

水素分離膜の現状と将来

大矢 晴彦

横浜国立大学 工学部物質工学科

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

The State of Hydrogen Separation Membrane, Present and Future

Haruhiko OHYA

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

1. 膜分離法

1.1 膜分離法の原理

例えば酸素富化を例にとって考える。その原理は図 1.1 の通りである。純ガスの透過量を表わす式の P/I が速度定数になる (P は膜の材質により決まる)。同一の条件下、同一の膜で A, B2種の純ガスの膜透過実験を別々に実施し、速度定数を求める。

$$P_A/I / P_B/I = P_A / P_B (\equiv \alpha_{AB} \text{ とする})$$

この式の α_{AB} を分離係数という。

A+B 混合ガスから A を得るには、“ $P_A/I \rightarrow$ 大 ($P_A \rightarrow$ 大, $I \rightarrow$ 小)で、 $\alpha_{AB} \rightarrow$ 大である”膜素材がよい。現在実用化検討中の酸素分離膜の物性値はおおむね下記の通りである。

$$P_{O_2} = 1 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg} (25^\circ\text{C})$$

$$\alpha_{A,B} = 2 \sim 3.3$$

$$l = 0.1 \mu (1000 \text{ \AA}) \sim 25 \mu$$

$P/I \rightarrow$ 大、は同一の膜面積での酸化透過量が大きくなり、装置の小型化につながる。 $\alpha_{AB} \rightarrow$ 大のとき、製品酸素純度が大きくなる。(次に説明)。

膜分離において、膜の供給側と透過側の気体圧(全圧)を p_1 、 p_2 および $p_2/p_1 = \gamma$ とすると透過気体中の酸素濃度、 x_{O_2} は γ と ε ($O_2 - N_2$ 分離における α_{AB} を ε とする)により決まる。

$$x_{O_2} = 1/2 \left[A - \sqrt{A^2 - \frac{4(0.21)\varepsilon}{\gamma(\varepsilon-1)}} \right]$$

(膜分離の基本式*)

$$A = \frac{1 + (0.21 + \gamma)(\varepsilon - 1)}{\gamma(\varepsilon - 1)}$$

$\gamma \rightarrow 0$ のときの x_{O_2} を x_{\max} とすると x_{\max}

$$x_{\max} = \frac{0.21\varepsilon}{0.79 + 0.21\varepsilon}$$

$$\varepsilon = 2 \text{ のとき } x_{\max} = 34.7\% O_2$$

$$\varepsilon = 3 \text{ のとき } x_{\max} = 44.4\% O_2$$

x_{\max} は一段分離で得られる酸素濃度の最高値を表わす。 $\varepsilon \rightarrow$ 大なる程、製品流中の酸素濃度が高くなる。

1.2 気体分離膜の種類

気体分離膜は、多孔質膜と非多孔質膜に大別され、表 1.1 に示すように素材、形状、形態、製膜法、分離対象物質等で分類される¹⁾。図 1.2 に多孔質膜と非多孔質膜によるガス分離機構を示す。気体分離を対象とする多孔質膜は 100Å~1000Å の微細な細孔を有する膜で、その細孔での①分子流、②表面拡散流、③毛管凝縮、④分子ふるい作用、等の分離機能で分離され、気体の脱水、ウランの分離、液体の脱気等に用いられている。一方、非多孔質膜は気体分子の膜への溶解度および拡散速度の差で分離され、気体分離膜の主体である。

(a)多孔質膜

多孔質膜での気体の透過は気体分子が細孔内での分子

* この式は膜の上流側の酸素濃度が 0.21 モル% (空気組成) で、かつ一定であると仮定して導いたものである (酸素収率=0%のとき)。

運動で移動するものであり、細孔径の半径(r)と分子の平均自由行程(λ)の比で、気体の流れが規制される。 r/λ の値が5以上の比較的大きな細孔では、気体分子が相互に衝突しながら圧力差で透過し、細孔内の流量(q)は、(1)式に示すように細孔の両端の圧力差($P_H - P_L$)と、細孔径の4乗とに比例し、細孔の長さ(L)、流体の粘性(η)に反比例する。これをポアズイユ流れという。

$$q = \frac{r^4 \varepsilon (P_H - P_L) (P_H + P_L)}{8 \eta L R T} \quad (1)$$

r/λ の値が1以下の小さな細孔では分子間の衝突より細孔の壁との衝突が主体となり、いわゆるクヌーセン流れとなる。その透過の式は(2)式に示すように気体の分子量(M)の平方根に反比例する。

$$q = \frac{4}{3} r \varepsilon \sqrt{\frac{2 R T}{\pi M}} \frac{(P_H - P_L)}{L R T} \quad (2)$$

一般に H_2 , He , CO , CO_2 , N_2 , Ar 等の分子では多孔質膜の細孔径が 10 \AA 程度ではクヌーセン流れが主体となり透過流量を圧力差で除した透過係数は圧力にほとんど依存しないが、 60 \AA 程度になると圧力の影響が認められ、ポアズイユ流れの影響が現れるといわれている²⁾。

また、膜の分離性能を示す尺度：分離係数(α)は、各気体の透過係数(p)の比で示される。

$$\alpha = p_A / p_B \quad (3)$$

多孔質膜の特徴は、非多孔質膜と比較して透過流量が高いことにあるが、その分離選択性を示す分離係数(α)は、気体の分子量の平方根の逆数の比であり、通常の気体分子ではその値は比較的小さく、高い選択性を得ることは難しい。

(b) 非多孔質膜

一方、非多孔質膜では、気体分子の高分子膜への溶解と膜内の拡散という二つの現象により透過する。その基本的な駆動源は多孔質膜と同様に気体成分の膜を挟んだ分圧差($P_H - P_L$)である。この非多孔質膜の透過流量(q)の式を(4)に示す。

$$q = \frac{p}{L} (P_H - P_L) \quad (4)$$

$$p \propto D \times S$$

ここで、透過係数(p)は気体の膜内での拡散係数(D)と溶解度係数(S)の積であり、透過係数は膜の厚さ(L)に反比例する。したがって、気体分子の高分子膜への溶解と拡散が分離性能(透過性と選択性)を定めるため、分離膜の材質

により性能は大きく異なる。表 1.2 に代表的な膜の分離性能を示す³⁾。

表に示すように気体および膜材質により透過性がかなり異なる。一般的には H_2 , He , CO_2 , H_2O は、透過性が高く、 CO , O_2 , N_2 は透過性が低い。これは、表 1.3²⁾に示すように、 He (H_2 も同様)は分子量が小さいため拡散速度が高く、 CO_2 , H_2O は凝縮性のガスであり膜への溶解度が大きいため透過性が高いが、 O_2 等はどちらも低いため透過性は低い。

このように非多孔質膜では多孔質膜と比較して分離の選択性が高いが、単位面積当たりの透過量は少ない。そのため実用化されている分離膜では、透過量を高めることおよび膜強度を保つため複合膜が用いられている。

1.3 分離膜モジュール

これらの膜を膜分離装置に組み込むには膜のモジュール化が必要である。そのモジュール化の方法は、

- ①超薄膜を多孔質膜で支持した平膜を積層する平膜型
- ②その平膜を巻き込んだスパイラル型
- ③細い中空糸膜を束ねた中空糸型

に大別される。図 1.3 にスパイラル型と中空糸型のモジュールを模式的に示す。またそのモジュールは内部での気体の流れ形態と操作条件により、並流型、同流型、十字流型、完全混合型、片側混合型の5種類に分類され、化学工学の見地からその分離性能について研究されている。実際の気体分離モジュールには、分離効率の面から同流型あるいは十字流型が用いられている。

分離膜モジュールの分離性能は、分離膜に起因する特性(選択性と透過性)と、モジュールの形式と操作条件による効果とが合わさったものである。この性能を推算する計算式については多くの報告がある^{5,6)}。その計算方法は一般に逐次的な数値計算である。すなわち膜モジュールを流れ方向に微小分離し、各分離セルごとに透過の式(5)を用いて計算し、モジュール全体の透過流量と非透過流量を求める。

$$q = \frac{S p_k}{L} (P_H x_k - P_L y_k) \quad (5)$$

q : 透過流量

S : 微小分割膜面積

L : 膜の厚さ

p_k : k 成分の透過係数

P_M : 供給圧力

P_L : 透過圧力

x_k : 供給ガス中の k 成分の組成

y_k : 透過ガス中の k 成分の組成

実際の膜モジュールではガスの流れによる圧力損失を無視することができず、その影響を試行錯誤で補正計算する。装置的にもこの圧力損失を減ずるように薄膜の製造方法およびモジュール化で工夫されている。例として図 1.4 に十字流型モジュールの模式図を、式(6),(7)に微小分割セルでの物質収支の式を示す。計算方法は高圧側である供給ガスからの透過量を微小分割セルごとに逐次計算し出口において非透過ガスとする。透過ガスは各セルの合計となる。

$$-dq = ds \sum_{k=1}^n \frac{P_k}{L} (P_H x_k - P_L y_k) \quad (6)$$

$$-d(x_k F) = ds \frac{P_k}{L} (P_H x_k - P_L y_k) \quad (7)$$

これに透過ガス側での圧力損失を考慮すると良い相関が得られる。この方法により現在では膜の分離特性および供給ガスの組成と操作条件から、透過ガスおよび非透過ガスの流量と組成がほぼ計算されている。

1.4 分離膜・分離膜モジュールの性能

表 1.4 に市販されている分離膜モジュールの性能の一例を示す。また、表 1.5 に分離膜モジュールに使用されている分離膜の透過係数の比較を示す。また、図 1.5 にポリイミド膜のいろいろな気体に対する透過係数の温度依存性を示す。

文献

- 1)白田利勝, 触媒, 29(8), 647(1987)
- 2)仲川勤, “膜のはたらき”, (1985), 共立出版
- 3)仲川勤, エネルギー・資源, 5(4), 356(1984)
- 4)Chiu, C-H, Hydrocarbon Process, 69(1), 69(1990)
- 5)Blaissdell, C.T.& Kammermeyer, K., Chem. Eng. Sci., 28(6), 1249(1973)
- 6)進藤勇治ら, 化学技術研究所報告, 82(7), 333(1987)
- 7)フリッチェ, A.K.ら, 化学経済, 34(3), 77(1987)
- 8)中村明日丸ら, 化学工学, 53(9), 22(1989)

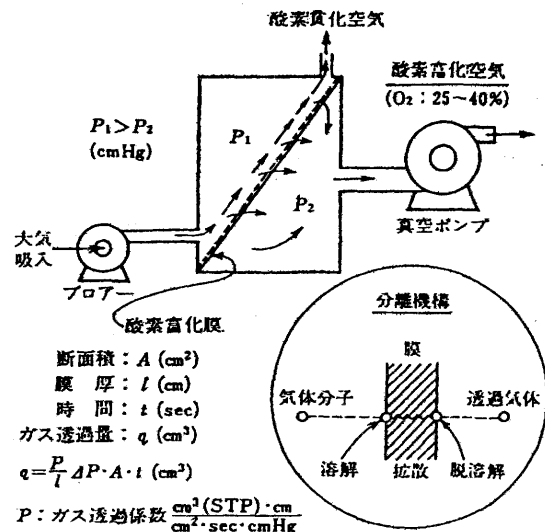


図 1.1 膜分離法原理

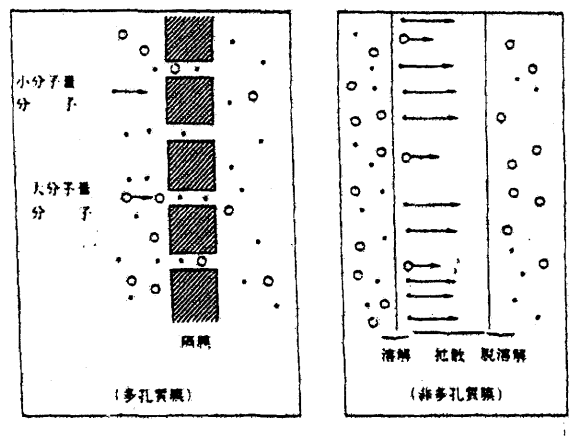


図 1.2 多孔質、非多孔質膜によるガス分離機構

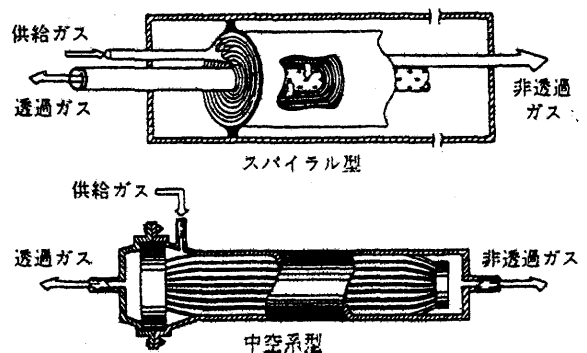


図 1.3 スパイラル型および中空糸型膜モジュールの概念図⁴⁾

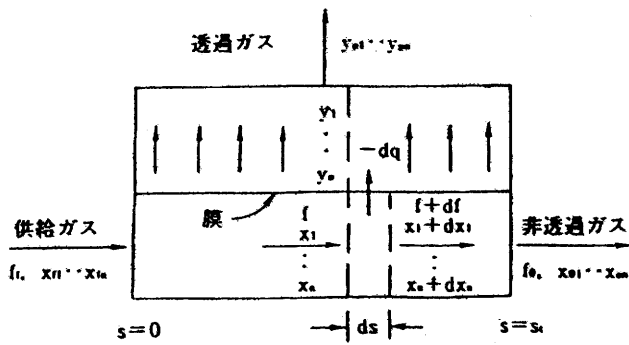


図 1.4 十字流型膜モジュールの模式図

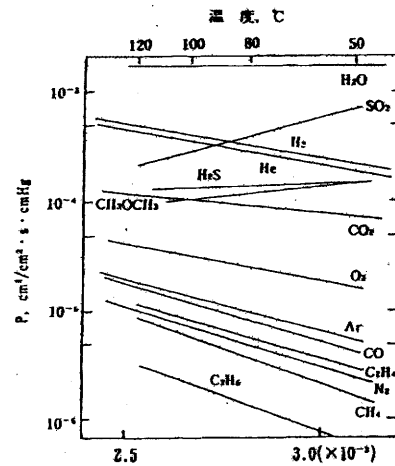


図 1.5 ガス分離用ポリイミド膜の性能例⁵⁾

表 1.1 分離膜の分類

素材	形状	膜構造	製膜法	対液体分離膜	対気体分離膜
無機膜	多孔質膜 非多孔質膜		溶出法	バイコールガラス膜	バイコールガラス膜
			焼結法	アルミナ、ジルコニア	アルミナ、ジルコニア
			放射線法	金属多孔膜	パラジウム合金膜
有機膜	多孔質膜		溶出法	ポリイミド	ポリイミド
			浸漬凝固法	ポリイミド	ポリイミド
			収縮法	テフロン	テフロン
			延伸法	テフロン	テフロン
			放射線法	ニュークリアポア膜	テフロン
	非多孔質膜	均質膜 非対称膜	相転換法	Loeb 裂膜	ポリイミド、ポリスルホン、CA
			液面製膜法	Loeb 裂膜	酸素富化シリコン膜
		複合膜	溶液塗布法	UOP-CTA	プリズムセパレーター
			モノマー重合法	PEC-1000	プリズムセパレーター
			界面重合法	FT-30	プリズムセパレーター
	プラズマ重合法	Solcon-P	プラズマ重合膜		

表 1.2 高分子膜の気体透過係数³⁾

膜	温度	透過係数 $P \times 10^{10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$					
		H ₂	He	CO ₂	O ₂	N ₂	P _{H₂} /P _{N₂}
ポリジメチルシロキサン	20	390	216	1,120	352	181	2.15
天然ゴム	25	49.2	—	154	23.4	9.5	5.18
ポリブタジエン	25	42.1	—	138	19.0	6.45	6.53
エチルセルロース	25	26.0	53.4	113	14.7	4.43	5.87
エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル13.8モル%)	25	22.8	16.5	57	8.0	2.9	7.86
ポリエチレン (低密度)	25	13.5	4.93	12.6	2.89	0.97	13.9
ポリスチレン	20	—	16.7	10.0	2.01	0.315	—
ブチルゴム	25	7.23	8.42	5.18	1.30	0.325	22.5
ポリカーボネート	25	12.0	19	8.0	1.4	0.3	40.0
ポリエチレン (高密度)	25	—	1.14	3.62	0.41	0.143	—
エチレン-ビニルアルコール共重合体 (ビニルアルコール13.8モル%)	25	1.95	2.28	1.38	0.33	0.08	24.4
ポリ酢酸ビニル	20	—	9.32	0.676	0.225	0.032	—
ポリ塩化ビニル	25	0.065	2.20	0.149	0.044	0.0115	5.65
酢酸セルロース	22	3.80	13.6	—	0.43	0.14	27.1
ナイロン6	30	—	—	0.16	0.038	0.010	—
ポリアクリロニトリル	20	—	0.44	0.012	0.0018	0.0009	—
ポリ塩化ビニリデン	20	—	0.109	0.0014	0.00046	0.00012	—
ポリビニルアルコール	20	0.009	0.0033	0.00048	0.00052	0.00045	20

表 1.3 高分子膜の気体透過係数 (P) 拡散係数 (D) 溶解度係数 (S)²⁾

高分子膜	温度 (°C)	透過係数, 拡散係数, 溶解度係数				
		He	CO ₂	O ₂	N ₂	
ポリジメチルシロキサン	20	$P \times 10^{10}$	216	1120	352	181
		$D \times 10^7$	600	189	189	123
		$S \times 10^3$	0.36	5.93	1.86	1.47
天然ゴム	25	$P \times 10^{10}$	31.2	131	23.3	8.05
		$D \times 10^7$	223	11.1	15.9	11.2
		$S \times 10^3$	0.14	11.8	1.47	0.72
低密度ポリエチレン	25	$P \times 10^{10}$	4.93	12.6	2.89	0.97
		$D \times 10^7$	68	3.72	4.6	3.20
		$S \times 10^3$	0.073	3.39	0.62	0.30
ポリ塩化ビニル (可塑性)	25	$P \times 10^{10}$	2.05	0.157	0.0453	0.0118
		$D \times 10^7$	28.0	0.025	0.118	0.0378
		$S \times 10^3$	0.073	6.27	0.384	0.312

P : $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$; D : cm^2 / sec ; S : $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3(\text{polymer})$

表 1.4 膜分離システムの比較⁷⁾

	Separex®	PRISM®	Ube Gas Separator	Generon®
会社名	Separex	Permea	宇部興産	Dow Chemical®
高分子材料	セルロース・アセテート	ポリスルホン	ポリイミド	ポリオレフィン
膜構造	非対称	非対称	非対称	溶融紡糸
モジュール	スパイラル	中空糸	中空糸	中空糸
許容温度 (°C)	60	100	150	45
許容差圧 (psi)	1200	1650	2000	115
α (H ₂ /CH ₄)	45—55	80—100	200—250	
α (O ₂ /N ₂)	5	5	—	4

表 1.5 分離膜の透過係数比較⁷⁾

$10^{10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} / \text{cmHg}$	ポリスルホン	セルロース・アセテート	ポリイミド	ポリ4-メチルペンテン	シリコン・ゴム
H ₂	13	12	9	136	550
CO ₂	6	6	—	93	271
O ₂ (透過係数比)	1	1	0.5	32	501
H ₂ /CO	40	40	76	—	—
H ₂ /CH ₄	60	60	~200	—	0.7
H ₂ /N ₂	72	70	~200	17	2
CO ₂ /CH ₄	25	30	—	—	0.3
O ₂ /N ₂ (温度: 25—35°C)	6	5.5	—	4	2

2. 水素の分離膜

1960年のLoebとSourirajanによる非対称膜発明によって始まった膜分離技術は、膜を形成する高分子の化学修飾を行うことによってその輸送特性の変更を試みてきている。1970年代に入り特に、ガス分離膜として、中空糸非対称複合膜が、HenisとTripodi^{1,2)}によって出現した。この膜は、非対称膜の表面に、高透過性で選択性のない薄層がコーティングされている点で、従来のLoeb型の膜と大きく異なっている。このコーティング層こそが、スキン層に存在する細孔と欠陥をつぶし、透過性は保持しながら選択性を向上させることに寄与した。かくして、水素分離用の"PRISM" Separatorが登場した。その後、ガス分離膜は急速に色々の分野へと応用が始まっていった。

水素分離膜は、ちょうどタイミングよく、環境保全のために石油の水添脱硫プロセスが石油精製産業に導入される時期に合致していた。水添脱硫は大量の水素を必要とするために、従来燃料としていたオフガスからも水素を回収する必要にせまられていた。このために多くの膜を用いた水素回収プラントが石油精製産業に導入された。このことは、逆に、需要が一巡した現在、水素分離膜に対する需要は著しく低下していることを意味し、新しい市場の開拓の必要にせまられている。

2.1 水素分離膜モジュール

1977年にモンサント社が米国内で水素分離システムを最初に稼働させてから、1989年までに160基以上の膜式装置が建設されたといわれる³⁾。モンサント社以外にデュポン社、セバレックス社、宇部興産が水素分離システムを商品化している。表2.2.1は各社の膜素材、モジュール仕様を比較したものである。

先述した如く、最初のモジュールは中空糸であったが、スパイラル型が今後増大してくるものと思われる。

典型的なポリスルホン膜のO₂の透過速度を1.0としたときの、色々のガス、色々の膜に対する相対的な透過速度を示したのが表1.2である。低分子量ガスおよび極性の強いガス程高い透過性を示すことが分かる。これらを"速いガス"と呼んでいる。一方"遅いガス"としては、高分子量で対称性のガスが相当する。

2.2 エンジニアリング的考察

2.2.1 分離係数

典型的な石油精製プラントのオフガス組成として、メタン15vol%、水素85vol%のケースについて、分離膜の分離係数と、純度99%の水素回収率との関係を調べた例を図2.2.1に示す。分離係数100で94%、150で98%程度の回収ができることが分かる。

2.2.2 他の方法との比較

表2.2.1にエアーリキッドグループの実績に基づくガス分離膜と、PSAおよび深冷法による水素回収の一般的な比較を示す。ガス分離膜による水素回収は、他の二つの方法に比べて次の特徴がある。

- (1) 高圧のプロセスで水素の回収率が高く、水素濃度90~99%のプロセスに適する。
- (2) 他の方法に比べて、設備投資費がより安価である。
- (3) 設置後でも運転状況の変化に応じて容量変更が比較的容易である。
- (4) 可動部分がなく、メンテナンスが容易である。
- (5) 透過のため圧力差を要する。

2.2.3 アンモニアプラントパージガス⁴⁾

アンモニアプラントでは、未反応のアルゴンおよびメタンを許容レベル以下に押さえるために、リサイクルガスをパージしている。その典型的な組成を、表2.2.2に示す。水素が大略65%含まれている。このパージガスの圧力は約140気圧あり、その圧を利用して、図2.2.2に示すような2段の膜ユニットに通すことによって水素を94%程度まで回収することが出来る。第1段の透過ガスは70気圧、第2段は25気圧の圧力を持っており、それぞれ、高圧および低圧のリサイクルコンプレッサーに戻される。

2.2.4 石油精製プラント

石油精製プラントでは、色々の個所で水素回収の必要性がある。例えば、接触改質装置からのオフガスからの水素回収装置のフローシートを図2.2.3に示す。H₂Sを吸収した後のフィードガス組成は表2.2.3のようになって、水素が74%、メタンが12%、その他が14%となっている。回収されたガス中には、水素が95%、メタンが5%という組成になる。フィード流量が56,000Nm³/hの時の動力が8,000kWとなっている。浸冷法と比較してあるが、動力、工水、スチーム共に膜法の方が大量に必要とする。

2.2.5 導入に当たって

水素回収に膜法を用いるときの利

- (1) 高純度、高回収率を要求されないとき
- (2) フィードガス中の水素濃度が高いとき
- (3) 流量が比較的小さいとき
- (4) フィードガス圧力が高いとき
- (5) 勿論分離係数が要求品質とマッチしていること
- (6) ガスが膜を変質させないこと

などが挙げられる。

2.2.6 実績の例⁶⁾

Conoco 社では、表 2.1.1 に示した中空糸モジュール MEDAL を用いた Dupond 社と Air Liquide 社とのジョイベンから、水素回収システム(HRS)を 1987 年 12 月に導入した。フィードの水素濃度は 70~90%、平均 79%で、流量は 8~20MMScf/日であった。製品中の水素濃度は 98%で、回収率は 86~92%であった。このときの HRS の経済性は表 2.2.4 に示すようであって、1.7 年で償却が可能としている。

2.3 高分子膜の最近の研究

Mohr ら⁶⁾はポリスルホン非対称膜およびフィルムの表面をフッ素化処理を行い、種々の混合気体の透過を測定した。H₂/CH₄の選択性は 5 分の処理で 2~3 倍増加した。同じく Mohr ら等⁷⁾はシリコーンゴム層で支持したポリスルホン膜を支持体とするポリ(4-メチル-1-ペンデン)膜を用いて、表面フッ化法と気体の分離特性の改良を試みた。

Liu ら⁸⁾は PEK-C, PES-C を含むポリアリルエーテル、ポリアリルエーテルスルホンを新しく合成し、26~160°Cにおける 8 種の気体の透過係数および分離係数を得た。

Ekiner と Vassilators⁹⁾は Nomex あるいは Kevlar と類似の骨格を有するポリアミドを用いて水素とメタンの分離を研究し、図 2.3.1 に示すような結果を得ている。田中らは市販の 7 種のポリイミド膜の H₂, CO₂, CO, CH₄の透過係数を 35°C および 100°C で測定している。BTDA-M/T および TCDA-ODA ポリイミドは H₂/CO, H₂/CH₄系において 100°C でも高い選択性を示す。金田ら¹⁰⁾はポリアミド中空糸膜の O₂/N₂ 分離性能と大型モジュール化について述べている。Buys ら¹²⁾はピロメリット酸または

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸の二無水物と 4,4'-オキシジアニリン(I)および/または 1,5-ジアミノナフタレン(II)からのポリイミド並びにトリメリット酸無水塩化物を用いたポリアミド-イミド膜による H₂/CH₄, H₂/N₂, O₂/N₂の分離特性を 50~250°C で調べた。

Tanaka ら¹³⁾は 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び 3,3'-及び 4,4'-ジアミノジフェニルホルホンからのホモ及び共-ポリイミドフィルムのガス透過性及び透過選択性を調べた。

Stern ら¹⁴⁾は三種の含ケイ素ポリイミドランダム共重合体、2 種の主鎖にシクロヘキサンを含むポリイミドの H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄の透過性を 85°C, ~8.2 気圧まで調べた。

Chen ら¹⁵⁾は異なった孔径を有するポリエーテルスルホン酸の表面にシリコーンゴム膜を塗布し、塗布回数と透過速度 H₂/N₂の透過係数比を測定した。

Tanaka ら¹⁶⁾は BPDA とジアミン成分を 4 種変えたポリイミドを用い、H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄の透過性を研究した。BPDA と 4,4'-オキシジアニリンからなるポリイミドと比較して、BPDA-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5'-ジオキシドから成るポリイミドは、H₂, CO₂の透過性がそれぞれ 6 倍、9.4 倍増加した。これは拡散係数の増加によるものであることを明らかにした。

Nagase ら¹⁷⁾はポリスルホン(PS)とポリジメチルシロキサン(PDMS)のグラフト共重合体(PS/PDMS)膜を通しての気体(H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄)と液体(エタノール水溶液)の透過性を調べた。気体透過性は共重合体中の PDMS 組成に依存し、CH₄と CO₂の透過は PS 単独膜に比べて著しく向上した。PDMS 組成が 50 重量%以上の膜では、水-エタノール溶液中のエタノールが優先的に透過することが分かった。

Stern ら¹⁸⁾は 9 種類のポリイミド膜を通しての H₂, O₂, N₂, CH₄および CO₂の透過を調べた。ポリイミドは酸二無水物としてピロメリット酸二無水物(PM)または 2,2'-ビス(3,4-デカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA), ジアミンとしてオキシジアニリン, 2,2'-ビス(アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどを使用して合成した。6FDA ポリイミドは PM ポリイミドに比べ高い CO₂/CH₄選択性を、また両ポリイミドは通常のガラス重合体よりも高い CO₂/CH₄選択性を持つことなどを認めた。

Tanaka ら¹⁹⁾は種々の流延成形法で調整し、種々の条

件下で熱処理した 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び 4,4'-オキシジアニリンをベースとするポリイミドのフィルムについて H₂, CO, CO₂ 及び CH₄ の透過実験を行った。比容の減少に伴って、透過率、拡散係数及び溶解度係数は減少。選択透過性は H₂/CO 及び H₂/CH₄ 系では増大したが、CO₂/CH₄ 系では減少した。形成法の違いによる影響は認められなかった。

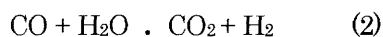
Sakaguchi ら²⁰⁾はポリ(スルホン-アミド)キャストフィルムを種々の温度で熱処理し、H₂ 及び CO の透過性を調べた。

Durgaryan²¹⁾はリビング重合法を用いて、ビニルトリメチルシラン(VTMS)とヘキサメチルシクロトリシロキサン及びブタジエンより、A-B, B-A-B, A-B-A 型のブロックの共重合体を合成し、これらの膜の H₂, O₂, N₂, CH₄ などの炭化水素の透過性を測定し、さらに圧力-ひずみ性に対する共重合組成の影響を示した。

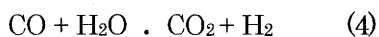
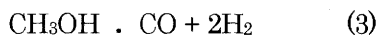
Feldman ら²²⁾はセルロースアセテート(I)膜及び RuCl₂(II)を添加した I の膜による H₂/CO₂ 混合気体からの H₂ の透過性を調べた。24°C、15psi における I の透過係数比 α は 73 以上、II を添加しても α は余り変化しなかった。

2.4 メンブレンリアクター²³⁻⁴²⁾

炭化水素の(例として CH₄)水蒸気改質反応によって水素を製造することができる。



メタノールからも分解反応とシフト反応によっても水素を製造することができる。



いずれの反応も平衡反応であって、水素を選択的に除去すれば平衡を右へずらすことができる。うまく行けば転化率を 100% 近く持つて行くことができる。水素選択透過膜を反応器に組み込んだメンブレンリアクターが一つの選択肢となりうる。とくに反応温度を大幅に低下させる可能性がある。

電子工業用の超純粋水素は現在アンモニアの熱分解反応ガスの Pd 合金膜による精製工程を経て製造されているこれを考慮すれば、メンブレンリアクターに組み込む膜としては Pd 合金膜が最良の選択であることは確かである。

とくに得られた水素の CO 含有量が 1ppm 以下であることを考慮すると、燃料電池の原料としては最適の選択となる。ただし Pd 合金膜のコストおよび Pd の供給量がネックとなる。

メンブレンリアクターの成果

東京ガス・三菱重工[A-18] 早大・菊池らの成果に基づいて、燃料電池用の水素が得られるかどうかを都市ガスの改質反応を 24 本の Pd チューブ(最初は 20 \square m の厚さの無電解メッキ品・その後通常品)を持つメンブレンリアクターを用いて実証テストを行った。550°C、6.2atm、水蒸気/C 比 2.4、触媒 14.5kg の結果は図 2.4-1 のようであって、平衡転化率 80% に対し、流量にもよるが、60~c.a% となっている。又透過ガスは水素 100% と考えてよい。

Han ら[A-19] 厚さ 25 \square m の Pd-40Cu 膜を組んだメタノール改質反応器を組み立ててテストしている。その結果は表 5.4-1 のようであって、透過ガスの組成は 6-9 の水素で CO の濃度は 1ppm 以下としている。

2.5 無機膜

2.5.1 金属膜^{31,32,34,36,42-64)}

Pd はよく知られているように水素化物を形成するとき容積を増し、金属に戻るとき容積を減少する。したがって、温度サイクル、水素サイクルに対して十分な強度がない。又高価であること、硫黄による被毒を受け易いこと、カーボンを析出し易いことなどの欠陥がある。

一方、実用化されている Pd 膜は水素脆性を改良する Ag を含む合金となっており、その厚さは 50~100 \square m に近い。Pd 以外に水素選択透過性を示す金属としては Pd-Cu、Pd を被覆した V 合金[A-15, 16]などが知られている。Pt や Ru も水素選択透過性を示すといわれている[A-9]。Nb、Ta、Zr およびその合金にも可能性がある[A-17]。

Pd の所要量を減らすとともに水素透過速度を大きくする為に、薄い Pd 膜を多孔質支持体の上に被膜するいろいろな手法の研究が盛んに行われている。

無電解メッキ法	[A-1~6]
電解メッキ法	[A-7]
CVD 法	[A-8~10]
スプレ熱分解法	[A-11]
スパッター分解法	[A-12~14]

2.5.2 セラミック膜

非常に面白いところで、モレキュラーシービングカーボン膜⁶⁶⁾がある。あと非常にたくさんの文献がある⁶⁶⁻⁷⁹⁾。

2.5.3 CVD膜

(1)草壁ら[A-8]の成果 多孔質アルミナチューブ(平均細孔径 150nm、内径 2.0mm、外径 2.6mm)に酢酸パラジウムを CVD 法で蒸着させた。その結果は図 5.5-1 のようであって、 $\square \text{H}_2/\text{N}_2 > 10000$ というチャンピオンデータである。その後この記録は破られていない。

(2)上宮ら[A-20,21]の成果 多孔質アルミナチューブ(平均細孔径 200nm、内径 7mm、外径 10mm)に $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を CVD 法で蒸着させた。その結果は表 2.5-1、-2 のようである。

$\square \text{H}_2/\text{N}_2$ に関しては表 2.5-1 では 240、表 2.5-2 では 13 で再現性に問題が残る。

文献

- 1) J.M.S.Henis, M.K.Tripodi: U.S.Pat. 4,230,436(1980), J.Memb.Sci., 8, 233(1981)
- 2) 渡辺晴生: JETI, 38(3), 69(1990)
- 3) 中村,堀田: 化学経済 1985年 5月号,13(1985)
- 4) T.R.Tomlinson, A.J.Finn: Oil& Gas J., 37(Jan.15), 35(1990)
- 5) K.G.Shavor, G.L.Poffenbarger, D.R.Grotewold: Hydrocarbon Process, June 1991,77(1991)
- 6) J.M.Mohr, D.R.Paul, I.Pinnau, W.J.Koros: J.Memb.Sci., 56(1), 77(1991)
- 7) J.M.Mohr, D.R.Paul, T.E.Mlsna, R.J.Lagow: J.Memb.Sci., 55(1/2), 131(1991)
- 8) W.Liu, T.Chen, J.Xu: J.Memb.Sci., 53(3), 203(1990)
- 9) O.M.Elkiner, G.Vassilatos: J.Memb.Sci., 53(3), 259(1990)
- 10) 田中,喜多,岡本: 高分子論文集, 47(12), 945(1990)
- 11) 金田,風間,寺本,坂下: 材料とプロセス, 3(4), 1085(1990)
- 12) H.C.W.M.Buys, A.Van Elven, A.E.Jansen, A.H.A.Tinnemans: J.Appl.Polym.Sci., 41(5/6), 1261(1990)
- 13) 田中,山口,喜多: Polym.J., 22(5), 381(1990)
- 14) S.A.Stern, R.Vaidyanathan, J.R.Pratt: J.Memb.Sci., 49(1), 1(1990)
- 15) Y.Chen, T.Miyano, A.Fouda, T.Matsuura: J.Memb.Sci., 48(2/3), 203(1990)
- 16) 田中,喜多,岡本: J.Memb.Sci., 47(1/2), 203(1989)
- 17) Y.Nagase, A.Naruse, K.Matsui: Polymer, 31(1), 121(1990)
- 18) S.A.Stern, Y.Ni, H.Yamamoto: J.Polym.Sci.Part B, 27(9), 1887(1989)
- 19) 田中,喜多,岡本: Polym.J., 21(2), 127(1989)
- 20) Y.Sakaguchi, M.Tokai, H.Kawada, Y.Kato: Polym.J., 20(9), 785(1988)
- 21) S.G.Durgaryan, N.K.Gladkova, V.G.Filippova: Synth.Polym.Memb., 305(1987)
- 22) J.Feldman, I.W.Shim, M.Orchin: J.Appl.Polym.Sci., 34(3), 969(1987)
- 23) R.Zhao, N.Itoh, R.Govind: Acs.Symp.Ser., 437, 216(1990)
- 24) J.Y.Song, S.T.Hwang: J.Memb.Sci., 57(1), 95(1991)
- 25) 大久保,草壁,諸岡: ケミカルエンジニアリング, 36(3), 207(1991)
- 26) 伊藤,白田: ケミカルエンジニアリング, 36(3), 193(1991)
- 27) 矢野元威: ケミカルエンジニアリング, 36(3), 232(1991)
- 28) 国眼孝雄: ケミカルエンジニアリング, 36(3), 203(1991)
- 29) N.Itoh, Y.Shindo, K.Haraya: J. Chem. Eng. Jpn., 23(4), 420(1990)
- 30) 後藤元信: 触媒, 32(4), 262(1990)
- 31) S.Uemiya, N.Sato, H.Ando, T.Matuda, E.Kikuchi: 石油学会誌, 33(6), 418(1990)
- 32) 伊藤直次: 石油学会誌, 33(3), 136(1990)
- 33) 国眼孝雄: ケミカルエンジニアリング, 35(4), 292(1990)
- 34) 菊池英一: ケミカルエンジニアリング, 35(4), 287(1990)
- 35) 伊藤直次: ケミカルエンジニアリング, 35(4), 282(1990)
- 36) N.Itoh, R.Govind: AIChE Symp. Ser., 85(268), 10(1989)
- 37) 小泉,沖,国眼: 化学工学シンポジウムシリーズ, 21, 84(1989)
- 38) 進藤,伊藤,原谷,小畑: 日本産業技術振興協会技術資料, 180, 57(1988)
- 39) 伊藤直次: 化学工業資料, 23(3), 118(1988)
- 40) 白田利勝: 触媒, 29(8), 647(1987)
- 41) 伊藤直次: 化学と工業, 40(10), 845(1987)
- 42) 伊藤ら: 化学工学協会年会研究発表講演要旨集, 52, 288(1987)
- 43) A.B.Zakharov, N.I.Timofeev, F.I.Berseneva, Ja.I.A.Zaborovskai: Hydrogen Energy Progress, 8(3), 1233(1990)
- 44) M.H.Sosna, Yu.K.Baichtok, V.Z.Mordkovich, N.N.Korostyshevsky: Hydrogen Energy Progress, 8(3), 1201(1990)
- 45) V.M.Makarov, V.N.I.Timofeev: Hydrogen Energy Progress, 8(3), 1197(1990)

- 46) X.O.Tong, F.A.Lewis: *Hydrogen Energy Progress*, 8(3), 1175(1990)
- 47) 金材技研: 鍛造と熱処理, 44(1), 12(1991)
- 48) F.N.Berseneva, N.I.Timofee, A.B.Zakharov: *Hydrogen Energy Progress*, 8(1), 319(1990)
- 49) G.Meunier, J.P.Manaud: *Hydrogen Energy Progress*, 8(1), 311(1990)
- 50) A.E.Ржабов, Ю.М.Сероб, А.А.Тереhtëев, В.И.Филиппов, В.Я.Гончаров: *Zh. Anal. Khim*, 45(9), 1853(1990)
- 51) 上宮, 佐々木, 松田, 菊池: 日本化学会誌, (6), 669(1990)
- 52) M.Amano, C.Nishimura, M.Komaki: *Mater Trans. JIM*, 31(5), 404(1990)
- 53) R.J.R.Uhlhorn, K.Keizer, A.J.Burggraaf: *J. Memb. Sci.*, 46(2/3), 225(1989)
- 54) N.Itoh, R.Govind: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28(10), 1554(1989)
- 55) H.Hackfort: *Fusion Eng. Des.*, 10, 293(1989)
- 56) 菊池英一: 化学工業, 40(11), 965(1989)
- 57) E.Kikuchi, S.Uemiya, N.Sato, H.Inoue, H.Ando, T.Matsuda: *Chem. Lett.*, (3), 489(1989)
- 58) 菊池英一: 化学と工業, 42(3), 442(1989)
- 59) S.Uemiya, Y.Kude, K.Sugino, N.Sato, T.Matsuda, E.Kikuchi: *Chem. Lett.*, (10), 1687(1988)
- 60) M.Konno, M.Shindo, S.Sugawara, S.Saito: *J. Memb. Sci.*, 37(2), 193(1988)
- 61) J.Schmitz, H.Cerke: *Chem. Analagen Verfahren*, 20(12), 34, 113(1987)
- 62) H.Sakaguchi, G.Adachi, J.Shikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61(2), 521(1988)
- 63) M.Oertel, J.Schmitz, W.Weirich, D.Jendrysek-neumann, R.Schulten: *Chem. Eng. Technol.*, 10(4), 248(1987)
- 64) 今野幹男, 齊藤正三郎: ケミカルエンジニアリング, 32(8), 608(1987)
- 65) J.E.Koresh, A.Soffer: *Sep. Sci. Technol.*, 22(2/3), 973(1987)
- 66) H.Ohya, S.Sato, A.Ishii, Y.Negishi, K.Matsumoto: *Hydrogen Energy Progress*, 8(1), 303(1990)
- 67) S.Kitao, H.Kameda, M.Asaeda: 膜, 15(4), 222(1990)
- 68) 大矢, 根岸, 松本, 佐藤: 膜, 15(4), 215(1990)
- 69) 伊藤直次: 表面, 28(6), 438(1990)
- 70) 大矢, 佐藤, 石井, 根岸, 松本: 膜, 15(2), 72(1990)
- 71) G.R.Gavalas, C.E.Megiris, S.W.Nam: *Chem. Eng. Sci.*, 44(9), 1829(1989)
- 72) S.W.Nam, G.R.Gavalas: *AIChE Symp. Ser.*, 85(268), 68(1989)
- 73) S.Ilias, R.Govind: *AIChE Symp. Ser.*, 85(268), 18(1989)
- 74) S.Sugawara, M.Konno, S.Saito: *J. Memb. Sci.*, 44(2/3), 151(1989)
- 75) 二唐裕, 石亀希男: 東北大学科学計測研究所報告, 37(1), 103(1988)
- 76) 大矢, 吉川, 佐藤, 根岸, 松本: 膜, 14(2), 147(1989)
- 77) 大矢晴彦: 化学工学シンポジウムシリーズ, 21, 1(1989)
- 78) F.Suzuki, K.Onozato, Y.Kurokawa: *J. Non-Cryst. Solid*, 94(1), 160(1987)
- 79) R.J.V.Vuren, K.Keizer, R.J.R.Uhlhorn, A.J.Burggraaf, B.C.Bonekamp, H.J.Veringa: *High Tech. Ceram. Part C*, 2235(1987)
- A-1 S.Uemiya, Y.Kude, K.Sugino, N.Sato, T.Matsuda, E.Kikuchi: *Chem. Lett.*, 1687(1988)
- A-2 E.Kikuchi, S.Uemiya: *Gas Sep. Purification*, 5, 261(1991)
- A-3 J.P.Collins, J.D.Way: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 3006(1993)
- A-4 K.L.Yeung, A.Varma: *AIChE J.*, 41, 2131(1995)
- A-5 J.Shu, B.P.A.Grandjean, S.Kaliaguine, P.Ciavarella, A.Giroir-Fendler, J.-A.Dalmon: *Can. J. Chem. Eng.*, 75, 712(1997)
- A-6 P.P.Mardilovich, Y.She, Y.H.Ma, M.H.Rei: *AIChE J.*, 44, 310(1998)
- A-7 L.Yang, O.Sakai, S.Kosaka, T.Kawae, T.Takahashi: *Proc. 5th Int. Conf. Inorg. Membr.*, Nagoya, Japan, p.139(1998)
- A-8 S.C.Yan, H.Maeda, K.Kusakabe, S.Morooka: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 616(1994)
- A-9 S.Uemiya, M.Kajiwara, T.Kojima: *AIChE J.*, 43, 2715(1997)
- A-10 G.Xomeritakis, Y.S.Lin: *AIChE J.*, 44, 174(1998)
- A-11 Z.Y.Li, H.Maeda, K.Kusakabe, S.Morooka, H.Anzai, S.Akiyama: *J. Membr. Sci.*, 8, 247(1993)
- A-12 T.Kodas, H.Hampden-Smith: *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Weinheim, Germany, 1994.
- A-13 A.L.Athayde, R.W.Baker, P.Nguyen: *J. Membr. Sci.*, 94, 299(1994)
- A-14 G.Xomeritakis, Y.S.Lin: *J. Membr. Sci.*, 133, 217(1997)

A-15 R.E.Boxbaum, T.L.Maker: J. Membr. Sci., 83, 29-38(1993)

A-16 C.Nishimura, M.Komaki, M.Amano: Mater. Trans., JIM32, 501-507(1991)

A-17 E.Kikuchi: Catal. Today, 56, 97(2000)

A-18 Y.Shirasaki, Y. Ota, K.Kobayshi, K.Kuroda: Preprint for

the 27th Petroleum Chemistry Symposium, JPI 247(1997)

A-19 J.Han, I.Kim, K.Choi: J. Power Sources, 86, 223(2000)

A-20 E.Kikuchi, Y.Nemoto, M.Kajiwara, S.Uemiya, T.Kojima: Catal. Today, 56, 75(2000)

A-21 M.Kajiwara, S.Uemiya, T.Kojima, E.Kikuchi: ibid., 56, 83(2000)

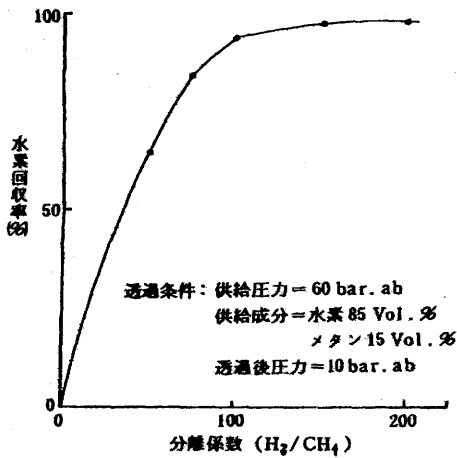


図 2.2.1 分離係数と水素回収率

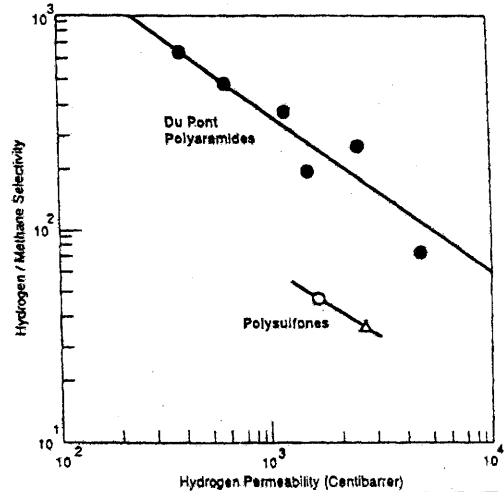


図 2.3.1 Intrinsic ("dense film") gas permeation properties of polyaramides and polysulfones for H₂/CH₄ separation, 50/50 H₂/CH₄ mixed gas at 90°C Victrex 600P (ICI); UDEL3500 (Union Carbide).

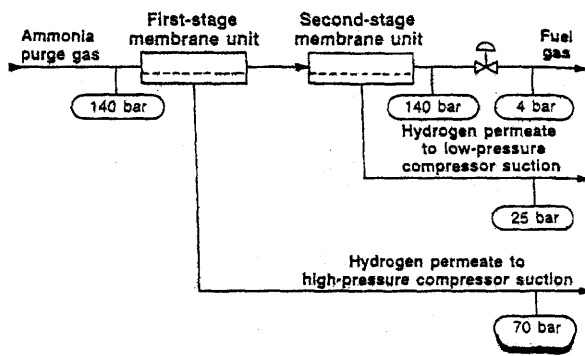


図 2.2.2 アンモニアプラントにおける水素回収

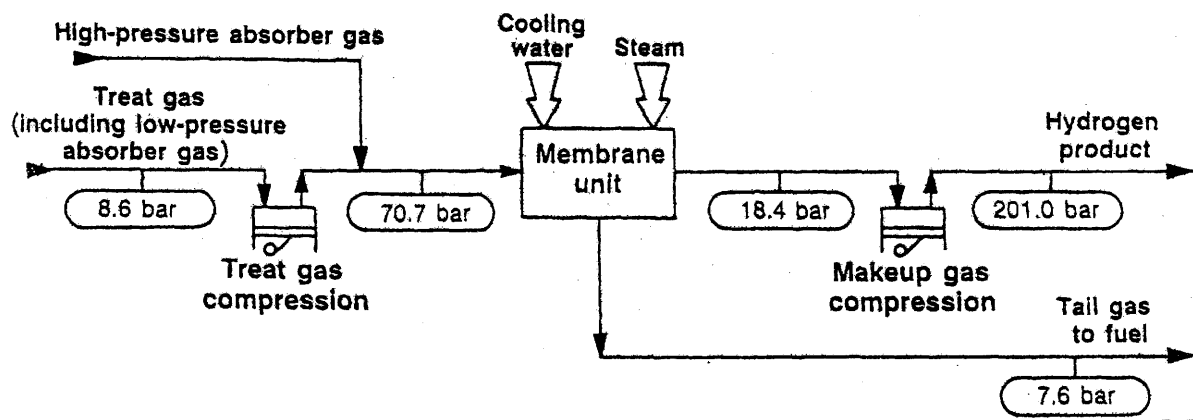


図 5.2.3 接触改質装置のオフガスからの水素回収フローシート

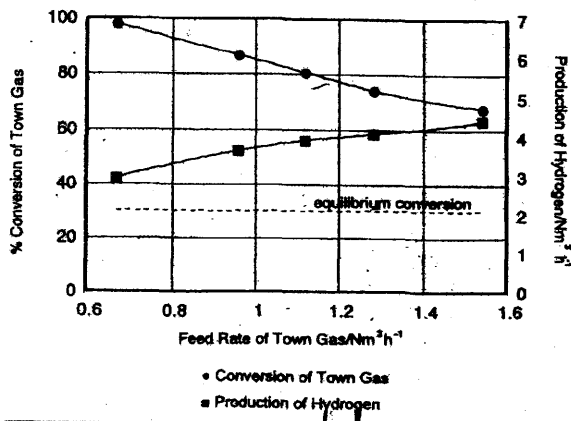


図 2.4.1 Conversion of town gas and hydrogen yield in the membrane reformer as a function of the feeding rate of town gas at 550°C and 6.2 atm, with a steam/carbon ratio of 2.4.

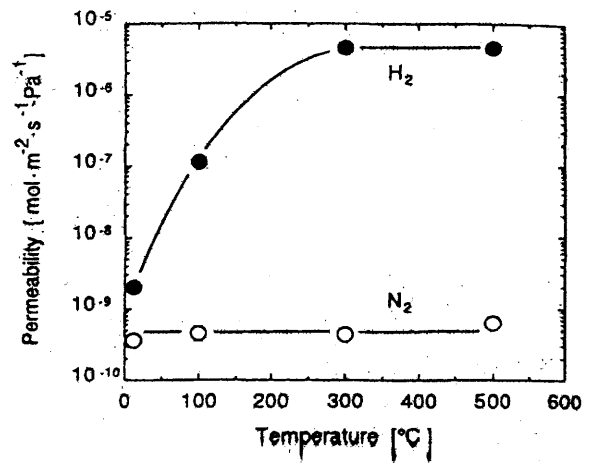


図 2.5.1 Effect of Permeation temperature on permeabilities of palladium membrane formed with maximum temperature of 300°C.

表 2.1.1 ガス分離膜メーカーの比較³⁾

商品名	PRISM	SEPAREX	UBE	MEDAL
メーカー	MONSANT	AIR PRODUCT	宇部興産	DU PONT
高分子材料	ポリスルホン 多孔質および セルロースアセテート	セルロース アセテート	ポリイミド	ポリアラミド
膜形状	中空糸	スパイラル	中空糸	中空糸
分離係数 (H ₂ /CH ₄)	30 ~ 60	45 ~ 65	200 ~ 250	200
制限値 芳香族化合物	飽和濃度の10%	飽和	ベンゼン 700 ppm トルエン 150 ppm	飽和
硫化水素	分圧 3.5 kg/cd	分圧 3.5 kg/cd	5%	10%
アンモニア	分圧 0.35 kg/cd	分圧 0.35 kg/cd	100 ppm	飽和
二酸化炭素	—	—	—	25%
水蒸気	飽和	飽和	飽和	飽和

注) 一印は未調査を示す。

表 2.1.2 種々のガスの膜透過速度
(O₂がPS膜を透過する速度を1.0とした時の相対値)

Membrane	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
Polysulfone	13	0.2	1	0.22	6	—
Cellulose acetate	12	0.17	1	0.20	6	120
Polyamide	9	0.05	0.5	0.05	—	—
Dow product	136	8	32	—	93	—
Permea product	22	0.4	2.3	0.4	9	—
PDMS	649	281	604	3,230	1,070	—

表 2.2.1 水素回収方法の比較

	ガス分離膜法	PSA法	深冷法
設備投資額比	1	1.3	2 ~ 3
最高圧力使用圧力 (kg/cm ² G)	150	40	70
最高水素濃度(一般)(%)	99	99.9999	98.5
最高水素回収率(一般) (%)	95	85	95
(透過/供給)ガス圧力比	小	ほぼ1	ほぼ1
設備容量変更	容易	ほぼ不可	ほぼ不可
運転	簡単	普通	普通

表 2.2.2 1000t/日の能力を持つアンモニアプラントにおける組成と流量

Composition, mol %	Cryogenic	Membrane
Hydrogen	64.5	64.5
Nitrogen	21.5	21.5
Argon	4.1	4.1
Methane	7.9	7.9
Ammonia	2.0	2.0
Temperature, °C	-20	-20
Pressure, bar	140	140
Flowrate, Nm ³ /hr	7,888	8,300
Hydrogen recovery, %	94	94
Recycle at low pressure, Nm ³ /hr	0	2,461
Recycle at high pressure, Nm ³ /hr	5,435	2,914

*1,000 tons/day.

表 2.2.3 接触改質装置からのオフガスの膜処理による水素回収

Component	Feed gas, mol %	Hydrogen product, mol %	Fuel, mol %
H ₂	73.91	95.24	14.16
C ₁	12.57	4.78	34.48
C ₂	6.78	—	25.79
C ₃	3.71	—	14.09
C ₄	1.83	—	6.96
C ₅	0.49	—	1.85
C ₆ +	0.71	—	2.67
Flow rate Nm ³ /hr	56,335	41,520	14,815
Temperature, °C.	38.5 (normal)	35	35

Utilities consumption—membrane process			
	Power, kw	Cooling water, cu m/hr	Steam, kg/hr
Treat-gas compression	3,904	336	—
Make-up gas compression	4,258	366	—
Feed-gas Preheating	—	—	2,890
Totals	8,162	702	2,890

Utilities consumption—cryogenic process			
	Power, kw	Cooling water, cu m/hr	Steam, kg/hr
Treat gas compression	3,904	336	—
Make-up gas compression	1,966	169	—
Feed-gas preheating	—	—	—
Regeneration-gas heating	200	—	—
Regeneration-gas cooling	—	18	—
Totals	6,070	523	—

表 2.4.1

Operating conditions at each stream (stream IDs are shown in Fig. 5)

Stream (ID)	Flow rate	Temperature (°C)	Pressure (atm)	Composition (vol. %)							
				MeOH	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	
Feed (1)	45 cc/min	155	10	64	36						
Pure H ₂ (2)	33 NI/min	300	1			100					
Blood (3)	33 NI/min	300	1	2	19	37	36	6			
Air (4)	125 NI/min	25	1						21	79	
Exhaust (5)	148 NI/min	80	1		7		13		12	68	

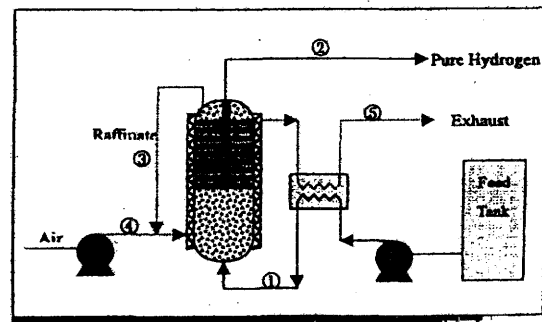


Fig.5. Schematic diagram of unit module test station

表 2.5.1 [A-21]

Summary of CVD conditions

Metal	Sublimation temp. (K)	Deposition temp. (K)	CVD rate ($\mu\text{m h}^{-1}$)	CVD time (h)	Thickness (μm)	$(S_{\text{H}_2/\text{N}_2})^{\text{a}}$	Heat of adsorption (kJ mol^{-1})
Rhodium	473	513	1.24	14	17.3	80	117
Iridium	483	513	1.04	8	8.3	93	109
Palladium ^b	433	543	0.13	24	3.3	240	117
Ruthenium ^b	473	543	0.24	14	3.2	120	118
Platinum ^b	473	493	0.29	20	5.8	210	109

^a Ideal permselectivity for H_2 over N_2 at 773 K.

^b Quoted from [A-9]

表 2.5.2 [A-20]

Effects of CVD and electroless-plating membranes on steam reforming of methane^a

Membrane	Permeance ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$)	Selectivity H_2/N_2	CH_4 conversion (%)	Permeated dry-gas composition (vol.%)			
				H_2	CO	CO_2	CH_4
CVD							
Pd	0.35	13.0	70.8	95.4	0.4	3.9	0.3
Ru	0.30	6.5	47.0	85.7	1.4	12.3	0.6
Pt	0.33	280	83.4	99.0	0.3	0.3	0.4
Electroless-plating Pd (8 μm)	0.35	∞	86.4	100	0	0	0

^a Temperature, 773 K; pressure, 1 atm; catalyst weight, 0.7 g; methane feed rate, 25 cm^3 (STP) per min; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio, 3.