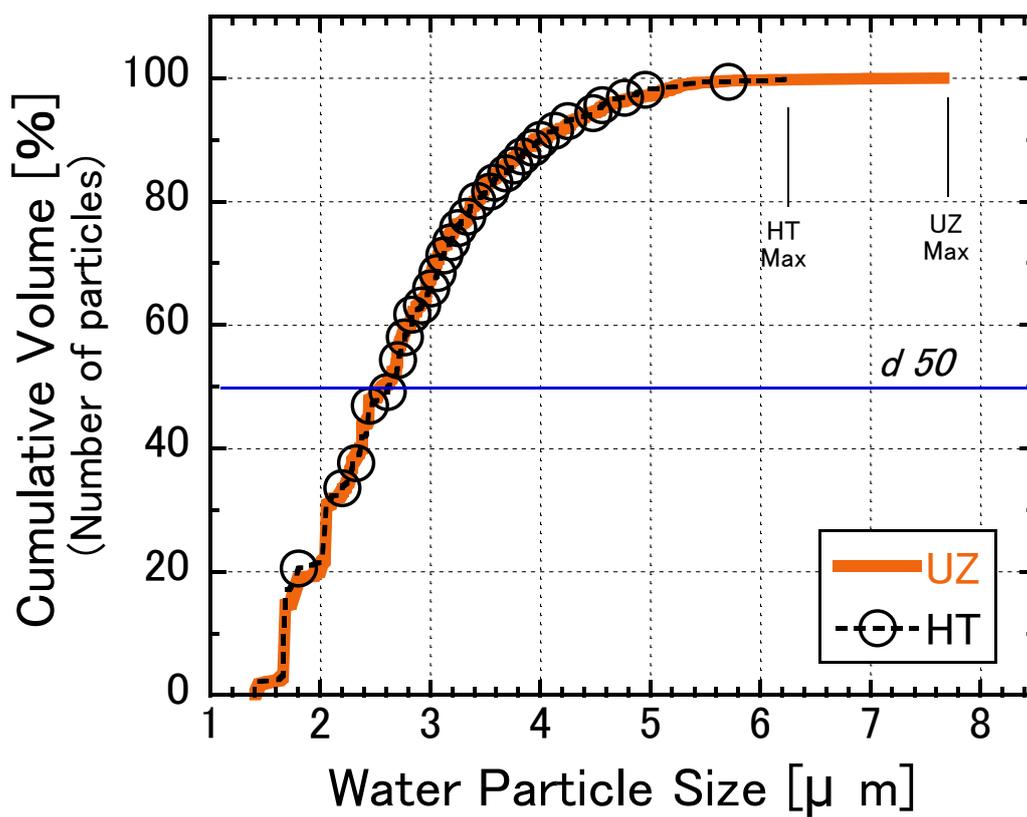


Fig. 2-2B Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions obtained from UZ and HT (Cumulative volume ; Number of particles)

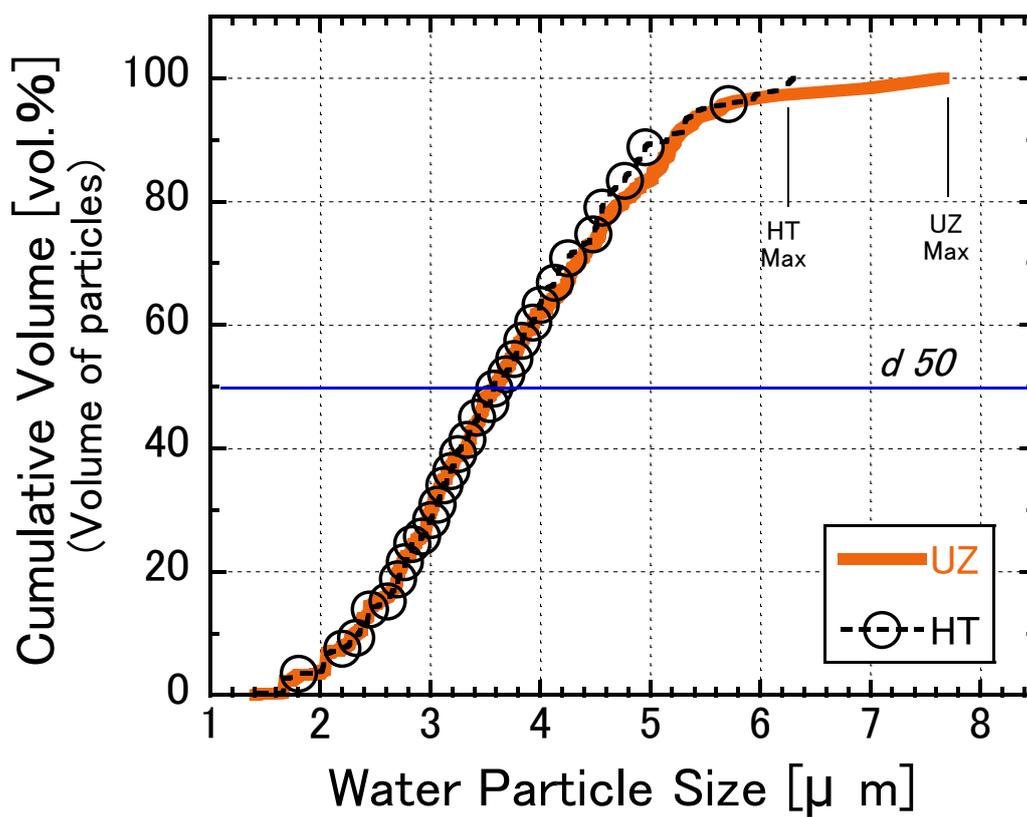


Fig. 2-2C Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions obtained from UZ and HT (Cumulative volume ; Volume of particles)

2. 3. 2. 原油系 W/O エマルジョンの自然沈降による水分離

Fig. 2-3A に、2.2.2. a. (モデルタンク A, 容量 ; 240 mL) の操作で原油系 W/O エマルジョンを 30 °C, 4~9 days 静置して水粒子を自然沈降させたときの水分濃度の推移を示す。同様に、水分離度 WS の推移を Fig. 2-3B に示した。自然沈降中の各原油系 W/O エマルジョン中の水分濃度は $UZ > HT > PTS$ であり、WS は $PTS > HT > UZ$ で推移した。これらのことは、 $UZ < HT < PTS$ の順に W/O エマルジョンから水が沈降分離しやすいことを示している。また、UZ よりも HT において水が分離しやすい序列 ($UZ < HT$) は実際の備蓄タンクからの水の抜けやすさの傾向と一致した。

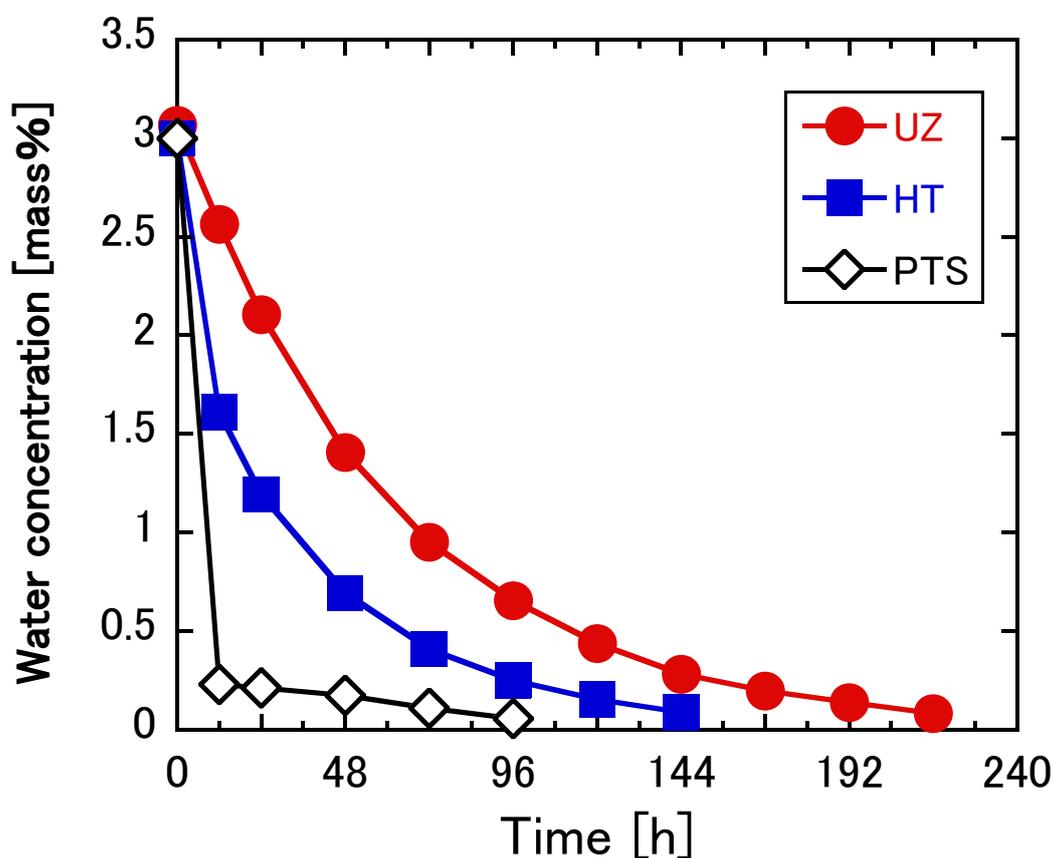


Fig. 2-3A Chronological change in water concentration of water-in-crude oil emulsions

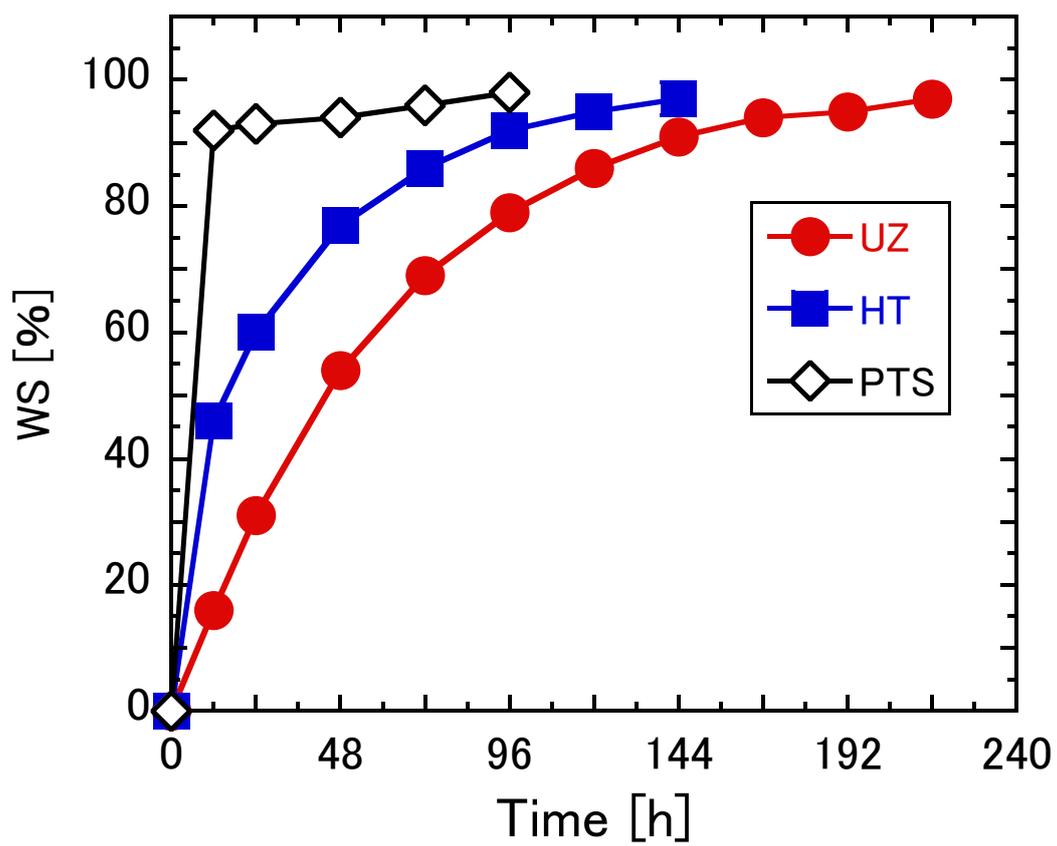


Fig. 2-3B Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions

Table 2-4 Density and viscosity of oil phases

Oil phase	ν [mm ² /s] [※]	μ [mPa · s] [※]	ρ [g/cm ³] [※]
UZ	6.98	5.95	0.852
HT	9.82	8.42	0.857
PTS	9.17	7.89	0.861

※ at 30 °C

**Table 2-5 Interfacial tension at oil-water interface
and solubility of water in oil phases**

Oil phase	Interfacial tension γ [mN/m] [※]	Solubility [mg·H ₂ O/g-oil] [※]
UZ	33.7	18.5
HT	32.9	23.1
PTS	6.47	47.9

※ at r.t. (25 °C)

Table 2-4 に 30 °C における UZ, HT および PTS の粘度と密度を示す。また, **Table 2-5** に, 室温下 (25 °C) で測定した油相に対する水の溶解度, および蒸留水-油相 (UZ, HT, PTS) 間の界面張力の値をそれぞれ示す。ストークスの法則は, 連続相 (分散媒) 中に分散した微粒子 (分散質) が沈降する場合, 粒子径が等しいときには分散媒の粘度が低いほど, また, 分散媒の粘度が等しいときには粒子径が大きいほど分散質の沈降速度が大きいことを示している。しかし, 本実験における分散媒 (油相) の粘度 (μ) と動粘度 (ν) は HT > PTS > UZ であり (**Table 2-4**), 原油系 W/O エマルジョンからの水の沈降分離のしやすさの傾向 (PTS > HT > UZ) とは相関しなかった。また, 各油相 (UZ, HT, PTS) に対する水の溶解度は, UZ; 18.5 [mg-H₂O / g-oil], HT; 23.1 [mg-H₂O / g-oil], PTS; 47.9 [mg-H₂O / g-oil] であり, PTS > HT > UZ であった。これは, UZ < HT < PTS の順に油相に対して水が溶解し保持されやすいことを示しており, 原油系 W/O エマルジョンからの水の沈降分離のしやすさの傾向とは相関しなかった。さらに, 蒸留水-油相間の界面張力は UZ > HT > PTS の順に大きく, UZ < HT < PTS の順に界面活性が高いことが示唆され, 油相粘度や油相に対する水の溶解度と同様に原油系 W/O エマルジョンからの水の沈降分離のしやすさとは相関しなかった (**Table 2-5**)。Jones らは化学解乳化剤を用いた原油中水型エマルジョンの解乳化に関する研究の中で, 油水界面における界面張力が低下することはエマルジョン安定性を決定する唯一の因子ではないと指摘している⁷⁾。したがって, 原油系 W/O エマルジョンからの水分離, 即ち原油系 W/O エマルジョンの安定性の評価において, 油相の粘度, 油相に対する水相の溶解度, 油水界面における界面張力の値などは原油系 W/O エマルジョン安定性を決定する絶対的な因子ではないことがわかる。このことは, これらのみを用いて原油系 W/O エマルジョンからの水分離を議論することは困難であり, その他の因子を考慮する必要があることを示唆している。

Fig. 2-3A における水分濃度は“油相中に分散した水 (水粒子)”と“油相に溶解した水”の総量である。通常, 油 (パラフィン, トルエンなど) に対する水の溶解度は油の温度が高いほど増加するが, 20~30 °C の比較的低温な領域では水の油に対する溶解度の増加は小さい (約 1.1 倍⁸⁾)。そこで, 前述の水の溶解度を用いて油相に溶解した水を計算すると UZ; 185 ppm, HT; 231 ppm, PTS; 479 ppm (約 0.02~0.05 mass%, WS = 0.6 ~ 1.6 % 相当) である。一方, **Fig. 2-3A** における各エマルジョンの水分濃度の最小値は UZ; 830 ppm, HT; 890 ppm, PTS; 570 ppm (約 0.06 ~ 0.09 mass%, PTS; 96 h, HT; 144 h, UZ; 216 h) であり, いずれも各油相に溶解した水 (計算値) より高い値を示した。したがって, **Fig. 2-3A** に示された水分濃度 (即ち, 各原油系 W/O エマルジョン中に存在する水) は, 概ね水粒子として油相に分散した水であることが示唆された。このことから, 本研究においては, 原油系 W/O エマルジョンから分離される水は, 原油相に分散した水粒子の沈降分離によると考えられる。そこで, 備蓄タンク内で UZ, HT の水の分離性に差異が現れる要因を, 水粒子の沈降メカニズムの観点から明らかにするため, 次の検討を行った。

2. 3. 3. ストークスの法則による水分離メカニズムの検討

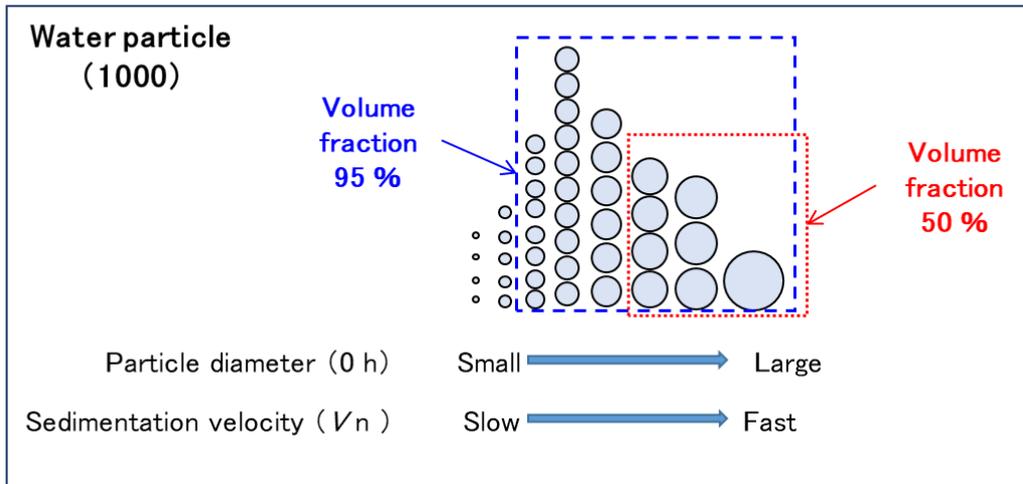
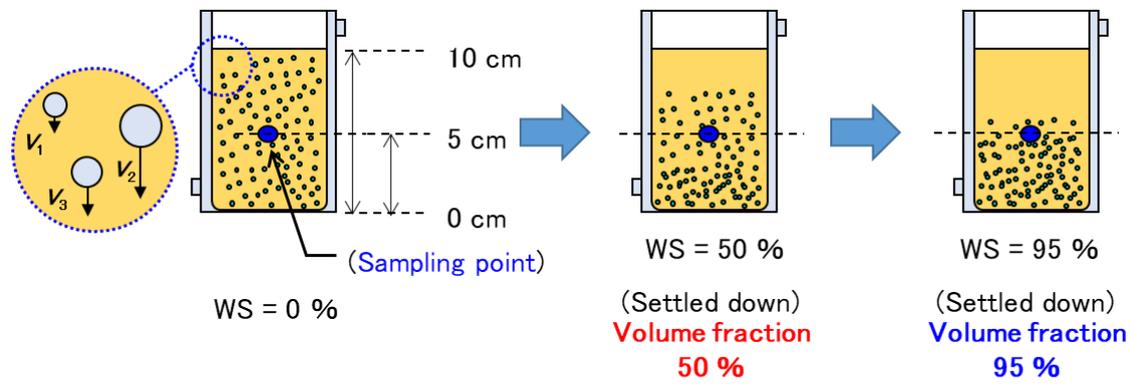
ストークスの法則 (Eq.(2-4)) では、微粒子 (分散質) の沈降速度 (終末速度) V は、連続相 (分散媒) と微粒子 (分散質) の密度差、または微粒子 (分散質) の粒子径に影響される。Table 2-4 より、本実験 (30 °C) における UZ, HT と蒸留水 (0.9956 [g/cm³]⁹⁾ との密度差は約 0.139~0.144 [g/cm³] であり、水粒子径、油相粘度が等しいとき密度差による沈降速度の差は小さいといえる (Ex. $d_p = 3.75 \mu\text{m}$, $\mu = 5.95 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ のとき, Eq.(2-4) による沈降速度 V は UZ (密度差 0.144 [g/cm³]); 0.665 [cm/h], HT (密度差 0.139 [g/cm³]); 0.642 [cm/h])。一方、沈降速度 V (Eq.(2-4)) は粒子径の 2 乗に比例することから、油相粘度、油相と水粒子との密度差が一定のとき、水粒子径は沈降速度に大きく影響すると考えられる (Ex. $\mu = 5.95 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 密度差 0.144 [g/cm³] のとき, Eq.(2-4) による沈降速度 V は 4 μm ; 0.757 [cm/h], 5 μm ; 1.18 [cm/h], 6 μm ; 1.70 [cm/h], 10 μm ; 4.73 [cm/h])。そこで、原油系 W/O エマルジョンからの水分離性の違いが“水粒子径”に強く依存すると考え、沈降速度 (沈降時間) に及ぼす水粒子径の影響を検討した。

先述の通り、UZ および HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの、調製した直後 (静置前, 0 h) の水粒子の平均径 (MN , MV) はいずれも同程度であったが、最大径 (M_{\max}) や油相粘度などはわずかに異なる (Tables 2-3, 2-4)。水はほぼ球形の微粒子であり、系内のレイノルズ数は非常に小さい (8.5×10^{-8} [-])。そこで、ストークスの式 (Eq.(2-4)) を適用し、各原油系 W/O エマルジョンにおいて初期水分濃度に対する水分離 (WS) が WS \geq 50 % および WS \geq 95 % となるまでの沈降時間を以下の条件 (i ~ iv) で算出した。また、i) ~ iv) の概念を Scheme 2-3 に示した。

- i) 水粒子はストークスの式における終末速度 V で沈降
- ii) 水粒子は 0 h における粒径のまま沈降
- iii) 粒径の異なる水粒子 (抽出した 1000 個) 各々に Eq.(2-4) を適用
- iv) iii) の全水粒子の総体積のうち、体積分率の高い粒子 (粒子径の大きい粒子) から沈降し、液面から所定深さ以下に沈降した水粒子の体積分率の和が 50 %, 95 % となった時を、WS = 50 %, 95 % とする

$$V = \frac{d_p^2(\rho_w - \rho_{oil})g}{18\mu} \quad (2-4)$$

$$\begin{array}{ll} V ; \text{終末速度} [\mu\text{m} / \text{s}] & \rho_{oil} ; \text{油相密度} [\text{g} / \mu\text{m}^3] \\ d_p ; \text{水粒子径} [\mu\text{m}] & \rho_w ; \text{蒸留水密度} [\text{g} / \mu\text{m}^3] \\ g ; \text{重力加速度} [\mu\text{m} / \text{s}^2] & \mu ; \text{油相粘度} [\text{mPa}\cdot\text{s}] \end{array}$$



Scheme 2-3 Outline of calculation method for water sedimentation

using Stokes' law

Table 2-6 Comparison of settling time of water-in-crude oil emulsions

Oil phase	WS [%]	a. Settling time [h] (Observed)	b. Settling time [h] (Calculated)	a / b
UZ	≥ 50 %	48	8.2	5.9
	≥ 95 %	192	24.9	7.7
HT	≥ 50 %	15.4	12.1	1.3
	≥ 95 %	120	36.5	3.3
PTS	≥ 50 %	6.5	4.5	1.4
	≥ 95 %	72	18.7	3.9

Table 2-6 に、ストークスの式による水の沈降時間 ($WS \geq 50\%$ および $WS \geq 95\%$ となるまでの時間) の計算値、および **Fig. 2-3B** より読み取った実際の沈降時間 (観測値) を示す。**Table 2-6** より計算値と観測値を比較すると、UZ を用いた原油系 W/O エマルジョンにおいては $WS \geq 50\%$ および $WS \geq 95\%$ となるまでの時間 (観測値) はストークスの式で算出した計算値の約 6~8 倍を要した。これは沈降時間 (観測値) が計算値よりも長いことを示している。先述の通り、沈降速度 V は連続相 (油相) と粒子の密度差に影響される。**Table 2-6** においては、粒子密度に蒸留水の密度を適用して沈降速度を計算したが、水粒子の表面 (油水界面) には原油中のアスファルテン、レジンによって界面膜が形成 (**Scheme 1-2**) される。そのため、水粒子表面は原油 (連続相) との親和性が高くなり、実際の粒子密度はより原油に近い値を有していた (すなわち、油相との密度差が小さくなっていった) 可能性があり、これが水粒子の沈降速度を計算値よりも低くした要因と考えられる。HT や PTS (モデル油相) を用いた W/O エマルジョンの場合も、沈降時間 (観測値) が計算値よりも大きく、同様の要因が考えられる。また、W/O エマルジョンは分散質の凝集、合一等により不安定化するとされており¹⁰⁾、自然沈降中に分散質粒子径の変化が予想される。これらのことから、ストークスの沈降速度式を適用して原油系 W/O エマルジョンからの水分離 (水粒子の沈降メカニズム) を議論することは困難である。一方、沈降時間の比較から UZ は W/O エマルジョン中の水粒子が沈降分離しづらく、HT や PTS は UZ と比べて水粒子が迅速に沈降分離したことを示している。ここでは水粒子 (1000 個) の粒子径に 0 h の値を適用して計算したが、**2.3.4.** で詳述するように原油系 W/O エマルジョンの水粒子の沈降において、水粒子径が沈降中に変化することは明らかである。

そこで、UZ および HT における水の沈降時間の違いが“沈降中の水粒子径の変化”に関連すると考え、次項 (**2.3.4.**) に記す“水粒子径の経時変化を考慮した沈降メカニズム”の検討を行った。

2. 3. 4. 水粒子径の経時変化を考慮した水の沈降メカニズムの検討

Fig. 2-4A に、UZ を用いた原油系 W/O エマルジョンの自然沈降試験中 (0 h, 72 h, 168 h) の光学顕微鏡写真を示す。このときの水粒子の粒径分布を **Figs. 2-4B** (個数分布), **2-4C** (累積分布, (a) 個数基準, (b) 体積基準) にそれぞれ示した。また, **Table 2-7** に, 0 h, 72 h, 168 h における水粒子の MV , メジアン径 (d_{50} , (a) 個数基準, (b) 体積基準), 特定の水粒子 (粒子径 $1.68 \mu\text{m}$, $2.06 \mu\text{m}$) の個数割合をまとめた。さらに, **Figs. 2-4D (a), (b)** に自然沈降試験中の水粒子径 (MV , M_{\max}) の時間ごとの推移を示した。

Figs. 2-4A, 2-4B (a) より, 試験開始直後 (0 h) においては小径 ($1.4 \sim 7.5 \mu\text{m}$) の水粒子が確認された。しかし, 72 h において 0 h 時点では存在しなかった大きな水粒子 ($10.2 \mu\text{m}$) が確認され, 明らかな水粒子径の増大と水粒径分布の変化が観測された (**Fig. 2-4B (b)**)。このことは, 水粒子が凝集・合一しながら沈降したことを示しており, 0 h ~ 72 h にかけて, 1) 水粒子の最大径 (M_{\max}) が初期 (0 h) の値から増加したこと (**Fig. 2-4B**), 2) 体積平均径 (MV) が初期 (0 h) の値から増加し, 72 h においては 0 h と比較して相対的に大径の水粒子が増加したこと (**Fig. 2-4D (a)**) からも支持される。

また, **Fig. 2-4A** では, 0 h ~ 72 h にかけて大きな水粒子が増加したが, 増加した大きな水粒子はその後 72 h ~ 168 h にかけて減少したことも確認された。大きな水粒子が減少したことは以下 i ~ iii から明らかであり, 168 h においては 72 h と比較して大きな水粒子が減少し, (相対的に) 小径の水粒子の割合 (個数割合, 体積割合) が増加したといえる。

- i) **Figs. 2-4B (b), (C)**より 72 h, 168 h における水粒子の粒径分布をそれぞれ比較した結果, 水粒子の最大径 (M_{\max}) が減少し, 小径の水粒子 (粒子径 $1.68 \mu\text{m}$, $2.06 \mu\text{m}$) の個数割合が 72 h ~ 168 h にかけて増加 (**Table 2-7**)
- ii) **Fig. 2-4C** より, 水粒子のメジアン径 (d_{50} , (a) 個数基準, (b) 体積基準) が 72 h ~ 168 h にかけて減少 (すなわち, 全水粒子の内, 小さな水粒子が個数割合, 体積割合いずれにおいても増加)
- iii) **Fig. 2-4D (a)** より, 自然沈降試験中の原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の MV の推移を時間に沿って確認すると, MV は 0 h から時間の経過とともに増加し, 72 h で極大値を示したのちに 168 h にかけて減少 (小径の水粒子の体積割合が増加)

この要因としては, I. 大径の水粒子が細分化した または II. 大径の水粒子は先に沈降し, 小径の水粒子のみが残留したこと などが予想される。しかし, 水粒子を細分化するには, ホモジナイザー等でせん断力を加える必要がある。本実験では沈降中の系内にせん断力を発生させる要因となる“攪拌”操作は行っていないため, 合一した水粒子が沈降中に再び細分化する可能性は低いと考えられ, **Fig. 2-4A (72 h, 168 h)** において観察された小さな

水粒子は“合一しなかった水粒子”であると考えられる。このことから、系内には 1) “合一して大きくなった水粒子”と 2) “合一しなかった小さな水粒子”が混在することが示唆され、大径の水粒子は小径の水粒子よりも沈降速度が速く、1) は 2) よりも速く沈降すると考えられる。したがって、UZ を用いた原油系 W/O エマルジョンの自然沈降実験において、72 h ~ 168 h にかけて小径の水粒子の割合が増加した要因は、II. “大径の水粒子は先に沈降し、(合一しなかった) 小径の水粒子のみが残留した”ことによると考えられる。

また、HT を用いた原油系 W/O エマルジョンにおいても、UZ と同様に試験開始直後 (0 h) に小径 (1.4 ~ 6.3 μm) の水粒子が確認されたが、時間の経過とともに大きな水粒子 (10.1 μm , 48 h) が確認され、これがその後減少することも確認された。さらに、**Figs. 2-4D (a), (b)** より、水粒子径 (MV , M_{\max}) が“初期の値から増加して極大値を示したのちに減少する”傾向は HT を用いた W/O エマルジョンにおいても同様に確認された。したがって、前述の水粒子の沈降に対する考え方は HT に対しても有効であると考えられる。

以上を総合し、原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降メカニズム (沈降モデル) を **Scheme 2-4** に示した。

Table 2-7 Change in particle size of water-in-crude oil emulsions
obtained from UZ with sedimentation time

Time [h]	MV [μm]	M_{\max} [μm]	$d50$ [μm]		Number of particle [%]	
			(a.Number)	(b.Volume)	1.68 μm	2.06 μm
			From Fig. 2-4C(a)	From Fig. 2-4C(b)		
0	3.75	7.67	2.57	3.60	11.5	8.8
72	6.14	10.2	3.16	6.21	5.5	7.6
168	5.42	8.86	3.03	5.36	8.1	7.8

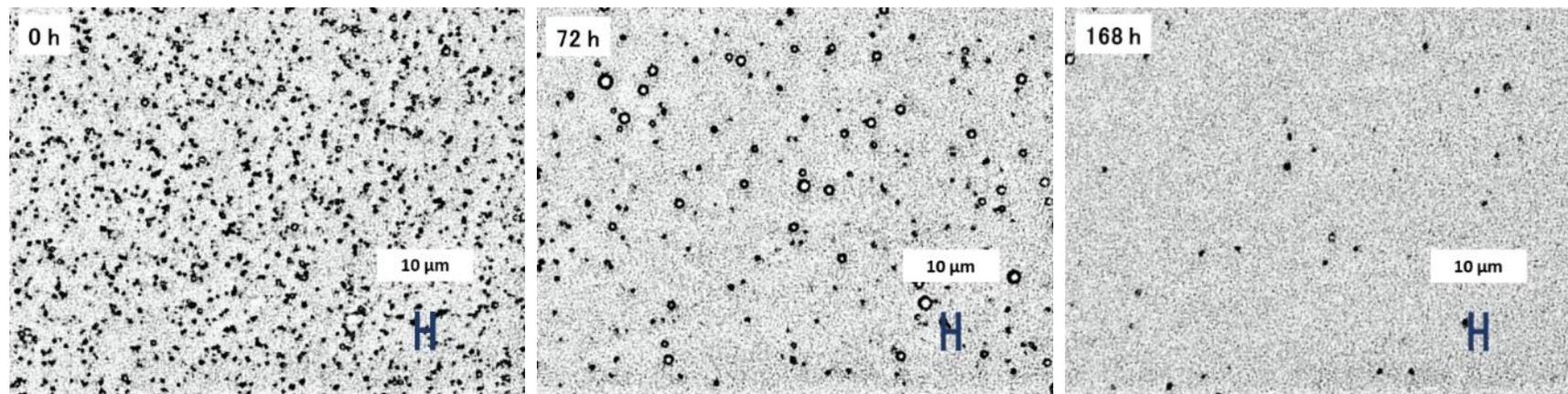


Fig. 2-4A Optical micrograph of water-in-crude oil emulsion obtained from UZ ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; A)

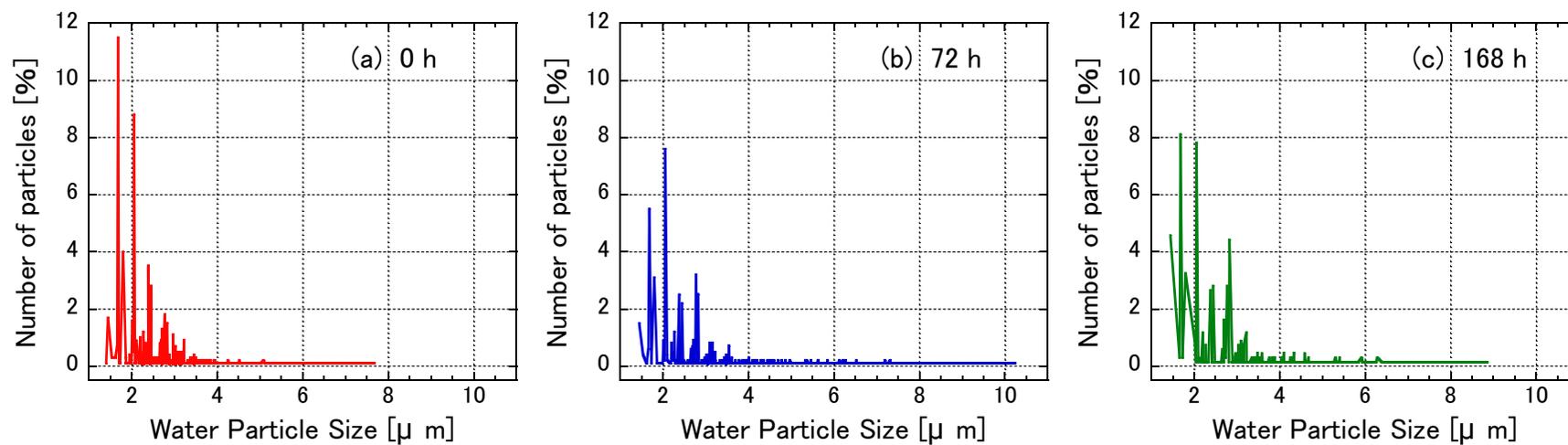


Fig. 2-4B Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions obtained from UZ (Number of particles)

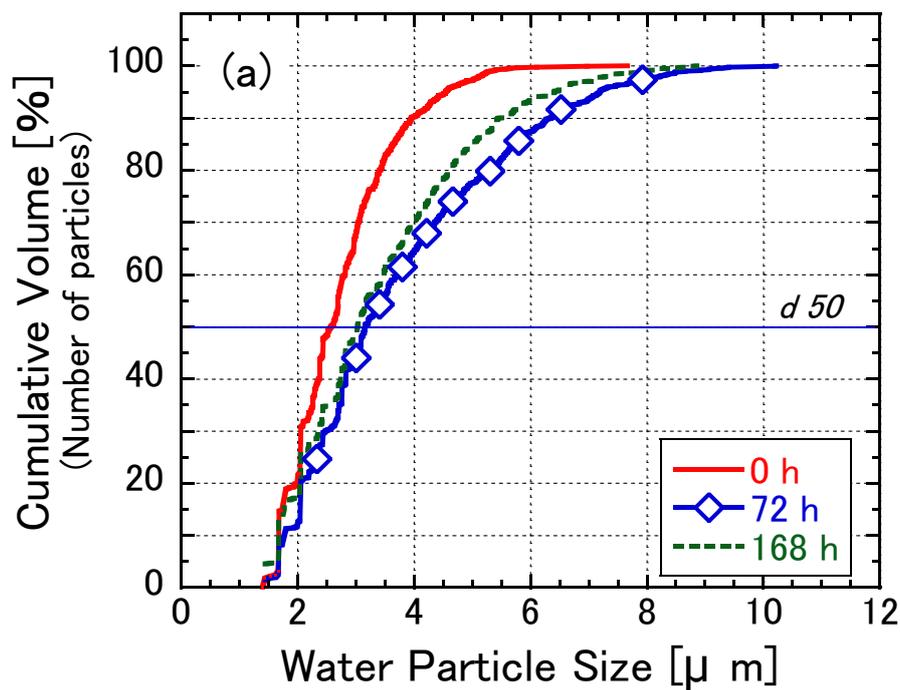


Fig. 2-4C (a) Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions obtained from UZ (Cumulative volume ; Number of particles)

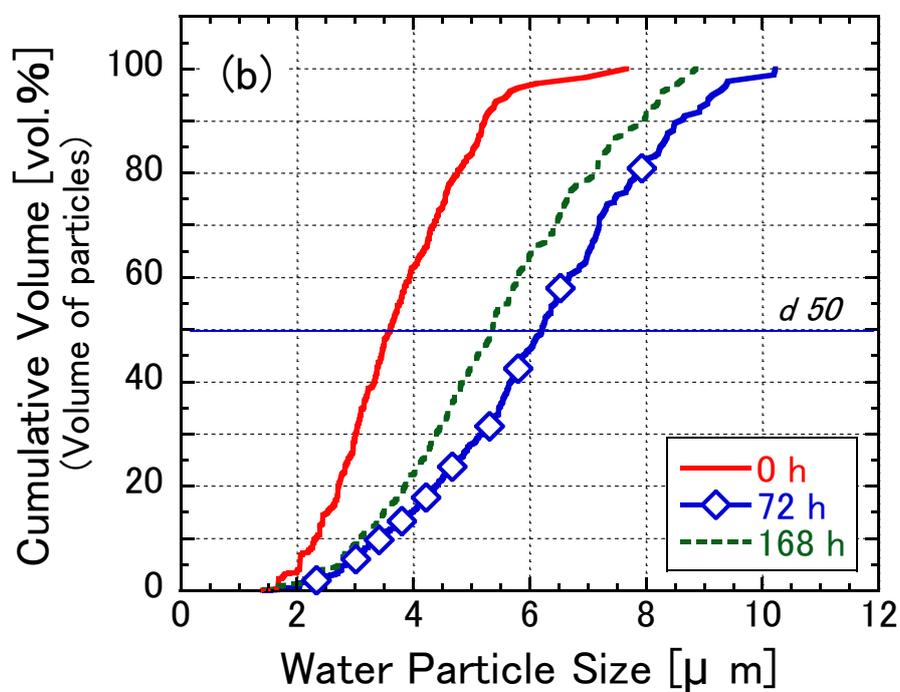


Fig. 2-4C (b) Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions obtained from UZ (Cumulative volume ; volume of particles)

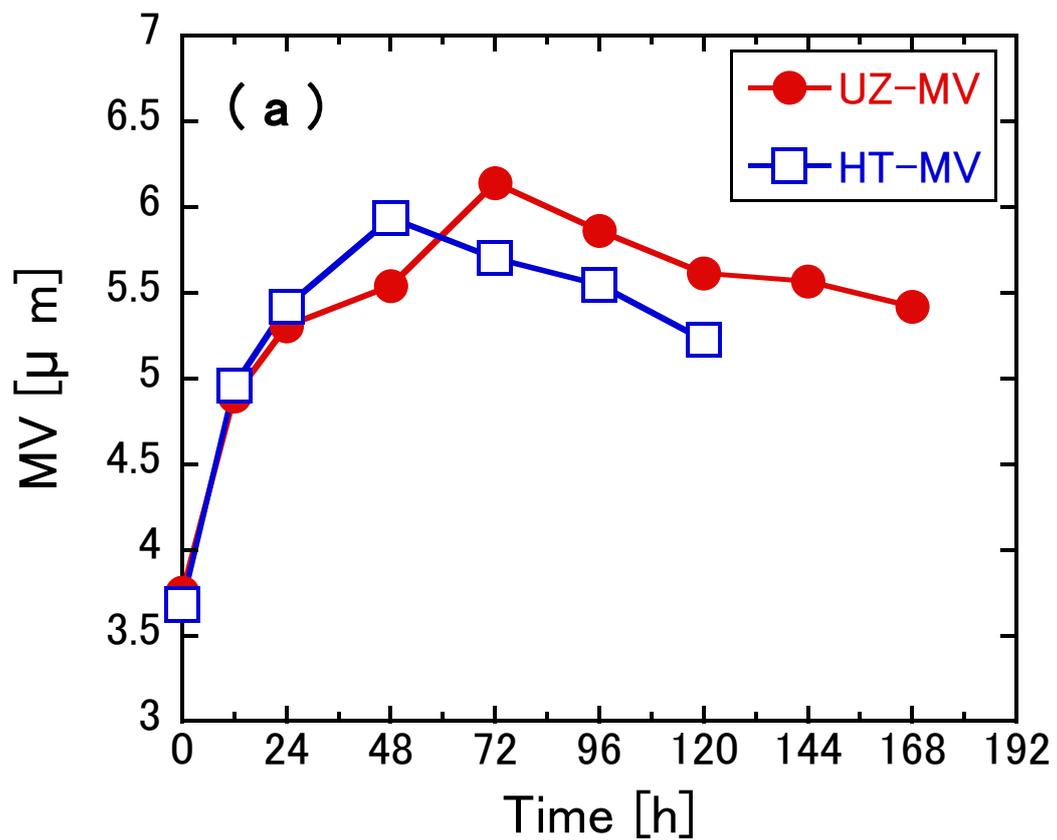


Fig. 2-4D (a) Chronological change in water particle size in water-in-crude oil emulsions (MV , $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; A)

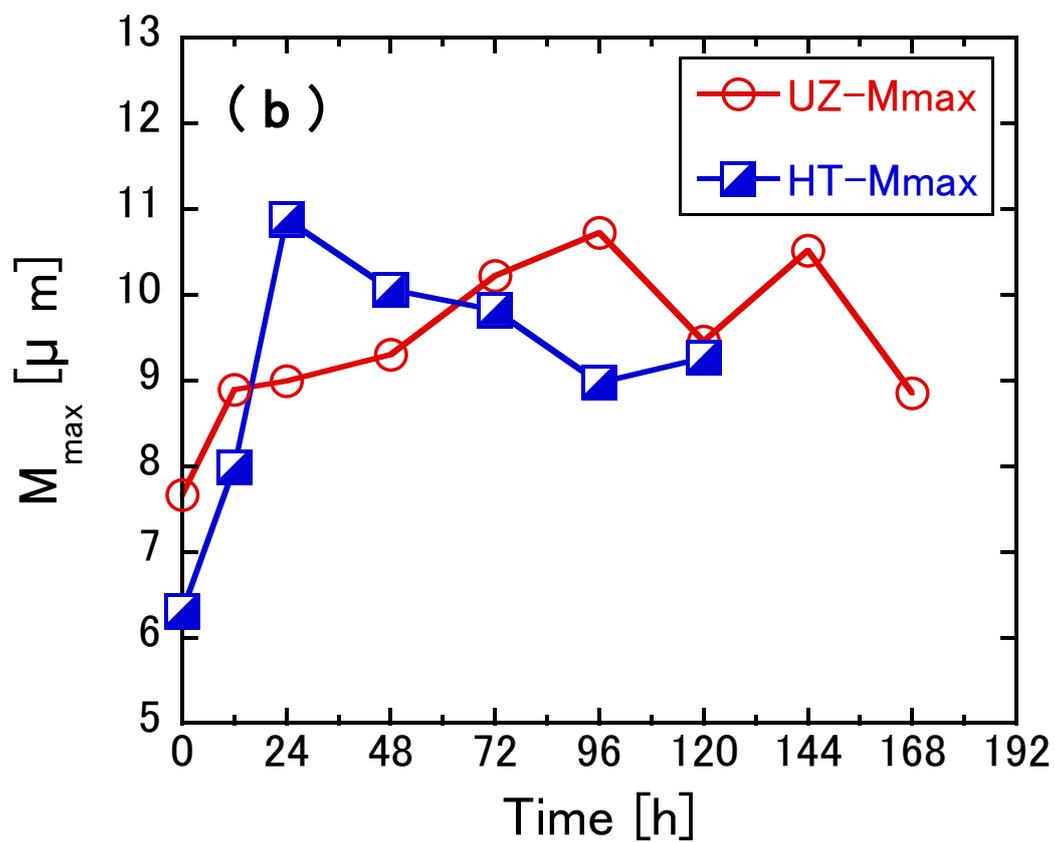
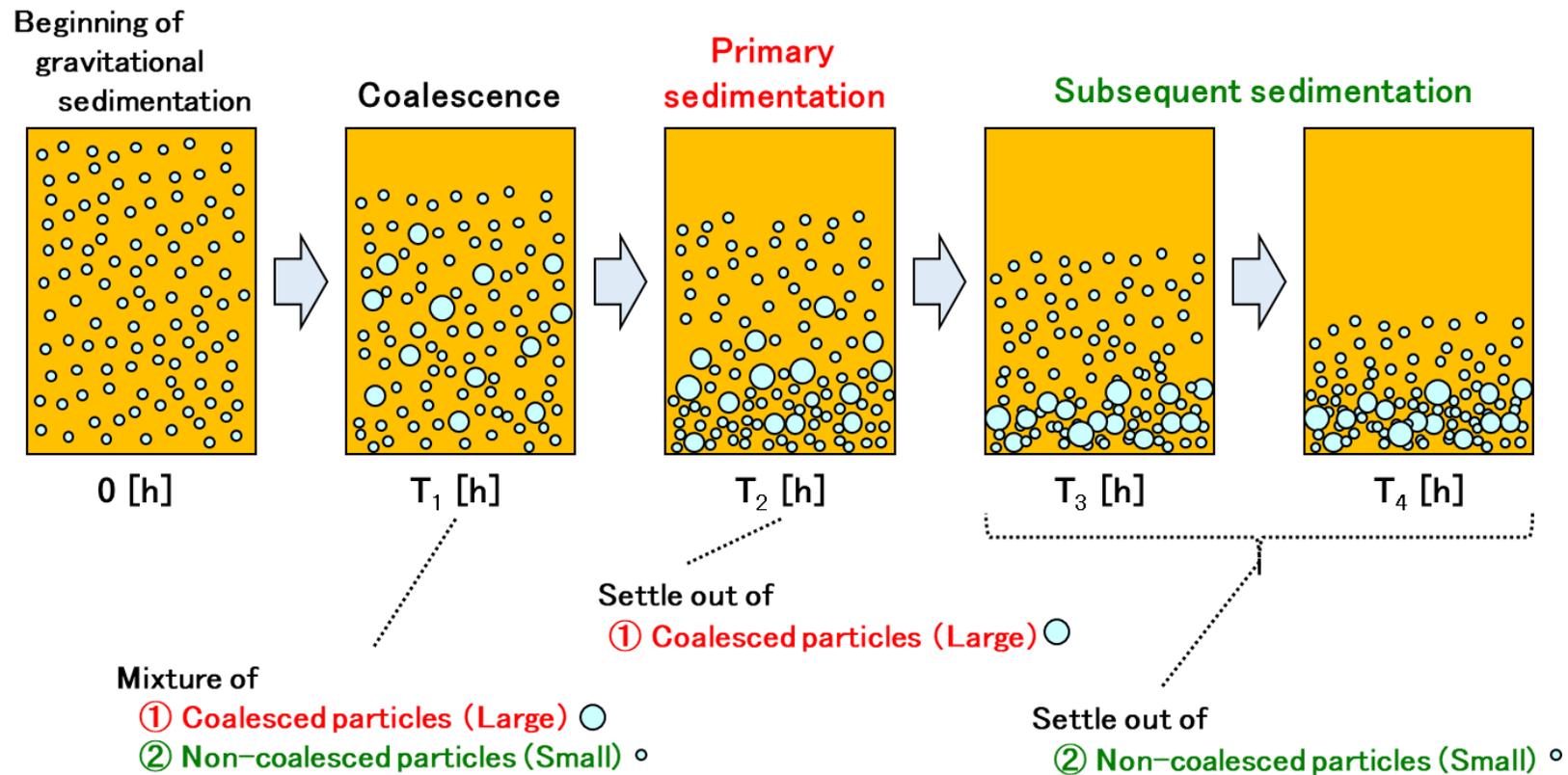


Fig. 2-4 D (b) Chronological change in water particle size in water-in-crude oil emulsions (M_{max} , $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; A)



Scheme 2-4 Sedimentation model of water particles in water-in-crude oil emulsion

Scheme 2-4 に示した原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降メカニズム（沈降モデル）の概要を以下に示す。

- i) 原油系 W/O エマルジョンが形成（0 h）された後、連続相（原油相）に分散した水粒子は沈降を開始し、時間が経過すると部分的な凝集・合一（Coalescence）が起こり、系内に“合一して大きくなった水粒子”と“合一しなかった小さな水粒子”が混在するようになる（ T_1 ）。
- ii) i) に伴い、1) “合一して大きくなった水粒子”は粒子径の増加によって沈降に対して有利となり、2) “合一しなかった小さな水粒子”よりも迅速に沈降する（ T_2 , Primary sedimentation）。
- iii) i), ii) において残留した 2) “合一しなかった小さな水粒子”が後から沈降する（ T_3 , T_4 , Subsequent sedimentation）。

なお、**Fig. 2-4D (a)** において水粒子径（ MV ）は、UZ の場合 0 h ($3.75 \mu\text{m}$) < 168 h ($5.42 \mu\text{m}$), HT の場合 0 h ($3.68 \mu\text{m}$) < 120 h ($5.23 \mu\text{m}$) であり、大きな水粒子が沈降（Primary sedimentation）したのちも、初期（0 h）と比較して大きな水粒子の割合が高いと考えられる。したがって、**Scheme 2-4** において留意すべきは、水粒子同士の凝集・合一は T_1 のみならず、実際には T_2 から T_4 にかけても（ T_1 における凝集・合一による水粒子の減少に伴い、頻度は減少すると考えられるが）進行する可能性が高いことである。

Scheme 2-4 に示した水粒子の沈降メカニズム、および、“水粒子同士の凝集・合一は T_1 のみならず T_2 から T_4 にかけても進行する可能性が高いこと”を支持する結果は、次項(2.3.5. 大容量タンクを用いた水粒子の沈降メカニズムの検討) において得られた。

2. 3. 5. 大容量タンクを用いた水粒子の沈降メカニズムの検討

Figs. 2-5A, 2-5B に, **2.2.2. b.** (モデルタンク B, 容量; 1000 mL) の操作で UZ を用いた原油系 W/O エマルジョンを 30 °C ないし 50 °C で静置して水粒子を自然沈降させたときの光学顕微鏡写真を示す。また, 沈降実験中の水粒子径 (MV) の推移を **Figs. 2-6A, 2-6B** に示した。本実験では, **2.2.1.** と同様の操作で UZ を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 900 g を調製し, これを大容量のモデルタンク B (ダブルジャケット型ガラス製容器, 113 mm ϕ \times 150 mm, 1000 mL) に入れて 30 °C, 50 °C に保ちながら 2~7 day 静置した。このとき, 初期の試料 (エマルジョン) 液面高さは 12 cm であり, 試料の上部 (底面から上に 10 cm), 中部 (同 6 cm), 底部 (同 2 cm) において所定時間ごとに水粒子径を測定した。(静置温度 50 °C においては, 12 h 以後は原油の蒸発ロスにより液面高さがサンプリング位置 (10 cm) を下回ったため測定不可であった (**Fig. 2-5B**。))

Fig. 2-5A より, 静置温度 30 °C としてタンクスケール (内径, 高さ) を変えた場合においても **2.3.4.** と同様に, “試験開始直後 (0 h) に小径 (1.4 ~ 8.6 μ m) の水粒子が確認されたが, 時間の経過に伴う大きな水粒子 (14.6 μ m, 72 h (中部 6cm)) の形成と, これがその後に減少” することが確認された。また, 静置温度 50 °C とした場合においても同様な傾向を示した (**Fig. 2-5B**)。さらに, **Figs. 2-6A, 2-6B** より, 原油系 W/O エマルジョン中の水粒子径 (MV) も, 概ね “初期の値から増加して極大値を示したのちに減少する” 傾向を示した。したがって, **Scheme 2-4** に示した原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降に際して 1) “合一して大きくなった水粒子” が先に沈降したのちに 2) “合一しなかった小さな水粒子” が後から沈降する現象は, タンクスケール, 静置温度によらず観測されるであろう。また, **Fig. 2-6A** より水粒子の MV が極大値を示す時間は, 上部 (48 h) \rightarrow 中部 (72 h) \rightarrow 底部 (96 h) の順に遅くなり, 底面に近いほど遅いことを示した。これは, タンク上部で合一して大きくなった水粒子が小さな水粒子よりも早く沈降し, これが下部の後のサンプリングによって検出されたことによると考えられ, **Scheme 2-4** に示した原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降メカニズムを支持している。

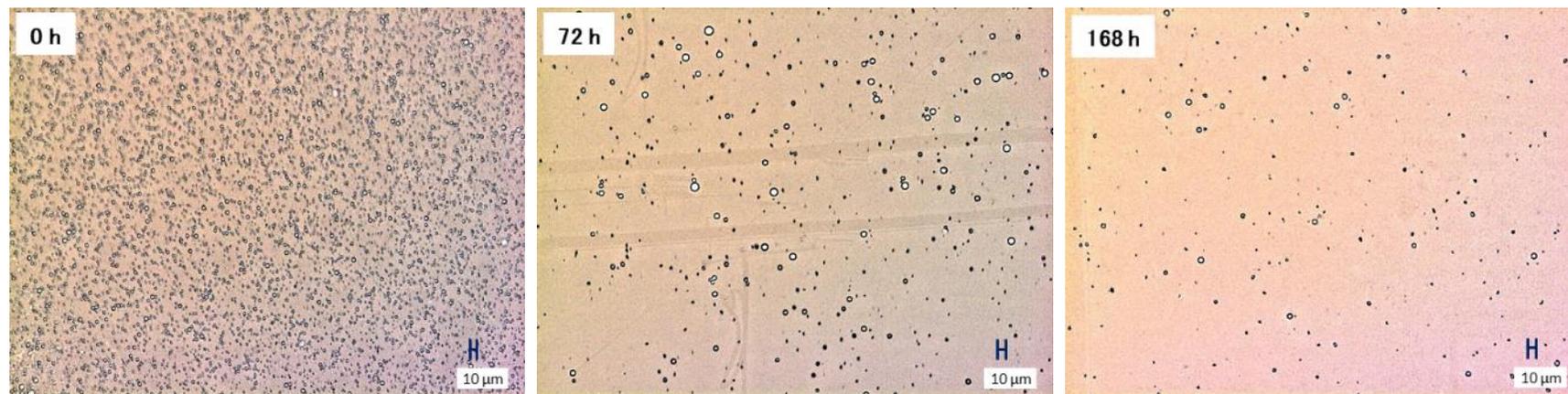


Fig. 2-5A Optical micrograph of water-in-crude oil emulsion obtained from UZ ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; B)

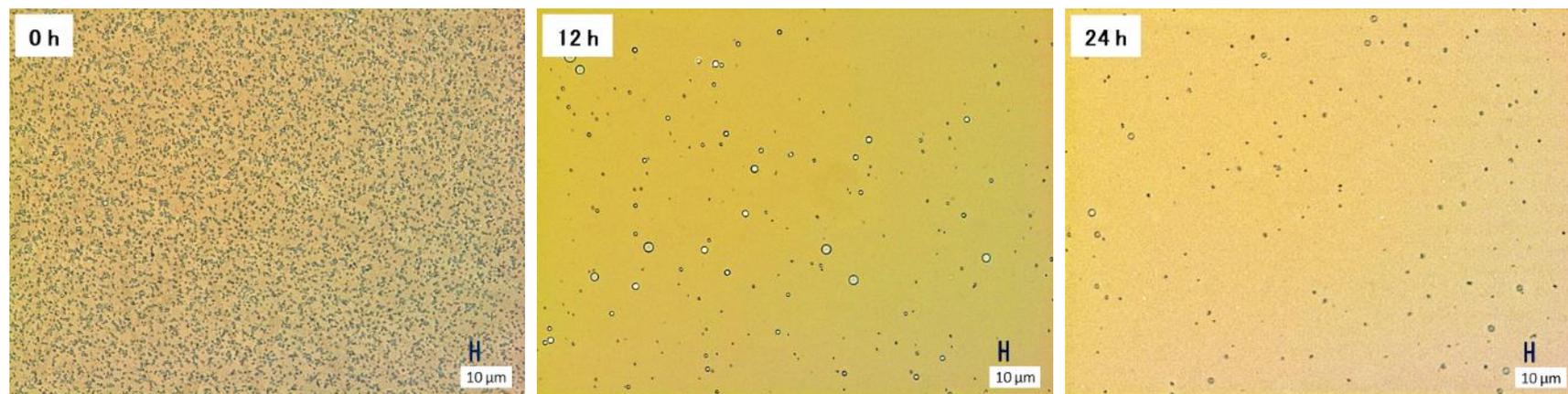


Fig. 2-5B Optical micrograph of water-in-crude oil emulsion obtained from UZ ($T= 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; B)

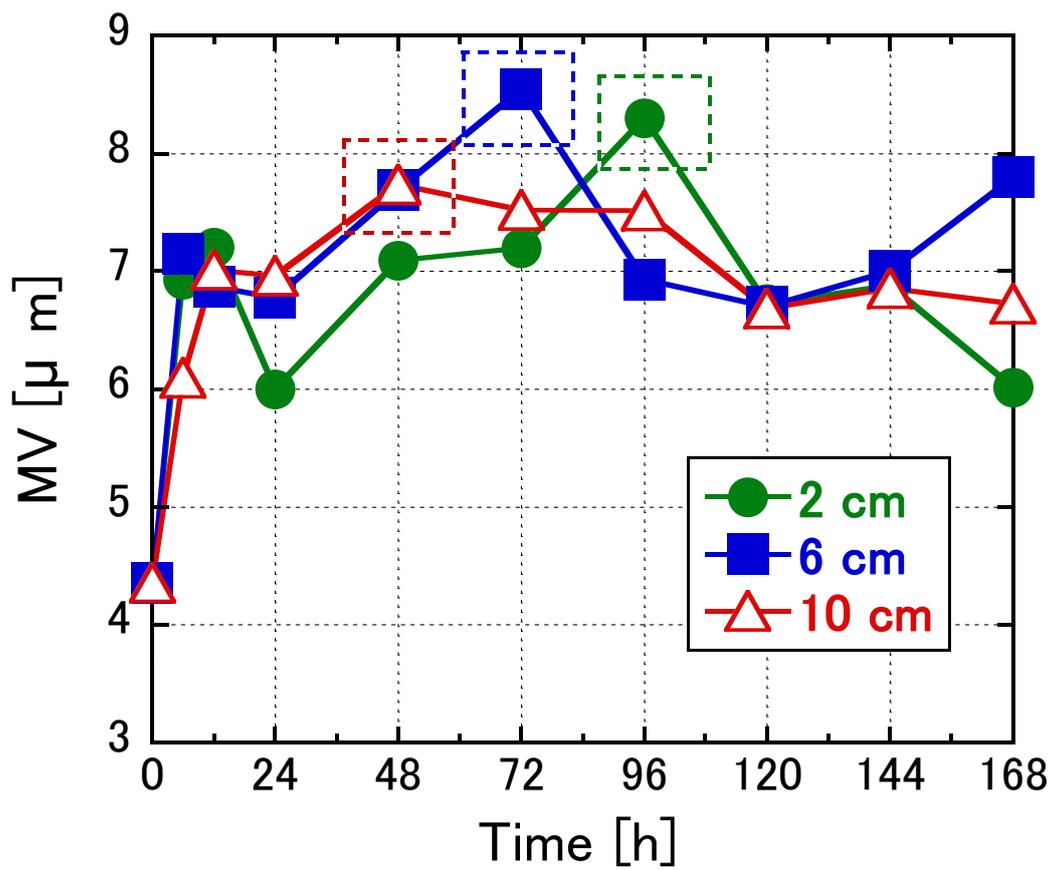


Fig. 2-6A Chronological change in water particle size in
water-in-crude oil emulsions (MV , $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; B)

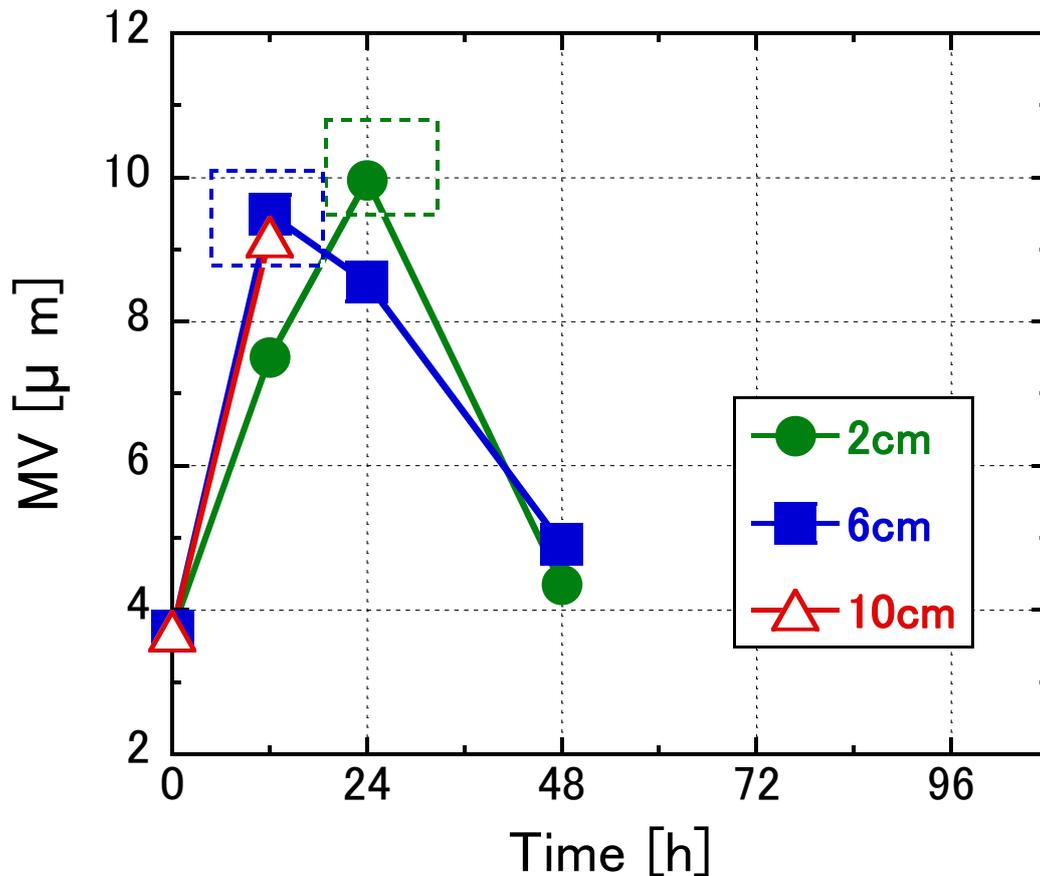


Fig. 2-6B Chronological change in water particle size in water-in-crude oil emulsions (MV , $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Tank ; B)

また、Fig. 2-6A より MV の極大値はタンク上部よりもタンク中部および底部で高い値を示した。すなわち、i. タンク上部（10 cm，液面から下に 2 cm）では MV 極大値； $7.74\text{ }\mu\text{m}$ （48 h）を示し、ii. 中部（6 cm，液面から下に 6 cm）は MV 極大値； $8.55\text{ }\mu\text{m}$ （72 h），iii. 底部（2 cm，液面から下に 10 cm）は MV 極大値； $8.30\text{ }\mu\text{m}$ （96 h）である（ MV ； $i < ii, iii$ ）。水粒子同士の凝集・合一は、Scheme 2-4 における T_1 のみならず T_2 から T_4 にかけても進行する可能性が高い。よって、上部（10 cm）～中部（6 cm）における MV 極大値の増加は、水粒子の沈降距離が長くなるにつれて水粒子同士の接触（合一）機会が増加したことによると考えられる。一方、水粒子の数は、粒子同士の凝集・合一の進行に伴い減少するので、沈降距離あたりの水粒子同士の接触機会は減少すると考えられる。したがって、中部～底部においては水粒子同士の凝集・合一頻度が減少したため、中部および底部における MV 極大値は同程度の値を示したと考えられる。

2. 3. 6. 原油種による油水分離性の差異の検討

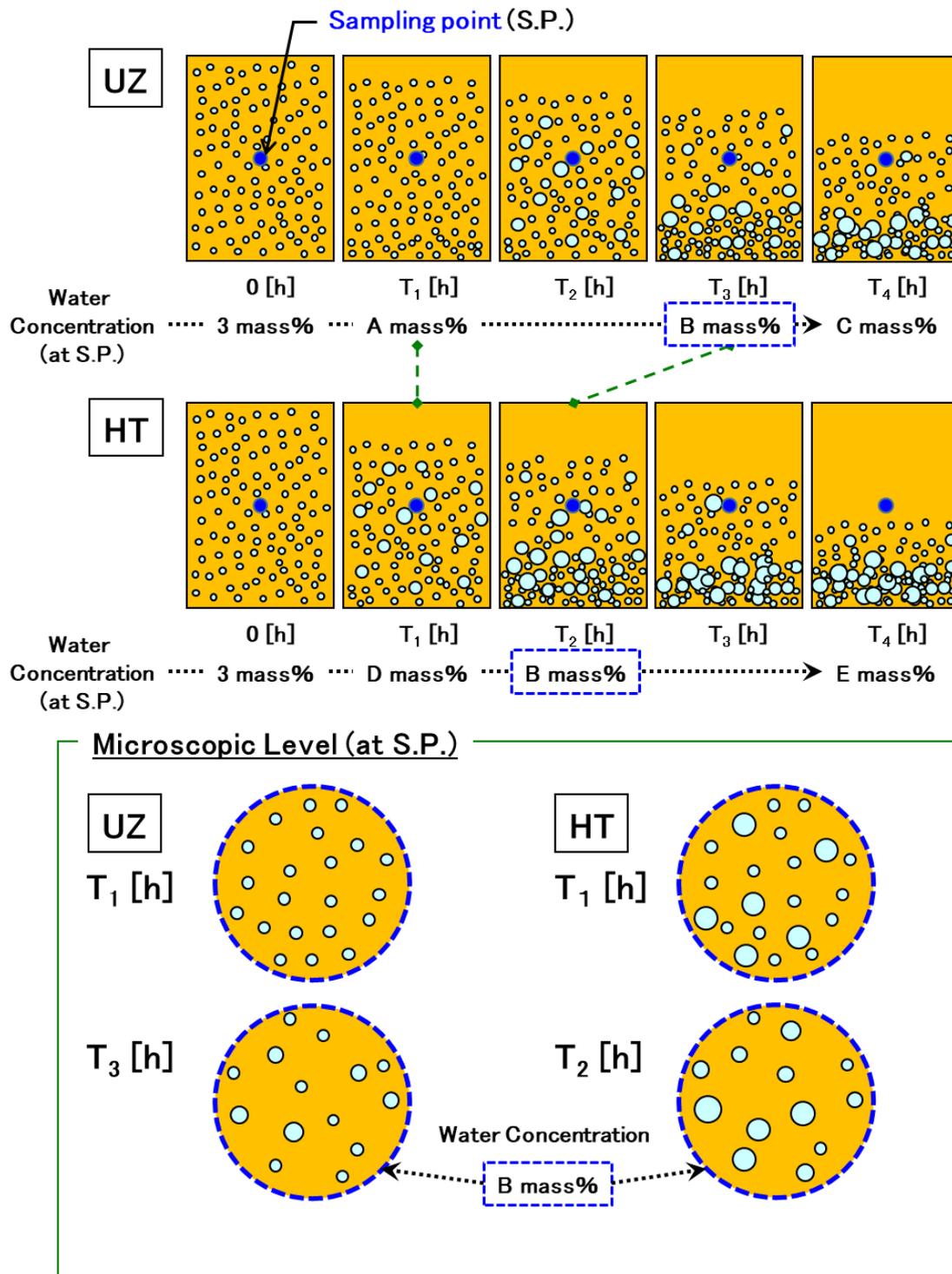
Table 2-8 に, UZ および HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの自然沈降実験 (**2.2.2.a**) における水粒子径 (MV , M_{max}) の極大値と, 極大を示した時間を示す。**Table 2-8** および, **Figs. 2-4D (a), 2-4D (b)** より, 各原油系 W/O エマルジョンにおける自然沈降中の水粒子の極大径は, MV , M_{max} のいずれも原油種によらず類似した値を示した。よって, HT は UZ よりも水が迅速に沈降したにも関わらず (**Fig. 2-3A**), 水粒子径はいずれも同程度であったことが示唆された。そこで, 水粒子径が極大を示した時間を比較した。

Table 2-8 Local maximum value of water particle size in water-in-crude oil emulsions

Oil phase	Local maximum value of particle size	
	MV (X h)	M_{max} (X h)
UZ	6.14 μ m (72 h)	10.7 μ m (96 h)
HT	5.94 μ m (48 h)	10.9 μ m (24 h)

Table 2-8 および, **Figs. 2-4D (a), 2-4D (b)** より, UZ を用いた原油系 W/O エマルジョンの自然沈降において, 水粒子径は MV ; 72 h, M_{max} ; 96 h にそれぞれ極大を示した。一方, HT (UZ よりも水が早期に沈降) を用いた原油系 W/O エマルジョンの自然沈降において, 水粒子径は MV ; 48 h, M_{max} ; 24 h にそれぞれ極大を示し, UZ を用いた場合よりも早い時間帯で極大値に達した。これは, HT を用いた原油系 W/O エマルジョンにおいては, UZ と比較して水粒子同士が比較的早い時期に合一したことを示しており, HT は水粒子同士が互いに合一しやすい (早期に大きくなりやすい) 環境を備えた原油であると考えられる。また, これに関する同様な知見は水粒子の個数平均径 MN およびメジアン径 $d50$ を比較することによってさらに明確に示された。

HT は UZ よりも粒子径が早期に増大する環境を備えた原油であるとする, **Scheme 2-5** に示した通り, HT は水粒子の凝集・合一プロセスが UZ より早く進行すると推定される。よって, 沈降を開始した初期の時間 (**Scheme 2-5**, T_1) において, HT は UZ よりも大径の水粒子が多いと考えられる。また, UZ および HT の水分濃度が等しい時 (**Scheme 2-5**, UZ ; T_3 , HT ; T_2 , 水分濃度 B mass%) において, 大径の水粒子の割合が $HT > UZ$ であれば, “HT は UT と比較して水粒子同士が互いに合一しやすい (早期に大きくなりやすい) 環境を備えた原油”であることを支持する。



Scheme 2-5 Sedimentation model of water particles in water-in-crude oil emulsion obtained from UZ and HT

そこで、水粒子の個数平均径 MN を検討した。 MN は Eq.(2-3) によって表され、粒子総数を一定としたとき、小さな粒子が多く存在すると MN は小さくなり、大きな粒子が多く存在すると MN は大きくなる。Table 2-9 に、2.2.2. a.において行った UZ および HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの自然沈降実験における水粒子の MN を示した。なお、 MN の計算は Fig. 2-3A における、1) 沈降初期 (12h, 24 h) および、2) 水分濃度の値が近い時間を選んで行った。

Table 2-9 より、HT を用いて調製した原油系 W/O エマルジョンの自然沈降実験における水粒子の MN は、沈降初期 (12 h, 24 h) において UZ より高い値を示した。また、水分濃度の値が近い時間 (No. 1~No. 3) においても HT は UZ より MN の値が高く、HT の原油系 W/O エマルジョン中には、UZ と比較して大きな水粒子の割合が高いことが示された。また、これをより明確にするため、水粒子のメジアン径 $d50$ を検討した。

Table 2-9, No.2 (UZ 120 h, HT 72 h) は、UZ および HT における水分濃度、および水粒子の最小径 (1.45 μm (UZ, HT)) と最大径 (9.46 μm (UZ), 9.82 μm (HT)) がほぼ等しい (すなわち、水粒子径の分布幅が等しい) ため、水粒子径の分布状況 (個数分布, 体積分布) の判別が容易である。そこで、Table 2-9, No.2 (UZ 120 h, HT 72 h) における水粒子の累積分布を Figs. 2-7A (個数基準), 2-7B (体積基準) にそれぞれ示した。また、他の MN を比較したポイント (No.1, 3) においても同様に水粒子の累積分布を求め、そのときのメジアン径 $d50$ を Table 2-10 にまとめた。

Table 2-9 Number average particle diameter (MN) of water particles in water-in-crude oil emulsions

Oil phase No.	UZ			HT		
	Time [h]	W.C.* [mass%]	MN [μm]	Time [h]	W.C.* [mass%]	MN [μm]
(Ref)	0	3.07	2.73	0	3.00	2.73
(i)	12	2.56	3.54	12	1.61	3.68
(ii)	24	2.11	3.68	24	1.19	3.83
1	96	0.65	3.59	48	0.69	3.99
2	120	0.44	3.51	72	0.41	3.79
3	144	0.28	3.44	96	0.25	3.60

※ W.C. ; water concentration

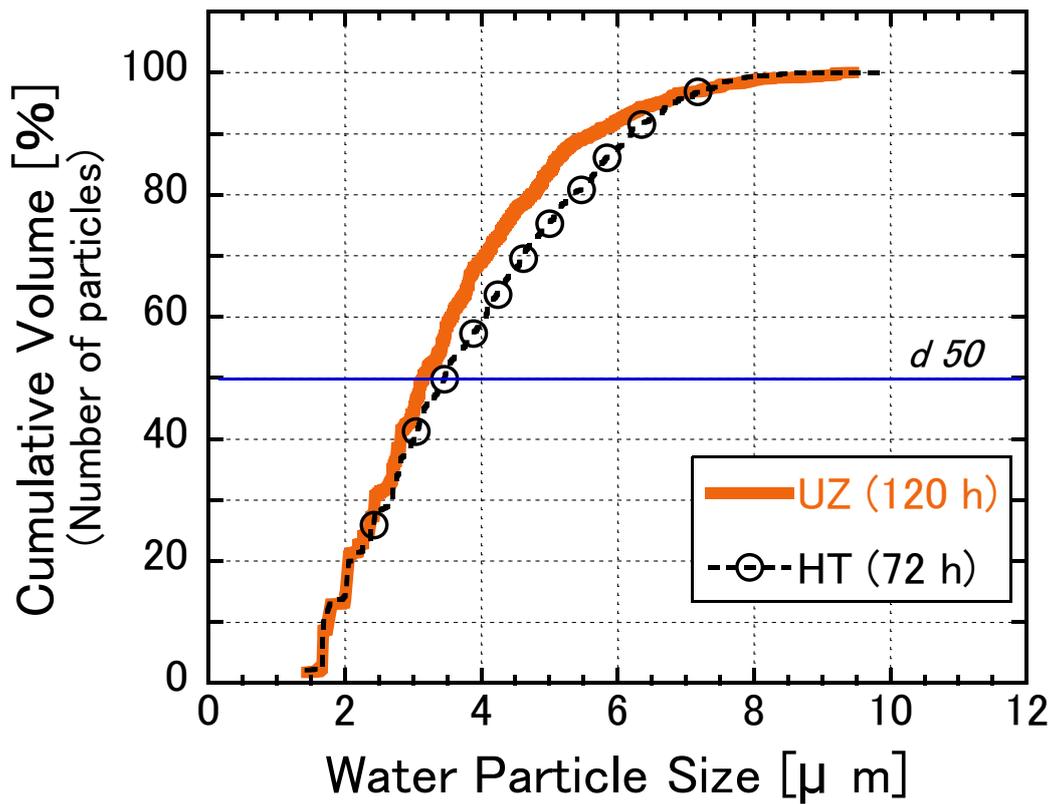


Fig. 2-7A Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions
obtained from UZ (120 h) and HT (72 h)
(Cumulative volume ; Number of particles)

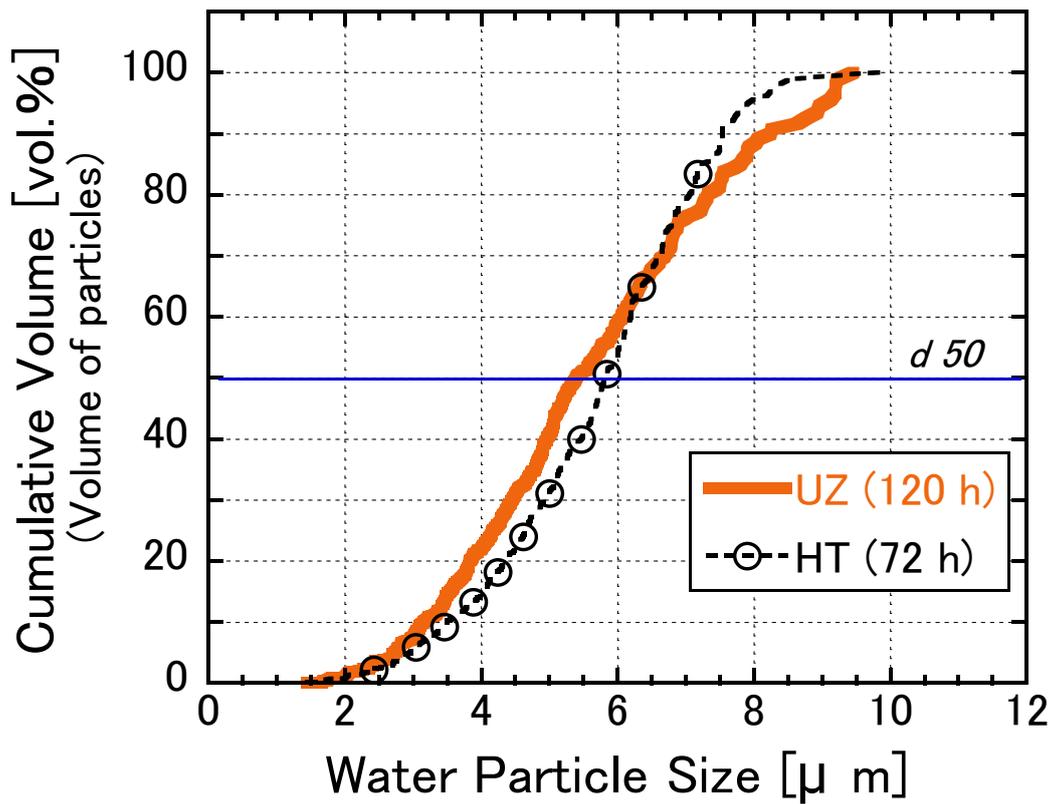


Fig. 2-7B Particle size distribution of water-in-crude oil emulsions
obtained from UZ (120 h) and HT (72 h)
(Cumulative volume ; Volume of particles)

Table 2-10 Median size (d_{50}) of water particles in water-in-crude oil emulsions

Oil phase	UZ			HT		
No.	Time [h]	d_{50} (Number) [μm]	d_{50} (Volume) [μm]	Time [h]	d_{50} (Number) [μm]	d_{50} (Volume) [μm]
(Ref)	0	2.57	3.60	0	2.62	3.58
1	96	3.22	5.66	48	3.76	5.93
2	120	3.16	5.39	72	3.46	5.82
3	144	3.05	5.46	96	3.21	5.59

Table 2-10 より、HT の原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の d_{50} は、MN と同様に比較したすべてのポイントにおいて UZ より高い値を示し、大径の水粒子の割合が高いことを示した。また、Fig. 2-7A より HT の水粒子の累積分布曲線（個数基準）は $7.2 \mu\text{m}$ 未満で UZ より低い値で推移し、HT は全水粒子の内 $7.2 \mu\text{m}$ 未満のものが UZ より少ないことを示した。さらに Fig. 2-7B より、UZ および HT の水粒子の（体積基準の）累積分布曲線は $6.5 \mu\text{m}$ で交差し、これ以上では UZ より高い値で推移した。よって、Fig. 2-7A の結果と合わせ、HT は小径（ $6.5 \mu\text{m}$ 未満）の水粒子の数、体積がいずれも UZ より少なく、大径（ $7.2 \mu\text{m}$ 以上）の水粒子が、数、体積いずれにおいても UZ より高いことが示され、HT の原油系 W/O エマルジョン中には UZ の場合と比較して、大きな水粒子が多いことが明確に示された。

以上のことから、備蓄タンクにおいて水が沈降分離しやすいと報告されている HT は、水が分離しにくいと報告されている UZ と比較して、水粒子同士が合一しやすい（早期に大きくなりやすい）環境を備えた原油であり、これが備蓄タンクから水が分離しやすい要因のひとつであることが示唆された。

2. 4. まとめ

第2章では、備蓄タンク内でUZ, HTの水の分離性に差異が現れる要因を明らかにするため、原油系W/Oエマルジョンから水の沈降メカニズムを検討した。UZおよびHTを油相とした原油系W/Oエマルジョンを調製し、一定温度で静置して自然沈降により水分離を行った。静置している間は所定時間ごとにW/Oエマルジョンの水分濃度および水粒子径を測定し、粒子径に着目して水粒子の沈降挙動(沈降メカニズム)を検討した。さらに、UZ, HTを用いた原油系W/Oエマルジョンにおける水の沈降挙動を比較し、備蓄タンク内においてUZ, HTの水の分離性に差異が現れる要因を検討した。

原油系W/Oエマルジョンの自然沈降による水分離実験において、UZおよびHTを用いて、水粒子の粒径分布がほぼ等しい原油系W/Oエマルジョンを調製した。UZおよびHTは油相粘度や、原油-水相(蒸留水)間の界面張力などはいずれもHT > UZであり、水粒子径(分布)が等しいときUZはHTよりも水が沈降分離(エマルジョンが解乳化)しやすい条件を示しているにも関わらず、UZは水が沈降分離しにくくHTの方が水分離しやすい傾向を示した。(これは、実際の備蓄タンクにおける水分離の経験則とも一致した。)

ストークスの沈降速度式を用いて、各W/Oエマルジョンを調製して間もない時(0h)の水粒子径と油相粘度をもとに水の沈降分離時間を算出し、実際の沈降時間と比較した結果、いずれのW/Oエマルジョンも計算値より長い時間を要して水粒子が沈降した。また、自然沈降実験において所定時間ごとに水粒子径を測定した結果、一部の水粒子は沈降中に合一して水粒子径が増大して変化することが明らかとなり、ストークスの法則によって水粒子の沈降メカニズムを検討することは困難であった。

そこで、粒子径の推移(経時変化)に着目して水粒子の沈降挙動(沈降メカニズム)を検討した。原油系W/Oエマルジョンにおける水粒子の沈降分離において、一部の水粒子は沈降中に合一して水粒子径が増大し、系内には“合一して大きくなった水粒子”と“合一しなかった小さな水粒子”が混在することを明らかにした。また、水粒子径の経時変化(推移)を検討した結果、1)“合一して大きくなった水粒子”が先に沈降したのちに2)“合一しなかった小さな水粒子”が後から沈降することを明らかにした。

さらに、UZおよびHTを用いた原油系W/Oエマルジョンの自然沈降実験における水粒子の個数平均径MNおよびメジアン径d50を比較した結果、HTは沈降実験の初期、および水分濃度の値が近いときのいずれもMN, d50の値がUZより高い値を示した。よって、HTはUZと比較して大径の水粒子の割合が高いこと、UZよりも早期に水粒子径が増大したことが示された。すなわち、備蓄タンクにおいて水が分離しやすいと報告されているHTは、水が分離しにくいUZよりも水粒子同士が互いに合一しやすい(水粒子が早期に大きくなりやすい)環境を与える原油であることが確認され、これが備蓄タンクから水が分離しやすい一因であることが示唆された。

参考文献

- 1) McLean , J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **196**, 23 (1997).
- 2) Hu, G., Li, J., Zeng, G., *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 470 (2013).
- 3) Gafonova, O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **241**, 469 (2001).
- 4) Li, M., Xu, M., Ma, Y., Wu, Z., Christy, A. A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **197**, 193 (2002).
- 5) Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L.C., Elnashaie, S.S.E.H., Pendashteh, A., *Separation and Purification Technology*, **170**, 377 (2016).
- 6) マイクロトラックベル株式会社
粒子計測ゼミナール：粒子径分布（粒度分布）測定的一般論
<http://www.microtrac-bel.com/tech/particle/theory04.html> (Access data : 2017.11.23).
- 7) Jones, T.J., Neustadter, E.L., Whittingham, K.P., *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **17** (1978).
- 8) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿従, 妹尾学編, 溶剤ハンドブック, 講談社サイエンティフィック (1976).
- 9) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善出版 (2004).
- 10) 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィック (1994).

第 3 章

モデル **W/O** エマルジョンを用いた
エマルジョン安定化因子の検討

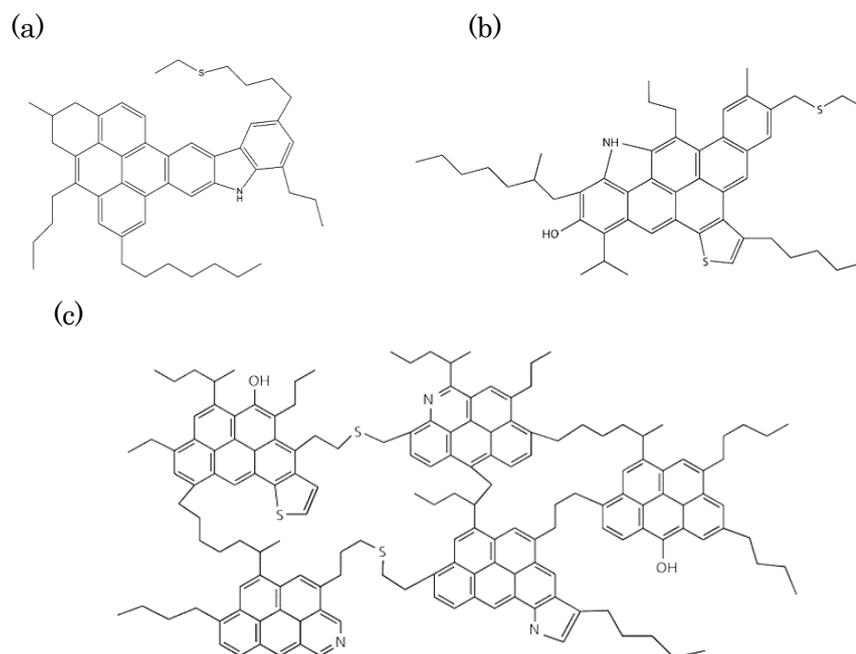
3. 1. 緒言

第2章ではUZ（アッパーザクム原油）およびHT（フート原油）を用いて原油系 W/O エマルジョンを調製し、水粒子の沈降メカニズムを明らかにすることで油種により水の分離性に差異が現れる要因を検討した。**2.3.6.**において、備蓄タンク内で水が分離しやすい HT の原油系 W/O エマルジョンは水粒子同士が合一しやすく（早期に水粒子径が増大しやすく）、水が分離しにくい UZ の場合には水粒子が比較的安定で合一しにくいことが示唆された。これは、UZ と HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの安定性が異なると言い換えられる。

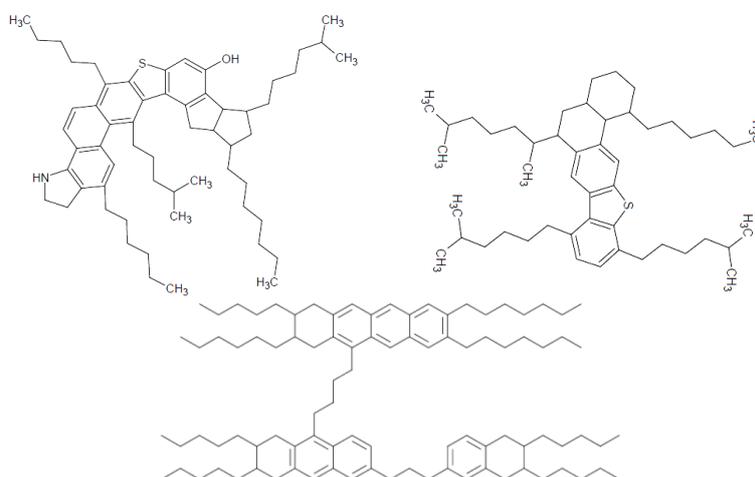
原油は複雑な混合物であり、油田（産油地）、採油時期などによっても組成が異なる。そのため、原油または直留残油などの重質油のキャラクタライズ法として、これらの油を n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘプタンなどの溶剤を用いて、ある程度化学的特性の類似した留分に分別する方法がある（O' Donnell 法、アメリカ鉱山局法、Texaco 法、飯島らの方法など¹⁾）。原油を溶剤で分別した留分のうち、アルキル縮合多環芳香族の混合物であるアスファルテン分およびレジジン分には、原油中の代表的な界面活性成分が含まれ、これらが原油系 W/O エマルジョンの安定化において重要な役割を果たすと Jones らは指摘した²⁾。また、同様な主張は他にもなされており^{3) 4)}、Zolfaghari らがレビューにまとめている⁵⁾。**1.3.**に前述の通り、アスファルテン分、レジジン分はともに複雑な混合物であり、完全な分子構造の解明には未だ至っていない。しかし、i. 縮合多環芳香族、脂肪族側鎖、ヘテロ原子などを含み、ii. 分子量、ヘテロ原子含有量などはアスファルテンが高く、脂肪族性はレジジン分が高いことなどが知られており、これらを基に平均的な分子構造（分子モデル；Island（島）型、Continental（大陸）型、Archipelago（列島）型）が提案されている（Schemes 3-1A, 3-1B）^{6) 7)}。また、その他の化学的特徴として、アスファルテン、レジジンはいずれもトルエン可溶性を示す。しかし、アスファルテンは n-ペンタン、n-ヘプタンなどの直鎖アルカンには不溶である一方で、レジジンは直鎖アルカンにも可溶性を示す。また、アスファルテンは脂肪族炭化水素（前述の直鎖アルカン）には不溶であるが、原油中においてはレジジンによって溶媒和され、コロイド状の凝集体（レジジン/アスファルテン凝集体、アスファルテンコロイド）が形成されることで脂肪族炭化水素に可溶性を示すとされる⁸⁾。

アスファルテン、レジジンの分子モデルはいずれも大部分が疎水性部位で構成され、極性官能基が縮合多環芳香族に分散して存在している。したがって、アスファルテンとレジジンは界面活性剤分子のような典型的な親水性のヘッド部位を持たず、明確な両親媒性を示さない。既往の研究では、原油中で、i. アスファルテンがレジジンにより溶媒和されてコロイド状の凝集体（レジジン/アスファルテン凝集体）を形成し、ii. これが部分的に溶媒和した形態で水滴表面（油水界面）に吸着・蓄積して水滴を保護する膜を形成（Scheme 3-2 (b)）して水滴同士の合一を妨げることで、結果として安定な原油系 W/O エマルジョンを形成するとされている¹⁾。

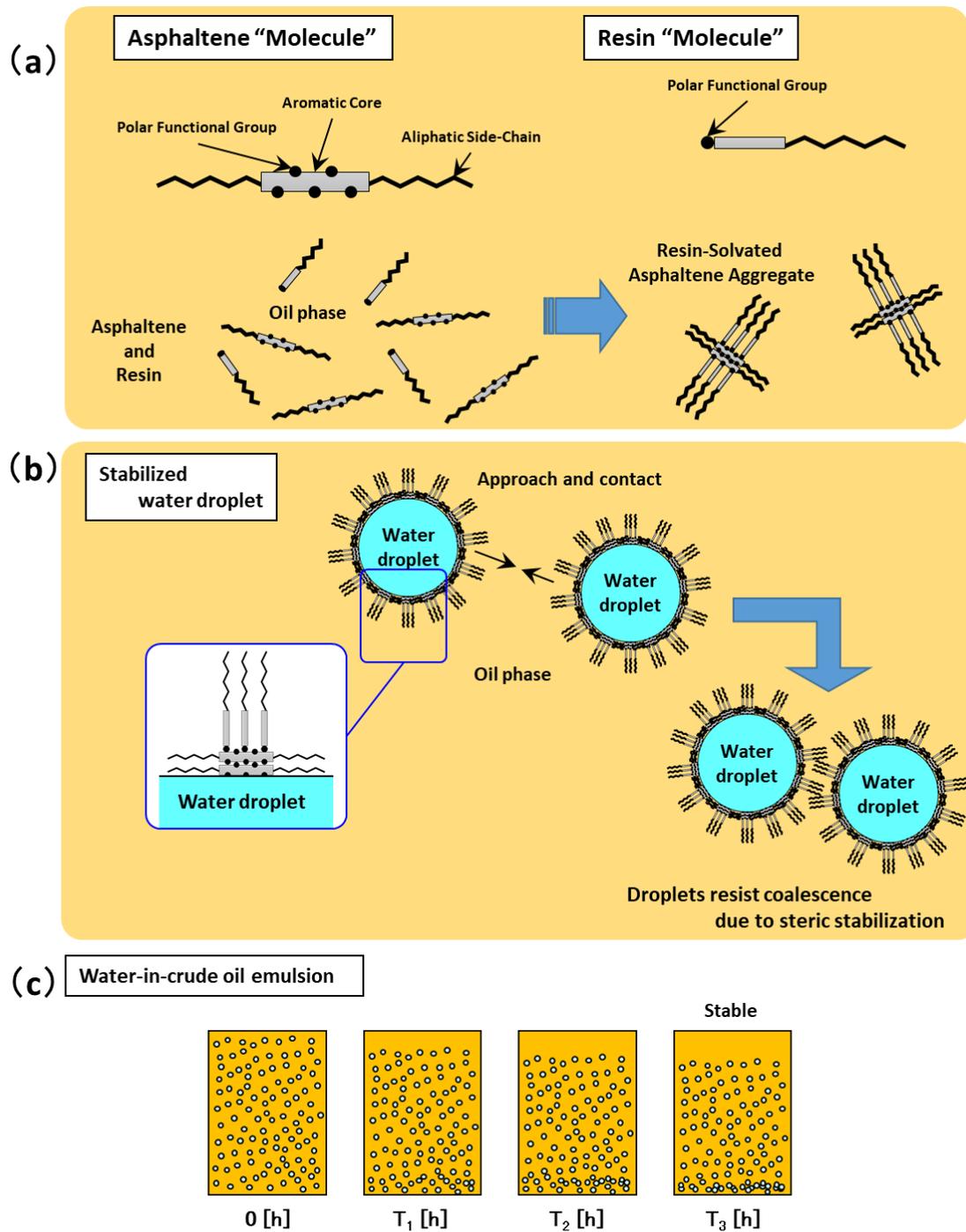
そこで第3章では、UZ, HTの原油系W/Oエマルジョンの安定性の差異におけるアスファルテン、レジンの影響を検討した。UZおよびHTのアスファルテン、レジンを溶剤で分離し、それらを用いてモデル油相およびモデルW/Oエマルジョンを調製した。これを用いて遠心分離または静置（自然沈降）によりエマルジョンからの水分離実験を行い、モデルW/Oエマルジョンの安定性を評価した。これにより、エマルジョン安定性におけるアスファルテンおよびレジンの影響、原油種によって水の分離性（エマルジョン安定性）に差異が生じる要因を検討した。



Scheme 3-1A Representative structures of proposed Asphaltene molecule^{6), 7)}
 ((a) "Island" model, (b) "Continental" model, (c) "Archipelago" model)



Scheme 3-1B Representative structures of proposed Resin molecule^{9), 10)}



Scheme 3-2 Model of emulsion stabilization using Asphaltene and Resin⁸⁾
 ((a) Resin-solvated Asphaltene aggregate (b) Formation of interfacial film with Resin-solvated Asphaltene aggregate (c) Stabilized water-in-crude oil emulsion)

3. 2. 実験

3. 2. 1. アスファルテンおよびレジンの

原油の溶剤分別によって得られる“アスファルテン”は、既往の研究においては原油中の *n*-ペンタン (C₅H₁₂) 不溶分、あるいは *n*-ヘプタン (C₇H₁₆) 不溶分として報告されている^{11), 12)}。本研究では、原油中の *n*-ペンタン不溶分を“アスファルテン”とした。(また、本研究では **3.2.2.b** に詳述の通り原油中の *n*-デカン (C₁₀H₂₂) 不溶分も分離した。*n*-ペンタン不溶分および *n*-デカン不溶分を総称して“アスファルテン種”と表記した。)

同様に、“レジンの”についても原油中のペンタン可溶分あるいはヘキサン可溶分 (いわゆる“マルテン”) のうち、アルミナに吸着させて溶出したのちに乾燥させたもの¹³⁾、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分別したのちに乾燥させたもの¹²⁾ 等が報告されている。本研究では、原油中のペンタン可溶分のうち、より高極性の留分を“レジンの”として取り扱うため、活性白土を用いた。活性白土による吸着は JIS K 2601¹⁴⁾ に規定された石油中のワックス含有量試験に用いられる方法を基にした。

3. 2. 2. 原油の溶剤分別

a. アスファルテンおよびレジンの溶剤分別

Table 3-1 に、原油の溶剤分別に用いた試薬を示す。また、**Scheme 3-3A** に、原油の溶剤分別フローを示す。原油 20 g に対して、*n*-ペンタン (以後、ペンタン) 200 mL (ペンタン [mL]/原油 [g]=10 (V/W)) を添加して室温下 (25 °C)、2 h 静置し、原油中のペンタン不溶分 (アスファルテン) を沈殿させた。これを吸引ろ過 (メンブレンフィルター、孔サイズ 0.45 μm) し、沈殿物 (ペンタン不溶分)、ろ液 (ペンタン可溶分) に分け、沈殿物をペンタン 80 mL で洗浄した。得られた不溶分を減圧デシケーターで重量が変化しなくなるまで乾燥し、アスファルテン (ASP; 茶褐色~黒褐色、固体) を原油から分離、回収した。

続いて、ろ液を常圧蒸留してペンタンを留去し、残油を脱れき油 (DAO; 黒褐色、液体) として回収した。さらに、脱れき油 (DAO) を 120 °C、1 晩 前処理した活性白土に投入し、DAO に含まれる黒褐色の着色成分 (レジンの (R)) を吸着除去した¹⁴⁾。そのときの残油を、ワックス状油 (WLO; 淡黄色、液体) として回収した。

溶剤分別により原油から分離した、ASP, DAO, WLO を、それぞれパラフィン (P) とトルエン (T) の混合物 (PT) またはトルエン (T) からなる油相に加え、PT-X 系および T-X 系モデル油相を調製した。また、これに水を加えて PT-X 系および T-X 系モデル W/O エマルジョンを調製した。その詳細を **3.2.4.** と **3.2.5.** に記載する。

b. n-デカン不溶分 ; C10-ASP の分離

Scheme 3-3B に, n-ペンタンないし n-デカンを用いたアスファルテンの溶剤分離フローを示す。原油 20 g に対して, n-デカン (以後, デカン) 200 mL (デカン [mL] / 原油 [g] = 10 (V/W)) を添加して室温下 (25 °C), 2 h 静置し, 原油中のデカン不溶分を沈殿させた。これを吸引ろ過 (メンブレンフィルター, 孔サイズ 0.45 μ m) し, 沈殿物をデカン 50-100 mL で洗浄したのち, 1 晩, 減圧乾燥した。得られた残渣物 (原油中のデカン不溶分, 黒褐色, 固体) を C10-ASP とした。

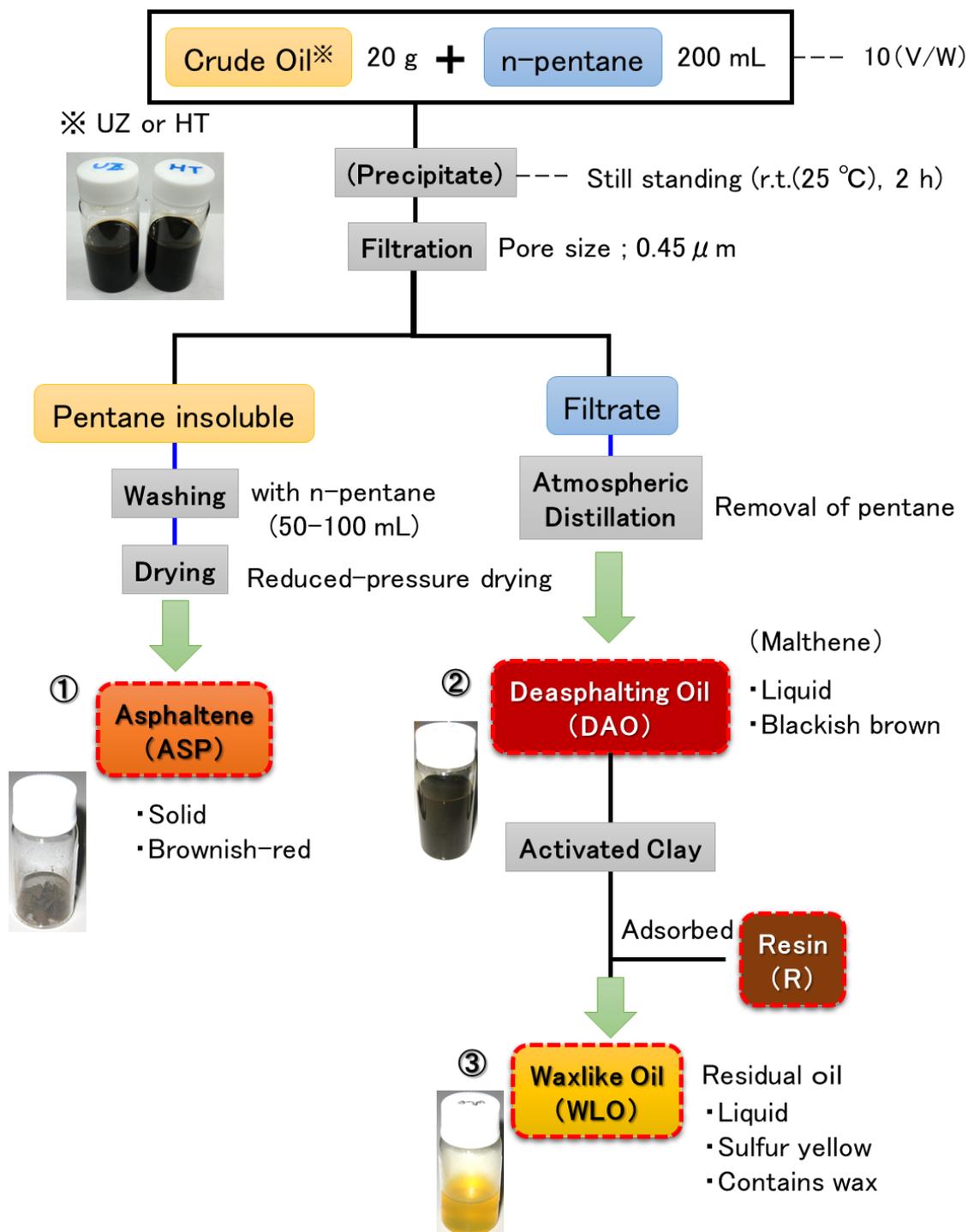
また, n-ペンタンを用いて **3.2.2.a** と同様の操作で, 原油中の n-ペンタン不溶分 (アスファルテン, ASP) を分離した。

Table 3-1 Materials used in the experiments

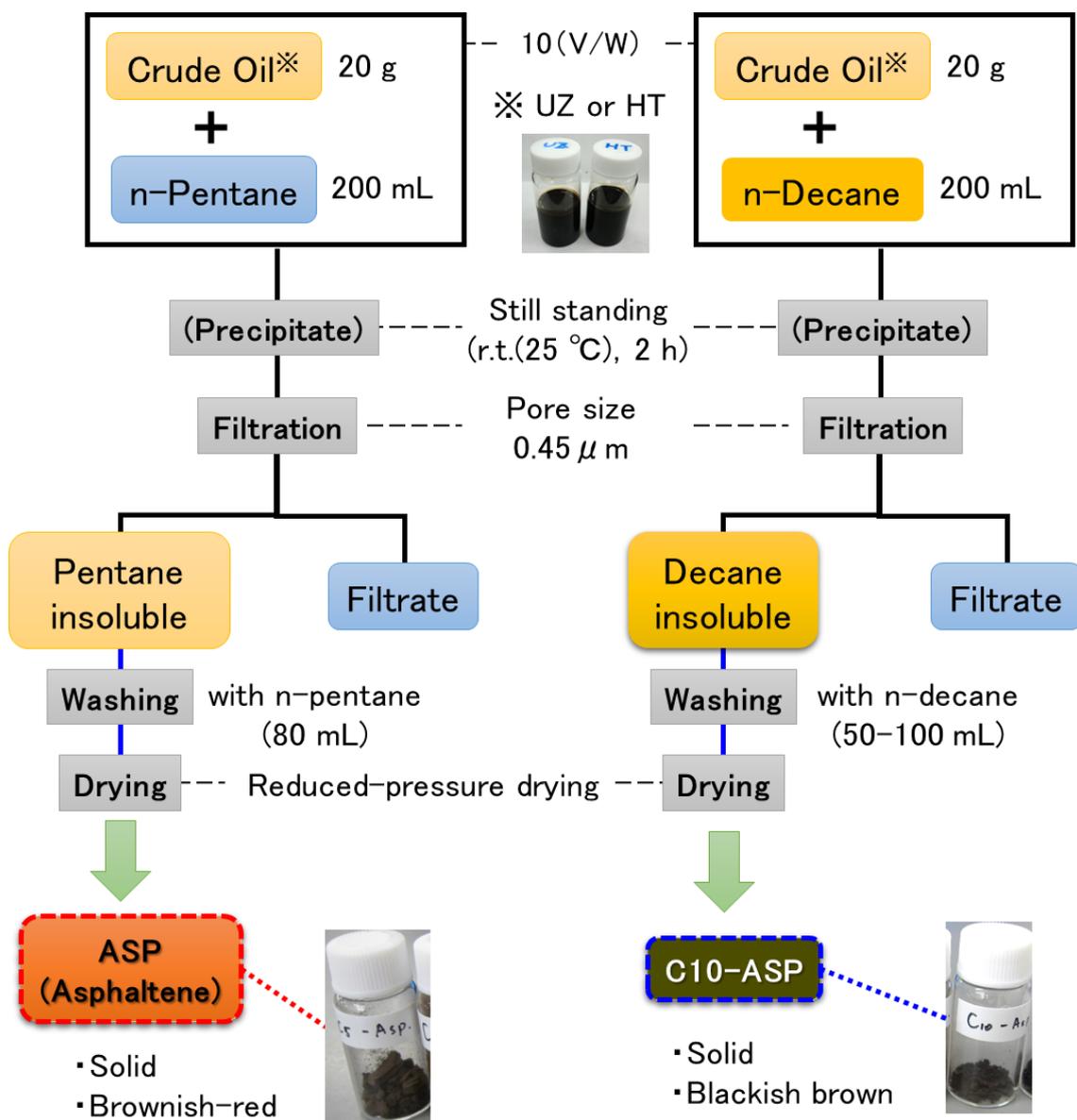
Material		
n - Pentane		
Assay	97 %	NACALAI TESQUE, INC.
M	72.15	

Activated Clay		
Assay	-	NACALAI TESQUE, INC.
M	-	

n - Decane		
Assay	98 %	NACALAI TESQUE, INC.
M	142.28	



Scheme 3-3A Separation procedure of Asphaltene and Resin from crude oil



Scheme 3-3B Separation procedure of Asphaltene from crude oil using n-decane

3. 2. 3. アスファルテンの物性評価

a. 分子量測定 (GPC)

各原油 (UZ および HT) から分離したアスファルテン (ASP) の分子量を, GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) により測定した。標準物質にポリスチレンを, 検出器には RI を用いた。分析に使用した装置と測定条件を **Table 3-2A** および **Table 3-2B** に示した。

Table 3-2A Gel permeation chromatography

Column	GPC LF-804 (2)	Shodex
Guard column	GPC LF-G	Shodex
Column oven	860-CO	JASCO
Pump	DS-4	Shodex
Detector	RI-71S	Shodex

Table 3-2B Measurement conditions of GPC

Standard substance	No.	Molecular weight
Polystyrene	1	900000
	2	648800
	3	164000
	4	48900
	5	13648
	6	1241
Solvent	Chloroform	
Solvent flow rate	1.0 mL / min	

b. 元素分析 (CHN)

各原油 (UZ および HT) から分離したアスファルテン種 (ASP, C10-ASP) の元素分析 (CHN 分析) を行った。元素分析装置と測定条件を **Table 3-3** に示す。元素分析は各アスファルテン種で 6 回ずつ行い、C, H, N および Others の含有率 [mass%] はそれぞれ平均値から求めた。また、各アスファルテン種において、炭化水素化合物の芳香族性を評価するため H/C 比 (Eq.(3-1)) を算出した。

Table 3-3 Conditions of elemental analysis

Elemental Analyzer	CE-440 (EAI)
Measuring element	C, H, N
Combustion system	Horizontal sealing system
Approach to measurement	Differential thermal conductivity method
Sample container	Tin capsule
Amount of sample	2000 ± 200 μg

$$H/C = \frac{H [\text{mass\%}] / 1.008}{C [\text{mass\%}] / 12.01} \quad [-] \quad \dots \quad (3-1)$$

c. $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル分析

各原油 (UZ および HT) から分離したアスファルテン (ASP) の $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル分析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの測定装置と測定条件を **Table 3-4A** および **Table 3-4B** にそれぞれ示した。各 ASP の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから脂肪族水素および芳香族水素の割合を求め、UZ および HT から分離したアスファルテン (ASP) の芳香族性、脂肪族性を評価した。さらに $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルから ASP 中の脂肪族炭素、芳香族炭素を定性的に評価した。

Table 3-4A Conditions of $^1\text{H-NMR}$ measurement

NMR spectrometer	JNM-ECA 500 (JEOL)
Field strength	500 MHz (11.74 [T])
Scans	16
Relaxation time	5 seconds
Solvent	Chloroform- <i>d</i> (TMS 0.03 %)
Concentration of ASP	0.1 [g-ASP / mL-Chloroform- <i>d</i>]

Table 3-4B Conditions of $^{13}\text{C-NMR}$ measurement

NMR spectrometer	JNM-ECA 500 (JEOL)
Field strength	500 MHz (11.74 [T])
Scans	1750
Relaxation time	20 seconds
Solvent	Chloroform- <i>d</i> (TMS 0.03 %)
Concentration of ASP	0.1 [g-ASP / mL-Chloroform- <i>d</i>]

3. 2. 4. パラフィン - トルエン系モデル W/O エマルジョンの安定性評価

a. ASP, DAO, WLO を用いたモデル W/O エマルジョンの安定性評価

Table 3-5A に、パラフィン - トルエン (PT-X) 系モデル W/O エマルジョンの調製に用いた試薬を示す。また、**Scheme 3-4** に、実験フローを示した。流動パラフィン (P), トルエン (T), および原油からの分離成分 (X) を **Table 3-5B** に示す比率で混合し、X = 0.5 mass% のモデル油相 (PT-X (Y), X = ASP, DAO, WLO, Y = UZ, HT) を調製した。PT-X (Y) 29.7 g に対して蒸留水 0.3 g を添加してホモジナイザー (PH91, (Type 2) 30 mL 容器, SMT CO.LTD.) で 10,000 rpm, 3 min 高速攪拌し、水分濃度 1 mass% の PT-X 系モデル W/O エマルジョンを調製した。これを 50 mL 遠沈管に入れ、遠心分離 (1000 rpm, 15 min, (株) 久保田製作所, KS-5000P) を行った。このとき、5 min 毎にサンプリングして水分濃度をカールフィッシャー法により測定し、水の沈降分離を評価した。サンプリング位置は底面から上に 2.5 cm (初期試料液面高さ 5.2~5.4 cm) とした (**Scheme 3-4 (c)**)。

Table 3-5A Materials used in the experiments

Material		
Paraffin Liquid (High viscosity type)		
Assay	-	NACALAI TESQUE, INC.
M	-	

Toluene		
Assay	99%	NACALAI TESQUE, INC.
M	92.1	

Table 3-5B Prepared oil phases (PT-X (Y))

X	Crude Oil	Oil phase	P/(P+T) [g/g]	X [mass%]
None	-	PT	0.680	0
ASP	UZ	PT-ASP (UZ)	0.670	0.5
DAO	UZ	PT-DAO (UZ)	0.680	0.5
WLO	UZ	PT-WLO (UZ)	0.680	0.5
ASP	HT	PT-ASP (HT)	0.670	0.5

b. ASP, C10-ASP を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価

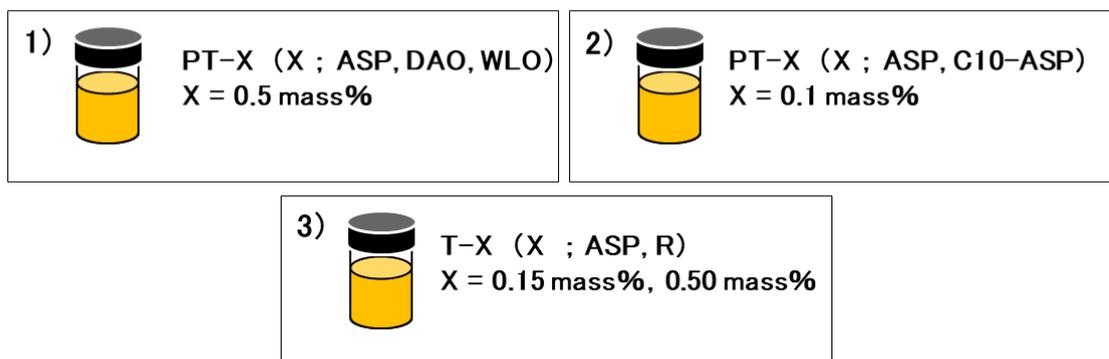
流動パラフィン (P), トルエン (T) ($P/(P+T) = 0.675$ [g/g]) に対し, ASP または C10-ASP を 0.1 mass% 添加してモデル油相 (PT-X (Y), X = ASP, C10-ASP, Y = UZ, HT) を調製した。また, PT-X (Y) 29.7 g に対して蒸留水 0.3 g を添加してホモジナイザーで 10,000 rpm, 3 min 高速攪拌し, 水分濃度 1 mass% の PT-X 系モデル W/O エマルジョンを調製した。これを 50 mL スクリュー管に入れて室温下 (25 °C), 5 h 静置し, 水粒子を自然沈降させた。このとき, 所定時間毎にサンプリングして水分濃度をカールフィッシャー法により測定し, 水の沈降分離を評価した。サンプリング位置は底面から上に 2 cm (初期試料液面高さ 4.2~4.4 cm) とした (Scheme 3-4 (c))。

3. 2. 5. トルエン系モデル W/O エマルジョンの安定性評価

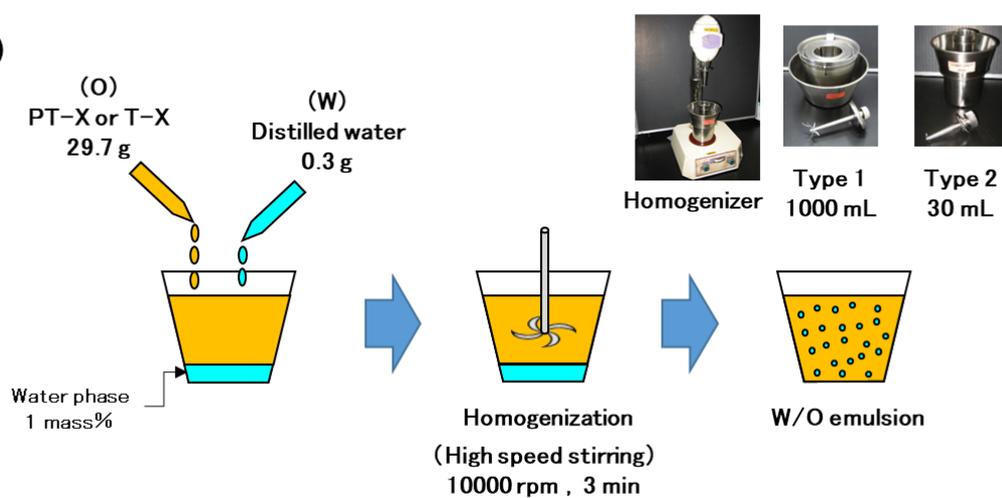
トルエン (T) に ASP または DAO に含まれるレジジン (R, 3.2.1.に前述) が 0.15 mass% ないし 0.5 mass% となるように添加し, モデル油相 (T-X (Y), X = ASP, R, Y = UZ, HT) を調製した。T-X 29.7 g に対して蒸留水 0.3 g を添加し, ホモジナイザーで 10,000 rpm, 3 min 攪拌して水分濃度 1 mass% の T-X 系モデル W/O エマルジョンを調製した。これを 50 mL スクリュー管に入れ, 室温下 (25 °C), 1 h 静置し, 水粒子を自然沈降させた。このとき, 所定時間毎にサンプリングして水分濃度をカールフィッシャー法により測定し, 水の沈降分離を評価した。サンプリング位置は底面から上に 2 cm (初期試料液面高さ 4.2~4.4 cm) とした (Scheme 3-4 (c))。

また, トルエンに対して UZ から分離した ASP, R を ASP : R = 0.5 : 0.5 および, 0.2 : 0.8 (重量比, ASP + R = 0.5 mass%) の比率で添加し, ASP, R が共存するモデル油相を調製した。(ASP : R = 0.2 : 0.8 は, UZ に含まれる ASP : R 比率である。) これを用いて, 同様に水分濃度 1 mass% の T-X 系モデル W/O エマルジョンを調製し, 所定時間毎にサンプリングして水分濃度をカールフィッシャー法により測定し, 水の沈降分離を評価した。

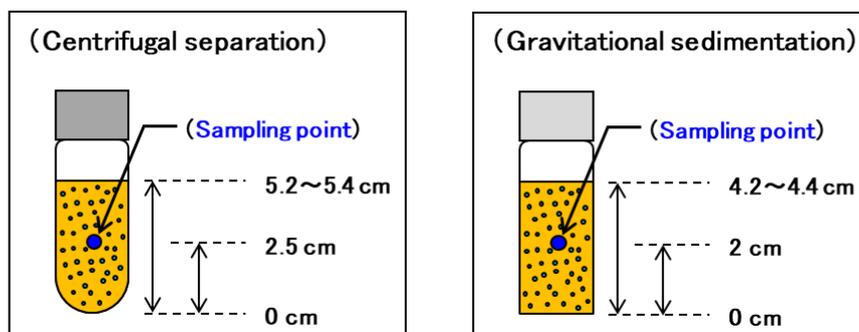
a)



b)



c)



Scheme 3-4 Experimental procedure of water separation from model W/O emulsions by centrifugal separation and gravitational sedimentation

3. 3. 結果と考察

3. 3. 1. 原油の溶剤分別

a. 原油中のアスファルテンおよびレジン含有率

Fig. 3-1 および **Table 3-6A** に原油の溶剤分別の結果を示す。**3.2.1.**に前述したように、本研究では、原油中のペンタン不溶分をアスファルテン (ASP) とし、原油中のペンタン可溶分 (マルテン, 脱れき油 (DAO)) のうち活性白土に吸着するものをレジン (R) とした。アスファルテンおよびレジン、原油中の代表的な界面活性成分を含むとされ、特に ASP は原油に対して無極性の溶媒 (ペンタン) を添加して析出させたものであり、原油の中でも極性の高い留分であると考えられる。UZ および HT 中のアスファルテン (ASP) の含有率は UZ ; 3.2 mass%, HT ; 3.9 mass% であり、HT がわずかに高い値を示した。また、脱れき油 (DAO) のうち、活性白土により吸着除去されるもの (レジン (R)) も UZ ; 12.5 mass%, HT ; 22.5 mass% であり、HT に多く含まれていた。

Table 3-6A に、比較としてカフジ原油 (KF, API 度 ; 29.6° , 重質原油), ウムシャイフ原油 (US, API 度 ; 36.3° , 軽質原油) の溶剤分別の結果を示した。これらの ASP 含有率は KF ; 6.4 mass%, US ; 1.1 mass% であり、重質原油の KF が高い値を示した。一方、R 含有率は、KF ; 16.1 mass%, US ; 21.4 mass% であり US に多く含まれていた。原油は API 度の値によって重質原油 ~ 軽質原油に分類される (**Fig. 1-3**) が、一般に高 API 度の原油はガソリンなどの軽質成分の割合が多く、低 API 度の原油はアスファルトなどの重質成分が多い^{15), 16)}。**Table 3-6A** より、各原油の API 度は $KF < HT < UZ < US$ の順に高く、ASP 含有率は $KF > HT > UZ > US$ の順に高い値を示した。これは、API 度の低い (重質な) 原油ほど ASP が多く含まれていることを示している。一方、R 含有率は $HT > US > KF > UZ$ の順に高い値を示し、API 度とは特に関連しなかった。

KF および US は、UZ, HT と同様に我が国で備蓄されている原油である。また、ここでは実験結果を図示していないが、**2.2.2.a** と同様の操作で、US を用いて水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョンを調製して自然沈降による水の沈降分離を行ったところ、US は HT より早期に水分濃度が低下した。例えば、HT は 96 h 静置後に水分濃度 0.42 mass% を示したのに対し、US は同一時間で水分濃度 570 ppm に低下した。このように US は HT より水分離しやすかった。さらに、UZ, KF を油相とした水分濃度 1 mass% の原油系 W/O エマルジョン 30 g を調製し、スクリュウ管 (50 mL) に入れて室温 (25 °C) 下、48 h 静置したところ、48 h 時点で水分濃度は $KF (0.76 \text{ mass}\%) > UZ (0.22 \text{ mass}\%)$ を示し、KF は UZ よりも水が分離しにくい傾向を示した。したがって、本研究で用いた原油は $US > HT > UZ > KF$ の順に水が分離しやすいといえる。

しかしながら、前述のように各原油の ASP 含有率は、 $KF > HT > UZ > US$ であり、R 含有率は $HT > US > KF > UZ$ である。このように、各原油の水の分離しやすさの

序列と ASP 含有率, R 含有率とは相関しなかった。また, 各原油の ASP と R の含有率の和は $HT > US \geq KF > UZ$ であり, 各原油の水の分離性とは相関しなかった。したがって, ASP 含有率, R 含有率, ASP+R 含有率などは, いずれも原油系 W/O エマルジョン安定性を決定する絶対的な因子ではないことがわかる。

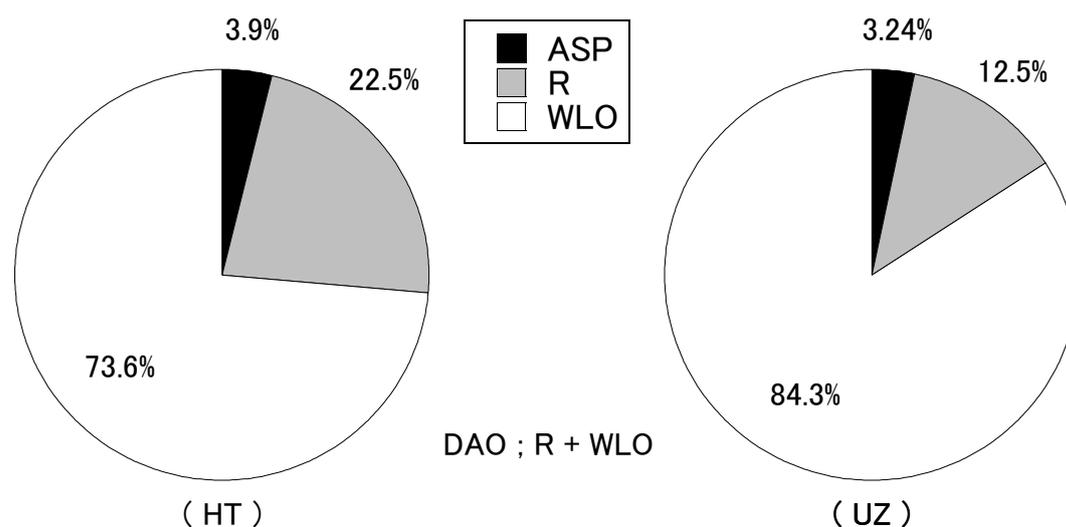


Fig. 3-1 Composition of UZ and HT

Table 3-6A Composition of crude oils

	HT	UZ	KF	US
API [°]	32.9	34.1	29.6	36.3
ASP [mass%]	3.90	3.24	6.36	1.10
R [mass%]	22.5	12.5	16.1	21.4
WLO [mass%]	73.6	84.3	77.5	77.5
(DAO [mass%])	(96.1)	(96.8)	(93.6)	(98.9)

b. 原油中のデカン不溶分 (C10-ASP)

Table 3-6B に、UZ および HT に含まれる n-ペンタン不溶分 (ASP)、および n-デカン不溶分 (C10-ASP) の含有率を示す。また、**Fig. 3-2** に、n-ヘキサン (C6)、n-ヘプタン (C7)、n-オクタン (C8)、n-ドデカン (C12) をそれぞれ用い、**3.2.2.b** と同様の操作で UZ から分離した直鎖アルカン不溶分 (Cn-ASP) の含有率を示した。

Table 3-6B より、UZ および HT 中のデカン不溶分 (C10-ASP) の含有率は 1.4~1.5 mass% であり、ASP (3 ~ 4 mass%) の半分以下の値を示した。一方、原油から ASP を分離した残油 (脱れき油 ; DAO, **Scheme 3-3A** ②, ろ液からペンタンを除去) を回収し、これに対してデカンを添加 (デカン [mL] / DAO [g] = 10 (V/W)) したところ、沈殿物は生じなかった。したがって、C10-ASP は ASP に含有されるといえる。

また、**Fig. 3-2** より、UZ において Cn-ASP 含有率は分離時の直鎖アルカン種の炭素鎖が長くなるに従い低下する傾向を示し、C10-ASP と C12-ASP (ドデカン不溶分) は、同程度の値を示した。したがって、C10-ASP の大部分は、原油を C12 付近の液状高級直鎖アルカン (おそらく C10 - C15) で処理した際の不溶留分である。このことからアスファルテン (ASP) は、1) 液状高級直鎖アルカンに不溶な留分 (C10-ASP) および 2) 高級直鎖アルカンには可溶であるが炭素数の少ない C5 程度の低級直鎖アルカンには不溶な留分から構成されるといえる。

Table 3-6B Contents of Cn-ASP in UZ and HT

	HT	UZ
API [°]	32.9	34.1
ASP [mass%]	3.90	3.24
C10-ASP [mass%]	1.44	1.51

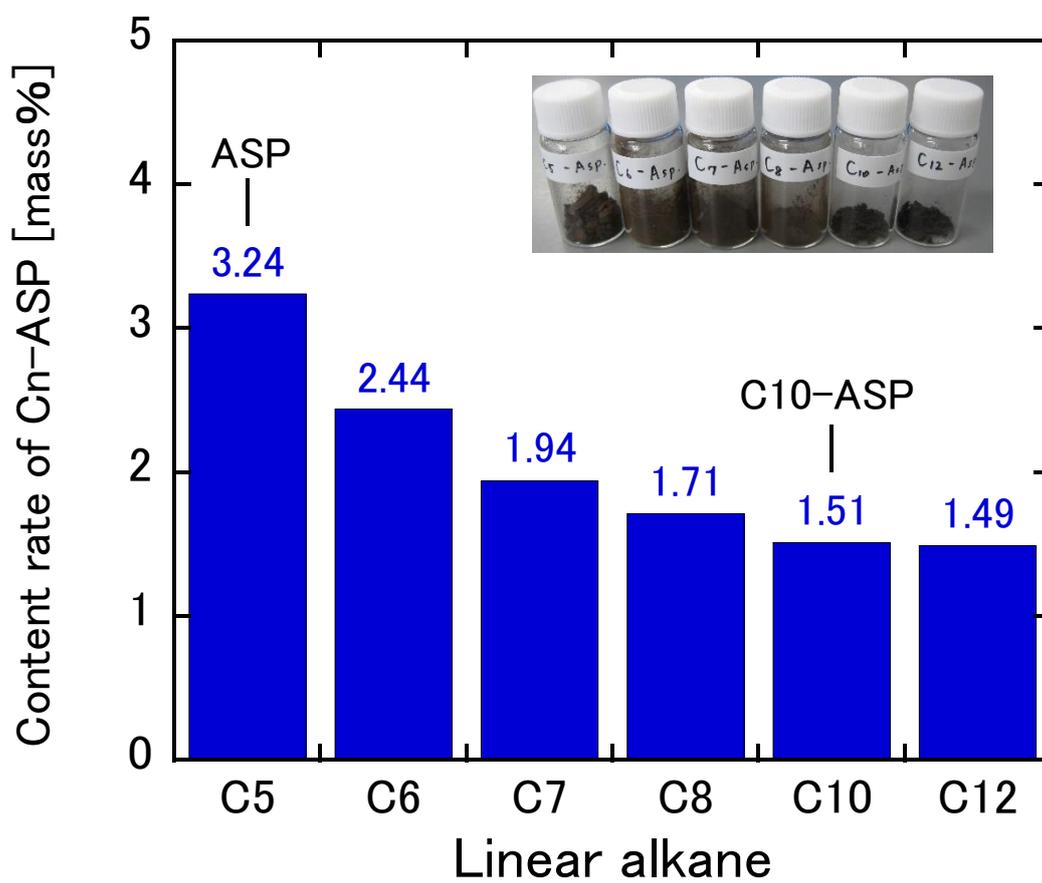


Fig. 3-2 Contents of Cn-ASP in UZ

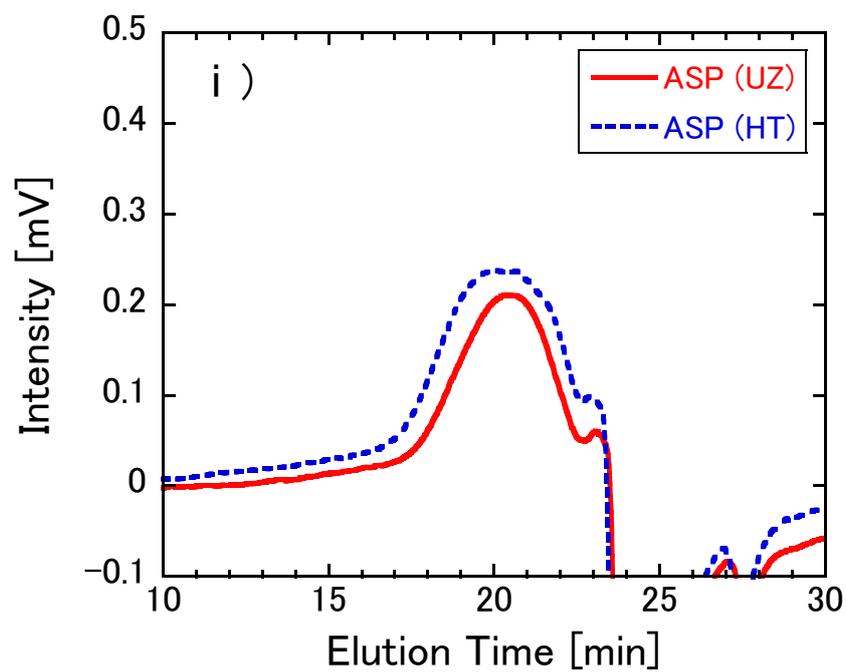
3. 3. 2. アスファルテンの物性評価

a. 分子量

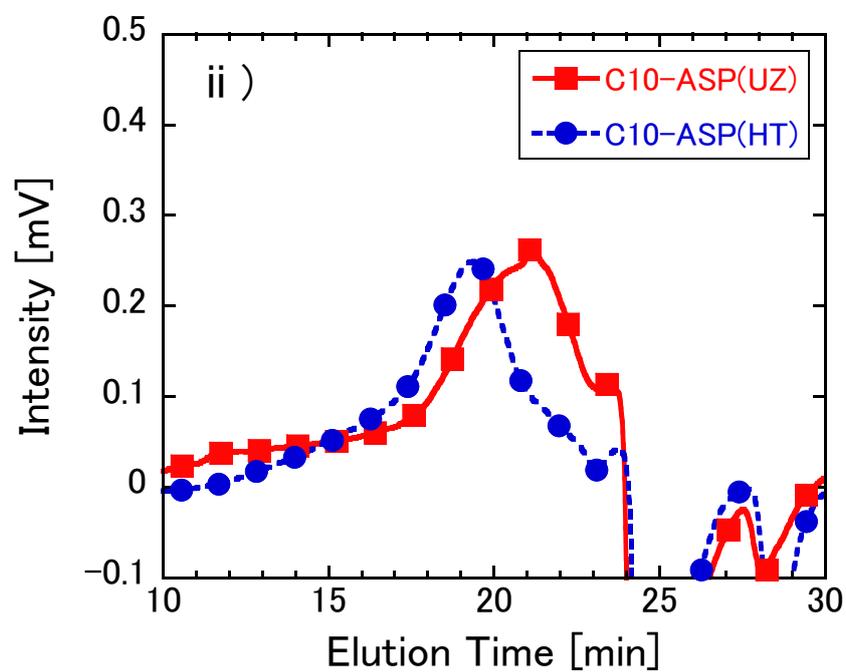
Fig. 3-3 に、UZ および HT から分離した ASP, C10-ASP の GPC クロマトグラムをそれぞれ示す。また、**Table 3-7** に各クロマトグラムにおけるピークの溶出時間と分子量 M をまとめた。**Fig. 3-3** より、UZ は ASP の溶出ピークが HT より遅い時間に検出された。また、ピーク頂点を示した溶出時間における分子量を ASP の代表分子量として計算すると、 $M_{\text{ASP(UZ)}}; 2100$, $M_{\text{ASP(HT)}}; 2800$ であった。また、同様に C10-ASP の分子量を算出すると $M_{\text{C10-ASP(UZ)}}; 1200$, $M_{\text{C10-ASP(HT)}}; 4400$ であり、定性的には、UZ 中に含まれるアスファルテンは HT 中のアスファルテンよりも分子量が小さいことが明らかとなった。

Table 3-7 Molecular weights of Asphaltenes obtained from UZ and HT

Sample	Elution time [min]	$M_{\text{Cn-ASP}}$
ASP (UZ)	20.41	2100
C10-ASP (UZ)	21.18	1200
ASP (HT)	20.01	2800
C10-ASP (HT)	19.41	4400



(i) ASP



(ii) C10-ASP

Fig. 3-3 GPC chromatograms of ASP, C10-ASP obtained from UZ and HT

b. アスファルテンの元素分析

Table 3-8 に、UZ および HT から分離した各アスファルテンの元素分析 (CHN) の結果を示す。表中の “Others” は主に S, O であると推定され¹²⁾, N と Others の合計値は他 (7.88~7.99 mass%) と比較して C10-ASP (UZ) が高い (8.98 mass%)。

また、**Table 3-8** には Eq.(3-1) を用いて求めた H/C 比も併せて示した。H/C 比は炭化水素化合物の芳香族特性を決定するパラメーターであり、H/C 比が低いほど芳香族性が高く、アスファルテンの芳香族性の評価にもしばしば用いられる^{12) 17)}。**Table 3-8** より、UZ から分離した ASP (UZ), C10-ASP (UZ) の H/C 比は、ASP がわずかに低い値を示した。また、HT から分離した ASP (HT), C10-ASP (HT) についても同様の傾向であった。したがって、各原油 (UZ, HT) から分離した ASP と C10-ASP の芳香族性は ASP \geq C10-ASP であると考えられる。

一方、油種別にアスファルテン (ASP) の H/C 比を比較すると、H/C 比は ASP (UZ) < ASP (HT) であり、UZ から分離した ASP は HT から分離したものと比較して芳香族性が高いことが示唆された。この点についてさらに詳細に検討するため、ASP (UZ) および ASP (HT) の ¹H-NMR, ¹³C-NMR 分析を行った。

Table 3-8 Elemental analyses of Asphaltenes obtained from UZ and HT

	C [mass%]	H [mass%]	N [mass%]	Others [mass%]	H/C [—]
ASP (UZ)	84.1	7.99	0.89	7.00	1.13
C10-ASP (UZ)	83.0	8.00	1.15	7.83	1.15
ASP (HT)	83.7	8.34	1.17	6.82	1.19
C10-ASP (HT)	83.5	8.57	1.98	5.91	1.22

c. アスファルテンの $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

Figs. 3-4 ~ 3-5 に、UZ および HT から分離した ASP の、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示す。一般には、有機化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは脂肪族プロトン ($\delta = 0 \sim 2$ ppm)、芳香族環に対する α 、 β - 置換脂肪族のプロトン ($\delta = 1 \sim 2$ ppm; β - 置換脂肪族, $\delta = 2 \sim 5$ ppm; α - 一置換脂肪族)、芳香族プロトン ($\delta = 6 \sim 9$ ppm) はそれぞれカッコ内の化学シフトに帰属される¹⁸⁾。石炭やアスファルテンのような複雑な混合物では、化学シフトが互いに重なりあい幅広いシグナルが検出されるため、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、以下の通り帰属される¹⁾。

- i. 6 - 9 ppm (H_{ar}) ; 芳香族水素
- ii. 2 - 4 ppm (H_{α}) ; 芳香族環に対して α 位炭素に結合した水素
- iii. 1 - 2 ppm (H_{β}) ; 芳香族環に対して β 位以上の炭素に結合した水素
- iv. 0.5 - 1 ppm (H_{γ}) ; 末端メチル基の水素

上述の i ~ iv をもとに、各 ASP の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの帰属と相対量を **Table 3-9A** に示した。**Figs. 3-4A, 3-4B** より、ASP (UZ) および ASP (HT) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、脂肪族水素 (H_{α} , H_{β} , H_{γ} , 0.5 ~ 4 ppm) および芳香族水素 (H_{ar} , 6 - 9 ppm) のシグナルがそれぞれ確認された。 $^1\text{H-NMR}$ シグナルの面積 (積分値) は H 原子の数に比例するため、積分値を比較することにより異なるタイプの H 原子数を相対的に評価できる。**Table 3-9A** より、各 ASP における $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (**Figs. 3-4A, 3-4B**) より求めた脂肪族水素 ($\text{H}_{\alpha} + \text{H}_{\beta} + \text{H}_{\gamma}$) および芳香族水素 (H_{ar}) の積分値を比較し、ASP (UZ), ASP (HT) における脂肪族水素と芳香族水素の存在割合を比較した。ASP (UZ) における芳香族水素に対する脂肪族水素の存在割合は、 $(\text{H}_{\alpha} + \text{H}_{\beta} + \text{H}_{\gamma}) / (\text{H}_{\text{ar}}) = (0.18 + 0.50 + 0.19) / 0.13 = 6.8$ である。同様に ASP (HT) における脂肪族水素と芳香族水素の存在割合を算出すると $(\text{H}_{\alpha} + \text{H}_{\beta} + \text{H}_{\gamma}) / (\text{H}_{\text{ar}}) = 7.3$ である。このことは、ASP (UZ) は ASP (HT) よりも芳香族水素に対する脂肪族水素の存在割合が低く、相対的に芳香族性がわずかに高いことを示唆しており、アスファルテンの元素分析に基づく H/C 原子比から得られた結果と一致している。

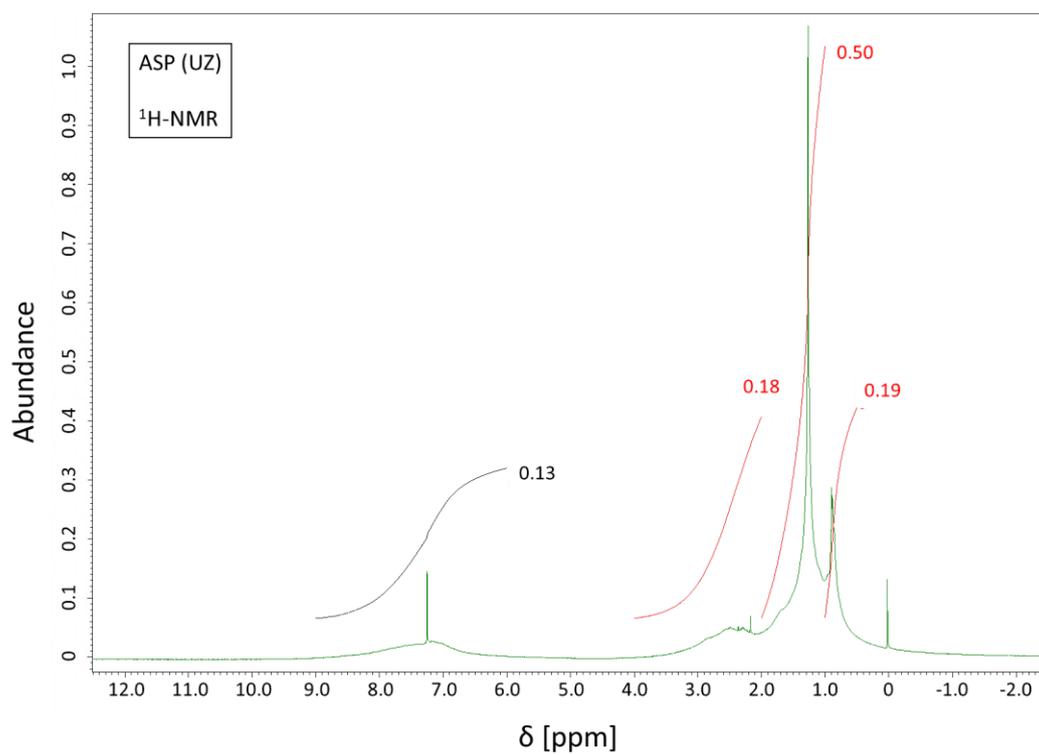


Fig. 3-4A $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ASP (UZ)

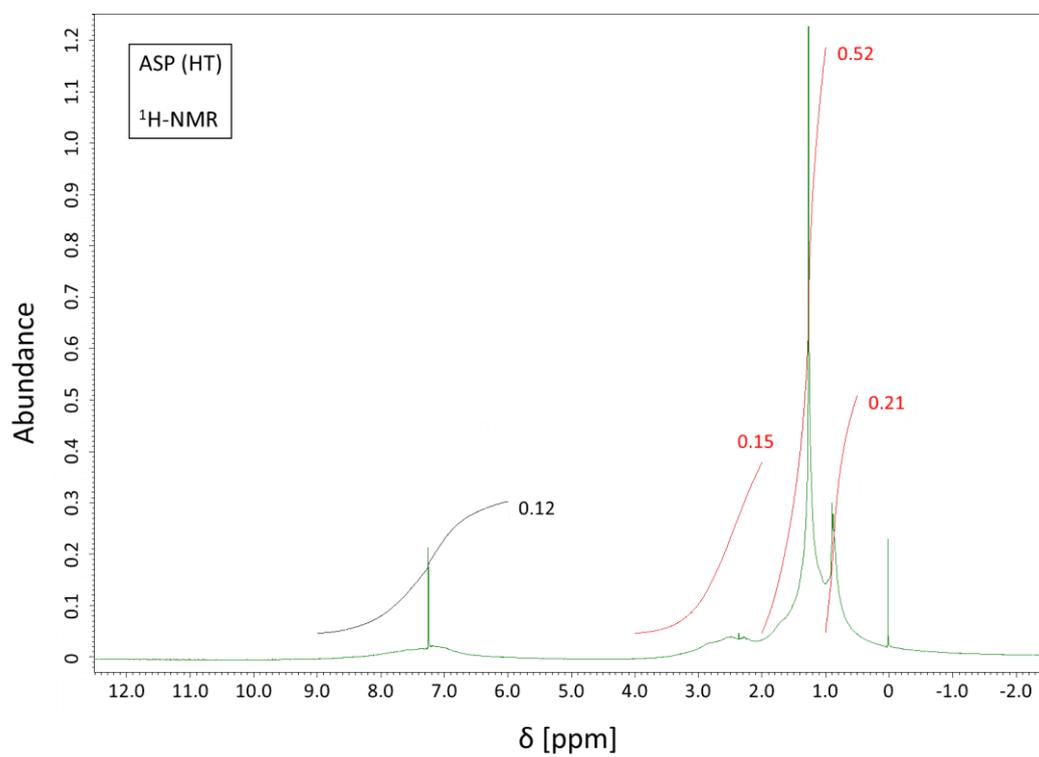


Fig. 3-4B $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ASP (HT)

Table 3-9A Identification of $^1\text{H-NMR}$ spectra^{1), 18)}

Chemical shift δ [ppm]	Assignment	Relative amount [-]	
		ASP (UZ)	ASP (HT)
6.0 - 9.0	H_{ar} ; Aromatic hydrogen	0.13	0.12
0.5 - 4.0	Aliphatic hydrogen	0.89	0.88
<hr/>		1.00	1.00
2.0 - 4.0	H_{α} ; Aliphatic hydrogen bonding to α -carbon ^{*1}	0.18	0.15
1.0 - 2.0	H_{β} ; Aliphatic hydrogen bonding to β -carbon ^{*2}	0.50	0.52
0.5 - 1.00	H_{γ} ; Aliphatic hydrogen for terminal methyl	0.19	0.21

※1 α -carbon ; An aliphatic carbon bonding to an aromatic carbon

※2 β -carbon ; An aliphatic carbon next to an α -carbon

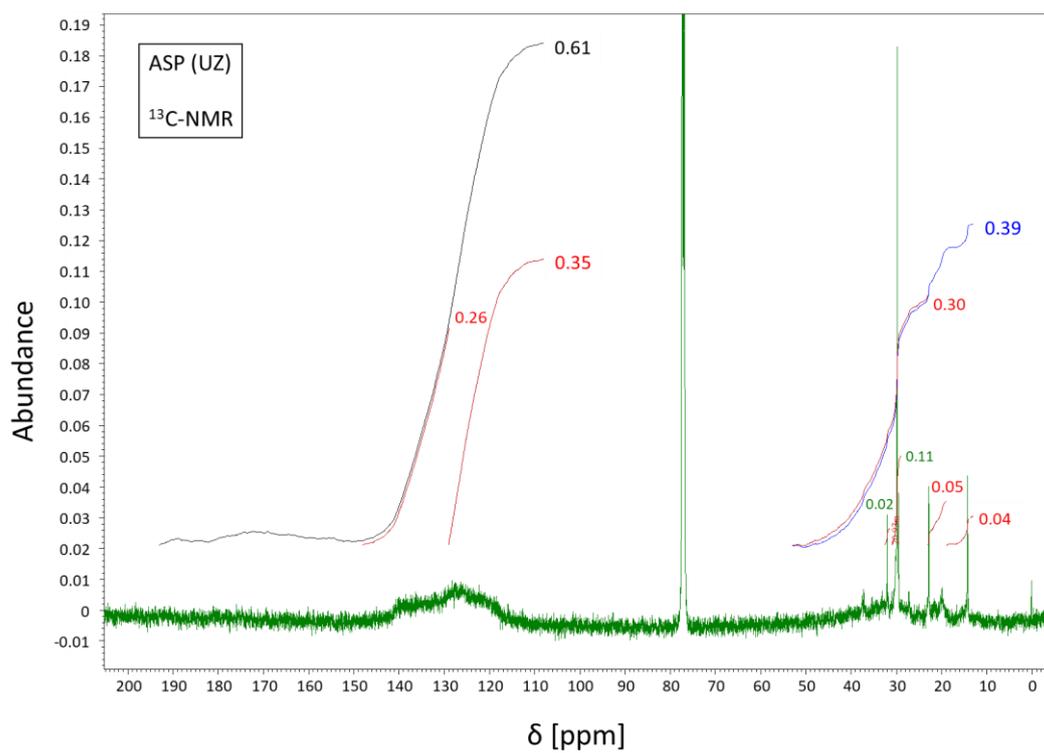


Fig. 3-5A $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of ASP (UZ)

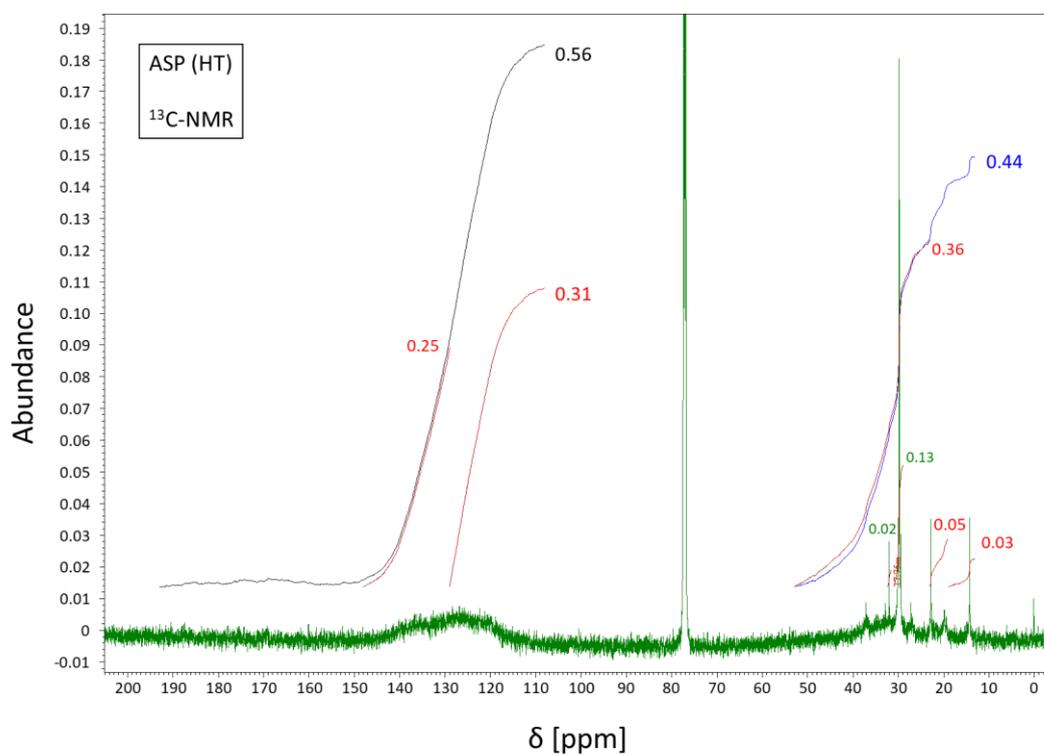
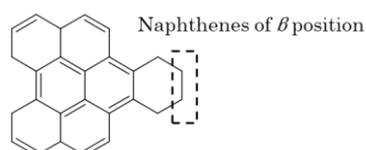


Fig. 3-5B $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of ASP (HT)

Table 3-9B Identification of ^{13}C -NMR spectra^{1), 18), 19), 20)}

Chemical shift δ [ppm]	Assignment	Relative amount [-]	
		ASP (UZ)	ASP (HT)
13 - 53	Aliphatic carbon	0.39	0.44
108 - 193	Aromatic carbon	0.61	0.56
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
δ [ppm]		1.00	1.00
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
13 - 19	Methyl groups bonding to aromatic carbons (β methyl)	0.04	0.03
19 - 23	Methyl groups bonding to aromatic carbons (α methyl)	0.05	0.05
23 - 53	Alkyl groups Naphthenic carbons	0.30	0.36
(29 - 31)	Alkyl groups ($-\text{CH}_2-$)	0.11	0.13
(31.5 - 32.5)	Naphthenes of β position ^{*1}	0.02	0.02
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
108 - 129	Tertiary aromatic carbons (C-H)	0.35	0.31
129 - 148	Quaternary aromatic carbons (C-C)	0.26	0.25
148 - 193	Aromatic ether (C-O-)	—	—

※1



次に、各 ASP の ^{13}C -NMR スペクトルの分析結果を用いて、脂肪族炭素と芳香族炭素を検討した。単一化合物の ^{13}C -NMR スペクトルにおいて、飽和脂肪族炭素 ^{13}C ($\delta = 10 \sim 60 \text{ ppm}$)、芳香族炭素 ^{13}C ($\delta = 105 \sim 155 \text{ ppm}$) はそれぞれカッコ内の領域（化学シフト）に検出される^{18), 19)}が、混合物の場合には ^{13}C -NMR の化学シフトは以下のように帰属される¹⁾。

- I. 13 - 53 ppm ; 脂肪族炭素
 - i. 13 - 19 ppm ; 芳香族環に対して β 位あるいはそれ以上に結合したメチル基の炭素
 - ii. 19 - 23 ppm ; 芳香族環に対して α 位に結合したメチル基の炭素
 - iii. 23 - 53 ppm ; メチル基以外のアルキル基, ナフテン炭素
- II. 108 - 193 ppm ; 芳香族炭素
 - 108 - 129 ppm ; 三級芳香族
 - 129 - 193 ppm ; 四級芳香族
 - i. 129 - 148 ppm ; 芳香族 C—C
 - ii. 148 - 193 ppm ; キノン型 C=O, 芳香族エーテル C—O—, フェノール C—OH

上述の I, II をもとに各 ASP の ^{13}C -NMR スペクトルの帰属を **Table 3-9B** に示した。**Figs. 3-5A, 3-5B** より、ASP (UZ) および ASP (HT) の ^{13}C -NMR スペクトルから、脂肪族炭素 (13 - 53 ppm) および芳香族炭素 (108 - 193 ppm) のシグナルがそれぞれ確認された。

脂肪族炭素の領域 (13 ~ 53 ppm) では ASP (UZ), ASP (HT) とともに、I - i. 芳香族環に対して β 位以上に結合したメチル基の炭素 (13 - 19 ppm), ii. α 位に結合したメチル基の炭素 (19 - 23 ppm), iii. メチル基以外のアルキル基やナフテン炭素 (23 - 53 ppm) に由来するシグナルが検出された。(iii. (23 - 53 ppm) の領域は、メチル基以外のアルキル基 (29 - 31 ppm)¹⁾, β 位のナフテン炭素²⁰⁾ (31.5 - 32.5 ppm²⁰⁾ とした。)

また、芳香族炭素の領域 (108 ~ 193 ppm) では、ASP (UZ), ASP (HT) とともに、三級芳香族の炭素 (108 - 129 ppm), および四級芳香族 (II - i. 芳香族 C—C) の炭素 (129 - 148 ppm) がそれぞれ検出され、ASP (UZ) および ASP (HT) は定性的に類似していることが示唆された。なお、四級芳香族炭素 (129 - 148 ppm) のうち、II - iv. キノン型 C=O, 芳香族エーテル C—O, フェノール C—OH 等に由来するシグナルは、ASP (UZ), ASP (HT) のいずれも検出されなかった。ASP (UZ), ASP (HT) の ^{13}C -NMR スペクトルで確認された芳香族炭素および脂肪族炭素に関する知見は、次項に詳述の Brown-Ladner 法によるアスファルテンの分子構造の解析に用いた。

d. アスファルテンの分子構造の評価

ASP (UZ) および ASP (HT) の元素分析, $^1\text{H-NMR}$ スペクトル分析の結果を用いて, Brown-Ladner 法^{1), 20)}により以下に記すアスファルテン分子の構造パラメーターを計算し, **Table 3-10 A** にまとめた。

f_a	…	芳香族指数
σ	…	置換度 (芳香族環に側鎖がついている割合)
H_{aus}/C_{aus}	…	芳香族環縮合度 (芳香族環の縮合度 (環の大きさ))
n	…	環に結合している脂肪族鎖の平均鎖長
C_{aus}	…	縮合芳香族環を骨格とした単位構造中の芳香族炭素の原子数
m	…	重合度 (1分子中に構造単位がいくつ連結しているかを示す数)
R_{aus}	…	単位構造中の芳香族環の数
R_a	…	1分子中の芳香族環の数
R_T	…	1分子中のナフテン環, 芳香族環数を含めた全環数

初めに, **Table 3-10 A** より各 ASP の芳香族指数 f_a は ASP (UZ) ; 0.51 > ASP (HT) ; 0.48 であり, ASP (UZ) は ASP (HT) よりも芳香族性が高いことが示され, 元素分析, NMR 測定の結果とも一致した。

次に, 分子内の縮合芳香族環を骨格とした単位構造における芳香族環の数を表す R_{aus} を比較すると, ASP (UZ) ; $R_{aus} = 6.0$, ASP (HT) ; $R_{aus} \cong 5.9$ であり, いずれも同程度の値を示した。よって, 各 ASP の単位構造における縮合芳香族環は同程度の大きさと推測された。また, 分子全体の芳香族環縮合度を示す H_{aus}/C_{aus} において, H_{aus} は“芳香族環の外周における置換可能な炭素”と同一であるため, H_{aus}/C_{aus} の値が低いほど芳香族環の縮合度が高く, 大きな縮合芳香族環となるが, **Table 3-10 A** より H_{aus}/C_{aus} は ASP (UZ) ; 0.63 \geq ASP (HT) ; 0.62 であり, 同程度であった。一方, 1分子中に単位構造がいくつ連結しているのかを示す重合度 m が ASP (UZ), ASP (HT) のいずれも $m > 1$ を示したことから, ASP (UZ) 分子および ASP (HT) 分子は“Archipelago (列島)”型 (**Scheme 3-1A (c)**) に該当する分子構造を有すると考えられる。さらに, ASP (UZ) ; $m \cong 3.4$, ASP (HT) ; $m \cong 4.2$ であったことから, ASP (HT) は ASP (UZ) より1分子中に縮合芳香族環を骨格とした単位構造が多く連結していると考えられる。また, $^{13}\text{C-NMR}$ では ASP (UZ), ASP (HT) のいずれもナフテン炭素 (β 位) が確認され, R_a (分子内の全芳香族環数) < R_T (分子内の全環数) であったことから, ASP (UZ), ASP (HT) のいずれもナフテン環が含まれるといえる。

また, **Table 3-10 A** より, 芳香族環に側鎖がついている割合 (置換度) σ は ASP (UZ), ASP (HT) とともに同程度 (ASP (UZ) ; $\sigma = 0.47$, ASP (HT) ; $\sigma \cong 0.47$) であるが, 環に結合している脂肪族鎖の平均鎖長 n は ASP (UZ) ; 4.9 < ASP (HT) ; 5.7 であ

ることから、縮合芳香族環に結合した脂肪族側鎖の割合（数）は ASP (UZ), ASP (HT) ともに同程度であるが、ASP (HT) には ASP (UZ) と比較してわずかに長い脂肪族側鎖が結合していると推測され、ASP (HT) は ASP (UZ) より脂肪族性が高いことを支持している。

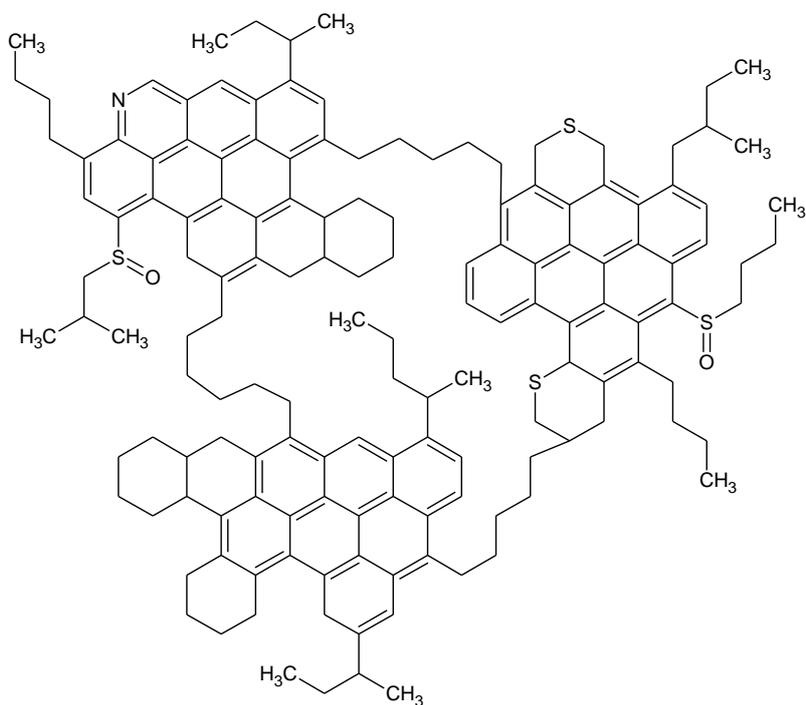
さらに、ここでは実験結果を図示していないが、ASP (UZ) の IR スペクトル分析 (ATR 法, 1 回反射, $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, Scan ; 1024 回) を行い, C-S 伸縮振動 (669.1 cm^{-1} , 脂肪族-CH₂-S-CH₂-), N-H 伸縮振動 (1164.8 cm^{-1} , 芳香族-CH-N-CH-), S=O 伸縮振動 (1028.7 cm^{-1})¹¹⁾ がそれぞれ検出された。また, ASP (HT) にも同様な吸収が確認された。

よって, **Table 3-10A** に示した各 ASP の構造パラメーターと, **Tables 3-7 ~ 3-9** に示した分子量, 元素分析値, ¹³C-NMR および前述の IR スペクトル分析の結果を総合し, ASP (UZ), ASP (HT) の分子モデルを **Fig. 3-6 (A), (B)** に示した。

Table 3-10A Molecule parameter of ASP (UZ) and ASP (HT)

	ASP (UZ)	ASP (HT)
f_a	0.51	0.48
σ	0.47	0.47
H_{aus}/C_{aus}	0.55	0.55
n	4.9	5.7
C_{aus}	22	22
m	3.4	4.2
R_{aus}	6.0	5.9
R_a	20	25
R_T	27	34

(A) ASP (UZ)



(B) ASP (HT)

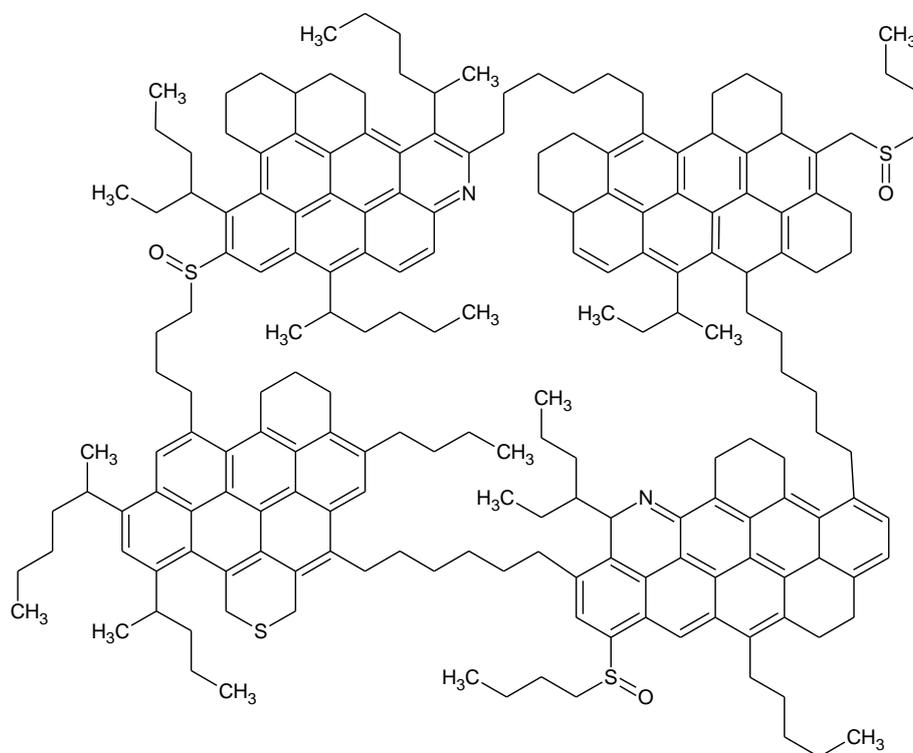
**Fig. 3-6 Model of Asphaltene molecule obtained from UZ and HT**

Fig. 3-6 に示した各 ASP モデル分子の、分子量、元素組成を Table 3-10B に示した。Table 3-10 B より、各 ASP 分子モデルの分子量は ASP (UZ) ; 2108, ASP (HT) ; 2772 であり、GPC による (代表) 分子量の実測値 (ASP (UZ) ; 2100, ASP (HT) ; 2800) と概ね一致した。また、ASP 分子モデルの元素組成も、概ね実測値に近い値を示し、H / C 比が ASP (UZ) ; 1.14 < ASP (HT) ; 1.19 を示したことから芳香族性は ASP (UZ) が高いといえ、これまでの結果とも一致した。したがって、Fig. 3-6 に示した ASP (UZ) および ASP (HT) の分子モデルは妥当と考えられる。

Table 3-10B Molecular weights and composition of model of ASP molecule

	ASP (UZ)		ASP (HT)	
<i>M</i>	2108	(2100)	2772	(2800)
C [mass%]	83.7	(84.1)	84.0	(83.7)
H [mass%]	7.99	(7.99)	8.58	(8.34)
N [mass%]	0.66	(0.89)	1.01	(1.17)
S+O [mass%]	7.59	(7.00) ※2	6.63	(6.82) ※2
<i>H/C</i> [-]	1.14	(1.13)	1.22	(1.19)

※1 () ; Molecular weights and elemental analyses of Asphaltenes (Tables 3-7, 3-8)

※2 Table 3-8, Others

e. 界面活性

Table 3-11 に、0.5 mass% ASP（および 0.5 mass% C10-ASP）を添加したトルエン溶液 - 蒸留水間の界面張力 γ を、室温下（25 °C）で測定した結果を示す。また、R が 0.5 mass%となるように DAO を添加した 0.5 mass% R 含有トルエン溶液 - 蒸留水 間の界面張力の値も示した。界面張力の測定は、滴重法（ライジングドロップ）により行った。本研究では、界面活性作用を評価する際に ASP, R をトルエンまたはパラフィン - トルエン混合物に添加して油相とし、油相 - 蒸留水 間の界面張力 γ が添加前と比較して低下するほど“界面活性作用が高い”とした。

Table 3-11 より、ASP, C10-ASP, R を添加した油相 - 蒸留水 間の界面張力は、いずれもトルエン - 蒸留水 間の値（36.6 mN/m）から低下し、ASP, C10-ASP, R にそれぞれ界面活性作用が確認された。0.5 mass% C10-ASP 含有トルエン溶液 - 蒸留水間の界面張力 γ は、同濃度の ASP の場合と同程度あるいはわずかに高い値を示したことから、ASP と C10-ASP の界面活性作用はほぼ同程度と考えられる。一方、UZ 系, HT 系のいずれも、界面張力 γ は Toluene > ASP (0.5 mass%) > R (0.5 mass%) の傾向を示した。これは、ASP < R の順に界面活性が高いことを示唆している。さらに、ASP, R の界面張力を油種別で比較すると、界面張力は ASP, C10-ASP, R のいずれも HT 系 > UZ 系の傾向を示した。例えば、ASP の場合、HT 系 ; 35.5 mN/m, UZ 系 ; 31.4 mN/m である。したがって、UZ に含まれる ASP, R は HT に含まれるものより高界面活性であることが明らかとなった。

Table 3-11 Interfacial tension at oil-water interface

Oil phase	Interfacial tension γ [mN/m]*	
	Obtained from UZ	Obtained from HT
Toluene	36.6	
ASP (0.5 mass%)	31.4	35.5
C10-ASP (0.5 mass%)	31.5	35.9
R (0.5 mass%)	24.5	27.7

※ at r.t.(25 °C)

3. 3. 3. PT-X 系モデル W/O エマルジョンを用いた安定化因子の検討

a. ASP, DAO, WLO を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価

3.2.4.a の操作で、パラフィンとトルエンの混合物 (PT) に対し、UZ から分離したアスファルテン (ASP), 脱れき油 (DAO), ワックス状油 (WLO) を 0.5 mass% 添加したモデル油相 (PT-X (UZ), X=ASP, DAO, WLO) を調製した。各モデル油相の物性 (油相の動粘度, 蒸留水-油相 (PT-X) 間の界面張力, 油相に対する水の溶解度) を **Table 3-12** に示す。また, **Fig. 3-7** に, 水分濃度 1 mass% の PT-X 系モデル W/O エマルジョンを調製したのちに遠心分離 (1,000 rpm, 15 min) による水分離を行ったときの水分濃度の推移を示した。さらに, HT から分離した ASP (ASP (HT)) を用いて同様に PT-X 系モデル W/O エマルジョンを調製し, 遠心分離による水分離を行ったときの結果も併せて示した。**Fig. 3-7** における水分濃度は“油相中に分散した水 (水粒子)”と“油相に溶解した水”の総量であるため, 各モデル油相に対する水の溶解度 (**Table 3-12**) をもとに, 油相 (PT-ASP (UZ), PT-DAO (UZ), PT-ASP (HT)) に溶解した水分量を計算すると 93~116 ppm (約 0.01 mass%) であった。一方, **Fig. 3-7** に示した各 W/O エマルジョンの 15 min における水分濃度は 130 ppm ~ 0.155 mass% であり, 油相に溶解した水 (計算値) よりも高い値を示したことから, **Fig. 3-7** に示された水分濃度 (分離途中の PT-X 系モデル W/O エマルジョン中に存在する水) は概ね水粒子として油相に分散した水によるものであり, 第 2 章 (原油系 W/O エマルジョン) と同様に水粒子の沈降メカニズムを議論した。

Table 3-12 Interfacial tension at oil-water interface and solubility of water in oil phases

Oil phase	ν [mm ² /s]	γ [mN/m] [※]	Solubility [mg-H ₂ O/g-oil] [※]
PT	9.32	41.9	4.10
PT-WLO (UZ)	9.26	41.4	10.0
PT-DAO (UZ)	9.10	39.2	10.4
PT-ASP (UZ)	9.44	34.0	11.6
PT-ASP (HT)	8.92	40.5	9.33

※ at r.t. (25 °C)

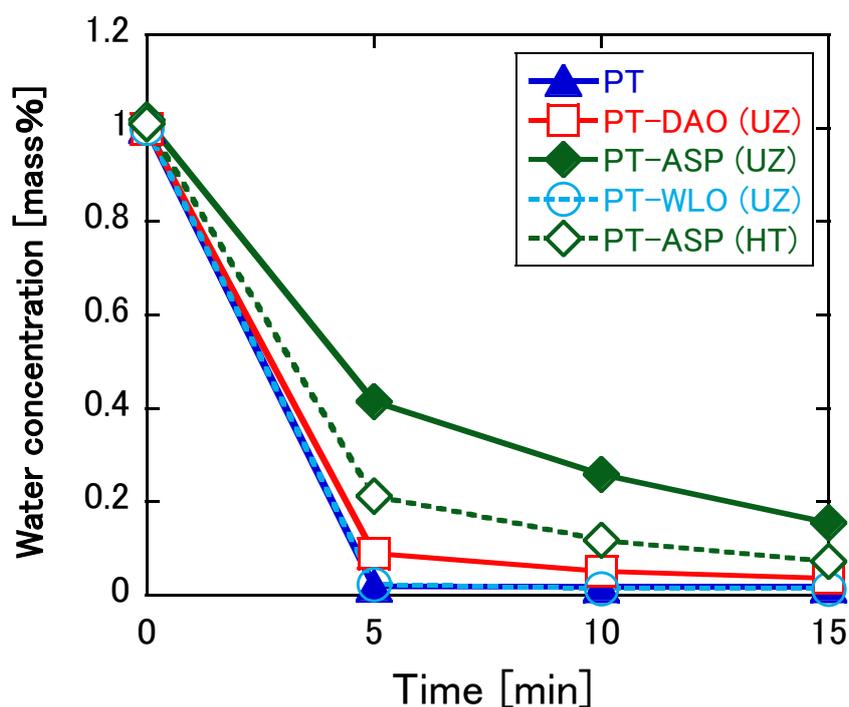


Fig. 3-7 Effect of different fractions (ASP, DAO, WLO) on the stability of W/O emulsion in PT-X model oils

本研究（第3章）では、W/O エマルジョンの安定性を評価する際、各モデル W/O エマルジョンから水分離実験（遠心分離または自然沈降）を行い、水分濃度が高いほど“W/O エマルジョンは安定である”とした。**Table 3-12** より、モデル油相（PT-X (UZ), X = ASP, DAO, WLO) の動粘度は同程度の値 (9.10~9.44 [mm²/s]) を示したことから、モデル油相の粘性条件はいずれもほぼ等しいといえる。一方、**Fig. 3-7** より、PT【原油からの分離成分 (X) は未添加】、および PT-WLO (UZ)【WLO (DAO から R を除去したもの) を添加】を用いて調製したモデル W/O エマルジョンは、いずれも 5 min の遠心分離で水が沈降分離し、水分濃度は 0.1 mass% 以下に低下した。これに対して、PT-ASP (UZ)【ASP を添加】、および PT-DAO (UZ)【DAO (R を含有) を添加】を用いて調製したモデル W/O エマルジョンは、油相粘度が PT とほぼ等しいにも関わらず遠心分離後も水が残留し、ASP, DAO (R) の添加後は明らかに水の沈降が抑制されることが確認された。同様に、HT から分離した ASP の添加後においても水の沈降が抑制されることが確認された。また、**Table 3-12** より蒸留水-PT-X (UZ) 間の界面張力 γ を比較すると、ASP, DAO (R を含有) を添加したものは未添加 (PT) の場合と比較して界面張力が大幅に低下し、ASP および DAO (R を含有) に界面活性作用が確認された。これに対して、WLO (DAO から R を除去) を添加したものは PT と同程度の値を示し、界面活性作用は確認されなかった。したがって、原油系 W/O エマルジョンの形成および安定化に寄与する界面活性成分はすべて ASP および R に含まれている（集約されている）と考えられ、既往の研究とも一致した^{4), 21)}。

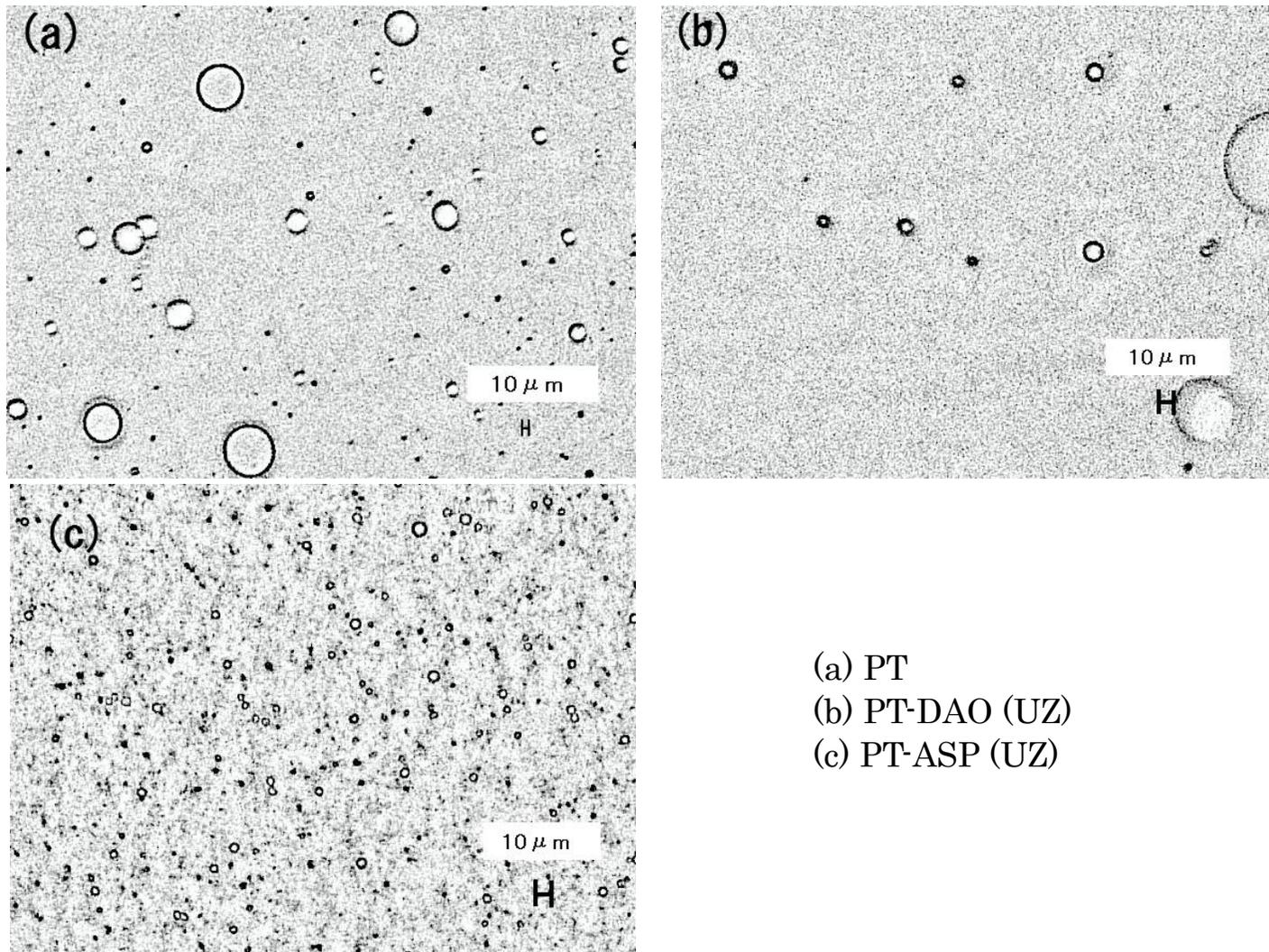
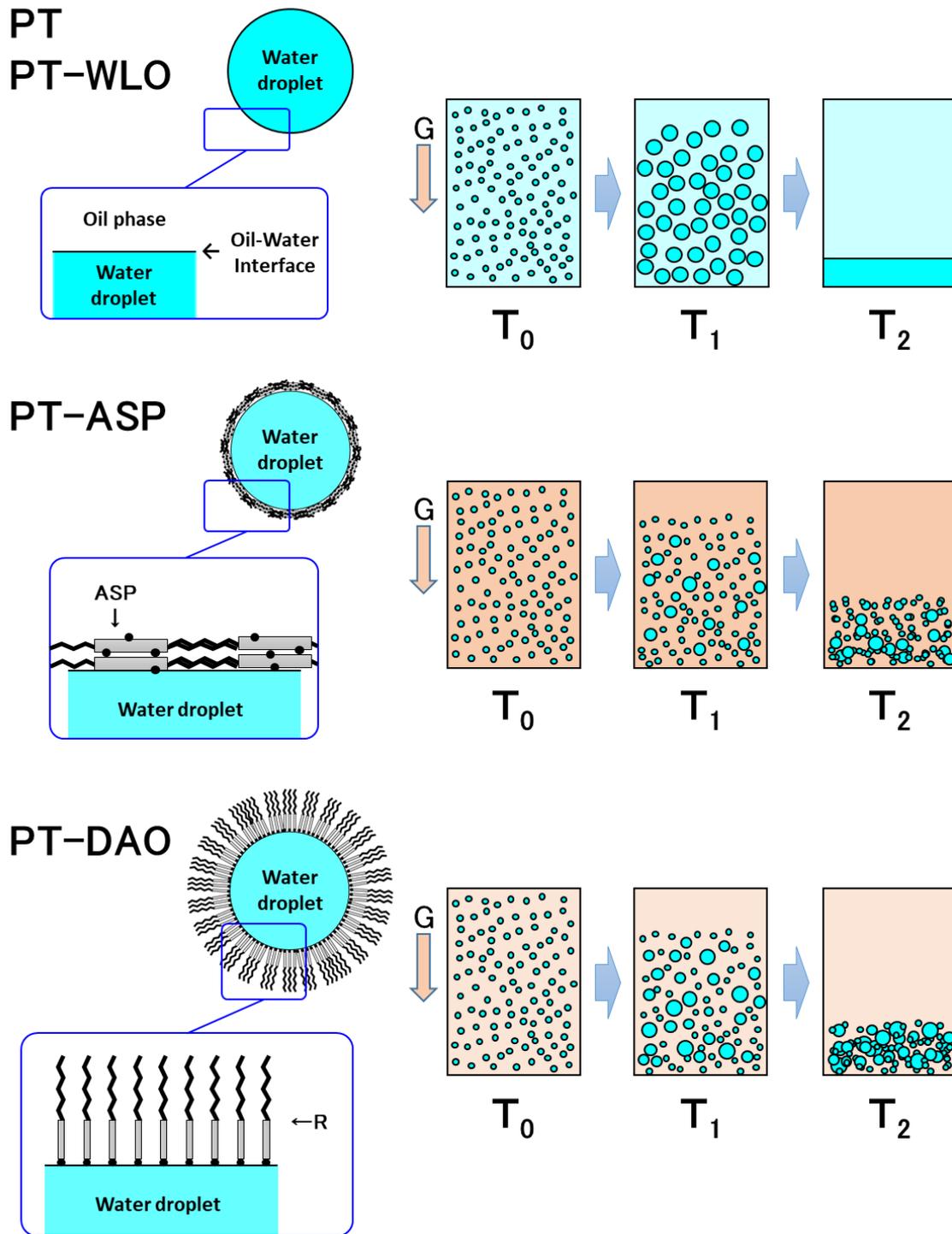


Fig. 3-8 Optical micrograph of model W/O emulsions in PT-X model oils (X ; obtained from UZ, $\times 100\sim 200$)

Fig. 3-8 に a. PT, b. PT-DAO (UZ), c. PT-ASP (UZ) をそれぞれ用いて調製した PT-X 系モデル W/O エマルジョンの、調製から約 5 分経過後の光学顕微鏡写真を示す。各油相の粘性条件はほぼ等しいため PT-X 系モデル W/O エマルジョンにおける、調製した直後（ホモジナイザーによる高速攪拌終了直後）の水粒子径はいずれも同程度と考えられる。しかし、調製から約 5 分経過後には、PT【原油からの分離成分（X）は未添加】を用いて調製したモデル W/O エマルジョンには大径（約 40 μm ）の水粒子が確認され（**Fig. 3-8 (a)**）、PT-DAO (UZ)、PT-ASP (UZ) を用いて調製したモデル W/O エマルジョンには小径（約 10 μm ）の水粒子がそれぞれ確認された（**Figs. 3-8 (b),(c)**）。また、光学顕微鏡観察時には、PT を油相とした W/O エマルジョンでは水粒子同士が接触するとただちに合一して大きくなる様子、および水粒子が容易に破損（球形を保持できず、半球状に接触）する様子が確認された（**Figs. 3-8 (a), (b)**）において、崩れた円形の水粒子あるいは輪郭のぼやけた水粒子は破損した水粒子である。よって、a. PT を用いた場合においては安定な界面膜をもたない水粒子が形成され、水粒子同士が合一し大型化したことで大径の水粒子が多く観察されたと考えられる。一方、b. PT-DAO (UZ) を用いて調製したモデル W/O エマルジョンにおいては、PT を用いた場合と比較して水粒子同士が接触しても比較的合一しづらく、水粒子が破損しづらい様子が確認された。さらに、c. PT-ASP (UZ) を用いたモデル W/O エマルジョンにおいては、PT、PT-DAO (UZ) と比較して、水粒子同士が接触しても合一しづらい様子が確認された。この場合、水粒子の破損はめったに観測されず比較的堅固な水粒子が形成されたことがわかる。したがって、c. PT-ASP (UZ)（および b. PT-DAO (UZ)）を用いた場合においては比較的堅固な水粒子が形成し、水粒子同士の合一が抑制されたことで、調製から光学顕微鏡観察までの経過時間は a. PT の場合と同程度にも関わらず小径の水粒子が多く観察されたと考えられる。

大きな水粒子は小さな水粒子と比較して遠心力のかかる系においても沈降速度が大きくなるため、水の沈降分離に有利である。そのため、a. PT を用いたモデル W/O エマルジョンにおいては、エマルジョン調製直後から遠心分離中にかけて水粒子同士が容易に合一して大型化したことで水粒子が沈降しやすくなり、短時間（5 min）で水が沈降分離したと考えられる。また、WLO【PT と同じく 5 min で水が沈降分離】を用いたモデル W/O エマルジョンにおいても同様な現象が起きたと推測される。一方、R が含まれる b. PT-DAO (UZ) および、ASP が含まれる c. PT-ASP (UZ) を用いたモデル W/O エマルジョンにおいては、エマルジョン調製直後から遠心分離中にかけても水粒子同士の合一が抑制され、小径の水粒子が維持されたことで水粒子が沈降しづらく、水分離が抑制されたと考えられる。Jones らはアスファルテンおよびレジンを水粒子表面（油水界面）に膜を形成することで原油系 W/O エマルジョンを安定化すると指摘し²⁾、その機構を McLean らが模式的に表している（Scheme 3-2 (b)⁸⁾）。したがって、Fig. 3-7 の結果は、ASP、R がそれぞれ油水界面に膜を形成して水粒子同士が衝突しても合一しにくい W/O エマルジョンを形成したことによると考えられる^{2), 22), 23)}。一方、WLO にはワックス分が含まれるが、PT と同様に短時間で水が分離したことから、ワックス分はエマルジョン安定化に寄与する油水界面膜の形成には関与しないと考えられる。また、Figs. 3-7, 3-8 より、ASP によって形成された油水界面膜は、R の場合と比較して堅固であり、水粒子同士の合一を抑制して水粒子の大型化を防ぐことで PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定化に寄与したことが示唆された（Scheme 3-5）。



Scheme 3-5 Model of emulsion stabilization using ASP and R

b. ASP, C10-ASP を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価

前項において、ASP を添加した油相は比較的堅固な油水界面膜を形成し、最も安定なエマルジョンを形成した。**3.3.1.b** に前述の通り、ASP は 1) 高級直鎖アルカン不溶分 (C10-ASP)、2) 高級直鎖アルカン可溶-低級直鎖アルカン不溶分から構成される。そこで、原油系 W/O エマルジョンの安定性において 1)、2) が及ぼす影響を検討するため、各原油 (UZ, HT) から ASP および C10-ASP をそれぞれ分離し、これを 0.1 mass% 添加して PT-X 系モデル油相を調製した。また、**3.2.4.b** の操作で PT-X 系モデル W/O エマルジョンを調製し、水分離によってエマルジョンの安定性を評価した。

Fig. 3-9A に、ASP (UZ, HT) または C10-ASP (UZ, HT) を用いた水分濃度 1 mass% の PT-X 系モデル W/O エマルジョンを遠心分離 (1,000 rpm, 15 min) したときの水分濃度の推移を示す。**Fig. 3-9A** より、C10-ASP を用いて調製した PT-X 系モデル W/O エマルジョンは、PT【ASP も C10ASP も含まない】と比較して水が残留しやすい傾向を示し、C10-ASP の添加により比較的安定な W/O エマルジョンが形成したことが確認された。しかし、C10-ASP を用いたモデル W/O エマルジョンは、同濃度の ASP を用いた場合と比較してわずかに水が分離しやすい傾向を示し、この傾向は UZ 系、HT 系いずれにおいても確認された。したがって、C10-ASP を用いた W/O エマルジョンは ASP の場合と比較して安定性が低いことが示唆された。そこで、同様に調製した PT-X 系モデル W/O エマルジョンを、自然沈降 (重力沈降) による水分離を行いエマルジョンの安定性を評価した。

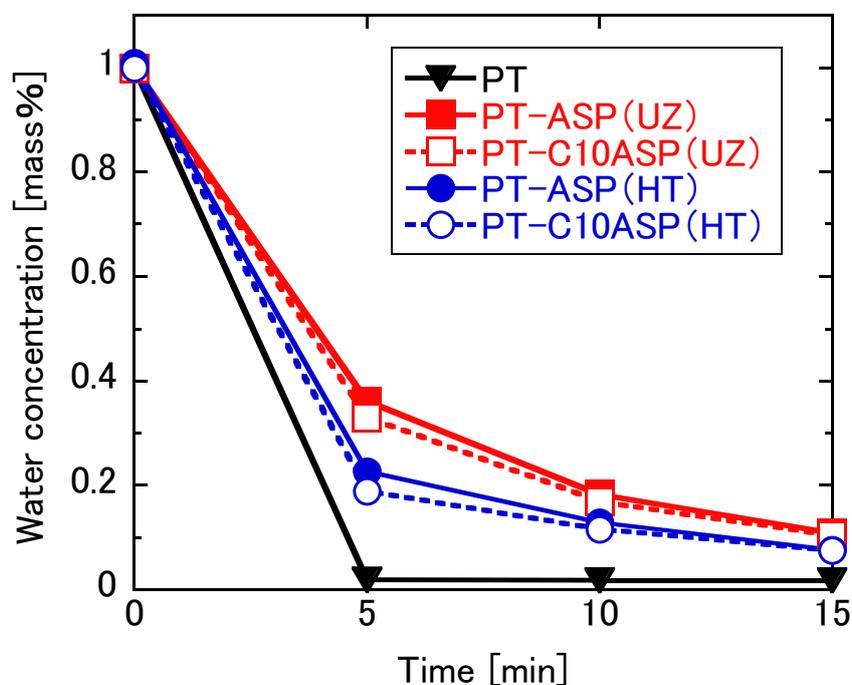


Fig. 3-9A Effect of different fractions (ASP, C10-ASP) on the stability of W/O emulsion in PT-X model oils (Centrifugal separation)

Fig. 3-9B に、PT-ASP (UZ, HT) および PT-C10ASP (UZ, HT) を油相とした水分濃度 1 mass% の PT-X 系モデル W/O エマルジョンを、室温下 (25 °C)、5 h 静置して自然沈降 (重力沈降) による水分離を行ったときの水分濃度の推移を示す。**Fig. 3-9B** より、C10-ASP を用いて調製した PT-X 系モデル W/O エマルジョンは、PT と比較して水が残留する傾向を示し、比較的安定な W/O エマルジョンの形成が確認された。しかし、UZ 系、HT 系いずれにおいても、C10-ASP を用いたモデル W/O エマルジョンは同濃度の ASP を用いた場合と比較すると水が分離しやすい傾向を示し、C10-ASP を用いた W/O エマルジョンは ASP の場合と比較して安定性が低いことが示された。

C10-ASP は ASP 中の 1) 高級直鎖アルカン不溶分に相当し、**Table 3-11** より界面活性作用は ASP と同程度と考えられる。しかしながら、1) のみを用いた油相 (PT-C10ASP) は、1) と 2) 高級直鎖アルカン可溶-低級直鎖アルカン不溶分を両方含む油相 (PT-ASP) よりも低いエマルジョン安定性を示した (**Figs.3-9A, 3-9B**)。したがって、1) の留分がエマルジョンを維持する能力は、1), 2) を組み合わせた場合よりも低く、界面張力のみでは説明できないといえる。言い換えれば、ASP, C10-ASP によって形成された油水界面膜の安定性は界面張力以外の因子にも影響されると推測される。そこで、ASP, C10-ASP により形成した油水界面膜の安定性を検討するため、各モデル W/O エマルジョンの自然沈降における水粒子径 (体積平均径 MV) の測定を行い、その結果を **Table 3-13** に示した。

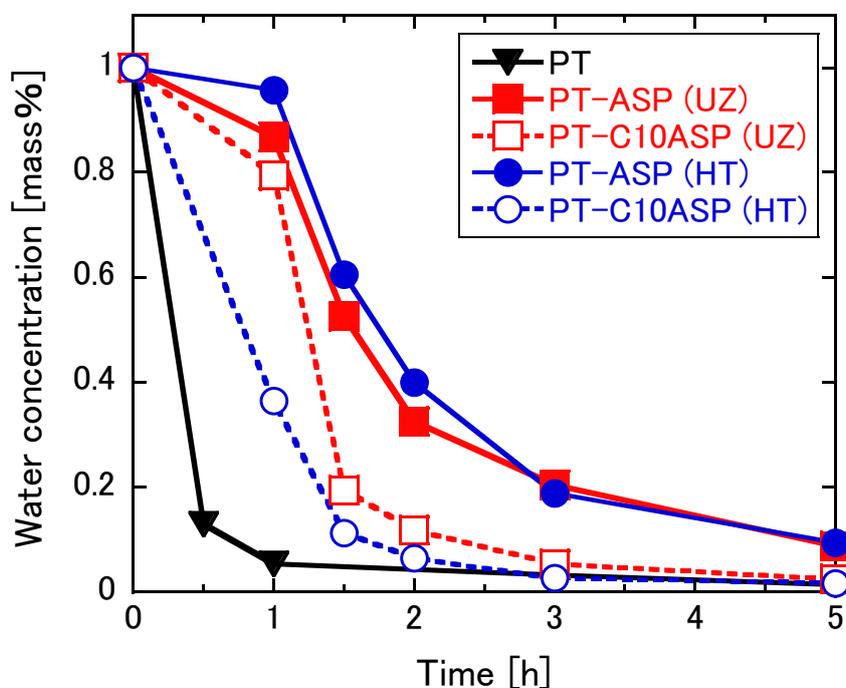


Fig. 3-9B Effect of different fractions (ASP, C10-ASP) on the stability of W/O emulsion in PT-X model oils (Gravitational sedimentation)

Table 3-13 Chronological change in water particle size in water-in-PT-X emulsions

Time [h]	PT-ASP (UZ)	PT-C10ASP (UZ)	PT-ASP (HT)	PT-C10ASP (HT)
	$MV[\mu\text{m}]$	$MV[\mu\text{m}]$	$MV[\mu\text{m}]$	$MV[\mu\text{m}]$
0	8.4	7.4	8.8	<u>9.3</u> [※]
1	8.2	<u>8.3</u> [※]	<u>10.5</u> [※]	<u>9.3</u> [※]
1.5	<u>8.9</u> [※]	7.1	9.2	8.0
2	7.6	7.5	7.8	7.5
ΔMV ($MV_{0h} \rightarrow MV_{xh}$ [※])	+ 0.5	+ 0.9	+ 1.7	± 0

※ Underline ; Local maximum value of MV

Table 3-13 に、**Fig. 3-9B** と同様の条件で実施した各モデル W/O エマルジョンの自然沈降実験における水粒子径（体積平均径 MV ）をまとめた。**Table 3-13** より、各 PT-X 系モデル W/O エマルジョンにおいて、水粒子の MV は概ね初期の値から増加して極大値を示したのちに減少する傾向を示した。このことは、**2.3.4.** で述べたように、原油系 W/O エマルジョンの水粒子の自然沈降において、沈降中に水粒子径（ MV ）は“初期の値から増加して極大値を示したのちに減少する”という傾向と一致する。したがって、PT-X 系モデル W/O エマルジョンにおいても、水粒子は **Scheme 2-4** で示したメカニズムで沈降分離すると考えられる。次に、各 PT-X 系モデル W/O エマルジョンの自然沈降実験中に水粒子の MV が極大を示した時間を比較した。

Table 3-13 より、PT-X 系モデル W/O エマルジョンの自然沈降実験中に水粒子の MV が極大を示した時間をアスファルテン種別（ASP, C10-ASP）に比較すると、ASP (UZ) および C10-ASP (UZ) を用いた場合、ASP (UZ) ; 1.5 h, C10-ASP (UZ) ; 1 h でそれぞれ MV の極大を示し、C10-ASP (UZ) を用いたエマルジョンが早期に水粒子の MV の極大を示した。また、ASP (HT) および C10-ASP (HT) を用いた W/O エマルジョンにおいても同様な傾向が確認された。これは、ASP, C10-ASP によって水粒子表面（油水界面）に形成した膜の安定性が、UZ 系、HT 系いずれも ASP > C10-ASP の関係にあることを示している。したがって、ASP 中の高級直鎖アルカン不溶分（C10-ASP）のみではエマルジョンを安定に維持する能力は低いと言える。

Table 3-7 より、油種別の各アスファルテン種の（代表）分子量は、 $M_{ASP(UZ)} ; 2100 > M_{C10-ASP(UZ)} ; 1200$ および、 $M_{ASP(HT)} ; 2800 < M_{C10-ASP(HT)} ; 4400$ であり、各モデル油相における油水界面膜の安定性の傾向（ASP > C10-ASP）とは相関しなかった。一方、

Table 3-8 より各アスファルテン種の芳香族性 (H/C 比) は ASP (UZ) ; 1.13 < C10-ASP (UZ) ; 1.15 , および, ASP (HT) ; 1.19 < C10-ASP (HT) ; 1.22 であり, 芳香族性の低い (すなわち H/C 比の高い) アスファルテン種ほど早期に MV が極大を示し, 油水界面膜の安定性が低い傾向を示した。したがって, W/O エマルジョンにおいて水粒子表面に形成したアスファルテン種による膜の安定性は, アスファルテン分子の芳香族性が影響すると考えられる。

また, **Table 3-13** より油種別 (UZ, HT) に水粒子の MV が極大を示した時間を比較すると, HT から分離した ASP (HT) および C10-ASP (HT) を用いた W/O エマルジョンは, UZ から分離した ASP (UZ) および C10-ASP (UZ) を用いた場合よりも早期に MV の極大を示した。例えば ASP (UZ) の場合 1.5 h で MV の極大を示したのに対し, ASP (HT) の場合 1 h で MV の極大を示した。これは, ASP, C10-ASP によって水粒子表面 (油水界面) に形成した膜の安定性が, ASP (UZ) > ASP (HT) および, C10-ASP (UZ) > C10-ASP (HT) の関係にあることを示唆している。さらに, **Table 3-13** より各油相において, 水粒子の MV の極大径 (X h) と 0 h における MV との差 (ΔMV ; MV 極大径 - MV_{0h}) を計算すると, ASP (UZ) を用いて調製した PT-X 系モデル W/O エマルジョンは, $\Delta MV = +0.5 \mu\text{m}$ であり, 水粒子径 (MV) は静置前 (0 h) から $0.5 \mu\text{m}$ 増加した。一方, ASP (HT) を用いた場合は $\Delta MV = +1.7 \mu\text{m}$ であり, ASP (UZ) と比較すると水粒子径の増加割合が約 3 倍であった。これは, “ASP (HT) により形成された油水界面膜の安定性 (強度) が ASP (UZ) により形成されたそれよりも低く, 水粒子径が増大しやすいこと” を支持している。また, これらは第 2 章において示唆された, “HT は UZ と比較して水粒子同士が合一しやすい環境を与える原油であること” をも支持している。

しかし, **Table 3-13** において水粒子の MV が極大を示した時間より, 水粒子は PT-ASP (UZ) < PT-ASP (HT) \leq PT-C10ASP (UZ) < PT-C10ASP (HT) の順に合一しやすいと考えられるが, **Fig. 3-9B** より水分濃度は PT-ASP (HT) \geq PT-ASP (UZ) > PT-C10ASP (UZ) > PT-C10ASP (HT) で推移した。したがって, アスファルテン種により形成した油水界面膜における “水粒子の合一しやすさ” と PT-X 系モデル W/O エマルジョンの水の分離性とは必ずしも相関しなかった。よって, 原油系 W/O エマルジョンの安定性をアスファルテン種 (ASP, C10-ASP など) による影響のみで議論することは困難であり, レジン (R) やレジン / アスファルテンの比率などといった複合的な要因を検討する必要があるといえた。そこで, ASP, R による W/O エマルジョン安定性への影響を検討するため, 次項の実験を行った。

3. 3. 4. T-X 系モデル W/O エマルジョンを用いた安定化因子の検討

3.3.3.では、高粘度タイプの流動パラフィン (P) に対してトルエン (T) と ASP, DAO (R) を添加したものをモデル油相 (PT-X) として用いた。これは、原油に近い条件 (i. 粘性条件が原油に近い, ii. 脂肪族化合物と芳香族化合物が共存) で検討することを意図したものである。しかし、PT-X 系モデル W/O エマルジョンは形成した水粒子の沈降に時間を要する。そこで 3.3.4.では、短時間で ASP, R による W/O エマルジョン安定性への影響を判別するため、粘性が低いトルエンベースのモデル油相 ; T-X を用いた。

Table 3-14 に、3.2.5.で調製した T-X 系モデル油相の、蒸留水-油相 (T-X) 間の界面張力、および油相に対する水の溶解度をそれぞれ示した。T-X 系モデル油相は、トルエンに対して各原油 (HT, UZ) から分離した ASP, 脱れき油 (DAO) を所定量添加し、ASP または R の含有率が 0.15 mass% ないし 0.50 mass% となるように調製した。

また、Figs. 3-10A, 10B に、ASP (HT) ないし R (HT) を用いて調製した T-X 系モデル W/O エマルジョン 30 g を、50 mL スクリュー管に入れて室温 (25 °C) 下、60 min 静置したときの水分濃度の推移を示した。

**Table 3-14 Interfacial tension at oil-water interface
and solubility of water in oil phases**

Oil phase	X [mass%]	γ [mN/m]**	Solubility [mg-H ₂ O/g-oil] *
Toluene	-	36.2	46.7
T-ASP (UZ)	0.15	33.9	49.4
T-R (UZ)	0.15	31.1	54.2
T-ASP (UZ)	0.50	31.8	52.1
T-R (UZ)	0.50	24.5	47.7
T-ASP (HT)	0.15	35.2	48.2
T-R (HT)	0.15	32.1	49.8
T-ASP (HT)	0.50	32.8	51.6
T-R (HT)	0.50	27.7	46.7

※ at r.t. (25 °C)

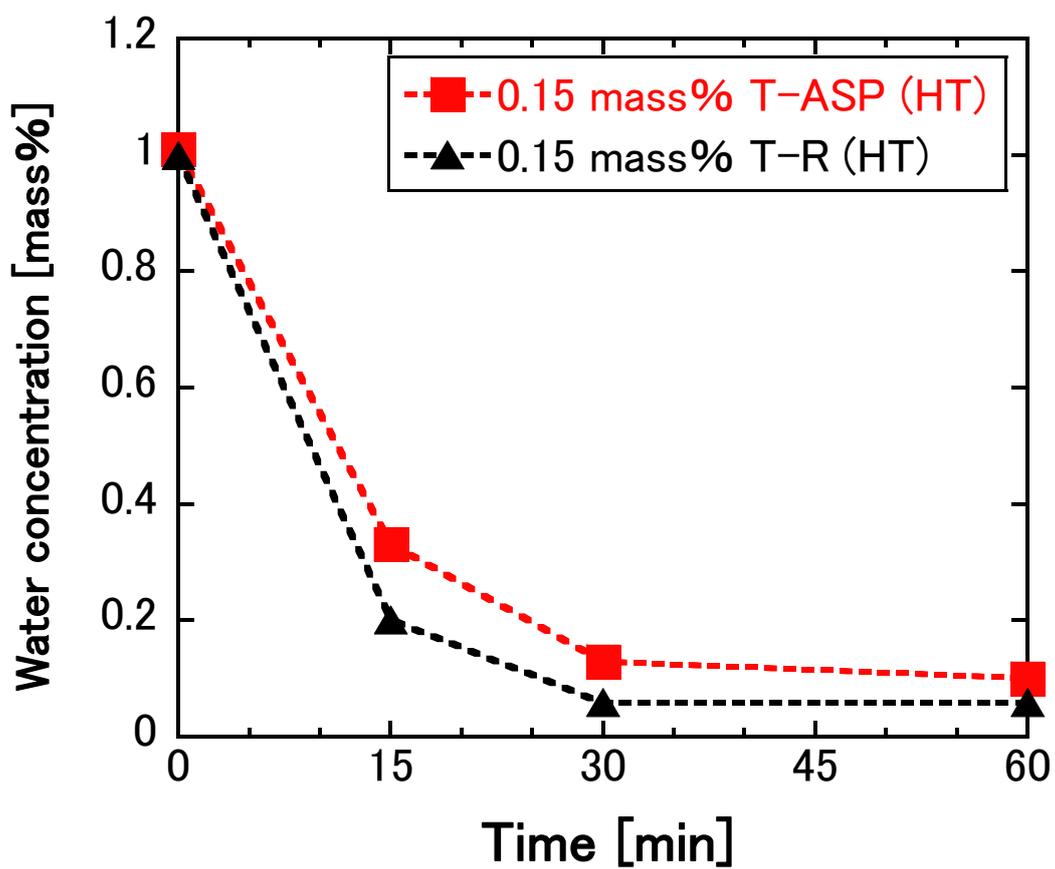


Fig. 3-10A Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.15 mass%, obtained from HT)

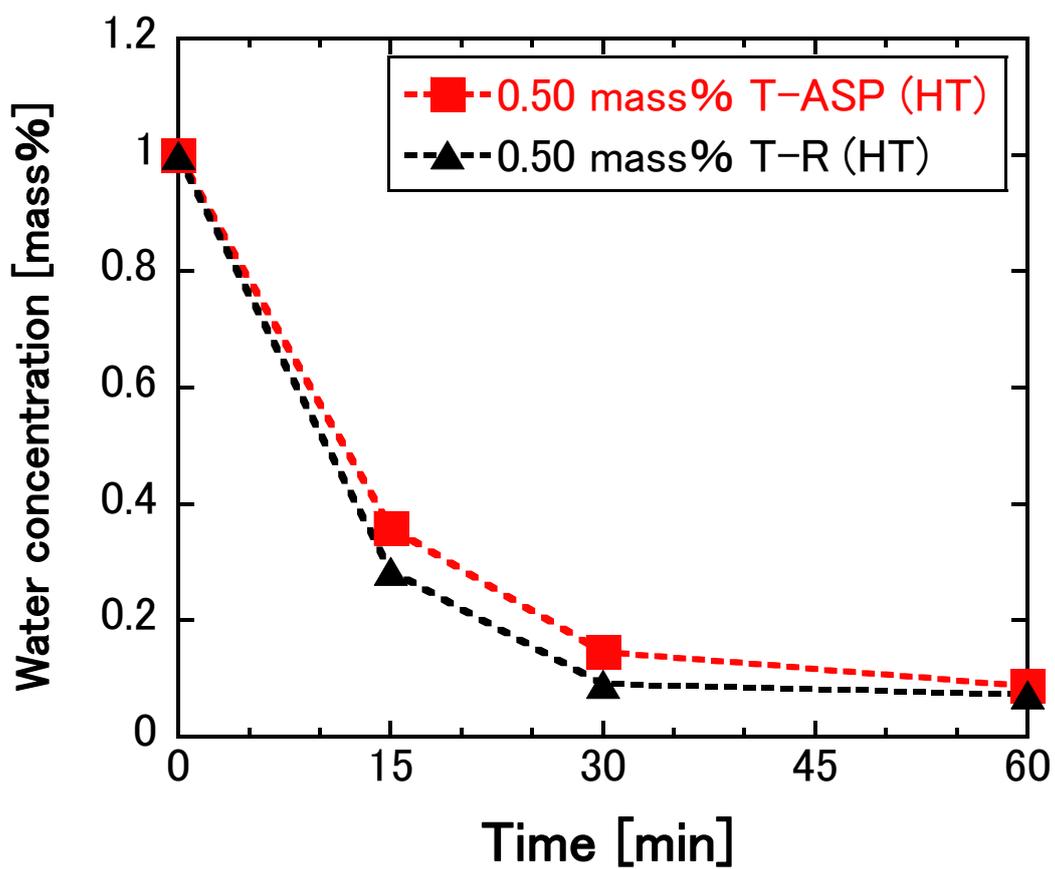


Fig. 3-10B Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.50 mass%, obtained from HT)

Figs. 3-10A, 10B より、HT から分離した ASP (HT), R (HT) を用いて調製した T-X 系モデル W/O エマルジョンから、自然沈降による水分離を行ったとき、水分濃度は T-ASP (HT) > T-R (HT) で推移し、R を添加した油相 (T-R) が ASP を添加した油相 (T-ASP) よりも水を分離しやすい傾向を示した。**Table 3-14** より、蒸留水-T-X (X=ASP, R, 0.15 ~0.50 mass%) 間の界面張力は T-X (HT), T-X (UZ) のいずれも T-ASP > T-R の傾向を示し、R を添加した油相 (T-R) が同濃度の ASP を添加した油相よりも高い界面活性を示した (これは、**3.3.2.e** の結果とも一致した)。しかし、ASP (HT), R (HT) を用いた T-X 系モデル W/O エマルジョンは、T-R を用いた油相が高界面活性を有するにもかかわらず水分離しやすい傾向を示し、T-X 系モデル W/O エマルジョンからの水分離の傾向と、蒸留水-T-X 間の界面張力の序列とは必ずしも相関しなかった。したがって、原油系 W/O エマルジョンからの水分離と同様に、T-X 系モデル W/O エマルジョンからの水分離においても、油水界面における界面張力 γ の値のみを用いて議論することは困難であることが示唆される。

3.3.3. では、パラフィン-トルエン混合物 (PT) に ASP や DAO (R を含有) を添加した油相は、PT (未添加の場合) と比較して水粒子同士が接触しても合一しづらいエマルジョンが形成したことを示した。トルエンベースの T-X を用いたエマルジョンにおいても **Scheme 3-5** に示したメカニズムと同様に ASP (HT), R (HT) を添加したことで水粒子表面 (油水界面) に安定な膜が形成し、かつ、ASP (HT) によって形成した油水界面膜の安定性が R (HT) よりも高いため水粒子同士の合一による大型化が抑制されたと考えられる。このように考えれば、T-X (HT) を用いたエマルジョンからの水分離の傾向 (T-ASP (HT) < T-R (HT)) を説明することができる。

一方、**Figs. 3-11A, 11B** に、ASP (UZ) ないし R (UZ) を用いて調製した T-X 系モデル W/O エマルジョン 30 g を、50 mL スクリュー管に入れて室温 (25 °C) 下、60 min 静置したときの水分濃度の推移を示した。**Figs. 3-11A, 11B** より、UZ から分離した ASP (UZ), R (UZ) を用いて調製した T-X 系モデル W/O エマルジョンの自然沈降による水分離においては、水分濃度が T-ASP (UZ) \leq T-R (UZ) で概ね推移し、R を添加した油相 (T-R) が ASP を添加した油相 (T-ASP) と比較してわずかに水が分離しにくい傾向を示した。したがって、**Fig. 3-10** に示された T-X (HT) とは傾向が逆転した。比較のため、ウムシャイフ原油 (US, 軽質原油), カフジ原油 (KF, 重質原油) を用いて、同様に ASP, DAO を分離し、T-X 系モデル W/O エマルジョンの調製と水分濃度の推移を測定した。その結果を **Figs. 3-12A~12D** にそれぞれ示す。**Figs. 3-12A, 12B** より、US から分離した ASP, R を用いた T-X 系モデル W/O エマルジョンの自然沈降による水分離において、水分濃度は T-ASP (US) > T-R (US) で推移し、HT と同様に R を添加した油相 (T-R) が ASP を添加した油相 (T-ASP) よりも水分離しやすい傾向を示した。さらに **Figs. 3-12C, 12D** より、KF から分離した ASP, R を用いた場合においても、水分濃度は T-ASP (KF) > T-R (KF) で概ね推移した。したがって、T-X (UZ) において確認された“R を添加した油相 (T-R) が ASP を添加した油相 (T-ASP) より水分離しにくい”傾向は現時点では UZ 特有のものであった。

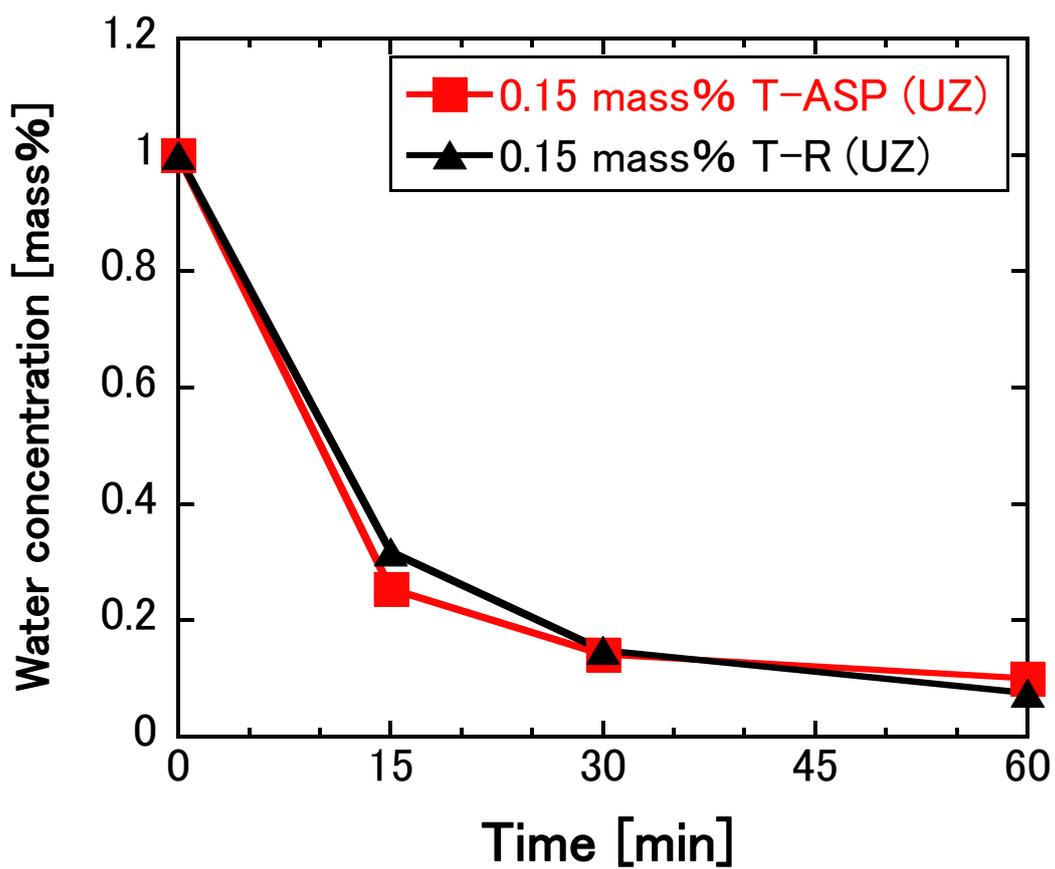


Fig. 3-11A Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.15 mass%, obtained from UZ)

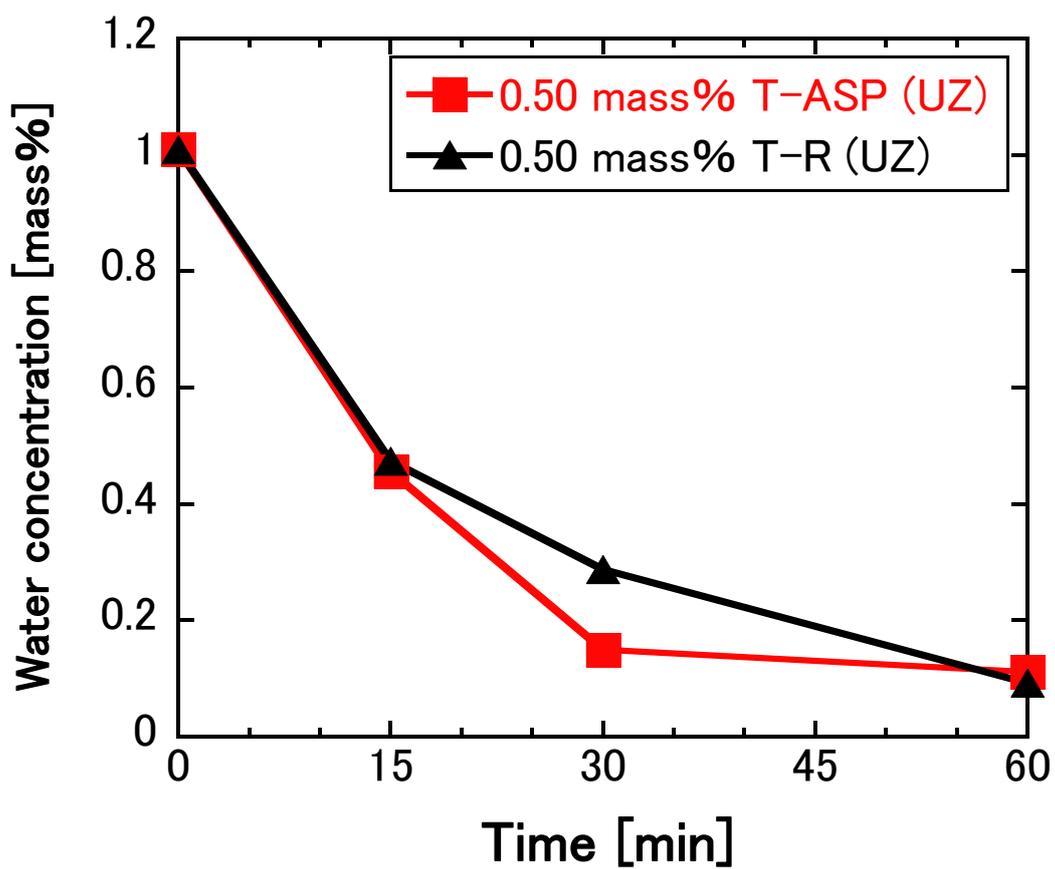


Fig. 3-11B Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.50 mass%, obtained from UZ)

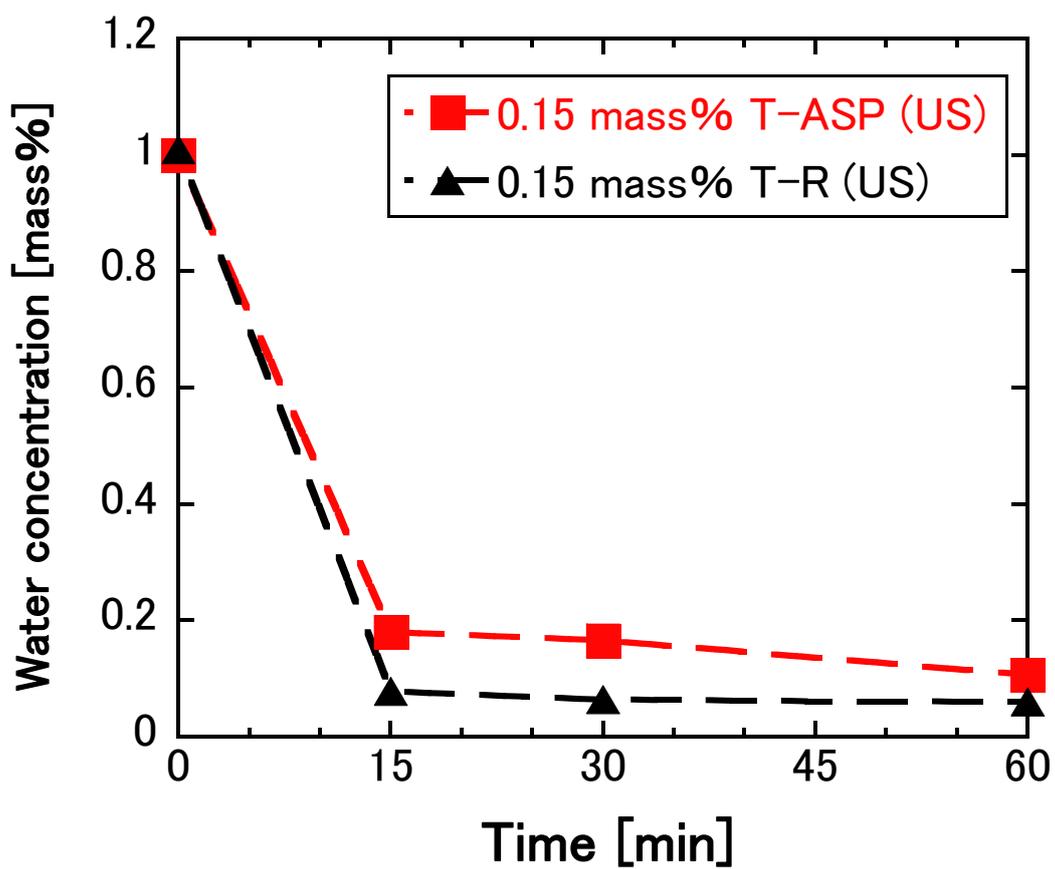


Fig. 3-12A Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.15 mass%, obtained from US)

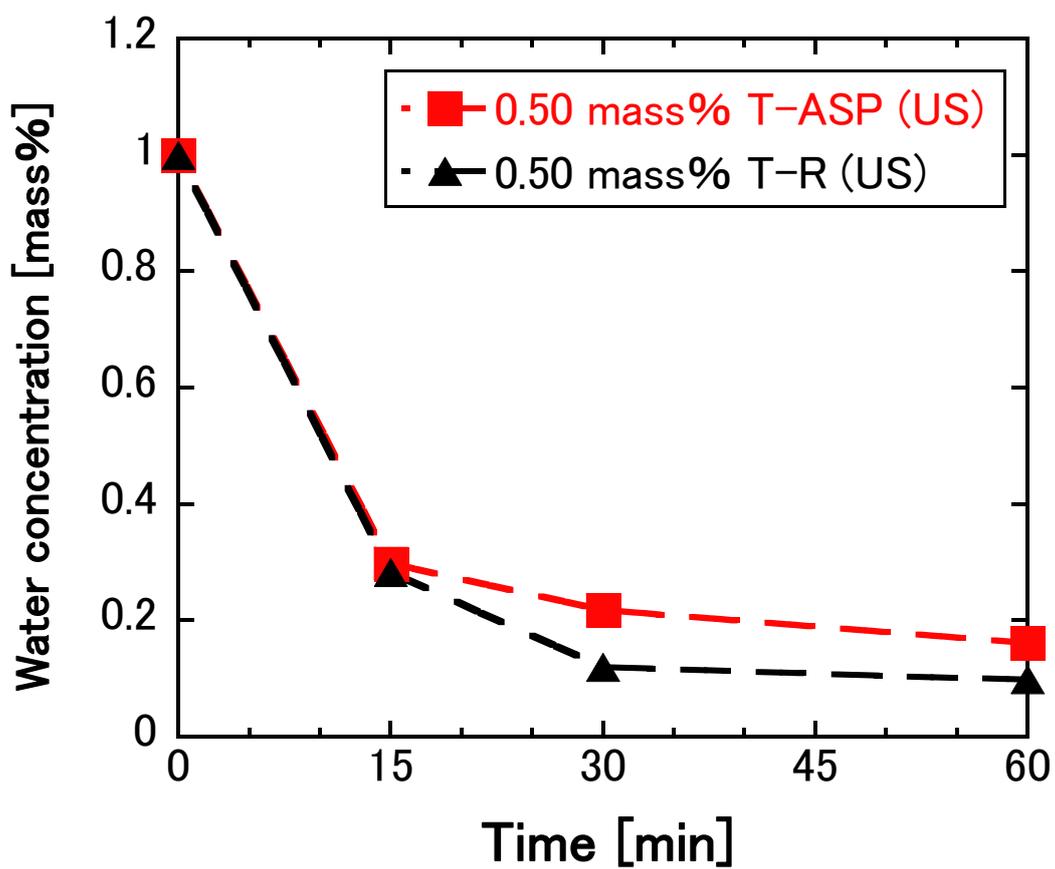


Fig. 3-12B Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.50 mass%, obtained from US)

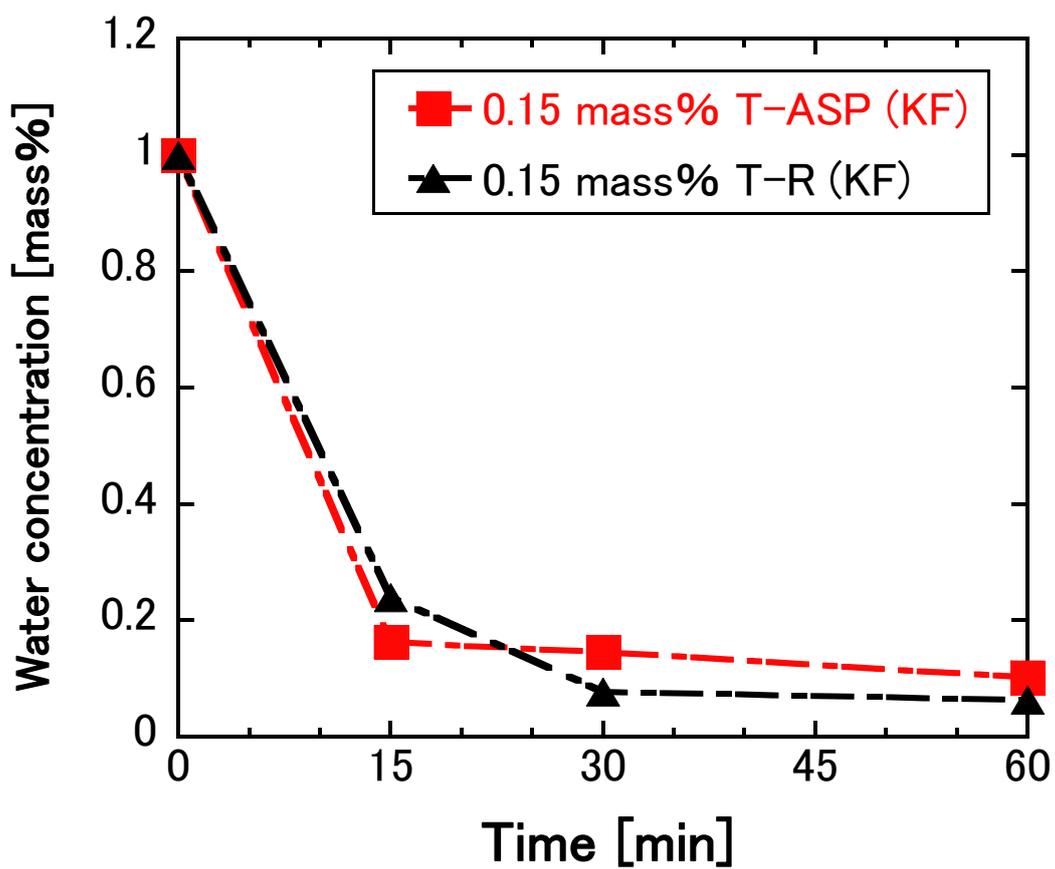


Fig. 3-12C Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.15 mass%, obtained from KF)

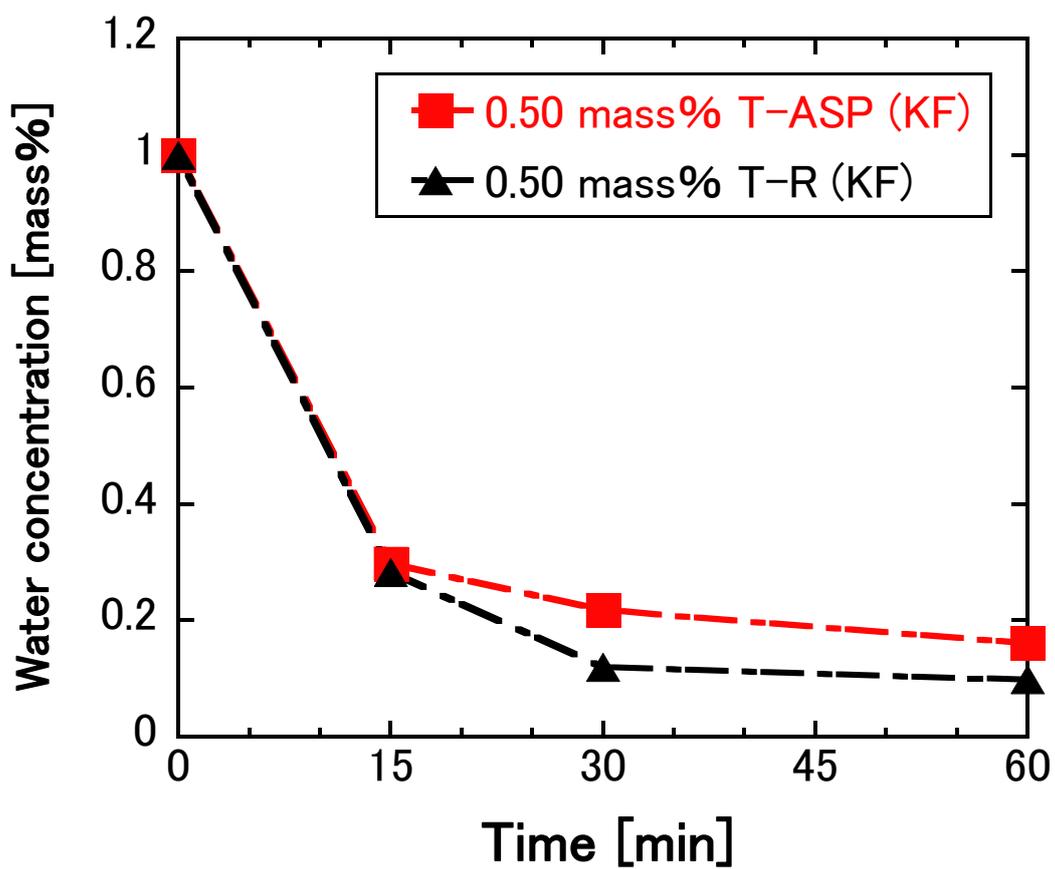


Fig. 3-12D Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of W/O emulsion in T-X model oils (X ; 0.50 mass%, obtained from KF)

Scheme 3-5 に示したメカニズムでは、ASP, R により水粒子表面（油水界面）に安定な膜が形成し、ASP によって形成した油水界面膜は R によって形成した膜よりも安定であるため T-ASP は水粒子同士が合一しにくく、結果として水粒子が沈降分離しにくい傾向を示すと考えられる。しかしながら、ASP (UZ) および R (UZ) を用いた場合には T-R (UZ) が T-ASP (UZ) と比較して水を分離しにくい傾向を示したため、**Scheme 3-5** のメカニズムでは考慮していない別の要因を検討する必要がある。

Table 3-14 より R (UZ), R (HT) の界面活性作用を検討すると、以下 1, 2 より R (UZ) は R (HT) より界面活性作用が高いといえる。

1. 同一濃度 (0.15 mass%, 0.50 mass%) の R を添加した T-X-蒸留水間の界面張力は T-R (HT) > T-R (UZ) であり、UZ から分離した R はより強い界面活性作用を示す。
2. R 濃度が 0.15 mass% から 0.50 mass% に増加するとき、T-R-蒸留水間の界面張力は T-R (UZ) でより低下し、HT より強い界面活性を示す。

T-R (HT), R = 0.15 mass%; 32.1 mN/m

→ R = 0.50 mass%; 27.7 mN/m ($\Delta\gamma$; -4.4 mN/m)

T-R (UZ), R = 0.15 mass%; 31.1 mN/m

→ R = 0.50 mass%; 24.5 mN/m ($\Delta\gamma$; -6.6 mN/m)

また、**Fig. 3-13** に、ASP (UZ), R (UZ) の含有比率を ASP : R = 0.5 : 0.5, 0.2 : 0.8 (重量比, ASP + R = 0.5 mass%) として調製した T-X 系モデル W/O エマルジョン 30 g を、50 mL スクリュー管に入れて室温 (25 °C) 下、60 min 静置したときの水分濃度の推移を示す。比較として、0.5 mass% T-ASP (UZ), T-R (UZ), T-R (HT) の結果も併せて示した。

(ASP : R = 0.2 : 0.8 は、UZ に含まれる ASP : R 比率である。) **Fig. 3-13** より、T-ASP (UZ) および ASP : R = 0.5 : 0.5, 0.2 : 0.8 を比較すると、ASP, R の総含有率はいずれも 0.5 mass% であるにもかかわらず、R (UZ) を添加したものは水が (わずかに) 分離しにくい傾向を示した。また、T-R (UZ) および T-R (HT) の水分濃度は T-R (UZ) > T-R (HT) で推移し、R (UZ) は同濃度の R (HT) よりもエマルジョン安定性に及ぼす影響が大きいことを示した。

したがって、更なる検討を要する所ではあるが、備蓄タンクにおいて水が分離しにくいアップーザクム原油 (UZ) においては、原油系 W/O エマルジョンの安定性に及ぼすレジジン (R) の影響が大きく、これが HT やその他の原油と比較して顕著に寄与することが示唆された。今後はこれらについて精査し、よりマイクロ視点での W/O エマルジョンの安定化メカニズムを検討する必要がある。

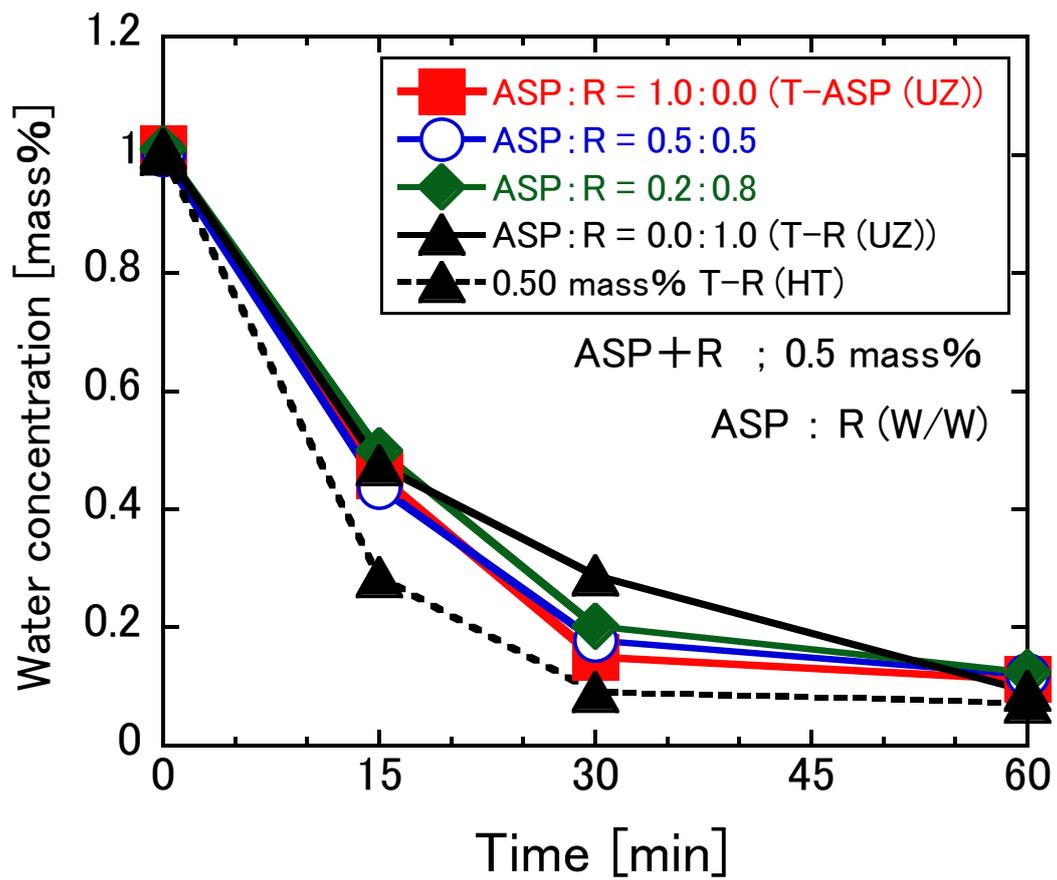


Fig. 3-13 Effect of asphaltene and resin fractions on the stability of
W/O emulsion in T-X model oils

3. 3. 5. 原油種による油水分離性の差異の検討

3.3.2.d.において、元素分析、GPC、NMR スペクトル分析等の結果を用いてアスファルテンの分子構造を Brown-Ladner 法により評価した結果、ASP (HT) および ASP (UZ) は “Archipelago (列島)” 型の分子構造を有しており、縮合芳香族環を骨格とした単位構造は同程度の大きさと推測されるが、ASP (HT) は ASP (UZ) と比較して 1 分子中に単位構造が多く連結していること、脂肪族側鎖が長いことが示唆された (Table 3-7~3-10, Fig. 3-6)。しかし Fig. 3-9B より、ASP (UZ) および ASP (HT) を添加した PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性は同程度であり、UZ および HT におけるアスファルテン分子サイズの違いは、W/O エマルジョン安定性にほとんど影響しないと考えられる。

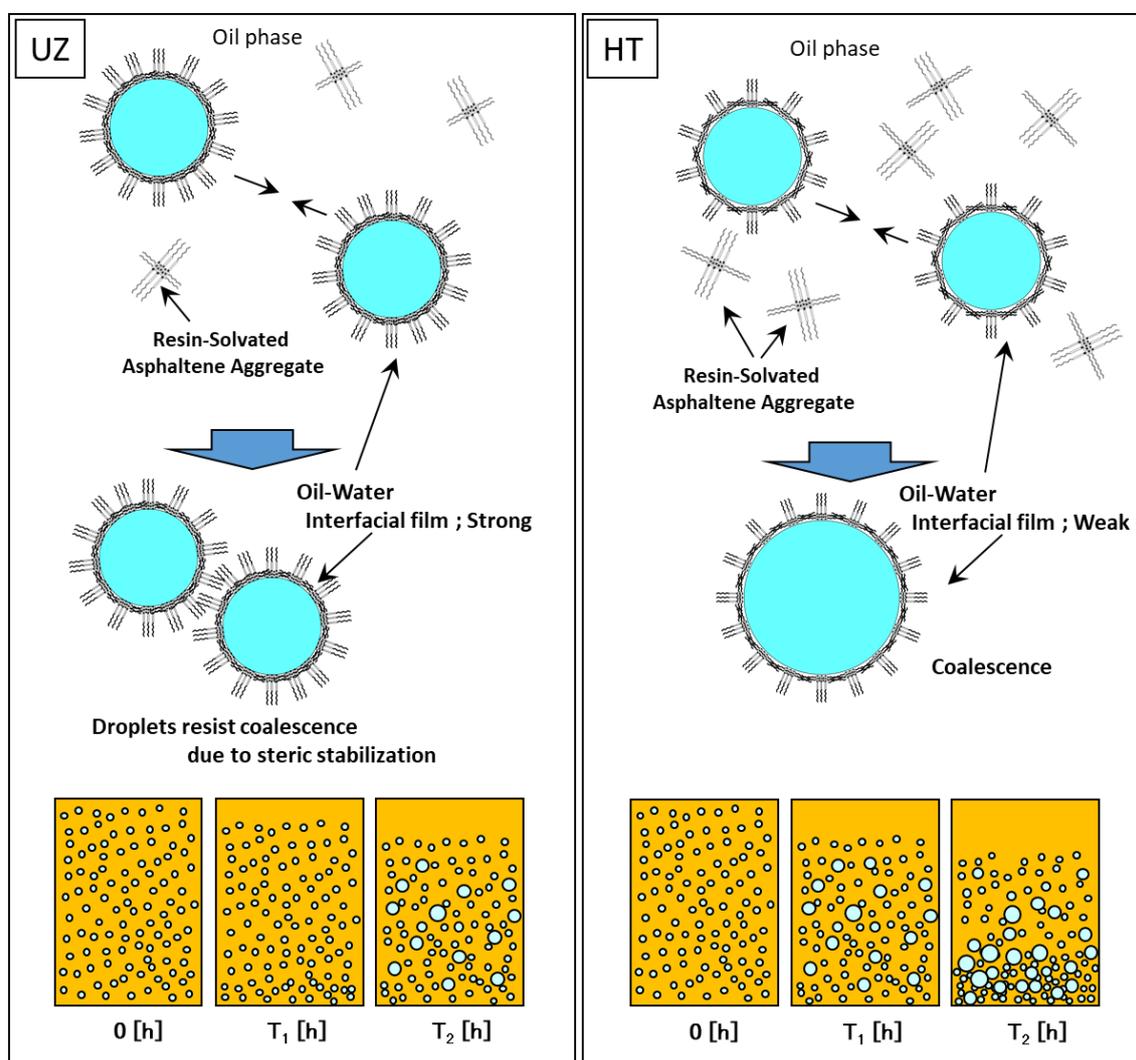
アスファルテンは脂肪族炭化水素 (パラフィンなど) には不溶性であるが、原油中ではレジンを共存することで脂肪族炭化水素に可溶性を示す⁸⁾。例えば、R を含む DAO に ASP を添加すると ASP は完全に溶解するのに対し、R を除去した W/O に添加した場合は一部が溶け残り、完全には溶解しなかった。レジンと共存することでアスファルテンが脂肪族炭化水素に可溶性を示す要因は、原油中においてアスファルテン分子がレジン分子によって溶媒和され、コロイド状の凝集体 (レジン/アスファルテン凝集体, アスファルテンコロイド) を形成することによる⁸⁾。また、原油中ではレジン/アスファルテン凝集体において、一部 (水相に向けた側) のレジンははじき出されて部分的に溶媒和した形態をとると界面活性作用を発現し、これが水滴表面 (油水界面) に不可逆的に吸着・蓄積することで油水界面膜が形成する⁸⁾ (Scheme 3-2)。

McLean らは油水界面膜の安定性について、“レジン濃度 (すなわちレジン/アスファルテン比率) が高い場合、レジン/アスファルテン凝集体は油相と強く溶媒和し、凝集体からレジンははじき出されにくく部分的に溶媒和した形態をとり難い。その結果、安定な油水界面膜が形成されにくい。”と指摘している⁸⁾。この考えに基づくと、HT は UZ よりも R 含有量が大きく (Table 3-6A)、R/ASP 比率も高いため、レジン/アスファルテン凝集体が油相と強く溶媒和すると考えられる。そのため、油水界面における部分的な溶媒和の形態をとりづらく、安定な油水界面膜を形成しづらいと考えられる。このように考えれば、HT は UZ よりも油水界面膜の安定性が低く、水粒子同士が合一しやすいことを説明できる。

また、Figs.3-10, 3-11 より、UZ は原油系 W/O エマルジョンの安定性に及ぼす R の影響が HT より大きいことが示唆されており、Fig. 3-13 ではトルエンに対して ASP (UZ) と R (UZ) を添加 (ASP : R = 0.2 : 0.8) した油相が、ASP (UZ) のみを用いた油相よりもエマルジョン安定性がわずかに高い傾向を示した。言い換えれば、R (UZ) の添加によりモデル W/O エマルジョン (油水界面膜) の安定性が向上したことを示している。これらのことから、UZ 原油におけるレジンは W/O エマルジョンの油水界面膜の安定性向上に寄与すると考えられる。

以上を総合し、UZ および HT を用いた原油系 W/O エマルジョンにおいてエマルジョン安定性が異なるメカニズム (モデル) を Scheme 3-6 に示した。

1. HTはUZよりもR/ASP比率が高く、形成したレジン/アスファルテン凝集体は油相と強く溶媒和するためレジンははじき出されにくく、部分的に溶媒和した形態をとり難い。その結果、凝集体が油水界面に吸着・蓄積しにくいいため、安定な油水界面膜を形成しにくい。
2. UZは油水界面膜の安定性に及ぼすRの影響が大きく、R(UZ)により油水界面膜の安定性が向上するため、HTよりもエマルジョン安定性が高い。



Scheme 3-6 W/O emulsion model for UZ and HT

一方, McLean らは“R/ASP 比率が高くとも安定なエマルジョンを形成する場合があります, R/ASP 比率のみでエマルジョン安定性を推定することはできない”とも指摘した⁸⁾。したがって, R/ASP 比率のみでなく, ASP, R それぞれの物性もエマルジョン安定性に影響することは明らかである。

本研究では, ASP (UZ) および ASP (HT) の分子構造を評価し, さらに ASP (UZ), ASP (HT) を添加した PT-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価によって, UZ および HT におけるアスファルテン分子サイズの違いは, W/O エマルジョン安定性にほとんど影響しないことが示唆された。一方, ASP (UZ) と R (UZ) を添加 (ASP : R = 0.2 : 0.8) した T-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価により, R (UZ) がモデル W/O エマルジョン (油水界面膜) の安定性を向上させることを確認した。また, **Table 3-14** より, T-R (UZ) は T-R (HT) よりも水の溶解度が高く, R (UZ) は R (HT) よりも極性が高いことを示唆しており, レジンにおけるこのような性質の違いがエマルジョン安定性に影響を与えている可能性も考えられる。今後, レジンの元素分析, 分子構造などの分析を行うことで, R (UZ) が油水界面膜の安定性を向上させる機構がより明らかになると期待される。

また, **3.1.**に記載の通り, 原油または直留残油などの重質油の溶剤分別法には様々な方法が提唱されている (O' Donnell 法, アメリカ鉦山局法, Texaco 法, 飯島らの方法 など¹⁾)。Chelton-Traxler 法は溶剤分別法の一つであり, 本研究で用いた溶剤分別法 (参考; アメリカ鉦山局法) と操作が類似している。すなわち, 原油, 直留残油などに n-ペンタンを添加してアスファルテン (ASP 相当) とマルテン (DAO 相当) に分別する。その後, Chelton-Traxler 法ではマルテンをシリカゲルクロマトグラフィー, ケイ酸マグネシウムクロマトグラフィーによる溶出, 熱拡散操作を経て, 最終的にはマルテン (R を含有) を 30 以上の留分に細分する。これらの細分された留分を用い, 同様に PT-X 系または T-X 系モデル W/O エマルジョンの調製と安定性評価を行うことで, レジンのうち, 特に W/O エマルジョン安定性に寄与する留分が, より明らかになると期待される。

3. 4. まとめ

第3章では、UZ, HTの原油系W/Oエマルジョンの安定性に寄与する因子、安定化メカニズムにおけるアスファルテンおよびレジンの影響を調べ、原油種によって水の分離性(エマルジョン安定性)に差異が生じる要因を検討した。

パラフィン(P)とトルエン(T)の混合物(PT)からなるモデル油相(PT-X)を用いた実験では、はじめに原油をアスファルテン(ASP)、脱れき油(DAO)、レジン(R)を含有、ワックス状油(WLO)に分別した。これを用いてPT-X系モデルW/Oエマルジョンを調製し、遠心分離による水分離実験によりエマルジョンの安定性を評価した。その結果、ASP, Rにそれぞれ界面活性作用を示す留分が含まれ、小径の水微粒子の形成とその安定化に寄与することが確認された。また、ASPは油水界面において比較的安定な膜を形成することで水粒子同士の合一を抑制し、それにより水粒子の大型化を防ぐことでW/Oエマルジョンを安定化させることが確認された。また、HTから分離したASP(ASP(HT))によって形成された油水界面膜の安定性は、UZから分離したASP(ASP(HT))により形成したそれよりも低いことが示唆された。

また、n-デカンを用いて原油中のデカン不溶分; C10-ASPを分離した。C10-ASPは、原油において(液状の)高級直鎖アルカンに不溶性を示すものであり、C10-ASPはASP(ペンタン不溶分)に含まれることが確認された。また、各原油(UZ, HT)から分離したASP, C10-ASPを用いたPT-X系モデルW/Oエマルジョンの安定性を、自然沈降による水分離で評価した。C10-ASPの界面活性作用はASPと同程度と評価され、また、C10-ASPを用いたPT-X系モデルW/Oエマルジョンは、ASPを用いたモデルW/Oエマルジョンより水分離しやすい(エマルジョン安定性が低い)傾向がUZ系, HT系いずれにおいても確認された。さらに、C10-ASP, ASPを用いたモデルW/Oエマルジョンにおける水粒子径(MV)の経時変化を検討し、水粒子表面(油水界面)に形成した膜の安定性が、ASP(UZ, HT) > C10-ASP(UZ, HT)であることが確認された。しかし、UZおよびHTから分離したアスファルテン種(ASP, C10-ASP)を用いたPT-X系モデルW/Oエマルジョンにおける“水粒子の合一しやすさ”とPT-X系モデルW/Oエマルジョンの水の分離性とは必ずしも相関しなかった。よって、アスファルテン種による影響のみで原油系W/Oエマルジョンの安定性を議論することは困難であった。

W/Oエマルジョン安定性におけるASP, Rによる要因を検討するため、トルエン(T)からなるモデル油相(T-X)を用いた実験を行った。同濃度のASP(UZ, HT)またはR(UZ, HT)を用いてT-X系モデルW/Oエマルジョンを調製し、自然沈降による水分離実験によりエマルジョン安定性を検討した。T-ASP(HT), T-R(HT)を用いて調製したT-X系モデルW/Oエマルジョンの水分濃度の推移を比較すると、水分濃度はT-ASP(HT) > T-R(HT)で推移し、ASPはRよりも水を分離しにくい傾向にあった。しかし、T-ASP(UZ), T-R(UZ)を用いた場合にはこれが逆転し、水分濃度はT-ASP(UZ) ≤ T-R(UZ)で概ね推移しRが

ASP よりもわずかに水を分離しにくい傾向を示した。これは、現時点では UZ 特有の傾向であり、水が分離しにくいアップーザクム原油 (UZ) においては原油系 W/O エマルジョンの安定性に及ぼすレジン (R) の影響が大きく、フート原油 (HT) やその他の原油と比較して R が顕著に寄与することが示唆された。また、ASP (UZ) と R (UZ) を添加 (ASP : R = 0.2 : 0.8) した T-X 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価により、R (UZ) がモデル W/O エマルジョン (油水界面膜) の安定性を向上させることが示唆された。今後、レジンの元素分析、分子構造などを分析することで、R (UZ) が油水界面膜の安定性を向上させる機構が明らかとなり、原油系 W/O エマルジョンの安定性を決定するメカニズムがより明確になると期待される。

参考文献

- 1) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, 石炭と重質油 - その化学と応用 -, 講談社サイエンティフィク (1979).
- 2) Jones, T.J., Neustadter, E.L., Whittingham, K.P., *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **17** (1978).
- 3) Gafonova, O. V., Yarranton, H. W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **241**, 469 (2001).
- 4) Li, M., Xu, M., Ma, Y., Wu, Z., Christy, A. A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **197**, 193 (2002).
- 5) Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L.C., Elnashaie, S.S.E.H., Pendashteh, A., *Separation and Purification Technology*, **170**, 377 (2016).
- 6) Czarnecki, J., Tchoukov, P., Dabros, T., Xu, Z., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **91**, 1365 (2013).
- 7) Kelland, M.A., *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Second Edition, CRC press (2014).
- 8) McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **189**, 242 (1997).
- 9) Murgich, J., Jesús Rodríguez M., Aray, Y., *Energy Fuels*, **10** (1), 68 (1996).
- 10) 石油連盟, 石油連盟の油濁対策, ムース化のメカニズム
- 11) Adebisi, F.M., Thoss, V., *Fuel*, **118**, 426 (2014).
- 12) Leyva, C., Ancheyta, J., Berruero, C., Millán, M., *Fuel Processing Technology*, **106**, 734 (2013).
- 13) Giraldo-Dávila, D., Chacón-Patiño, M. L., Orrego-Ruiz, J. A., Blanco-Tirado, C., Combariza, M. Y., *Fuel*, **185**, 45 (2016).
- 14) JIS K 2601 (1998), "Testing methods for crude petroleum—Determination of wax."
- 15) 富士石油 - 最先端の生産技術, <http://www.foc.co.jp/ja/special/03.html> (Access data : 2017.10.6) .
- 16) 関浩幸, 石油技術協会誌, **70** (2), 212 (2006).
- 17) Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J., A., *Energy & Fuels*, **16**, 1121 (2002).
- 18) Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds -Seventh Edition-*, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘 訳, 有機化合物のスペクトルによる同定法 - MS, IR, NMR の併用 -, 第7版, 東京化学同人 (2006).

- 19) 庄野利之, 脇田久伸 編著, 入門機器分析化学, 三共出版 (2007).
- 20) Yasuda, E., Inagaki, M., Kaneko, K., Endo, M., Oya, A., Tanabe, Y., Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology, Elsevier (2003).
- 21) Zhang, J., Tian, D., Lin, M., Yang, Z., Dong, Z., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **507**, 1 (2016).
- 22) McLean, J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **196**, 23 (1997).
- 23) Hu, G., Li, J., Zeng, G., *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 470 (2013).

第 4 章

原油系 W/O エマルジョンからの 水分離の検討

4. 1. 緒言

第2章および第3章では、UZ（アッパーザクム原油）およびHT（フート原油）を用いた原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降メカニズムを検討し、かつ、UZ および HT のアスファルテン、レジンをを用いたモデル W/O エマルジョンの安定性評価により、原油種によって水の分離性（エマルジョン安定性）に差異が生じる要因を検討した。その結果、UZ は原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子が比較的安定であり水粒子同士が合一しにくいことが明らかとなった。また、UZ は原油系 W/O エマルジョンの安定性に及ぼすレジンの影響が大きく、HT やその他の原油と比較してレジンが顕著に寄与することが示唆され、備蓄タンクにおいて、UZ から水が沈降分離しにくい要因を明らかにした。第1章（緒論）で述べた通り、我が国における原油の輸入依存度は 99 % 以上であり石油備蓄の担う役割は非常に重要であるが、一方で、長期備蓄（貯蔵）過程で備蓄原油中の水分濃度が増加するという問題をかかえており、将来的には微粒子化した水に有効な分離法の構築が強く求められている。第4章では第2章、第3章で得られた知見をもとに、原油系 W/O エマルジョンから効率的に水を分離除去する方法を検討した。

1.4. で述べた通り、原油系 W/O エマルジョンの解乳化（油水分離）は、化学的、物理的あるいはこれらの組み合わせなど様々な方法が研究されている^{1)~4)}。原油系 W/O エマルジョンの代表的な解乳化法の概要と特徴を以下にまとめた。

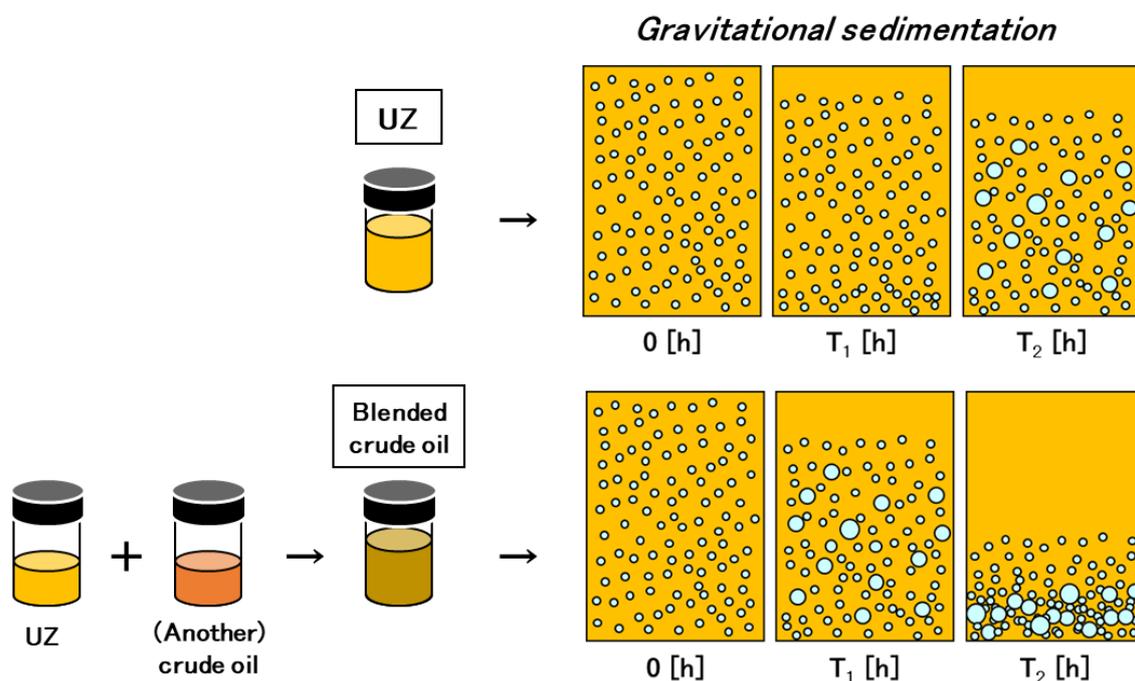
化学的な解乳化は、原油－水滴界面に形成した膜（油水界面膜；原油に含まれるレジン/アスファルテンの凝集体が油水界面にネットワーク状に集合・蓄積したもの）に解乳化剤が吸着し、アスファルテン集合体ネットワークを不安定化して水滴同士の合一を促進し、解乳化（油水分離）を誘発するものである¹⁾。化学的解乳化の利点は、原油中水型（W/O）エマルジョンに限らず、ターゲットとなるエマルジョンに合わせて最適な解乳化剤の分子構造が構築可能なことであるが、一方で、原油へ加えられた化学物質（解乳化剤）の人体あるいは環境へ及ぼす影響が十分に解明されていないこと、解乳化剤が高価であることなどが欠点として挙げられる。

物理的な解乳化法としては、重力沈降、遠心分離、熱処理などの他に、膜分離、電氣的解乳化、マイクロ波照射などが挙げられる。電氣的解乳化はエネルギー消費が比較的少なく、エコロジカルな解乳化法と認識されている²⁾が、分離プロセス中に微細な二次液滴が形成され、解乳化が困難になる場合がある。一方、マイクロ波照射（加熱）などによる高温での解乳化処理は、油相粘度を低下させるとともに、液滴周りの界面活性分子の動きを活発化するため、油水界面膜は不安定になり、解乳化速度が大幅に向上するなどエマルジョンの解乳化に有利であると報告されている^{3)・4)}。

物理的な解乳化法は原油への化学物質の混入を伴わず、化学物質による人あるいは環境へのリスクを回避することができる。しかし、目的の分離効率を達成するためには、前述の物理的解乳化法を単独で行うよりも、解乳化剤を用いる化学的方法と組み合わせることが望ましいとされている⁵⁾。よって、解乳化剤を使用せずに i. 水粒子の沈降を促進させること、あるいは、ii. 水分の除去を効率的に行うことができれば、その意義は大きいといえる。

そこで第 4 章では、物理的解乳化法を用いて、備蓄タンクにおいて水が沈降分離しづらいアップーザクム原油 (UZ) から効率的に水を分離する手法の開発に寄与することを意図し、I. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進、および、II. 吸水性ポリマー (Water-absorptive-polymer; WAP) を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分除去を検討した。

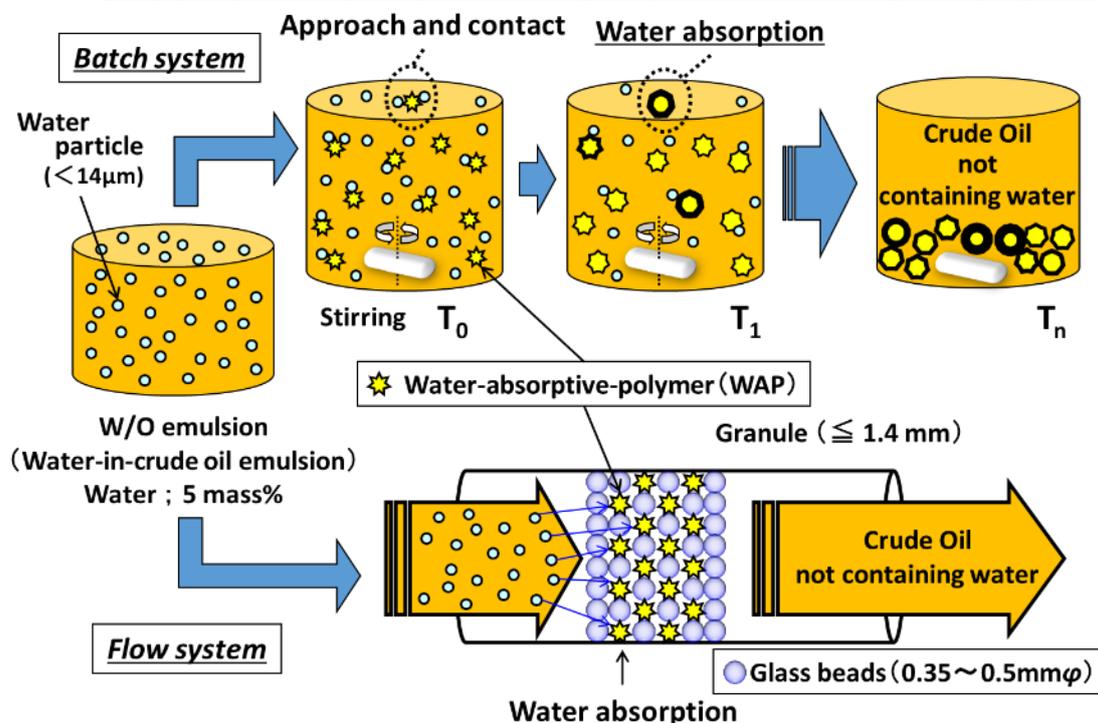
I. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進においては、水粒子が沈降分離しにくい UZ に対して水粒子が沈降分離しやすい原油を混合し、UZ に比べて混合原油における水分離性を向上させることを意図したものである。Scheme 4-1a に、その概要を示した。



Scheme 4-1a Separation of water from water-in-blended crude oil emulsions

II. 吸水性ポリマーを用いた水分の除去では、水粒子を親水性と保水性を併せ持つ吸水性ポリマー内に吸蔵させて分離することを意図した。代表的な吸水性ポリマーは、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム塩などを主体とする親水性のポリマー（共重合体）で、架橋した三次元網目構造を有する。三次元網目構造内に水を取り込むことで吸水性ポリマーは膨潤してヒドロゲル化し、自重の数百倍の水を吸収できる。また、構造内に多くの親水基を有するため圧力をかけても離水しにくく、優れた保水性を示す（4.3.1.に詳述）。このため、紙おむつや生理ナプキンなどに用いられているほか、廃鉱山における抗廃水の流出抑制にも利用が期待されている⁶⁾。また、オイルや有機溶剤に混在する水の除去フィルターとして製品化された例もある⁷⁾。したがって、これを原油系 W/O エマルジョンからの水分離に適用できれば、少量の吸水性ポリマーを用いて、多量の水の分離除去が期待される。本研究では、吸水性ポリマーを用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離を、回分式および流通式により行った。Scheme 4-1b に、その概要を示した。

Removal of water from water-in-crude oil (W/O) emulsion with poly[(acrylic acid)-co-(sodium acrylate)] as water-absorptive-polymers



Scheme 4-1b Separation of water from W/O emulsion using WAP

4. 2. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進

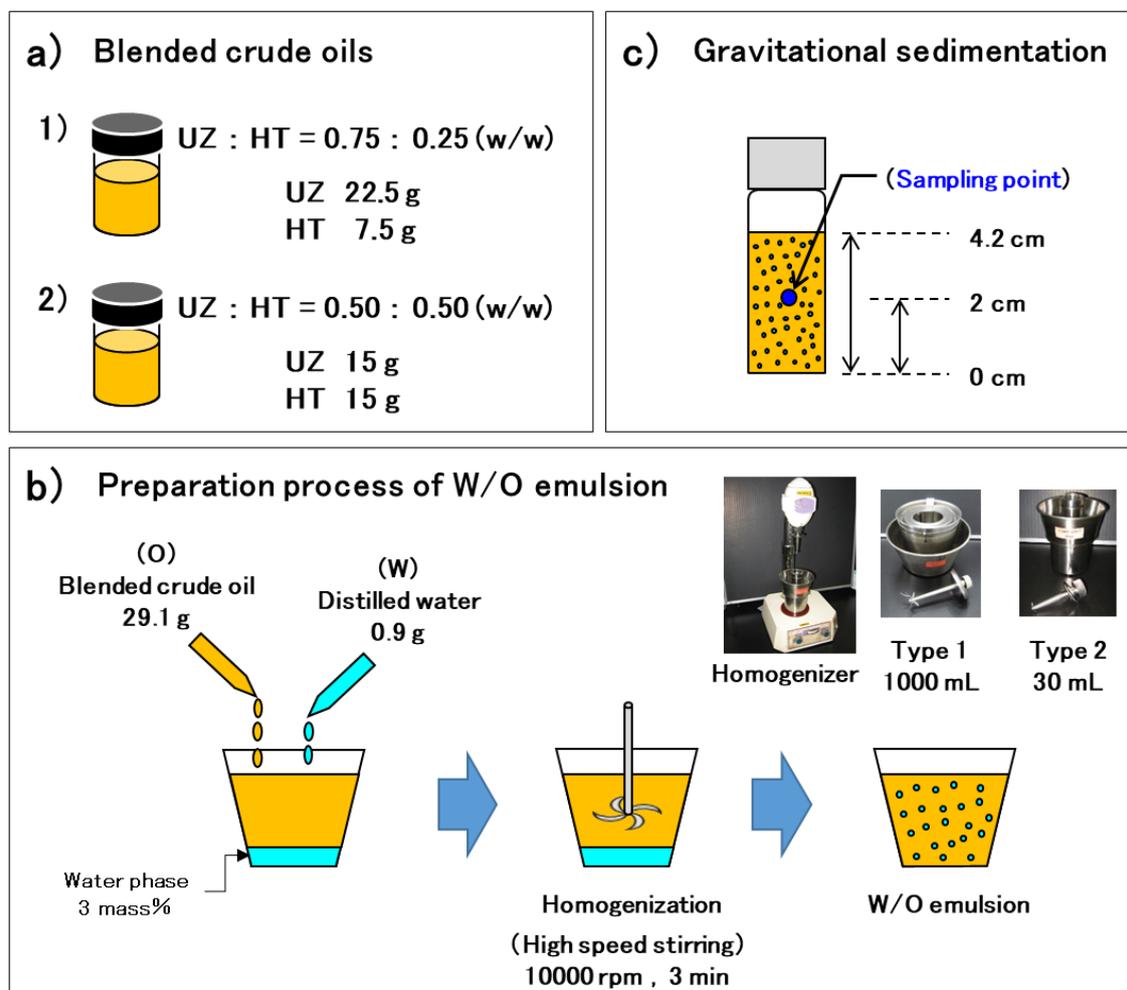
原油ブレンドによる水粒子の沈降促進においては、水粒子が沈降分離しにくい UZ に対して水粒子が沈降分離しやすい原油を混合し、UZ に比べて混合原油における水分離性を向上させることを意図した。本研究（第 3 章）で取り扱った原油（HT；フート（中質原油）、KF；カフジ（重質原油）、US；ウムシャイフ（軽質原油））のうち、水の分離性が高い原油は HT および US である。ここで、US は軽質原油に分類されるため、中質原油の UZ との混合は経済的な観点から好ましくない。一方、HT は UZ と同様に中質原油であり経済的な問題も大きくないと考えられる。そこで、UZ に対して HT を混合し、UZ-HT 混合油における水粒子の沈降分離を検討した。UZ および HT の物性を **Table 4-1** に示した。

Scheme 4-2 に、原油ブレンドによる水粒子の沈降促進実験の概要を示す。UZ 22.5 g に対して HT 7.5 g を添加し、UZ : HT = 0.75 : 0.25（重量比）の混合原油 30 g を調製した。また同様の操作で UZ : HT = 0.50 : 0.50 の混合原油を調製した。混合原油 29.1 g に対して蒸留水 0.9 g を添加し、ホモジナイザー（PH91, (Type 2) 30 mL 容器, SMT Co.,Ltd.）で高速攪拌（10,000 rpm, 3 min）して水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョンを調製した。

混合原油を用いた原油系 W/O エマルジョン 30 g を 50 mL スクリュー管に入れ、室温下（25 °C）、3 days 静置し、水粒子を自然沈降させた。このとき、所定時間毎にサンプリングして水分濃度をカールフィッシャー法（電量滴定式, CA-21, 三菱ケミカル（株））により測定し、水の沈降分離を評価した。サンプリング位置は底面から上に 2 cm（初期試料液面高さ 4.2 cm）とした（**Scheme 4-2 (c)**）。

Table 4-1 Crude oil used in this work

Crude oil	UZ (Upper Zakum)			HT (Hout)
	(15 °C)	(25 °C)	(50 °C)	(25 °C)
API [°]		34.1		32.9
ρ ; Density [g/cm ³]	0.854	0.853	0.852	0.857
ν ; Kinematic viscosity [mm ² /s]	12.3	8.49	5.27	11.97
μ ; Viscosity [mPa · s]	10.5	7.24	4.49	10.26



Scheme 4-2 Experimental procedure of water separation from water-in-blended crude oil emulsions

4. 3. 吸水性ポリマーを用いた

原油系 W/O エマルジョンからの水分離

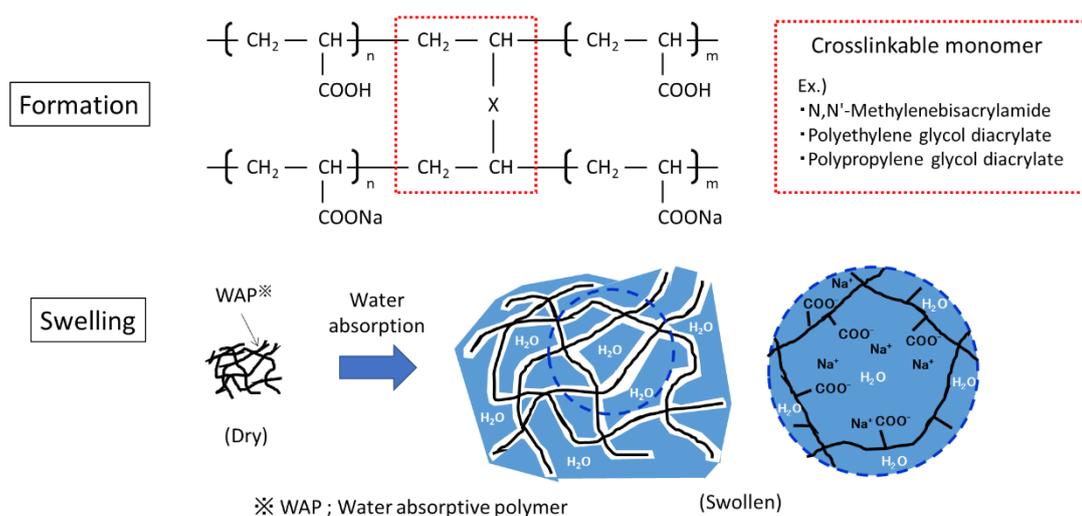
4. 3. 1. 吸水性ポリマー (WAP)

Fig. 4-1 に、原油系 W/O エマルジョンからの水の分離に用いた吸水性ポリマー（以後、WAP。ポリアクリル酸ナトリウム塩共重合体（アクリル酸重合体部分ナトリウム塩架橋物））を示す。WAP には市販の 2 種類（ランシール F（以後 PR），アクアリック CA（以後 PA））を使用し、その特性を Table 4-2 にまとめた。PA, PR は、ポリアクリル酸ナトリウム塩を主体とする親水性のポリマー（共重合体）で、4.1. で述べたように、架橋した三次元網目構造を有し、網目構造内に水を取り込むことで膨潤してヒドロゲル化し、自重の数百倍の水を吸収できる (Scheme 4-3A⁸⁾)。また、構造内に多くの親水基を有するため圧力をかけても離水しにくく、優れた保水性を示す。

PR は、食品包材や医療材料などに用いられる繊維状 WAP（直径約 30 μm）である。特徴として、アクリル繊維を芯としてその周りを吸水性のポリアクリル酸塩が覆っており、高い吸水性と繊維特性を併せ持つ WAP である (Scheme 4-3B (a))。また、PR はオイルや有機溶剤に混在する水の除去フィルターの使用としても製品化されており⁷⁾、原油中の分散水の除去にも適用性を示すであろうと考えて選択した。

PA は紙おむつなどに用いられる代表的な粒状 WAP（粒径 ≤ 1.4 mm）である。PA は表面架橋処理 ((Scheme 4-3B (b), 4.4.3.e. に後述) された WAP 粒子からなり、吸水率と吸水速度のバランスが取れた高い水の拡散性を有する WAP であるので、加圧条件下での吸水性も示すと期待して選択した。

Acrylic acid / Sodium acrylate copolymer, cross-linked



Scheme 4-3A Water absorptive polymer (WAP)

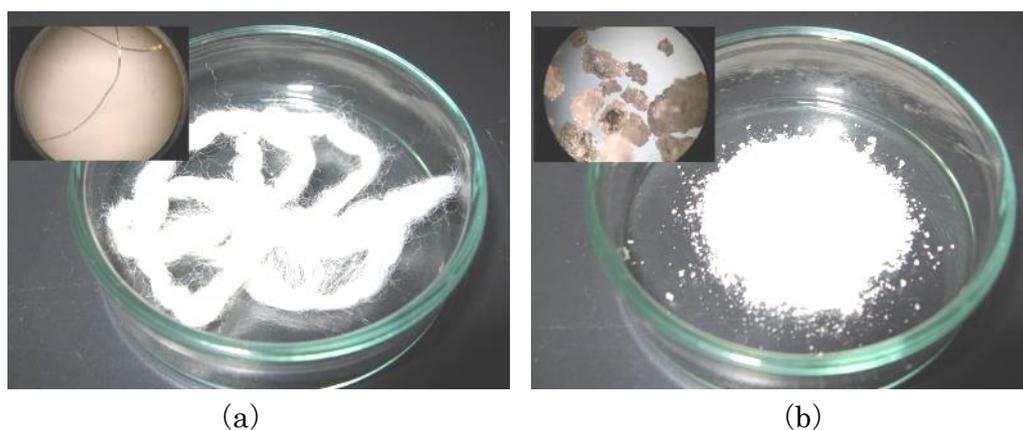
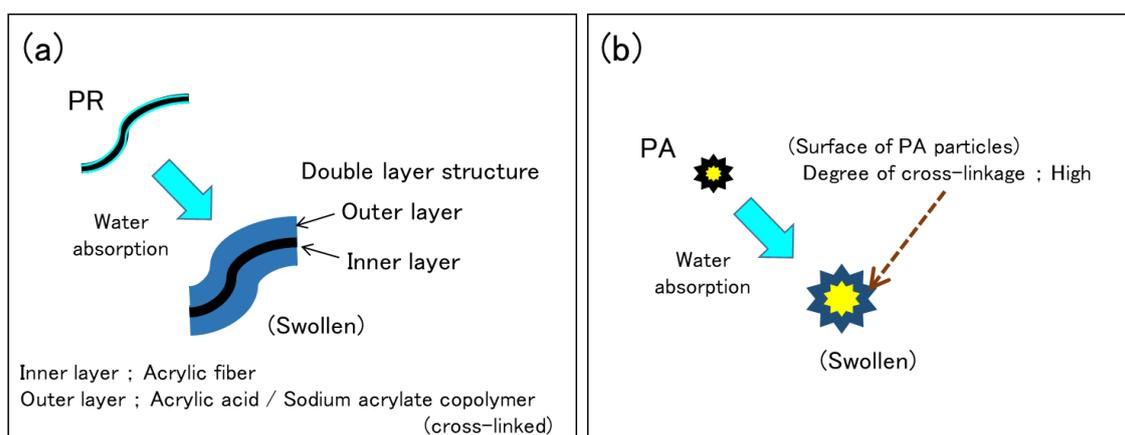


Fig. 4-1 Water absorptive polymer (WAP) used in the experiments
((a) PR, (b) PA)



Scheme 4-3B Structural feature of PR and PA

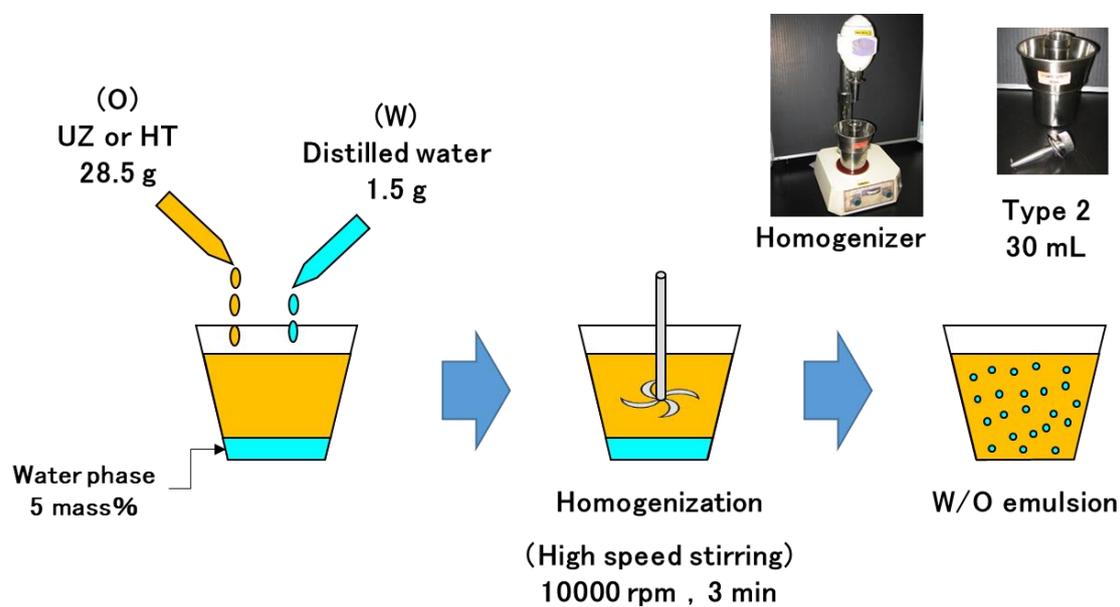
Table 4-2 Water absorptive polymer used in the experiments

WAP	PR	PA
Trade name	LANSEAL F	AQUALIC CA
	TOYOBO Co., Ltd.	NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.
Amount of water absorbed [g-H ₂ O/g-WAP]	110	85
Appearance	Fiber	Powder or granule
Size	(Diameter) 30 μ m	(Particle size) \leq 1.4 mm

4. 3. 2. 原油系 W/O エマルジョンの調製

吸水性ポリマーを用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離では、アッパーザクム原油 (UZ) を用いて各種実験を行った。また、比較のためフート原油 (HT) も一部で使用した (Table 4-1)。原油系 W/O エマルジョンの調製に際して、水相はすべて蒸留水を用いた。

Scheme 4-4 に、原油系 W/O エマルジョンの調製法を示す。UZ 28.5 g に蒸留水 1.5 g を添加し、ホモジナイザー (PH91, (Type 2) 30 mL 容器, SMT Co.,Ltd.) で高速攪拌 (10,000 rpm, 3 min) して水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを調製した。また、同様の操作で、水分濃度 1, 3, 10 mass% の原油系 W/O エマルジョンを調製した。



Scheme 4-4 Preparation of water-in-crude oil emulsion

また,原油系 W/O エマルジョンを,調製後ただちに光学顕微鏡(Keyence corp.,VK-X200,倍率:200)により観察した。このとき,顕微鏡で確認された水滴(以後,水粒子)を無作為に1000個抽出し,各々の水粒子径を測定した。水粒子径の測定には付属の解析ソフト(VK-H1XA,粒子解析モジュール;VK-H1XG)を使用し,水粒子の最大径 M_{max} [μm], 最小径 M_{min} [μm], および粒径分布を求めた。また,水粒子の体積平均径 MV [μm], 個数平均径 MN [μm] をそれぞれ Eq. (4-1), Eq. (4-2) により算出した。

$$MV = \frac{\sum v_i d_i}{\sum v_i} \quad (4-1)$$

v_i ; 粒子体積 [$\mu \text{ m}^3$]

d_i ; 粒子径 [$\mu \text{ m}$]

$$MN = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (4-2)$$

n_i ; 粒子個数

d_i ; 粒子径 [$\mu \text{ m}$]

4. 3. 3. 回分式による WAP を用いた

原油系 W/O エマルジョンからの水分離

a. WAP を用いた水分離（回分式）

4.3.2.の操作で調製した、水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 20 g および、WAP 0.1 g を 50 mL 遠沈管に入れ、振とう機（KM SHAKER, V-D, IWAKI Co.,Ltd.）で 30 min 振とうした（振とう速度；200 spm, 振とう幅；4 cm）。このとき、5 min ごとにサンプリングを行い、水分濃度をカールフィッシャー法（電量滴定式, CA-21, 三菱ケミカル（株））により測定した。

b. 水分離における温度の影響（回分式）

4.3.2.の操作で調製した、水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 20 g および、WAP 0.5 g を、50 mL 三角フラスコに入れ、磁気スターラーで攪拌しながらウォーターバス（50 °C または 70 °C）で 30 min 加熱した。このとき、5 min ごとにサンプリングを行い、水分濃度をカールフィッシャー法により測定した。

c. 水分離における圧力の影響（回分式）

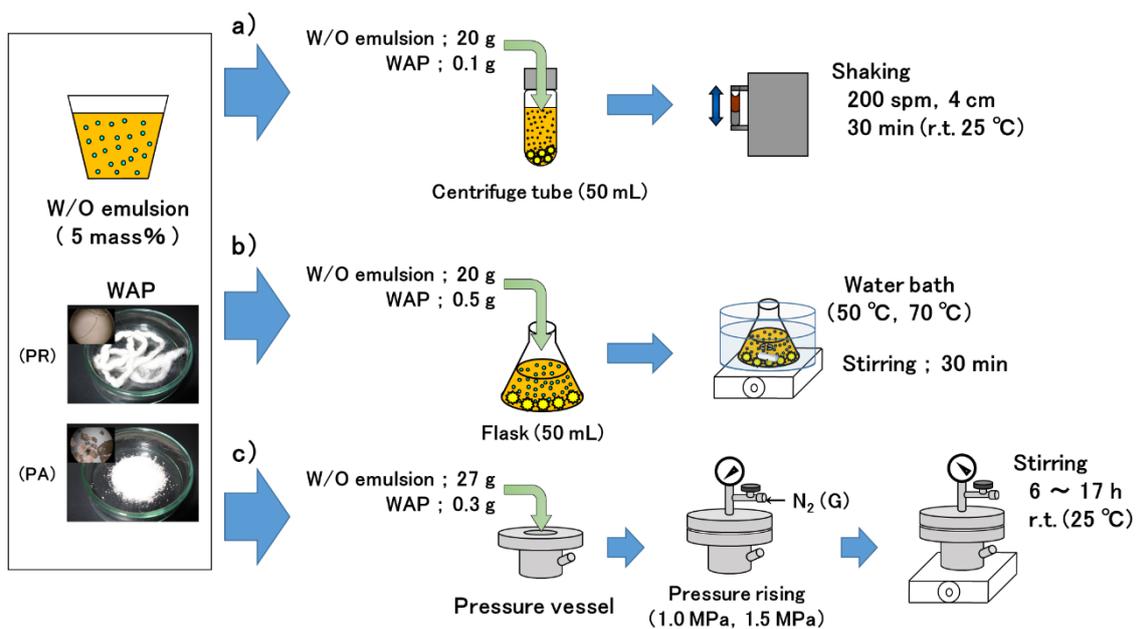
4.3.2.の操作で調製した、水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 27 g および WAP 0.3 g を圧力容器（Fig. 4-2）に入れ、窒素ガスを注入して容器内を 1.0~1.5 MPa に昇圧した。その後、容器内を磁気スターラーで室温（25 °C）下、6~17 h 攪拌した。このとき、1 h ごとにサンプリングを行い、水分濃度をカールフィッシャー法により測定した。

4.3.3. a ~ c の各項における水分離実験の概要を Scheme 4-5 に示した。また、水分離試験中の各サンプリング時の水分濃度を E [mass%] とし、原油系 W/O エマルジョンの初期水分濃度 M に対して、水分離度 WS [%]（水が除去された割合）を Eq. (4-3) で評価した。

$$WS [\%] = \frac{M-E}{M} \times 100 \quad (4-3)$$

M ; 初期水分濃度 [mass%]

E ; 各サンプリング時の水分濃度 [mass%]



Scheme 4-5 Separation of water from water-in-crude oil emulsion
using WAP in batch system

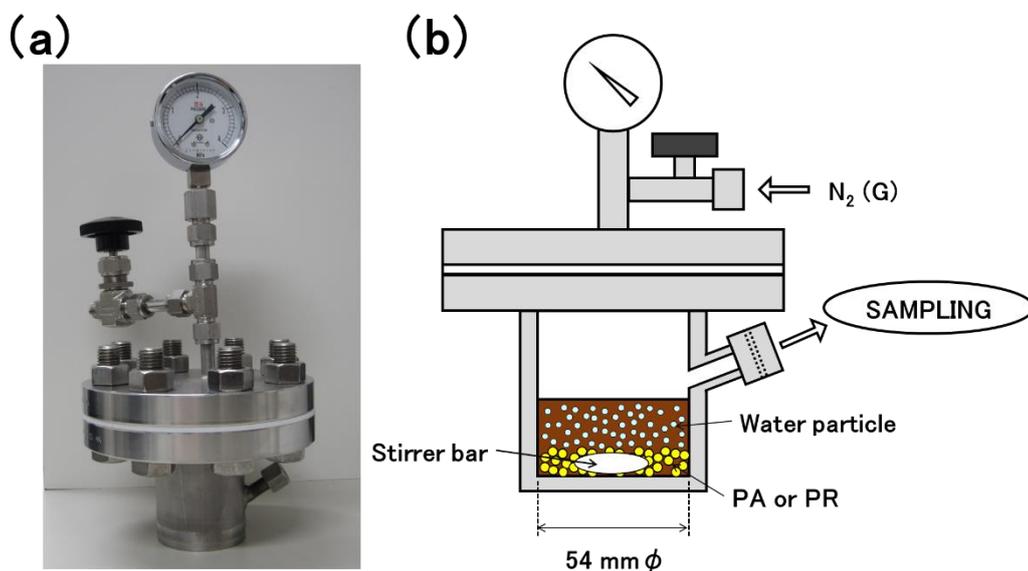


Fig. 4-2 Pressure vessel used in the experiments
(a) General view, (b) Sectional view)

4. 3. 4. 流通式による WAP を用いた

原油系 W/O エマルジョンからの水分離

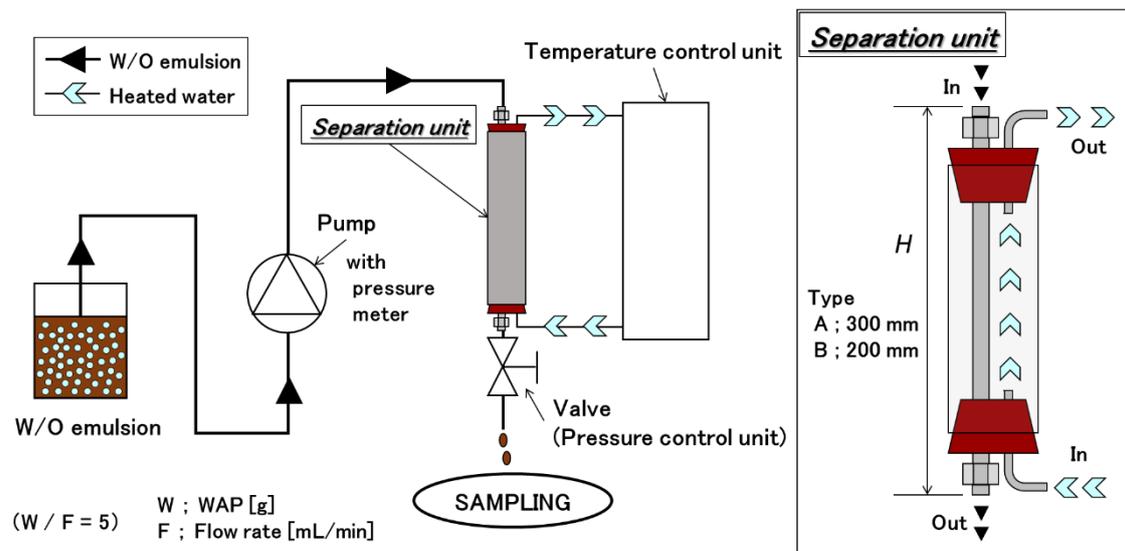
a. WAP を用いた水分離（流通式）

Scheme 4-6 に WAP を用いた流通式水分離スキームを示す。分離部の内管（Type ; A, ステンレス, 6.8 mm φ（内径）× 300 mm）に, PA（粒状, 0.98~1.17 g (1.2 mL)）およびガラスビーズ（GB, 0.35~0.5 mm φ, 17.4~18.1 g (12 mL)）を PA:GB = 1:10（体積比 V/V）となるように均一に充填した。このとき GB は PA 充填層を希釈するために用い, PA 充填層の希釈割合を, “希釈比”として Eq. (4-4) で定義した。よって, 分離部に PA:GB = 1:10（体積比）で充填したときは, 希釈比 = 12 mL-GB / 1.2 mL-PA = 10 である。

$$\text{希釈比} = \frac{\text{GB体積 [mL]}}{\text{PA体積 [mL]}} \quad [-] \quad (4-4)$$

続いて, 水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを, マイクロポンプ（KP-6H, (株) 草野科学器械製作所）を用いて分離部へ連続的に供給した。このときの流量 F [mL / min] は, PA の重量 W [g] に対して $W / F = 5$ [g · min / mL] となるように調節した。また, 分離部には温度コントローラーを接続し, 分離部内の温度を 25 °C, 50 °C, 70 °C のいずれかに制御した。分離部の出口からサンプルが排出され始めたときを 0 min とし, 300 min 流通した。このとき, 所定時間ごとにサンプリングを行い, 水分濃度をカールフィッシャー法により測定した。

一方, PR（繊維状, 0.65~0.72 g）をアルミ棒（4 mm φ × 200 mm）にらせん状に巻き付け, 分離部の内管（Type ; B, ステンレス, 6.8 mm φ（内径）× 200 mm）にセットした。続いて, 水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを, PA を用いた場合と同様 ($W / F = 5$ [g · min / mL]) の操作で分離部に供給し, 所定時間ごとにサンプリングして水分濃度をカールフィッシャー法により測定した。



Scheme 4-6 Separation process of water from water-in-crude oil emulsion using WAP in flow system

b. 水分離における圧力の影響（流通式）

分離部 A ($H=300$ mm) に、PA 3 mL (2.17~2.42 g) および GB 9 mL (14.1~14.4 g) を希釈比 = 3 (PA:GB = 1:3 (V/V)) となるように均一に充填した。分離部 A の出口に圧力バルブを設置し、水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを、マイクロポンプを用いて分離部へ連続的に供給した。このとき $W/F=5$ [g・min/mL] となるように調節した。また、分離部 A 出口に付設した圧力バルブの開閉により、分離部内の圧力を大気圧 (A.P.), 1.0 MPa, 1.5 MPa のいずれかに制御した。なお、系内の圧力はマイクロポンプの圧力計で確認した。分離部の出口からサンプルが排出され始めたときを 0 min とし、300 min 流通した。このとき、所定時間ごとにサンプリングを行い、水分濃度をカールフィッシャー法により測定した。

4.3.4. a. と 4.3.4. b. において、サンプリング時の水分濃度を E [mass%] とし、原油系 W/O エマルジョンの初期水分濃度 M に対して、水分離度 WS [%] (水が除去された割合) を Eq. (4-3) で評価した。

4. 4. 結果と考察

4. 4. 1. 水粒子の粒径分布

Fig. 4-3a に、UZ を用いて調製した直後の水分濃度 1 mass% の原油系 W/O エマルジョンの光学顕微鏡写真を示す。また、**Fig. 4-3a** を解析して得た水粒子の粒径分布を **Fig. 4-3b** に示した。さらに、UZ または HT を用いて、水分濃度 3~10 mass% に調製した各原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子径（個数平均径 MN 、体積平均径 MV 、最大径 M_{max} 、最小径 M_{min} ）を **Table 4-3** にまとめた。

Fig. 4-3b より、UZ を用いた水分濃度 1 mass% における原油系 W/O エマルジョンの水粒子は、個数基準の累積分布で表すと d_{50} （メジアン径）= 3.7 μm 、 d_{90} = 6.6 μm であり、水分濃度 3~10 mass% の原油系 W/O エマルジョンにおいても、ほぼ同様の傾向が確認された。さらに、**Table 4-3** および **Fig. 4-3c** より、各水分濃度における原油系 W/O エマルジョンの水粒子径（ M_{max} 、 M_{min} 、 MV 、 MN ）は、原油種および水分濃度によらず類似した値を示した。したがって、本実験の攪拌条件においては、水分濃度や原油種が異なる場合でもほぼ等しい水粒子径分布を有する原油系 W/O エマルジョンが得られることを示している。

なお、UZ を用いた水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョンの水粒子径（ MV ）は、第 2 章（2.3.1.、**Table 2-3**）とは異なる値を示した。これは、ホモジナイザーの容器容量（および、回転刃）が第 2 章と異なるためと推測される（第 2 章；Type1（1000 mL）、4.4.1.；Type2（30 mL））。

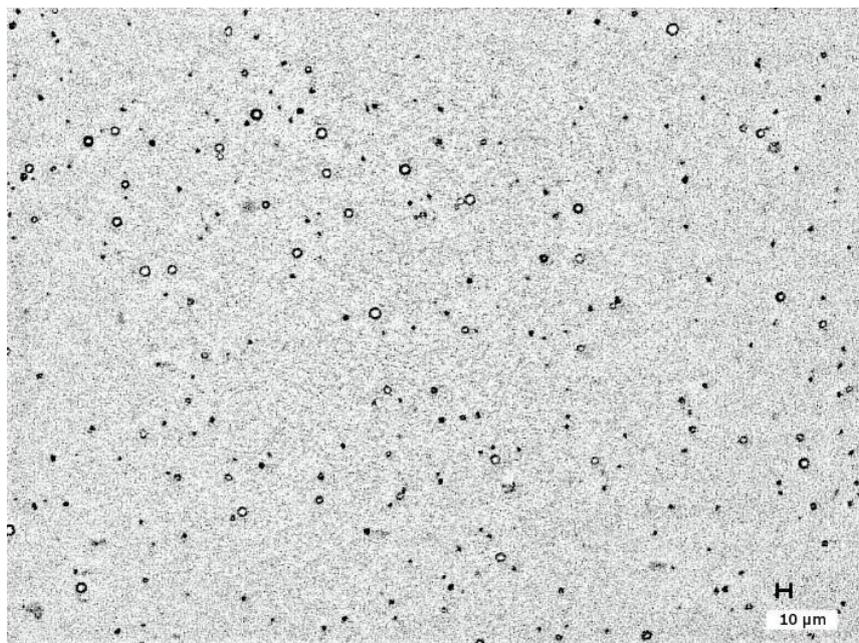


Fig. 4-3a Optical micrograph of water-in-crude oil emulsion obtained from UZ
(Water ; 1 mass%, $\times 200$)

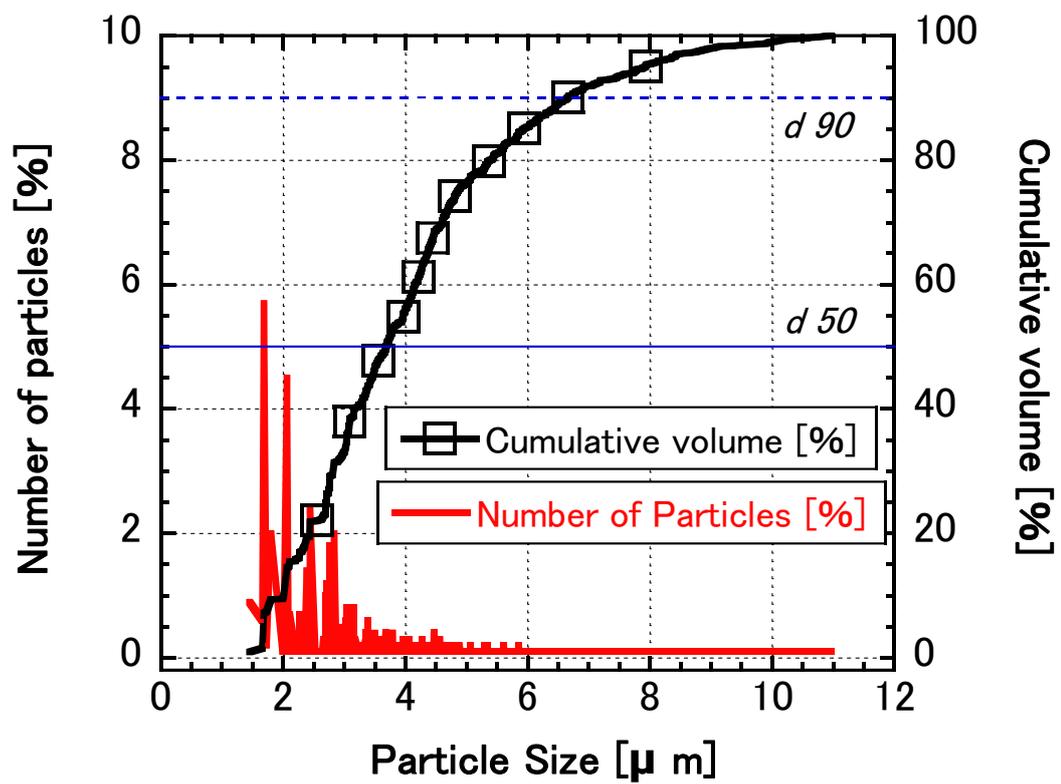


Fig. 4-3b Particle size distribution of water-in-crude oil emulsion obtained from UZ

**Table 4-3 Particle size of water in water-in-crude oil emulsions
obtained from UZ and HT**

Crude oil	W.C. ^{a)} [mass%]	MN [μ m]	MV [μ m]	M_{\max} [μ m]	M_{\min} [μ m]
UZ	1	4.04	6.71	11.0	1.45
UZ	3	4.74	7.61	13.4	1.45
UZ	5	4.27	6.96	11.1	1.45
UZ	10	4.09	6.43	10.5	1.45
HT	3	4.22	7.34	13.1	1.45
HT	5	4.20	6.99	11.8	1.45

a) W.C. ; Water Concentration

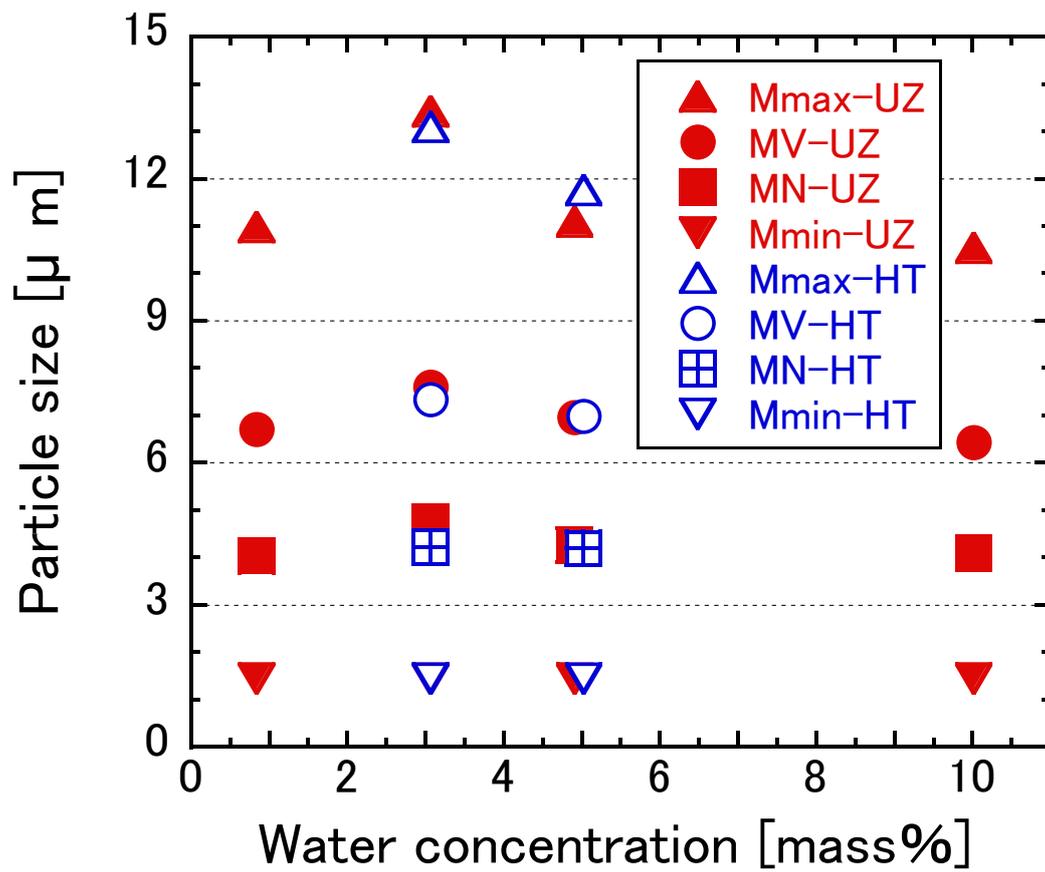


Fig. 4-3c Particle size of water in water-in-crude oil emulsions

obtained from UZ and HT

4. 4. 2. 原油ブレンドによる水粒子の沈降促進

UZ および HT を、UZ : HT = 0.75 : 0.25 (重量比, 以後, UZ (75)), 0.50 : 0.50 (以後, UZ (50)) の割合で混合し, **Fig. 4-4** に, UZ (75) および UZ (50) を用いて水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョン 30 g を調製し, 50 mL スクリュー管に入れて室温下 (25 °C), 3 days 静置して水粒子を自然沈降させたときの水分濃度の推移を示した。また, 比較として UZ および HT を用いた水分濃度 3 mass% の原油系 W/O エマルジョンを 3 days 静置したときの水分濃度の推移を併せて示した。

Fig. 4-4 より, 自然沈降中の各原油系 W/O エマルジョン中の水分濃度は $UZ > UZ (75) > UZ (50) > HT$ で推移した。UZ (75) は, UZ より水分濃度が低い値で推移し, UZ のみの場合よりも水が分離しやすい傾向を示した。例えば 1 day のとき, UZ は水分濃度 1.0 mass% であるのに対し, UZ : HT = 0.75 : 0.25 は水分濃度 0.7 mass% に低下した。また, UZ (50) は, UZ (75) よりも水分濃度が低い値で推移し, UZ-HT 混合原油における HT の割合が増加するとともに水が沈降分離しやすい傾向を示した。(UZ (50) は, 1 day 以降は HT とほぼ同程度の水分濃度を示した。) よって, UZ に HT を添加して混合原油とすることで, 水が沈降分離しやすい環境を与える原油となることが示唆された。

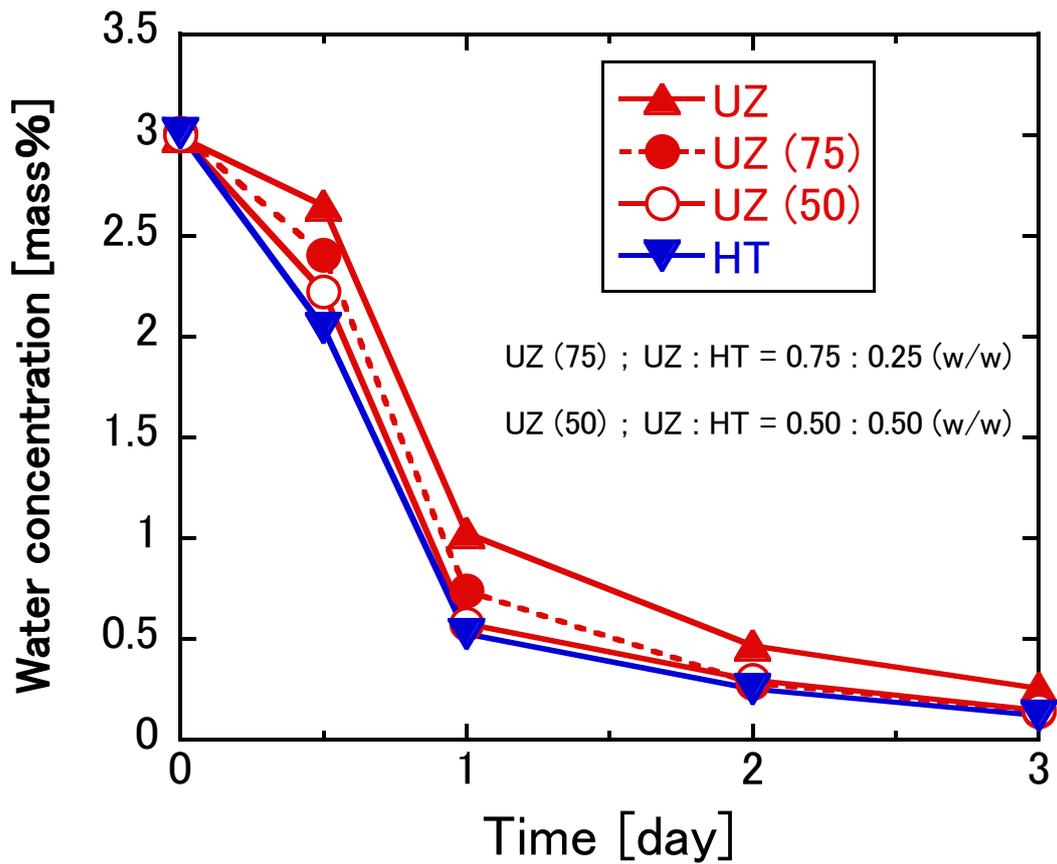


Fig. 4-4 Chronological change in water concentration of water-in-blended crude oil emulsions ($T = \text{r.t.}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$, Screw bottle (50 mL))

Table 4-4 Composition of blended crude oils

	UZ	UZ (75)	UZ (50)	HT
ASP _{mix} [mass%]	3.2	3.4	3.6	3.9
ASP (UZ)	3.2	2.4	1.6	0
ASP (HT)	0	1.0	2.0	3.9
ASP (HT) / ASP _{mix} [-]	0	0.29	0.56	1.0
R _{mix} [mass%]	12.5	15.0	17.5	22.5
R (UZ)	12.5	9.4	6.3	0
R (HT)	0	5.6	11.3	22.5
R (HT) / R _{mix} [-]	0	0.37	0.65	1.0
WLO _{mix} [mass%]	84.3	81.6	79.0	73.6
R _{mix} / ASP _{mix} [-]	3.9	4.4	4.9	5.8
R (UZ) / ASP _{mix} [-]	3.9	2.8	1.8	0
R (HT) / ASP _{mix} [-]	0	1.6	3.1	5.8

Table 4-4 に原油及び混合原油の ASP, R, WLO 含有率を示す。UZ (75), UZ (50) における値は, UZ, HT の ASP, R, WLO 含有率を用いて計算した。UZ (75) および UZ (50) は, HT の割合が増加するに伴い ASP_{mix}, R_{mix} 含有率が増加した。これは, HT が UZ よりも ASP, R をいずれも多く含有することによる。また, Table 4-4 より, UZ (75) の場合 ASP (HT) / ASP_{mix} = 0.29, R (HT) / R_{mix} = 0.37 であり, ASP_{mix} と R_{mix} に占める ASP (HT), R (HT) の割合はそれぞれ約 30 % と 40 % であった。UZ (50) の場合は HT の割合が増加したことで, ASP_{mix}, R_{mix} のうち ASP (HT), R (HT) がそれぞれ約 55 % と 65 % に増加した。また, Table 4-4 より UZ (75), UZ (50) は HT の割合が増加するに伴い R_{mix} / ASP_{mix} 比が増加する傾向を示し, UZ と比較すると UZ (75), UZ (50) はレジジン比率が高い混合原油であった。

第 1 章に前述の通り, 原油系 W/O エマルジョンにおいては, 原油中のアスファルテン分, レジン分によってレジジン/アスファルテン凝集体が形成し, 凝集体が部分的に溶媒和した形態で水粒子表面に吸着・蓄積し, 水粒子を保護する油水界面膜が形成される。第 2 章, 第 3 章では, HT は UZ よりも油水界面膜の安定性が低く, 水粒子同士が互いに合一しやすいため, 水粒子が早期に大きくなりやすい環境を与える原油であることを明らかにした。Table 4-4 より, UZ (75), UZ (50) は UZ と比較するとレジジン (R_{mix}) 濃度が高い原油である。第 3 章で述べた通り, “レジジン濃度 (すなわちレジジン/アスファルテン比率) が高い場合, レジン/アスファルテン凝集体は油相と強く溶媒和するため, レジンが部分的に溶媒和した形態

をとり難く、安定な油水界面膜が形成されにくい⁹⁾”と McLean らは指摘している。これに基づくと、UZ (75)、UZ (50) はUZ よりも R_{mix} 含有量が高く R_{mix} / ASP_{mix} 比率も高いため、レジン/アスファルテン凝集体が油相と強く溶媒和し、UZ (75)、UZ (50) においては油水界面でレジンが部分的に溶媒和した形態のレジン/アスファルテン凝集体をとり難く、安定な油水界面膜が形成されにくいと考えられる。このことは、UZ (75)、UZ (50) においてはUZ よりも水粒子の合一と沈降が促進されたことを支持している (Fig. 4-4)。

また、第3章では、レジン/アスファルテン凝集体によって形成された油水界面膜の安定性について、UZ においては $R(UZ)$ が油水界面膜の安定性を高めていること、HT においては $R(HT)$ が油水界面の安定性を低くすることが示唆された (Figs. 3-10A, 3-10B, 3-11A, 3-11B)。第4章で検討した混合原油 UZ (75)、UZ (50) では、 $R(UZ)$ と $R(HT)$ が共存したレジン/アスファルテン凝集体が油水界面膜を構成すると考えられる。また、Table 4-4 より、UZ (75) は $R(HT) / R_{mix} = 0.37$ 、UZ (50) は $R(HT) / R_{mix} = 0.65$ であり、Fig. 4-4 と総合すると、全レジン (R_{mix}) における $R(HT)$ の割合が 37% を超えると水粒子の沈降が促進され、 $R(HT)$ 100% の値に匹敵するといえる。これは、油水界面膜を構成するレジン/アスファルテン凝集体にレジンとして $R(HT)$ が4割程度加えられることにより油水界面膜の安定性へ及ぼす $R(UZ)$ の影響が小さくなり、油水界面膜の不安定化を引き起こし、結果的に HT と同等の水粒子沈降が得られたことを示唆している。

本実験により、UZ に対して水が沈降分離しやすい原油 (HT) と混合することは、原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降促進に対して有効であることが示唆された。また、現時点ではUZ に対して HT を 25 mass% 添加 (UZ (75)) し、混合原油における全レジン (R_{mix}) のうち、HT のレジン ($R(HT)$) の割合が約 40% 以上で水粒子の沈降促進効果を確認した。しかし、自然沈降による水粒子の沈降分離では、促進処理後も水粒子の沈降分離に時間を要することが予想される。そこで、原油系 W/O エマルジョンから効率的に水を除去することを意図し、次項に示す吸水性ポリマー (Water-absorptive-polymer; WAP) を用いた水分離の検討を行った。

4. 4. 3. WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離 (回分式)

a. 水粒子の WAP への吸収 (光学顕微鏡観察)

Fig. 4-5 に, PR を水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン (原油 ; UZ) に浸した状態の光学顕微鏡写真を示す。PR を原油系 W/O エマルジョンに浸した状態で観察したところ, Fig. 4-5 に示すように, 以下 1) から 3) の状況が観測された。このことから, WAP を用いる原油系 W/O エマルジョンから水の分離は可能であり, その進行状況が確認された。

- 1) PR に水粒子が接触 (衝突)
- 2) PR 表面上で水粒子が変形 (半球状に潰れた状態)
- 3) PR に 2) の水粒子が吸い込まれる (染み込むように吸収される)

(※ 1) から 3) の変化に要する時間は約 0.4 s であった。)

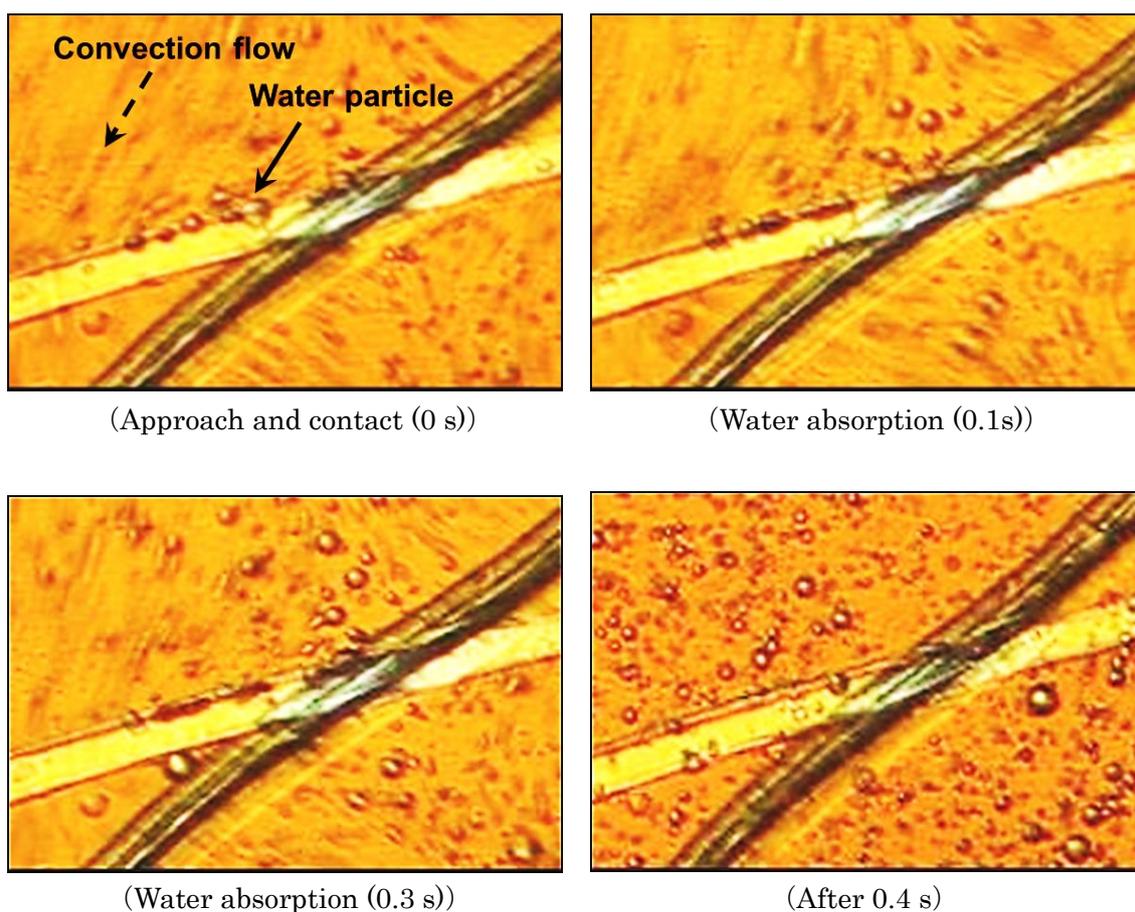


Fig. 4-5 Observation of water absorption with PR

なお、前頁 1) ~3) は PR をスライドガラス上でエマルジョンに浸し、これにカバーガラスをして観察したものである。このとき、静置状態では PR に水粒子が吸収される様子は観測されず、PR 近傍の水粒子が PR へ引き寄せられるといった現象も確認されなかった。一方、エマルジョン相を動かし、移動した（流された）水粒子が PR と接触したとき初めて 1) から 3) の進行が確認された。したがって、PR (WAP) - 水粒子間に水を引き寄せる強い相互作用（例えば静電氣的相互作用。※目視可能なレベルで水粒子を WAP に引き寄せ出来るほどの強い力）は働かず、WAP に水粒子が取り込まれるには“攪拌”などの外力を用いて水粒子を WAP に接触させる必要がある。また、“小さな”水粒子 ($7 \mu\text{m}$) が“細い”PR ($30 \mu\text{m}$) に接近しても、衝突せずに通過する場合も確認された。したがって、WAP の形状、大きさ等も水粒子の回収効率に影響すると考えられる。

b. WAP を用いた水分離（回分式）

Fig. 4-6 に、UZ を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 20 g および WAP 0.1 g を 50 mL 遠沈管に入れ、30 min 振とう（振とう速度；200 spm, 振とう幅；4 cm）したときの水分離度（WS）の推移を示す。**Fig. 4-6** より、WAP の比較対象としてゼオライト（4A）1.0 g を用いて同様な実験を行ったとき、水はほとんど分離しなかった（WS = 2.2 %, at 30 min）。一方、粒状の WAP；PA を用いたときは WS = 14 %（at 30 min）、繊維状の WAP；PR を用いたときは WS = 47 %（at 30 min）をそれぞれ示し、原油系 W/O エマルジョンから水が分離したことを確認した。よって、WAP は有機溶媒の乾燥などによく用いられるゼオライトよりも効率的な水分離が可能であることが示唆された。

また、**Fig. 4-7** に、UZ を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 27 g に PA または PR 0.27 g を添加した後、磁気スターラーで 5 h 攪拌したときの WS の推移を示す。比較として、水分濃度 1 mass% の原油系 W/O エマルジョン 30 g を 50 mL スクリュー管に入れて室温下（25 °C）、6 h 静置（at 25 °C）し、水粒子を自然沈降させたときの WS の推移を示した。また、PA, PR とは別のポリアクリル酸ナトリウム塩系吸水性ポリマー（N100, 粉末状, 粒径； ≤ 0.23 mm, 吸水量；530 [g-H₂O/g-WAP], NaRiKa corp.）を用いて同様に水分離実験を行ったときの結果も示した。

Fig. 4-7 より、自然沈降による水分離では 6 h においても水はほとんど分離しなかった（6 h, WS = 3.0 %）。一方、PA を用いて水分離を行った場合は 1 h；WS = 15.8 %, 5 h；WS = 38.2 % を示し、PR を用いた場合は 1 h；WS = 26.8 %, 5 h；WS = 42.9 % を示した。したがって、WAP を用いることで原油系 W/O エマルジョンからの迅速な水分離が可能であることが示された。さらに、**Fig. 4-7** より、N100 を用いた場合は 1 h；WS = 80.5 % を示し、その後は漸次的に増加して 5 h；WS = 97.6 % に達した。すなわち PA, PR と比較して早期に水が分離することを確認した。Esteves らは、ポリアクリルアミド系高吸水性ポリマーを用いて、吸水性ポリマーの粒子径と吸水速度、吸水量との関係を検討し、粒径が小さくなると吸水速度が速いが吸水量は低くなり、粒径が大きくなると吸水速度は遅いが吸水量が高くなることを示した¹⁰⁾。したがって、WAP の形状、粒子径等も原油系 W/O エマルジョンからの水分離に影響すると考えられ、適切な WAP を選択することで、原油系 W/O エマルジョンからの迅速な水分離が可能であることも示唆された。

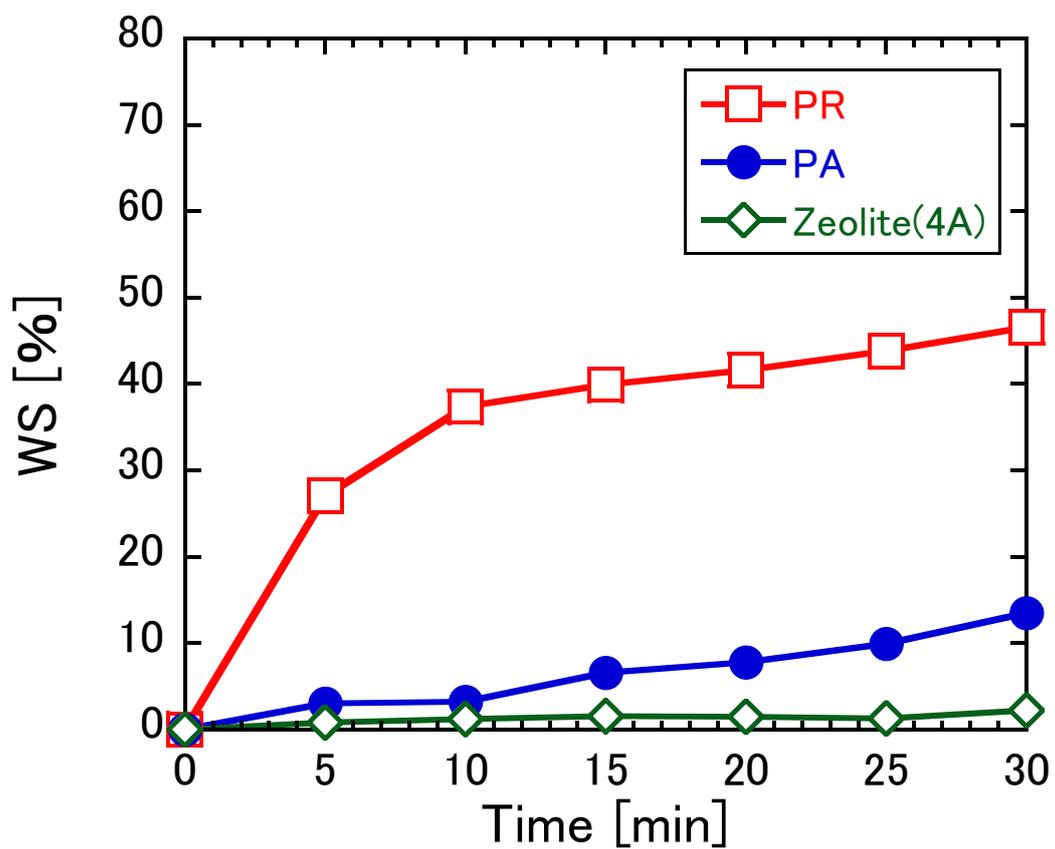


Fig. 4-6 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions
at different WAP ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

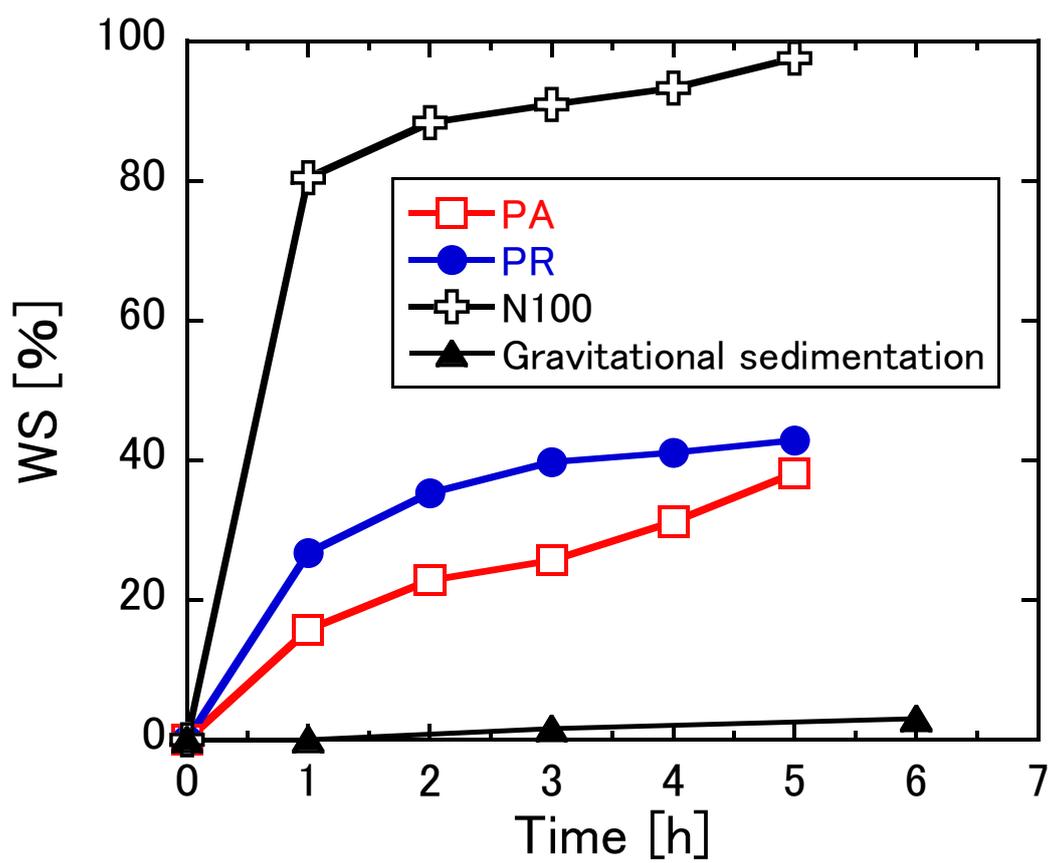


Fig. 4-7 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions at different WAP and gravitational sedimentation ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 4-6 の実験後に、PA を回収して観察したところ、PA は水を吸収して試験前より明らかに膨潤した様子が確認された。(Fig. 4-13 は、後述の流通式水分離によって水を吸収して膨潤した PA とガラスビーズをトルエンで洗浄したものである)。

Fig. 4-8 (a) に、実験前の PA および Fig. 4-6 の実験後の PA をトルエンで洗浄後に乾燥 (60 °C, 16 h) したもの (PA (Recovered)) を示した。洗浄、乾燥後の PA (Recovered) は表面がわずかに黄土色であった。これは、原油に含まれる成分が実験中に PA 表面に付着し、トルエン洗浄後も残留したことによると考えられる。(更なる検討は必要であるが、本実験においては PA に水粒子が接触することで水が取り込まれるため、PA に残留した黄土色の成分には、油水界面膜を構成するアスファルテン、レジン分も含まれると推定される。)

また、PA (Recovered) に蒸留水をピペットで滴下したところ、再び水を吸収して膨潤することが観測された (Fig. 4-8 (b))。このことは、洗浄、乾燥後の PA が再び吸水性を示し、WAP の再生と再利用の可能性を示唆している。

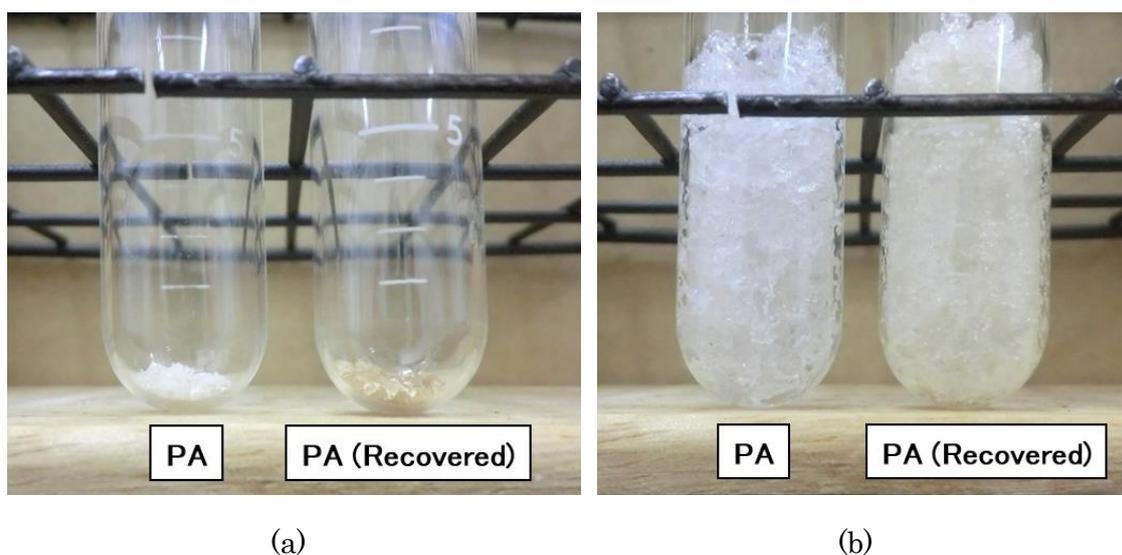


Fig. 4-8 Observation of water absorption with PA and recovered PA
(a) PA and recovered PA (dry) (b) After absorption (water ; 5mL)

c. WAP を用いた水分離メカニズムの検討

Fig. 4-6 における PA, PR の吸水量は, 30 min において $1.42 [\text{g-H}_2\text{O} / \text{g-PA}]$, $4.87 [\text{g-H}_2\text{O} / \text{g-PR}]$ であった。一方, PA, PR を蒸留水に浸して吸水能 (**Table 4-2**) を測定したところ, PA の場合には 6 min で, PR の場合には 4 min でそれぞれ飽和吸水容量 (PA ; $85 [\text{g-H}_2\text{O} / \text{g-PA}]$, PR ; $110 [\text{g-H}_2\text{O} / \text{g-PR}]$) に達した。したがって, 原油系 W/O エマルジョンを対象とした PA と PR の吸水速度は蒸留水を対象とした場合と比較すると非常に遅いといえる。

原油系 W/O エマルジョン - WAP の場合, 水粒子 - 油相 (原油) - WAP の位置関係にあり, 水 - WAP の場合と比較して水と WAP の接触は油相により制限される。そのため, **Fig. 4-6** における PA, PR の吸水量 (at 30 min) は, 蒸留水を対象とした吸水量 (**Table 4-2**) と比較して大きく低下したと考えられる。さらに, PA, PR に限らず WAP は電解質が存在すると浸透圧の低下により吸水能が著しく低下することが知られている⁸⁾。PA, PR それぞれの技術資料によると, 0.9 mass% 食塩水における PA, PR の吸水量は, 脱イオン水 (蒸留水) を用いたときの吸水量の約 33 % に低下する。UZ は微量の V^+ , Ni^+ , Cl^- などを含有 (合計 30~60 ppm) している。これらも, 吸水能の阻害に寄与すると考えられる。

また, 第 2 章, 第 3 章に述べた通り, 原油中のアスファルテン分, レジン分は界面活性成分を含み, これらが油水界面膜を構成して安定なエマルジョンを形成すると考えられる¹¹⁾ ¹²⁾ ¹³⁾。したがって, PA, PR に原油系 W/O エマルジョン中の水粒子が吸収されるためには, PA, PR と水粒子が接触した際に水粒子表面 (油水界面) に形成された膜が破壊される必要がある。よって, このような考え方に基づけば, 弱い (脆弱な) 油水界面膜を有するエマルジョンと比較して, 強い (堅固な) 油水界面膜を有する W/O エマルジョン中の水粒子は WAP に吸収されにくいと推定される。これに関連して以下の検討を行った。

Table 4-5 に, UZ および HT を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを, 攪拌速度と攪拌時間が異なる高速攪拌条件 (**Table 4-5**, Homogenize) で調製し, i. 調製した直後 (0 min) の水粒子径と, ii. 同条件で調製した原油系 W/O エマルジョン 20 g を磁気スターラーで 30 min (25 °C) 攪拌したときの水粒子径を示す。

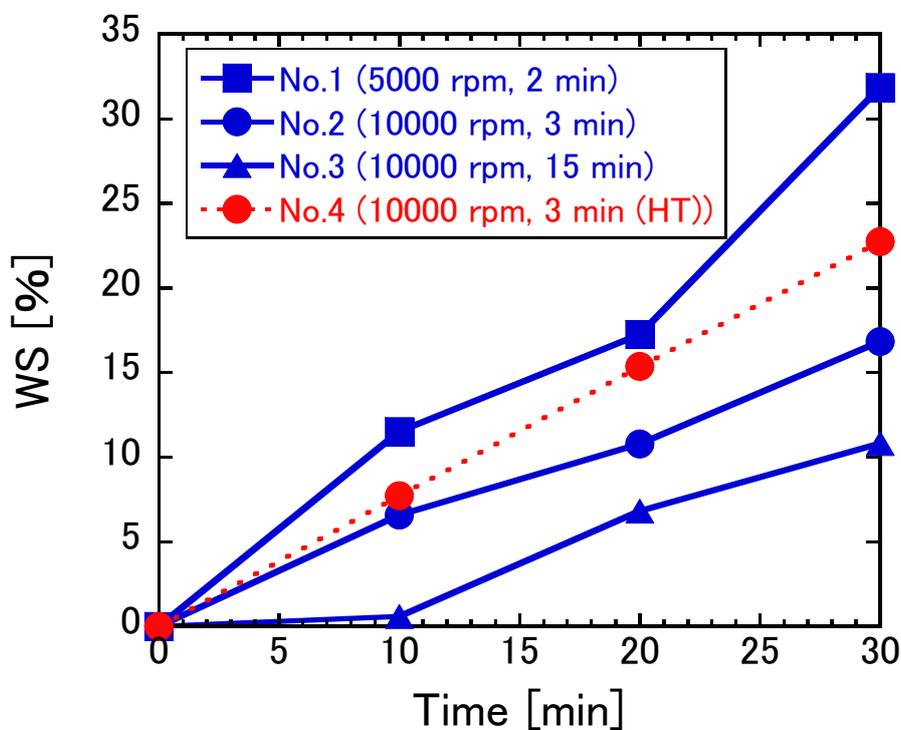
Table 4-5 より, 同一条件 (Homogenize ; 10,000 rpm, 3 min) で調製した UZ および HT の原油系 W/O エマルジョンの水粒子径 (**Table 4-5**, No.2, No.4) は, 調製した直後 (0 min) は同程度であった。しかし, 30 min 攪拌後の水粒子径は $\text{HT} > \text{UZ}$ であり, 0 min から 30 min にかけて増加した水粒子径 (ΔMV) も $\text{HT} (\text{No.4}, \Delta MV = +0.47 \mu\text{m}) > \text{UZ} (\text{No.2}, \Delta MV = +0.21 \mu\text{m})$ であり, HT は UZ と比較すると同一時間で水粒子径の増加割合が約 2 倍であった。第 2 章では, HT (備蓄タンクにおいて UZ よりも迅速に水分離する) は UZ と比較して水粒子同士が合一しやすい環境を提供する原油であることを明らかにした。したがって, UZ と比較して HT は油水界面膜強度が低く, エマルジョンの攪拌により水粒子の合一が起りやすいため, 水粒子径が UZ より増加したと考えられる。

**Table 4-5 Particle size of water in water-in-crude oil emulsions
obtained from different homogenization processes**

No.	Crude oil	Homogenize	0 min		30 min		ΔMV [μm]
			<i>MN</i> [μm]	<i>MV</i> [μm]	<i>MN</i> [μm]	<i>MV</i> [μm]	
1	UZ	5,000 rpm 2 min	5.42	15.99	4.50	17.46	+ 1.47
2	UZ	10,000 rpm 3 min	3.94	7.06	3.95	7.27	+ 0.21
3	UZ	10,000 rpm 15 min	3.14	4.88	3.08	4.79	- 0.09
4	HT	10,000 rpm 3 min	4.01	6.96	4.25	7.43	+ 0.47

※ $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

※ $\Delta MV = MV_{30 \text{ min}} - MV_{0 \text{ min}}$

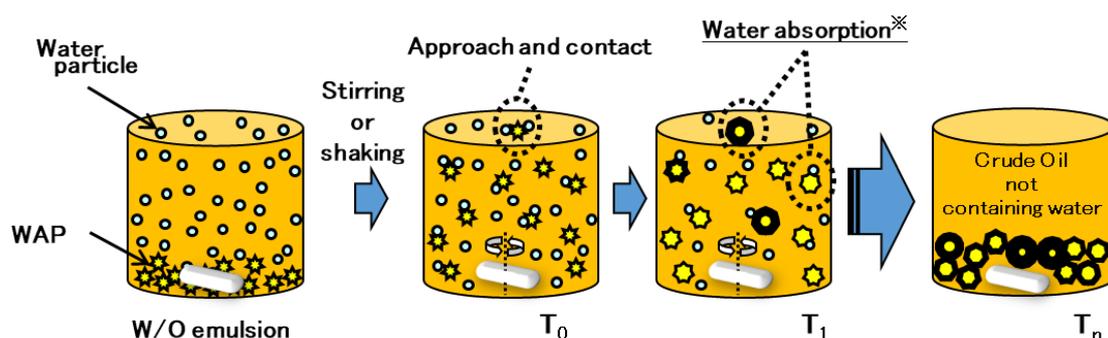


**Fig. 4-9 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions
at different homogenization processes (WAP ; PA, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)**

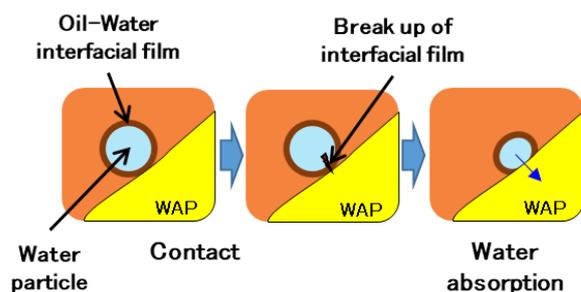
また、**Fig. 4-9** に **Table 4-5** と同じ条件で調製した水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 20 g に対して、PA 0.5 g を添加して 30 min (25 °C) 攪拌したときの WS の推移を示した。**Fig. 4-9** (No.2, No.4) より、UZ および HT を用いた原油系 W/O エマルジョンの WS の傾向は HT (No.4, WS = 22.7%) > UZ (No.2, WS = 16.8%) (at 30 min) であり、**Table 4-5** に示した水粒子径の増加傾向 (HT > UZ) とも一致した。これら傾向の一致は、強い (堅固な) 油水界面膜を有する W/O エマルジョン (UZ No.2) は、弱い (脆弱な) 油水界面膜を有するエマルジョン (HT No.4) と比較して WAP に吸収されにくいことを示唆している。

以上をもとに、本研究における水粒子の WAP への取り込みメカニズムを **Scheme 4-7** に示し、概要を 1) ~4) に述べる。

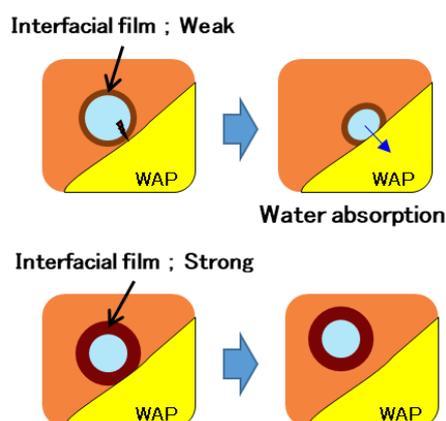
a) Outline



b) Approach and contact



c) Water absorption



Scheme 4-7 Outline of separation model of water from water-in-crude oil emulsion using WAP

- 1) WAP (PA, PR) を投入した原油系 W/O エマルジョンを攪拌または振とうすると系内に対流が生じて水粒子が移動する。
- 2) 移動している水粒子が WAP に衝突 (接触) し、油水界面膜が破壊されると、水は WAP に吸収される (Scheme 4-7 (b))。
- 3) 2) において、油水界面膜強度が一定のとき水の吸収速度は水粒子と WAP の衝突 (接触) 頻度に比例する。WAP と水粒子の衝突頻度は WAP 形状、サイズ等に影響される。
- 4) 2) において、WAP と水粒子の衝突頻度が一定のとき、油水界面膜強度の低下に伴い水の吸収速度は増加する。すなわち、脆弱な油水界面膜を有する水粒子は WAP との衝突により容易に界面膜が破壊され、WAP に吸収されやすい。一方、堅固な油水界面膜を有する水粒子は WAP との衝突時に界面膜が維持されやすく、WAP に吸収されない場合がある (Scheme 4-7 (c))。

また、Fig. 4-9 より、UZ を用いた原油系 W/O エマルジョンの、30 min における WS は No.1 (Homogenize ; 5,000 rpm, 2 min) > No.2 (10,000 rpm, 3 min) > No.3 (10,000 rpm, 15 min) の序列にあり、Table 4-5 に示した水粒子径 (MN , MV) の大きさの序列 (No.1 > No.2 > No.3) と一致した。これらの傾向の一致は、PA を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離において、水粒子径が影響することを示している。異なる粒径の水粒子が PA に吸収されるとき、i. PA と水粒子との衝突頻度、ii. 水粒子界面の膜強度 が等しいとするならば、粒径の大きい水粒子から構成される W/O エマルジョンがより大きな WS 値をとることができるだろう。

一方、Table 4-5 より、原油系 W/O エマルジョンを磁気スターラーで 30 min 攪拌すると、No.2 および No.3 のエマルジョンの水粒子径 (MV) は 0 min と比較して微増 (No.2, $\Delta MV = +0.21 \mu\text{m}$) または同程度 (No.3) であるのに対し、No.1 は攪拌後に MV が大きく増加 ($\Delta MV = +1.47 \mu\text{m}$) し、No.2 と比較して同一時間で水粒子径の増加割合が約 7 倍であった。また、 ΔMV は No.3 < No.2 < No.1 の序列にあり、各々の MV の増減割合を 0 min における値を基準として次式で計算した。

$$\text{Ex.) No.2, } MV_{30\text{min}} / MV_{0\text{min}} = 7.27 \mu\text{m} / 7.06 \mu\text{m} \times 100 \approx 103 \%$$

したがって、No.2 において 30 min 攪拌後に MV は 3 % 増加した。同様に計算すると、No.3 ; - 2 %, No.2 ; + 3 %, No.1 ; + 9 % である。すなわち、調製時 (0 min) の粒子径が大きいほど水粒子径は増大しやすい傾向を示した。したがって、PA と水粒子の接触 (衝突) 頻度 - 界面膜強度 - 水粒子径との関連性を更に検討する必要があるが、同じ原油から調製される W/O エマルジョンにおいては、粒径の大きい水粒子ほど油水界面膜強度が相対的に弱く、WAP と接触したときに吸収されやすいため、結果として WS は Fig. 4-9 の傾向を示したと考察される。

d. 水分離における温度の影響（回分式）

Fig. 4-10 に、水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 20 g および、WAP 0.5 g を、50 mL 三角フラスコに入れ、ウォーターバスで加熱（50℃, 70℃）しながら 30 min 攪拌したときの WS の推移を示す。また、比較のため **Fig. 4-6** に示した $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ における PA, PR による水分離（エマルジョン 20 g に対して WAP 0.1 g を添加して振とう（速度；200 spm, 振とう幅；4 cm））の結果を示した。

Fig. 4-10 より、WS は原油系 W/O エマルジョンの温度の上昇に伴い向上し、より短期間で水が分離した。したがって、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離において、高温での処理は有効であると考えられる。**4.1.** に前述の通り、W/O エマルジョンは高温下では油相粘度が低下するとともに水粒子表面の膜（油水界面膜）が不安定化する。また、これに伴い水粒子同士が衝突すると容易に合一して粒子径は増大する³⁾。本実験では、原油系 W/O エマルジョン中の水粒子が PA, PR に接触し、油水界面膜が破壊されることで WAP に吸収され、結果的に水が分離される（**Scheme 4-7**）。原油系 W/O エマルジョンの温度の上昇に伴い、水粒子の油水界面膜は不安定化する。このため、低温（25℃）よりも高温（50℃, 70℃）環境において、PA, PR に水粒子が接触すると油水界面膜が容易に破壊されると推定される。このように、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離法においても、エマルジョンの温度上昇に伴い水の分離性が向上したと考えられる。

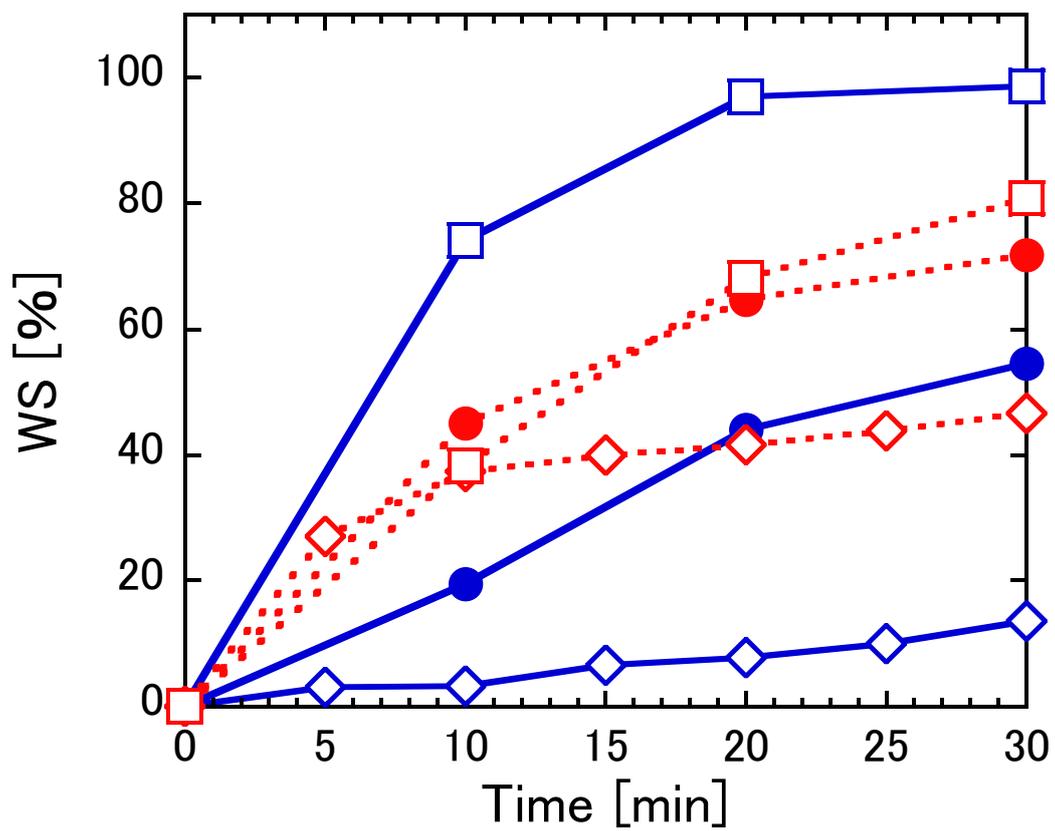
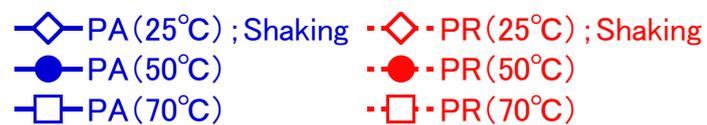


Fig. 4-10 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions
at different temperatures (WAP ; PA and PR)



e. 水分離における圧力の影響（回分式）

Fig. 4-2 に示した圧力容器に、UZ を用いて調製した水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョン 27 g および PA または PR 0.3 g を入れ、所定の圧力（大気圧（A.P.、0.1 MPa）、1.0 MPa、1.5 MPa、いずれも 25 °C）下で 6~17 h 攪拌した。このときの WS の推移を **Figs. 4-11a**、**4-11b** に示し、PA、PR の吸水量を **Table 4-6** にまとめた。**Fig. 4-11a** より、WAP を添加せずに原油系 W/O エマルジョンを攪拌した場合、大気圧下（w/o WAP（A.P.））、高圧下（w/o WAP（1.0 MPa））によらず WS はほぼ 0 % で推移した。一方、WAP（PA、PR）を添加した場合、大気圧下、高圧下（1.0 MPa、1.5 MPa）のいずれも攪拌時間の経過とともに WS は増加した（**Figs. 4-11a**、**4-11b**）。さらに、**Fig. 4-11a** より粒状の PA を用いたとき、WS および吸水量は PA（A.P.）< PA（1.0 MPa）< PA（1.5 MPa）であり容器内の圧力増加に伴い向上した。すなわち、PA を用いたとき、高圧下では大気圧下よりも短時間で水が分離することが確認された。例えば、6 h において PA（A.P.）；WS = 40.1 %，吸水量 = 2.38 [g-H₂O/g-PA] を示したのに対して PA（1.5 MPa）；WS = 70.1 %，吸水量 = 3.47 [g-H₂O/g-PA] であり、17 h においては PA（A.P.）；WS = 48.8 %，吸水量 = 2.90 [g-H₂O/g-PA] に対して、PA（1.5 MPa）；WS = 93.3 %，吸水量 = 4.62 [g-H₂O/g-PA] であった。

4.4.3.d.で行った操作のように、原油を開放系において 50 °C、70 °C に加熱すると、通常はガソリンやライトナフサなどの軽質留分が蒸発ロスするため好ましくない。しかし、本実験はいずれも比較的低温下（25 °C）かつ密封状態で行われており、原油の加熱による軽質成分（ガソリンなど）の蒸発ロスは抑制されると考えられる。また、**Fig. 4-11a** では PA（1.5 MPa）、0.5 h において WS = 28.6 % を示し、**Fig. 4-10** で得られた 50 °C、0.5 h における WS = 54.5 % と比較するとやや低い値を示したが、原油の蒸発ロスを抑制するとともに、大気圧下よりも効率的な水分離が期待される。したがって、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離において、高圧下における処理は有効であると考えられる。

一方、**Fig. 4-11b** より、繊維状の PR を用いたとき、WS および吸水量は PR（A.P.）> PR（1.0 MPa）> PR（1.5 MPa）の序列であり、圧力増加に伴い低下する傾向がみられた（**Table 4-6**）。したがって、PR を用いた場合、加圧による水分離性の向上は確認されず、現時点では WAP を用いた高圧下における原油系 W/O エマルジョンからの水分離は粒状の WAP が有効であると考えられる。よって、同手法を用いる水分離においては、加圧処理に対して適切な WAP の選択が必要といえる。

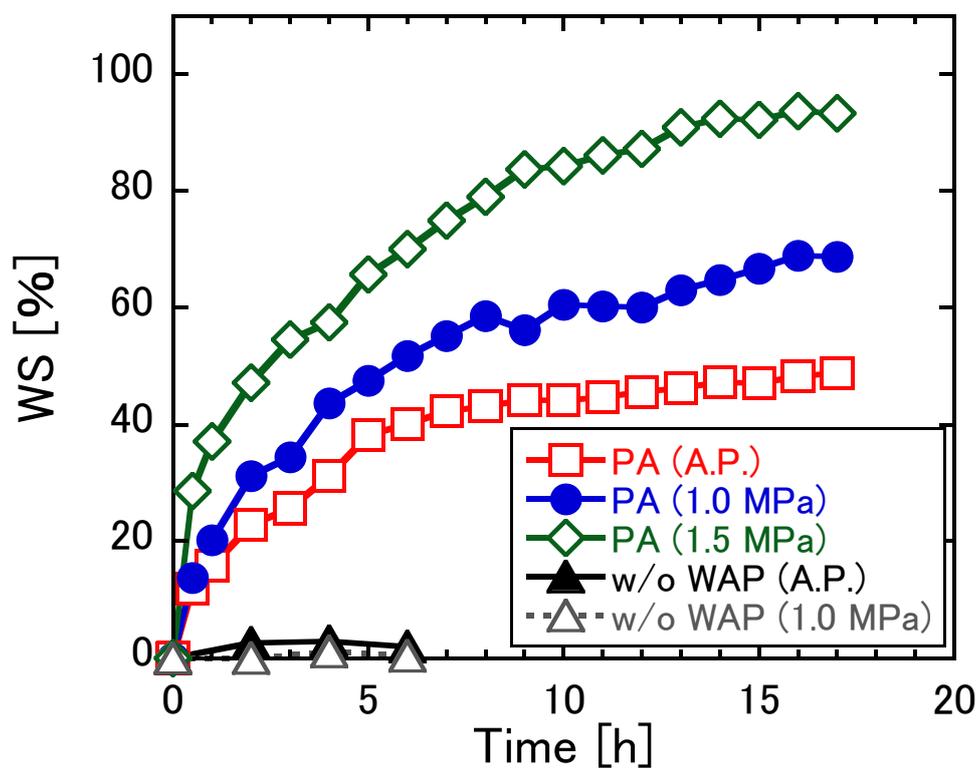


Fig. 4-11a Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions at different pressures (WAP; PA, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 4-6 Effect of pressure on the amount of water absorbed in WAP

Pressure [MPa]	Amount of water absorbed [g-H ₂ O/g-WAP]		
	PA (17 h)	PA (6 h)	PR (6 h)
A.P.	2.90	2.38	2.21
1.0	3.24	2.44	2.04
1.5	4.62	3.47	1.98

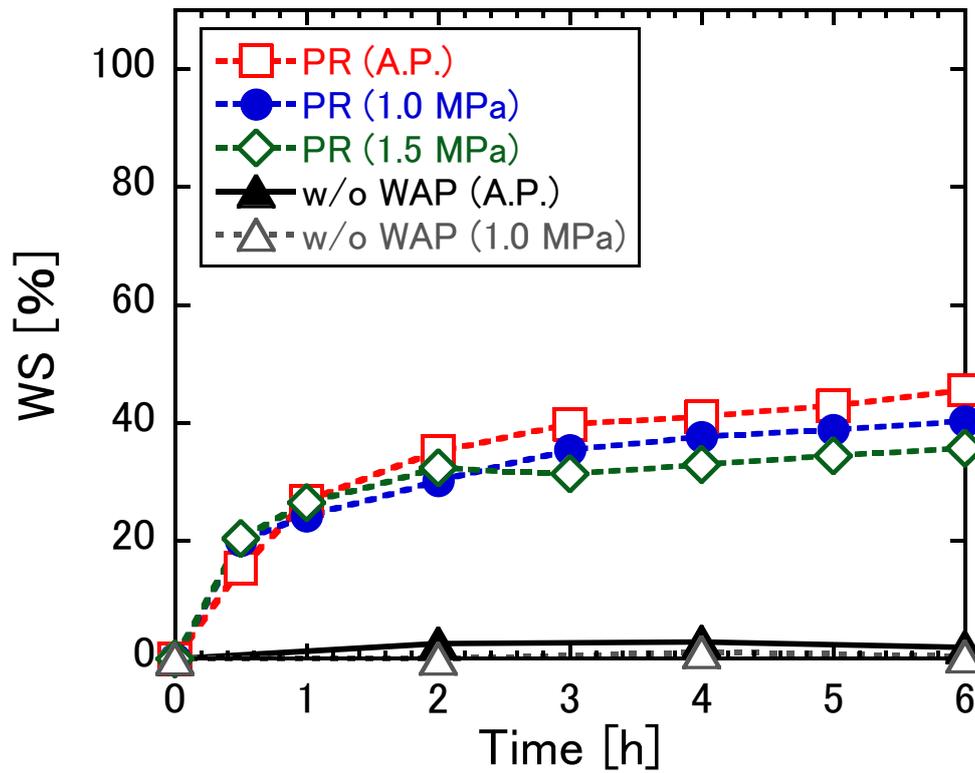


Fig. 4-11b Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions
at different pressures (WAP ; PR, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 4-7 Chronological change in water particle size in
water-in-crude oil emulsions under different pressures

Time [h]	(A.P.)		(1.0 MPa)	
	MN [$\mu\text{ m}$]	MV [$\mu\text{ m}$]	MN [$\mu\text{ m}$]	MV [$\mu\text{ m}$]
0	4.13	7.09	4.22	7.22
2	4.24	7.10	3.96	7.09
4	4.31	7.45	4.17	7.21
6	4.40	7.52	4.42	7.30

4.4.3.c. に前述の通り、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離においては水粒子径が大きいほど有利と考えられる。Table 4-5 (No.2) より大気圧下で 30 min 攪拌後に水粒子径が微増 (MV ; 7.06 \rightarrow 7.27 μm) したことから、加圧下での攪拌においても水粒子同士が衝突して合一 (水粒子径が増大) することも考えられる。大気圧下に比べ高圧下において水粒子径がより増大するならば、PA を用いた加圧下での水分離は有利に進行するであろう。そこで、Fig. 4-11a において確認された“圧力の増加に伴い PA の水分離性が向上する要因”が、加圧攪拌時の水粒子径の増大に由来するかを確かめるため、次の検討を行った。

Table 4-7 に、UZ を用いて調製した水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを、A.P. および 1.0 MPa の各圧力下で 6 h 攪拌したときの水粒子径 (個数平均径 MN , 体積平均径 MV) を示す。 MN は、粒子総数を一定としたときの値であるので、小さな水粒子が多くなると MN は減少し、大きな水粒子が多くなると MN は増加する。Table 4-7 より A.P. および高圧下 (1.0 MPa) で攪拌したときの水粒子の MN を比較すると、いずれも同程度の値を示した。また、 MV も概ね同程度の値を示した。したがって、Fig. 4-11a で示した水分離試験においても、A.P. と高圧下 (1.0 MPa, 1.5 MPa) における水粒子径の差異は小さいと考えられる。よって、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離において、圧力の増加に伴い水分離性が向上するメカニズムにおいては水粒子径の影響とは別の因子を考慮する必要がある、今後更なる検討が必要である。

現時点では、WAP の形状の違いに伴う油中水分の吸水性の差異、WAP のゲル強度の差異等が考えられる。PR は直径約 30 μm の繊維状 WAP であり、粒状の WAP と比較して比表面積が大きい (PA; 約 100 cm^2/g , PR; 約 3000 cm^2/g (試算)) ため、水粒子と PR との高い接触頻度を期待した。一方、PA は高圧下における水粒子の拡散速度の維持を期待した。WAP は水を吸収して膨潤すると低強度のゲルとなる。このとき、吸水に伴う WAP ゲルの体積膨潤率は高く、吸水速度は局所的に大きいため水が接触・吸収された箇所だけ膨潤し、ゲルが目詰まり (いわゆる、ゲルブロッキング現象) を起こす。そのため、それ以外の WAP に水が到達しにくくなり、水の拡散性が低下する。PR はアクリル繊維をアルカリ水溶液中で加熱して加水分解と架橋を行い、繊維外層部をポリアクリル酸塩化したものである¹⁴⁾。このため、水を吸収して膨潤する外層 (ポリアクリル酸塩) と、水は吸収しないが PR の繊維物性を決定する内層 (アクリル繊維) が共存する WAP となり (Scheme 4-3B (a)), 吸水速度が速いことが特徴として挙げられるが膨潤時にゲル強度の低下を伴う。一方、紙おむつなどに使用される粒状の WAP (例えば PA) は、多価アルコール化合物、オキセタンなどを用いて粒子を表面架橋し、粒子表面のみを高架橋度にする (Scheme 4-3B (b)) ことによって膨潤時のゲル強度を増大させている^{15), 16)}。そのため表面架橋未処理のものと比較すると吸水速度は低下するが、ゲル化した WAP は圧力がかかった状態においても形状が変化しづらく、ゲルブロッキング現象が緩和される。その結果、高圧下においても水の拡散速度の低下が避けられ、吸水量が増大すると考えられる。今後は高圧下 (in situ) における WAP の吸水量、棒 (ロッド) 状、膜 (フィルム) 状など、形状または膨潤時のゲル強度の異なる WAP を用いて、原油系 W/O エマルジョンからの水分離性を比較検討する必要がある。

4. 4. 4. WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離 (流通式)

a. WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの

流通式水分離と温度による影響

Table 4-8 に、本研究で行った流通式水分離試験の一覧を示す。また、**Fig. 4-12** (No.1) に、PA および GB (ガラスビーズ) を希釈比 = 5 (PA:GB = 1:5 (体積比)) で分離部 (ステンレス管) に充填し、UZ を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを連続的に供給したときの WS の推移を示した。**Fig. 4-12** において、横軸は、各サンプリング時間までに分離部から排出されたエマルジョンの総量 [g] を示している。**Fig. 4-12** より、分離部にガラスビーズ (GB) のみを充填して原油系 W/O エマルジョンを供給したとき、わずかに水の分離が確認された (Blank, WS; 4~7%)。一方、GB および PA を充填した場合、GB のみ (Blank) と比較して明らかに WS が向上し、原油系 W/O エマルジョンから水が分離した。(No.1 (15 °C) の場合、WS; 13~42% を示し、WAP の吸水量は、0.56 [g-H₂O/g-PA] を示した。吸水量は、流通式水分離実験 (300 min) において、分離部から排出されたエマルジョンの総量と、分離されなかった水の濃度から求めた。)

Fig. 4-13 に示した通り、実験後の PA は明らかに水を吸収して膨潤した様子が確認され、原油系 W/O エマルジョン中の水粒子を PA が吸収 / 分離したことが確認された。したがって、原油系 W/O エマルジョンからの流通式水分離において、WAP の使用は有効であるといえる。また、流通式水分離は連続的な水分離操作を行うものであり、実用化に伴う意義は大きい。備蓄基地においてタンク A からタンク B に原油を移送するとき、原油は配管を通してポンプ輸送される。たとえば、配管部に WAP を設置することで、別タンクへの原油移送と同時に連続的な水分離操作を行うことが期待される。

また、**Fig. 4-12** (No.2~No.4) に、PA および GB を希釈比 = 10 (PA:GB = 1:10 (体積比)) で分離部に充填し、かつ分離部を加熱して温度を 25 °C、50 °C、70 °C としたときの WS の推移を示した。**Fig. 4-12** より、いずれの温度においても WS は初期に高い値を示し、その後時間の経過 (エマルジョン排出量の増加) に伴い低下する傾向にあった。しかし WS は No.2 (25 °C) < No.3 (50 °C) < No.4 (70 °C) の序列にあり ($T=25\sim70$ °C, WS; 30 ~ 99.8%), また、PA の吸水量 [g-H₂O/g-PA] も 1.00 (at 25 °C) < 1.89 (at 50 °C) < 2.29 (at 70 °C) であり、エマルジョンの温度の増加に伴い吸水量は向上した。さらに、25 °C ではエマルジョン排出量が 5 g 未満で WS が低下したのに対し、50 °C では排出量が 20 g 以降において WS が低下し、70 °C では排出量が 55 g 以降において WS が低下していた。このことは、エマルジョンの温度上昇に伴い WS の低下が抑制されることを示している。その原因としては、**4.4.3.d.** に前述の通り、原油系 W/O エマルジョンの温度上昇に伴い水粒子の油水界面膜が不安定化し、低温 (25 °C) の場合よりも油水界面膜が容易に破壊され、PA による水の吸収効率が維持されることにより多量のエマルジョンが分離部を通過しても WS が低下しづらいためと考えられる。また、本実験は分離部のみを加熱した閉鎖

系であり、分離部を通過する（分離部から排出される）と配管（テフロンチューブ）中で放熱されるため、原油の加熱による軽質成分（ガソリン、ライトナフサ留分など）の蒸発ロスも抑制されると考えられる。

**Table 4-8 Separation conditions of water from
water-in-crude oil emulsions using WAP in flow system**

WAP	PA : GB (V/V)	Dilution ratio [-]	Temp. [°C]	Pressure [MPa]	Separation unit
None (Blank)	0 : 1	-	15	A.P.	B
PA	1 : 5	5	15	A.P.	B
PA	1 : 10	10	25	A.P.	A
PA	1 : 10	10	50	A.P.	A
PA	1 : 10	10	70	A.P.	A
PR	-	-	15	A.P.	B
PR	-	-	50	A.P.	B
PR	-	-	70	A.P.	B
PA	1 : 3	3	15	A.P.	A
PA	1 : 3	3	15	1.0	A
PA	1 : 3	3	15	1.5	A
PA	1 : 3	3	50	A.P.	A
PA	1 : 3	3	50	1.5	A

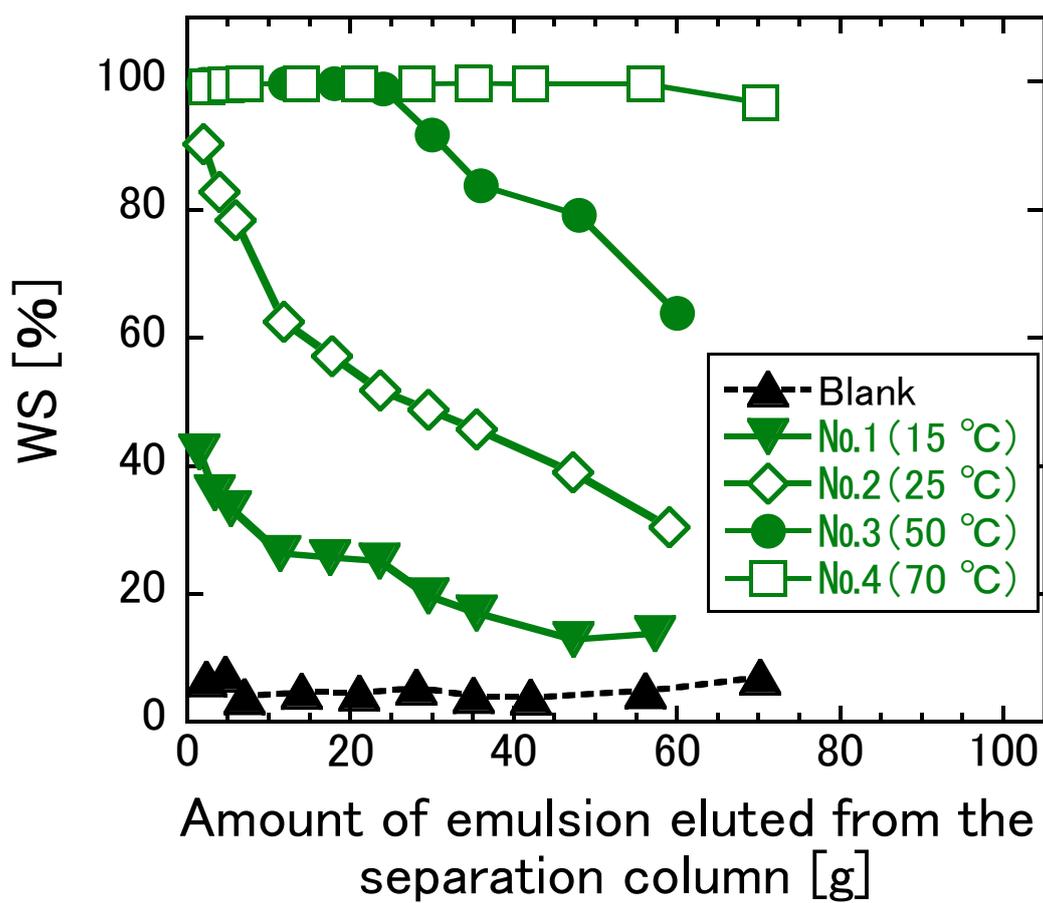


Fig. 4-12 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions at different temperatures (Flow system, WAP ; PA)

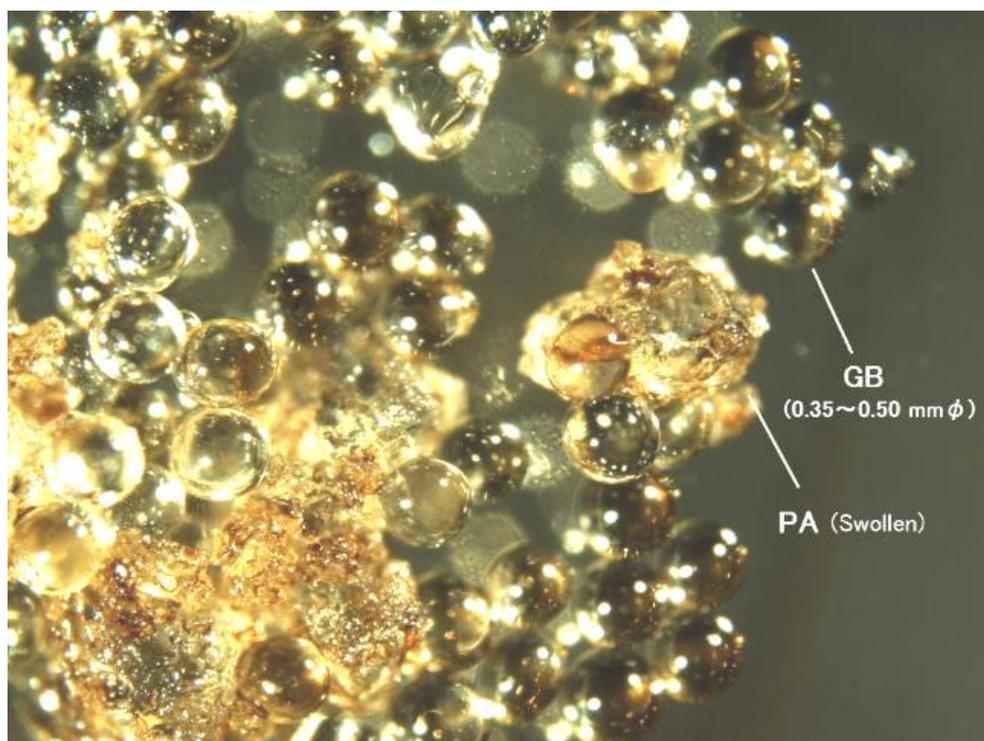


Fig. 4-13 Optical micrograph of GB and PA
(GB ; 0.35~0.50 mm ϕ , PA (swollen))

Fig. 4-14 に、PR をアルミ棒（4 mm ϕ \times 200 mm）にらせん状に巻き付けて分離部にセットし、UZ を用いて調製した水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを連続的に供給したときの WS の推移を示した。また、同図には比較のため PA の結果も記した。PR を用いた場合、WS は 15 $^{\circ}$ C < 50 $^{\circ}$ C < 70 $^{\circ}$ C ($T = 15 \sim 70$ $^{\circ}$ C, WS ; 7.1 ~ 99.6 %) の序列にあり、PR の吸水量 [g-H₂O/g-PR] も 0.35 (at 15 $^{\circ}$ C) < 1.12 (at 50 $^{\circ}$ C) < 1.98 (at 70 $^{\circ}$ C) の序列であった。このことは、PR の場合においても PA と同様に、WS および吸水量はエマルジョンの温度の上昇に伴い向上したことを示している。

一方で、**Fig. 4-14** より、PR を用いた場合は PA と比較して WS が早期に低下したことが見て取れる。例えば、分離部を 70 $^{\circ}$ C に加熱して水分離を行ったとき、PA の場合、分離部からの排出量が 55 g 以降において WS は低下した。一方、PR の場合、分離部からの排出量 20 g 以降において WS が低下した。この理由については更なる検討が必要であるが、本実験で PR は 約 30 μ m の繊維状 WAP を密に束ねた状態のもの (**Fig. 4-1 (a)**) を用いた。そのため、束の外表部で水粒子が弾かれ、内側の PR 繊維まで水粒子が達せず大半が未活用であったためと推定される。したがって、PR を用いた流通式水分離においては、今後 PR の適切な充填法等を検討する必要がある。

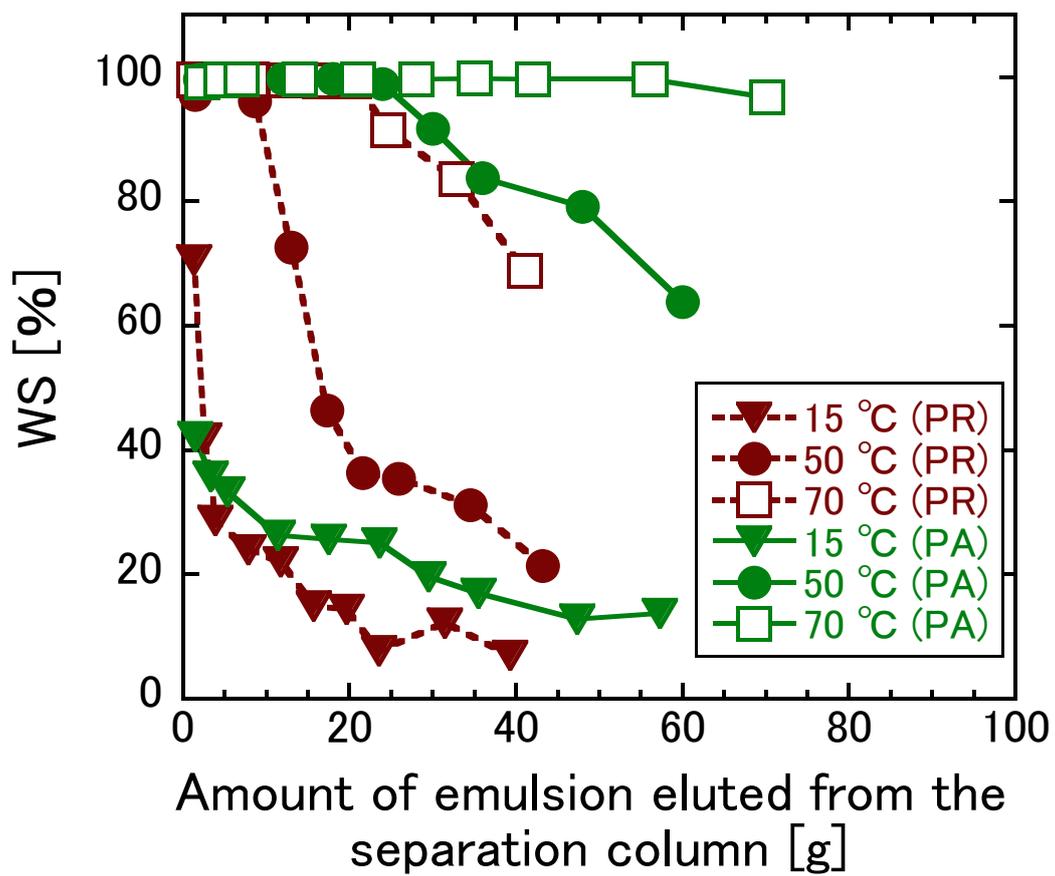


Fig. 4-14 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions
at different temperatures (Flow system, WAP; PA and PR)

b. 水分離における圧力による影響（流通式）

Fig. 4-15 に、PA および GB を希釈比 = 3 (PA:GB = 1:3 (体積比)) で分離部 (ステンレス管) に充填し、UZ を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを 15 °C において連続的に供給し、かつ分離部出口の圧力バルブを調節して分離部内を A.P., 1.0 MPa, 1.5 MPa としたときの WS の推移を示した。**Fig. 4-15** より、高圧下で流通式水分離を行ったとき、排出量 70 g 付近までは、WS は A.P. < 1.0 MPa < 1.5 MPa の序列にあり、分離部内の圧力が增大するに伴い WS の向上が確認された。また、排出量 70 g 付近までの PA の吸水量 [g-H₂O/g-PA] は 0.29 (at A.P.) < 0.39 (at 1.0 MPa) < 0.44 (at 1.5 MPa) であり、分離部内の圧力増加に伴い向上した。これらは、回分式の水分離試験 (4.4.3.e.) の傾向とも一致した。

また、**Fig. 4-16** に PA および GB を希釈比 = 3 (PA:GB = 1:3 (体積比)) で分離部に充填し、UZ を用いた水分濃度 5 mass% の原油系 W/O エマルジョンを連続的に供給し、系内を 1.5 MPa に昇圧、かつ分離部を 50 °C に加熱したときの WS の推移を示す。**Fig. 4-16** より、WS は A.P. (15 °C) < A.P. (50 °C) < 1.5 MPa (50 °C) の序列にあり、PA の吸水量 [g-H₂O/g-PA] も 0.39 (A.P. (15 °C)) < 1.18 (A.P. (50 °C)) < 1.27 (1.5 MPa (50 °C)) であった。したがって、高圧および高温下で WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離を行うとき、高圧下で水分離を行う場合 (**Fig. 4-15**)、あるいは高温下で水分離を行う場合 (A.P. (50 °C)) と比較して WS および吸水量が向上することが確認された。これらのことから、高圧・高温下における原油の蒸発ロス率など、検討すべき点は残されているが、1. 分離部の加熱、2. 容器内の加圧 を併用することで、WAP を用いた効率的な原油系 W/O エマルジョンからの連続的水分離の可能性が示された。

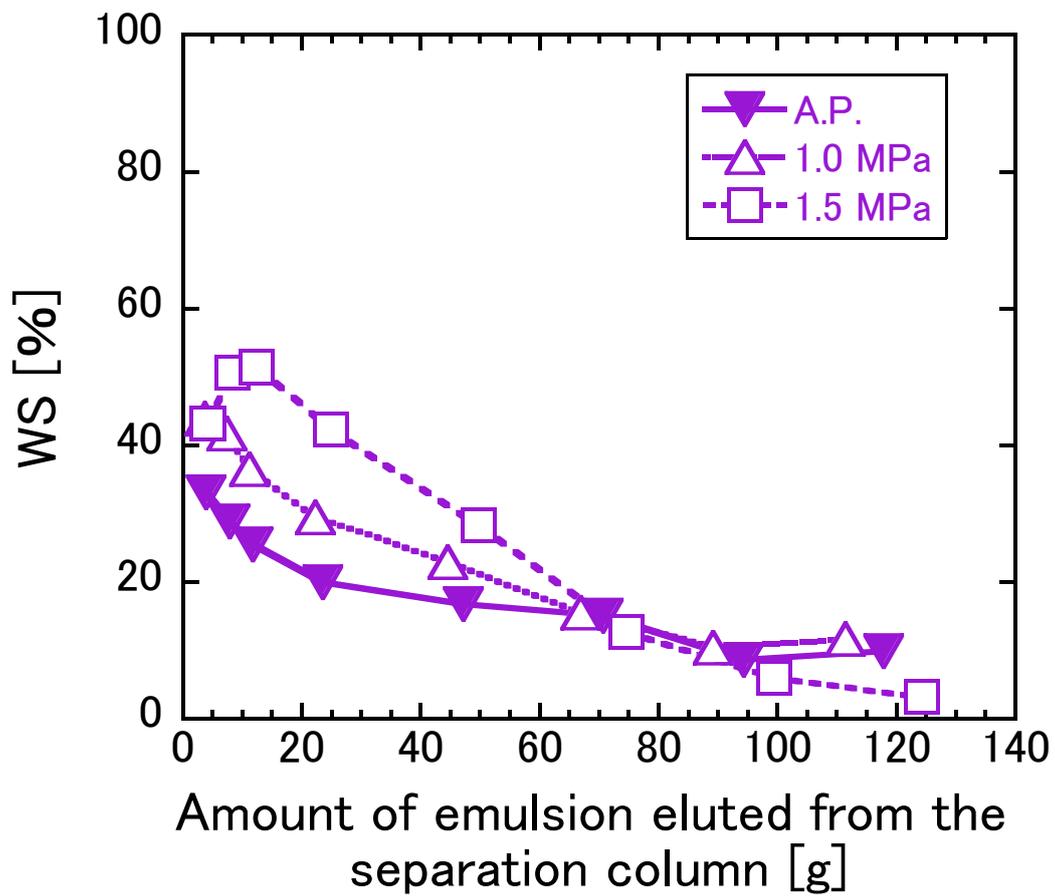


Fig. 4-15 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions
at different pressures (WAP ; PA, $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$)

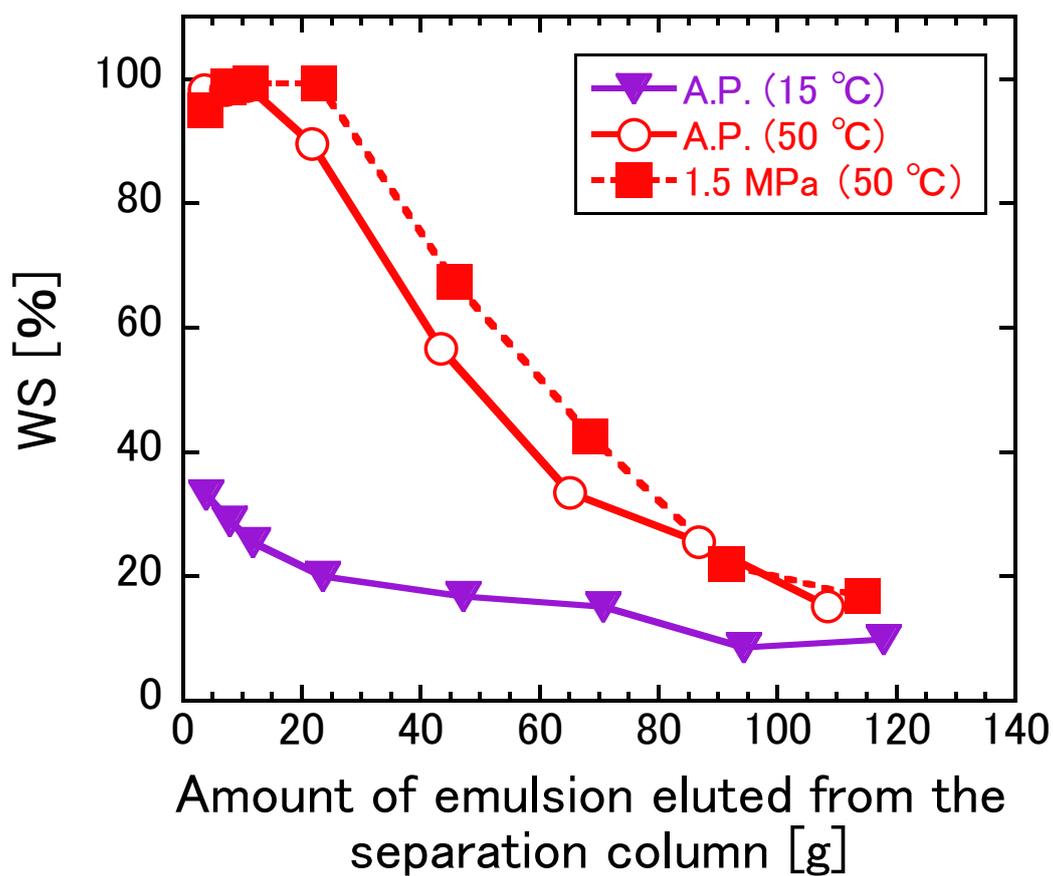


Fig. 4-16 Chronological change in WS of water-in-crude oil emulsions at different temperatures and pressures (WAP ; PA)

4. 5. まとめ

第4章では、原油中水型エマルジョン（原油系 W/O エマルジョン）を、化学解乳化剤を用いずに効率的な油水分離を行う水分離法の開発に寄与することを意図し、I. 原油ブレンドによる水の沈降促進、および、II. 吸水性ポリマー（WAP）による原油系 W/O エマルジョンからの水分離を試行した。

I. 原油ブレンドによる水の沈降促進 は、備蓄タンクにおいて水粒子が沈降分離しにくいUZに対して水粒子が沈降分離しやすいHTを混合し、UZに比べて混合原油における水分離性を向上させることを意図した。UZに対してHTを混合し、UZ (75)【UZにHTを25 mass% 添加】、UZ (50)【UZにHTを50 mass% 添加】を調製した。これらを用いて水分濃度3 mass%の原油系W/Oエマルジョンを調製し、自然沈降による水分離を行った。その結果、UZ (75) およびUZ (50) は、UZのみの場合より水が分離しやすい傾向を示し、UZに対して水が沈降分離しやすい原油（HT）と混合することは、水粒子の沈降促進に対して有効であることが示唆された。全レジン（ R_{mix} ）におけるR（HT）の割合が37%を超えると水粒子の沈降が促進され、R（HT）100%の値に匹敵した。これは、油水界面膜を構成するレジン/アスファルテン凝集体にレジンとしてR（HT）が4割程度加えられることにより油水界面膜の安定性へ及ぼすR（UZ）の影響が小さくなり、油水界面膜の不安定化を引き起こし、結果的にHTと同等の水粒子沈降が得られたことを示唆している。

II. WAPを用いたエマルジョンからの水分離は、回分式、流通式の両方式で行った。回分式水分離の実験により、WAPを用いた原油系W/Oエマルジョンからの水の分離除去は可能であり、自然沈降による水の沈降分離よりも迅速であることが示された。さらに、流通式水分離の実験により、連続的な水分離も可能であることが示された。また、WAPを用いた原油系W/Oエマルジョンからの水分離を、高温下（50～70℃）または高圧下（1.0～1.5 MPa）において行うことで、水分離効率は向上することが示された。なお、WAPの種類（形状など）によっては、高圧下においても水分離性が向上しない場合があり、適切なWAPを選択する必要がある。また、高圧下においてWAPを用いたエマルジョンからの水分離性が向上するメカニズムについては、今後もさらなる検討が必要である。

本研究により、WAPを用いた原油系W/Oエマルジョンからの水分離法は、有機溶媒の乾燥などに用いられるゼオライトと比較して早期の水分離が可能であることも確認された。また、実験後のWAPは、トルエンで洗浄したのちに乾燥させることで再使用（再生）可能であることも示された。このように、原油系W/Oエマルジョンの重力沈降、遠心分離、熱処理以外の物理的解乳化（油水分離）において、WAPの使用は有効であることが示唆された。

参考文献

- 1) Daniel-David, D., Follotec, A. Le, Pezron, I., Dalmazzone, C., Noik, C., Barre, L., Komunjer, L., *Oil & Gas Science and Technology*, **63**, 165 (2008).
- 2) Lee, C.-M., Sams, G.W., Wagner, J.P., *Journal of Electrostatics*, **53**, 1 (2001).
- 3) Mohammed, R.A., Bailey, A.I., Luckham, P.F., Taylor, S.E., *Colloids and Surfaces A*, **83-3**, 261 (1994).
- 4) Binner, E.R., Robinson, J.P., Silvester, S.A., Kingman, S.W., Lester, E.H., *Fuel*, **116**, 516 (2014).
- 5) Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L.C., Elnashaie, S.S.E.H., Pendashteh, A., *Separation and Purification Technology*, **170**, 377 (2016).
- 6) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ポリマーによる坑道充填技術開発—高吸水性ポリマーを利用した坑廃水流出抑制技術— (2007.10.4)
http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2007/10/breifing_071004_2.pdf
(Access data : 2017.10.6)
- 7) Toyobo Co., Ltd., 超吸水性繊維 ランシール®F
http://www.toyobo-global.com/seihin/ap/lanseal_f/lanseal_f.html
(Access data : 2017.6.20) .
- 8) The Chemical Society of Japan, Museum of Chemical Products.
<http://www.chemicalmuseum.jp/professional/report/9/index.html>
(Access data : 2017.6.20) .
- 9) McLean , J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **189**, 242 (1997).
- 10) Esteves, L.P., *Cement & Concrete Composites*, **33**, 717 (2011).
- 11) Hu, G., Li, J., Zeng, G., *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 470 (2013)
- 12) McLean , J. D., Kilpatrick, P. K., *Journal of Colloid and Inter-Face Science*, **196**, 23 (1997).
- 13) Jones, T.J., Neustadter, E.L., Whittingham, K.P., *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **17** (1978) <http://dx.doi.org/10.2118/78-02-08>.
- 14) 高橋智三, “高分子”, **38**, (12), 1074 (1989).
- 15) 増田 善彦, “高分子”, **48**, (6), p. 416 (1999).
- 16) Motoyama, A., Kato, S., Matsumoto, M., Kawano, T., Irie, Y. : JP WO2009/125849 A1 (2009.10.15).

第 5 章

総 括

我が国では緊急時においても石油を安定的に供給することを目的として、原油（および石油製品）が「民間備蓄」、「産油国共同備蓄」、「国家備蓄」の各形態で備蓄されている。石油備蓄基地において、備蓄原油の品質管理は重要な役割の一つであるが、長期にわたる備蓄期間中には、降雨・降雪による水の浸入、貯蔵タンクの COW 洗浄に伴う水の随伴などによって貯蔵タンク内に水が混入する場合がある。また、混入した水はタンク有効容積の減少、備蓄原油の品質劣化などを誘発するため、混入水の除去が必要となる。このとき、混入した一部の水が微粒子化し、原油中水型エマルジョン（原油系 W/O エマルジョン）を形成し、混入水の除去を複雑にしている。例えば、アッパーザクム原油（UZ）およびフト原油（HT）は、粘度、密度等の物理的性質は類似しているが、水が微粒子化（W/O エマルジョン化）すると UZ の場合は水が原油相に長期間残留するのに対して、HT のときには水が短期間で沈降分離し油水分離しやすいことが確認されており、原油種によって水の分離性（W/O エマルジョン安定性）は大きく異なる。しかしながら、この要因についてはいまだ不明な点が多い。

本研究では、備蓄原油中に形成した W/O エマルジョンの安定性に寄与する因子と安定化メカニズムを調べ、原油種により水の分離性（原油系 W/O エマルジョンの安定性）に差異が現れる要因を検討した。第 2 章では、備蓄タンク内で原油種（UZ, HT）により水の分離性に差異が現れる要因を、原油系 W/O エマルジョンにおける水粒子の沈降メカニズムの観点から検討した。続いて、第 3 章では原油中の代表的な界面活性成分を含むとされるアスファルテンおよびレジンをモデル W/O エマルジョンの安定性に及ぼす影響を検討し、油種により原油系 W/O エマルジョンの安定性が異なる要因を考察した。また、第 4 章では微粒子化した水を効率的に分離することを意図し、原油ブレンドによる水粒子の沈降促進、および、吸水性と保水性に優れた高分子吸収体（吸水性ポリマー；Water-absorptive-polymer）を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水の分離除去について検討した。

以下に、各章の総括と今後の課題・展望について概説する。

第 2 章では、備蓄タンク内で UZ, HT において水の分離性に差異が現れる要因を、原油系 W/O エマルジョンからの水粒子の沈降メカニズムの観点から検討した。UZ および HT を油相とした原油系 W/O エマルジョンを調製し、一定温度（30 °C, 50 °C）で静置して自然沈降による水粒子の沈降分離を行った。静置しているあいだ、所定時間ごとに W/O エマルジョンの水分濃度および水粒子径を測定し、粒子径の推移（経時変化）により水粒子の沈降挙動（沈降メカニズム）を検討した。その結果、原油系 W/O エマルジョンからの水粒子の沈降分離において、一部の水粒子は沈降中に合一して水粒子径が増大し、系内には“1) 合一して大きくなった水粒子”と“2) 合一しなかった小さな水粒子”が混在すること、水粒子は“1) 合一して大きくなった水粒子”が先に沈降したのちに“2) 合一しなかった小さな水粒子”が後から沈降することが明らかとなった。また、UZ および HT を用いた原油系

W/O エマルジョンの自然沈降実験において、沈降初期、および水分濃度の値が近いときの水粒子径を比較した。その結果、UZ, HT の水粒子径は、沈降初期は同程度であったが、水分濃度の値が近いとき HT は UZ よりも大径の水粒子の割合が大きいことが確認された。すなわち、備蓄タンクにおいて水が分離しやすい HT は、水が分離しにくい UZ よりも水粒子同士が互いに合一しやすい（水粒子が早期に大きくなりやすい）環境を与える原油であることが確認され、これが備蓄タンクから水が分離しやすい一因であることが示唆された。

第3章では、原油系 W/O エマルジョンの安定性に影響する因子を明らかにするため、原油中の代表的な界面活性成分を含むとされる、アスファルテン (ASP), レジン (R) を溶剤分別した。これらをパラフィン (P) とトルエン (T) の混合物 (PT), またはトルエン (T) からなる油相に加えて (PT-X 系, T-X 系) モデル油相とし、これを用いてモデル W/O エマルジョンを調製した。モデル W/O エマルジョンから自然沈降または遠心分離によって水分離を行い、エマルジョンの安定性に影響する原油中の界面活性因子と、原油種により水の分離性に差異が現れる要因を議論した。

パラフィン (P) とトルエン (T) の混合物 (PT) からなる PT-X 系モデル油相を用いた実験では、原油をアスファルテン (ASP), 脱れき油 (DAO, レジン (R) を含有), ワックス状油 (WLO (DAO から R を除去)) に分別し、これを用いて PT-X 系モデル W/O エマルジョンを調製した。次に、遠心分離による水分離実験によってエマルジョン安定性を評価し、ASP, R にそれぞれ界面活性作用を示す留分が含まれ、小径の水微粒子の形成とその安定化に寄与することが確認された。また、ASP は油水界面において比較的安定な膜を形成することで水粒子同士の合一を抑制し、それにより水粒子の大型化を防ぐことでモデル W/O エマルジョンを安定化させることが確認された。UZ および HT から分離した ASP (ASP (UZ) および ASP (HT)) は、元素分析, NMR 測定などにより、分子構造が類似していることが確認された。また、ASP (UZ), ASP (HT) を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンの自然沈降実験における水粒子径の推移を測定し、ASP (HT) により形成した油水界面膜の安定性は、ASP (UZ) により形成したそれよりも低いことが示唆された。しかし、ASP を用いた PT-X 系モデル W/O エマルジョンにおける“水粒子の合一しやすさ”とモデル W/O エマルジョンからの水の分離性とは必ずしも相関しなかった。よって、アスファルテンによる影響のみで原油系 W/O エマルジョンの安定性を議論することは困難であった。そこで、W/O エマルジョン安定性における ASP, R による要因を検討するため、トルエンからなるモデル油相を用いた実験を行った。

トルエン (T) からなる T-X 系モデル油相を用いた実験では、同濃度の ASP または R を用いて T-X 系モデル W/O エマルジョンを調製し、自然沈降による水分離実験により W/O エマルジョンの安定性を評価した。その結果、HT から分離した ASP, R を用いて調製した T-X (HT) 系モデル W/O エマルジョンの場合、水分濃度は T-ASP (HT) > T-R (HT) で推

移し、ASP (HT) は R (HT) よりも水を分離しにくい傾向にあった。一方、T-X (UZ) 系モデル W/O エマルジョンの場合にはこれが逆転し、水分濃度は $T\text{-ASP (UZ)} \leq T\text{-R (UZ)}$ で概ね推移し、R (UZ) が ASP (UZ) よりもわずかに水を分離しにくい傾向を示した。これは、現時点では UZ 特有の傾向であり、水が分離しにくい UZ においては原油系 W/O エマルジョンの安定性に及ぼすレジン (R) の影響が大きく、HT やその他の原油と比較して R が顕著に寄与することが示唆された。また、ASP (UZ) と R (UZ) を添加 (ASP : R = 0.2 : 0.8 (w/w)) した T-X (UZ) 系モデル W/O エマルジョンの安定性評価から、R (UZ) がモデル W/O エマルジョン (油水界面膜) の安定性を向上させることを見出した。今後、レジンの元素分析、NMR 分析に基づいたレジンの分子構造の解明により、原油系 W/O エマルジョンの安定化メカニズムにおけるレジンの役割がより明確になると期待される。

第 4 章では、原油系 W/O エマルジョンを、化学解乳化剤を用いずに効率的な油水分離を行う水分離法の開発に寄与することを意図し、I. 原油ブレンドによる水の沈降促進、および、II. 吸水性ポリマー (Water-absorptive-polymer ; WAP) による原油系 W/O エマルジョンからの水の分離除去を行った。

I. 原油ブレンドによる水の沈降促進 は、UZ に対して水粒子が沈降分離しやすい HT を混合し、UZ に比べて混合原油における水分離性を向上させることを意図した。UZ に対して HT を 25~50 mass% 混合し、UZ (75) 【HT ; 25 mass%】、UZ (50) 【HT ; 50 mass%】を調製した。これらを用いて原油系 W/O エマルジョンを調製し、自然沈降による水分離を行った。その結果、UZ (75) および UZ (50) は、UZ のみの場合より水が分離しやすい傾向を示し、UZ に対して水が沈降分離しやすい原油 (HT) を混合することは、水粒子の沈降促進に対して有効であることが確認された。また、混合原油における全レジンのうち、R (HT) の割合が 37% を超えると水粒子の沈降が促進され、R (HT) 100% の値に匹敵した。これは、油水界面膜を構成するレジン/アスファルテン凝集体にレジンとして R (HT) が 4 割程度加えられることにより油水界面膜の安定性へ及ぼす R (UZ) の影響が小さくなり、油水界面膜の不安定化を引き起こし、結果的に HT と同等の水粒子沈降が得られたことを示唆している。

II. WAP による原油系 W/O エマルジョンからの水の分離除去は、回分式、流通式の各方式により行い、さらに操作温度、圧力などが水の分離除去、WAP 単位重量あたりの吸水量等に及ぼす影響を評価した。その結果、回分式水分離の実験により、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離は可能であり、自然沈降による水の沈降分離よりも迅速であることが示された。さらに、流通式水分離の実験により、連続的な水分離も可能であることが示された。また、WAP を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離を、高温下 (50~70 °C) または高圧下 (1.0~1.5 MPa) において行うことで、水分離効率や WAP 単位重量あたりの吸水量は向上することが見出された。なお、WAP の種類 (形状など) によって

は、高圧下においても水分離性が向上しない場合があり、適切な WAP を選択する必要がある。また、高圧下において WAP を用いたエマルジョンからの水分離性が向上するメカニズムについては、今後もさらなる検討が必要である。

実験後の WAP は、トルエンで洗浄したのちに乾燥させることで再使用（再生）可能であることも示された。このように、原油系 W/O エマルジョンの重力沈降、遠心分離、熱処理以外の物理的解乳化（油水分離）において、WAP の使用は有効であることが示唆された。

第 1 章で述べた通り、我が国における原油の輸入依存度は 99 % 以上であり石油備蓄の担う役割は非常に重要であるが、一方で、長期備蓄（貯蔵）過程で備蓄原油中の水分濃度が増加するという問題をかかえており、また、タンク内に混入した水の低減化に向けた取り組みは基礎検討が開始された段階である。アップーザクム原油（UZ）とフート原油（HT）は、粘度、密度等の物理的性質は類似しているが、備蓄タンクにおいて水が微粒子化すると水の分離性が大きく異なる現象が確認されており、これまでその原因は不明とされてきた。本研究は、その主要因を明らかにすることができた。特に、UZ においては原油系 W/O エマルジョンの安定性に及ぼすレジンの影響が特異的に大きく、HT やその他の原油と比較してレジンの顕著に寄与することが明らかとなった。これは、UZ などの油水分離しにくい原油中で形成した W/O エマルジョンの化学的あるいは物理的解乳化法を開発する上で重要な知見といえる。さらに、我が国ではこれらの他にもアラビアンライト原油（中質）、ウムシャイフ原油（軽質）、カフジ原油（重質）など様々な種類の原油が貯蔵されており、カフジ原油など、UZ と同様に微粒子化した水のタンク内への残留が問題となっている原油種もある。今後、他の原油種においても同様な実験・検討を行うことで、UZ に限らず備蓄タンク内において原油相中に水が残留する要因がより明らかになると期待される。

また、UZ に対して HT などの水が沈降分離しやすい原油を混合（ブレンド）することで、W/O エマルジョン安定性に及ぼす UZ におけるレジンの影響を低下させることも可能であることが示された。さらに、吸水性ポリマーを用いた W/O エマルジョンからの水の分離除去法は、回分式、流通式のいずれにも応用可能な汎用性を有し、ポリマー種、ポリマー形状、実験条件を検討することで効率的な水の分離除去が可能であることが示された。

本研究は、i. 水が原油相中に残留する要因を明らかにすること、ii. 効率的な水の分離法を開発することの両面から各種の実験的検討を行ったものであり、ここで得られた知見は、今後執り行われる“タンク中の水分濃度の低減”技術の開発において重要となるであろう。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、始終適切な御指導ならびに御助言を賜りました、秋田大学大学院理工学研究科 進藤 隆世志 教授に心より御礼申し上げます。また、本論文を審査ならびに貴重な御教示を賜りました、秋田大学 大学院理工学研究科 菅原 勝康 教授、後藤 猛 教授、ならびに秋田大学 大学院国際資源学研究科 柴山 敦 教授に深く謝意を表します。また、実験の遂行において様々な御助言を頂いた、秋田大学 大学院理工学研究科 井上 幸彦 講師、北林 茂明 助教、池内 孝夫 氏の御三方に深く感謝致します。ならびに、アスファルテン試料の NMR 分析、GPC 分析において御協力頂いた、秋田大学 大学院理工学研究科 松本 和也 講師に心から感謝致します。

また、本研究を進めるにあたり原油試料を御提供下さった秋田石油備蓄株式会社、ならびに新潟石油共同備蓄株式会社、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構の関係諸氏に厚く御礼申し上げます。特に、江尻 宏 様、黒沢 光昭 様、笹渕 正保 様をはじめとする秋田石油備蓄株式会社の方々には、4年次の頃より数々の御助言を頂きました。心から感謝申し上げます。また、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) 小林 宏行 様、奈良 敏明 様 (現 北海道石油共同備蓄株式会社) には学会発表、論文投稿に際して数々の御助言を頂きました。さらに、本研究を紹介する機会と意見交換の場を設けて頂いた平成 27 年度 原油中水分対策分科会 において、御列席の方々から貴重な御意見、御助言、そして数々の激励の言葉を頂戴したことは、研究を進める上で大いに励みとなりました。心より御礼申し上げます。

原油を取り扱う研究を始めるにあたり、千代田化工建設株式会社 中田 真一 様、同 OB 石井 国友 様の御二方には研究アドバイザーとして多岐にわたる御助言を賜り、さらには、研究者としての基礎も御教授頂きました。御二方に心よりの謝意と敬意を表し、厚く御礼を申し上げます。また、秋田大学 大学院理工学研究科 加藤 純雄 准教授、小笠原 正剛 講師の御二方には研究の遂行において数々の御助言を賜りました。心より御礼を申し上げます。さらに、秋田大学 工学資源学部 環境物質工学科 卒業生の高田 雄太 氏、千田 勇太郎 氏、渡邊 祥平 氏、同 環境応用化学科 卒業生 金子 雄勝 氏、同 理工学部 物質科学科 応用化学コース 卒業生の 鈴木 駿太 氏には研究を進める上で多大な御協力を頂きました。厚く感謝の意を表します。また、多方面に渡る関連研究を遂行された、秋田大学 大学院工学資源学研究科 環境物質工学専攻 修了生の山口 康史 氏、同 工学資源学部 環境物質工学科 卒業生の 齋藤 俊明 氏、同 工学資源学部 環境応用化学科 卒業生の 畠山 涼 氏、宮田 雄史 氏、藤原 卓憲 氏、類家 剛

氏に心から敬意を表します。また、大学院修了までの研究生活において、互いに切磋琢磨しながら苦楽を共にした無機材料化学研究室および界面応用化学研究室における諸先輩，同期生，後輩の方々に心から感謝申し上げます。

故郷 鳥取県ならびに秋田県の友人達には，大学院 博士後期課程への進学に際して数々の激励の言葉を頂戴し，在学中も何かと応援の言葉をかけて下さいました。心から感謝を申し上げます。最後に，博士後期課程への進学に対して理解を示し，応援してくれた両親と家族には本当に感謝しています。心より御礼を申し上げますと共に，本論文の完成をここに御報告致します。

平成 30 年 3 月