

超臨界二酸化炭素＋潤滑油に対する二酸化炭素溶解度、液相密度、動粘度の同時測定

日大生産工（院）○濤川 大輔 日大生産工 辻 智也
日本サン石油 伊藤 真嘉 日大生産工 日秋 俊彦

【緒言】冷凍機は作動流体のカルノー逆サイクルの原理を利用したものであり、工業用熱交換器、家電製品、カーエアコンなどに用いられてきた。しかし、モントリオール議定書締結以来、作動流体であるフロン製造・廃棄が規制され、近年では二酸化炭素などの自然流体への転換が試みられている^{1,2)}。一般に作動流体は断熱圧縮、等温放熱、断熱収縮、等温吸熱過程を繰返すが、断熱圧縮過程において二酸化炭素の場合、353～413 K、10～20 MPaに達し、いわゆる超臨界状態となる。そのためコンプレッサ内では潤滑油の抽出、超臨界二酸化炭素の潤滑油への溶解、さらに溶解二酸化炭素により潤滑油密度や粘度が急激に変化する可能性がある。そこで、本研究ではガス溶解度、液密度、動粘度の同時測定可能な循環型装置を開発し、377.6 Kにおいて超臨界二酸化炭素＋ポリアルキレングリコール系潤滑油の3～20 MPaの実測値を得た。

【実験】潤滑油は日本サン石油株製のポリアルキレングリコール合成系潤滑油であり、ハイドロフルオロカーボン(HFC)用の市販品 PAG である。

PAG は添加物が含まれた混合物であるが、主成分は両末端がアセチル化されたポリプロピレングリコールである。公称分子量は1180 g/mol、288 Kにおける密度は1015.0 kg/m³である。なお、一部の実験には潤滑油のモデル物質として、純度99.0%のデカンおよびテトラエチレングリコール(TEG)も用いた。

装置は既報³⁾の(株)AKICO 製の振動管密度計付循環型気液平衡測定装置に粘度計を増設したものである。図1に装置の概略をしめた。セルは耐圧窓付の容積500 cm³のSUS316製のものであり、423 Kにおいて25 MPa耐圧性を有する。セルには攪拌翼および気液各相を個別に循環させるためのポンプが備付けられ、液相循環経路のポンプ吐出側に Anton Paar 製 512P 高圧振動管密度計、Cambridge Applied System 製 SPC-501 粘度計および容積約40 cm³のSwagelok 製304L-HDF2-40携帯ボンベが備付けられている。動粘度計は流路鉛直方向に電磁ピストンが格納されており、ピストンが1往復する際の周期を測定し、動粘度を求めるものである。粘度計の校正には Cannon Instrument

製の標準粘度液 S60 を用い、344.3～377.6 K おける動粘度 6.9～16.1 mm²/s から周期と動粘度の関係を得た。本測定による温度および圧力の精度はそれぞれ0.1 Kおよび0.01 MPaである。また、組成は最小感量 0.1 mg の EXACT 製 AV1581 直示天秤と分解能 0.1 cm³のShinagawa製 W-NK-05 積算流量計より、0.01 mass%、密度および動粘度はそれぞれ0.01 kg/m³および0.1 mm²/sと推測される。

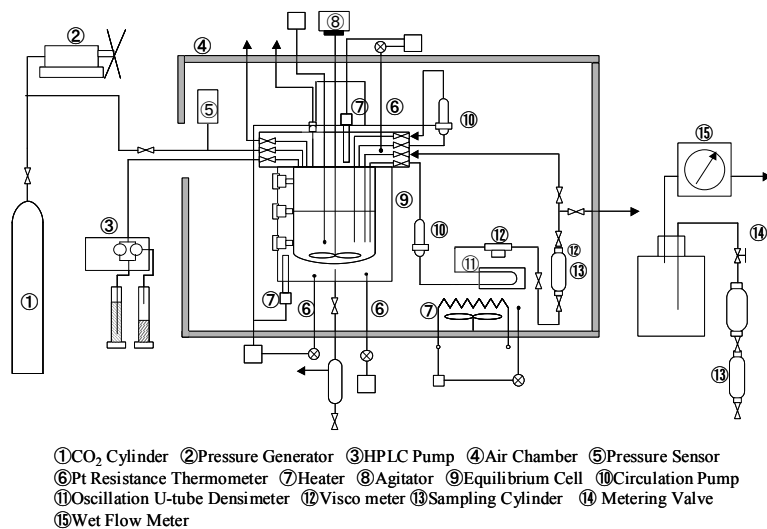


図1 実験装置の概略

Simultaneous Measurement of CO₂ Solubility, Liquid Density and Dynamic Viscosity for Super Critical CO₂ + Lubricant.

Daisuke NAMIKAWA, Tomoya TSUJI, Masayoshi ITOH and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】はじめに、データの健全性を調べるために 377.6 K において大気圧下での TEG の密度、2.96~15.33 MPa でのデカンに対する二酸化炭素溶解度および液密度の測定を行った。その結果、前者は Muller ら³⁾、後者は Reamer ら²⁾の文献値と一致し、装置から得られるデータは健全と見なした。

図 2、3 および 4 に 377.6 K における二酸化炭素+PAG に対する二酸化炭素溶解度、液密度および動粘度の測定結果をしめた。なお、図中には、比較のため二酸化炭素+TEG の結果も併記した。いずれの系も測定領域において、2 相共存状態が維持され、気液液平衡のような 3 相共存状態はみられなかった。二酸化炭素+PAG の二酸化炭素溶解度は 10 MPa 以上で一次関数的に増大する傾向にある。一方、二酸化炭素+TEG では 15 MPa 付近から二酸化炭素溶解度が頭打ちになる傾向にある。また、密度については、いずれの系についても圧力増大に伴い減少する傾向にあり、二酸化炭素+PAG の方がその傾向は顕著である。一方、二酸化炭素+TEG 系では 12 MPa 付近で密度の減少は緩慢になり、20 MPa 付近ではほぼ一定となる。さらに動粘度については、圧力に対して単調に減少するが、その度合いは二酸化炭素+PAG の方が大きいことがわかる。

一般に、潤滑油は高温高压における溶解度が小さく、低温高压において溶解度が大きくなるものが望ましい。また、密度および動粘度の温度依存性が小さく、かつ作動流体が溶解しても変化の小さいものが適している。実験結果を考えると、二酸化炭素を用いた場合、従来 HFC の潤滑油に用いられてきた PAG よりも、むしろ TEG の方が適しており、新規な合成系潤滑油としての可能性が示唆される。

【文献】1) Marsh *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, 199, 319-334 (2002) 2) Hauk *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4646-4651 (2000) 3) Tsuji *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 87-92(2004) 4) Muller *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 36, 214-217 (1991) 5) Reamer *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 508(1963)

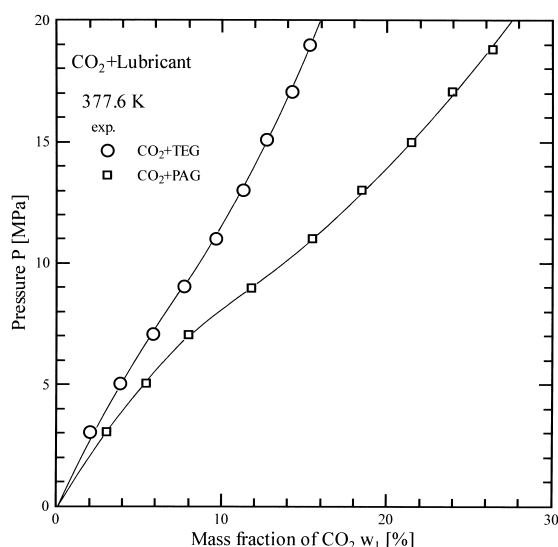


図 2 TEG および PAG に対する二酸化炭素溶解度(377.6 K)

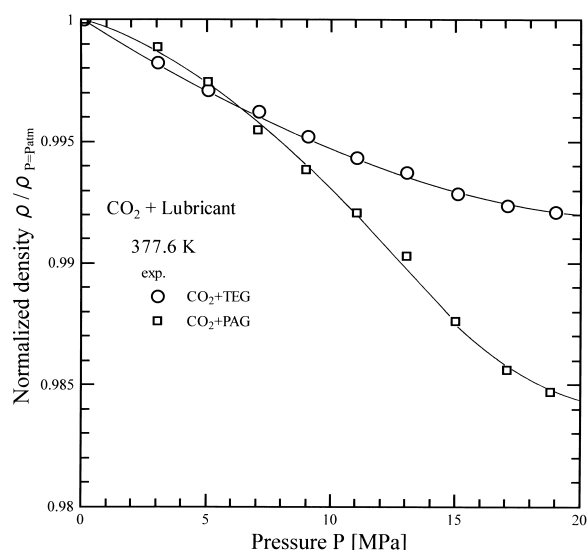


図 3 二酸化炭素+TEG、二酸化炭素+PAG 系の密度(377.6 K)

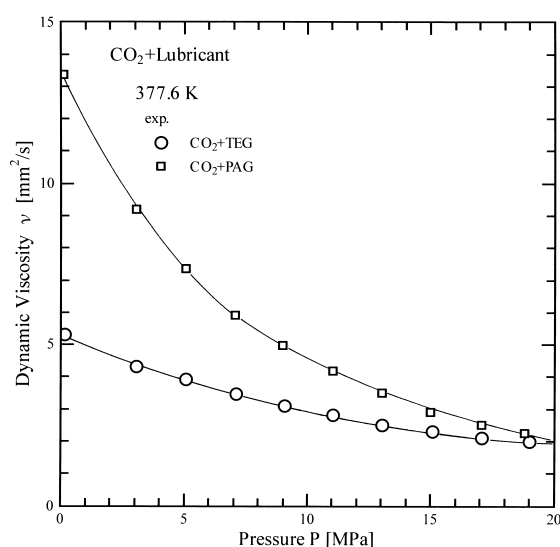


図 4 二酸化炭素+TEG、二酸化炭素+PAG 系の動粘度 (377.6 K)