

# パラジウム金属膜による 高純度水素分離と化学反応への展開

佐藤 剛 一\*

## 1. はじめに

パラジウム(Pd)金属は、結晶格子間に水素原子が侵入できる性質を利用して、水素吸蔵や高純度水素分離が可能であり、水素利用社会において重要なキーマテリアルである。一方でPdの表面は、極めて触媒活性が高く、各種の有機合成触媒や自動車排気ガス処理触媒の構成物質として欠かせない元素でもある。本稿では、Pd膜による水素分離について、膜調製法や問題点などを含めて紹介する。さらにPd膜を利用したメンブレンリアクター(膜型反応器)の研究を通して、金属膜と化学反応の接点について言及する。

## 2. Pd膜と水素選択分離

### (1) Pd膜の特徴

燃料電池等への水素利用を見据え、水素選択分離膜の研究が続けられてきている。水素分離膜は多孔質膜と非多孔質膜に大別できる。マイクロ細孔を有するポーラス材料を利用した多孔質膜は、処理量に優れたものの選択性が十分ではない。非多孔質膜、特に金属膜は格子間に水素原子しか侵入できないことを利用して分離を行うため、理論上の選択性が極めて高いのが特徴であり、99.9999%以上の高純度水素を分離できる。金属種としてPdをはじめ、V, Pt, Nb, PdAg, NiZr等の金属および合金が提案されているが、透過性能や扱いやすさなどからPd膜、Pd合金膜に関する研究と実用化が最も進んでいる。

Pd膜における水素の透過過程は、(1)膜表面での水素分子の解離吸着、(2)解離した水素の膜中(Pd金属格子中)への拡

散、(3)反対側表面での再結合、(4)水素分子としての脱離、のステップで説明される(図1)<sup>(1)</sup>。金属内を水素が拡散するためには膜表面における水素分子の解離が必要であるが、Pdの表面では水素は容易に解離吸着するため、その点でもPdは適している。それゆえに通常の使用では、(2)の拡散過程が律速段階と考えられ、透過速度( $J$ )は、次のSievert式で整理される<sup>(2)</sup>。

$$J = (D \cdot S / l) e^{-E_a / RT} (P_0^{1/2} - P_1^{1/2}) \quad (1)$$

ここで $D$ は水素の拡散速度、 $S$ は水素の膜への溶解速度、 $l$ は膜厚、 $P_0, P_1$ は膜の両側の水素分圧を示す。膜両側の水素分圧差(1/2乗差)が透過のドライビングフォースであり、温度が高いほど透過速度は速くなる(図2)。また、単位面積あたりの水素透過速度を向上させるには、Pd膜厚を薄くすることが重要であることが分かる。

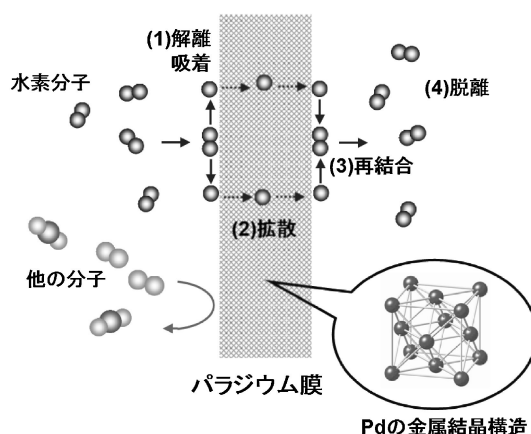


図1 Pd膜における水素透過過程の模式図。

\* 独立行政法人産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター主任研究員(〒983-8551 仙台市宮城野区若竹 4-2-1) Palladium Metal Membrane for High Purity Hydrogen Separation and Chemical Reactions; Koichi Sato (Research Center for Compact Chemical System, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Sendai)  
Keywords: palladium membrane, hydrogen separation, catalyst, chemical vapor deposition, electroless plating, membrane reactor, phenol synthesis, microreactor, microwave  
2010年7月30日受理

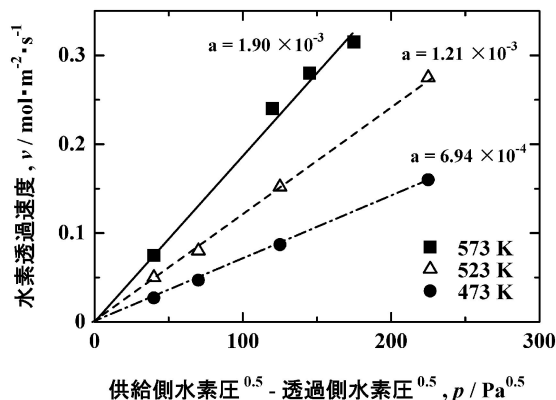


図2 CVD法で調製したPd膜における水素分圧と透過速度の関係(a:透過係数  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0.5}$ ).

一方で、Pd膜使用上の大きな問題として認識されているのは、水素濃度の変化に伴って起こる相変態である。2種類の水素化物相( $\alpha$ 相,  $\beta$ 相)は、568 K以下において共存し、その格子定数( $\alpha=0.389$  nm,  $\beta=0.410$  nm)が異なることから、Pd膜に歪みを生じ膜の破壊が起きる(水素脆化)。したがってPd膜は通常、573 K以上で使用される。また、高温側も膜の耐久性から873 K程度が常用限界と考えられている。これらの温度の制約を解消することは、膜利用の適用範囲の拡大につながるため、様々な研究が進められている。

## (2) Pd水素分離膜の調製

水素分離膜としてのPd膜に求められる性能としては、水素透過性能、水素分離性能、さらに、耐久性、使用温度範囲、コストなどが上げられる。前述したようにPdの薄膜化は水素透過性能の点で有利だが、Pd使用量を削減するコストの問題からも重要である。Pd膜の構造は、自立膜と担持膜の2種類に大別できる。自立膜は一般に圧延で調製され、従来は20  $\mu\text{m}$ 程度の薄さが限界と考えられていたが、最近では5  $\mu\text{m}$ といった薄さの自立膜も報告されている<sup>(3)</sup>。

担持膜は、セラミック等の多孔質支持体上にPd膜を成膜したものであり、自立膜と比べてハンドリングが容易である。支持体には、ガスを十分に透過させる細孔を持ちながら、機械的強度と熱的安定性に優れる必要がある。前述したようにPd膜は一般に高温で使用するため、支持体の熱膨張率がPd膜と近い方が好ましい。研究例が多くコストの関係などからも多様されているのは、 $\alpha$ -アルミナや多孔質ステンレスであり、Pdの製膜性と透過を両立させるために、複合細孔構造や傾斜細孔構造を有するアルミナ等も開発されている。

Pd薄膜の調製法としては、無電解メッキ法を初めとして、化学的気相成長法(Cheical Vapor Deposition: CVD)、マグネトロンスパッタ法、熱分解法、電着法などが報告されている<sup>(4)</sup>。我々の研究センターでは、MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法と無電解メッキ法でPd薄膜の調製を検討している。MOCVD法では、Pd析出部

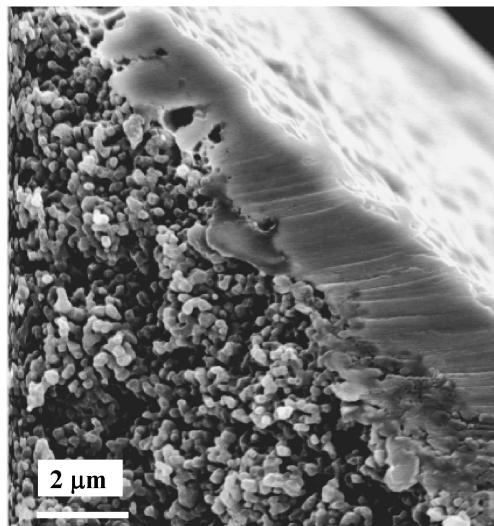
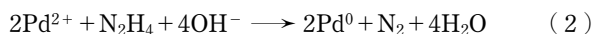


図3 CVD法で調製したPd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の断面SEM写真。

(長さ10 cm)以外をガラスコーティングした外径2.0 mm、内径1.6 mmの $\alpha$ -アルミナ多孔質管(平均細孔径0.15  $\mu\text{m}$ 、比表面積4.5  $\text{m}^2/\text{g}$ )を支持体として用い、Pd( $\text{COOCH}_3$ )<sub>2</sub>を減圧下、433~503 Kで加熱昇華させて管表面で分解析出させる。このときアルミナ管の内側圧を外側より低くすることで、Pd膜をアルミナ管表面に食い込むように形成させ(アンカー効果)、かつ空隙部が生じないようにしている。その結果、十分に薄い(最薄1  $\mu\text{m}$ 程度)にも関わらず(図3)、ピンホールフリーな緻密Pd膜を得ている<sup>(5)(6)</sup>。この膜は、473 Kでも十分な水素透過性能を示し(図2)、後述する膜触媒反応への利用においても、高い耐久性を示している。

無電解メッキ法では、Pd塩をアルミナ表面にdip-coatしてメッキ核を形成した後、それを中心にPdイオンをヒドラジン還元して金属膜を形成させる。



水素脆化を防ぐ手法の一つとしてPdAg合金とすることで $\beta$ 相の生成を抑制する手法が知られており、本法でのメッキ処理時にキレート剤を用いてPdとAgの安定性を調節すると、両金属が任意の仕込み比率で同時に基材上にメッキ出来ることを見出されている<sup>(7)</sup>。しかも本法では金属粒子が小さく、メッキ後の熱処理による合金化処理が、従来法に比して低温かつ短時間で終了するという利点もある。

性能や耐久性を向上させるため、膜構造に工夫を施した例も紹介する。図4に示したのは、Pdのナノサイズ粒子を支持体内部に埋め込んだ“pore-filling”型膜である<sup>(8)</sup>。これは $\alpha$ -アルミナ多孔質基材上にマイクロポアを有する $\gamma$ -アルミナ層を2層調製し、その内側層のマイクロポアにのみPd粒子(平均粒子径12 nm程度)を充填させたものである。光を乱反射するため黒色で金属光沢を示さないという外観上の特徴がある。その調製は、(1) $\alpha$ -アルミナ多孔質基材へのペーマイト塗布、(2)焼成による $\gamma$ -アルミナ層の形成、(3) $\gamma$ -アルミナ層へのメッキ核のディップコート、(4)ペーマイト塗布、

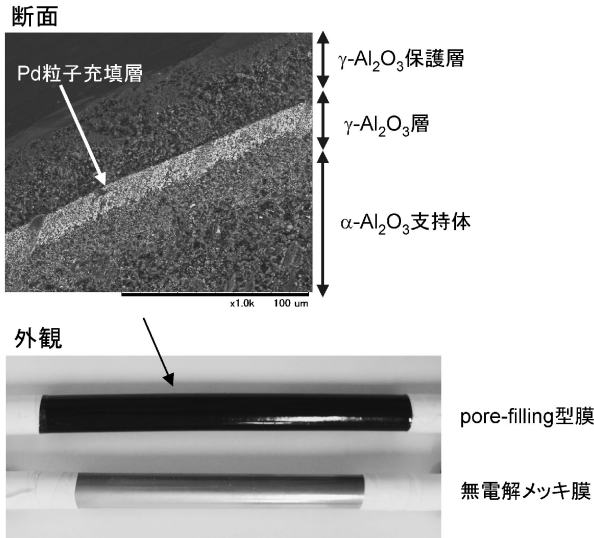


図4 Pore-filling型Pd膜の断面と外観.

(5)焼成による $\gamma$ -アルミナ保護層の形成, (6)無電解メッキによる内側 $\gamma$ -アルミナ層細孔内へのPd析出, の過程を経る. この膜はPd使用量の低減に効果的であるばかりでなく, Pdが表面に露出しないため機械的・熱的強度が向上している. さらにナノサイズのPd粒子は, 表面露出金属量と粒子内部金属量の関係から水素脆化を起こしにくいことが報告されており<sup>(9)</sup>, この膜でも323 Kにおいて安定に水素を透過することが確認され, 膜の使用可能温度を大きく広げている.

### (3) Pd膜の化学的反応性と劣化

前項のCVD膜のように, Pd膜を剥がれにくくするためには, 支持体との物理的な密着性は重要である. 一方で, 支持体とPd膜の界面で化学的な反応が起こってPd化合物が生成すると透過能が低下するため, 化学的には低反応性な材料が好まれる. 多孔質ステンレス支持体では, この合金化の問題が報告されている<sup>(10)</sup>. 支持体として多用される $\alpha$ -アルミナは, 化学的安定性が高いと考えられていたが, 最近の研究で, 923 K付近でPdと反応することが分かってきた<sup>(11)(12)</sup>. 図5は, 無電解メッキで $\alpha$ -アルミナ上に製膜したPd膜の, 長時間水素透過耐久試験の結果である. 823 Kでは, 50時間後もほとんど透過量の変化はないが, 923 K以上では透過量が減少していく. 透過性能が低下した1123 K水素透過試験後のPd膜表面をXPSで測定すると, Pdはほとんど観察されず, 代わりにAl(III)が検出された(図6). Arスパッタリングで深さ方向分析を行うと, 内部に向かうに従ってPdの強度が復活している. この結果は, 支持体のアルミナがPd表面にマイグレートすることを示している. すなわち, Pd膜を透過してきた解離水素は反応性が非常に高いため, Pd膜と $\alpha$ -アルミナの界面においては, 再結合して水素分子として脱離するだけではなく,  $\alpha$ -アルミナを還元する. 還元されたAlはPdに拡散して合金もしくは金属間化合物層を形成するが, これらの水素透過性能は著しく低いた

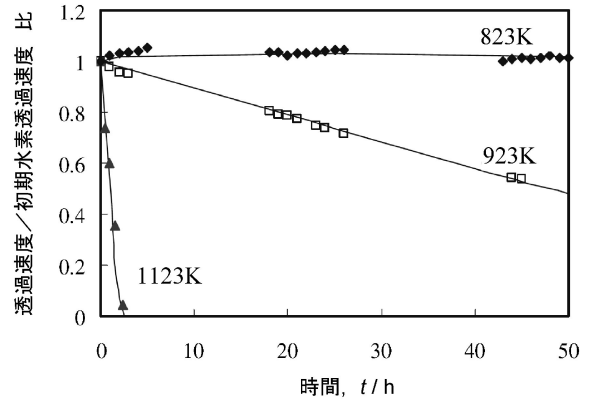


図5 Pd(無電解メッキ)/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜による水素透過試験の経時変化.

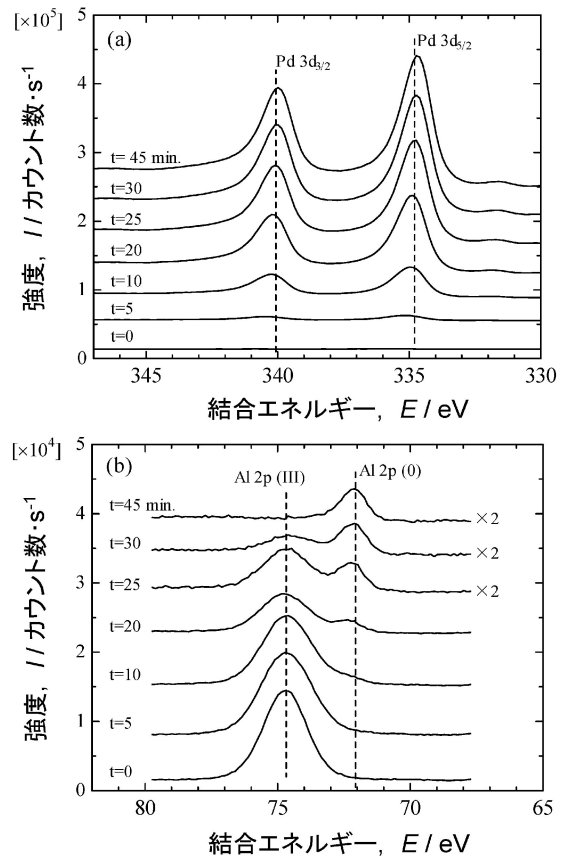


図6 Pd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜(1123 K水素透過試験後)のArスパッタリングXPS分析. (a) Pd3d, (b) Al2p.

めに, 水素透過性能が低下したものと考えられる. このように, 化学的に安定と考えられていた $\alpha$ -アルミナが, 透過水素の存在によって界面で反応する現象は興味深い. なお, イットリア安定化ジルコニアを支持体に用いた膜では, 透過量の低下は見られず高温利用に適していることが分かった.

実際の膜利用では, 水素に伴うガスの影響も考慮する必要がある. 例えば, 改質ガスからの水素取り出しを考えた場合, ガス中には, CO, CO<sub>2</sub>, 炭化水素類が含まれることが多い. COはPd表面に強く吸着して水素の吸着を阻害する

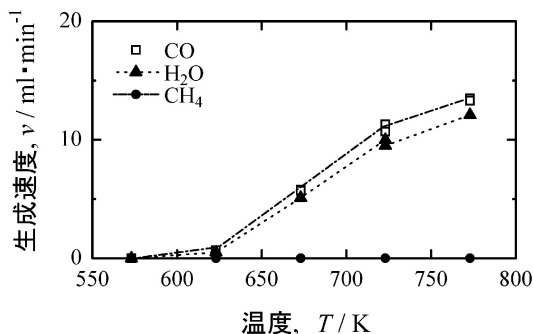
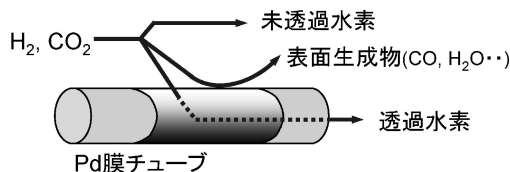
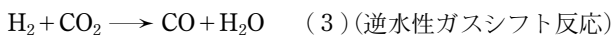


図7 CO<sub>2</sub>を混合した水素透過試験における生成物(H<sub>2</sub>: 850 ml·h<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>: 150 ml·h<sup>-1</sup>, 圧力: 200 kPa).

こと, 炭素質に変化して析出すること, あるいはPd-C化合物が出来ることなどが報告されている<sup>(13)</sup>. CO<sub>2</sub>も, 温度によってはPd表面で水素と反応して, COや表面吸着種を生成し, 水素の透過を阻害することを確認している(図7)<sup>(14)</sup>.



これらの反応によって生じた生成物, あるいは表面吸着種の影響などは, 使用条件(雰囲気, 温度, 圧力等)によって異なることから, それらに即して検討する必要がある.

### 3. Pd膜を利用したメンブレンリアクター

#### (1) メンブレンリアクターの意義と分類, 水素取り出しへの利用

化学工業におけるエネルギー消費の約1/2は, 製造物や中間生成物の分離蒸留過程で使用されているといわれ, 多段階プロセスの簡略化はエネルギー消費の削減に直結する. 反応器に分離膜を組み合わせたメンブレンリアクター(膜型反応器)は, 反応と同時に分離・精製を行うことで行程を削減できることなどから注目されている. さらにメンブレンリアクターの特徴として, 通常の固体触媒とは異なる特異な反応場を利用できることが挙げられ, 反応活性の向上や新規反応経路の導出などの研究も進められている.

メンブレンリアクターは大きく3種類に分類できると提案されている. すなわち, (1)特定の生成物を反応系内から引き抜くもの(extractor), (2)反応原料を分けて供給し, 反応管に沿って徐々に供給するもの(distributor), (3)膜自身に触媒機能をもたせ, 膜の細孔内や表面で反応を行わせるもの(contactor)である. Pd膜を利用したメンブレンリアクターは(1)のextractorとして利用されることが多い. すなわち反応と同時に目的物である水素を選択的に引き抜けば, その後

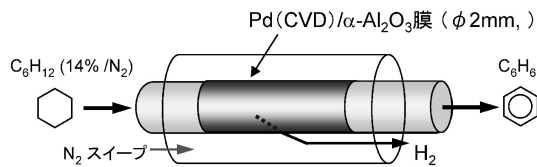
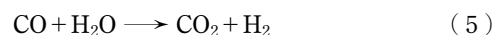
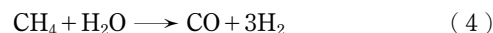


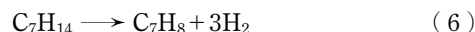
図8 シクロヘキサン脱水素反応における水素引き抜き(圧力: 100 kPa).

の分離回収の工程を省くことができる. 例えばメタンの水蒸気改質反応による水素製造への適用が考えられる.



リアクターは二重管構造として内側にPd膜管を設置し, その内部に固体触媒(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)を充填する. 内側に供給されたメタンと水蒸気は触媒上で反応して水素が生成し, この水素はPd膜を通して選択的に分離される. この方法では, 平衡制約を解消できるという利点もある. 水蒸気改質反応は著しい吸熱反応で熱力学的平衡の制約を受け, 低温では転化率を上げることができず, 一般には1000 K以上の温度で実施される. ここで系内から水素だけを取り除くと, 平衡は水素生成側にシフトし, 水素収率の向上が図れる. 逆に言えば, 一定量の水素を取り出すのに必要な温度は低下する. 反応温度の低下はエネルギー消費量の削減につながり, Pd膜の場合, 耐久性が高い温度域でのオペレーションが可能となる. 実際にこのコンセプトを利用して, 東京ガス㈱は, 都市ガスの改質による水素供給ステーションの実証試験を行っている. 2007年度には40 Nm<sup>3</sup>/h級のシステムにて水素製造効率81.4%に達したと報告されている. 反応温度は773 K付近とのことである<sup>(15)</sup>.

我々の研究センターでも, 有機水素貯蔵媒体からの水素取り出しをターゲットに, シクロヘキサンからベンゼン, メチルシクロヘキサンからトルエンといった脱水素反応において, 同様のコンセプトで研究を行っている(図8)<sup>(16)(17)</sup>.



これらの脱水素反応は水蒸気改質反応と同様に平衡制約の問題がある. 家庭用燃料電池などオンサイトで水素を取り出すことを考えると, 高い温度条件は好ましくない. そこでPd膜を使って水素を引き抜けば, 反応温度を低温化しつつ, 燃料電池の利用に適した高純度水素が取り出せるわけである. ここで, 前述の温度制約の少ないpore-filling型膜を用いることなどによって, 低温での動作も確認されている<sup>(16)</sup>.

#### (2) 特異な反応場の利用

膜表面にバルク内部を透過してきた活性種を供給できることは, メンブレンリアクターの特徴の一つであり, 通常の固体触媒では実現できない特異な反応場としても期待される. Pdメンブレンリアクターの場合では, 膜表面に供給される水素は全て解離活性化されており, その濃度は透過速度で制御できるという特徴がある. 例えば, 過酸化水素はグリーン

ケミストリーの酸化剤として期待されている物質であるが、酸素と水素から合成することは難しく、多段階ステップで製造されている(アントラキノン法)。そこで、Pd膜を用いて透過水素と酸素を水中で反応させると、過酸化水素が直接合成できることが分かった<sup>(18)</sup>。



これは解離活性化水素を利用して、通常は困難な反応を実現させた例である。また、膜を介することで、安全に水素と酸素の反応を実施することができる。

### (3) Pd膜リアクターによる芳香族直接水酸基導入反応

このPd膜の特異反応場を利用して、芳香族化合物への直接水酸基導入反応、特にベンゼンからフェノールへの直接転換を検討した。分子状酸素を酸化剤としてフェノール合成を実現することは極めて困難であり、工業的にはクメン法で合成されている(図9(a))。クメン法自体は絶えず改良が進められているが、単流収率は5%程度といわれ、また典型的な多段階プロセスであるため、使用エネルギーの60%以上は分離・濃縮過程に使われている。

ベンゼンからフェノールの直接合成に関する研究は、過去20年以上にわたって試みられている<sup>(19)(20)</sup>。分子状酸素による直接合成が困難な理由としては、遷移金属等を中心成分とした固体触媒を用いる場合、分子状酸素から生成するイオン性の酸素種(O<sup>2-</sup>等)がベンゼンの酸化反応を進行させ水酸基導入に寄与しないこと、さらにフェノールの反応性がベンゼンより高いことから容易に逐次反応を受けやすいということが挙げられる。水酸基導入には中性あるいはラジカル性の酸素種が必要とされており<sup>(21)</sup>、これらをいかに効率よく生成させるかが重要である。現在、検討されている直接合成法は、特殊酸化剤(N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の利用、水素等の還元剤の混合による酸素の還元的活性化、などに大別できるが、N<sub>2</sub>Oの利用は高活性ではあるが高コストであること、還元剤の混合

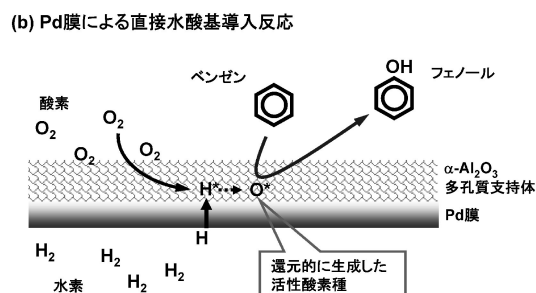
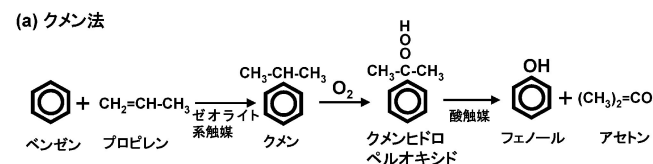
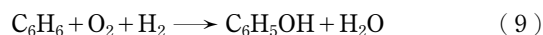


図9 フェノールの合成(a)クメン法、(b)Pd膜による直接水酸基導入反応。

は爆鳴気の生成による安全上の点から運転条件が束縛されるなどの問題がある。

Pd膜リアクターによる水酸基導入反応は、活性酸素種の生成に透過水素を使うことが特徴である(図9(b))。すなわち、Pd膜の両面にそれぞれ水素および酸素とベンゼンの混合ガスを流すと、Pd膜を透過した解離活性化水素によって酸素が還元的に活性化され、この活性酸素種がベンゼンと反応することによって、フェノールを一段で合成する。



本リアクターでは、特殊な酸化剤を必要とせず、かつ酸素と水素を分離供給するため爆鳴気が発生する問題もない。透過水素は全て解離活性化されてPd表面に供給されるので、活性酸素の生成効率が高いことも期待できる。ベンゼンとフェノールは沸点が大きく異なるので分離も容易である。このように、膜リアクターの特異な反応場を活性種の創生に利用して、従来は困難とされてきた反応を実現させた例といえる。

実際の実証試験は、MOCVD法によって調製した管状Pd膜(Pd膜長10cm)を用いて行った。Pd膜の外側にヘリウムで希釈した水素、内側には酸素、ヘリウムと気化させたベンゼンの混合ガスを流し、外側から水素を透過させて膜の内側表面で反応させた。その結果、423Kにおいてベンゼン転化率13%、フェノール選択率85%の結果が得られ、本反応が進行することを実証した<sup>(5)</sup>。ただし、反応活性は膜の個体差などに依存し、平均的に得られる活性としてはベンゼン転化率10%、フェノール選択率50%程度であった。反応の経時変化の例を図10に示す。反応初期には導入期が存在するものの、その後は安定して30時間以上の活性が維持されており、Pd膜が性能を失わずに機能していることが分かる。

ベンゼン以外の芳香族化合物について反応を行ったところ、トルエンや安息香酸メチルでも水酸基導入反応が起こることを確認した<sup>(5)(22)</sup>。これらの基質の場合では、目的生成物(クレゾール、サリチル酸メチル)の収率は十分ではないが、トルエンの場合、メチル基の酸化に優先して水酸基導入が起こること、安息香酸メチルの場合、求電子的にはメタ配向性だが、オルト位のサリチル酸メチルが生成することか

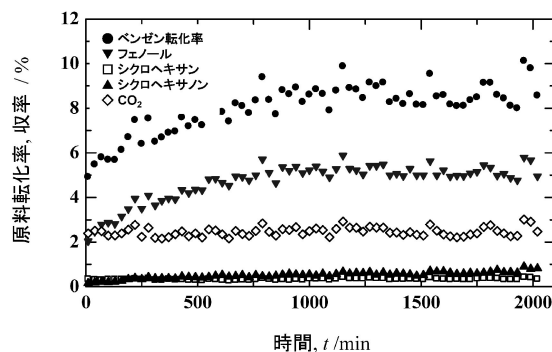


図10 Pd膜を利用した水酸基導入反応の経時変化(413K)。

ら、反応には前述の中性・ラジカル性の酸素種が関与しているものと考えられる。

#### (4) 水酸基導入反応の詳細と活性向上

図10に示したように、本反応の主な副生成物はCO<sub>2</sub>、シクロヘキサン、シクロヘキサノンである。2価フェノールなども確認できるが、これらは著しく少ない。予想される反応経路を図11に示す。この反応では、同一の反応管内で水酸基導入に加え、酸化と水素化の副反応が見かけ上同時に行っていることになり、これらの抑制がフェノール収率の向上に重要である。

反応条件を検討したところ、反応温度を430 K以上にすると完全酸化が進行しやすくなるため413 K程度が適していること、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>比が選択性に大きく影響し、4程度で最大のフェノール収率を示すことなどが分かった(図12)<sup>(23)</sup>。このような反応結果を解析することから、反応管内部の様子が推測できる。すなわち、10 cm長のPd膜の入り口付近では、酸素濃度が高く、ベンゼンの完全酸化が主として起こる。管の途中で酸素は全て消費され、それより後部では還元雰囲気となって水素化反応が進行する。水酸基導入反応は、透過水素と酸素・ベンゼンが共存し、かつ酸素濃度が低下して酸化反応が抑制されている部分、すなわち膜の中間部でのみ選択的に進行しているものと考えられ、この仮定は膜長を変えた実験から妥当であることが示された。

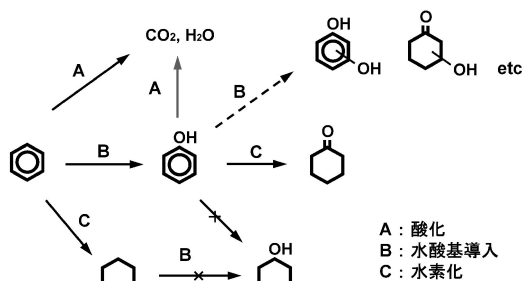


図11 Pd膜を利用した水酸基導入反応における反応経路。

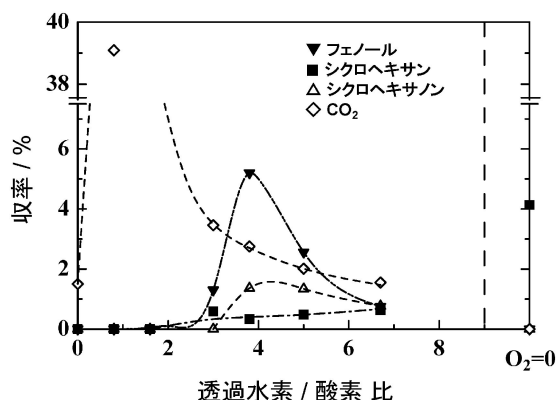


図12 Pd膜を利用した水酸基導入反応におけるH<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>比の影響(413 K)。

以上のように本反応ではPdの一部分しか水酸基導入に有効利用されていない。この有効部分の範囲は、導入する酸素、水素量で決定される。事実、反応中のPd表面は酸化還元状態にあり、酸素・水素濃度に応じて変化する<sup>(24)</sup>。したがって活性の向上にはガス導入法やリアクターデザインを最適化する必要があることが分かった。膜調製法の影響を検討したところ、無電解メッキで調製した膜は、CVD膜より活性が低かった<sup>(25)</sup>。これは、無電解メッキ用のPd核が完全酸化などを促進させるためである。他の活性金属をアルミナ支持体表面に担持して二元機能促進効果を検討したところ、Cuの添加は水素化活性を促進させることで完全酸化を抑制し、水酸基導入に効果を示すことなどが分かってきた<sup>(26)</sup>。リアクターデザインとしては、流路を狭くしてデッドボリュームを減らし、Pdの有効表面積を増やす手法を検討した。Pd膜メンブリアクターにおいて膜流路を狭くすることが活性に与える影響は、シクロヘキサンの脱水素反応でも確認している<sup>(17)</sup>。スケールアップが難しいということが膜反応器の課題の一つとされているが、リアクターを小型化してナンバリングアップすることによって収量をあげる対策が考えられる。また、Pd膜の調製に関しても、小型化の方が歩留まりの向上では有利である。そこでマイクロメンブリアクターの利用についても検討を行っている。

## 4. Pdメンブリアクターの新展開

### (1) Pdマイクロメンブリアクター

数十から数百μmの微細流路で反応を行うマイクロリアクターは、分子拡散速度の短縮や、高速な物質移動、熱応答の早さなどの特徴があり、ここ10年ほどは特に研究が盛んである<sup>(27)</sup>。Pd膜をベースとしたマイクロメンブリアクターについても、最近いくつかのグループで検討され始めている。

図13は東北大学江刺研究室との共同研究で、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)技術を利用して調製したPdマイクロメンブリアクターである<sup>(28)</sup>。P型Si基板に酸化、マスキング、エッチングを繰り返して多孔質SiO<sub>2</sub>ベースを調製し、その上にスパッタリングによりPd膜を作成、併せて流路、通電加熱用ヒーター等を形成して製作している。チップサイズは25×20 mm、Pd膜のサイズは5 mm四方で膜厚は0.3~0.4 μmと十分に薄く、水素透過量は既存メンブレンと遜色ないことが確認できた。モデル反応として1-ブテンと透過水素の反応を試みたところ、70%以上の転化率が確認でき、流量を変えることで、n-ブタンへの水素化と2-ブテンへの異性化の選択性を容易に制御することが可能であった。

本リアクターを、ベンゼン水酸基導入反応に利用したところ、20%ほどのフェノール収率が確認でき、Pdマイクロメンブリアクターの効果が確認できた<sup>(29)</sup>。MEMS技術で調製した本リアクターの特徴を生かせば、さらなる活性の向上も期待できる。例えば、リアクターの熱容量が小さくヒ-

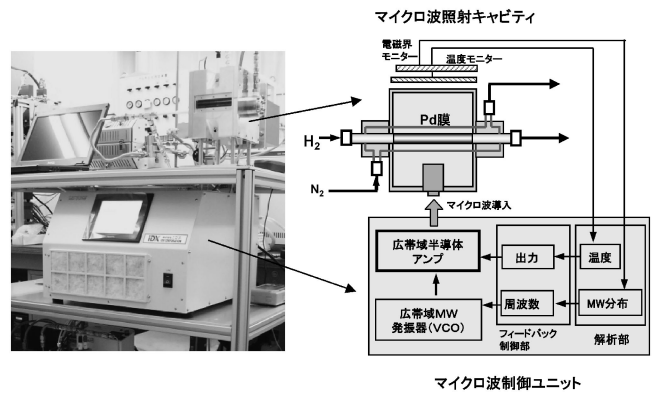
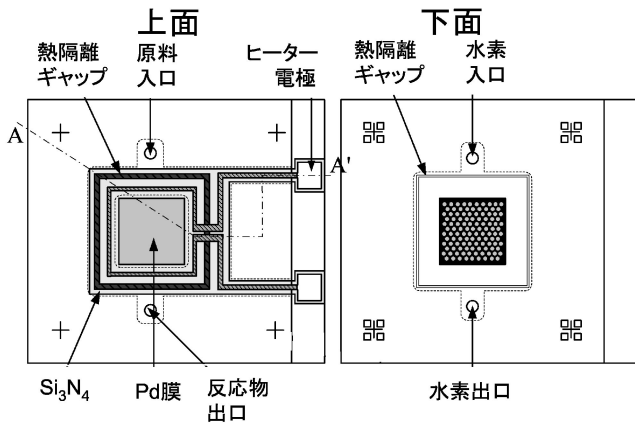


図14 Pd膜とマイクロ波を利用した水素製造分離装置。

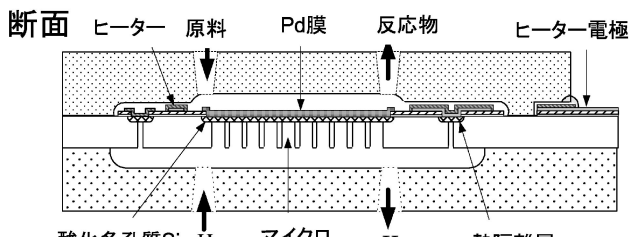


図13 Pdマイクロメンブレンリアクター。

ターを任意箇所埋め込み可能なことから温度を局所的に制御できること、流路・流路を自在にデザインできることから反応場の最適化を図れることなどが考えられる。

## (2) マイクロ波加熱による水素透過量の高速制御

Pd水素分離膜を家庭用燃料電池等へ利用することを考えると、起動・停止時などにおいて迅速な温度制御ができることが望ましい。そこで膜温度および水素透過量を高速制御するため、一般的な電気炉に換えて、マイクロ波加熱による水素の分離システムを検討した。マイクロ波加熱は、物質を直接誘電加熱するため、高速加熱や選択加熱が出来るなどの特徴を有している。しかし一般にマイクロ波は、照射空間内で乱反射を起こすため均一な加熱が困難とされており、それゆえ化学反応への利用についても、液相でのバッチ反応がほとんどである。一方で最近、反応管の表面にマイクロ波を集中させる技術が開発され、気相流通反応への応用が期待されている<sup>(30)</sup>。これは、円筒状マイクロ波照射空間(キャビティ)内部に定在波を発生させ、中央に設置した膜チューブ表面に電界エネルギーを集中させるものである。この技術とPd膜を利用して、マイクロ波加熱型の水素分離製造装置の開発を実施した。ここで金属膜はマイクロ波を反射するが、金属をナノ粒子化したpore-filling膜ではPdの誘電損失が変化することを利用して誘電加熱を可能にした。この膜を使うことで脆化の影響も少なく、室温から673 K付近までを運転範囲として安定な運転を実現している。また研究の過程で、金属薄膜のマイクロ波加熱法も開発した<sup>(31)</sup>。これは膜表面で磁界最大となる空間を設計し、ジュール損による加熱を行う

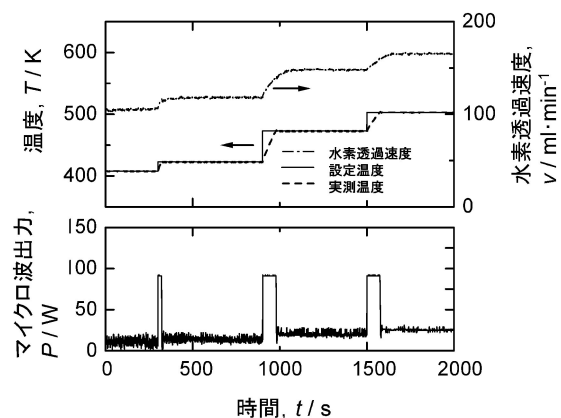


図15 マイクロ波によるPd膜温度と透過水素量制御の例。

手法である。低出力域でのマイクロ波精密制御を行うため、発振デバイスとして、従来のマグネトロンに変えて、半導体利用アンプも設計している。これらの技術を融合して、新規な水素分離製造システムのプロトタイプ作成に成功した(図14)<sup>(32)</sup>。図15には、マイクロ波による膜温度および水素透過量の制御例を示す。温度上昇命令を出すと、マイクロ波出力は最大に達し、迅速に膜温度を上昇させる。設定温度に達すると、マイクロ波出力は定常状態に戻るが、このときオーバーシュートは観察されない。温度降温時でも同様に制御性は高い。これはマイクロ波加熱が膜のみを加熱するため、筐体等からの伝熱が問題とならないためであり、実際に673 K加熱時でも、アルミニウム製のキャビティは素手で触ることができる。本プロトタイプは高速な温度制御、水素透過量制御が可能であり、高速コールドスタート、負荷変動制御などに対応できる。また、本リアクターは、メンブレンリアクターとして膜触媒反応を行うことも可能であり、温度制御性を生かした反応系の開発を進めている。

## 5. おわりに

Pd膜は水素の透過媒体であると同時に、その表面が触媒作用を示すユニークな性質を示し、その両者は密接に関係し

