

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420149

研究課題名(和文) 超臨界水素混合流体の高精度熱物性計測に基づくマイクロチャンネル内熱流動特性の解明

研究課題名(英文) Study of Thermal Flow Characteristics in Microchannels for Supercritical Hydrogen Fluid Mixtures with Accurate Thermophysical Property Measurements

研究代表者

迫田 直也 (Sakoda, Naoya)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：30532337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：臨界曲線が発散する水素 + 二酸化炭素の混合系において、超臨界域でのPVT性質測定を行った。また、最大10 MPaの高圧下で石英のマイクロチャンネル内の観察が可能なポリカーボネート製のマイクロチャンネルホルダーを開発した。超臨界装置にこのマイクロチャンネルを接続し、水素モル組成0.107の水素 + 二酸化炭素の混合物を298 K、7.3 MPaで流し、定常状態に至るまでの流動様相を観察した。

研究成果の概要(英文)：The binary fluid system of hydrogen and carbon dioxide shows a divergence of the critical curve, and PVT properties of the mixtures were measured in the supercritical fluid region. A microchannel holder made of polycarbonate for a quartz microchannel was developed to observe flow characteristics in the microchannel, and it is available at high-pressures up to 10 MPa. The microchannel was assembled into the supercritical-fluid observation apparatus, and a hydrogen and carbon dioxide mixture of 0.107 mole fraction of hydrogen was supplied to the microchannel. A flow characteristic of it was observed at 298 K and 7.3 MPa until the mixture reaches the steady state.

研究分野：熱工学

キーワード：水素 混合物 超臨界流体 熱物性 マイクロチャンネル

1. 研究開始当初の背景

水素利用社会の実現に向けて、現在、様々な水素利用技術および関連機器の開発が行われている。その中では、水素は単体として存在する場合のみならず、他の流体と混合状態で存在することも多く、水素混合系における熱物性および熱的特性の解明が重要となる。例えば、燃料電池自動車に 70 MPa の高圧水素を急速充填する際、容器温度の上昇を抑えるために、予め -40 °C に冷却しておくことから、不純物の露点管理が必要とされている。また欧米では、既存の天然ガスパイプラインを用い、水素を天然ガスと混ぜて 10 MPa 程度の圧力で輸送することも計画されている。一方で水素は強い還元性を示し、二酸化炭素との混合状態は水素化反応に利用されている。このように、水素の混合系は高圧になる場合が想定され、場合によっては超臨界状態となっている。しかし、超臨界状態まで含めた高圧化における水素混合系の熱力学的な挙動は非常に複雑で完全には把握できていない。一方で、水素ステーションのプレクーラーには、マイクロチャンネルを用いた熱交換器が実用化されているなど、対象とされるスケールもマイクロ領域へと広がっている。

2. 研究の目的

混合流体の熱力学的な挙動は、最も成分数の少ない 2 成分系であっても非常に複雑であり、Scott and van Konynenburg [1, 2] によると臨界曲線の形状から 6 つのタイプに分類することができる。例えば、メタン + エタンのような分子構造の類似する炭化水素の二成分系では、Fig. 1 の P - T (圧力-温度) 線図上において、臨界曲線が各臨界点を結ぶ連続した曲線となるのに対し (Type I)、水素 + 炭化水素や二酸化炭素の二成分系では、臨界曲線が高圧域へと発散し、不連続となる特異な挙動を示す (Type III)。

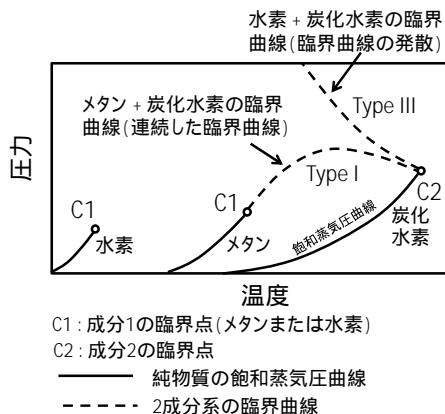


Fig. 1 P - T (圧力-温度) 線図上における Type I および Type III の二成分系混合流体の臨界曲線の形状

本研究では、水素を含む Type III 混合流体の超臨界状態を中心とした熱力学性質の挙動を実験により観察、測定するとともに、マイクロチャンネル内の流動様相を観察することを目的とする。

3. 研究の方法

水素混合系の超臨界状態の観察および PVT 性質測定を行うにあたり、開発した実験装置の概略図および外観を Fig. 2, 3 にそれぞれ示す。試料容器は円筒形状で、内容積 25 cc であり、試料観察用に直径 20 mm のガラス窓が付いている。試料容器の外側には均熱ブロックを設置し、外部循環恒温槽からの循環液が流れていて、目標温度に対し ± 0.1 K の温度幅で制御を行っている。試料容器および均熱ブロックは真空チャンバー内に設置され、白金温度計が試料容器の容器壁および均熱ブロックに挿入されている。試料の圧力は真空チャンバー外に設置された水晶発振式の圧力センサによって測定している。温度および圧力の測定不確かさはそれぞれ 0.1 K, 1.4 kPa である。本装置では、内容積 500 cc の膨張容器を別途備えており、試料容器内の試料を膨張容器に膨張することで、試料の PVT 性質を測定する。膨張容器内には白金温度計が挿入され、試料の温度を直接測定できるようになっている。本研究では、常温付近で容易に超臨界状態を実現するため、二酸化炭素を用いることとした。本装置により、水素の混合物を作成した後、Fig. 3 に示すようにマイクロチャンネルを接続して、試料を流し、流動様相を観察する。試料容器とマイクロチャンネルは接続されているため、マクロ領域とマイクロ領域の挙動の違いについても同時に観察できる。

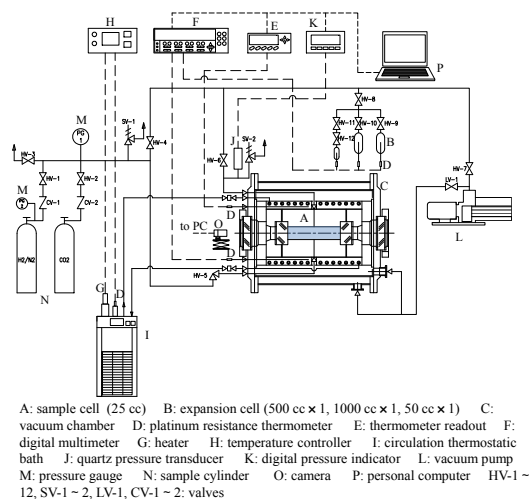


Fig. 2 超臨界現象観察装置概略図

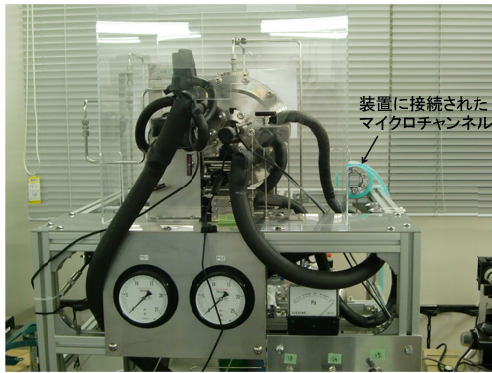


Fig. 3 超臨界現象観察装置外観(マイクロチャンネル接続時)

4. 研究の成果

(1) 水素 + 二酸化炭素混合系の PVT 性質測定

二酸化炭素純物質(純度 99.99 vol.%)を気液二相状態で試料容器に充填し、試料を観察しながら飽和蒸気圧を測定した。283 K ~ 304 K までの温度範囲において得られた飽和蒸気圧測定値と既存の状態方程式[3]からの偏差を Fig. 4 に示す。本実測値は状態方程式よりも系統的に大きな値を示しているものの、0.3%以内で一致しており、温度測定不確かさ以内であった。飽和蒸気圧測定後、297 K に温度を設定し、この試料の一部を排気して 5 MPa の一相域にした後、500 cc の膨張容器に膨張させた。膨張前後の試料の質量は等しいことから、

$$\begin{aligned} \rho_A &= \rho'_A + \rho'_B \frac{V_B}{V_A} \\ &= \rho'_A + \rho'_B r \end{aligned} \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 ρ_A は試料容器内に充填されている試料の密度、 ρ_B は膨張容器内の試料の密度を表し、上付きの「'」は膨張後の状態を表す。 V_A 、 V_B はそれぞれ試料容器、膨張容器の体積であり、膨張前後の密度から、膨張比 $r (= V_B / V_A)$ を 17.106 と決定した。

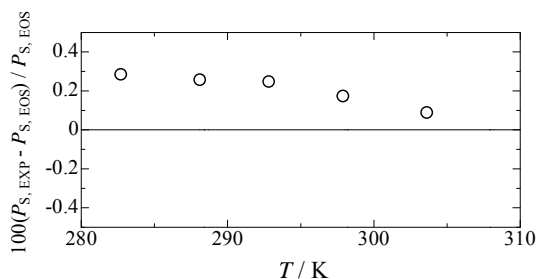


Fig. 4 283 K ~ 304 K の温度範囲において得られた二酸化炭素純物質の飽和蒸気圧測定値と既存の状態方程式との比較

次に水素純物質(純度 99.999 vol.%)を 300 K, 11.5 MPa および 314 K, 11.4 MPa でそれぞれ充填し、500 cc の膨張容器に膨張した。膨張後の低圧域の密度は状態方程式[4]から既知であるとして、二酸化炭素純物質の実験で決定された膨張比を用い、式(1)から初期充填密度を求めると、Fig. 5 に示すように、状態方程式と 0.05%以内で一致した。

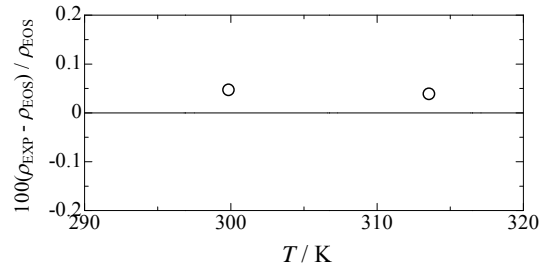


Fig. 5 300 K, 11.5 MPa および 314 K, 11.4 MPa における水素純物質の PVT 性質測定値と状態方程式との比較

二酸化炭素および水素純物質の測定により、膨張比が決定され、測定方法ならびに装置の健全性が確認された。そこで、水素と二酸化炭素の混合系を対象として PVT 性質を測定した。はじめに二酸化炭素を試料容器に飽和蒸気圧の状態 で充填し、その後、水素で試料を加圧して、超臨界状態にする。水素充填直後は気液境界のメニスカスが不明瞭な状態に変化する様子が観察されるが、定常状態になると、気体が充填されている状態と同様に完全に透明になる。この状態で温度、圧力を測定した後、純物質における PVT 性質測定同様、500 cc の膨張容器に試料を膨張して、式(1)から初期充填密度を決定する。本研究では、水素 + 二酸化炭素系について、Peng-Robinson 状態方程式 (PR 式) のパラメータを決定している[5]。低下下の気相域では 3 次型の状態方程式であっても比較的信頼性が高いと考えられることから、膨張後の密度はこの PR 式からの計算値を用いた。また、試料の組成は PVT 性質測定後にガスクロマトグラフで分析して決定した。Fig. 6 は PR 式から計算した相平衡(298 K および 300 K)と膨張法による PVT 性質測定時の試料の状態変化を示したものである。300 K では、水素のモル組成 0.166、圧力 12.5 MPa の状態は一相域であり、この試料を膨張させると、圧力は 1.3 MPa まで低下する。Fig. 7 は組成 0.166 のときの圧力-密度線図上の PVT 状態曲面である。式(1)から初期充填密度を決定し、得られた測定点は臨界点に比較的近い。PR 式との比較の結果、5.4%の密度偏差が見られた。また、NIST のデータベースの REFPROP[6]との密度偏差は 6.4%であった。

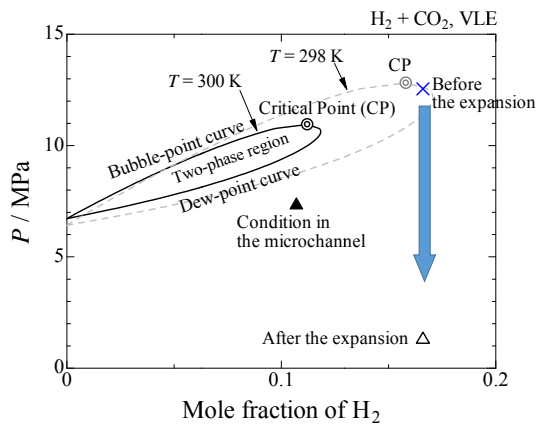


Fig. 6 水素 + 二酸化炭素における相平衡 (298 K および 300 K) と膨張法による PVT 性質測定時の状態変化

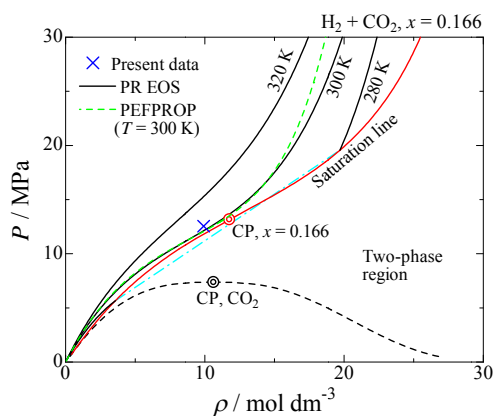


Fig. 7 水素 + 二酸化炭素の水素モル組成 0.166 における PVT 状態曲面

(2) マイクロチャンネルの開発と流動様相の観察

本研究では、高圧下でのマイクロチャンネル内の流動様相の観察を目的としている。しかし、可視化領域が十分広く、高圧下で使用可能なマイクロチャンネルは見受けられなかった。そこで本研究では、市販の石英ガラス製のマイクロチャンネルを用い、Fig. 8 に示す透明度を高めた全方位可視化可能なポリカーボネート製のマイクロチャンネルホルダーを独自に開発した。このホルダーの使用により、マイクロチャンネル自体に耐圧はほとんどないが、10 MPa までの高圧下での実験を可能にした。Fig. 9 は概略図である。マイクロチャンネルのチップの大きさは 30 mm 角で、流路深さ 0.1 mm、流路幅 0.5 mm、全長およそ 260 mm である。このマイクロチャンネルをホルダーにセットし、超臨界現象観察装置に接続した。水素のモル組成 0.107、温度 298 K、圧力 7.3 MPa の二酸化炭素との混合物を試料容器内に充填し、この試料をマイクロチャンネルに流した。この試料の状態は Fig. 6 の相平衡図にも示している。Fig. 6 からこの状態では気相域と推定される。Fig. 10 は試料

をマイクロチャンネルに流したときの定常状態までの流動様相を示したものである。マクロ領域では気体の状態であって、試料容器内の状態も観察窓から確認している。しかし、Fig. 10 ではしばらくの間、気液が分離した状態で連続的な流れが観察された。



Fig. 8 ポリカーボネート製高圧マイクロチャンネルホルダー

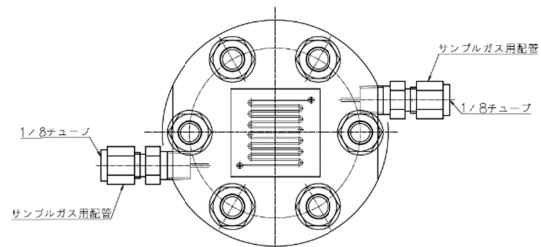


Fig. 9 マイクロチャンネルをセットしたマイクロチャンネルホルダー概略図

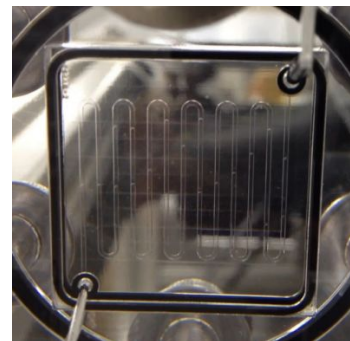


Fig. 10 298 K, 7.3 MPa の高圧下において水素 + 二酸化炭素の混合物 (水素モル組成 0.107) が定常状態に至るまでの流動様相の観察例

参考文献

- [1] R. L. Scott, P. H. van Konynenburg, *Discussions of the Faraday Society*, 49 (1970), 87.
- [2] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed. (Butterworth Scientific, London), (1982), pp. 191-229.
- [3] R. Span, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25 (1996), 1509.
- [4] N. Sakoda, K. Shindo, K. Motomura, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, M. Fujii, *Int. J. Thermophys.* 33 (2012), 381.
- [5] N. Sakoda, M. Kohno, Y. Takata, *J. Therm.*

Sci. Tech, 8 (2013), 603.

- [6] E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 9.1, Standard Reference Data, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2013.

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)

[学会発表] (計 3 件)

Naoya Sakoda, Jiang Shiheng, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Volumetric Behavior of Binary Fluid Mixtures of Hydrogen and Experimental Observation of the Phase Equilibrium with Carbon Dioxide, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC 2016), 2016, OS9-17.

迫田直也, 江世恒, 河野正道, 高田保之, 水素/二酸化炭素 2 成分系混合流体における PVT_x 性質の状態曲面と相平衡, 第 36 回日本熱物性シンポジウム, 2015, C123.

江世恒, 濱ノ園崇史, 迫田直也, 河野正道, 高田保之, 窒素/二酸化炭素 2 成分系混合流体における臨界曲線の推算と相平衡挙動の観察, 第 35 回日本熱物性シンポジウム, 2014, D304.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

迫田 直也 (SAKODA NAOYA)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号 : 30532337

(2) 研究分担者

河野 正道 (KOHNO MASAMICHI)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号 : 50311634

高田 保之 (TAKATA YASUYUKI)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号 : 70171444

(3) 連携研究者

なし