

298.2 K 高圧下におけるオレイン酸＋メタノール混合系の 粘度測定と相関手法の検討

日大生産工(院) ○根本 一騎, 日大生産工 保科 貴亮, 山川 一三男, 辻 智也, 日秋 俊彦
同志社大・理工 上野 正勝

1 緒言

カーボンニュートラルな軽油代替燃料としてバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されており, 近年 Kuramochi らは, 廃油脂を原料としたBDFの連続生成プロセスを提案している[1]。BDF連続生成プロセスを構築する上で, 反応器内での混合溶液の体積変化や流動状態を把握することは重要であり, 僅少な物性データからの推算を試みるには相関手法の検討が必要である。本研究では廃油脂中の遊離脂肪酸のモデル物質としてオレイン酸を用い, 298.2 K 高圧下におけるオレイン酸＋メタノール混合系の密度および粘度を測定し, オレイン酸組成依存性と圧力効果について調べ, 粘度の相関手法について検討した。

2 実験方法

溶液の粘度を求めるには, その溶液の密度データが必須となる。本研究では温度 298.2 (±0.1) K, 圧力 0.1～98.1 MPa で密度および粘度の測定をした。密度は Bellows 法を用いて測定した。管壁が蛇腹の内容積約 4 cm³ のステンレス製 Bellows に, 試料を充填し, 圧力変化に伴う Bellows の縮み量を測定し, 密度が既知であるメタノール[2]の検量線を作成して密度を算出した。粘度は転落球式粘度計を用いて測定した。フリーピストンの付いた Pyrex ガラス製のガイド管内に試料を満たし, メノウ球を入れ, ガイド管を高圧容器に入れた後, 傾斜角を 60 度とし, 試料中のメノウ球の落下時間を測定することにより試料の相対粘度を求めた。常圧での粘度は Ubbelode 粘度計で測定し, (1)式を用いて高圧下における試料の絶対粘度を求めた。

$$\eta_r = \frac{\eta^{(P)}}{\eta^{(0.1)}} = \frac{(\rho_b - \rho_s^{(P)}) \cdot t^{(P)}}{(\rho_b - \rho_s^{(0.1)}) \cdot t^{(0.1)}} \quad (1)$$

ここで, η_r は相対粘度, η は粘度, ρ_b はメノウ球の密度, ρ_s は試料も密度, t は落下時間である。

3 結果と考察

Figure 1 に 298.2 K 高圧下におけるオレイン酸＋メタノール混合系の密度および粘度の測定結果を示した。密度は圧力に対して, ほぼ単調に増大する一方で, オレイン酸組成に対して密度増加は小さくなる傾向を示した。また, 粘度はオレイン酸組成が増大すると粘性は大きくなり, 60 MPa 以上の高圧力下では粘度が急激に大きくなることが示唆された。

圧力が 60 MPa 以下の領域においてモル体積および粘度に対して等圧線上の過剰量を求めた。Figure 2 に 298.2 K 高圧力下における混合系の過剰モル体積および過剰粘度を示すとともに Redlich-Kister 式[3]による相関線も併記した。常圧での過剰モル体積は全組成にわたって負の値を示したが, 圧力が増大するとその偏倚は小さくなるがオレイン酸組成が大きい領域では正側への偏倚が大きくなる傾向にある。一方, 過剰粘度は圧力の増加に伴って負側の偏倚が増加した。常圧ではオレイン酸のカルボキシ基とメタノールのヒドロキシ基との引力的な相互作用[4]やメタノール-メタノール, メタノール-オレイン酸, オレイン酸-オレイン酸間のアルキル基同士の相互作用の寄与が大きくなると考えられる。しかし, 圧力の増大により, メタノール-メタノール間の水素結合効果が小さくなり, また, オレイン酸組成が大きい領域ではオレイン酸-オレイン酸間の水素結

Measurement and Correlation of the viscosities for Oleic Acid + Methanol Mixtures
at 298.2 K under High Pressure.

Kazuki NEMOTO, Taka-aki HOSHINA, Isao YAMAKAWA, Tomoya TSUJI,
Toshihiko HIAKI, and Masakatsu UENO

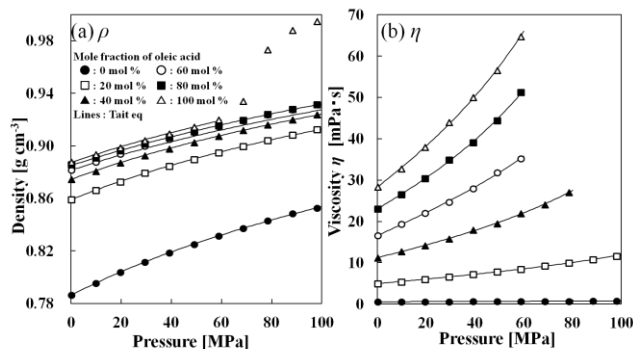


Fig 1. Pressure dependence of (a) the densities ρ and (b) the viscosities η for oleic acid + methanol mixtures at 298.2 K.

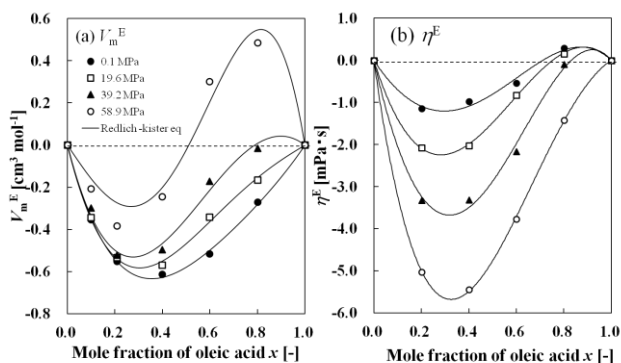


Fig. 2. Composition dependence of (a) the excess molar volumes V_m^E and (b) the excess viscosities η^E for oleic acid + methanol mixtures at 298.2 K under high pressure.

合により形成される二量体[5]が崩壊し、オレイン酸のカルボキシ基とメタノールおよびオレイン酸のアルキル基間で斥力が作用しやすくなると考えられる。

4 粘度の相関手法の検討

高圧力下における密度および粘度の圧力依存性は、(2)式および(3)式に示す Tait 式により相関が用いられている。

$$1 - \frac{\rho(0.1, x)}{\rho(P, x)} = 1 - \frac{V_m(P, x)}{V_m(0.1, x)} = A_\rho(x) \ln \left(\frac{B_\rho(x) + P}{B_\rho(x) + 0.1} \right) \quad (2)$$

$$1 - \frac{\eta(0.1, x)}{\eta(P, x)} = A_\eta(x) \ln \left(\frac{B_\eta(x) + P}{B_\eta(x) + 0.1} \right) \quad (3)$$

Figure 1 に高圧力下におけるオレイン酸 + メタノール混合系の密度および粘度に対する圧力依存性の相関結果を示した。実験値と Tait 式による相関値の平均相対偏差は、密度では 0.02 %、粘度では 0.47 % であり、実験結果を Tait 式を用いて良好に再現することができた。ただし、密度および粘度に対するパラメータ $A(x)$ および $B(x)$ に対するオレイン酸組成依存性が無かったため、組成依存性を相関する手法を検討した。BDF である脂肪酸メチルエス

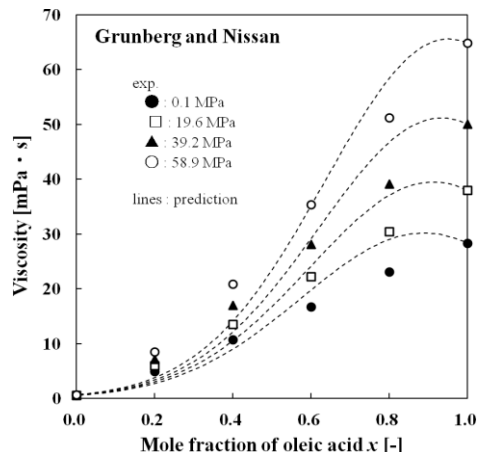


Fig. 3. Prediction of viscosities η for oleic acid + methanol mixtures at 298.2 K under high pressure.

テルなどの粘度の推算には (4) 式に示す Grunberg-Nissan 式 [6] が用いられている。そこで本研究ではこの式を用いた粘度の組成依存性に対する相関を試みた。

$$\ln \eta_m = \sum_i^n x_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j}^n \sum_j x_i x_j G_{ij} \quad (4)$$

Figure 3 に粘度の相関結果を示した。実測値との平均相対偏差は 20.76 % であり、最大偏差は 55.62 % であった。定性的には実測値を良好に再現しているが、定量的な相関にはさらなる検討が必要である。

5 結言

本研究ではオレイン酸 + メタノールの密度および粘度を温度 298.2 K、圧力 0.1 ~ 98.1 MPa で測定した。加圧することで同種異種分子間の水素結合効果が弱まることが分かった。測定結果は Tait 式を用いて良好に実測値を再現できた。また、Grunberg-Nissan 式による粘度の組成依存性に対する相関を行ったが、さらなる検討が必要である。

【参考文献】

- [1] H. Kuramochi, K. Maeda, M. Osako, K. Nakamura, and S. Sakai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 10076 (2008).
- [2] H. Kubota, Y. Tanaka, and T. Makita, *Int. J. Thermophys.*, **8**, 47 (1987).
- [3] O. Redlich, and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
- [4] F. Pi, H. Shinzawa, M. A. Czarniecki, M. Iwahashi, M. Suzuki, and Y. Ozaki, *J. Mol. Str.*, **40-45**, 974 (2010).
- [5] M. Iwahashi, Y. Kasahara, H. Matsuzawa, K. Yagi, K. Nomura, H. Terauchi, Y. Ozaki, and M. Suzuki, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6186 (2000).
- [6] L. Grunberg, and A. H. Nissan, *Nature*, **164**, 799 (1949).