

低濃度アンモニアの 吸着シミュレーションモデル構築

日下 星野 市川 友之 宮岡 裕樹 市川 貴之

要旨

アンモニア分解により生成した水素中に残留する微量アンモニアを除去する除害装置の破過特性を予測する数値シミュレーションにおいて、吸着等温線の近似式から平衡吸着量が求められているが、低濃度では破過時間の予測精度が低い。本研究では、低濃度の破過試験に対応するゼオライトのアンモニア吸着等温線を測定するため、導入圧と温度を変化させた複数の等温線測定を行った。これらは Roginsky の分布関数法により定式化された。これにより、低濃度アンモニアの破過時間を ppm オーダーで予測することができた。

1. はじめに

水素は環境にやさしく、質量あたりの燃焼熱はあらゆる化学燃料の中で最も大きいという特徴などを持つため、近年注目を集めている。しかしながら臨界温度が33 Kと極めて低温で、臨界圧力も1.3 MPaと比較的小さいため、水素の体積あたりのエネルギーは常温ではとても小さくなってしまふ。また水素の燃焼範囲は4%-75%と広いため爆発の危険性が高く、その炎も高温で目に見えないという特性を持っている。それ故に水素をより安全に、高密度にして貯蔵する技術が求められている。

水素エネルギーの貯蔵・輸送の手段として水素化金属、アンモニアボラン、メチルシクロヘキサンなどの水素化合物を用いることが検討されている^(1,2)。中でも液体アンモニアは常温でも1MPaで容易に液化すること、体積あたりの燃焼熱が大きいことで注目を集めている⁽³⁾。さらに体積あたりの水素原子の数が液体水素の1.5倍あるため、水素キャリアとしても優れた特性を有している。しかしながらアンモニアはppmレベルの低濃度であっても高い毒性和腐食性を持つため、水素にクラッキングする場合でも直接利用する場合でも、残存したアンモニアは除害しなくてはならない。程度として、燃料電池自動車にも搭載されている固体高分子形燃料電池の水素源として利用する場合、被毒による燃料電池の劣化を抑制するには残存アンモニア濃度を0.1 ppm以下にしなければならない⁽⁴⁾。除害手法には様々あるが、低濃度アンモニアに対応でき処理量を大きくできる手法として、吸着材による吸着除害を採用した⁽⁵⁻⁹⁾。愛三工業ではガソリン蒸気の吸着装置として、キャニスタを設計製造

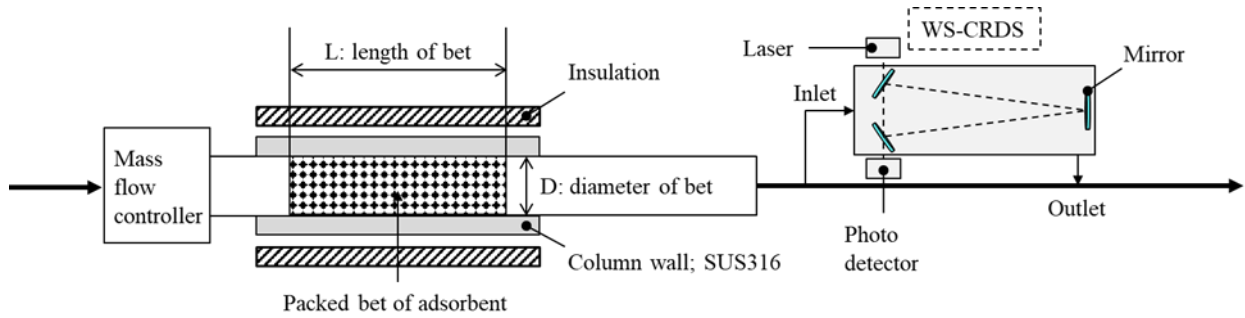
してきた実績があり、その知見を流用することも期待できる。除害装置を設計する上で重要となるのが、装置下流へ流出してしまうアンモニアの時間変化である、破過特性を予測することである。揮発性有機化合物や二酸化炭素の吸着に関しては、数値シミュレーションによって破過特性を予測する研究が多く報告されているが、ppmオーダーの特性については検討されていなかった⁽¹⁰⁻¹⁴⁾。本研究ではゼオライトへの低濃度アンモニア吸着挙動に着目し、一般に予測が難しいppmオーダーでの破過特性を予測できる吸着塔のシミュレーションモデルを作成した。

2. 実験とシミュレーション

2.1. 実験手法

アンモニア吸着に適する吸着材は色々あるが、今回は安価で吸着量が多く、加熱するだけで吸着したアンモニアを脱離できるNa置換X型ゼオライト(NaX:F9-HA;東ソー(株))を用いた⁽¹⁵⁾。破過試験は図1に示す装置を用いて実施した。装置の大部分は宮岡らの先行研究と同じものを用いている⁽¹⁶⁾。カラムの内径は25 mmで、充填層の長さが100 mmとなるようにゼオライトを計量し、グラスウールと穴あき金属板、コイルスプリングを用いて固定されている。破過試験の前処理としてアルゴンで100 L/hで流しながら、アンモニア濃度計が0.1 ppmを下回るまでカラムを350 °Cで加熱、その後試験温度まで冷却している。試験に使用したアンモニア混合ガスは水素74.9%/窒素25%/アンモニア1000 ppmの比率であらかじめ調整されたガスを使っている。カラムを通して出てきたガスにおけるアンモ

図1 破過試験装置の模式図



ニア濃度を測定し、流通時間との関係を示したものが破過曲線である。

アンモニア吸着等温線はBELSORPmax(マイクロトラック・ベル)を用いて測定した。この装置ではゼオライトを入れた試料管を真空引きした後、純アンモニアを少量ずつ導入、試料管と装置配管における導入前後の平衡圧から吸着量を算出している。

2.2. シミュレーション手法

シミュレーションは吸着等温線、質量保存則、エネルギー保存則、吸着速度式を連立したモデルとなっており、Dassault Systems社のDymola 2017を用いて計算されている。このモデルは下記の仮定に基づいている。

- (1) 供給ガスは理想気体でありアンモニアとキャリアガスの2成分で構成されている。
- (2) 局所熱平衡を仮定し、ある場所におけるガスと吸着材の温度は等しいとする。
- (3) 質量保存則とエネルギー保存則における分子拡散の項は移流の項と比べて十分小さいとして無視する。
- (4) 吸着速度式は線形推進力近似で表現する。
- (5) ゼオライトはアンモニアのみ吸着し、キャリアガスの吸着は無視する。
- (6) 初期のカラム内温度と圧力は一様である。
- (7) 物理量のカラム径方向依存性は無視する。
- (8) カラム内の空隙率、吸着材嵩密度、カラムと吸着材の比熱は一定である。

これらの仮定から、以下の式セットが得られた。

質量保存則は次のようになり、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(u\rho)}{\partial x} - \frac{\hat{\rho}_z}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1)$$

ここで ρ (kg/m³)、 u (m/s)、 t (s)、 x (m)、 ε 、 q (kg/kg NaX) そして $\hat{\rho}_z$ (kg/m³) はそれぞれ混合ガスの密度、空塔速度、時間、カラム軸に沿った座標、空隙率、ゼオライト単位質量あたりのアンモニア吸着量、そしてゼオライトのバルク密度を表している。

エネルギー保存則は次のようになり、

$$C_{P,z} \hat{\rho}_z \frac{\partial T}{\partial t} = -\varepsilon C_{P,g} \rho u \frac{\partial T}{\partial x} + Q_{in} + W \quad (2)$$

ここで $C_{P,z}$ (J/kg/K)、 $C_{P,g}$ (J/kg/K)、 T (K)、 Q_{in} (W/m³) として W (W/m³) はそれぞれ、ゼオライトの比熱、混合ガスの比熱、混合ガスの温度、カラム壁からの熱流入そして吸着熱を表している。

吸着速度式は次のようになり、

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f \hat{\rho}_{NH_3} \left(\frac{P_{NH_3} - P_{NH_3}^*}{P} \right) \quad (3)$$

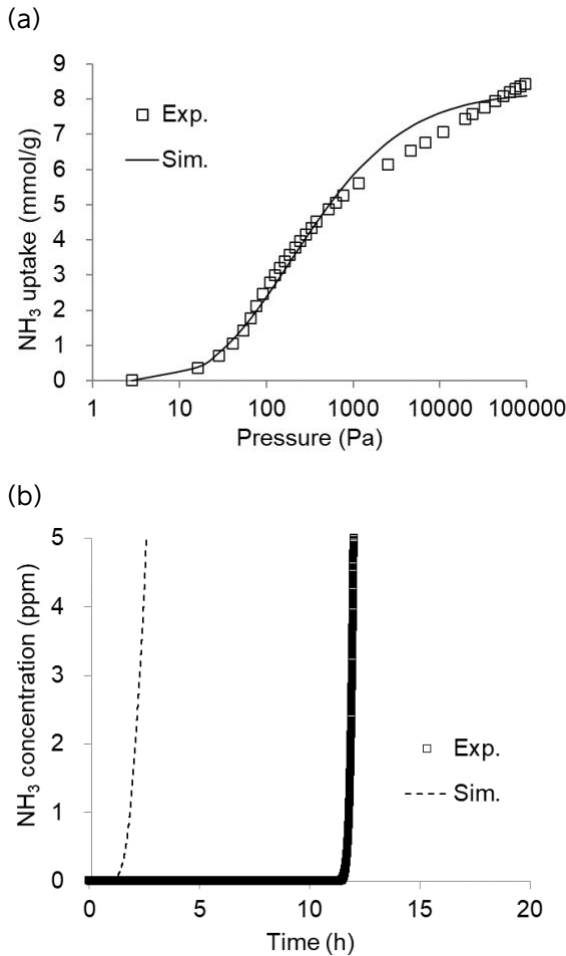
ここで $\hat{\rho}_{NH_3}$ (kg/m³)、 $P_{NH_3}^*$ (Pa) そして P_{NH_3} (Pa) はそれぞれ純アンモニア気体の密度、アンモニア界面分圧そしてアンモニア分圧である。アンモニア界面分圧とは、アンモニア吸着量 q と平衡となる仮想的なアンモニア分圧を意味する。 k_f は吸着速度係数で、今回のモデルでは吉田の式を採用している⁽¹⁷⁾。

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} \propto [Re/(1-\varepsilon)]^{-0.51} \quad (4)$$

ここで Re と Sc はレイノルズ数とシュミット数である。

アンモニア界面分圧を求めるのに必要な圧力と吸着量の平衡関係を表現するのが吸着等温線であり、式モデルには様々なものが存在している。キャニスタの設計に用いていたのはDubinin-Astakhovモデル⁽¹⁸⁾であり、ガソリン蒸気が液体として吸着されていることを仮定していた。一方で極低濃度のアンモニア吸着は吸着量が少ないため、ゼオライト表面に直接アンモニア分子が吸着されることとなる。水素の吸着に関する先行研究から、吸着材最表面の吸着状態は液体と見なすことができないと予想されるため⁽¹⁹⁾、今回は表面吸着モデルを採用することとした。またアンモニアは水と同じく極性分子なので、ゼオライトへの水分子の吸着に関する城野らの先行研究も参考にした⁽²⁰⁾。城野らは、NaXゼオライトは3種類のカチオンを持っているが、その内吸着サイトとして機能するのは2種類であり、この2種類の吸着サイトはアンモニア分子と1対1で相互作用するわけではなく、2つのサイトの間等にも吸着されることがあることを分子シミュレーションによって示している。これらを考慮し、今回は

図2 T=298 Kにおける (a)アンモニアの吸着等温線 (b)アンモニアの破過曲線



Roginskyらの手法⁽²¹⁾を参考に表面吸着の理論に不均一性を考慮したモデルを作成した。吸着サイトの分布関数は吸着エネルギーに対してガウス分布になり、この分布は温度に依存しないと仮定すると、平衡吸着量の式は次のようになり、

$$q = q_t \left[1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(-\frac{\tilde{E}}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (5)$$

ここで q_t (kg/kg-NaX)は最大吸着容量を表し、 erfc は相補誤差関数であり、 $\tilde{E}$ は次のようになる。

$$\tilde{E} = \frac{-RT \ln K_0 P_{\text{NH}_3}^* - E_0}{\sigma} \quad (6)$$

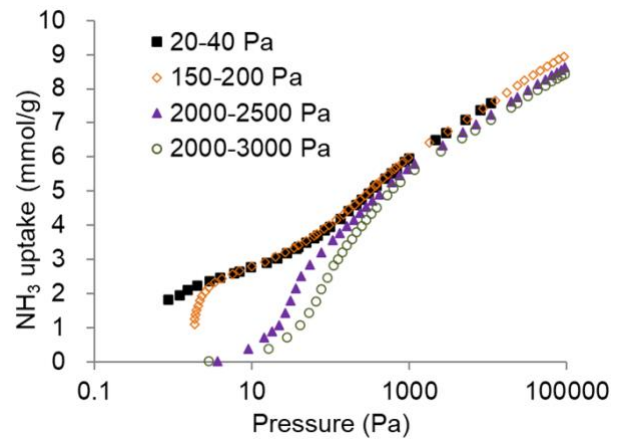
E_0 、 σ^2 そして K_0 はそれぞれ、最頻値、標準偏差、そして平衡係数に対応するパラメータである。 R は気体定数である。このモデルにおいて吸着熱は次のようになり、

$$W = -\frac{1}{\hat{V}_{\text{NH}_3}} \frac{\partial q}{\partial t} [RT \ln K_0 P_{\text{NH}_3}^*] \quad (7)$$

$\hat{V}_{\text{NH}_3}$ (m^3/mol)は純アンモニア気体のモル体積である。

吸着等温線の式(5)は3つのパラメータを持つが、この値を理論値に予想するのは困難であるため、実用上は吸着等

図3 T=298 Kで導入圧を変化させて測定したアンモニアの吸着等温線



温線を実測し結果をフィッティングすることで定式化、シミュレーションモデルに適用している。

3. 結果と考察

3.1. 探索的検討結果について

ゼオライトを充填したカラムに混合ガスを275 L/h(stp)の流量で供給した。このとき温度は298 Kで圧力は114 kPaであり、この試験に対して同様の条件で数値シミュレーションを実施しモデルの妥当性を検証した。図2aにシミュレーションで用いた吸着等温線の実測値とフィッティング結果を示し、図2bに破過試験結果とシミュレーション結果を示す。図2bではフィッティングパラメータ k_f の値に依らず、シミュレーションでは、アンモニア濃度が実測結果と比較して遥かに早く増加し始めるという結果を示している。この結果はシミュレーションにおける吸着量が実際の吸着量よりも少ないことを意味している。シミュレーションにおける吸着量は吸着等温線から決定され、図2aで吸着等温線が上手くフィッティングできていることを考えると、この結果は吸着等温線測定のような静的な吸着量と破過試験のような動的な吸着量が異なる可能性があることを示唆している。

破過試験は混合ガスで実施されるため、たとえアンモニア分圧が小さくても全圧は大気圧以上となる試験である。一方で吸着等温線測定は純アンモニアガスを用いて実施されるため、アンモニア分圧が小さいというのはそのまま全圧が小さいことを意味する。

城野らの先行研究では水がゼオライトに吸着する際、吸着サイトの周りでクラスター化している可能性が示唆されている⁽²⁰⁾。アンモニアも水と同じように強い極性を持っている

図4 (a)各温度における吸着等温線. 実プロットが実測値, 実線が近似式
(b)吸着等温線から算出した吸着サイトの分布

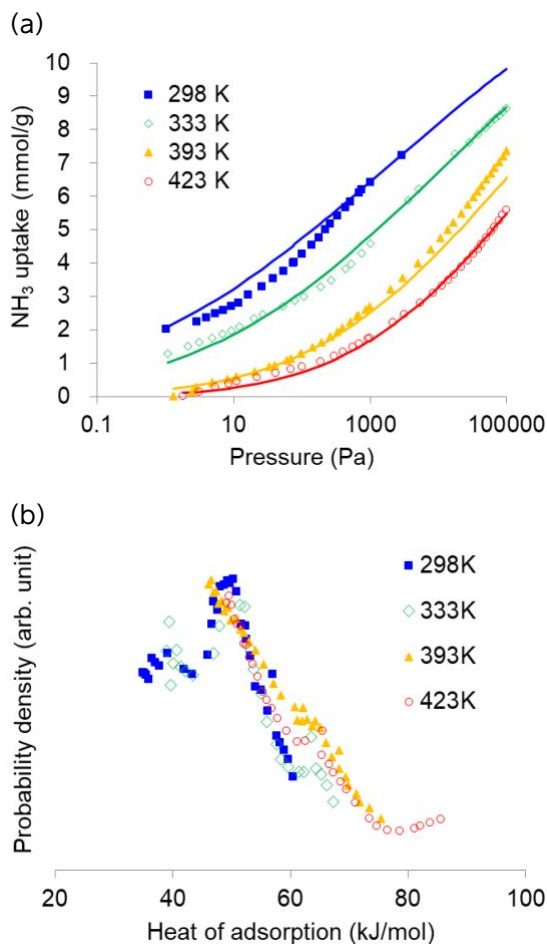
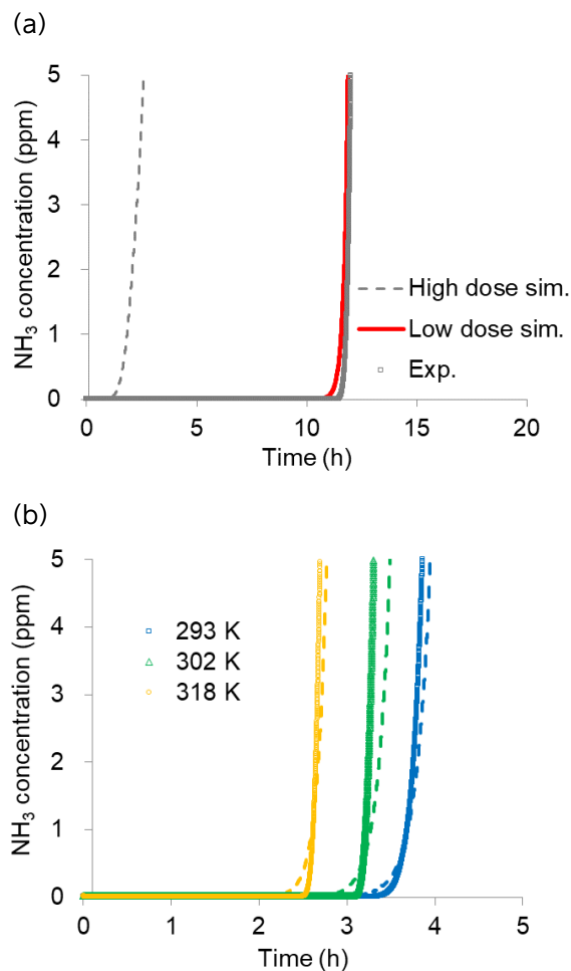


図5 (a)改善後(Low dose)のモデルによる破過曲線
(b)各温度における破過曲線. 実プロットが実測値, 破線がシミュレーション予測



ため, 同様にクラスター化していると考え, 全圧が小さい場合はこのクラスターによってゼオライトの結晶内部へアンモニア分子が拡散できず, 吸着サイトがほとんど使われなまま平衡に達してしまっている可能性が示唆される。

3.2. 修正後試験結果について

拡散阻害に関して, パラジウムコートされたマグネシウムへの水素吸蔵において類似の現象が報告されている⁽²²⁾. このアナロジーと考えると, クラスター化の原因は急速な吸着にあると考えられる. そこで吸着等温線の測定の際に, 一度に導入されるアンモニア量を減らした測定を実施した。

導入圧を変化させて吸着等温線を測定した結果を図3に示す. この結果から10 Pa以下の領域における吸着量が導入圧によって大きく変化することが見て取れる. 破過試験ではアンモニアは十分ゼオライトの結晶内部まで拡散していると考えられるため, 同様に結晶内部まで吸着が進行していると期待される最も導入圧を小さくして測定した吸着等温線がシミュレーションに適すると考えられる. 導入圧を小さくし, さらに温度を変化させて吸着等温線を測定した結果

を図4aに示す. これらの吸着等温線から吸着サイトの分布関数を算出すると図4bが得られ, これをガウス分布でフィッティングし定式化, 数値シミュレーションに適用した。

次に先の試験と同様の流量275 L/h(stp), 温度298 K, 圧力114 kPaでシミュレーションを実行, フィッティングパラメータ k_f の値を決定した. シミュレーションモデルに導入圧を小さくして測定した吸着等温線を適用すると, 実測と破過特性が一致する解が存在するようになることが図5aからも確認できる. 作成したシミュレーションモデルが有用か確認するため条件を変えた破過試験を実施し, シミュレーション予測との比較を行った. 図5bに流量900 L/h(stp), 圧力190 kPaとした破過試験結果とシミュレーション予測結果を示す. 温度や流量が変化しても0.1 ppm破過の時間は誤差10%程度で一致しており, ppmレベルの低濃度でも精度よく破過特性を予測できていることが見て取れる. 結果は省略するが, さらにカラム内径や充填層長さを変えた試験においても破過特性を予測することに成功している。

4. 結論

本研究では、定容法による吸着等温線の測定において、導入圧を変化させることで吸着量が変化するという予想外の結果が得られた。これらの吸着等温線の内、シミュレーションの結果から、破過試験に対応するのは導入圧を低くして測定した等温線であると分かった。この吸着等温線の導入圧依存性はアンモニア分子のクラスター化に起因する可能性が示唆されるが、より詳細な調査が必要である。また、作成した新たな吸着等温線のモデル式は、複数種類の吸着サイトを持つ吸着材にも適用できると考えられ、ゼオライト以外の吸着材(MOF, PCP等)にも活用可能であると期待される。

破過試験に対応した吸着等温線の測定、吸着サイトの不均一性を考慮した吸着等温線の定式化の2つを以て、ppmオーダーの低濃度においても破過特性を精度良く予測するシミュレーションモデルを作成することが可能となった。

これら結果は水素キャリアとしてのアンモニアを安全に利用するための技術として活用可能であり、将来の水素社会の実現に貢献するものであると考える。

参考文献

- (1) A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften* 91 (2004) 157–172. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>.
- (2) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, Chemical and physical solutions for hydrogen storage, *Angewandte Chemie - International Edition* 48 (2009) 6608–6630. <https://doi.org/10.1002/anie.200806293>.
- (3) A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W.I.F. David, P. J. Bowen, Ammonia for power, *Prog Energy Combust Sci* 69 (2018) 63–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>.
- (4) ISO 14687, Hydrogen fuel quality - Product specification, 2019.
- (5) C.Y. LIU, K. AIKA, Ammonia adsorption on ion exchanged Y-zeolites as ammonia storage material, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 46 (2003) 301–307.
- (6) C.C. Rodrigues, D. de Moraes, S.W. da Nóbrega, M.G. Barboza, Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon, *Bioresour Technol* 98 (2007) 886–891. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.024>.
- (7) P. Kumar, K.-H. Kim, E.E. Kwon, J.E. Szulejko, Metal-organic frameworks for the control and management of air quality: advances and future direction, *J Mater Chem A Mater* 4 (2016) 345–361.
- (8) B. Wang, L.H. Xie, X. Wang, X.M. Liu, J. Li, J.R. Li, Applications of metal-organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal, *Green Energy and Environment* 3 (2018) 191–228. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.03.001>.
- (9) M. Tamotu, B. Keito, T. Seiki, Studies on the adsorption removal of ammonia gas, 2) adsorption of ammonia gas on several kinds of zeolites, *Sangyo Igaku* 19 (1977) 87–91. <https://doi.org/10.1539/joh1959.19.87>.
- (10) R. Ben-Mansour, M.A. Habib, O.E. Bamidele, M. Basha, N.A. A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui, M. Ali, Carbon capture

by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review, *Appl Energy* 161 (2016) 225–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>.

- (11) Y. Xiao, S. Qiu, Q. Zhao, Y. Zhu, C.B. Godiya, G. He, Numerical simulation of low-concentration CO₂ adsorption on fixed bed using finite element analysis, *Chin J Chem Eng* 36 (2021) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.012>.
- (12) J.A. Delgado, M.A. Uguina, J.L. Sotelo, B. Ruiz, Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets, *Sep Purif Technol* 49 (2006) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.08.011>.
- (13) D.T. Tefera, M. Jahandar Lashaki, M. Fayaz, Z. Hashisho, J.H. Philips, J.E. Anderson, M. Nichols, Two-dimensional modeling of volatile organic compounds adsorption onto beaded activated carbon, *Environ Sci Technol* 47 (2013) 11700–11710. <https://doi.org/10.1021/es402369u>.
- (14) C.L. Chuang, P.C. Chiang, E.E. Chang, Modeling VOCs adsorption onto activated carbon, *Chemosphere* 53 (2003) 17–27. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00357-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00357-6).
- (15) S.H. Satoshi YOSHIDA, M. NAKANO, Nitrogen and Oxygen Adsorption Properties of Ion-exchanged LSX Zeolite, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* 30 (2004) 461–467. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.30.461>.
- (16) H. Miyaoka, H. Miyaoka, T. Ichikawa, T. Ichikawa, Y. Kojima, Highly purified hydrogen production from ammonia for PEM fuel cell, *Int J Hydrogen Energy* 43 (2018) 14486–14492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.065>.
- (17) F. Yoshida, D. Ramaswami, O.A. Hougen, Temperatures and partial pressures at the surfaces of catalyst particles, *AIChE Journal* 8 (1962) 5–11.
- (18) M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, in: ACS Publications, 1971.
- (19) H. Gi, Y. Kashiwara, Y. Itoh, K. Sharma, N. Ogita, H. Miyaoka, T. Ogawa, M. Simanullang, L. Prost, T. Ichikawa, Superdense state of the monolayer hydrogen on adsorbent under liquefied temperature, *Int J Hydrogen Energy* 48 (2023) 3534–3540. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.081>.
- (20) K. Shirono, A. Endo, H. Daiguji, Molecular dynamics study of hydrated faujasite-type zeolites, *J Phys Chem B* 109 (2005) 3446–3453.
- (21) S.Z. Roginsky, Adsorption and Catalysis on Non-Uniform Surface, *USSR Academy* (1949).
- (22) V.P. Zhdanov, A. Krozer, B. Kasemo, Kinetics of first-order phase transitions initiated by diffusion of particles from the surface into the bulk, *Phys Rev B* 47 (1993) 11044.

著者



日下 星野
研究開発部



市川 友之
ハイドロラボ株式会社



宮岡 裕樹
広島大学



市川 貴之
広島大学