

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760168

研究課題名(和文) 超臨界域における水素混合流体の減圧過程に伴う状態変化の研究

研究課題名(英文) Study of Thermodynamic State Change of Hydrogen Fluid Mixtures with Decompression in the Supercritical Region

研究代表者

迫田 直也 (Sakoda, Naoya)

九州大学・工学(系)研究科(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) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：水素を含む二成分系の熱力学的な挙動は複雑で、水素 + 炭化水素および二酸化炭素の混合系においては、臨界曲線が高圧域に発散するType IIIの特徴を有する。本研究では水素 + メタン、エタン、プロパン、二酸化炭素における二成分系混合流体に対して、PR式を適用し、臨界温度を用いて一般化した分子間相互作用パラメータを決定した。分子間相互作用パラメータの係数は、対応状態原理の概念を適用して、臨界曲線のみを相関した。また、水素の混合流体と同様にType IIIに分類されると考えられる窒素 + 二酸化炭素の二成分系を対象として、温度、圧力変化に伴う臨界現象の観察を行った。

研究成果の概要(英文)：Thermodynamic behavior of binary fluid systems including hydrogen is complicated, and the systems with hydrocarbons and carbon dioxide have the critical curve diverging to a high pressure region, which are classified into Type III. In this study, Peng-Robinson equation of state (PR EOS) is adopted for the hydrogen binary systems with methane, ethane, propane, and carbon dioxide, and the mixing parameter was determined by fitting only the critical point data based on the corresponding states principle. Nitrogen + carbon dioxide system is also estimated to be classified into Type III, and behavior of the system in the supercritical region was experimentally observed in various temperatures and pressures.

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：水素 混合物 超臨界流体

1. 研究開始当初の背景

次世代エネルギーキャリアとして水素に注目が集まっている。しかし、水素を含む混合流体の熱力学的な挙動は十分に解明されておらず、また水素が他の流体と共存状態にあるとき、超臨界状態となる場合があるため、幅広い温度、圧力範囲にわたって分子間の相互作用が状態変化に及ぼす影響などについて解明する必要がある。水素を含む混合流体は、臨界曲線が高圧域へと発散し、逆行凝縮も想定されることから、相変化を伴う減圧過程における状態変化は非常に興味深い。

2. 研究の目的

二成分系混合流体の熱力学的な挙動は非常に複雑で、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。メタン + エタン、メタン + プロパンのような分子構造が類似し、臨界点が比較的近い二成分系の臨界曲線は Fig. 1(a)に示すように、 P - T (圧力-温度) 線図上にて両臨界点を結ぶ連続した曲線として描かれるが、水素 + 炭化水素、水素 + 二酸化炭素では、炭化水素および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せず、高圧域へと発散する(Fig. 1(b)). Fig. 1(a), (b)に示す特徴の臨界曲線を有する二成分系はそれぞれ Type I, Type III として分類される。Type I の状態変化は比較的純物質の挙動と類似しているが、Type III の二成分系は純物質と大きく異なり、状態変化の推算が困難である。そこで本研究では、水素 + 炭化水素および水素 + 二酸化炭素に対し、簡易型状態方程式を作成し、超臨界域を含む混合流体の熱力学的な挙動の解明を目的とする。また、実験により Type III の相変化を伴う超臨界域を含めた挙動を観察する。

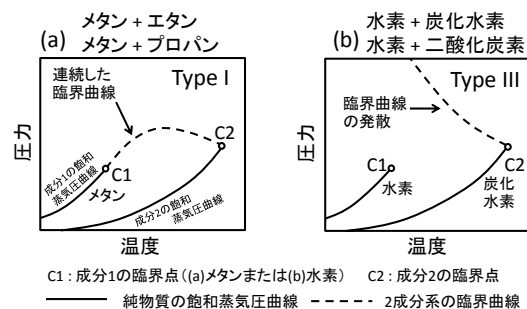


Fig. 1 二成分系混合流体における臨界曲線の形状と分類 (a)Type I, (b)Type III

3. 研究の方法

本研究では水素 + メタン、エタン、プロパン、二酸化炭素の二成分系に対して、Peng-Robinson 状態方程式 (PR 式) [3]を適用し、超臨界域からの減圧過程における挙動をシミュレーションする。また、臨界現象が観

察可能な装置を開発し、実験により温度、圧力を変化させたときの Type III の混合流体の挙動を観察する。本実験では、水素の混合系同様に、Type III に分類されると考えられる窒素 + 二酸化炭素の二成分系を対象として行う。実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。圧力容器は内容積 25 cc の円筒容器で、 $\phi 20$ mm の観察窓から圧力容器内の流体を観察することができる。耐圧は 16.2 MPa、温度は外部の循環恒温槽により -10 °C ~ 常温までの温度範囲で、 ± 1 K の制御を行っている。二酸化炭素ポンベはサイフォン式で液相から圧力容器に試料を充填することが可能である。二酸化炭素を二相域で圧力容器に充填後、窒素ポンベから窒素を供給し、最大 13 MPa まで昇圧することができる。圧力容器内の圧力は水晶発振式圧力計で比較的精密に測定しており、その不確かさは 2 kPa である。

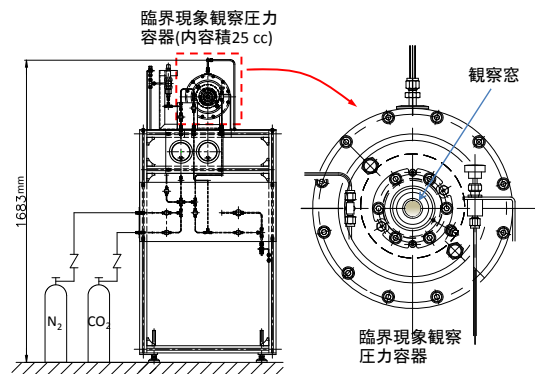


Fig. 2 臨界現象観察装置

4. 研究成果

(1) PR 式の分子間相互作用パラメータの決定と超臨界域からの減圧過程におけるシミュレーション

PR 式は式(1)で表され、その混合則は式(2)-(4)となる。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1)$$

$$a\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (a\alpha)_{ij} \quad (2)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) [(a\alpha)_i (a\alpha)_j]^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 P は圧力、 T 温度、 v はモル体積、 R は一般ガス定数、 x はモル組成である。また、 $a\alpha$ と b は物質定数、 k_{ij} は分子間相互作用パラメータであり、下付き i は成分 i を表す。分子間相互作用パラメータ k_{ij} は式(5)に示すように温度の関数となっているが、本研究では第二成分(炭化水素および二酸化炭素)の臨界温度 $T_{c,i}$ を用いて、 $T_r = T / T_{c,i}$ と温度を無次元化して一般化しており、水素 + メタン、エタ

ン、プロパン、二酸化炭素のデータを同時に
 に関連している。これにより限られた実測値を
 相互に補う役割を果たしている。 n_0, n_1, n_2 は係
 数である。

$$k_{ij} = n_0 + n_1 T_r + n_2 T_r^2 \quad (5)$$

一般的に分子間相互作用パラメータは相平
 衡データに合わせて決定することが多い。し
 かし、本研究では、臨界曲線の発散を正確に
 表すために、対応状態原理の概念を適用して、
 式(5)を臨界曲線のみ最小二乗法で相関した。
 Fig. 3 は式(5)で決定した分子間相互作用パ
 ラメータを用いた PR 式からの臨界曲線の計算
 結果である。臨界曲線は実測値を非常に良く
 再現している。また、Fig. 4 は水素 + メタン
 の相平衡である。実測値への相関は臨界曲線
 のみであるにも関わらず、本 PR 式は相平衡
 データも良好に再現している。これにより、
 臨界点データが利用できれば、相平衡も十分
 に推算できることを示唆している。

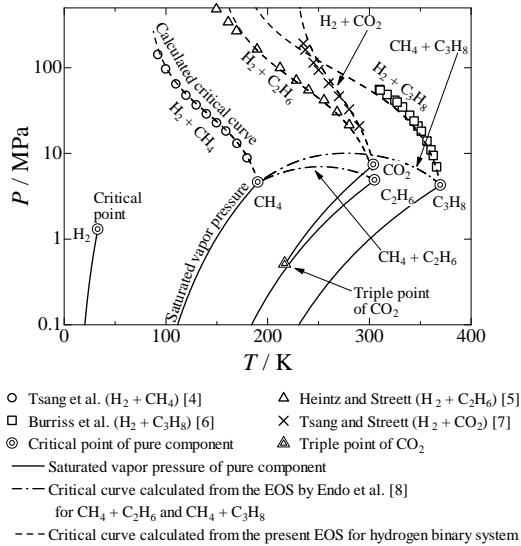


Fig. 3 水素二成分系混合流体における臨界
 曲線の計算結果(P-T 線図)

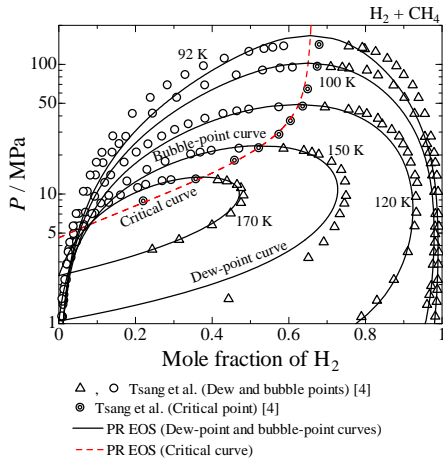


Fig. 4 水素 + メタンの相平衡および臨界曲
 線(P-x 線図)

Fig. 5(a)は水素 + 二酸化炭素の 270 K にお
 ける相平衡である。ここで、水素のモル組成 0.3
 および 0.55 の混合系に対して、超臨界域から
 の減圧過程を考える。 Fig. 5(b)は容器内の試
 料を毎秒 1 % ずつ減らしていったときの液相
 が容器内に占める体積比を表したものであ
 る。 270 K における臨界点のモル組成 0.47
 より組成が小さい場合には、減圧に伴い液相が
 単調減少しているが、組成 0.55 では一度液相
 が増加した後、減少する逆行凝縮の特徴を示
 している。

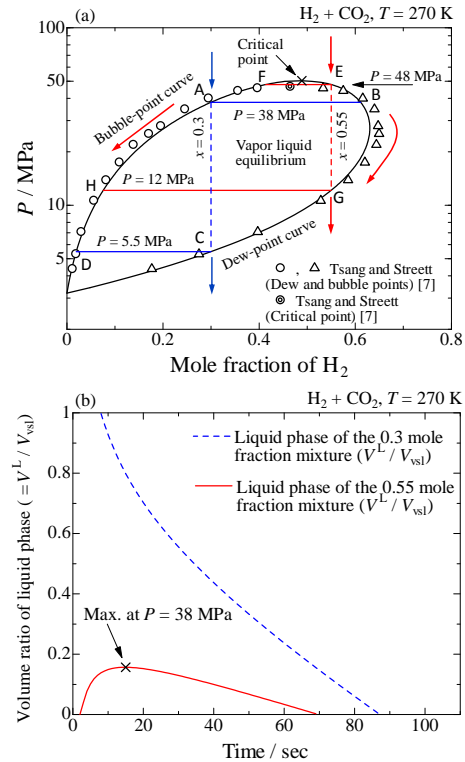


Fig. 5 水素 + 二酸化炭素の 270 K にお
 ける超臨界域からの減圧過程の挙動(a)相平衡、(b)
 容器内液相の体積比

(2) 実験による超臨界現象の観察

窒素 + 二酸化炭素の混合系を対象として、
 Fig. 2 に示した実験装置を用い、臨界現象の
 観察を行った。二酸化炭素純物質を 15 °C で
 ポンベから圧力容器へ充填すると Fig. 6(a)に
 示すように気液の二相域となり、圧力は 5.2
 MPa になった。この状態で窒素を圧力容器か
 ら供給し、混合して昇圧するとともに、温度
 を上昇させ、20 °C、12.7 MPa の状態が Fig. 6(b)
 である。二酸化炭素純物質を充填したとき、
 液相は透明であったが、窒素を混合させて昇
 圧すると、容器内の下部が黒く着色した。20
 °C、12.7 MPa は相平衡線図からは超臨界の一
 相域と考えられるが、撮影した画像からは二
 相域に分かれているように見える。しかし二
 酸化炭素純物質のように界面が明確ではな
 かった。

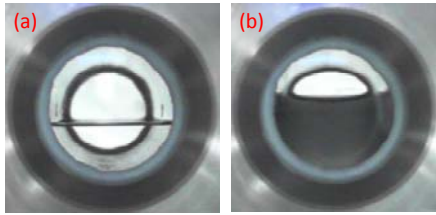


Fig. 6 (a)二酸化炭素純物質充填時の気液平衡と(b)窒素による昇圧：(a)二酸化炭素純物質，15 °C，5.2 MPa，(b)窒素 + 二酸化炭素，20 °C，12.7 MPa

Fig. 6(b)の状態から徐々に温度を4 °Cまで下げて相変化を確認した後，温度を10 °Cまで戻し，試料を段階的に排気することで減圧過程における流体の挙動を観察した。Fig. 7に実験した温度，圧力変化を示す。減圧操作は容器内の試料を配管に膨張させ，配管内の試料のみを排気する手順を繰り返し行うことで実施した。

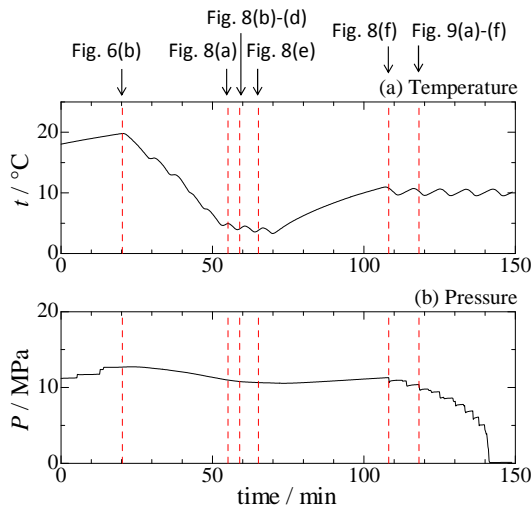


Fig. 7 窒素 + 二酸化炭素の温度，圧力変化 (Figs. 6, 8, 9 の各図との対応を示す)

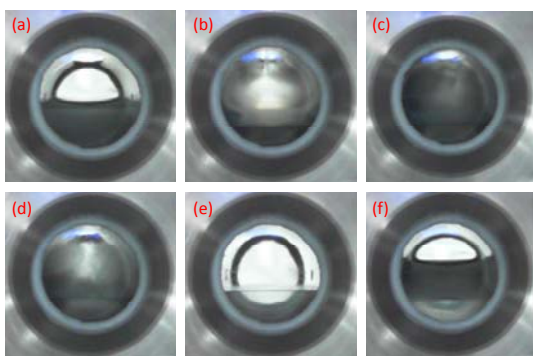


Fig. 8 窒素 + 二酸化炭素の温度変化における観察結果

Fig. 6(b)の状態から徐々に温度を下げてゆくと，着色部分の領域が下がってゆき，4 °C，10.8 MPa(Fig. 8(b))になったところで下の方から霧状の物が発生した。これが全体に広がって，全体が黒く着色した後(Fig. 8(c))，上部

から霧状の物が晴れ(Fig. 8(d))，界面の明確な液相が出現した(Fig. 8(e))。温度を10 °Cまで上昇させると再び界面は不明瞭になり黒く着色した(Fig. 8(f))。

Fig. 9は10 °Cの温度一定で，10.4 MPaから9.7 MPaまで圧力を減少させたときの変化を示したものである。下部の着色部分が透明に変化した直後，再度濃く黒く着色して，上部に吹き上がり，これが晴れると透明な液相域が出現した。Fig. 8, 9に示したように温度，圧力変化に伴って，超臨界域に近い領域での二成分系混合流体の激しい変化の様子を観察することができた。

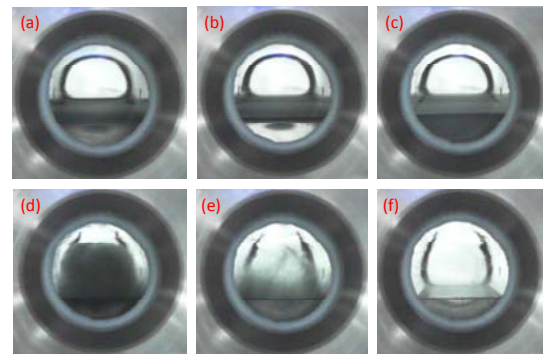


Fig. 9 窒素 + 二酸化炭素の減圧過程における観察結果

参考文献

- [1] R. L. Scott, P. H. van Konynenburg, *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 49, (1970), pp. 87-97.
- [2] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed. (Butterworth Scientific, London), (1982), pp. 191-229.
- [3] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 15(1), (1976), pp. 59-64.
- [4] C. Y. Tsang, P. Clancy, J. C. G. Galado, W. B. Streett, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 6(6), (1980), pp. 365-383.
- [5] A. Heintz, W. B. Streett, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 27(4), (1982), pp. 465-469.
- [6] W. L. Burriss, N. T. Hsu, H. H. Reamer, B. H. Sage, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 45(1), (1953), pp. 210-213.
- [7] C. Y. Tsang, W. B. Streett, *Chemical Engineering Science*, Vol. 36(6), (1981), pp. 993-1000.
- [8] T. Endo, D. Arai, M. Uematsu, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B-hen*, Vol. 59(588), (1993), pp. 529-534.

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1件)

- ① N. Sakoda, M. Kohno, Y. Takata,
Thermodynamic Behavior of Hydrogen
Binary Systems with Critical Curve
Divergence and Retrograde Condensation,
Journal of Thermal Science and Technology,
Vol. 8, 2013, pp. 603-612.

[学会発表] (計 1 件)

- ① 迫田直也, 河野正道, 高田保之, 水素を含む 2 成分系混合流体の状態方程式と超臨界域を中心とした熱力学性質, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2013, 2013.10.20.

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

なし

(3) 連携研究者

なし