

■ 報 文 ■

# Oil Sand BitumenからのMicrobeads Mesophase生成に関する一考察

## Study on the formation of microbeads mesophase from oil sand bitumen

野村 正勝\* ・ 井田 徹\*\* ・ 島谷 智彦\*\*\*

Masakatsu Nomura ・ Toru Ida ・ Tomohiko Shimatani

### 1. 緒言

最近, PAN (polyacrylonitrile) 系炭素繊維に比べ, 高弾性率で製造コストが安くつくと考えられる, ピッチ系炭素繊維の研究開発が鋭意進められている. ピッチ系炭素繊維の製造過程は, 大略してピッチの加熱処理による Mesophase (メソフェーズ) ピッチの調製, ピッチの紡糸, 繊維の不融化・炭素化・黒鉛化から成るが, 炭素繊維の特性は, 大部分がメソフェーズピッチの調製段階で決定されることが知られている. 即ち熱処理によりピッチ分子の芳香族化が進み, それらが互いに積層して光学異方性の球晶 (Microbeads Mesophase) を生成する. さらに熱処理を続けると, この球晶が合体してついにはピッチ全体が異方性組織となるが<sup>1)</sup>, 高弾性率・高強度炭素繊維を得るためには, 芳香族分子がほぼ平行に配列した光学異方性の flow domain 組織がピッチの大部分を占め, しかも容易に紡糸できる程度の軟化点を有することが必要と

されるのである.

このため原料ピッチとしては分子量分布が狭く, できるだけ均一な組成であることが必要で, その調製法としては良好な光学的異方性組織を生ずる成分を熱処理中に分離する方法<sup>2)</sup>や, 熱処理後溶剤抽出により分離する方法<sup>3)</sup>, あるいはピッチを水素化する方法<sup>4),5)</sup>など種々提案されている.

本研究では埋蔵量も多く, 重要な化石資源として注目されているオイルサンドビチューメンを選び, その新しいピッチ系炭素繊維原料としての可能性を深るため, その炭化反応を行ない, 炭化反応に伴うピッチ分子の構造変化と, 均質な flow domain を含むメソフェーズ形成機構について検討した. さらに種類の異なるオイルサンドビチューメンについても炭化反応を行い, それらの炭化反応性についても考察した. また水素化脱硫の前処理を施し, 炭化反応に及ぼす影響を調べた.

### 2. 実験

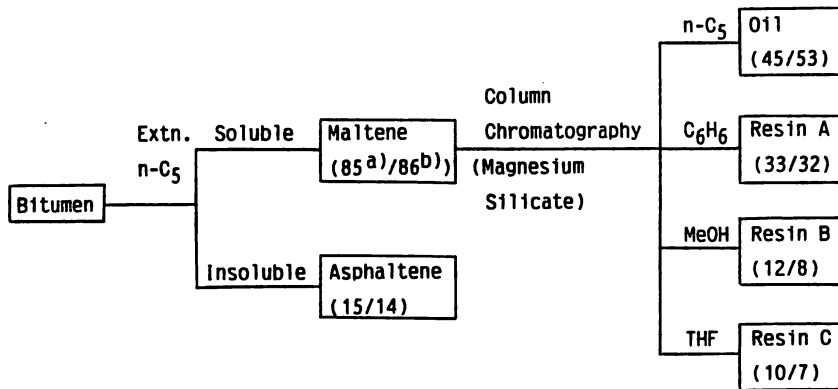


図-1 Separation method of oil sand bitumen

a) and b) : Yields of Athabasca and Cold Lake ones, respectively.

\* 大阪大学工学部応用化学科教授  
 \*\* 大阪大学工学部応用化学科助手  
 \*\*\* 大阪大学工学部応用化学科  
 〒565 吹田市山田丘2-1

(註) 本研究会第7回研究発表会 (63. 4. 23) にて講演, 原稿受理 (63. 5. 24)

表1 Elemental analysis of various fractions

Fractions	Athabasca oil sand bitumen					Cold Laka oil sand bitumen				
	H	C	N	S	O <sup>a)</sup>	H	C	N	S	O <sup>a)</sup>
Bitumen	10.2	82.5	0.5	5.4	1.4	10.6	83.3	0.4	4.6	1.1
Asphaltene	8.0	80.1	1.2	8.3	2.4	7.8	80.9	1.3	8.1	1.9
Malten	10.8	83.7	0.3	4.9	0.3	10.7	83.6	0.4	4.6	0.7
Oil	12.1	85.7	-	2.0	0.2	12.3	85.7	-	1.9	0.1
Resin A	9.8	82.9	0.3	6.6	0.4	9.9	83.1	0.3	6.4	0.3
Resin B	9.7	79.2	1.0	5.0	5.1	9.5	77.5	1.0	4.5	7.5
Resin C	9.5	81.0	1.0	5.9	2.6	9.6	80.6	0.9	5.4	3.5
Resin A-PS	11.2	87.1	0.4	1.2	0.1	11.6	87.5	0.3	0.6	-

## a) By difference

実験には Athabasca および Cold Lake オイルサンドピチューメン (供給元はそれぞれ Suncor Ltd. および Research Council of Alberta) を用いた。オイルサンドピチューメンは図-1<sup>6)</sup>の様にペンタン抽出により Maltene (マルテン, ペンタン可溶分) および Asphaltene (アスファルテン, ペンタン不溶-

ベンゼン可溶分) に分離した後, Maltene はさらにカラムクロマトグラフィにより Oil, Resin A, Resin B および Resin C に分けた。各フラクションの収率は図-1中に, また各フラクションの元素分析値は表1に示した。原料ピチューメンおよび各フラクションの炭化反応は次のように行った。まず試料約 1 g を窒素

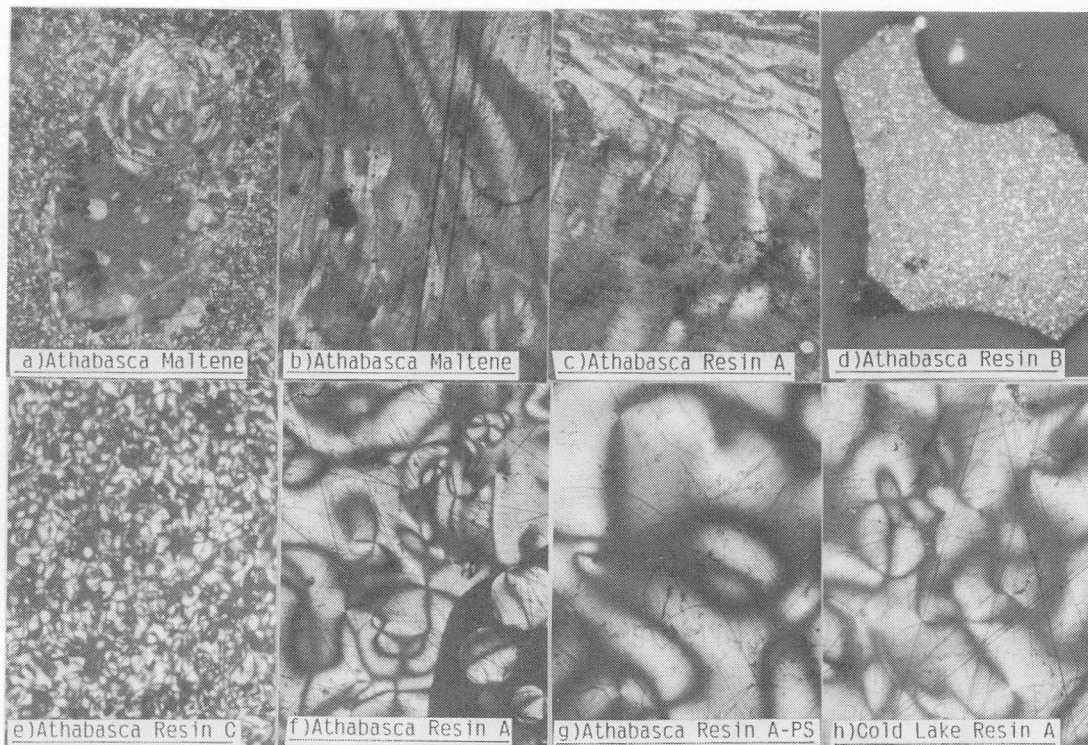


図-2 Microphotographs of carbonized samples (carbonization: 370°C/5h for a and b, 420°C/5h for c, d, e, g and h, 390°C/20h for f)

気流下，熔融塩浴中で室温から約5℃/分で昇温し，所定の温度（370，390または420℃）で所定の時間保持した。冷却後，炭化物はペレットに成形し，研磨して偏光顕微鏡により光学構造を観察した。炭化物の顕微鏡写真は，図-2に示した。

また，水素化脱硫反応（HDS）による前処理は初期水素圧9.8MPa，400℃，1時間の反応条件で行なった。反応後，液体および固体生成物はペンタンでソックスレー抽出し，得られたPS成分（ペンタン可溶分，以下 Resin A-PS および Asphaltene-PS と記す）についても炭化反応を行った。PS成分の収率は Athabasca と Cold Lake それぞれ81.5と87.3%（Resin A-PS）および91.1と76.4%（Asphaltene-PS）である。これらの元素分析値は表1に示した。

原料ピッチおよび炭化物は元素分析，<sup>1</sup>H NMR測定（CDCl<sub>3</sub>又はピリジン-d<sub>5</sub>溶液，100MHz），FT-i.r.測定，平均分子量測定（VPO；CHCl<sub>3</sub>溶液）およびGPC（Gel Permeation Chromatography；CHCl<sub>3</sub>溶液）測定等により平均構造の推定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 炭化反応結果

炭化物の光学組織は持田ら<sup>1)</sup>の方法（表2）で分

表2 Description of size and shape of optical texture

Optical texture	Abbr.	Size(μm)
Isotropy	I	
Anisotropy		
Spherical unit		
ultrafine mozaic	UMf	<0.5
very-fine mozaic	Mvf	0.5-1.0
fine mozaic	Mf	1.0-2.5
medium mozaic	Mm	2.5-5.0
coarse mozaic	Mc	5.0-10.0
small domain	SD	10.0-60.0
domain	D	60.0<
flow domain	FD	>60.0(in length) >10.0(in width)
Basic anisotropy	B	

表3 Carbonization yield and optical texture

Material	(420°C, 5 h) <sup>a)</sup>	(390°C, 20 h)	(370°C, 5 h)
Athabasca			
Bitumen	36 <sup>b)</sup> FD, D, Mc, SD <sup>c)</sup>	31 FD, D, Mc, SD	41 Mc, D, SD
Asphaltene	57 Mf	64 Mf	61 Mf
Maltene	37 FD, D, Mc, SD	20 FD, D, Mc, SD	39 FD, D, Mc, SD
Oil	11 D, SD	15 I(Tar)	
Resin A	37 FD	37 D, FD, SD	52 D, SD
Resin B	50 Mf	48 Mf	73 Mf
Resin C	38 Mm	38 Mm	69 Mm
Resin A-PS	53 FD, D, SD		
Cold Lake			
Bitumen	25 Mm	26 FD, D, Mm, SD	
Asphaltene	60 Mc	74 Mc	
Maltene	23 FD, D, Mc, SD	32 D, Mc, SD	
Oil	9 FD, SD		
Resin A	44 FD, D, SD	32 D, Mc, SD	
Resin B	34 Mf	28 Mf	
Resin C	37 Mm	44 Mm	

a) Carbonization conditions; b) Carbonization yield(wt%); c) Optical structure

類し、表 3 に得られた炭化物の光学的構造を示した。Athabasca オイルサンドピッチューメンを370°Cで5時間炭化したところ、複雑な光学異方性組織 (Mc, SDおよびDを含む) を示した。そこで、このピッチューメンから分別したマルテンおよびアスファルテンを同様な条件下で炭化したところ、アスファルテンはMfしか生成しなかったが、マルテンは図-2aおよび2bのように、ピッチューメンの炭化物と類似した光学異方性の組織 (SD, D, FDおよびMcを含む) が得られた。さらにマルテンを420°Cで、5時間炭化したところ、光学異方性のFDの組織が発達し、炭化物の大部分を占めるようになった。次にマルテンから得た各フラクションの炭化特性を調べたところ、Resin Aから370°C・5時間の条件下でD, SDが、また420°C・5hでは全面にFD (図-2c) が生成し、マルテンから均質なFD構造の光学異方性組織を生成する過程で、Resin Aの炭化特性が重要な役割を持つことがわかった。一方Oilは光学等方性のピッチを微量生成しただけであった。Resin BはMf、またResin CはResin Bよりはやや大きなMmの光学組織の炭化物を生成し

た (それぞれ図-2dおよび-2eに示す)。

上記の420°C・5時間の条件下で得られた炭化物は完全にコークス化しており、420°Cで再加熱しても軟化しなかった。そこで低軟化点を有する炭化物を得るため条件を種々変化させて炭化反応を行った。図-2fには、Resin Aから390°C・20時間の反応で得られた炭化物の顕微鏡写真を示す。この条件下で得られた炭化物は、均質なFDの光学異方性組織を有し、軟化点は約300°Cであった。

また表 3 に示したように、炭化条件を370°C・5時間、390°C・20時間または420°C・5時間と変えても炭化物の光学特性はそれぞれ良く対応することがわかった。

次に Cold Lake について同様な条件下で炭化反応を行ったところ、表 3 および図-2hの様にやはり Resin A から D, FD の組織が得られ、均質な FD 構造の光学異方性組織を生成する上で Resin A の炭化特性が重要であることがわかった。

Cold Lake の炭化反応結果の中で Athabasca と異なる点は、Cold Lake ピッチューメンの炭化物の光

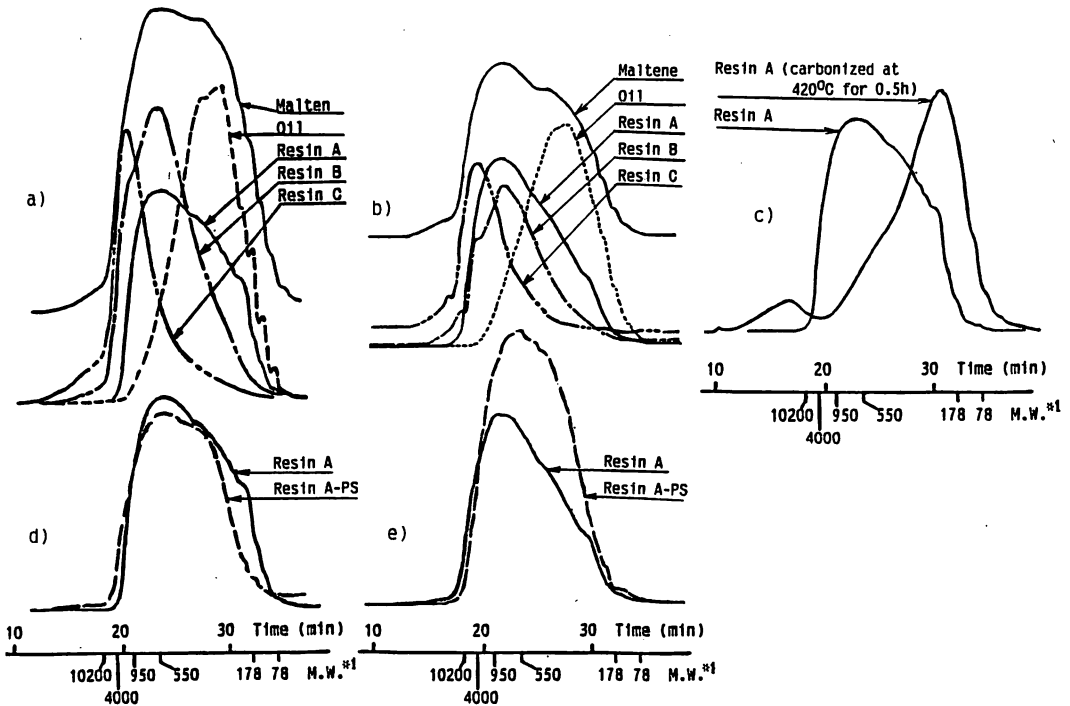


図-3 Gel permeation chromatograms of a) fractions from Athabasca maltene, b) fractions from Cold Lake maltene, c) carbonized Athabasca resin A, d) Athabasca resin A-PS and e) Cold Lake resin A-PS

\* 1 Calibrated by polystyrene (M. W. 550~10200), anthracene (M. W. 178) and benzene (M. W. 78)

学特性が、420°C・5時間ではMm, 390°C・20時間ではFD, Dであったこと, Resin Aが390°C・20時間ではFDと共に30-40%の等方性組織と少量のMmを含んでいたこと, およびOilが420°C・5時間でFD, SDを示したことである。

一般にヘテロ原子を多く含むピッチは、炭化反応により mozaic 構造を生成しやすいことが知られているが、Resin Aが6.6%のイオウを含むにもかかわらず、FD構造の炭化物を生成したのは興味深いことである。

### 3.2 構造解析結果

図-3には Athabasca および Cold Lake マルテンから得た、各フラクションのGPCを示した。

原料ピッチの化学構造と分子量分布はその炭化特性と密接な関係があり、例えばGreinke<sup>8)</sup>は石油ピッチの炭化性について、分子量が400-700の範囲の成分が最もメソフェーズを形成しやすく、1200以上のものは形成しにくいと報告している。

今回 Athabasca ビチューメンから得た Resin A の分子サイズ分布は、図-3aの様に、分子量が約200-1000 (VPOによる数平均分子量は $\bar{M}_n=540$ ) であり、良好な炭化反応性を有すると考えられる。また Resin Aの分子サイズ分布は、マルテンの分布の主要部を占めており、上記炭化反応結果と合わせて考えると、マルテンからFD構造のメソフェーズを形成する際に、Resin Aが重要な役割を果していることがわかる。

一方、Oilは分子サイズ分布が分子量約550以下と低く ( $\bar{M}_n=370$ )、重合、架橋等の炭化反応が起こる前に系外へ揮散してしまったと考えられる。

また Resin B ( $\bar{M}_n=800$ ) や Resin C ( $\bar{M}_n=1180$ ) は、Resin Aとアスファルテン ( $\bar{M}_n=5540$ ) の中間の分子サイズ分布であり、炭化反応性は充分高いと考えられるが、本研究の炭化温度では系の流動性が低く、mozaic 構造となったと思われる。これらのうち、Resin Bは表1の様に酸素含有率が5.1%と高く、またFT-i.r.測定の結果、会合した-OHによるピークが3200-3500 $\text{cm}^{-1}$ の領域に観察されたことから、Resin Bは極性の強い分子が多いために、炭化反応中に縮合しやすく系の流動性が低くなったと考えられる。これに対し、Resin Cも同様に mozaic 構造の炭化物を生成したが、mozaic の構造ユニットが Resin Bよりも大きいこと、および酸素含有量が Resin Bほど高くはないことから、縮合反応による分子量の増加がそれほど著しいものではなく、系の流動性がある程度保

たれていたため、Resin Bよりも分子が配向しやすく、比較的大きな mozaic 構造を生成したのと思われる。

マルテンの各フラクションについて<sup>1</sup>H NMR分析を行ったところ、全てのフラクションで脂肪族の $\alpha$ -、 $\beta$ -および $\gamma$ -プロトンに富んでおり、多くのアルキル基や、ナフテン環が存在することがわかった。これらのうち Resin Aは芳香族プロトン (Har) が多いこと、およびフルオレンタイプ架橋メチレン ( $H_F$ ) が少ないことが特徴的であり、他のフラクションよりも分子の平面性が良いと思われる。

Cold Lake オイルサンドビチューメンについても同様な分析を行ったところ、図-3bのGPCの様にマルテンの分子サイズ分布が Athabasca に比べてやや高分子側にあり、従ってそのフラクションの Resin A, BおよびCも Athabasca に比べて高分子側に分布していた。またこの Cold Lake でも Resin Aのイオウ含有量が高いこと (6.4%) や、Resin Bの酸素含有量が高いこと (7.5%) 等は、Athabasca オイルサンドビチューメンの場合と同様な傾向を示した。従って、本研究で用いた溶媒分別法およびカラム分別法は、オイルサンドビチューメンから均質なFDの光学異方性組織を生成するフラクション Resin Aを選択的に分離できる方法であることがわかった。

### 3.3 Resin Aの炭化反応の経時変化

Athabasca Resin Aを反応時間を変えて、420°Cで炭化し、構造変化を追跡した。表4にその結果を示すが、ここで<sup>1</sup>H NMR測定は各炭化物のピリジン可溶分について行った。表4によると炭化時間が長くなるに従い、芳香環の縮合度 (Haru/Car)、芳香環の置換基指数 ( $\sigma$ ) およびH/C原子比が単調に減少し、芳香族指数 (fa) が増加しており、脱アルキル反応や芳香族化が進んでいることがわかる。またH/C原子

表4 <sup>1</sup>HNMR Analysis<sup>a)</sup> of carbonized<sup>b)</sup>

Resin A						
Soaking Time (h)	Yield (wt%)	H/C Ratio	Py-1C (wt%)	fa <sup>d)</sup>	Haru <sup>d)</sup> Car	$\sigma$ <sup>d)</sup>
Original	-	1.40	0	0.51	0.55	0.60
0.5	71	0.93	0	0.70	0.50	0.52
1.0	71	0.89	1.5	0.73	0.49	0.46
2.0	68	0.73	23.8	0.78	0.36	0.45

a) Pyridine-d<sub>5</sub> soln., b) 420°C, c) Pyridine insoluble, d) Aromaticity, degree of condensation and degree of substitution calculated by Brown-Ladner's method

比の減少は0.5時間で大きいのに対し、ピリジン不溶分の割合(Py-I%)は2時間で急増して23.8%を示し、ピッチ分子の再配列・積層化は、2時間付近で広範囲に起こったと考えられる。このような変化は、Greinke<sup>8)</sup>によっても報告されている。それによると、石油ピッチの炭化反応の系が液相(Pitch)から固相(Semicoke)へ移行するのに伴い、反応速度が顕著に減少することが示された。

図-3cに示した Resin A とその炭化物(420°C・0.5時間)のGPCを比較すると、この炭化物がメソフェーズ形成の中間段階にあることがわかる。即ち、炭化物では分子量1000付近の分子が減少し、その代わり低分子側および高分子側に新たなピークが出現しており、分解や脱アルキル反応による低分子化と、重合による高分子化が同時に起こったことがうかがえる。

これらのことから、Resin Aの420°Cでの炭化反応は次のように進むと考えられる、即ち、0.5時間程度の早い時期にナフテン環の開裂や、脱アルキル化が起

こり、その後芳香族化が徐々に進行し、巨大分子が互いに積層して球晶を生じ、それらが合体してバルクのメソフェーズを形成するのである。

3.4 水素化脱硫前処理の効果

Nandira<sup>9)</sup>は Athabasca ビチューメンから得た重質油の密閉系内での炭化反応を550°Cで行った結果、イオウ原子を炭化系内に加えること、および原料重質油を予備酸化することにより、得られるコークスの光学特性がFDから mosaic に変化したと報告した。彼らはイオウや酸素が炭化反応中に架橋反応を起すと結論した。

本研究では Resin A とアスファルテンに対しHDSの前処理を施し、炭化特性の変化について検討した。

図-2gは、HDSにより得た Athabasca Resin A-PSを420°C・5hで炭化した時の顕微鏡写真である。この前処理により光学特性は大幅に改善され、大きなSD, FDを含み、Resin Aの炭化物に比べてより均質なメソフェーズを生成した。

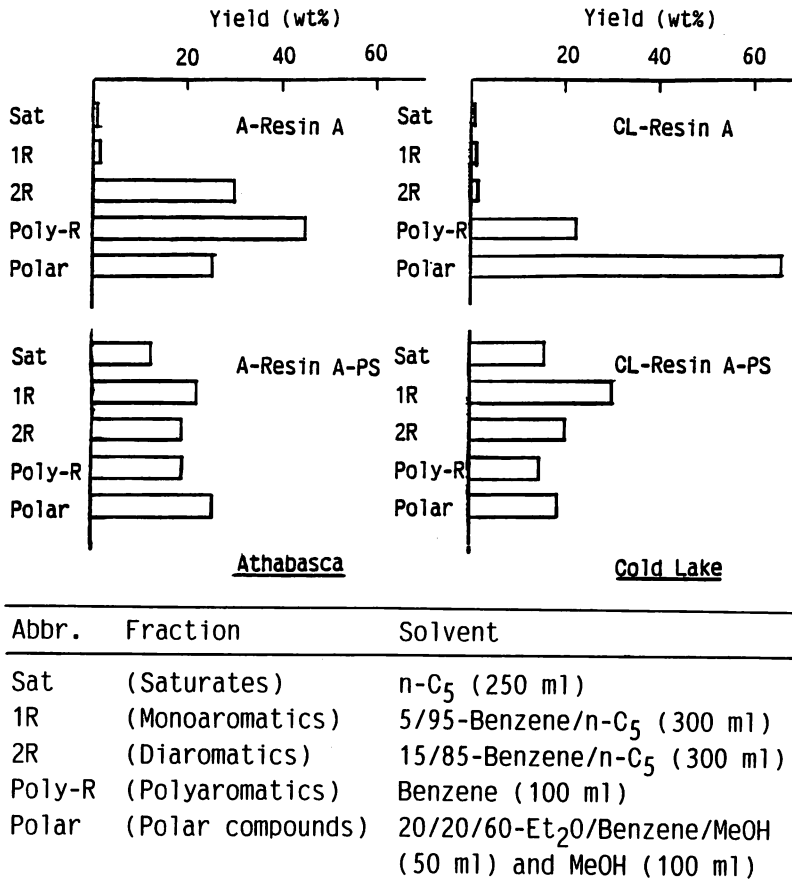


図-4 Fractionation by USBM-API Column Chromatography

表1の様にイオウの減少(6.6%から1.2%へ)および水素の増加(9.8%から11.2%へ)が顕著であり、効果的にHDSが行われたことがわかる。<sup>1</sup>H NMR分析によれば、Resin A-PSでは主にH<sub>F</sub>やHβ<sub>2</sub>(β-C H<sub>3</sub>)の割合が増加したことから、芳香環の水素化やナフテン環の開裂によるβ-CH<sub>3</sub>の生成が予想される。一方、図-3dに示したGPCから、分子サイズ分布はあまり変化しておらず、HDSによりResin Aはヘテロ原子の除去、芳香環の水素化および一部ナフテン環の開裂によるアルキル側鎖の生成を受け、低分子化はあまり進まなかったことがわかる。またCold Lake Asphaltene-PSも同条件下で炭化したところ、FD、Mmを生成し光学構造が改善された。

一方、Cold Lake Resin A-PSおよびAthabasca Asphaltene-PSを同様の条件下で炭化したところ、当方性のピッチを生成しただけであった。そこで炭化条件を変えて390°C・20時間とし、途中約20mmHgで1時間、低沸点分を除去したところ、表3の様に光学特性は顕著に改善されることがわかった。

図-4はUSBM-API法<sup>10)</sup>に準じて、シリカーアルミナによるカラムクロマトグラフィによる組成分析の結果である。これによるとAthabascaに比べCold Lake Resin Aのフラクション収率はHDSにより変化が著しい。即ちCold Lake Resin A-PSでは、極性成分の減少と、単環成分の増加が顕著である。また図-3dと-3eからもCold Lake Resin A-PSおよびAthabasca Asphaltene-PSでは、低分子量成分が多いことがわかる。従って、本研究のHDS条件下では、Cold Lake Resin A-PSやAthabasca Asphaltene-PSは脱アルキル、低分子化されやすく、炭化反応性の低い化合物を生成したために、炭化反応中に減圧除去の操作が必要となったのではないかと考えられる。

#### 4. まとめ

Athabasca および Cold Lake オイルサンドピチュ

ーメンから分離して得た、各フラクションの炭化反応を行った結果、ピチューメンおよびマルテンの炭化から生成する種々の光学異方性組織は、各々のフラクションの炭化特性に由来することがわかった。その内、炭素繊維原料として好ましい、低軟化点でかつ均質なFD構造の組織はResin Aから選択的に生成された。さらにHDS前処理することにより、Athabasca Resin A-PSはその異方性組織は顕著に改善されるが、Cold Lake Resin A-PSについては炭化反応性の低い化合物を多く含むと考えられ、炭化反応中に減圧除去の操作が必要ではあったが、やはり異方性組織の改善効果が顕著に現われた。また420°CでAthabasca Resin Aの炭化反応を行うと、0.5時間程度の短い時間で既に広範囲に脱アルキル化が起こり、その後芳香族化および重合による高分子化が進行するにつれて異方性組織が合体し、積層構造が発達してFDの光学異方性組織を形成すると考えられる。

#### 参考文献

- 1) Brooks, J.D., Taylor, G.H.; Carbon, Vol.2 (1965), 185
- 2) 特開昭 58-142976
- 3) Riggs, D.M., Venner, J.G.; Ext. Abst. 16th Biennial Conf. of Carbon, Vol.42 (1983)
- 4) 特開昭 59-124988
- 5) Mochida, I., Tamaru, K., Korai, Y., Fujitsu, H., Takashita, K.; Carbon, Vol.21 (1983), 535
- 6) Nomura, M., Oka, T., Japan Petroleum Institute; Vol. 28, No.1 (1985), 7
- 7) Mochida, I., Itoh, K., Korai, Y., Shimohara, T.; Fuel, Vol.65 (1986), 429
- 8) Greinke, R.A.; Carbon, Vol.24 (1986), 677
- 9) Nandi, B.N., Belinko, K., Ciavaglia, L.A., Pruden, B.B.; Fuel, Vol.57 (1978), 265
- 10) Sawatzky, H., George, A.E., Smiley, G.T., Montgomery, D.S.; Fuel, Vol.53 (1976), 16