

水素分離用パラジウム－銀合金膜の表面反応速度へ及ぼす共存ガスの影響

宇根本篤^a, 開米篤志^b, 佐藤一永^b, 大竹隆憲^b, 八代圭司^b, 水崎純一郎^b, 川田達也^a,
常木達也^c, 白崎義則^c, 太田洋州^c, 安田勇^c

^a東北大学大学院 環境科学研究科

980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6

^b東北大学 多元物質科学研究所

980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

^c東京ガス株式会社 技術研究所

230-0045 横浜市鶴見区末広町1-7-7

Effects of Co-existing Gas with Hydrogen on Surface Reaction Rate of Palladium-Silver Membranes for Hydrogen Separation

Atsushi UNEMOTO^a, Atsushi KAIMAI^b, Kazuhisa SATO^b, Takanori OTAKE^b, Keiji YASHIRO^b,
Junichiro MIZUSAKI^b, Tatsuya KAWADA^a, Tatsuya TSUNEKI^c, Yoshinori SHIRASAKI^c,
Yoshu OTA^c, Isamu YASUDA^c

^aGraduate School of Environmental Studies, Tohoku University

6-6 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

^bInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

^cTokyo Gas Co., Ltd.

1-7-7 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0045, Japan

In order to clarify how a co-existing gas such as water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide or methane affects the hydrogen permeability of Ag 23wt%-Pd membrane of 20 μm in thickness, hydrogen permeation measurements were carried out. The hydrogen permeation fluxes were reduced when the co-existing gas was introduced together with hydrogen. By a precise analysis of the surface reaction, an empirical rate equation of the surface reaction has been proposed as functions of temperature, partial pressure and the components of the co-existing gas. The hydrogen permeation flux at 873 K was estimated using the rate equation obtained for the surface reaction with the co-existing gas. It was suggested that the co-existence of water vapor affects the hydrogen permeability the most. The interference effect of the co-existing gas is negligible for the membranes thicker than 10 μm . Due to slow surface reaction kinetics, the permeation flux does not increase inversely proportional to the membrane thickness. The permeation flux becomes saturating to a constant determined only by the surface reaction rate as the membranes thinned.

Key words: palladium-silver membrane, hydrogen permeability, co-existing gas, surface reaction, Membrane Reformer

1. 緒言

パラジウム系合金膜は水素を選択的に透過し、その透過能が高いことで知られており、水蒸気改質反応を利用した水素製造システムと組み合わせて純水素を取り出す水素分離膜としての利用が期待されている。2004年度、東京ガス（株）により作製された水素分離型改質器の試作機では、純度5Nの水素を40Nm³h⁻¹で製造することに成功した [1]。しかしながら、この透過水素流量はバルク拡散律速を仮定した推算値から比べると、およそ半分程度でしかなかった[2]。この透過流量の減少は、供給側での共存ガスの表面反応への阻害によるものであることが疑われた。

水素透過膜における水素透過過程は図1に示すように、
 Step 1: 供給側表面での表面反応過程：水素分子の吸着・解離、
 Step 2: バルク拡散過程、
 Step 3: 下流膜表面での表面反応過程：水素原子の結合・脱離、
 の3つの過程から成る。

バルク拡散による流束 J_H は、Fickの第1法則により表現される。

$$J_H = -D \frac{\partial C_H}{\partial x} \tag{1}$$

ここで、 D は拡散係数、 C_H は水素溶解度である。平衡水素溶解度 $C_{H,eq}$ と水素分圧 p_{H_2} の関係はSieverts則に従う。

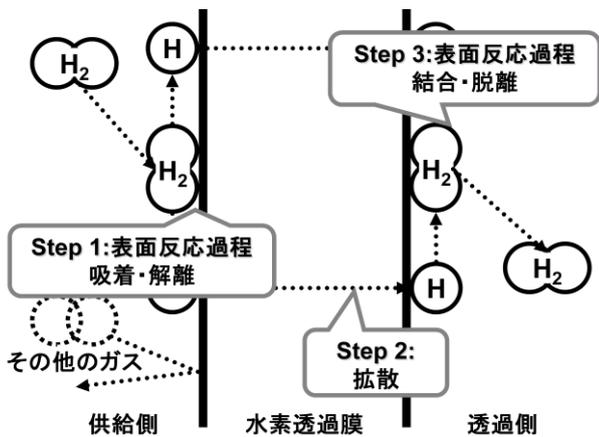


図1. 水素透過過程の模式図

つまり、

$$C_H = K p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

K はSieverts定数を表す。

固体内の水素活量 a_H を次式で定義する。

$$a_H = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

ここでは1気圧水素と平衡な固体内の水素活量を1と定義した。局所平衡を仮定すると、式(1)は次のように書き換えることができる。

$$J_H = -DK (p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial a_H}{\partial x} \tag{4}$$

膜厚を l としたとき、領域 $0 < x < l$ において流速が一定であると仮定すると、

$$\begin{aligned} J_H &= -\frac{DK (p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}}{l} \int_0^l \frac{\partial a_H}{\partial x} dx \\ &= -\frac{DK (p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}}{l} \int_{a_{H,feed}}^{a_{H,perm.}} da_H \\ &= \frac{DK (p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}}{l} (a_{H,feed} - a_{H,perm.}) \end{aligned} \tag{5}$$

ここで、 $a_{H,feed}$ 及び $a_{H,perm.}$ はそれぞれ供給側及び透過側表面での水素活量を表す。ここで、それぞれの膜表面と気相で平衡が成り立っている場合、 $a_{H,feed}$ 及び $a_{H,perm.}$ はそれぞれ、供給側での水素分圧 $p_{H_2,feed}$ 及び透過側での水素分圧 $p_{H_2,perm.}$ で書き換えることができる。

$$J'_H = \frac{DK}{l} \left(p_{H_2,feed}^{\frac{1}{2}} - p_{H_2,perm.}^{\frac{1}{2}} \right) \tag{6}$$

J'_H はバルク拡散が律速である場合の透過水素流量を表す。図2に水素活量分布を示した。ここでは、水素透過過程に対する表面反応の寄与が十分に小さい場合を(a)に、大きい場合を(b)にそれぞれ示した。(a)の場合、すなわち純水素系で知られるように、表面反応が十分に早い場合、透過水素流量は式(6)で推算ができる。ところが、(b)で示すように、共存ガスの妨害効果により表面反応の寄与が大きい場合、供給側表面で水素ポテンシャルのロスが生じる。このため、バルク内でのポテンシャル勾配が小さくなるので、透過水素流量は減少する。これまでに共存ガスがパラジウム系合金膜の水素透過能へ及ぼす

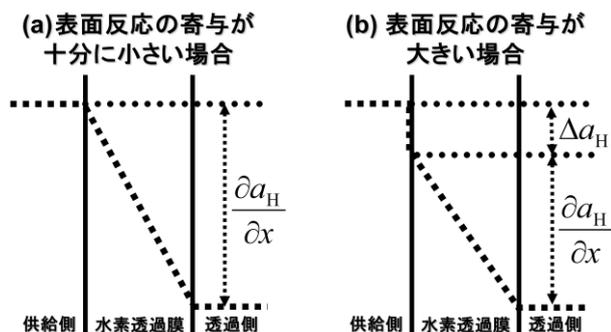


図2. 水素活量分布の比較。水素透過過程に対する表面反応の寄与が(a)十分に小さい場合と(b)大きい場合

影響についてはいくつか報告されている[2-10]ものの、測定が系統的に行われておらず、表面反応の寄与を定量的にまとめた例はない。

本研究では、H₂O、CO、CO₂もしくはCH₄を共存ガスとして導入した系で水素透過実験を行い、それらがAg 23wt%-Pd合金膜の水素透過能へ及ぼす影響を系統的に調べた。さらに、表面反応過程を精密に解析し、表面反応速度式を温度・共存ガス分圧・共存ガス種の関数として表現した。得られた表面反応速度式を利用して、改質ガス雰囲気での水素透過能を推算したところ、大気圧下では、10μm程度以下に薄膜化した場合、表面反応の寄与が顕在化することが示唆された。

2. 実験方法

試料は膜厚20μmのAg 23wt%-Pd合金膜を使用した。合金膜のシートからディスク状に切り取り、2室型の実験装置にセットした。有効反応断面積は0.5cm²である。共存ガスと水素との混合ガスを100cm³ min⁻¹で供給側へ導入し、透過側へはアルゴンを20 から100cm³ min⁻¹の範囲で導入した。測定は、供給側・透過側ともに大気圧下で行った。透過水素流量は石鹼膜流量計(HORIBA STEC / VP-3U)にて測定した。また、導入したガス間で反応が予想される系では、上流出口ガスの組成をガスクロマトグラフ(AGILENT / 3000A Micro G. C.)にて調べた。

3. 結果と考察

3. 1 共存ガスがパラジウム合金膜の水素透過能へ及ぼす影響

図3に共存ガスとしてH₂Oを導入した系での水素透過実験の結果を示した。純水素中での透過流量と比較して、631Kでは、H₂Oを導入しても透過水素流量は減少しなかった。一方で、445KではH₂Oを導入したことで、透過流量が減少した。また、その減少量はH₂O分圧にも依存することがわかった。H₂-CO, H₂-CO₂, H₂-CH₄系でも類似した傾向が見られた。詳細は3. 2で述べるが、いずれの系においても、表面反応速度定数は温度に大きく依存していることがわかった。したがって、図3に示したような、透過流量の減少は、共存ガス種の表面反応活性サイトへの競争吸着が原因であろう。

本研究で検討を行ったすべての系で、供給側入口と出口でのガス組成に変化は見られなかった。

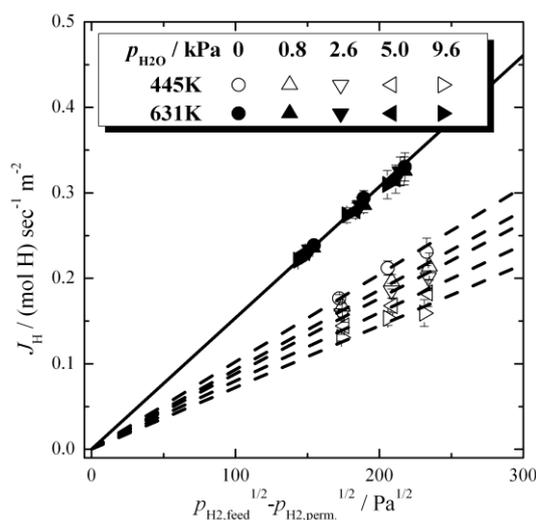


図3. H₂-H₂O系での水素透過実験結果

3. 2 表面反応過程の精密解析

表面反応速度を評価するためには、表面反応の駆動力と透過水素流量の関係を調べる必要がある。ここで、表面反応の駆動力とは、図2に示した表面でのポテンシャルドロップに対応する。供給側膜表面での水素活量 $a_{H,feed}$ は、式(5)により計算することができる。図3で示したように、透過水素流量は、共存ガスを供給側へ導入したことで低下した。したがって、透過側での表面反応は十分に早いと仮定し、透過側表面での水素活量 $a_{H,perm.}$ は水素分圧 $p_{H_2,perm.}$ で置き換えた。式(5)を $a_{H,feed}$ について解くと、

$$a_{H,feed} = \left(\frac{1}{p_{H_2}^{\circ}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{l}{DK} J_H + p_{H_2,perm.}^{\frac{1}{2}} \right) \quad (7)$$

となる。図4にH₂-H₂O系での透過水素流量と表面反応の駆動力の関係を示した。ここでは、ポイントが右側へシフトするほど、表面反応に要する駆動力が大きいということを表す。直線近似により、表面反応速度式を式(8)で表現した。

$$J_H = k \left\{ \left(\frac{p_{H_2,feed}}{p_{H_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} - a_{H,feed} \right\} \quad (8)$$

kは表面反応速度定数を表す。図5に表面反応速度定数のH₂O分圧依存性を示した。定数kは、H₂O分圧のおお

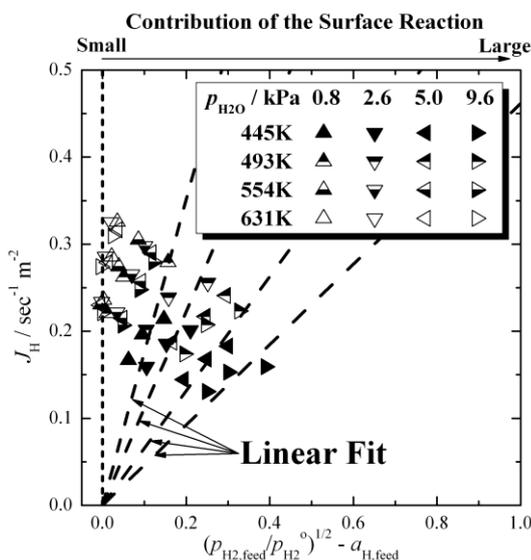


図4. 供給側膜表面での水素のポテンシャルドロップに対する表面反応速度

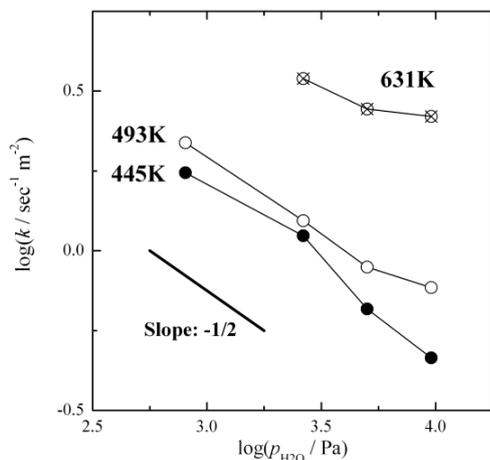


図5. 表面反応速度定数のH₂O分圧依存性

よそ-1/2乗に比例することがわかった。そこで、定数kを次式で書き換えた。

$$k = k' p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

さらに、アレニウス型の温度依存性から、頻度因子k'及び活性化エネルギーE_aを値として得た。

$$k' = k'' \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

Rは気体定数を表す。H₂-CO系、H₂-CO₂系、H₂-CH₄系についても同様の計算を行い、表面反応速度式の一般式として、次式を得た。

$$J_H = k'' p_{co-ex}^n \left\{ \left(\frac{p_{H_2,feed}}{p_{H_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} - a_{H,feed} \right\} \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (11)$$

p_{co-ex}は共存ガスの分圧を表す。表1にそれぞれの系でのn、E_a及びk'の値をまとめた。ここで、サンプルA, B, C, D, Eとは、同一のAg 23wt%-Pd膜から切り出した膜の名称である。H₂-CH₄系については、kがCH₄分圧に対して単純な依存性を示さなかった。すなわち、温度により、-1から0へと様々な分圧依存を示していたため、k'とE_aの値を求めることができなかった。

表1. 表面反応速度式に関するパラメータのまとめ

サンプル 名称	共存 ガス種	n	k' / sec ⁻¹ m ²	E _a / J (mol H) ⁻¹
A	H ₂ O	-1/2	6.47×10 ⁴	2.71×10 ⁴
B	CO ₂	0	1.42×10 ⁶	6.40×10 ⁴
C	CO	-1/2	2.08×10 ⁷	6.60×10 ⁴
D			7.40×10 ⁷	7.11×10 ⁴
B E	CH ₄	-1~0	-	-

図6にH₂O, CO, CO₂もしくはCH₄をそれぞれ10%導入した系での表面反応速度定数kの温度依存性を示した。本研究で検討を行った温度領域ではCOが最も大きな妨害効果を示し、次いでCO₂が大きく、H₂OとCH₄は同程度で最も小さかった。しかしながら、H₂-H₂O系での表

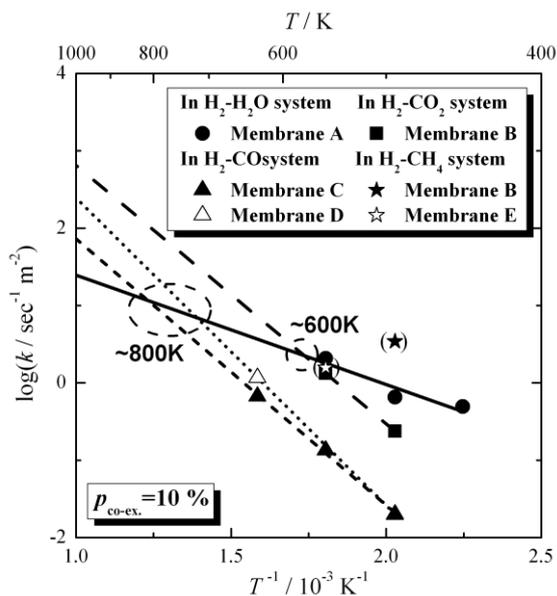


図6. 共存ガスをそれぞれ10%導入した時の表面反応速度定数の温度依存性

面反応速度定数の温度依存性がH₂-CO系やH₂-CO₂系のものよりも弱いので、温度依存性が高温でも変わらない場合、600K付近でCO₂とH₂Oが入れ替わり、さらに800K付近でH₂OとCOが入れ替わる。水素分離型改質器の運転温度である873KではH₂Oが及ぼす妨害効果が最も大きくなると示唆された。

3. 3 様々な雰囲気でのパラジウム合金膜の水素透過能のシミュレーション

3. 2にて得られた表面反応速度式を利用することで、様々な雰囲気でのパラジウム合金膜の水素透過流量を推算することが可能となる。本研究で得られた表面反応速度式及び速度定数に関連するパラメータは大気圧下で得たので、以下のシミュレーションは供給側・透過側共に1気圧の条件で行う。ここで、共存ガスの表面反応への妨害効果による、純水素系からの透過水素流量の減少比 *m* を次のように定義する。

$$1 - m = \frac{J_H}{J_H} \tag{12}$$

式(5)及び式(8)を一つの式にし、*a_{H,feed}*について解く。さらに、式(5)及び式(8)を得られた*a_{H,feed}*と共に式(12)へ代入し、*m*について解くと、

$$m = \frac{DK(p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}}{DK(p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} + kl} \tag{13}$$

が得られる。式(13)及び表1でまとめたパラメータを利用して、水素分離型改質器の運転温度である873Kでの透過水素流量の減少比 *m* を計算し、その結果を表2に示した。計算の結果、*m*の値は0.08以下であった。水素分離型改質器において、Ag 23wt%-Pd合金膜の透過水素流量が半減する[1]原因は、共存ガスの表面反応への阻害効果のみで説明することはできなかった。

表2. 改質ガス雰囲気でのAg 23wt%-Pd合金膜の水素透過能のシミュレーション結果：水素透過係数 *J₀*=4.8×10⁻⁸ (mol H) sec⁻¹ m⁻¹ Pa^{-1/2}；温度 *T*=873 K；膜厚 *l*=20μm

共存ガス種	サンプル名 称	共存ガス比 / %	減少比
H ₂ O	A	30	0.079
		10	0.047
CO ₂	B	-	0.004
		10	0.032
		5	0.023
		10	0.018
CO	D	5	0.013

次に、透過水素流量の膜厚依存性を推算する。式(13)導出時に得られた*a_{H,feed}*を式(8)に代入すると、透過水素流量と上流及び下流での水素分圧との関係は次式で表される。

$$J_H = \frac{kDK}{kl + DK(p_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}} \left(p_{H_2,feed}^{\frac{1}{2}} - p_{H_2,perm}^{\frac{1}{2}} \right) \tag{14}$$

図7に式(14)を用いて計算した、873K、H₂-30%H₂Oでの透過水素流量の膜厚依存性を破線で示した。また、純水素系での透過水素流量も式(6)より推算し、実線で示した。純水素系では、表面反応は十分に早いと仮定している。実線と破線の差が30%H₂Oの表面反応の妨害効果による透過水素流量の減少量に対応する。膜厚が10μmのとき、減少比 *m* は0.15程度であった。これ以上の薄膜化

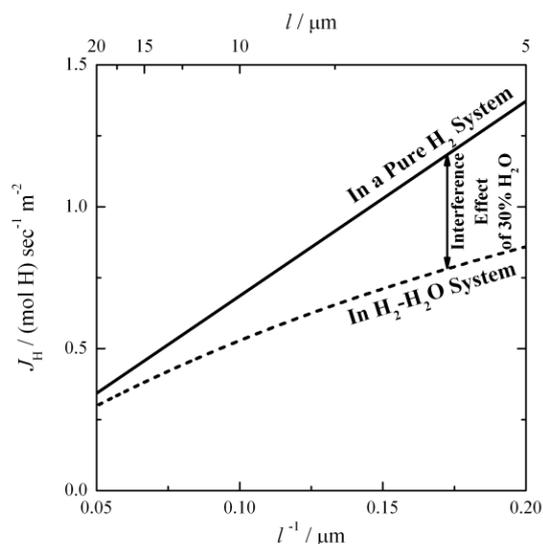


図7. 純水素系及び $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系での透過水素流量の膜厚依存性

で輸送量を増大させようとする場合には、共存ガスによる妨害効果を考慮する必要がある。

4. 結 言

H_2O 、 CO 、 CO_2 もしくは CH_4 が膜厚 $20\mu\text{m}$ のAg 23wt%Pd合金膜の水素透過能へ及ぼす影響を調べるために、水素透過実験を行った。透過水素流量は上記のガスを導入することで減少した。表面反応速度とバルク拡散の流束の連続性に基づいて、表面反応の駆動力と透過流量の関係を調べ、経験的な表面反応速度式を導出した。共存ガス分圧、共存ガス種及び温度依存性を速度定数のパラメータとしてまとめた。表面反応速度定数の共存ガス種依存性から、水素分離型改質器の運転温度である 873K では、 H_2O が最もパラジウム—銀合金の水素透過能へ影響を与えることが示唆された。大気圧下での測定で得られた表面反応速度式及びパラメータを利用して、 873K での水素透過流量を推算したところ、膜厚が $10\mu\text{m}$ のとき、共存ガスの影響による透過水素流量の減少比は0.15程度であった。

謝 辞

本研究はNEDOの水素安全利用等基盤技術開発事業の委託である「高効率水素製造メンブレンの開発」により実施したものである。ここに記して感謝の意を表するとともに、関係各位のご協力に謝意を表する。

参考文献

- [1] I. Yasuda, Y. Shirasaki, T. Tsuneki, T. Asakura, A. Kataoka, H. Shinkai, R. Yamaguchi, "Development of Membrane Reformer for Highly-efficient Hydrogen Production from Natural Gas" in Proc. of the 15th World Hydrogen Energy Conference (CD-ROM), 27 June – 2 July, 2004, Yokohama, Japan.
- [2] T. Tsuneki, Y. Shirasaki, I. Yasuda, "Performance Simulation of Hydrogen Separation Modules for Membrane Reformer", in Abstract of the 2004 Fuel Cell Seminar (CD-ROM), 1 – 5 November, 2004, San Antonio
- [3] R. B. McBride and D. L. McKinley, Chem. Eng. Prog. 61 (1965), 81-85
- [4] H. Yoshida, S. Konishi, Y. Naruse, J. Less-Common Met. 89 (1983), 429-436
- [5] M. Amano, C. Nishimura, K. Komaki, Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 31 (1990), 404-408
- [6] F. L. Chen, Y. Kinari, F. Sakamoto, Y. Nakayama, Y. Sakamoto, Int. J. Hydrogen Energ. 21 (1996), 555-561
- [7] Y. Sakamoto, F. L. Chen, Y. Kinari, F. Sakamoto, Int. J. Hydrogen Energ. 21 (1996) 1017-1024
- [8] A. Li, W. Liang and R. Hughes, J. Membrane Sci. 165 (2000), 135-141
- [9] S. H. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka, S. D. Kim, J. Membrane Sci. 170 (2000), 53-60
- [10] D. Wang, T. B. Flanagan, K. L. Shanahan, J. Alloy. Compd. 372 (2004), 158-164