

K208

イミダゾリウム系イオン液体+CO₂系粘度の測定と推算

(東北大院環) ○(学) 遠藤 航 (東北大院工) (学) 井口 昌幸 (正) 佐藤 善之 (正) 渡邊 賢
(東北大院環) (正) 相田 卓 (正) R. L. Smith, Jr.*

【緒言】イオン液体は不揮発性や難燃性、イオン種の組み合わせの多さから多方面で注目されている。しかし、工業的利用のためには高粘度であるという課題を有する。近年、CO₂の加圧によりイオン液体の粘度が急激に低下することが報告されたが¹⁾、測定例は数種に限られる。また、イオン液体の物性把握にはその種類の多さから推算法の適応が望まれるが、イオン液体+CO₂系粘度の推算に関する報告は皆無である。そこで、本研究ではCO₂飽和状態下におけるイミダゾリウム系イオン液体の粘度を測定し、混合系に適応可能な自由体積理論に基づく粘度推算法²⁾を用いて粘度推算を行い、適応性を評価した。

【実験】イオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium chloride([bmim][Cl])(Aldrich 社製、純度>98%)を使用した。CO₂飽和状態下における[bmim][Cl]の粘度は振動式粘度計(Hydromotion 社製、XL7-100N)により測定した。高压セルに試料を注入後、所定温度に加熱し、CO₂を所定圧力まで圧入した。閉鎖系とした後攪拌を繰り返し、粘度低下が見られなくなるまで測定した。測定条件は 353.2 - 373.2 K, 0.1 - 15.5 MPa とした。

【推算法】粘度は自由体積分率 f (2)式と物質固有の定数 A , B を用いて(1)式で表現される。ここで、 A , B は大気圧での粘度の温度依存性から決定した。また、(2)式内の α , β はイオン液体の PVT , ϕ はイオン液体へのCO₂溶解度の実測値と状態方程式による混合系体積の推算値から決定した。 k は高压下でのイオン液体純成分系粘度により決定したパラメータであり、イオン液体種によらず一定値($k=0.34$)とした。

【結果と考察】図1に各温度でのCO₂飽和状態下における[bmim][Cl]の粘度のCO₂圧力依存性を示す。図1から各温度ともCO₂圧力増加に伴い粘度が低下し、高压になるにつれ一定値へ収束するという傾向を示した。これは低压領域ではCO₂溶解による可塑化効果が支配的となることで粘度が低下するが、高压領域になると圧力増加による圧縮効果とCO₂溶解による可塑化効果が打ち消し合うため一定値に収束したと考える。

次いで、図1に本推算法によるCO₂飽和状態下における[bmim][Cl]の粘度の推算結果(実線)で示す。ここで、飽和状態下でのイオン液体中のCO₂組成は状態方程式を用いて算出した³⁾。また、図2にTomidaらの[bmim][PF₆]+CO₂系粘度の測定値⁴⁾と本推算法による推算結果を示す。[bmim][Cl]+CO₂系, [bmim][PF₆]+CO₂系粘度の測定値と推算値との平均偏差はそれぞれ7.3%, 9.8%となり、CO₂溶解に伴うイオン液体の粘度の挙動

を良好に表現出来ることが明らかとなった。以上より、自由体積理論に基づく本推算法のイオン液体+CO₂系への適応の可能性が示唆された。今後、様々なイオン液体+CO₂系粘度の推算を行い、妥当性を評価する。

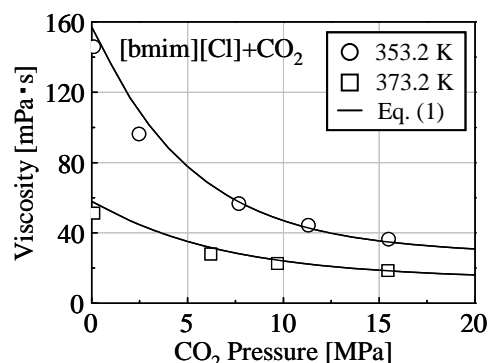


図1 CO₂飽和状態下における[bmim][Cl]の粘度の測定結果と本推算法による推算結果

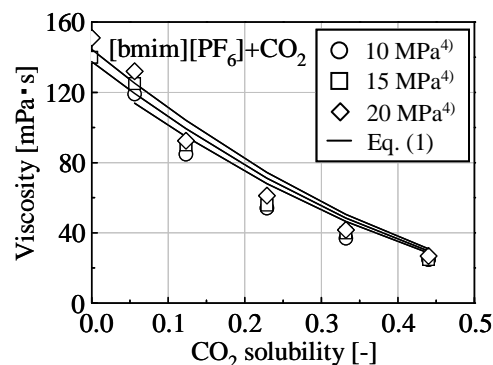


図2 [bmim][PF₆]+CO₂系粘度の測定結果⁴⁾と本推算法による推算結果(313.15 K)

自由体積理論に基づく推算法

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \quad (1)$$

$$f = f_r + \alpha(T - T_r) + k \times \beta(P - P_r) + \phi(w - w_r) \quad (2)$$

表 本推算法のパラメータ

Ionic liquid	$A \times 10^4$ [mPa·s]	B [-]	f_r [-]	$\alpha \times 10^4$ [K ⁻¹]	$\beta \times 10^4$ [MPa ⁻¹]	ϕ [wt % ⁻¹]
[bmim][Cl]	0.074	4.158	0.1976	4.944	-3.635	0.177
[bmim][PF ₆]	2.278	2.993	0.1852	4.853	-3.235	0.176

【記号】 A :定数 [mPa·s], B :定数 [-], f :自由体積分率 [-], w :CO₂濃度 [wt %], α :熱膨張率 [K⁻¹], β :等温圧縮率 [MPa⁻¹], η :粘度 [mPa·s], ϕ :CO₂溶解に伴う f 変化 [wt %⁻¹]. (添え字) r :基準状態([bmim][Cl]: 353.15 K, 0.1 MPa, 0 wt %, [bmim][PF₆]: 313.15 K, 0.1 MPa, 0 wt %)

【参考文献】1)B. X. Han et al., *Chem. Eur. J.*, **9**, 3897 (2003) 2)皆川太佑, 東北大学修士論文 (2008) 3)山口亮介, 東北大学修士論文 (2009) 4)D. Tomida et al., *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1638 (2007)

*TEL:022-795-5864, e-mail:smith@scf.che.tohoku.ac.jp