ナノワイヤー型銀触媒によるエチレンのエポキシ化に関する研究

リン酸ジルコニウム系ナトリウム超イオン伝導体（Na Super Ionic Conductor: $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}O_{12}$ (x=0～3): NASICON）にイオン交換で銀を導入したものに電子照射すると、直径が数 10 nm までの、アスペクト比 2000 以上の銀ナノワイヤーが形成する。本共同研究では、この銀ナノワイヤーを、工業的に重要な触媒反応であるエチレンの酸化によるエチレンオキサイドの合成に対する触媒としての可能性を検討することを最終的な目的とした。本研究では、その基礎データを得るべく、リン酸ジルコニウム系担体が銀の触媒活性に及ぼす影響を検討するため、常法で調製した各種銀担持触媒の活性と比較することにより、担体の活性への影響を検討した。さらに、電子照射を用いて調製した銀ナノワイヤー触媒を用いて活性試験を行った。

今回実験に用いた担体は、α-Al_2O_3、$Zr(HPO_4)_2$、NASICON である。銀担持触媒は錯体形成法を用いて調製した。触媒の構造解析は XRD を用いた。銀ナノワイヤー触媒は、銀イオン交換リン酸ジルコニウム系化合物に電子照射を行い調製した。触媒活性試験には、常圧固定床流通式反応装置を用い、触媒量 0.50 g、反応温度 350℃、エチレン流量：酸素流量：ヘリウム流量＝5 ml/min：4 ml/min：21 ml/min の原料ガス流量を基準条件とした。

錯体形成法によって調製した Ag-NaCl/α-Al_2O_3、Ag-NaCl/$Zr(HPO_4)_2$ および Ag-NaCl/NASICON の XRD より、いずれも金属銀によるシグナルが検出された。一方、担体に起因するシグナルは検出されなかった。３種類の銀担持触媒の活性を比較すると、α-Al_2O_3 を担体とした触媒が最も高いエチレン変化率を示し、$Zr(HPO_4)_2$ を担体とした触媒が最も高いエチレンオキサイド選択率を示した。一方、NASICON を担体とした触媒は、エチレン選択率、エチレンオキサイド選択率とも３種類の触媒の中で最低であった。

電子照射を用いて調製した銀ナノワイヤー触媒を XRD で分析を行うと、上記の錯体形成法によって調製した触媒の場合と異なり、銀によるピークは検出することができず、上記の錯体形成法によって調製した Ag-NaCl/NASICON よりも銀が高分散化している可能性があった。銀ナノワイヤー触媒を用いて活性試験を行い、Ag-NaCl/NASICON と活性を比較すると、エチレン変化率は同程度であったが、エチレンオキサイド選択率は銀ナノワイヤー触媒の方が高くなり、銀の高分散化を示唆した。銀ナノワイヤーの有利性を明らかにできたが、さらなる活性の向上を目指し、担体の修飾とアスペクト比の影響などの検討を継続している。