

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06198

研究課題名(和文) TypeIII水素混合流体における超臨界域輸送性質の精密測定と動的臨界現象の解明

研究課題名(英文) Study of Dynamic Critical Phenomena for TypeIII Hydrogen Fluid Mixtures with Accurate Measurement of their Supercritical Transport Properties

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：水素は次世代のエネルギーキャリアとして注目されており、水素を含む混合流体の正確な熱物性値が必要とされている。水素と他の流体とが混合状態として存在するとき、その熱力学的な挙動は非常に複雑で、状態曲面は純物質とは大きく異なる。本研究では、水素を含む混合流体のPVTx性質や熱伝導率を測定できる装置を開発し、水素と二酸化炭素の混合物において精密測定を行った。また水素 + 二酸化炭素の2成分系における既存の状態方程式や相関式を用いて計算されるPVTx性質や熱伝導率の超臨界域までにおよぶ状態曲面について検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素と炭化水素や二酸化炭素の混合系は、温度 - 圧力線図上で臨界曲線が不連続かつ高圧域へと発散する特異な系であり、Type IIIとして分類される。このような複雑な系の正確な状態曲面は純物質とは全く異なり、その解明が必要とされている。また水素を含む混合系の物性計測は水素の取扱いや組成の決定が非常に困難である。本研究では、水素混合系のPVTx性質や熱伝導率の精密測定が可能な装置を開発した。本装置を用いて測定されるデータにより、状態曲面の検証が可能となり、水素社会の実現に向けた利用が期待される。また、他の類似した複雑なType混合系についても本知見の応用が可能となる。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen has attracted attention as a next-generation energy carrier, and accurate thermophysical properties of hydrogen mixtures are required. The thermophysical behavior of hydrogen mixtures is very different from that of pure hydrogen. In this study, PVTx property and thermal conductivity measurement apparatuses of hydrogen mixtures were developed, and accurate measurements of hydrogen + carbon dioxide mixtures were performed. In addition, PVTx property and thermal conductivity surfaces including the supercritical region calculated by an equation of state and correlation were discussed.

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 輸送性質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は次世代のエネルギーキャリアとして注目されている。水素の生成、輸送、貯蔵といった各プロセスの設計および運用には、水素純物質はもとより水素を含む混合流体の正確な熱物性値が必要不可欠である。しかし、水素と他の流体とが混合状態として存在するとき、その熱力学的な挙動は非常に複雑で、状態曲面は純物質とは大きく異なる。例えば、温度 - 圧力線図 (P - T 線図) 上において、通常の 2 成分系の臨界曲線は各成分の臨界点を結び、連続した曲線として描かれる。しかし、水素 + メタン、エタン、プロパンといった炭化水素、あるいは二酸化炭素との 2 成分系においては、炭化水素や二酸化炭素の臨界点から出発した臨界曲線は、水素の臨界点に収束すること無く、高圧域へと発散し、不連続な臨界曲線となる[1]。このように臨界曲線が発散する 2 成分系は Type III として分類される[2, 3]。水素を含む Type III 混合系に関する熱物性値は、温度、圧力、組成の組合せの相平衡データや臨界点データがいくつか報告されているものの、密度をはじめ、その他の物性値は不十分な状態にあり、そのため正確な状態曲面も明らかでない。近年の高精度状態方程式は密度と温度を独立変数とした Helmholtz 自由エネルギーの形で記述される。この Helmholtz 関数型状態方程式は、多項式型状態方程式の 1 つで多くの物質固有の係数を備えており、実測値に相関してこの係数を決定する。また、混合系に対しては、純物質の状態方程式を基に、組成による比率で加算した上で、理想混合との差に対して、別途関数形を追加して補正する方法がとられる。このため、混合系においても相関の基礎データとなる精度の高い実測値が必要とされる。輸送性質では、状態方程式のように、熱力学関係式で関連付けられる多物性間の相関は必要とされないが、熱伝導率や粘性係数といった各物性自体において個別の相関式が作成される。そして、水素を含む混合系では輸送性質における実測値がほとんど存在しない現状にある。

2. 研究の目的

水素の混合系の状態曲面を明らかにする上で、状態方程式の入力データとなる実測値は状態曲面を決定する基礎データとしての役割を担う。水素を含む物性値の精密測定は一般的に取り扱いに難しさを伴い、さらに Type III の混合系の測定は、水素とは性質が大きく異なる物質が混合されていることから、理想混合とは異なり、組成に依存した大きな物性値の変化が予想される。一般的に混合試料の組成はガスクロマトグラフで測定されることが多いが、水素はガスクロマトグラフのキャリアガスとして使用されるヘリウムに特性が近いので、キャリアガスとしてアルゴンや窒素が用いられる。ガスクロマトグラフで得られる組成の測定精度はおよそ 1% 程度であり、正確な熱物性値を測定する上で、大きな不確かさ要因となる。そこで本研究では、 PVT_x 性質について、水素混合系を高精度に測定できる手法を開発し、測定値を得て、状態方程式の挙動を検証することを目的とする。さらに、輸送性質についても、水素混合系の熱伝導率を測定可能な装置の開発とデータの取得および状態曲面の検証を目的とする。

3. 研究の方法

本研究において開発した PVT_x 性質測定装置を図 1 に示す。これまで、膨張法を用いて水素を含む PVT_x 性質の測定を試みたが、膨張後の試料の正確な温度が必要となることや、配管部分など、温度が試料容器と異なるデッドスペースが大きいことが課題として挙げられた。さらに、試料の組成は膨張後の試料をサンプリングしてガスクロマトグラフで測定していたが、不確かさの軽減が困難であった。通常、液体窒素で凝固可能な物質は、液体窒素を用いて容器間で試料を完全に移充填できるため、質量測定による精密な組成の決定が可能であるが、液体窒素で凝固しない水素を含む混合系の組成の決定は非常に難しい。そこで本研究では、図 1 に示す構成の等容法を用いた PVT_x 測定装置を開発した。

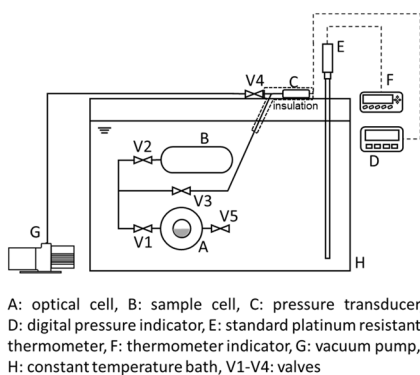


図 1 等容法を用いた PVT_x 性質測定装置

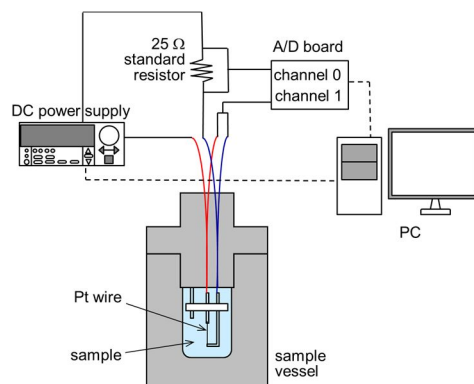


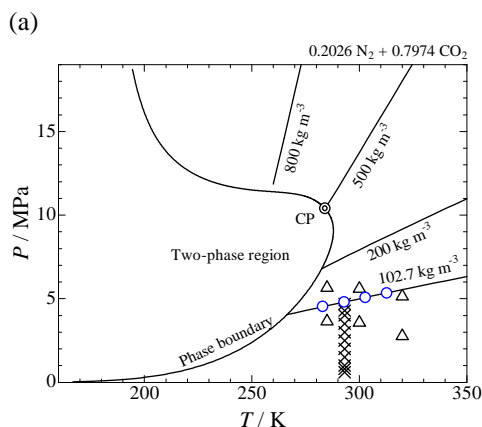
図 2 非定常短細線法を用いた熱伝導率測定装置

図 1 に示す試料容器 B (内容積 150 cc) を真空に引いた後, バルブ V2 から切り離し, 分解能 1 mg の精密電子天秤にて質量を測定する. その後, 試料容器 B に第 1 成分の試料を充填して, 再度電子天秤にて秤量し, 真空時との差から試料容器 B 内の第 1 成分の試料の質量を求めることができる. さらに, 第 2 成分を試料容器 B 内の圧力以上で充填させ, この質量を測定することで, 容器内の全質量および各成分の組成を重量法にて正確に測定することが可能である. このように試料を充填した容器 B を図 1 に示すように装置にセットし, 水を熱媒とする恒温槽内に設置して, V2 から外の系を真空引きした後, V2 および V3 を開けて精密圧力センサにつなげ, 試料の圧力を測定する. 予め, 参照流体を用いて, 内容積を測定しておくことで, 他の試料の密度を測定することができる. 水素や窒素といった非凝縮性の物質を含む混合系の密度を測定する場合には, 本測定方法がシンプルかつ非常に有効である.

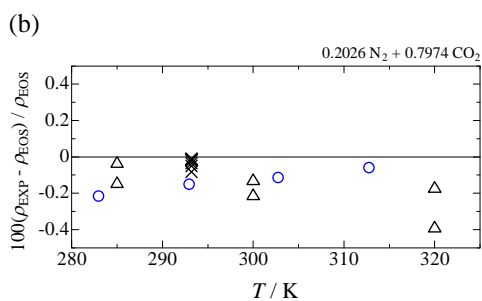
一方, 熱伝導率測定には非定常短細線法を採用した. 開発した装置の概略図を図 2 に示す. 本装置は短細線プローブ, 直流電源, 標準抵抗, A/D 変換ボードおよび PC によって構成される. 直径 10 μm の白金細線を試料容器内に設置し, 直流電源から定電流を流して加熱するとともに, サンプリングレート 50 kHz の A/D 変換ボードを用いて細線の電圧変化を高速サンプリングし, 温度上昇から熱伝導率を導出する[4].

4. 研究成果

等容法を用いた PVT_x 性質測定では, 窒素を試料容器 B に約 11 g 充填して, 恒温槽内に設置した後, 温度を 282 ~ 313 K まで 10 K 間隔で圧力を測定し, 既存の高精度状態方程式から試料容器 B と圧力センサまでの配管系を含む内容積およびその温度依存性を正確に決定した. その後, 水素純物質を密度約 3 kg m^{-3} で充填し, 282 ~ 313 K の温度範囲で圧力を測定したところ, 既存の状態方程式と 0.1% 以内の密度偏差で良好に一致した. 続いて, 混合系を対象として, 試料容器 B にまず, 二酸化炭素を充填し, その後, より高い圧力で窒素を充填した. 各充填段階において, 容器の質量を電子天秤で測定し, 試料の組成を 0.2026 モル組成の窒素 + 0.7974 モル組成の二酸化炭素と精密に測定した. この混合系の密度を 282 ~ 313 K の温度範囲にて測定した. その結果を図 3 に示す. 図 3(a) は測定点を P - T 線図上に示し, 図 3(b) は既存の状態方程式[5, 6]からの密度偏差である. なお, 図 3(a) の実線は状態方程式からの計算値で, 超臨界域まで表示している. さらに図 3(a), (b) には本測定結果と組成の近い過去の文献値も比較として示している[7, 8].

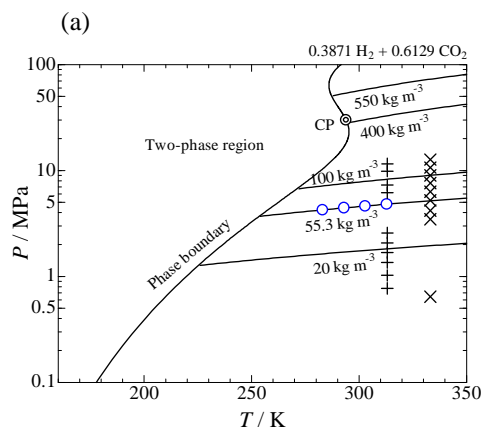


× Jiang et al. (1990) (0.2976 N_2 + 0.7024 CO_2)
 Δ Brugge et al. (1997) (0.28895 N_2 + 0.71105 CO_2)
 \circ Present data

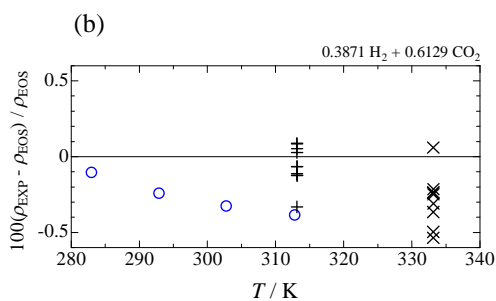


× Jiang et al. (1990) (0.2976 N_2 + 0.7024 CO_2)
 Δ Brugge et al. (1997) (0.28895 N_2 + 0.71105 CO_2)
 \circ Present data

図 3 0.2026 モル組成 窒素 + 0.7974 モル組成 二酸化炭素の PVT_x 性質測定結果 (a) P - T 線図 (b) 密度偏差



+ Ababio and McElroy (1993) (0.4326 H_2 + 0.5672 CO_2 + 0.0002 N_2)
 \times Ababio and McElroy (1993) (0.3993 H_2 + 0.6005 CO_2 + 0.0002 N_2)
 \circ Present data



+ Ababio and McElroy (1993) (0.4326 H_2 + 0.5672 CO_2 + 0.0002 N_2)
 \times Ababio and McElroy (1993) (0.3993 H_2 + 0.6005 CO_2 + 0.0002 N_2)
 \circ Present data

図 4 0.3871 モル組成 水素 + 0.6129 モル組成 二酸化炭素の PVT_x 性質測定結果 (a) P - T 線図 (b) 密度偏差

窒素 + 二酸化炭素の系も臨界曲線が高圧域へと発散する Type III に分類される。既存の状態方程式は本実測値と約 0.2 % 以内の密度偏差で一致した。なお、本実測値の密度測定における不確かさは 0.1 % 以下である。次に、同様の方法で、0.3871 モル組成の水素 + 0.6129 モル組成の二酸化炭素の試料に対し、282 ~ 313 K の温度範囲で密度を測定した。図 4(a) は測定点を P - T 線図上に示し、図 4(b) は既存の状態方程式[5, 6]からの偏差である。図 4(a) の実線は状態方程式からの計算値であり、図 4(a), (b) には本測定結果と組成の近い過去の文献値も比較として示している[9]。図 4(b) より、温度が上がるにつれ、既存の状態方程式は実測値との偏差が大きくなっていくことが明らかとなった。

熱伝導率について行った測定結果を図 5 に示す。試料は窒素、二酸化炭素および 0.167 モル組成の水素 + 0.833 モル組成の二酸化炭素の混合系の 3 種類である。測定温度、圧力はいずれも 297 K, 0.6 MPa である。図 5 は白金細線に 10 mA の電流を流し、そのときの電圧を測定した。なお、横軸は時間を対数で表している。ここで、データの傾き $dE/d\ln(t)$ から熱伝導率を求めることができる。窒素の測定結果から、窒素を基準物質として相対的に二酸化炭素および 0.167 モル組成の水素 + 0.833 モル組成の二酸化炭素の熱伝導率を算出した。この結果、二酸化炭素の熱伝導率は $16.3 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-1}$ となり、既存の相関式[6]からの値である $16.8 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-1}$ と比較して 3 % 小さい値となった。また、同様に水素 + 二酸化炭素では $27.3 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-1}$ となり、相関式から 4 % 小さい値となった。同温度、圧力における水素純物質の熱伝導率は $185.9 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、二酸化炭素や窒素と異なって、非常に大きな値であるため、0.167 モル組成のわずかな水素の混入でも熱伝導率が大きく変化するという水素混合系の特異性が表れている。

図 6 は 0.1 モル組成の水素 + 0.9 モル組成の二酸化炭素の熱伝導率における最新の相関式からの計算結果であり、超臨界域まで表している[6]。この混合系において、臨界温度は 302 K、臨界圧力は 10.7 MPa と推算される。相境界線は液相で圧力依存性が大きく出ている。また、純物質では通常、臨界点近傍で発散する臨界異常が見られるが、混合系においては、推算されなかった。図 7 は同相関式による 297 K, 1 MPa での組成依存性を示している。組成に対し、線形的な変化でないことが示された。

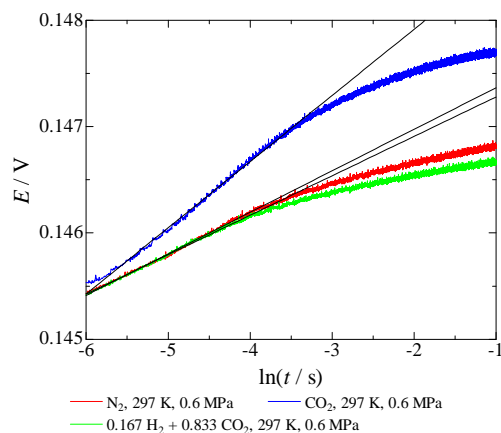


図 5 熱伝導率測定に関する白金細線の電圧測定結果

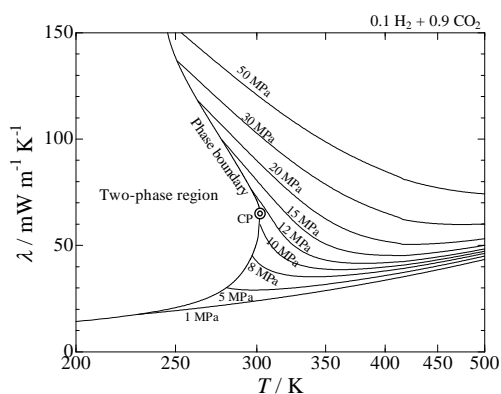


図 6 0.1 H₂ + 0.9 CO₂ の熱伝導率における状態曲面

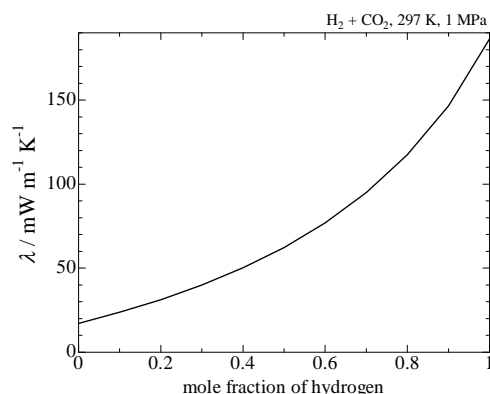


図 7 H₂ + CO₂ の 297 K, 1 MPa の熱伝導率における組成依存性

参考文献

- [1] N. Sakoda, M. Kohno, Y. Takata, "Thermodynamic Behavior of Hydrogen Binary Systems with Critical Curve Divergence and Retrograde Condensation" J. Therm. Sci. Tech., 8, 603-612 (2013).
- [2] R. L. Scott, P. H. van Konynenburg, "Static Properties of Solutions. Van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures" Discuss. Farad. Soc., 49, 87-97 (1970).
- [3] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, 3rd ed., London: Butterworth Scientific, pp. 191-229 (1982).
- [4] S. Moroe, P. L. Woodfield, K. Kimura, M. Kohno, J. Fukai, M. Fujii, K. Shinzato, Y. Takata, "Measurements of Hydrogen Thermal Conductivity at High Pressure and High Temperature", Int. J. Thermophys., 32, 1887-1917 (2011).

- [5] O. Kunz, W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004" *J. Chem. Eng. Data*, 57, 3032-3091 (2012).
- [6] 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.
- [7] S. Jiang, Y. Wang, J. Shi, "Determination of Compressibility Factors and Virial Coefficients for the Systems Containing N₂, CO₂, and CHClF₂ by the Modified Burnett Method", *Fluid Phase Equilib.*, 57, 105-117 (1990).
- [8] H. B. Brugge, J. C. Holste, K. R. Hall, "Densities of Carbon Dioxide + Nitrogen from 225 K to 450 K at Pressures up to 70 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, 42, 903-907 (1997).
- [9] B. D. Ababio, P. J. McElroy, "(Pressure, Amount-of-substance Density, Temperature) of {(1-x)CO₂ + xH₂} using a Direct Method", *J. Chem. Thermodyn.*, 25, 1495-1501 (1993).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Keisuke Abe, Kentaro Toshima, Yutaro Midorikawa, Naoya Sakoda, Yasuyuki Takata, Masamichi Kohno
2. 発表標題 A PVT Property Measurement Apparatus for Carbon Dioxide + Noncondensable Gases Mixtures and Observation of Phase Equilibrium Including near the Critical Points
3. 学会等名 The Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRETEC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸島 健太郎, 阿部 圭佑, 河野 正道, 迫田 直也
2. 発表標題 水素 + 二酸化炭素2成分系混合流体におけるPVTx性質測定
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020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