

298.2 K におけるオレイン酸+メタノール, オレイン酸メチル+メタノール混合系の密度および粘度に対する圧力効果

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の把握は必要不可欠である。本研究では廃油脂中のモデル物質として遊離脂肪酸にはオレイン酸, BDF として生成する脂肪酸メチルエステルにはオレイン酸メチルを用い, 298.2 K 高圧下におけるオレイン酸+メタノール, オレイン酸メチル+メタノール混合系の密度および粘度を測定し, 組成依存性と圧力効果について調べた。

2 実験方法

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。常圧下の密度は並列式振動管密度計で測定し, 高圧下の密度は Bellows 法を用いて測定した。Bellows 法とは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 の縮み量を差動変圧器により測定する方法である。高圧下においても密度が既知であるメタノールの文献値[2]を用いて Bellows の検量線を作成し, 常圧下で測定した密度の値を用いて高圧下での密度を求めた。高圧下での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, メノウ球を入れた。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。常圧下での粘度は Ubbelode 粘度計で測定し, 高圧下における試料の絶対粘度を求めた。

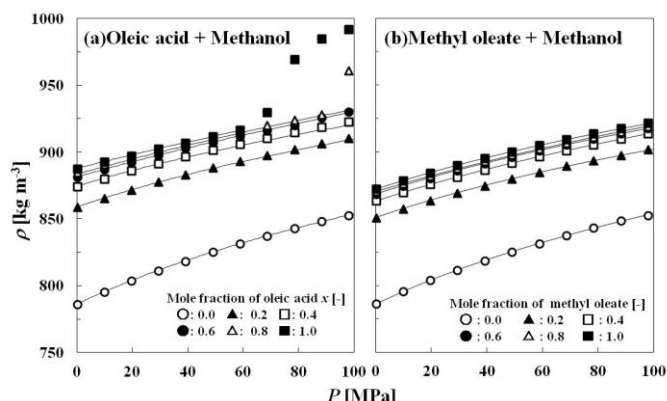


Fig. 1. Pressure dependence of densities ρ for (a)oleic acid + methanol and (b)methyl oleate + methanol mixtures at 298.2 K.

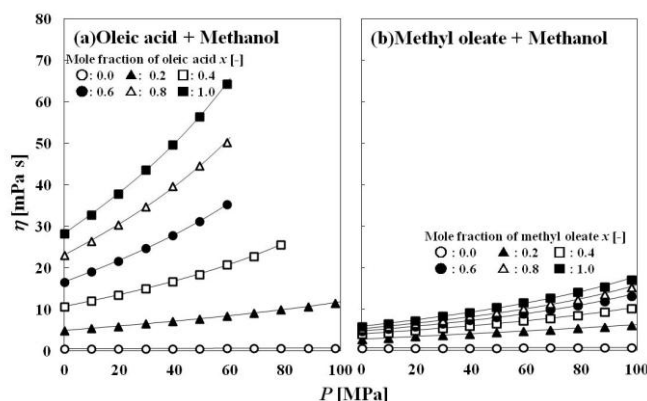


Fig. 2. Pressure dependence of viscosities η for (a)oleic acid + methanol and (b)methyl oleate + methanol mixtures at 298.2 K.

3 結果と考察

Figure 1 に 298.2 K 高圧下におけるオレイン酸+メタノールおよびオレイン酸メチル+メタノール混合系の密度の測定結果を示した。密度は両混合系ともに圧力に対してほぼ単調に増加し, メタノールにオレイン酸またはオレイン酸メチルが加わると急激に密度が上昇し

Pressure effect on the densities and viscosities
for Oleic Acid + Methanol and Methyl oleate + Methanol Mixtures at 298.2 K.

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

た。いずれの組成、圧力においてもオレイン酸メチル混合系の密度がオレイン酸混合系の密度よりも小さかった。Figure 2 に 298.2 K 高圧下における両混合系の粘度の測定結果を示した。いずれの系についても圧力の上昇に伴って粘度は増加するが、オレイン酸混合系は各圧力に対する粘度の組成依存性は大きい、オレイン酸メチル混合系の場合、粘度の組成依存性は小さいことが分かった。混合系の密度および粘度の圧力依存性は (1) 式および (2) 式に示す Tait 式を用いて相関し、その結果を Fig. 1 および Fig. 2 に併記した。

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

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

なお、(1) 式および (2) 式中の ρ は密度、 η は粘度、 x はオレイン酸またはオレイン酸メチルのモル分率、 P は圧力、 $A(x)$ 、 $B(x)$ は Tait パラメータである。

等圧線上における各混合系の過剰モル体積 V_m^E と過剰粘度 η^E を求め、Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示した。いずれの過剰量に対しても Redlich-Kister 式[3]による相関線を併記した。両混合系の過剰モル体積は常圧では負の値を示し、加圧によりその偏倚は小さくなるが、オレイン酸およびオレイン酸メチル高組成領域では正側への偏倚が見られた。過剰粘度はオレイン酸+メタノール系では圧力の増加に伴って負側への偏倚が増加する一方で、オレイン酸メチル+メタノール系では正側へ偏倚した。両混合系は同種異種分子間での疎水性相互作用の寄与が大きいと考えられるが、とくにオレイン酸+メタノール系では、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相互作用[4]やオレイン酸のカルボキシ基間の水素結合による二量体形成の崩壊[5]がさらに寄与していることが考えられる。

4 結言

本研究では、オレイン酸+メタノール系およびオレイン酸メチル+メタノール系の密度および粘度を 298.2 K、0.1 ~ 98.1 MPa において測定した。オレイン酸メチル+メタノール系の方がオレイン酸+メタノール系よりも密度、粘度ともに小さかった。過剰量を計算したところ、特に両混合系の過剰粘度に大きな差異が見られた。両混合系は主に疎水性相互作用の寄与が大きいと考えられるが、オレイン酸はカルボキシ

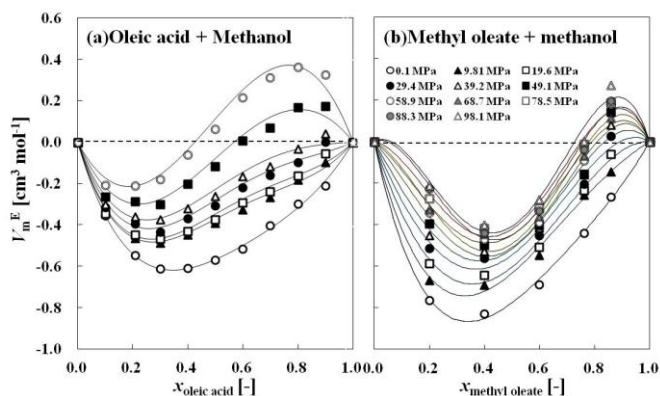


Fig. 3. Composition dependence of the excess molar volume V_m^E for (a)oleic acid + methanol and (b)methyl oleate + methanol mixtures at 298.2 K under high pressure.

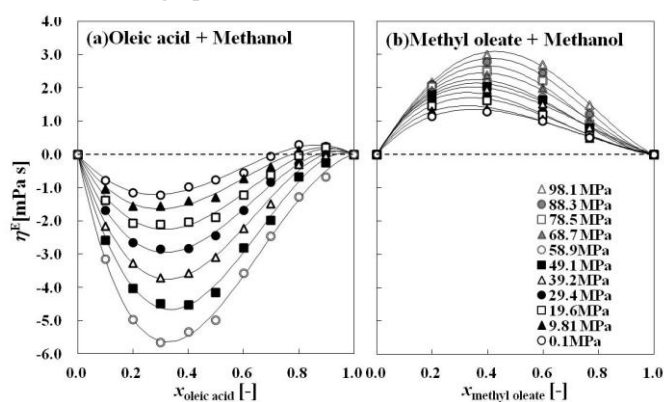


Fig. 4. Composition dependence of the excess viscosities η^E for (a)oleic acid + methanol and (b)methyl oleate + methanol mixtures at 298.2 K under high pressure.

基間の水素結合相互作用による二量体を形成し、メタノールとの混合また加圧によってその二量体構造が崩壊することが大きく寄与していると考えられる。今後は、BDF 生成時に混在するグリセリンを考慮したオレイン酸+メタノール+グリセリン 3 成分混合系への拡張、オレイン酸およびオレイン酸+メタノール混合系の圧力相転移を調べる予定である。

【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. Czamecki, 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).