

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656475

研究課題名(和文) バイオディーゼル燃料の超高压力場での粘度と凝固点の計測技術開発と物性最適評価

研究課題名(英文) Technology for measurement of viscosity and freezing point of biodiesel-fuel at high pressure and optimal physical property

研究代表者

福井 啓介 (Fukui, Keisuke)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50047635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：バイオディーゼル燃料(BDF)は、エンジンへの噴射前に最大2000気圧まで昇圧する必要がある。従い、最適噴射技術には燃料物性値として粘度の測定が不可欠である。本研究では、動的光散乱法(DLS)を超高压装置に組み込み、高压下の粘度測定装置を構築した。BDFの代表であるメタノール、エタノール、2-プロパノールの混合溶液、BDFのモデル油として、オレイン酸メチル+トリオレイン、トルエン+トリオレインの2成分油を用いて、最大4000気圧までの粘度を測定した。相対粘度の圧力依存性は、圧力の一次関数で相関できることを明らかにした。凝固点は屈折率と粘度の急激な変化点として測定可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Bio diesel fuel (BDF) is pressured up above 2000 atm before fuel injection to diesel engine. It is most important to measure the viscosity of the diesel fuel at high pressure. In the present research, dynamic light scattering (DLS) method is proposed to measure the fuel viscosity. This research enables us to measure the viscosity for the high pressure up to 4000 atm. At first, the viscosities of water, methanol, ethanol and 2-propanol as a fundamental fuel are measured. At next stage, the binary oils of methyl oleate + triolein and toluene + triolein are used as the model biodiesel fuel. The normalized viscosity that is defined as the ratio of the viscosity at high pressure and the viscosity at atmospheric pressure is found to be expressed as a linear function of pressure. The critical pressure for freezing point of fuel is also investigated from measurement of sudden changes of refractive index and viscosity at the high pressure.

研究分野：化学工学

キーワード：高压力 粘度 光子相関法 BDF

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題、特に地球温暖化問題を解決するため、「カーボンニュートラル」すなわち二酸化炭素を新たに地球上に排出せず循環させることが不可欠である。原子力発電は二酸化炭素を放出しないエネルギー技術として、日本においても推進されてきた。しかし、今回の東日本大震災の結果、安全性や廃棄物処理などの観点から、日本のエネルギー政策を見直す必要性が高まっている。「カーボンニュートラル」なエネルギーとして、太陽光発電、風力・潮力による発電などが注目されているが、廃食油や各種穀物から生産できるバイオディーゼル燃料（以下、BDFと言う）の製造は、長期的観点からも、日本のエネルギー政策で重要なものであると考える。

BDFはディーゼルエンジンの燃料として使用されるが、ガソリンエンジンと異なり燃料の自己発火に不可欠な技術として、高圧力で圧縮し、燃料噴射タイミングと噴射量精度（燃料供給系：コモンレールシステム）を向上させる技術開発が世界的に競って行われている。しかし、その基盤技術として、生物由来のBDFの燃料供給系で最も重要な物性である流体粘度と凝固点の超高压での計測技術の開発が急務であるが、高圧力のため、未開発であるのが現状である。

2. 研究の目的

バイオディーゼル燃料は、多くは廃食油（主成分：トリオレイン、飽和脂肪酸などを含む）をメタノールとアルカリ触媒を用いたエステル交換反応により脂肪酸メチルエステル（BDFと言う）とグリセリンが生成される。その後、副生成物のグリセリンとアルカリを分離する必要がある。原料により、製造されるBDFに含まれる脂肪酸の割合が異なり、低温で凝固（固化）するため、軽油や添加剤を加えなければ燃料として使用できない。従って、BDFとその関連物質（飽和脂肪酸、メタノール、添加剤、グリセリン、エタノール）およびその混合燃料に関し、流体粘度と凝固点（燃料物性）を系統的に測定する。また、燃料物性と温度との関係は、使用する地域やエンジン燃料供給系の設計に重要であり、高

圧力（大気圧から5000気圧）の状態、温度を-20から100の範囲で計測可能な、BDFの燃料物性値を計測するシステムを開発する。

従来、流体の粘度計は、主に毛细管法、落球粘度計、回転粘度計（日本工業規格）の3種類に分類されるが、高压下で流体中に可動する物体を入れることが困難なため、上記の方法を適用するには構造上の問題が多い。非ニュートン性があるBDF関連物質の粘度測定には、流体せん断応力とせん断速度を同時に計測しなければならない。本法では、粒径が既知であるブラウン運動するナノ粒子（ブラウン粒子）の表面における流体せん断応力とせん断速度を同時に測定できる。独創性と先端性は、最大5000気圧まで、光子相関法と光干渉の同時測定を可能にする計測システムを開発し、流体粘度と凝固点を計測することである。BDFの燃料噴射タイミング設計と噴射量の高精度化に寄与でき、今後のディーゼルエンジンの高効率化に不可欠な燃料物性の最適化が可能になる。

3. 研究の方法

本研究ではレーザー光を用いた光子相関法による流体粘度の非接触測定法を提案する。JIS Z 8826（粒子径解析-光子相関法）に基づき、ナノ粒子の粒子径分布の測定装置は多く市販されている。その基本原理は、ナノ粒子の粒子拡散係数Dを光子相関法により測定し、Einstein-Stokesの式（ $d = kT/3\pi\mu D$ 、記号説明省略）より、流体粘度 μ が既知であれば粒子径が求まる。逆に、粒子径が既知であれば、上式より粘度が測定可能である。しかし、Einstein-Stokesの式は、流体がニュートン流体であることが前提であり、非ニュートン流体の場合、成立しない。その原因は上式にブラウン粒子の運動速度uに関する情報が無いことである。生物由来のBDFは非ニュートン性である場合多く、この方法により流体粘度特性は測定できない。非ニュートン流体を含めた流体粘度特性を計測するには、流体のせん断応力とせん断速度を同時に測定する必要がある。

計測システムは以下の4つのシステムで構成

されている。

1：光干渉を利用した画像計測と画像解析システム

2：光子相関法に基づく流体せん断応力とせん断速度の測定システム

3：最大 5000 気圧下で B D F やその関連物質の流体粘度と凝固点の測定可能にするシステム

4：これら 3 つのシステムの制御および解析ソフトウェアシステム

以上のシステムを机上でも操作可能なコンパクトな測定装置で、自動測定、遠隔測定が可能な測定装置を開発する(図 1)。

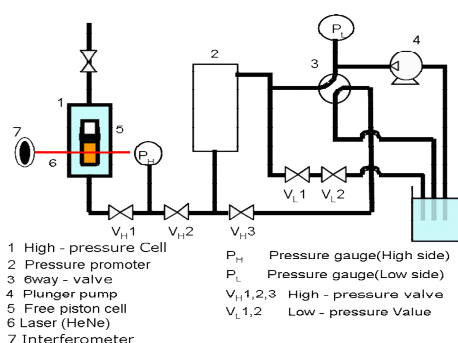


図 1 高圧力の粘度測定システム

実際に使用する B D F 関連物質の粘度と凝固点に関する理論的考察を行い、その物性の評価方法を構築し、実用化を最終目標とする。(1) 常圧での B D F 関連物質の凝固点の計測システムの開発と測定精度の評価

凝固点の計測は、D B F 関連物質の屈折率の不連続点として計測する。レーザー光 (He-Ne) をスプリッターにより 2 光線に分け、片方の光路中に試料を設置する。その後、2 光線を交差させると交差位置に干涉縞ができ、データ処理用コンピュータ (P C) に接続されているビデオカメラによりその画像を計測する。試料の屈折率が変化すると干涉縞が上下に移動し、縞の次数が変化する。この画像をフーリエ解析することにより、干涉縞の次数変化、すなわち試料の屈折率の変化が測定できる。後述するが、光子相関法でも試料の屈折率が必要となる。B D F が液体から固体への相変化を起すとき、その屈折率が不連続に変化し、B D F の凝固点が測定できる。計測方法の妥当性を検証するため、常圧で、試料である B D F の温度を下げるにより凝固させ、その凝固点を計測し、D S C (示差走査熱量測定) など他の方法で計測された実測値 (実施済み) と比較し、本法の測定精度を評価する。

既存の光子相関法 (JIS 規格 Z 8826 粒子径解析-光子相関法) はニュートン流体中に懸濁

する数ミクロン以下の微粒子の粒径分布を測定する方法として開発され、一般に市販されている。一般的な光子相関法の計測システムの詳細は上記 JIS 規格に記載されているため省略する。B D F の粘度特性は非ニュートン性を示す場合が多く、市販されている計測器は使用できない。また、高圧システムに組み込む必要がある。高圧での B D F の粘度を測定するため、非接触での測定方法の開発が不可欠である。本研究では光子相関法を発展させた新規な粘度測定法を提案する。非ニュートン流体を含む流体粘度特性は、流体せん断応力がせん断速度に比例しない流体の総称である。従って、B D F の粘度特性を決定するには、直接、流体せん断応力とせん断速度を計測し、両者の関係を決定する必要がある。まず、光子相関法により光子数の時間変化から自己相関関数を実測し、粒子拡散係数 D を算出する (流体の屈折率が必要)。Nernst-Einstein の式 ($F = kTu/D$) より、ブラウン粒子に作用する力を算出し、粒子の表面積で割ることによりブラウン粒子周りの平均流体せん断応力が求まる。次に、ブラウン粒子の平均速度は統計力学におけるエネルギー等配の法則 ($u = \sqrt{kT/m}$) により求められ、せん断速度相当直径で割ることにより、流体せん断速度を求めることができる。ここで m はブラウン粒子の質量である。本法の妥当性を検証するため、水の粘度測定を行った。回転粘度計で計測された結果と D L S で示された結果は一致した。

(2) 高圧下での B D F 関連物質の流体粘度特性と凝固点の計測および燃料の最適評価

B D F とその関連物質 (エタノール、メタノール、2-プロパノール) およびその他の混合燃料に関し、流体粘度と凝固点 (燃料物性) を系統的に測定する。大気圧から 4000 気圧の状態、温度を -20 から 100 の範囲で変化させ、B D F 燃料の流体物性値を計測する。最高 5000 気圧までの B D F と関連物質の粘度と凝固点を提供するが、このような高圧下での測定結果は殆どなく、圧力との関係を決める理論も構築されていないのが現状である。最後に、化学熱力学に基づき、凝固点すなわち固液平衡関係について、圧力変数を含む理論的考察を行い、より普遍的な高圧下の推算式を完成させる。粘度に関しても同様の理論的考察を行う。

以上により、B D F 燃料の流体物性 (粘度と凝固点) の評価方法の構築が可能になり、今後のディーゼルエンジンの開発と B D F エネルギーの産業化の推進に寄与できるものと考えられる。

4. 研究成果

本研究で開発した動的光散乱法(DLS)システムの概略を説明する。まずレーザー照射装置から照射された He-Ne レーザーをレンズにより集光し散乱強度を強め、測定精度を向上させた。測定セル(3cc)にレーザー光を照射し、レーザー光に対して 90°で散乱した光のみをレンズ、カラーフィルターを通り、光電子倍增管(PMT)により電気信号に変換しコンピューターに記録する。カラーフィルターは、蛍光灯等の He-Ne レーザーの波長以外を除去するという特殊なフィルターを用いている。また今回使用した He-Ne LASER は出力が 17mW で、波長が 632.8nm である。得られる光子数は任意の時間ごとに記録される。

得られた光子数のデータを元に自己相関関数を求め、任意の時間での粒子径または粘度を求めた。この動的光散乱システムを高圧装置に組み入れた最高 4000 気圧での流体粘度を測定できる測定システムを完成させた。この装置を用い、実際のバイオ燃料関連物質の粘度を実測し、粘度と圧力との関係を実験的に明らかにした。粘度は光子数の自己相関関数の勾配である減衰率から容易に測定できるため、常圧での減衰率と高圧での減衰率との比が相対粘度(高圧での粘度と常圧での粘度との比)を示し、その測定精度が高くなる。従って、主に相対粘度を測定した。以下の混合油について相対粘度を測定した。温度条件は 20 ~ 60、圧力条件は 1~3000atm であった。

1: 第 1 段階として、水とメタノール、エタノール、2-プロパノールとの混合液について、それぞれ 0wt%, 20wt%, 40wt%, 70wt%, 100wt% の濃度条件で実験した。過去のデータとの比較より、測定精度の評価と新規な超高圧で測定値を提供した。

2: 実際のモデル油を想定して、軽油の代表物質としてキシレンとバイオ燃料の代表物質としてトリオレインを使用した。キシレン濃度条件を 60 wt%、70wt%、80 wt%、90 wt%、100wt% である。

3: 廃食油利用モデルとして、オレイン酸メチル(BDF モデル油)とトリオレイン(食用油

モデル油)の混合油の相対粘度を実測した。

これらの結果より、相対粘度は相対圧力に対し、ほぼ直線的な比例関係が存在することを明らかにした。各濃度の影響も考慮し、推算を容易にするための実験式を提案した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) Measuring Relative Viscosity of Aqueous Alcohol Solutions at High Pressure to Atmospheric Data by Dynamic Light Scattering Method

K. Fukui, K. Maeda, T. Yamamoto, H. Kuramochi, J. Chem. Thermodyn., submitted (2015) 査読有

(2) Determination of liquid viscosity at high pressure by DLS

K. Fukui, Y. Asakuma, K. Maeda, J. Phys. Conf. Ser. 215 (2010) 012073 査読有

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 高圧力場での BDF 関連オイルの粘度測定、福井啓介、前田光治、大島健輔、尾田竜一、倉持秀敏、分離技術年会 S1-5、2013 年 5 月 24 日(日本大学 津田沼キャンパス、千葉県習志野市泉町) 査読無

(2) 動的光散乱法による高圧下のアルコール水溶液の粘度測定、福井啓介、中島悠貴、前田光治、第 53 回高圧討論会、2P58、2012 年 11 月 8 日(大阪大学豊中キャンパス、大阪大学学生会館、豊中市待兼山町) 査読無

(3) 高圧力下のバイオディーゼル混合物の粘度と凝固特性、前田光治、植田 啓吾、福井 啓介、倉持秀敏、守時正人、化学工学会第 44 秋季大会、X201、2012 年 9 月 20 日(東北大学川内北キャンパス、仙台市青葉区川内) 査読無

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：
取得状況（計0件）
名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/mse/mse9/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福井 啓介 (Fukui Keisuke)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50047635

(2)研究分担者(0)

研究者番号：

(3)連携研究者

前田 光治 (Maeda Kouji)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：00264838