

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：23201

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2011 年

課題番号：20686016

研究課題名（和文） CO₂/炭化水素系混合流体の超臨界域における $P\rho T_x$ 性質および臨界点の精密測定研究課題名（英文） Precise measurements of the $P\rho T_x$ and critical parameters for CO₂/hydrocarbon mixtures in the super-critical region

研究代表者

宮本 泰行 (HIROYUKI MIYAMOTO)

富山県立大学 工学部 准教授

研究者番号：80348820

研究成果の概要（和文）：次世代冷媒の有力候補の一つである、CO₂ と炭化水素との混合流体を対象として、液相域、超臨界域、および飽和状態における $P\rho T_x$ 性質、飽和性質、および臨界点の精密測定を実施した。その結果、広い温度、圧力、密度、および組成域において、高精度な実測値を多数取得した。さらに、得られた実測値を既存の熱力学モデルからの計算値と体系的に比較し、モデルの信頼性評価および改良の必要性の検討を行った。

研究成果の概要（英文）：The precise measurements of $P\rho T_x$ property, saturation properties, and critical parameters have been performed in the liquid, super-critical, and saturation regions for the CO₂/hydrocarbon mixtures, which are expected as long-term alternatives for refrigeration and heat-pump systems. As the results, the reliable measurement data were obtained in the wide ranges of temperatures, pressures, densities, and compositions. The obtained data were systematically compared with the available thermodynamic property models, from which the necessity of the improvements of the models could be confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱物性

1. 研究開始当初の背景

フロン系冷媒の環境負荷に対する国際的規制の高まりを受けて、環境負荷の低い CO₂、炭化水素、および水などの自然作動流体およびそれらの多様な混合系が、次世代冷媒の本命と考えられている。申請者は、博士課程学生および助手として、これら自然作動流体の熱力学諸性質に関する実験的および解析的研究に携わってきたが、代替冷媒の最有力候補の一つであり、一方で学術的にも興味深い

CO₂ との混合系については、熱力学諸性質に関する信頼性の高い実測値情報は著しく不足した現状にあり、高精度な熱力学モデルを開発する上での大きな障害となっていた。本研究では、こうした諸問題を実験的手法によって解決することを目的として、CO₂ と炭化水素との混合系について、新たな熱力学モデルの開発に貢献しうる信頼性の高い実測値情報を提供すべく、広い温度、圧力、ならびに組成域における $P\rho T_x$ 性質、飽和性質、お

および臨界点を含めた熱力学諸性質の体系的な精密測定を目指すに至った。

2. 研究の目的

本研究では、自然冷媒系混合物の実用化に不可欠な基礎熱物性データの蓄積と、既存の熱力学モデルの信頼性評価および改良の必要性の検討を目的とした。対象は第1成分であるCO₂と、第2成分の炭化水素系流体propane, *n*-butane, およびisobutaneとの2成分系を主な測定対象とし、高精度な熱力学モデルを開発する上で不可欠かつ基本入力値となる $P\rho Tx$ 性質、飽和性質(沸点圧力および飽和液体密度)、および臨界点の精密測定を実施することをその研究目的とした。測定対象領域としては、温度250~500 K、圧力200 MPaまで、密度1200 kg·m⁻³までの液相域および超臨界域における広い温度、圧力、密度、および組成域におけるデータの取得を目指した。また、現時点で最も信頼性が高いと考えられる熱力学モデルとの体系的な比較・検討を実施した。

3. 研究の方法

(1) 測定装置の整備

本研究で用いる実験装置は、(a)200 MPaまでの高圧域における $P\rho Tx$ 性質の測定装置、(b)600 Kまでの高温域における $P\rho Tx$ 性質の測定が可能な装置、(c)臨界点測定装置、および付随する各種校正用機器からなる。これらは慶應義塾大学・上松公彦教授によって設計・製作され、上松教授の定年退職に伴い、富山県立大学工学部に平成20年2月に譲渡していただいた。いずれも研究実績が豊富であり、極めて信頼性の高い熱力学諸性質数値を、迅速かつ安全に解明することが可能である。本研究を遂行するためには、これらの装置群の組み立てや故障個所の修理といった復旧作業が不可欠であったが、このたびの科研費補助金の支援により、着実に実施することができた。さらに、熱物性の解明に必要となる、水および窒素などを用いた内容積検定等の各種校正実験や、既報の実測値との付け合せによる信頼性評価、および混合物サンプルの充填経路の追加や高圧測定に際しての安全性の確保など、精度向上に関する様々な改良を、順次精力的に実施していった。その結果、慶應義塾大学に設置されていた頃と、同レベル以上の信頼性および測定における安全性を、確立することができた。

(2) 自然冷媒系混合物の精密測定

測定手法として、高圧下も含めた広い圧力範囲において、連続的で一貫性のある計測データを安全かつ安定的に得ることが可能な金属ベローズ変容法を採用し、また臨界点の測定に際しては、臨界現象の一つである、メ

ニスカスの消滅・生成と臨界蛋白光による着色現象の直接観測を判定基準とする、今日最も信頼性の高い測定手法を用いる。なお、測定範囲は、温度：280 K~600 K、圧力~200 MPa、および組成0~1である。また、測定の拡張不確かさ($k=2$)は、温度測定：3 mK、圧力測定：1.5 kPa~0.2%、密度測定：0.09% およびモル分率 x ：0.04%である。

測定対象は、代替冷媒の候補と考えられるCO₂と炭化水素との2成分系混合物とし、これまで一切報告されていない領域における新しいデータ($P\rho Tx$ 性質、過剰モル体積、飽和性質、および臨界点)の取得を目指した。さらに、混合物の組成依存性を正確に解明する必要性から、3種類以上の組成(25/75 mol%、50/50 mol%、および75/25 mol%など)における精密測定を実施した。この組成の計測値の信頼性も大変重要となる。しかしながら、CO₂との混合物質は、金属ベローズへの充填時(室温)においても、飽和蒸気密度がそれまでの測定物質よりも格段に高密度となる。そのため、試料を装置に充填する際に、回収不能になる残存試料の組成が無視できず、組成測定の不確かさに大きく影響することが判明した。そこで、金属ベローズ全体を-60℃まで冷却したうえ、残存試料はすべて回収してガスクロマトグラフで組成解析することにより、組成測定についての不確かさを低減することに成功した。なお、この際の金属の冷却が、密度の計測に影響しないことも、別途確認した。加えて、高圧域および低温域における測定の安全性を確保するための装置改良も、併せて実施した。なお、得られた実測値は、直ちに既存の熱力学状態方程式による計算値と比較し、式の信頼性や改良の必要性の検討結果と併せて、迅速に論文として公表する方針とした。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

①測定装置の整備：本研究で用いる3台の精密熱物性測定装置、および付随するその他の校正用機器について、着実に整備を遂行した。具体的には、装置の組み上げののち、まずは測定時の安全性と信頼性を確保するための対策および測定マニュアルの整備、および各種の負荷テスト等を実施した。その後、各種の要素機器の不具合の修理・交換を適宜行った結果、本研究目的の遂行に必要な不可欠な計測環境をほぼ再現することができた。その後、精密測定に不可欠な各種の検定を完了した上、本測定装置で以前測定を実施し公表されているイソブタン純物質を基準物質とした計測値の信頼性確認実験を、予定通りに開始した。その結果、3台の装置のうち、(a)200 MPaまでの高圧域における $P\rho Tx$ 性質

の測定装置, および(b)600 K までの高温域における $P\rho T_x$ 性質の測定が可能な装置については, 研究目的とする物質に関する精密測定に移行することができた. なお, 混合系サンプルを充填する際の改善点については, 3章で述べた通りである. これにより, 従来よりもサンプル充填および測定が困難な CO_2 /炭化水素混合系の熱力学諸性質についての精密測定の遂行が可能である環境が, 整った.

また, (c)臨界点測定装置については, 空気恒温槽および密度測定系全体における定常的な温度勾配が新たに見つかり, 精度向上および信頼性の確保のための様々な改良を, 平成24年度まで継続することとなった. なお, この問題については, 現在では概ね解決済みである.

②高精度実測値の取得: $P\rho T_x$ 性質については, (a)200 MPa までの高圧域における $P\rho T_x$ 性質の測定装置を用いて, CO_2 /isobutane, CO_2 /*n*-butane, および CO_2 /propane に関して, 広い温度および圧力範囲における精密測定を実施した. 一例として, CO_2 /propane 混合系に関する実測値を, 図1~3に示す. 図1から, 本実測値が, これまで未解明である圧力・密度範囲において実測値情報を提供できている状況が確認できる. また, 図2から, 既存の状態方程式が補外の圧力範囲においても高い信頼性を有していることや, 他の文献値との大きな偏差などが観察できた. さらに図3のように, 混合による効果(過剰モル体積)の組成依存性を, 実測値ベースによって解明した. これらの成果は, 今後の状態方程式開発の際に, 混合則の信頼性の向上に貢献することが期待できる.

一方, (b)600 K までの高温域における $P\rho T_x$ 性質の測定が可能な装置については, 将来の混合による効果の解明を目的として, はじめに純物質 (propane, *n*-butane, isobutane) を対象とした精密測定を実施し, 測定可能な全温度および全圧力域における実測値を取得することができ, 国際誌に報告した. 本実測値は, 現在最も広く使われている熱物性計算ソフト REFPROP (ver. 9.0) からの計算値と, 概ね測定不確かさの範囲以内で一致しており, 既存の状態方程式の成立範囲を600 Kまで拡大することを提案できた.

なお, 気液平衡性質 (P_{xy} 性質, 飽和液体密度), および臨界点についても, 実験的および解析的研究を進めており, 前者については新しい実測値を, また後者についても, CO_2 と炭化水素の臨界軌跡実測値の必要性を理解させる推算結果を, 3次関数型状態方程式を用いた解析から得た. これらの状態量についても, 引き続き成果を目指した研究を継続していきたいと考えている.

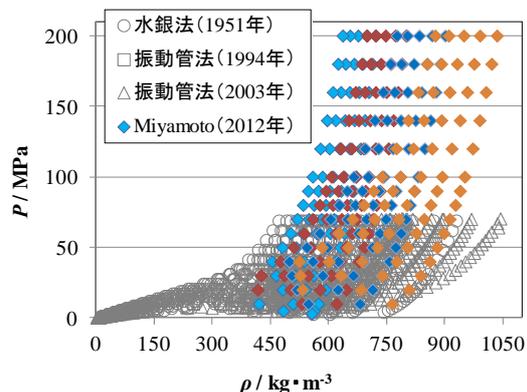


図1 CO_2 /propane 混合系の $P\rho T_x$ 性質実測値実測値情報の分布図

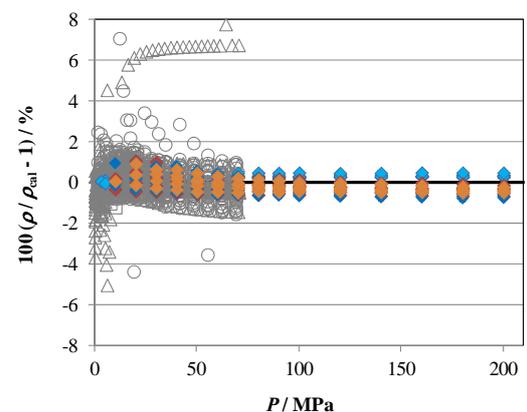


図2 CO_2 /propane 混合系の $P\rho T_x$ 性質実測値実測値情報の偏差図 (Baseline: REFPROP ver. 9.0)

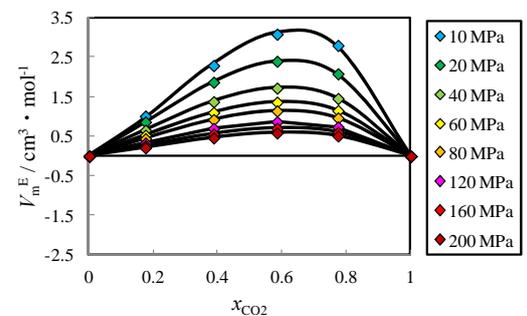


図3 CO_2 /propane 混合系の過剰モル体積の分布図 (温度 280.000 K)

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究は, いずれも工業的に価値のある自然冷媒系混合物質について, 実用化に不可欠となる高精度な熱物性実測値を, 広い温度および圧力範囲において数多く提供した. また, 成分物質の一つである炭化水素系純物質についても, 600 K までの高温域における高精度かつ最新の実測値情報を提供できた. こうした高温域では, 検定に用いる水の等温圧縮

率が拡大するため、密度の精密測定は大変困難であり、歴史的に見ても、本実測値の意義が指摘できる。また、いずれの実測値も、既存の状態方程式の計算精度の向上、成立範囲の拡大、および近い将来の新たな状態方程式の開発に、活用できる。今後も引き続き研究を進め、信頼性の高い実測値の取得を目指すとともに、国内外における学会での発表および論文誌への投稿を通じて、中・長期的に採用可能な代替冷媒の開発に必要な基礎データの蓄積に、貢献していく予定である。

なお、こうした成果はいずれも学会等で高い評価を受けるとともに、国外研究者との有意義な情報交換や、今後の新たな熱物性研究にもつながり、大変有益であった。

(3) 今後の展望について

①本実測値の活用：本研究で取得できた実測値を基準にして、第3成分の混合による効果を、実測値ベースで解明する研究を計画している。なお、混合物に関する熱力学状態方程式の多くが、成分物質の理想混合を基準としたときの実測値との偏差を、剰余の項で補間する関数形となっている。そのため、本研究で得られた実測値を用いて、こうした剰余項や混合則そのものの一般化についての研究も、併せて進めていきたいと考えている。

②新たな精密測定：新たな混合系についての精密測定を計画している。本研究費のご支援によって整備することができた熱物性に関する研究環境を総動員し、今後の環境にやさしいエネルギー変換システムの開発に役立つ精密測定を、順次実施していきたいと考えている。

③新たな状態方程式の開発：本測定の信頼性が確立できたことから、新たな測定対象について得た未発表の実測値をいち早く入力値として、世界最高精度の状態方程式を、新たに開発していく計画である。熱物性値の算出精度をさらに向上させ、冷媒や作動流体の活用の進展に、貢献したいと考えている。

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 10 件)

- ① H. Miyamoto, (*p, ρ, T, x*) properties of *CO₂/propane binary mixtures at 280 to 440 K and 3 to 200 MPa*, Int. J. Thermophys., 査読有, 掲載決定, 2012.
DOI : 10.1007/s10765-012-1370-2
- ② T. Ito, Y. Nagata, H. Miyamoto, *Measurement of the (*p, ρ, T*) Properties for*

Pure Hydrocarbons at Temperatures up to 600 K and Pressures up to 200 MPa, Int. J. Thermophys., 査読有, 掲載決定, 2012.
DOI : 10.1007/s10765-012-1383-x

- ③ T. Sugiyama, S. Orita, H. Miyamoto, (*p, ρ, T, x*) properties for *CO₂/n-butane binary mixtures at T= (280 to 440) K and (3 to 200) MPa*, J. Chem. Thermodyn., 査読有, 43 (2011) 645-650.
DOI : 10.1016/j.jct.2010.11.012
- ④ Y. Nagata, K. Mizutani, H. Miyamoto, *The precise measurement of the (vapour-liquid) equilibrium properties for (CO₂ + isobutane) binary mixtures*, J. Chem. Thermodyn., 査読有, 43 (2011) 244-247.
DOI : 10.1016/j.jct.2010.09.004
- ⑤ T. Sugiyama, S. Orita, H. Miyamoto, (*p, ρ, T, x*) properties for *CO₂/isobutane binary mixtures at T= (280 to 440) K and (3 to 200) MPa*, J. Chem. Thermodyn., 査読有, 43 (2011) 1851-1856.
DOI : 10.1016/j.jct.2011.06.012
- ⑥ H. Miyamoto, T. Koshi, M. Uematsu, *Measurements of saturated-liquid densities for isobutane at T = (280 to 407) K*, J. Chem. Thermodyn., 査読有, 40 (2008) 1222-1225.
DOI : 10.1016/j.jct.2008.04.003
- ⑦ H. Miyamoto, T. Koshi, M. Uematsu, *The (*p, ρ, T, x*) properties for (propane + n-butane + isobutane) ternary mixtures over the temperature range from (280 to 440) K at pressures from (1 to 200) MPa*, J. Chem. Thermodyn., 査読有, 40 (2008) 558-566.
DOI : 10.1016/j.jct.2007.12.001
- ⑧ H. Miyamoto, T. Koshi, M. Uematsu, *The (*p, ρ, T, x*) properties for (*x₁* n-butane + *x₂* isobutane) with *x₁* = (0.2625, 0.4913, and 0.7508) in the temperature range from (280 to 440) K at pressures from (1 to 200) MPa*, J. Chem. Thermodyn., 査読有, 40 (2008) 567-572.
DOI : 10.1016/j.jct.2007.11.013

ほか

[学会発表] (計 24 件)

- ① T. Ito, Y. Nagata, H. Miyamoto, *Measurements of the *ppTx* properties for the hydrocarbons and their mixtures in the temperature range to 600 K at pressures up to 200 MPa*, 18th Symp. Thermophys. Prop.,

2012年6月24日～29日, Boulder, Co, USA.

- ② 南岳悠・宮本泰行, 「CO₂/炭化水素二成分混合系の気液平衡性質および臨界軌跡に関する研究」, 第33回日本熱物性シンポジウム, 2012年10月3日～5日, 大阪
- ③ Y. Nagata, K. Mizutani, H. Miyamoto, *The Precise Measurements of the Vapor-Liquid Equilibrium Properties for CO₂/isobutane Binary Mixtures*, 21th IUPAC Int. Conf. Chem. Thermodyn., 2010年8月1日～6日, Tsukuba, Japan.
- ④ T. Sugiyama, H. Miyamoto, *Precise measurements of $p\rho T_x$ properties for CO₂-hydrocarbon systems in the temperature range from 280 to 440 K at pressures from 1 to 200 MPa*, 17th Symp. Thermophys. Prop., 2009年6月21日～27日, Boulder, Co, USA.
- ⑤ Y. Nishira, Y. Nagata, H. Miyamoto, *Measurements of $p\rho T_x$ and critical parameters for hydrocarbons and their mixtures in temperatures to 600 K at pressures to 200 MPa*, 17th Symp. Thermophys. Prop., 2009年6月21日～27日, Boulder, Co, USA.
- ⑥ A Sakabe, H. Miyamoto, M. Uematsu, *Precise measurements of the $p\rho T_x$ and critical properties for the ammonia-water systems in the temperature range from (437 to 503) K at pressures up to 200 MPa*, 15th Int. Conf. Prop. Water and Steam (15th ICPWS), 2008年9月8日～11日, Berlin, Germany.

ほか

[その他]

ホームページ等

<http://www.pu-toyama.ac.jp/renkei/img/t-soran/miyamoto.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 泰行 (MIYAMOTO HIROYUKI)

富山県立大学 工学部 准教授

研究者番号 : 80348820