

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02091

研究課題名(和文) Type III 拡張系3成分水素混合流体の精密熱物性計測と最新状態式の熱力学解析

研究課題名(英文) Accurate Measurements of Thermodynamic Properties and Thermodynamic Analysis of a State-of-the-Art Equation of State for Ternary Fluid Mixtures with Hydrogen Extended from Type III Binary Systems

研究代表者

迫田 直也 (Sakoda, Naoya)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30532337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素混合系の熱力学的な性質を正確に把握することは、水素社会の実現において必要不可欠である。水素 + 炭化水素、水素 + 二酸化炭素のような系は、臨界曲線が不連続かつ高圧域へと発散し、Type IIIとして分類され純物質の挙動とは全く異なる。本研究では、水素を含む混合系の飽和密度やPVT<sub>x</sub>性質をそれぞれ目視法、定容積法を用いて精密に測定した。既存の状態方程式との比較を行い、状態方程式は得られた実測値を良好に再現していた。このため、状態方程式を用いて水素を含む3成分系の相境界線の組成依存性について計算し、その挙動について検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの混合系の飽和状態に関する実測値は温度、圧力、組成に限られることが多く、密度情報は十分で無い。水素を含む混合系の場合、正確な組成の決定や密度測定は非常に困難であるが、本研究では重量法を用いた組成の決定や正確な飽和密度測定を確立した。本研究で確立した方法により、水素混合系の正確な熱物性値の取得が可能になる。さらに状態方程式を用いて水素を含む3成分系の相境界線の挙動について検証しており、今後の水素利用社会において水素混合物の正確な熱的挙動の解明の一助となる。

研究成果の概要(英文)：Accurate thermodynamic properties of hydrogen mixtures are essential in the hydrogen society. Binary systems of hydrogen + hydrocarbons or carbon dioxide have a discontinuous critical curve that diverges to a high pressure region, and are classified as Type III, whose behavior is far different from that of pure fluids. In this study, a saturated density and PVT<sub>x</sub> properties of hydrogen mixtures have been accurately measured. The phase boundary behavior of ternary mixtures including hydrogen calculated from an equation of state was discussed.

研究分野：熱工学

キーワード：水素 混合系 飽和密度 PVT<sub>x</sub>性質 熱物性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境・気候変動の問題を背景に水素エネルギーに注目が集まっている。水素の製造、輸送、貯蔵およびその利用の各段階において、水素は他の流体と混合状態になる場合も多く、その熱力学的な性質を正確に把握することは、水素社会の実現において必要不可欠である。例えば、メタンや石炭のガス化プロセスでは、水素はメタンや一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気との混合となる。また輸送に関しては水素を天然ガスと混合し、高圧の状態でのパイプラインに流すことが計画されている。さらに、水素と二酸化炭素を混合して超臨界状態にして、水素化反応を増進させるといった化学反応方法も検討されている他、二酸化炭素貯留の過程においても水素と二酸化炭素の混合系が注目されている。一般的に、混合系として最も成分数が少ない2成分系であっても圧力-温度線図 ( $P$ - $T$  線図) 上の臨界曲線の形状の違いにより、6つのタイプが存在する[1, 2]。メタン + エタンやメタン + プロパンなど比較的性質の近い物質同士は連続的な臨界曲線となり、混合物としての性質も純物質に近く、Type I として分類される。しかし、水素 + 炭化水素、水素 + 二酸化炭素のような系は、臨界曲線が不連続かつ高圧域へと発散し、Type III として分類され純物質の挙動とは全く異なる。そして、さらに成分数が増えるとその複雑な状態曲面は体系的な議論がなされていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、飽和密度や  $PVT_x$  性質 (圧力-比体積-温度-組成の関係) といった熱物性に対し、水素を含む混合系の精密測定手法を確立して実測値を取得することで状態を明らかにする。得られた実測値と既存の状態方程式を比較し、状態方程式の実測値への再現性を評価するとともに、状態方程式を用いて3成分系における状態曲面の組成依存性について考察する。飽和の状態を示す相境界線には多成分系の挙動の特徴が現れる。しかし、これまでの混合系の飽和状態に関する実測値は温度、圧力、組成に限られることが多く、密度情報は十分で無い。さらに水素を含む混合系の場合、水素自体の質量が小さいことから正確な密度測定は困難になってくるため、本研究では水素を含む混合系の飽和密度における測定方法の確立も重要な目的としている。

### 3. 研究の方法

#### (1) 飽和密度測定

飽和密度測定では、最も正確な測定法の1つである目視法を採用した。装置の概念図を図1に示す。本装置は供給容器、膨張容器ならびに観察容器の3つの圧力容器で構成される。予め試料を採取して質量を測定した採取ポンベと、装置から取り外した供給容器を接続させ、供給容器を液体窒素で冷やすことで、採取ポンベ内の試料を全て移充填させる。これにより既知の質量が供給容器に充填される。供給容器を装置に戻し、真空引きした膨張容器ならびに観察容器に膨張させる。通常、この状態では気液二相域の状態であるため、温度を上げて超臨界状態の一相域にした後、バルブを閉めることで、各容器内の密度が均一となる。各容器の内容積を予め測定しておくことで、充填質量から密度が求まる。観察容器にはガラス窓が設置されており、試料の状態を直接観察することが可能で、一旦、温度を下げて気液メニスカスの出現を確認した後、再び温度を徐々に上げて、メニスカスが消滅する温度を測定することで飽和の状態を決定する。充填密度が臨界密度より大きい場合には、温度上昇とともにメニスカスは上昇し、容器上部でメニスカスが消滅し、充填密度が臨界密度より小さい場合には、温度上昇とともにメニスカスは下降して、

容器下部でメニスカスは消滅する。充填密度が臨界密度と一致している場合には、温度を上げてもメニスカスは位置を変化せずに消滅する。臨界密度に非常に近い場合には同時に臨界タンパク光が観察される。本装置には、水晶発振式の圧力センサが膨張容器に接続されていることから定容積法を用いた  $PVT_x$  性質の測定も可能である。

二酸化炭素やヒートポンプの作動流体のような物質では、液体窒素を用いることで、採取ポンプから供給容器へ全ての試料を移充填させることが可能だが、水素の場合には、液体窒素温度で凝固しないためこの方法を用いることができない。そこで、水素と二酸化炭素の混合系の場合には、図2のように供給容器を用いない構成としており、観察容器に直接、二酸化炭素を充填した後、さらに高圧で水素を追い充填する。各試料充填時に質量を分解能 0.1 mg の精密電子天秤にて測定することで、組成ならびに密度を決定することができる。混合系の場合には通常であればガスクロマトグラフによって組成を決定することが想定されるが、熱伝導度検出器を用いたガスクロマトグラフでは、水素を測定する場合にはキャリアガスとしてヘリウムを用いることができず、アルゴンを用いる。校正曲線のための標準混合試料は電子天秤のような重量法で合成することから、本研究の方法であれば、重量法で組成を決定した試料をそのまま密度測定に用いることから、組成決定の際の不確かさの増大を防ぐことができる。

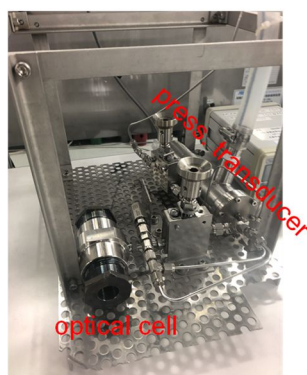
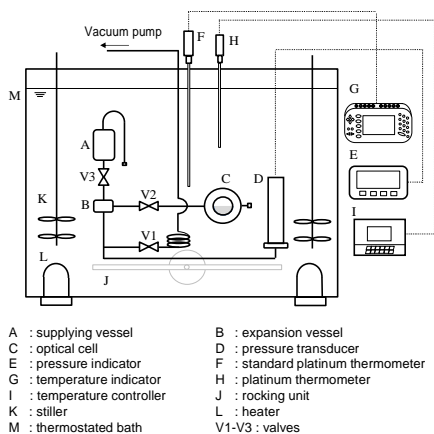
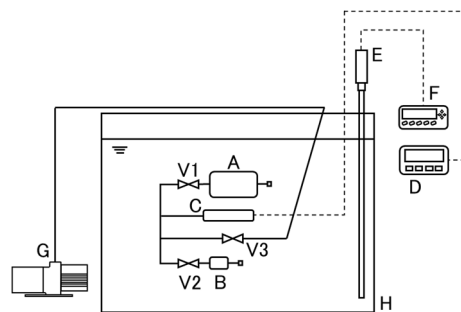


図 1 目視法を用いた飽和密度測定装置

図 2 水素混合系を対象とした飽和密度測定装置ならびに電子天秤を用いた秤量の様子

## (2) $PVT_x$ 性質測定

水素 + 二酸化炭素混合系の場合には、飽和密度測定での知見から、試料の質量を直接秤量することが組成の不確かさ軽減に有効である。そこで図3に示す定容積法の装置を用いて  $PVT_x$  性質の測定を行った。試料は直接試料容器へ充填される。また、膨張容器を設置することで、1回の充填で密度を変化させて測定することが可能である。 $PVT_x$  性質の場合には、試料を観察する必要が無いことから、観察容器を用いていない。水晶発振式の圧力センサを液体恒温槽内に設置することで、試料の不要な温度分布による影響を排除している。



A: sample cell, B: expansion cell, C: pressure transducer, D: digital pressure indicator, E: standard platinum resistor thermometer, F: thermometer indicator, G: vacuum pump, H: constant temperature bath, V1-V3: valves

図 3 水素混合系を対象とした定容積法  $PVT_x$  性質測定装置

#### 4. 研究成果

##### (1) 飽和密度測定

図 1 に示した目視法による飽和密度装置を用いて、高温ヒートポンプの作動流体の候補として期待されている HFO1234ze(Z)の飽和密度測定を臨界点近傍にて行った。結果を図 4 の温度-密度線図に示す。また、超臨界域一相域の PVT 性質も測定した。図 4 では REFPROP 10.0 [3]を用いた状態方程式[4]からの計算結果および過去の実測値[5, 6]も示しており、既存の状態方程式は本実測値を十分に再現していることが分かる。続いて 0.1244 水素 + 0.8756 二酸化炭素（モル組成）の飽和密度を図 2 に示す装置を用いて測定した結果を図 5 に示す。図 5 には図 4 同様に、REFPROP 10.0 を用いた状態方程式[7]からの計算結果も示している。本混合試料では、温度 284.42 K でメニスカスが確認できるが、温度の上昇とともにメニスカスが降下し、メニスカスが消滅した時点の温度が飽和温度となる。当該混合組成において、既存の状態方程式は本実測値と良好に一致していた。

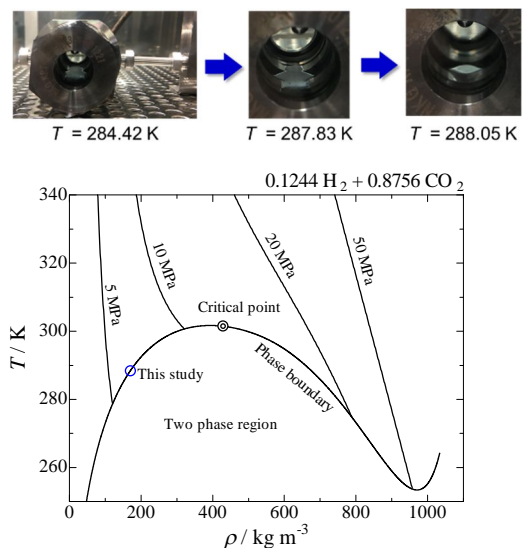
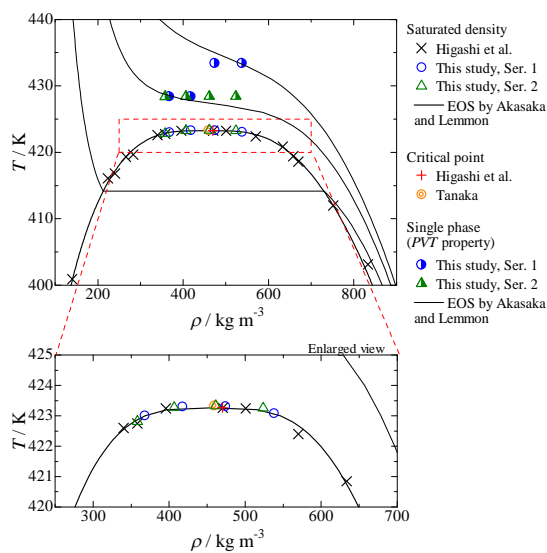


図 4 HFO1234ze(Z)の飽和密度測定結果

図 5 水素 + 二酸化炭素の飽和密度測定結果

##### (2) PVTx 性質測定

0.5488 水素 + 0.4512 二酸化炭素の PVTx 性質を図 3 に示す装置を用いて測定した。この結果を図 6 に示す。

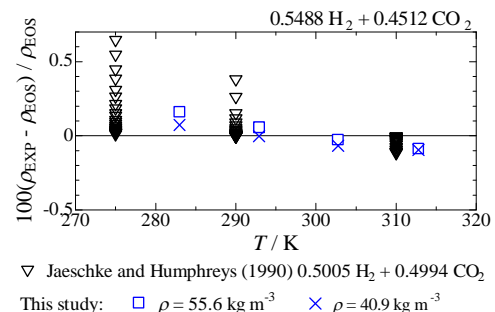
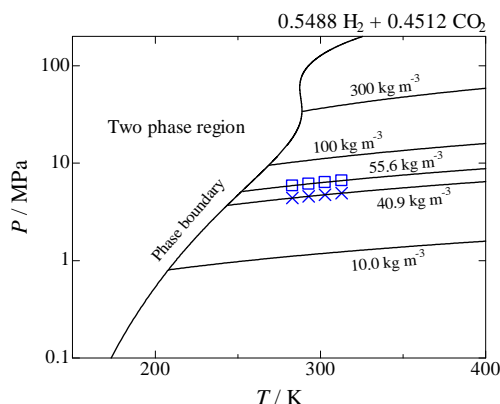


図 6 水素 + 二酸化炭素の PVTx 性質測定結果。圧力-温度線図（左図）および既存の状態方程式との密度偏差（右図、過去の実測値[8]との比較を含む）。

本混合系において、状態方程式から計算される相境界線は Type III の特徴を表すように、高压域へと発散する挙動を示している。Type I のような通常の混合系とは異なり、相境界線より低温側では気液二相域の状態がずっと続く。55.6 kg/m<sup>3</sup> の密度で測定した後、試料を膨張させて、40.9 kg/m<sup>3</sup> の密度で測定を行った。密度偏差図に示すように、既存の状態方程式は実測値と 0.2 % 以内で良好に一致した。

### (3) 3 成分系の状態曲面

これまで得られた飽和密度や  $PVT_x$  性質の実測値と状態方程式との比較においては、状態方程式は概ね実測値を良好に再現していた。そこで、水素、二酸化炭素、HFO1234ze(Z) の 3 成分混合系における状態曲面について既存の状態方程式[3, 7]を用いて相境界線を計算した。この結果を図 7 に示す。水素のモル組成を変化させ、残りの組成は二酸化炭素と HFO1234ze(Z) で等分配モル組成とした。水素 + 二酸化炭素は Type III の挙動を示し、相境界線が高压域へと発散するタイプであり、二酸化炭素 + HFO1234ze(Z) は図 7 に示すように Type I の挙動を示している。これらの 3 成分系においては、水素が 0.2 モル組成入るだけで高压域へ発散する挙動を示し、水素 0.8 モル組成と 0.6 モル組成では大きく低温側へ移動した結果が得られた。また、予想される臨界点は 0.4 モル組成までは臨界温度にさほど変化が無いが、0.6 モル組成となると温度が大きく低下する挙動を示した。

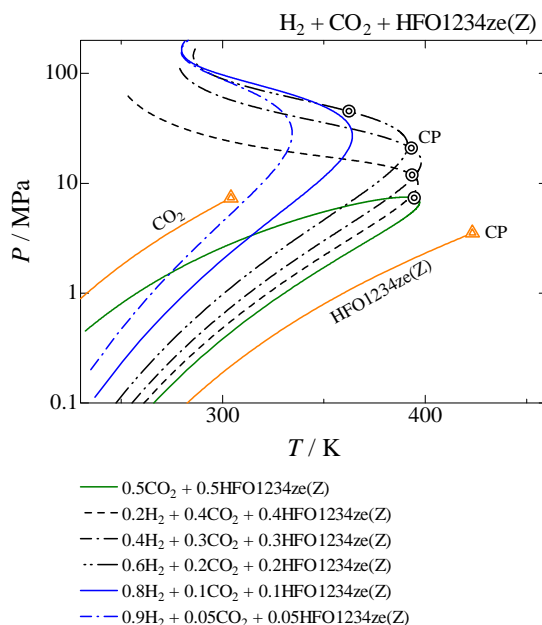


図 7 水素 + 二酸化炭素 + HFO1234ze(Z) 混合系の相境界線における組成依存性

### 参考文献

- [1] R. L. Scott, P. H. van Konynenburg, Discuss. Farad. Soc., 49, 87-97 (1970).
- [2] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, 3rd ed., London: Butterworth Scientific, pp. 191-229 (1982).
- [3] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber, M. O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP), Version 10.0; Standard Reference Data; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD., 2018.
- [4] R. Akasaka, E. W. Lemmon, J. Chem. Eng. Data, 64, 4679-4691 (2019).
- [5] Y. Higashi, S. Hayasaka, C. Shirai, R. Akasaka, Int. J. Refrig. 52, 100-108 (2015).
- [6] 田中勝之, 日本冷凍空調学会論文集, 37, 67-72 (2020).
- [7] O. Kunz, W. Wagner, J. Chem. Eng. Data, 57, 3032-3091 (2012).
- [8] M. Jaeschke, A. E. Humphreys, The GERG Databank of High Accuracy Compressibility Factor Measurements, GERG TM4 (1990).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 迫田直也, 緑川優太郎, 岡本剛明, 河野正道
2. 発表標題 非凝縮性気体を含む2成分系混合流体のPVTx性質および粘性係数測定
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoya Sakoda, Yutaro Midorikawa, Takeaki Okamoto, Masamichi Kohno
2. 発表標題 PVTx Property Measurement of a Hydrogen Binary Mixture by an Isochoric Method and Application of the Method to Other Properties
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 迫田直也, 戸島健太郎, 緑川優太郎, 河野正道
2. 発表標題 水素を含む2成分系混合流体の熱力学性質とPVTx性質測定
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 緑川優太郎, 岡本剛明, 河野正道, 迫田直也
2. 発表標題 非凝縮性気体を含む2成分系混合流体における粘性係数測定装置の開発
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------