

氏名（本籍）	中野 知佑（鳥取県）
専攻分野の名称	博士（工学・理学・ <u>資源学</u> ）
学位記番号	工博甲第 12 号
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学資源学研究科・資源学専攻
学位論文題目（英文）	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
論文審査委員	(主査) 教授 進藤 隆世志 (副査) 教授 後藤 猛 (副査) 教授 菅原 勝康 (副査) 教授 柴山 敦

論文内容の要旨

我が国では、産油地域における紛争勃発や甚大災害発生時などの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、国家備蓄、民間備蓄等の各形態で石油備蓄が行われている。備蓄中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、混入水はタンク有効容積の減少と原油の品質低下を誘発する。特に、微粒子化した混入水は、原油中水型 (W/O) エマルジョン（以後、原油系 W/O エマルジョン）を形成し、水分離性を低下させるので、微粒子化した水にも有効な分離法の構築が強く望まれている。

アッパーザクム原油 (UZ)、フート原油 (HT) は我が国の備蓄原油であり、原油の比重表示法の一つである API 度の値が近く、密度、粘度等の物理的性質は類似している (0.853 ~ 0.857 [g/cm³], 7.33 ~ 10.3 [mPa · s])。しかし、W/O エマルジョンが形成された場合、UZ は水が原油相中に長期間残留するのに対し、HT は短期間で沈降分離するなど、油種によりエマルジョン安定性は異なることが確認されている。原油にはアスファルテン、レジン等の界面活性を示す留分が含まれ、既往の研究ではこれらがエマルジョン安定性に影響を及ぼすとされるが、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未だ不明な点が多い。

本研究は、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、水粒子の沈降メカニズムを明らかにすることで原油種によ

る水分離性の違いの要因を検討した。また、吸水性ポリマー等を用いた原油系 W/O エマルジョンからの水分離を行い、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。

第 1 章では、我が国における石油備蓄の現状と課題、既往のエマルジョンの解乳化法について概説した。また、これらの背景を踏まえ、本研究の目的と論文構成について述べた。

第 2 章では、備蓄タンク内における UZ, HT の水分離性の違いの要因を、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 を用いて原油系 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り水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、粒子径の推移により水粒子の沈降挙動を検討した。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、粒子は“1)”が先に沈降したのちに“2)”が後から沈降することを明らかにした。また、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 2 章の構成論文：

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).

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検討するため、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。これらを用いてモデル W/O エマルジョンを調製し、室温下で自然沈降または遠心分離により水分離を行い、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、原油種による水分離性の違いの要因を議論した。

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) 含有), ワックス状油 (WLO, R 未含有) 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、遠心分離による水分離実験によりエマルジョン安定性を評価した。その結果、ASP, R がそれぞれ界面活性作用を示し、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して水粒子同士の合一と水粒子の大型化を防ぐことで原油系 W/O エマルジョン安定化に寄与することが確認された。

さらに、元素分析、NMR 測定などにより、HT から分離した ASP(HT)と UZ から分離した ASP(UZ)は類似した分子構造を有しており、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測定により、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確認された。しかし、ASP を用いたモデル W/O エマルジョンにおいて、油水界面膜の安定性とエマルジョンの安定性とは必ずしも相関せず、ASP 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、ASP, R をトルエン (T) に添加して (T-X 系) モデル油相とし、T-X 系モデル W/O エマルジョンを調製して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評価した。その結果、HT から分離した ASP, R を用いた T-X (HT) の場合、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-X (UZ) の場合にはこれが逆転し、水分濃度は T-ASP (UZ) \leq 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、備蓄タンクにおいて水が分離しにくい 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。

第3章の構成論文：

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).

第4章では、原油系 W/O エマルジョンから効率的に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粒子の沈降促進、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 HT を 25, 50 mass% 混合し、混合原油における水分離性を検討した。その結果、UZ-HT 混合原油は UZ と比較して水が沈降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。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、操作温度、圧力などが水の分離度合、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、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 °C) または高压下 (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、さらに実験後の 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4章の構成論文：

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*, Vol.61, No.2 (2018) (掲載予定) .

第5章では、本研究の総括として、各章のまとめと得られた知見について説明した。また、今後の課題と展望について述べた。

論文審査結果の要旨

我が国では、産油地域の紛争や災害発生時などの緊急時においても石油を安定に供給するため、国家備蓄、民間備蓄の形態で石油備蓄が行われている。備蓄中には種々の原因で備蓄タンク内に水が混入し、タンク有効容積の減少や原油の品質低下を誘発している。特に、微粒子化した混入水は、原油中水型(W/O)エマルジョンを形成し、水分離の低下原因となるので、その有効な分離法の開発が強く望まれている。備蓄原油のうち、アップーザクム原油(UZ)とフート原油(HT)は類似した物理的性質を有するものの、W/Oエマルジョンが形成された場合、UZ中では原油中に水が長期間残留するのに対し、HT中では短時間で水が分離するなど、油種によりW/Oエマルジョンの安定性は異なることが確認されている。原油には界面活性を示すアスファルテン、レジン留分が含まれ、これらがエマルジョンの安定性に影響することは指摘されているが、W/Oエマルジョンの安定化メカニズムは十分に解明されていない。

本論文は、備蓄原油中に形成された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、水粒子の沈降メカニズムを明らかにすることで原油種による水分離性の違いの原因を明らかにしている。また、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効果的な水分離法を提案している。

本論文は5章から構成されており、その概要は以下の通りである。

第1章では、我が国における石油備蓄の現状と課題、既往のW/Oエマルジョンの解乳化法などの背景について概説し、これらを踏まえて、本論文の目的と構成を述べている。

第2章では、備蓄タンク内のUZ, HTの水分離性の違いの要因を、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ている。UZとHTから調製した原油系W/Oエマルジョンからの自然沈降による水分離を行い、水粒子径の推移と水分離度の関

係を検討している。その結果、沈降中の水粒子には、沈降中に合一して大きくなった水粒子と合一せずに小さいままの水粒子が混在すること、大きな水粒子が先に、小さな水粒子は後から沈降することを明らかにしている。また、UZ に比べて水が分離しやすい HT は水粒子同士が互いに合一しやすい環境を与える原油であることを見出している。

第 3 章では、原油から界面活性成分であるアスファルテン(APS)とレジン(R)を溶剤分別し、ASP 分子の構造解析を行っている。また ASP と R を含むモデル W/O エマルジョンからの水分離実験を行い、エマルジョンの安定性に及ぼす ASP と R の影響を調べている。元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、分子量測定に基づいて Brown-Ladner 法により解析された ASP の分子構造は、9 環程度の縮合多環ヒドロ芳香族単位が脂肪族鎖を介して 3-4 単位結合したものであり、油種によらないことを見出している。また、水分離実験の結果から、ASP と R はいずれもエマルジョンの安定化に寄与するが、その程度は油種によって異なり、HT の場合は $\text{ASP} > \text{R}$ であり、UZ の場合は $\text{R} \geq \text{ASP}$ であること、UZ の特異的な難水分離性の原因は UZ の R が W/O エマルジョンの安定化に大きく寄与していることを明らかにしている。

第 4 章では、原油系 W/O エマルジョンからの効率的な水分離法の開発に寄与することを企図して、原油のブレンドによる W/O エマルジョン中の水粒子の沈降促進と、吸水性ポリマーによる W/O エマルジョンからの水分除去を検討している。難水分離性の UZ に易水分離性の HT を 25%加えることにより、HT と同等の水分離性が得られ、原油ブレンドは水分離性の改良に有効であることを明らかにしている。また、吸水性ポリマーは W/O エマルジョンからの迅速な水分離に効果的であり、特に $50\text{-}70^\circ\text{C}$ 、 $1\text{-}1.5\text{MPa}$ の加熱・加圧条件が最適であることを見出している。

第 5 章では、各章のまとめと得られた知見を総括し、今後の課題と展望について述べている。

以上より、本研究は長期備蓄原油中の W/O エマルジョンの安定性に関する先駆的な基礎研究として優れた成果を上げており、同時に効率的な油水分離法の開発指針を与えており産業的価値も高く、十分に博士(資源学)の学位論文としての価値を有している。