【論文】

高圧水素用バーネット式 PVT 性質測定装置の開発

Development of a PVT Property Measurement Apparatus
by the Burnett Method for High Pressure Hydrogen

迫田直也* , 進藤健太** , 新里寛英*** , 河野正道** ,
高田保之** , 藤井丕夫***

Naoya SAKODA, Kenta SHINDO, Kan'ei SHINZATO, Masamichi KOHNO,
Yasuyuki TAKATA, Motoo FUJII

高圧水素の PVT 性質測定を目的として、常温から 523 K、100 MPa までの温度、圧力領域で測定可能なバーネット式 PVT 性質測定装置を開発した。本測定装置は安全かつ効率的に実験を行うため、試料の昇圧から測定まで、全て遠隔で操作できるように設計されている。窒素の PVT 性質を 353 K において 100 MPa まで測定し、既存の状態方程式と比較した結果、0.22 % 以内で良好に一致した。そして、同様に 353 K において水素の PVT 性質を 100 MPa まで測定することができ、既存の水素の状態方程式は本実測値と 0.22 % 以内で一致した。

A PVT property measurement apparatus based on the Burnett method has been developed for high pressure hydrogen up to 100 MPa in the range from room temperature to 523 K with safety and efficiency in mind, the apparatus was designed for remote operation and computerized data acquisition. PVT property measurements for nitrogen have been performed up to 100 MPa at 353 K and they were in good agreement with an existing equation of state (EOS) within ± 0.22 %. We have finally succeeded in measuring the PVT property of hydrogen up to 100 MPa at 353 K. For these pressure and temperature ranges, the existing EOS for hydrogen is applicable with reasonable accuracy.

[Keywords: Burnett method, high pressure, hydrogen, PVT property]

1. 緒言

水素利用社会の実現に向け、水素物性へのニーズが非常に高まっている。中でも PVT 性質は最も基本的な物性であり、状態方程式作成の基盤情報となるため精度の良い測定データが必要とされている。水素の PVT 性質は、1960 年代から 1970 年代にかけて米国 NIST(旧 NBS)と NASA によって、主にスペースシャトル開発用に液体水

素を中心として、三重点温度である 14 K から 300 K、100 MPa までの領域で体系的に測定されている[1, 2]。しかし、将来の水素社会で必要とされる高温、高圧域における実測値は十分とは言えないのが現状である。Table 1 に最大圧 50 MPa 以上の高圧、あるいは最高温度 473 K 以上の高温におけるバーネット法[3]を用いた測定例を示す。1975 年以前の測定については Le Neindre and Vodar [4]によるレビューがある。Cramer [5]はヘリウムと窒素の混合物およびヘリウムと重水素の混合物を 140 MPa の高圧域まで測定しているが、その温度は 298 K に限られる。また、Canfield et al.[6-9](83 K ~ 323 K, 71 MPa まで)や Briggs et al. [10-11](123 K ~ 323 K, 100 MPa まで)は低温、高圧域においてヘリウム、窒素、アルゴンといった不活性ガスを対象として、Patek et al. [12]は 423 K という比較的高い温度において 50 MPa までの領域で HFC-227ea の測定を行っている。一方、高温の測定では、Wintonsky and Miller [17]が 748 K という非常に高い温度領域まで測定しているが、総じて 473 K 以上の温度領域では 25 MPa 以下の圧力

* 九州大学水素エネルギー国際研究センター, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.

International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

FAX: 092-802-3263 E-mail: sakoda@mech.kyushu-u.ac.jp

** 九州大学機械工学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.

Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

*** 産業技術総合研究所水素材料先端科学研究センター, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.

Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

となっている。

Table 1 Previous high pressure or high temperature measurements by the Burnett method.

First Author	Substances	Temp. range / K	Max. Pressure / MPa
High pressure measurements (Max. $P \geq 50$ MPa)			
Cramer [5]	He, He-N ₂ , He-D ₂	298	140
Canfield [6]	He, N ₂ , He-N ₂	133 ~ 273	54
Blancett [7]	He-Ar	223 ~ 323	70
Provine [8]	He-Ar	143 ~ 183	71
Hall [9]	He-N ₂	83 ~ 113	70
Briggs [10]	He	123 ~ 273	80
Briggs [11]	He, N ₂ , He-N ₂	273 ~ 323	100
Patek [12]	HFC-227ea	393 ~ 423	50
High temperature measurements (Max. $T \geq 473$ K)			
Waxman [13]	Ar, CO ₂	273 ~ 498	25
Silberberg [14]	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	323 ~ 473	5
Vohra [15]	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	448 ~ 473	18
Belzile [16]	CHF ₃	273 ~ 473	17
Witonsky [17]	He-N ₂	448 ~ 748	10

このような現状にあって、本研究では 100 MPa までの高圧域、しかも 523 K の高温領域においても適用可能な水素の PVT 性質測定装置を開発し、窒素、ヘリウムおよび水素の PVT 性質の測定を試みる。測定装置は試料の質量測定を必要としないバーネット法を適用したもので、低密度域での測定に非常に有効とされている。本研究で測定対象としている温度、圧力領域では、水素は超臨界状態となるが、その密度は 100 MPa の高圧であっても 298 K で 24.5 mol dm^{-3} ($= 49.4 \text{ kg m}^{-3}$) 程度とかなり小さく、バーネット法が適用できる。なお、高圧水素に関する実験は取り扱いに注意を要するため、安全かつ効率的に実験が行えるように、本測定装置は遠隔操作が可能な仕様となっている。

2. 測定原理

2.1 測定手順

バーネット法による測定装置は Fig. 1 に示すように、大小 2 つの容器から成る。バーネット法は大きな試料容器(A)から小さな膨張容器(B)へ気体を等温膨張させ、膨張前後の圧力を測定することで、各膨張時における圧縮係数 Z ならびに密度 ρ を求める方法である。温度

Fig. 1 Procedures of the Burnett method.

制御や圧力測定に高い精度が要求されるが、充填質量や圧力容器の内容積を直接測定する必要がない利点を有している。

2.2 密度の算出手順

各膨張時における圧力測定から密度を算出する手順を以下に示す。容積 V_A の試料容器に質量 m の試料が温度 T 、圧力 P_{i-1} で充填されている場合、実在流体は圧縮係数 Z_{i-1} を用いて、式(1)のように表される。

$$P_{i-1}V_A = Z_{i-1}mRT \quad (1)$$

ここで R はガス定数であり、下付きの添字 i は膨張回数を表す。この試料を容積 V_B の膨張容器に等温膨張したとき、体積が変化するため、式(2)のように記述できる。

$$P_i(V_A + V_B) = Z_imRT \quad (2)$$

式(2)を式(1)で割ると式(3)になる。

$$\frac{P_i(V_A + V_B)}{P_{i-1}V_A} = \frac{Z_i}{Z_{i-1}} \quad (3)$$

ここで、 $(V_A + V_B)/V_A = N$ とすると、式(3)は、

$$\frac{P_i}{P_{i-1}}N = \frac{Z_i}{Z_{i-1}} \quad (4)$$

となる。この N は通常、装置定数と呼ばれ、膨張比を意味する。試料容器から膨張容器への等温膨張を無限回行ったとすると、流体は理想気体状態となり、 $Z = 1$ とみなすことのできるため、式(5)で表されるように膨張前後の圧力比から N が決定できる。

$$N = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{Z_i}{Z_{i-1}} \frac{P_{i-1}}{P_i} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{P_{i-1}}{P_i} \quad (5)$$

また、式(4)において、 $i = 1 \sim n$ まで辺々を掛け合わせると、

$$\frac{P_n}{P_0} N^n = \frac{Z_n}{Z_0} \quad (6)$$

となる。無限回等温膨張を行ったとすると、 $Z_n = 1$ とみなせるので、式(7)より初期圧縮係数 Z_0 が求まる。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{P_n}{P_0} N^n \right) = \frac{1}{Z_0} \quad (7)$$

Z_0 が求まると、 Z_n は式(6)より

$$Z_n = Z_0 \left(\frac{P_n}{P_0} N^n \right) \quad (8)$$

として、全ての膨張過程の各圧力における圧縮係数が求まる。圧縮係数 Z は式(1)で定義されているので、密度 ρ は、次式(9)から算出される。

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P}{ZRT} \quad (9)$$

3. 測定装置

3.1 圧力容器の構造

523 K、100 MPa の耐熱、耐圧性を有する試料容器と膨張容器は、内容積がそれぞれ 250 cc と 100 cc の円筒容器である。これらの容器のシール構造や肉厚はいずれも等しく、円筒形部分の内径 35 mm、外径 85 mm であり、内筒の容積のみ異なっている。Fig. 2 に試料容器の構造を示す。容器の肉厚は国内法規に則り安全率を 4 としており、外形を可能な限り小さくするため、容器及び恒温槽内の配管には、引っ張り強度が強く高温でも劣化しないインコネル 625 を用いている。図に示すように、圧力容器のシール部分は、ガスケットと部品 B の接触角度が 55 度と 60 度の 5 度の差がつくように設計され、内圧がかかるとガスケットが部品 B に押しつぶされて、より強固にシールされる構造となっている。

3.2 装置概要

本装置全体の概要を Fig. 3 に示す。試料の圧力測定には高精度な水晶発振式圧力センサ (Paroscientific 社製 420K-101、最大圧力レンジ 138 MPa) を用いており、その

Fig. 2 Structure of the sample cell (250 cc).

不確かさはフルスケールの 0.01 % である。シリコンオイルを熱媒体とする恒温槽を使用し、温度は標準白金抵抗測温体 (NETSUSHIN 社製 NSR-660) と精密級交流ブリッジ (A&A 社製 F700B) を用いて ITS-90 国際温度目盛に準拠した測定を行っている。試料は純度 99.999 % の水素、窒素およびヘリウムを用いており、 $18.72 \text{ Nm}^3 \text{ day}^{-1}$ の処理能力を有する二段式圧縮の圧縮機を用いて 100 MPa まで昇圧される。

試料容器、膨張容器とこれらを接続する 3 個のバルブで構成される本装置中心部分の立体図を Fig. 4 に示す。配管は、減肉の恐れのある溶接や曲げを行わず、全て継手によって接続している。試料容器と膨張容器の間には、MV1 で示した高圧仕様のメータリングバルブを挿入しており、膨張時の圧力の急激な変化を抑える役割を担っている。MV1 を除く V1 ~ V3 のバルブは、遠隔操作が可能なエアークチュエータ式のバルブである。実験室内には、バルブ駆動用に圧縮空気 0.6 MPa がガス供給ポートから供給されており、防爆仕様の電磁弁を操作しバルブの駆動空気を供給あるいは大気開放することにより、エアークチュエータ式のバルブを開閉する仕組みになっている。Fig. 4 に示した V1, V2, V3 の 3 個のバルブは、等温膨張という実験条件から、バルブのボディーを恒温槽深くに浸す必要があるため、通常の市販品よりもステム部分を長くした仕様になっている。ステム駆動部分のパッキンには高温でも耐えられるグラフォイルを用いている。駆動部分のパッキンは、水素が漏れず、かつステムが可動する程度に適度に強くシールされている必要がある。バルブにはリーク検知用の検出孔が設けられていて、ステムからの水素のリークの有無は、10 ppm という低濃度を感知できる携帯式の接触燃焼式高感度水素センサを用いて確かめることができる。V1 バルブは通常のニードルバルブであり、わずかではあるが、バルブの開閉によ

て、試料容器と膨張容器の膨張比が変化することを避けるため、圧力測定は、常に V1 を閉じた状態で行う。

遠隔操作は主として装置付属の PC によって操作を行う。計測ソフトウェア LabVIEW (National Instruments 社製) を起動し、表示される装置概念図上のスイッチやバルブのアイコンを操作することにより、ヒーターや配管系統に設置されている圧力計、エアークチュエータ式バルブの開閉ができる。また、圧縮機もタッチパネル付きの操作盤により遠隔での操作が可能で、圧縮操作に伴うバルブの開閉操作は全て自動的に行われる。さらに、安全のための各種インターロックがプログラムされ、本装置の PC と圧縮機の操作盤とは相互通信が行われている。

Fig. 3 Schematic diagram of the PVT property measurement apparatus.

Fig. 4 The sample cell and the expansion cell with three air-operated valves.

3.3 バルブ制御

試料容器に充填された 100 MPa の試料を膨張容器に膨張させると 60 MPa 程度に減圧され、40 MPa もの圧力変化が起こる。このような急激な圧力変化は精密圧力センサにダメージを与える可能性があるだけでなく、配管に大きな振動や負荷を与え、また断熱圧縮による高温状態を生じる。本研究で用いているエアークチュエータ式バルブとは異なり、ステムの位置調節を行う機能を有していない。したがって、バルブの開閉によって瞬間的な圧力変化が生じる。この急激な圧力変化による危険を避けるため、Fig. 5 に示すように、防爆仕様の電磁弁と高圧バルブの間に低圧仕様のメータリングバルブとエアークチュエータ式バルブを設置し、高圧仕様のエアークチュエータ式バルブの駆動空気圧をコントロールすることで、ステムの位置調節が可能な機構を開発した。メータリングバルブは、流路を絞って駆動空気圧が緩やかに変化するようにし、さらに低圧仕様のエアークチュエータ式バルブを閉じることで、任意の駆動空気圧を保持して、高圧バルブのステムの位置を保持することを可能にしている。本機構により、段階的に駆動空気を減圧あるいは加圧していくことで、高圧バルブを緩やかに開閉することができる。

Fig. 5 Air-operated valve control system.

4. 測定結果

水素、窒素およびヘリウムの PVT 性質を 353 K において 100 MPa まで測定した。窒素の PVT 性質は十分に研究され、精度の良い状態方程式が作成されていることから、装置の健全性の確認に有効である。一方でヘリウムは、高温、高圧のデータがほとんど無く、信頼性の高い状態方程式も作成されていないが、理想気体に近い挙動は、装置定数 N の決定に有用である。水素は再現性の確認の

ため 2 回の測定を行い、それぞれ Ser. 1 および Ser. 2 とした。恒温槽の温度を ± 10 mK 以内に一定に制御し、等温膨張は初期圧力 100 MPa の試料容器の圧力が 1 MPa になるまで 11 ~ 12 回の膨張を行った。Fig. 6 に水素、窒素およびヘリウムの各膨張時に測定された圧力を示す。膨張後の圧力は各気体の圧縮係数に依存するため、水素と窒素では第 1 回目の膨張後の圧力が大きく異なるが、膨張を繰り返すにつれて、徐々に理想気体に近づき、最終的な圧力変化は気体の種類に依らずほぼ同様な値となる。

Fig. 6 Pressure measurements of hydrogen, nitrogen, and helium at 353 K. (Δ) H_2 (Ser. 1; 353.223 K), ($\times$) H_2 (Ser. 2; 353.249 K), ($\circ$) He (353.225 K), ($+$) N_2 (353.238 K).

装置定数 N は式(5)で示したように、理論上は膨張を無限回繰り返すことで求めることができる。しかし、実際には無限回繰り返すことは不可能であり、低圧になればなるほど、圧力測定の不確かさが相対的に大きくなる。そこで Fig. 7 に示すように、横軸に圧力、縦軸に圧力比をプロットし、3 次の相関式を用いて切片から装置定数を決定した。ごく低圧域では、圧力比は圧力に対して直線と近似できるが、100 MPa までの高圧域を相関する場合には 3 次までの次数が必要となる。装置定数の値は物質に依存しないが、無限回膨張後は理想気体とみなせることを前提としているため、理想気体に近い物質で決定することが望ましい。水素およびヘリウムで装置定数を求めた結果、ヘリウムの場合には 1.40516 の値が得られ、水素の場合の結果は 2 回ともヘリウムの値と 0.01 % 以内で一致した。結果として、密度を算出する際の装置定数としては、最も理想気体に近い挙動を示すヘリウムの場合に得られた値を用いた。初期充填時の圧縮係数は、式(7)に示したように無限回膨張後の値から求めるが、装置定数の場合

と同様に無限回の膨張は困難なことから、Fig. 8 に示すように、水素には 1 次式を、窒素には 3 次式を用いて切片から初期充填圧縮係数を算出した。

以上より、式(8)および式(9)を用いて窒素の密度を算出し、この結果を Table 2 に示す。また、Span et al. [18] の状態方程式からの密度偏差を Fig. 9 に示す。この状態方程式は、353 K、100 MPa までにおける密度算出の不確かさを最大で 0.05 % としており、信頼性が非常に高い。本測定結果はこの状態方程式と 0.22 % 以内で一致している。したがって、本測定における密度の不確かさは 0.2 % 程度と見積もられる。水素に関して、Fig. 10 に Leachman [19] のノーマル水素に対する状態方程式との比較を示す。Leachman の状態方程式は 1959 年に測定された Michels et al. [20] の実測値を相関して作成されているが、本測定結果はこの状態方程式と 0.22 % 以内で一致している。

Fig. 7 Determination of the apparatus constant at 353 K. (Δ) H_2 (Ser. 1), ($\times$) H_2 (Ser. 2), ($\circ$) He.

Fig. 8 Determination of the initial compressibility factors of hydrogen and nitrogen. (Δ) H_2 (Ser. 1), ($\times$) H_2 (Ser. 2), ($+$) N_2 .

Table 2 Experimental results of PVT property for nitrogen at 353.238 K.

P / MPa	$\rho_{\text{exp}}^{*1} / \text{mol dm}^{-3}$	$\rho_{\text{cal}}^{*2} / \text{mol dm}^{-3}$	$\text{Dev}^{*3} / \%$
97.567	18.304	18.264	0.22
51.818	13.026	12.999	0.21
31.865	9.2701	9.2518	0.20
21.085	6.5972	6.5878	0.14
14.454	4.6950	4.6906	0.094
10.083	3.3413	3.3390	0.069
7.099	2.3778	2.3771	0.029
5.020	1.6922	1.6918	0.024
3.560	1.2043	1.2041	0.017
2.528	0.85705	0.85691	0.016
1.796	0.60993	0.60984	0.015
1.277	0.43407	0.43386	0.048

*¹ Experimental densities in the present work

*² Calculated densities from the EOS of Span et al. [18]

*³ $\text{Dev} = 100 (\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) / \rho_{\text{cal}}$

Fig. 9 Density deviations of nitrogen from the EOS of Span et al. [18]. (+) The present work.

Fig. 10 Density deviations of hydrogen from the EOS of Leachman for normal hydrogen [19]. (Δ) Bartlett et al. [21], ($\odot$) Wibe and Gaddy [22], (+) Michels and Goudek et al. [23], ($\diamond$) Michels et al. [20], (Δ) The present work (Ser. 1), ($\times$) The present work (Ser. 2).

5 . 結 論

常温から 523 K , 100 MPa までの温度 , 圧力領域で測定可能なバーネット式 PVT 性質測定装置を開発した . 窒素の PVT 性質を温度 353 K , 100 MPa までの圧力範囲で測定し , 既存の状態方程式と 0.22 % 以内で一致する結果が得られた . 同じ温度 , 圧力範囲で測定された水素の PVT 性質に関しては , 同じく 0.22 % 以内で既存の状態方程式の値と一致した . これらの結果から , 開発されたバーネット式 PVT 性質測定装置の信頼性および高圧高温への適用性が確かめられた . 今後 , さらに高温のデータを測定し , 信頼性の高い水素の PVT 性質を明らかにする .

【謝辞】

本研究は独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による「水素先端科学基礎研究事業」の一環として行われたものであり , ここに感謝の意を表する . また , 本装置製作に際し , 貴重なご助言を頂いた , 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 物性統計科 流体標準研究室 粥川洋平氏に感謝の意を表します .

参考文献

- [1] R. D. Goodwin, D. E. Diller, H. M. Roder, L. A. Weber; J. Res. Natl. Bur. Stand., **67A** (1963) 173-192.
- [2] L. A. Weber; NASA-SP-3088 (1975).
- [3] E. S. Burnett; J. Appl. Mech., **3** (1936) A136-140.
- [4] B. Le Neindre, B. Vodar; *Experimental Thermodynamics Volume II : Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (1975) 369-374, Butterworths, London.
- [5] J. D. Cramer; Los Alamos, Lab. 3500 M S U C 34, Physics T I D 4500 (1965).
- [6] F. B. Canfield, T. W. Leland, R. Kobayashi; J. Chem. Eng. Data, **10** (1965) 92-96.
- [7] A. L. Blancett, K. R. Hall, F. B. Canfield; Physica, **47** (1970) 75-91.
- [8] J. A. Provine, F. B. Canfield; Physica, **52** (1971) 79-91.
- [9] K. R. Hall, F. B. Canfield; Physica, **47** (1970) 219-226.
- [10] T. C. Briggs, D. J. Dalton, R. E. Barieau; Rep. Invest. US Bur. Min. No.7287 (1969).
- [11] T. C. Briggs, A. R. Howard; PB Rep. US Nat. Tech. Inform. Serv. No.212481 (1972).
- [12] J. Patek, J. Klomfar, J. Prazak, O. Sifner; J. Chem. Thermody., **30** (1998) 1159-1172.
- [13] M. Waxman, J. R. Hastings; J. Res. Natl. Bur. Stand., **75c** (1971) 165-176.

- [14] I. H. Silberberg, J. J. McKetta, K. A. Kobe; J. Chem. Eng. Data, **4** (1959) 323-329.
- [15] S. P. Vohra, K.A. Kobe; J. Chem. Eng. Data, **4** (1959) 329-330.
- [16] J. L. Belzile, S. Kaliaguine, R. S. Ramalho; Can. J. Chem. Eng., **54** (1976) 450-454.
- [17] R. J. Witonsky, J. G. Miller; J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 282-286.
- [18] R. Span, E. W. Lemmon, R. T Jacobsen, W. Wagner, A.Yokozeki; J. Phys. Chem. Ref. Data, **29** (2000) 1361-1433.
- [19] J. W. Leachman; *Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen*, Master's Thesis, University of Idaho (2007).
- [20] A. Michels, W. de Graaff, T. Wassenaar, J. M. H. Levelt, P. Louwerse; Physica, **25** (1959) 25-42.
- [21] E. P. Bartlett, H. L. Cupples, T. H. Tremearne; J. Am. Chem. Soc., **50** (1928) 1275-1288.
- [22] R. Wiebe, V. L. Gaddy; J. Am. Chem. Soc., **60** (1938) 2300-2303.
- [23] A. Michels, M. Goudekot; Physica, **8** (1941) 347-352.

[Received Nov. 9, 2009, Accepted Jan. 21, 2010]