

担持イリジウム触媒上での一酸化炭素を還元剤とする NO 選択還元反応

羽田政明

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29Selective Reduction of NO with CO as Reductant
over Supported Iridium Catalysts

Masaaki Haneda

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

Abstract

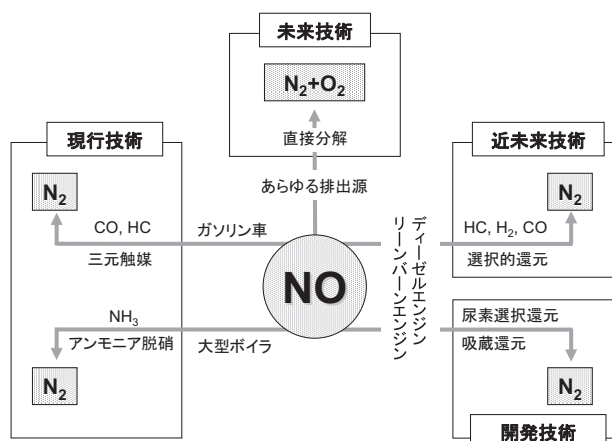
Ir/SiO₂ effectively catalyzed the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and SO₂. The most important characteristic was that coexistence of O₂ and SO₂ is essential for NO reduction to occur. Surface science investigation using Ir(111) single crystal model catalyst revealed that the atomic sulfur is formed via disproportionation of SO₂ and reacted with oxygen adsorbed on the surface to form SO₂, which desorbs from the surface. Therefore, the iridium surface can revert to its initial metallic state. The activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO was effectively improved by addition of Ba. The addition of WO₃ and Nb₂O₅ into Ir/SiO₂ was also found to promote considerably its catalytic activity for NO reduction with CO irrespective of coexisting SO₂. From the comparison of catalytic performance and structural characterizations of Ir/WO₃/SiO₂ catalysts treated under different conditions, Ir metal species interacting strongly with W oxide (denoted as Ir-WO_x) was suspected to be the active site for NO reduction with CO. Ir-WO_x species were found to be preferentially created by high-temperature air calcination. The durability of supported Ir catalysts was examined. The activity of Ir/WO₃/SiO₂ was gradually decreased with reaction time, indicating the low durability. On the other hand, the initial activity and long-term durability of Ir/WO₃/SiO₂ was effectively improved by addition of Ba. The Ba/Ir/WO₃/SiO₂ catalyst in monolithic form showed good performance for NO reduction under the condition of real diesel exhaust.

1. はじめに

自動車や燃焼器からの排ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)は酸性雨や光化学スモッグの原因物質であり、これまでに大気汚染防止法に基づく排出規制やそれに対応した排出対策が取られてきた。図1にNO_x除去触媒技術の概要をまとめるが、ガソリン自動車においては三元触媒法が、ボイラーなどの大型固定発生源にはアンモニア選択還元法が実用化されている。これらの成果により大気中のNO_x濃度は計測が開始された昭和45年以降、徐々に低下してきたが、昭和60年以降はほとんど変化していない¹⁾。とりわけ、都市部におけるNO_x汚染状況には改善の兆しが見られず、深刻な状況となっている。この原因は主としてディーゼル自動車によるものと考えられており、その対策としてディーゼル自動車排ガスの規制値が年々強化され(図2)、2009年からはガソリン自動車並みのポスト新長期規制が実施されている。さらに、これまで対策が遅れていた建設機械、産業機械、農

業機械などのディーゼル特殊自動車に対しても2011年から2014年にかけて規制が強化される予定となっている(オフロード法)²⁾。

ディーゼル排ガスNO_x除去触媒技術の候補としては、図

図1 NO_x除去触媒技術の概要

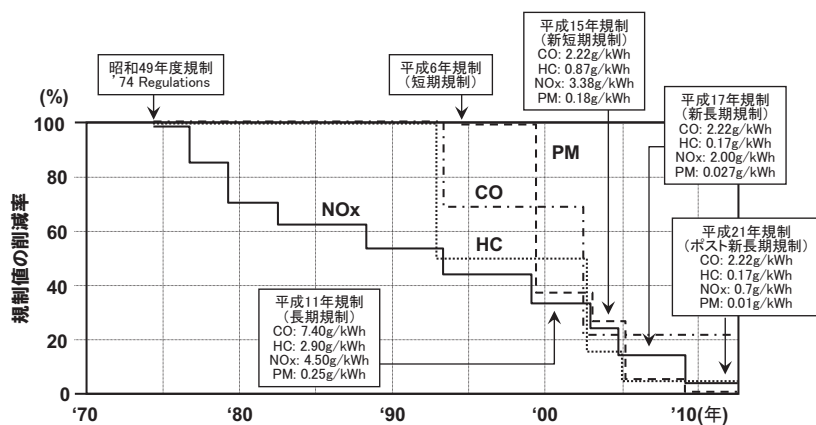


図2 大型ディーゼル車の排ガス規制値の推移

1にも示したように、尿素を還元剤とする選択還元法やエンジン燃焼を間欠的に希薄（リーン）から燃料過剰（リッチ）条件に制御することで NO_x を浄化する NO_x 吸蔵還元法が挙げられ、既に実用段階に来ている³⁾。しかし、前者の方法では尿素供給インフラの構築、負荷変動への追従性、アンモニアリーク、コストなど、後者の方法では排ガス中に含まれる硫黄酸化物（ SO_2 ）による触媒被毒の問題や大型車におけるリーン／リッチ燃焼制御の困難さなど、多くの技術的課題が残されている。したがって、実用化が期待できる最も理想的な NO_x 除去方法として、外部供給の必要がない燃料由来の還元剤を使用し、かつ SO_2 による性能劣化のない革新的な NO_x 除去触媒技術の開発が望まれている。

著者らはこれまでに燃料由来の還元剤として、炭化水素やCO、水素を還元剤とするNO選択還元触媒の研究を実施してきた。その中で炭化水素は、排ガス中に含まれることや燃料を還元剤に使用できることから、 NO_x 吸蔵型還元法のような高度な運転制御を必要とせず、また尿素選択還元法のような還元剤を供給するためのインフラ整備が不要であり、最も実用化に適した方法である。本反応が学術的に報告された1990年以降^{4),5)}、世界中の研究機関で精力的に研究が実施され、本反応に活性を示す多数の触媒が報告された⁶⁾⁻¹⁰⁾。著者らも複合酸化物系触媒を中心に、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ に銀を担持した触媒¹¹⁾やゾルゲル法で調製した $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒¹²⁾⁻¹⁴⁾などが高い活性を示すことを報告した。しかし、排ガス温度が低く、触媒毒となる種々の物質が共存し、負荷変動があるディーゼル自動車の実用条件でも高い活性と耐久性を示す触媒は開発されておらず、これまでのところ実用化には至っていない。

一方、COや水素は三元触媒系の還元剤であるため酸素共存下でのNO選択還元には効果がないとされてきた。しかし、水素還元剤に関しては1997年にPt/Mordenite触媒上で過剰酸素（6%）が共存する条件でもNO選択還元反応が進行することが報告されて以降¹⁵⁾、担持Pt触媒を中心に多くの成果が報告されている¹⁶⁾。この反応

では100～200℃の比較的低い温度域で高い NO_x 浄化率が得られるため、低温のディーゼル排ガス NO_x の浄化に有利であるが、実用的にはオンボードでの水素供給方法に課題がある。一方、COは排ガス中に含まれるだけでなく、ディーゼル車においてもエンジンの運転制御により容易に発生させることが可能なため、水素と比較して実用的にも有利な還元剤である。これまでCO還元剤によるNO選択還元反応に関しては、TausterらによるIr/ Al_2O_3 触媒¹⁷⁾や小倉らによるIr/Silicalite触媒¹⁸⁾など、報告例は僅かであった。

著者らはCOを還元剤とするNO選択還元反応について精力的な研究を実施し、Ir/ SiO_2 触媒が過剰酸素の存在下、 SO_2 の共存によりNO選択還元反応が大きく促進されることを明らかにした¹⁹⁾。この報告を契機として、本反応に活性を示す触媒が報告された²⁰⁾⁻²⁵⁾、ほとんどがイリジウム触媒に関するもので、本反応はイリジウムに特異的な反応であると考えられる。

本稿では、COを還元剤とするNO選択還元触媒の開発研究において著者らが見出したIr/ SiO_2 触媒上での SO_2 による反応促進効果とバリウムや酸化タングステン（ WO_3 ）の添加によるIr/ SiO_2 触媒の改良研究の成果をまとめる。さらに開発触媒の実用性能を把握するために行った実ディーゼルエンジン排ガス評価の結果を紹介する。

2. 実験

2.1 触媒調製

シリカ担持貴金属触媒は、市販の SiO_2 （富士シリシア Cariat G10、 $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）に適量の貴金属原料塩（ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）水溶液を含浸するincipient wetness法により調製した。得られた粉末を110℃で一昼夜乾燥後、空气中600℃で5時間焼成することにより触媒粉末を得た。また比較のため、市販の Al_2O_3 （水澤化学工業 GB-45、 $190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ）にイリジウムを担持した触媒も同様の方法で調製した。

シリカへの酸化物の担持は、市販の SiO_2 （富士シリシア Cariat G10）に種々の金属塩水溶液を含浸し、乾燥後、空气中、500℃で5時間焼成することにより行った（ MO_x/SiO_2 ）。酸化物の担持量は10 wt%とした。このようにして調製した触媒粉末に適量の塩化イリジウム酸（ $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）水溶液を含浸し、乾燥後、空气中600℃で5時間焼成することにより担持イリジウム触媒を調製した。

Ir/ SiO_2 およびIr/ WO_3/SiO_2 への第2成分の添加は、上記の方法で調製した触媒粉末に種々の金属塩水溶液を含

浸し、乾燥後、空気中、600 °C で 5 時間焼成することで行った。

2.2 触媒活性測定

NO 選択還元反応に対する触媒の活性評価は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒 (0.04 g) は反応前処理として、600 °C で 1 時間、10% H₂/He 中で還元処理を行った後、模擬排ガスとして、所定濃度の NO、CO、酸素、SO₂、水蒸気を含むヘリウム希釈の混合ガスを 90 cm³min⁻¹ で流通下、600 °C から 200 °C まで反応温度を変化させて、各温度にて定常状態活性を測定した。各反応温度において、化学発光式 NO_x 分析計 (島津製作所、NOA-7000) により反応が定常状態に達したことを確認後、反応ガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-8A) で定量を行った。反応ガスの定量は N₂、CO (カラム: モレキュラーシーブ 5A) および CO₂、N₂O (カラム: Porapak Q) について行い、NO 還元活性は N₂ および N₂O の生成量、また CO 酸化活性は CO₂ 生成量より求めた。

2.3 触媒キャラクタリゼーション

流通式表面積測定装置 (Quantachrome、NOVA-4200e) による BET 比表面積測定、粉末 X 線回折 (XRD: X-ray diffraction, Mac Science M18XHF²²⁾) による結晶構造の同定を行った。また、ICP 発光分光分析装置 (Shimadzu ICPS-1000IV) を用いて触媒中のイリジウムとタングステンの定量分析を行った。

担持イリジウム触媒の還元挙動を昇温還元法 (TPR: Temperature-programmed reduction) により測定した。所定量の触媒を 20% O₂/N₂ 気流中、600 °C で酸化処理後、室温まで冷却した。ヘリウムでパージした後、10% H₂/Ar に切り替え、ベースラインが安定したことを確認後、10 °C・min⁻¹ の昇温速度で昇温した。昇温中における H₂ 消費量を熱伝導度検出器 (TCD: Thermal Conductivity Detector) により検出した。還元により生成する水はシリカゲルによりトラップした。

触媒表面吸着種の同定は、拡散反射型セル (Spectra Tech) を装備した赤外分光装置 (Nicolet NEXUS 670 FT-IR) を使用して行った。セル内に約 10 mg の触媒を充填し、600 °C で 1 時間、10% H₂/He ガスで還元処理を行った後、ヘリウム気流中で所定の温度まで冷却し、所定のガス成分を約 30 cm³min⁻¹ のガス流速で順次導入し、吸着種の IR スペクトルを測定した。

2.4 イリジウム単結晶表面での反応特性評価

実験は超高真空中 (base pressure: 5 × 10⁻⁸ Pa 以下) で行った。試料には直径 8 mm、厚さ 1 mm の片面のみ鏡面研磨したディスク状の Ir(111) を用いた。試料のクリーニングは、727 °C での Ar⁺ スパッタリングと酸素中での加熱を繰り返すことにより行い、最後に真空中 927 °C で加熱処理した。試料の清浄性は、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG ESCALAB 220-i) とオージェ電子分光法—低速電子線回折法 (AES-LEED: Auger Electron Spectroscopy - Low Energy Electron Diffraction, OMICRON SPECTRALEED) により確認した。Ir 表面上への SO₂ および O₂ の露出はバリアブルリークバルブを用いて所定の温度で行った。SO₂ の吸着状態は XPS により測定した。

2.5 実排ガス評価

実排ガス評価には、本研究で開発した Ba/Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ (Ba/Ir = 1/5) 触媒粉末をメタルハニカム (直径 150mm、厚さ 50mm、300mesh) に 150g 程度ウォッシュコートしたモノリス触媒を使用した。触媒評価は、いすゞ自動車製排気量 10 L の 6 気筒直噴ディーゼルエンジンの排ガスをを用いて行った。回転数 600 rpm で燃料供給量 77 ml・min⁻¹ の条件で、可能な限り排気再循環 (EGR) をかけない設定で定常運転した。燃料は JIS2 号軽油を使用した。触媒の活性試験は、熱交換機能を備えた新熱工業製脱臭装置に上記のモノリス触媒を 3 個充填して実施した。還元剤として所定量 (全濃度が 3000 ppm もしくは 5000 ppm になるように) の CO を排ガス中に供給した。排ガスの測定には、堀場製作所製 MEXA-7100D 自動排ガス分析装置を用い、触媒コンバーター前後に設置した 2 台の排ガス分析装置の値の差から NO_x 転化率を算出した。

3. 担持貴金属触媒の NO 選択還元活性^{26)~28)}

表 1 に担持貴金属 (5 wt%) 触媒について 20 ppm SO₂ 共存/非共存下で測定した NO 選択還元反応の結果を示

表 1 担持貴金属 (5 wt%) 触媒の NO 選択還元反応結果

Catalyst	SO ₂ (ppm)	NO conversion to N ₂ (N ₂ O) (%)						CO conversion to CO ₂ (%)					
		200 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	200 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
Pt/SiO ₂	0	0 (1.2)	0 (1.3)	0 (0.3)	0 (0.2)	0 (0)	0 (0)	100	100	100	100	100	100
	20	0 (1.0)	0 (0.7)	0 (0.4)	0 (0.6)	0 (0.3)	0 (0.2)	98	100	100	100	100	100
Rh/SiO ₂	0	0 (0.7)	0 (0.2)	0 (0.2)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	97	100	100	100	100	100
	20	0 (0.6)	0 (1.1)	0 (1.7)	0 (1.3)	0 (0.6)	0 (0.2)	2.6	12	46	95	100	100
Pd/SiO ₂	0	0 (0.2)	0 (0.2)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	100	100	100	100	100	100
	20	0 (0.7)	0 (1.2)	0 (0.7)	0 (0.5)	0 (0.2)	0 (0)	28	98	100	100	100	100
Ir/SiO ₂	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.7 (0.2)	0 (0)	0 (0)	2.9	77	97	100	100	100
	20	3.3 (0.9)	11 (2.4)	62 (6.0)	28 (3.2)	14 (1.5)	4.1 (0.8)	17	90	96	97	99	99
Ir/Al ₂ O ₃	0	0 (0)	0 (0)	1.4 (0.2)	5.7 (0.4)	12 (0.7)	7.3 (0.6)	0.9	81	98	100	100	100
	20	0 (0.6)	0 (0.6)	2.8 (1.1)	15 (1.9)	6.1 (1.1)	2.4 (0.3)	1.8	4.1	17	67	96	100

NO = 1000 ppm, CO = 6000 ppm, O₂ = 5%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 6%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

す。Pt/SiO₂、Rh/SiO₂、Pd/SiO₂ 触媒上では SO₂ の共存／非共存によらず NO 還元反応はほとんど進行しなかった。一方、Ir/SiO₂ 触媒上では SO₂ が存在しない条件では NO 還元反応は進行しないが、SO₂ の存在によって NO 転化率が大幅に向上し、SO₂ が NO 還元を促進することがわかった。CO 転化率は SO₂ により大きく低下していることから、共存 SO₂ が NO と CO の反応選択性を向上させることが推察される。表 1 には Ir/Al₂O₃ の結果も示すが、Ir/SiO₂ と同様に SO₂ の存在により NO 還元活性は向上した。しかしながら、NO 転化率は Ir/SiO₂ と比較してかなり低く、本反応において SiO₂ の方が Al₂O₃ よりも有効な担体であると考えられる。

4. Ir/SiO₂ 触媒上での NO 選択還元反応

4.1 NO 選択還元活性²⁶⁾⁻²⁸⁾

上述したように、Ir/SiO₂ 触媒が酸素と SO₂ が共存する条件で唯一高い活性を示した触媒であったことから、その触媒特性を把握するために詳細な検討を行った。

図 3 には 20 ppm SO₂ 共存下で酸素濃度 (0 ~ 10%) の影響を調べた結果を示す。O₂ が存在しない条件では、NO 転化率は高温ほど高くなる傾向が見られ、350 °C 以下では NO 還元反応はほとんど進行しない。しかし、1% O₂ が存在することにより 400 °C 以下の NO 転化率が大幅に向上した。著者らの初期の研究では^{19),29)}、化学量論値よりも僅かに多い O₂ の存在により NO 選択還元反応が顕著に促進されることを明らかにしており、本反応においては O₂ の共存が必須である。しかし、5% 以上の高濃度 O₂ の存在下では NO 転化率は低下した。図 3(B) に示すように、CO 転化率も酸素濃度が 5% 以上になると低下したことから、高濃度条件での NO 転化率の低下は CO+O₂ 反応が優先的に進行するためではないことが考えられる。おそらくイリジウム金属が一部、IrO₂ へと酸化されたことによるものと推察される。

続いて SO₂ 濃度の影響を調べた。図 4 に 5% O₂ が共存

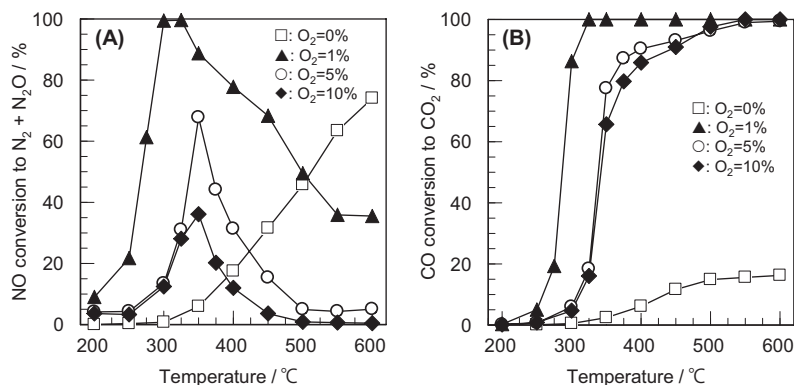


図 3 Ir(5 wt%)/SiO₂ 触媒上での CO による NO 選択還元反応における O₂ 濃度の影響：(A) NO の N₂ + N₂O への転化率、(B) CO の CO₂ への転化率
反応ガス：NO = 1000 ppm, CO = 6000 ppm, O₂ = 0 - 10%, SO₂ = 20 ppm, H₂O = 6%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

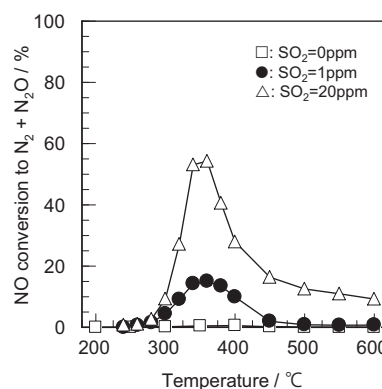


図 4 Ir(5 wt%)/SiO₂ 触媒上での CO による NO 選択還元反応における SO₂ 濃度の影響

反応ガス：NO = 1000 ppm, CO = 6000 ppm, O₂ = 5%, SO₂ = 0 - 20 ppm, H₂O = 6%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

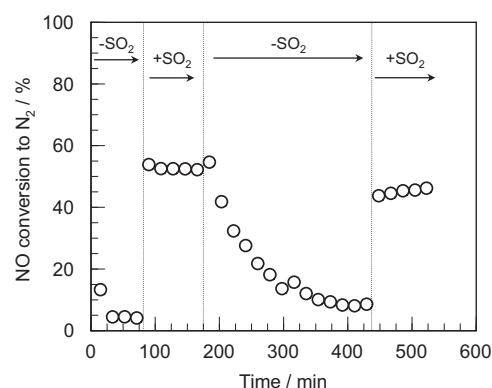


図 5 Ir(5 wt%)/SiO₂ 触媒上での CO による NO 選択還元反応における SO₂ ON/OFF の影響

反応ガス：NO = 1000 ppm, CO = 6000 ppm, O₂ = 5%, SO₂ = 0 or 20 ppm, H₂O = 6%, T = 300 °C, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

する条件で SO₂ 濃度を 0 ~ 20 ppm まで変化させて測定した結果を示す。上述したように、SO₂ が存在しない条件では NO 選択還元反応は進行しない。しかしながら、1 ppm 程度の SO₂ を共存させると NO 還元活性は大きく

向上し、さらに 20 ppm まで SO₂ 濃度を高くすると NO 還元活性はさらに高くなった。このように本反応が進行するためには SO₂ の共存が必須であり、ある程度の濃度の SO₂ が共存する必要がある。しかしながら、現在、軽油のサルファーフリー化が世界的に進められており、ディーゼル車排ガス中の SO₂ 濃度は低下する傾向にある。そのため低濃度 SO₂ 条件で高い活性を示す触媒の開発が必要であるが、以降の研究において、WO₃ や Nb₂O₅ で修飾した Ir/SiO₂ 触媒は SO₂ が共存しない条件でも高い NO 還元活性を示すことを見出した^{30),31)}。WO₃ の添加効果については後述する。

図 5 には反応温度 300 °C で 20 ppm SO₂

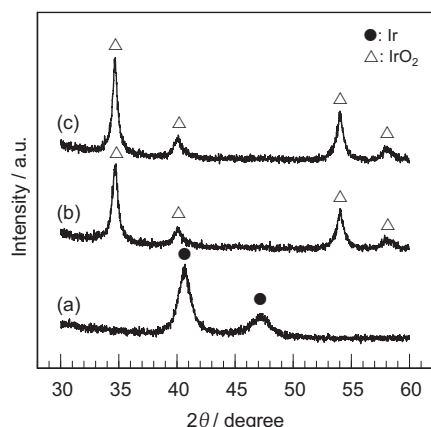


図6 Ir(5 wt%)/SiO₂ 触媒の反応前後のXRDパターン

(a) 反応前、(b) SO₂ 非共存下での反応後、
(c) SO₂ 共存下での反応後

をON/OFFした実験を行い、その応答性を調べた結果を示す。SO₂を導入することによりNO転化率は直ちに向上し、安定した活性を示した。その後、SO₂の供給を停止するとNO転化率は初期活性レベルまで徐々に低下した。さらにSO₂を導入することでNO転化率は向上し、SO₂に対する応答性はほぼ可逆的であった。また、図5から明らかなようにSO₂導入時のNOのN₂への転化率は約55%であるのに対して、600℃から温度降温時における300℃でのNOのN₂への転化率は約11%であった(表1)。反応前後でのXRD測定から(図6)、この活性の差は600℃からの反応中にイリジウム金属(Ir⁰)の酸化イリジウム(IrO₂)への酸化が起きているためと考えられた。

4.2 SO₂による反応促進効果の解明

4.2.1 イリジウム単結晶表面上でのSO₂の反応

特性^{28),32)}

図5の結果からもわかるように、SO₂導入時の応答性は非常に速く、SO₂の停止にともなう応答性は非常に遅い。これは触媒表面でSO₂が吸着・反応することで新しい活性点が形成されることを示唆している。そこで、イリジウム表面でのSO₂の反応特性を解明するために、Ir(111)単結晶モデル触媒を用いる表面科学的手法により検討を行った。

-73℃でIr(111)表面にSO₂を吸着させ、327℃までの昇温にともなう吸着SO_x種の反応性をXPSにより測定した。その結果、-73℃ではIr(111)表面には吸着SO₂が生成するが、昇温とともにSO₃と原子状のSに帰属されるピークが出現し、227℃以上では原子状のSによるピークのみが観察された。S 2pとO 1s領域のXPSピークを定量的に解析した結果、Ir(111)表面ではSO₂の不均化反応($3\text{SO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(a)} + \text{S}_{(a)}$)が進行していることが推察された。

以上のように、SO₂のみをイリジウムに吸着させると

NO選択還元反応が進行する温度では原子状Sが触媒表面に生成し、活性点を被毒することになる。しかし、反応雰囲気中に酸素が存在すると原子状Sはイリジウム表面上の酸素と反応し、SO₂として表面から脱離することがわかった。したがって、Ir/SiO₂触媒上でのNO選択還元反応で観察されたSO₂による反応促進効果は、SO₂の不均化反応により生成した原子状Sが表面上の酸素と反応してイリジウム表面から酸素を取り除き、活性点であるイリジウム金属を保持することであると推察される。

4.2.2 Ir/SiO₂触媒に吸着したCOのFT-IR

測定^{27),28)}

担持貴金属上でのCOの吸着状態は粒子径や電子状態(価数)に強い影響を受けることが知られており³³⁾⁻³⁵⁾、吸着CO種のIRピークの吸収波数から貴金属表面の情報推測することができる。そこで、Ir/SiO₂触媒上でのSO₂による反応促進効果を解明するために吸着COのFT-IR測定を行った。

図7に250℃でO₂/HeあるいはO₂-SO₂/Heの流通下、COを吸着させてIRスペクトルを測定し、触媒表面へのSO₂の影響を調べた結果を示す。COのみを流通させた場合には2079 cm⁻¹にIr⁰上にlinearに吸着したCOによるピーク^{34),36)}が見られたが(図7(a))、O₂/He流通条件下ではピークは高波数側にシフトし、2107 cm⁻¹に現れた(図7(b))。このピークはIr^{δ+}上に吸着したCOに帰属でき^{37),38)}、O₂雰囲気下ではイリジウム表面は酸化されていることがわかった。一方、O₂-SO₂雰囲気下ではIr^{δ+}-CO(2107 cm⁻¹)に加えて、Ir⁰-COのピークが2074 cm⁻¹に現れ(図7(c))、SO₂が共存することによりIr⁰サイトがより安定に存在できることがわかった。また、O₂/He

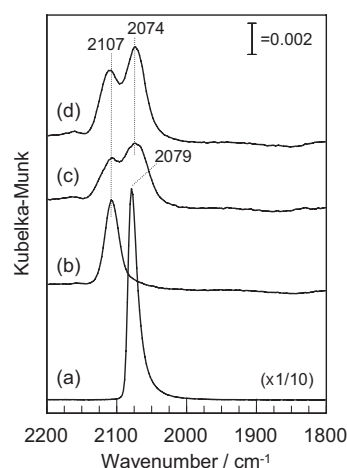


図7 Ir(5 wt%)/SiO₂触媒上に250℃で吸着させたCO種のFT-IRスペクトル

(a) 0.6% CO/He 流通下、30分後、(b) 0.6% CO - 5% O₂/He 流通下、30分後、(c) 0.6% CO - 5% O₂ - 20 ppm SO₂/He 流通下、30分後、(d) 0.6% CO - 5% O₂/He を流通後(30分間)、20 ppm SO₂を導入し、30分後

流通下で測定した後に SO_2 を導入した場合にも 2074 cm^{-1} にピークが現れたことから (図 7(d))、共存 SO_2 は酸化雰囲気下で Ir^0 サイトの生成にも関与していることが推定される。この結果は、上述の $\text{Ir}(111)$ 単結晶を用いて得られた結果と非常によく一致している。

したがって、 Ir/SiO_2 触媒上での CO による NO 選択還元反応で見られた SO_2 による反応促進効果は、 SO_2 が酸化雰囲気でもイリジウム表面を活性な金属状態に安定化するためであると結論することができる。

5. Ir/SiO_2 触媒の改良

5.1 Ir/SiO_2 への第 2 成分の添加効果^{28),39),40)}

図 8 に種々の第 2 成分を添加した $\text{Ir}(5\text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ 触媒 (M/Ir モル比 = $1/10$) 上での CO による NO 選択還元反応の結果をまとめる。白金などの貴金属を除いた多くの第 2 成分について Ir/SiO_2 触媒の活性向上効果が認められたが、その中でも Ba の添加が最も効果的であった。そこで Ba 添加量の影響を調べたところ、図 9 に示すように極微量 ($\text{Ba}/\text{Ir} = 1/50$; $\text{Ba} = 0.07\text{ wt}\%$) の Ba を添

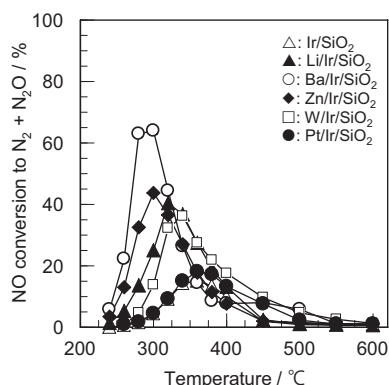


図 8 $\text{Ir}(5\text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ 触媒の NO 選択還元活性に及ぼす第 2 成分の添加効果 ($\text{M}/\text{Ir} = 1/10$)

反応ガス: $\text{NO} = 500\text{ ppm}$, $\text{CO} = 3000\text{ ppm}$, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 1\text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 6\%$, $\text{W}/\text{F} = 0.0267\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$

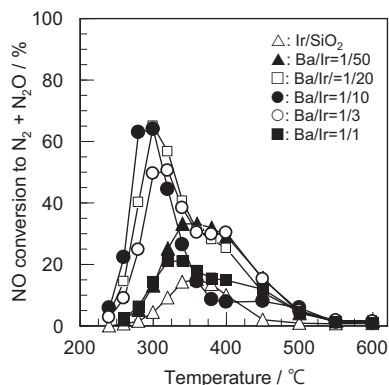


図 9 $\text{Ba}/\text{Ir}(5\text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ 触媒の NO 選択還元活性に及ぼす Ba 添加量の影響

反応ガス: $\text{NO} = 500\text{ ppm}$, $\text{CO} = 3000\text{ ppm}$, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 1\text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 6\%$, $\text{W}/\text{F} = 0.0267\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$

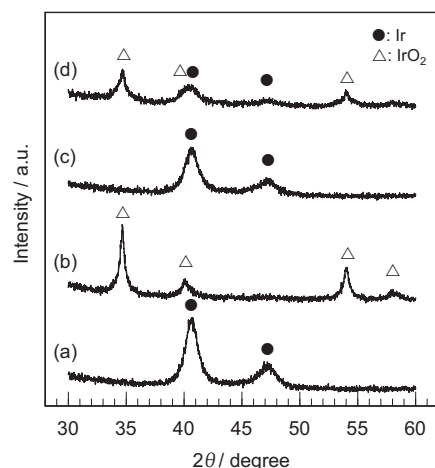


図 10 $\text{Ir}(5\text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ および $\text{Ba}/\text{Ir}(5\text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ ($\text{Ba}/\text{Ir} = 1/10$) の反応前後の XRD パターン
(a) Ir/SiO_2 : 反応前、(b) Ir/SiO_2 : 反応後、(c) $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{SiO}_2$: 反応前、(d) $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{SiO}_2$: 反応後

加することで Ir/SiO_2 触媒の NO 還元活性は大きく向上することがわかった。 NO 転化率は Ba 添加量とともに高くなり、 $\text{Ba}/\text{Ir} = 1/10$ で最大活性が得られた。

Ir/SiO_2 触媒に添加した Ba の役割を明らかにするために、まずは XRD により反応前後での結晶構造の変化を調べた。図 10 に Ir/SiO_2 触媒および $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{SiO}_2$ 触媒の XRD パターンを示す。反応前にはどちらの触媒においても Ir^0 のピークが認められたが (図 10(a),(c))、 Ir/SiO_2 触媒では反応後には Ir^0 のピークは完全に消失し、イリジウム金属が全て IrO_2 へと酸化されることがわかった (図 10(b))。一方、 $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{SiO}_2$ 触媒では反応後も Ir^0 のピークが認められ (図 10(d))、 Ba の添加効果は、反応条件下でのイリジウムの IrO_2 への酸化を抑制し、活性なイリジウム金属を安定化させることであると考えられる。

5.2 シリカ担体への酸化物による修飾効果⁴⁰⁾

既に述べたように、担持イリジウム触媒上での CO による NO 選択還元反応に対してはシリカが有効な担体であった。一方、 SO_2 が共存しない条件であるが、 WO_3 や ZnO なども担体として有効であるという報告もある²¹⁾。そこで、シリカ表面を種々の金属酸化物で修飾することにより、さらなる性能改良を試みた。図 11 には、シリカに Mo 、 W 、 Nb 等の金属酸化物 ($10\text{ wt}\%$) を担持し、さらにイリジウム ($1\text{ wt}\%$) を担持した触媒について、 $\text{SO}_2 = 1\text{ ppm}$ の条件で評価した NO 還元活性の結果を示す。図から明らかなように、ベースとなる Ir/SiO_2 触媒と比較して、 Ti 、 Al 、 Mo の添加は活性の低下を引き起こしたが、 W や Nb を担持することで触媒活性が向上した。検討した触媒の中で、 W を添加した $\text{Ir}/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒が最も高い NO 還元活性を示したことから、その触媒特性を把握するために詳細な検討を行った。

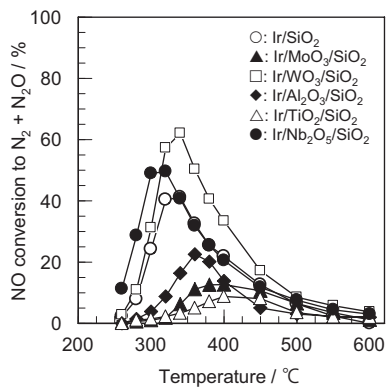


図11 Ir(1 wt%)/MO_x(10 wt%)/SiO₂ 触媒の NO 選択還元活性
反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O₂ = 5%,
SO₂ = 1 ppm, H₂O = 6%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

5.2.1 Ir/WO₃/SiO₂ 触媒の NO 選択還元活性^{30),41)}

図 12 には Ir/SiO₂ と Ir/WO₃(10 wt%)/SiO₂ の NO 選択還元活性に及ぼす Ir 担持量の影響を調べた結果を示す。

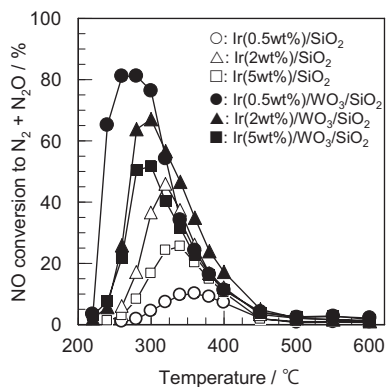


図12 Ir/SiO₂ 触媒および Ir(WO₃(10 wt%)/SiO₂ 触媒の NO 選択還元活性に及ぼす Ir 担持量の影響
反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O₂ = 5%,
SO₂ = 1 ppm, H₂O = 6%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

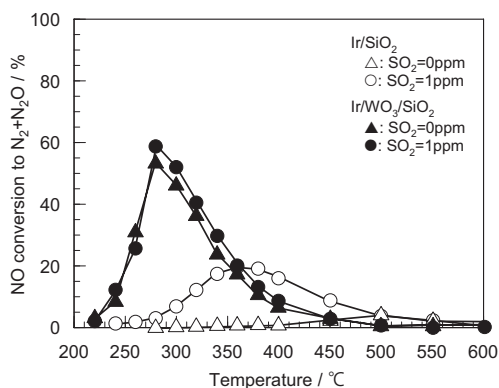


図13 Ir(5 wt%)/SiO₂ 触媒および Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ 触媒上での CO による NO 選択還元反応における SO₂ 濃度の影響
反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O₂ = 5%,
SO₂ = 0 or 1 ppm, H₂O = 6%, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

Ir/SiO₂ 触媒では Ir 担持量が 2 wt% の場合に最も高い NO 還元活性を示し、45% の最大 NO 転化率が得られた。これに対し、W を添加した Ir/WO₃/SiO₂ 触媒では Ir 担持量が 0.5 wt% で 80% の最大 NO 転化率を示し、Ir/SiO₂ の 1.8 倍となった。転化率ベースのため単純に算出することはできないが、W を添加することにより Ir 量あたりの活性は約 7.2 倍に増加した。

図 13 には SO₂ 濃度の影響を示す。既に述べているように Ir/SiO₂ 触媒では SO₂ 共存下でのみ NO 還元反応が進行するが、Ir/WO₃/SiO₂ 触媒では SO₂ が共存しない条件でも SO₂ 濃度が 1 ppm の条件とほぼ同じ NO 還元活性が得られた。このように、W を添加した Ir/WO₃/SiO₂ 触媒は SO₂ に関係なく、広範な種類の排ガス NO_x 浄化に効果的であることがわかった。なお、Nb を添加した Nb₂O₅/Ir/SiO₂ 触媒も SO₂ 非共存条件において高い NO 還元活性を示す³¹⁾。

5.2.2 Ir/WO₃/SiO₂ 触媒の活性点構造^{30),41)}

4.2. 項で記述したように、共存 SO₂ の効果は反応条件下においてもイリジウム表面を活性な金属状態に維持することであり、触媒作用発現における本質的な役割を担っている。したがって、Ir/WO₃/SiO₂ 触媒が SO₂ 非共存下でも高い NO 還元活性を示したことは、SO₂ の作用によって活性点が創成・維持されるのではなく、Ir/SiO₂ 触媒とは異なる活性点が存在していることを示唆している。さらに上述のように、W の添加により Ir 量あたりの活性が大きく向上したことから、W 添加による新たな活性点の創成が推察できる。

そこで活性点構造に関する知見を得るために、触媒の前処理条件を変えることで Ir と W の酸化状態が異なる触媒を作製し、活性と構造の関係を調べた。表 2 に Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ 触媒の前処理の違いによる 280 °C での NO 転化率を示す。なお前処理は 600 °C で行った。水素還元直後の触媒は 28% の NO 転化率を示し、同じ量の Ir (5 wt%) を含む Ir/SiO₂ の活性と同程度となり、W の添加効果は見られなかった。還元後に酸化処理を行った場合は、活性を全く示さない。一方、還元後に水蒸気処理を行うと、NO 転化率は 53% と還元処理のみの場合と比較して 2 倍近く高くなった。図 14 には各前処理後の触媒の XRD パターンを示す。水素還元

表 2 異なる条件で前処理を行った Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ 触媒の 280 °C での NO 転化率

NO conversion to N ₂ (%)	
10% H ₂ 還元	28
→ 5% O ₂ 処理	0
→ 6% H ₂ O処理	53

NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O₂ = 5%, SO₂ = 1 ppm, H₂O = 6%, T = 280 °C, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³.

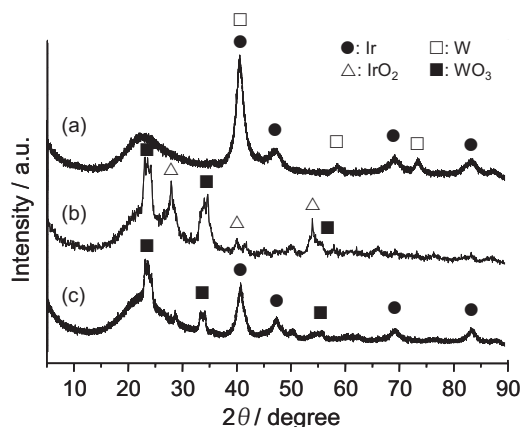


図14 Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂の前処理後のXRDパターン
(a) 10% H₂還元後 (600 °C)、(b) 10% H₂還元後、5% O₂処理 (600 °C)、(c) 10% H₂還元後、6% H₂O処理 (600 °C)

処理後の触媒では Ir、W とともに金属状態であった。これに酸化処理を行うと、IrO₂、WO₃ に帰属できる回折ピークが見られ、共に酸化物状態であった。一方、還元後に水蒸気処理を行った触媒では、Ir 金属と WO₃ が検出された。活性評価後の触媒でも Ir 金属と WO₃ が確認されたことから、Ir/WO₃/SiO₂ 触媒の活性点は Ir 金属と WO₃ の複合体 (Ir – WO_x) であることが推察される。

CO による NO 選択還元反応における Ir – WO_x サイトの役割は何であろうか？ Regalbuto らは、Pt/SiO₂ に W を添加した触媒上での CO – NO 反応を詳細に解析し、Pt – WO₃ サイトが高い NO 解離活性を持つことを報告している⁴²⁾。そこで、Ir – WO_x サイトも Pt の場合と同様に NO 解離活性を有するかどうかを調べるために、NO のパルス反応を行った。図 15 に、Ir/SiO₂ と Ir/WO₃/SiO₂ について 300 °C でパルス反応を行った結果を示す。図から明らかなように、Ir/SiO₂ では最初のパルスでのみ N₂ が生成したのに対し、Ir/WO₃/SiO₂ では 6 パルス目でも N₂ が生成しており、全体の N₂ 生成量は Ir/SiO₂ と比較して 4 倍以上となった。CO による NO 選択還元の反応機構に関してはほとんど解明されていない

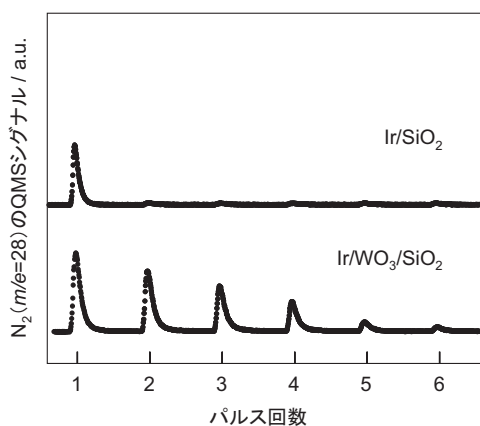


図15 Ir(5 wt%)/SiO₂ 触媒および Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ 触媒上での NO パルス反応結果 (300 °C)

が、NO – CO 反応と同様に NO 解離反応により生成した N が再結合して N₂ に、また O が CO と反応して CO₂ になる素反応過程が含まれると考えられる。したがって、Ir/WO₃/SiO₂ 触媒上での CO による NO 選択還元反応において、Ir – WO_x サイトの役割は素反応過程である NO 解離反応の促進であり、その結果、全体の反応速度増加に寄与していると推察される。

6. Ir – WO_x 相互作用の影響⁴³⁾

種々の前処理後の触媒キャラクタリゼーションと NO 還元活性の比較から、金属状態のイリジウムと酸化タングステンが強く相互作用したサイトが活性点であることが推察された (5.2.2. 項)。これは、換言すれば触媒調製時におけるイリジウムと酸化タングステンの分散性や相互作用などが触媒活性に影響を及ぼす重要なファクターであることを示唆するものである。そこで、Ir/SiO₂ にタングステンを添加した触媒 (WO₃(10 wt%)/Ir(0.5 wt%)/SiO₂) について、焼成温度を変える (600 ~ 900 °C) ことにより調製したイリジウムと酸化タングステンの分散性や相互作用が異なる触媒を使用して、本反応の活性点に関する知見を得るために詳細な検討を行った。

6.1 WO₃/Ir/SiO₂ 触媒の NO 還元活性に及ぼす焼成温度の影響

図 16 に 600 ~ 900 °C の異なる温度で焼成した WO₃/Ir/SiO₂ 触媒の NO 還元反応の結果を示す。図から明らかなように、焼成温度を 600 °C から 700、800 °C と高くすることにより 260 ~ 280 °C 付近の NO 転化率は大きく向上し、800 °C で焼成した触媒が最も高い NO 還元活性を示した。しかしながら、触媒を 900 °C で焼成することにより NO 転化率は大きく低下した。一方、CO 転化率は、600 ~ 800 °C で焼成した触媒では大きな違いは見られなかったが、900 °C で焼成することにより大きく低下した。

また図 16 から明らかなように、900 °C で焼成した触媒では、例えば反応温度 300 °C における CO 転化率は 29% で他の触媒と比較して著しく低いものの、NO 転化率に顕著な違いは見られなかった (900 °C 焼成触媒：60%、他の触媒：約 72%)。これは 900 °C で焼成することにより反応選択性が向上したことを示唆する結果である。CO による NO 選択還元反応では、主反応である NO と CO の反応 ((1) 式) と副反応である CO の酸素による酸化反応 ((2) 式) が競争的に進行する：



(1) 式と (2) 式の関係より、本反応における選択性 (S_{N₂}) は

$$S_{\text{N}_2}(\%) = (4 \times \text{N}_2\text{収率}(\text{ppm})) / (2 \times \text{CO}_2\text{収率}(\text{ppm})) \times 100 \quad (3)$$

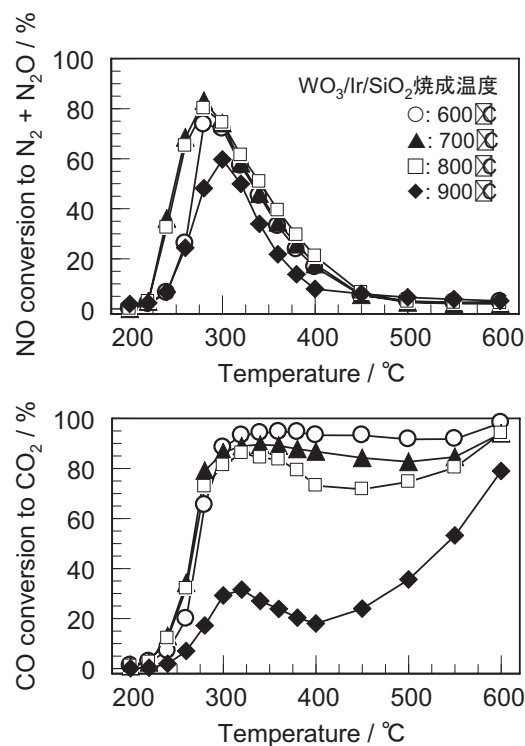


図16 異なる温度で焼成した $\text{WO}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Ir}(0.5 \text{ wt\%})/\text{SiO}_2$ 触媒の NO 選択還元活性

反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 6\%$, $W/F = 0.0267 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

から算出される。各触媒について求めた反応温度に対する選択性を図 17 に示す。図から明らかなように、反応選択性も焼成温度が高くなるとともに大きく向上することがわかった。反応選択性は活性点の数ではなく、活性点の種類に依存することから、ここで得られた結果は触媒の焼成温度によって活性点であるイリジウムの状態が異なることを示唆している。

そこで、焼成温度によって反応活性点が異なることを明確にするために、NO から N_2 および CO から CO_2 への反応速度を求め、アレニウスプロットを行った。結果を図 18 に示す。なお、NO から N_2 および CO から CO_2

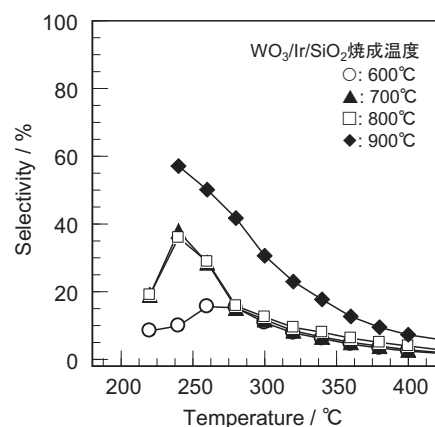


図17 異なる温度で焼成した $\text{WO}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Ir}(0.5 \text{ wt\%})/\text{SiO}_2$ 触媒上での CO による NO 選択還元反応における反応選択性
反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 6\%$, $W/F = 0.0267 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

への反応速度は転化率が 20% 以下になる条件で以下の式より算出した。

$$r_{\text{NO}} = F_{\text{NO}} \times X_{\text{NO}}/W_{\text{cat}} \quad (4)$$

$$r_{\text{CO}} = F_{\text{CO}} \times X_{\text{CO}}/W_{\text{cat}} \quad (5)$$

ここで、 F_i と X_i はガス成分 i のモル流量と転化率であり、

表3 異なる温度で焼成した $\text{WO}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Ir}(0.5 \text{ wt\%})/\text{SiO}_2$ 触媒上での CO による NO 選択還元反応における見かけの活性エネルギー

Catalyst	Calcination temperature / °C	$E_{\text{A, NO}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{\text{A, CO}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{WO}_3/\text{Ir}/\text{SiO}_2$	600	157.9	121.9
	700	157.5	147.4
	800	160.8	148.4
	900	153.2	169.8

NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 6\%$, $W/F = 0.0267 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

W_{cat} は触媒量である。またアレニウスプロットの傾きより算出した見かけの活性化エネルギーを表 3 にまとめ

る。表から明らかなように、NO 還元反応の見かけの活性化エネルギーは焼成温度に関係なく、ほぼ同じ値が得られた ($153 \sim 161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。これは、NO 還元反応が起こる活性点は焼成温度に関係なく同じであることを示唆する結果である。一方、CO 酸化反応の見かけの活性化エネルギーは、触媒の焼成温度により異なり、600 °C で焼成した触媒、700 °C と 800 °C で焼成し

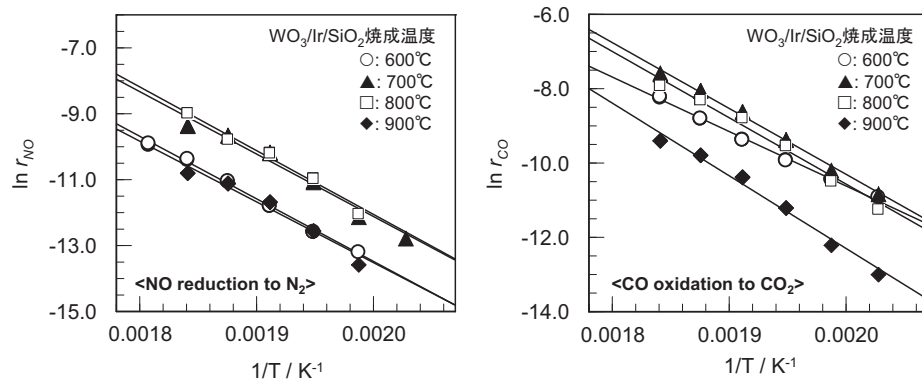


図18 異なる温度で焼成した $\text{WO}_3(10 \text{ wt\%})/\text{Ir}(0.5 \text{ wt\%})/\text{SiO}_2$ 触媒上での CO による NO 選択還元反応のアレニウスプロット

反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, $\text{O}_2 = 5\%$, $\text{SO}_2 = 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} = 6\%$

た触媒、900 °C で焼成した触媒の 3 つのグループにわけることができる。この結果は図 17 に示した反応選択性の結果とよく一致しており、焼成温度を高くすることにより副反応である CO の O₂ による酸化反応が起こるサイトが少なくなっていることが考えられる。

6.2 触媒のキャラクタリゼーション

表 4 には異なる温度で焼成した WO₃/Ir/SiO₂ 触媒の

表 4 異なる温度で焼成した WO₃(10 wt%)/Ir(0.5 wt%)/SiO₂ 触媒の BET 比表面積および元素分析による Ir、W 組成

Catalyst	Calcination temperature / °C	BET surface area / m ² ·g ⁻¹	Composition / wt%	
			Ir	W ¹⁾
WO ₃ /Ir/SiO ₂	600	235	0.36	10.2
	700	205	0.32	10.4
	800	114	0.30	9.96
	900	41	0.15	9.70

1) W の組成は WO₃ として算出

BET 比表面積をまとめる。600 °C で焼成した触媒の BET 比表面積は 235 m²·g⁻¹ であったが、900 °C で焼成することにより 41 m²·g⁻¹ まで大きく低下した。一方、NO 還元活性は BET 比表面積の低下ほどは顕著ではなく (図 16)、また BET 比表面積の低下が見られた 800 °C で焼成した触媒が最も高い NO 還元活性を示したことから、反応活性点として寄与するイリジウムの状態が焼成温度により異なることが推察される。

そこでイリジウムおよびタングステンの結晶構造を調べるために XRD 測定を行った。得られた XRD パターンを図 19 に示す。図から明らかなように、WO₃、IrO₂ に帰属されるピークは焼成温度が高くなるにともないよりシャープになっており、上述した BET 比表面積の結果と一致して、触媒のシンタリングが起きていることがわかった。しかながら、焼成温度によるピークのシフト

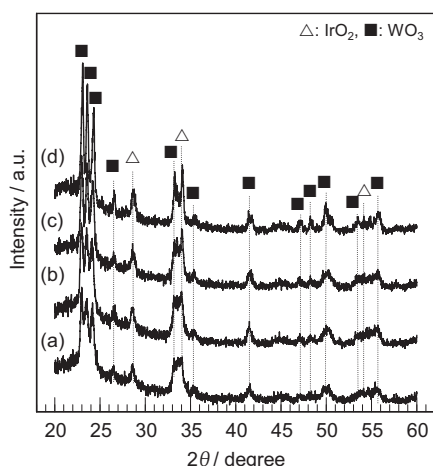


図 19 異なる温度で焼成した WO₃(10 wt%)/Ir(0.5 wt%)/SiO₂ 触媒の XRD パターン

(a) 600 °C 焼成、(b) 700 °C 焼成、(c) 800 °C 焼成、(d) 900 °C 焼成

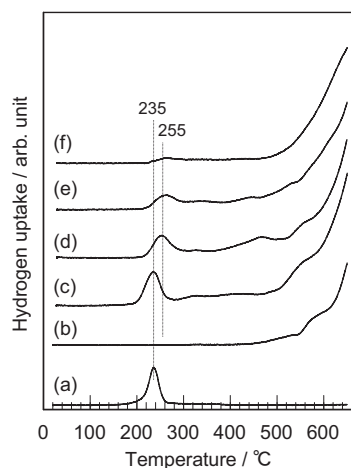


図 20 異なる温度で焼成した WO₃(10 wt%)/Ir(0.5 wt%)/SiO₂ 触媒の H₂-TPR プロファイル

(a) Ir(0.5 wt%)/SiO₂、(b) WO₃(10 wt%)/SiO₂、(c-d) WO₃/Ir/SiO₂、(c) 600 °C 焼成、(d) 700 °C 焼成、(e) 800 °C 焼成、(f) 900 °C 焼成

や WO₃、IrO₂ 以外のピークは観察されておらず、結晶構造は焼成温度に関係なく、同じであることがわかった。

次にイリジウムの化学的な状態を調べるために、イリジウムの還元挙動を TPR により測定した。結果を図 20 に示す。図には比較のために測定した Ir/SiO₂ および WO₃/SiO₂ の TPR スペクトルも示す。Ir/SiO₂ (図 20(a)) および WO₃/SiO₂ (図 20(b)) では、それぞれ 235 °C に IrO₂ の Ir への還元ピーク、500 °C 以上に WO₃ の還元ピークが観察された。WO₃/Ir/SiO₂ 触媒では、これら IrO₂ と WO₃ の還元によるピークが観察されたが、ピーク温度は触媒焼成温度により異なっている (図 20(c)-(f))。600 °C で焼成した触媒 (図 20(c)) では、IrO₂ の還元ピークは Ir/SiO₂ と同じ 235 °C に観察されたのに対し、700 °C 以上で焼成した触媒では 255 °C にピークが認められ (図 20(d))、IrO₂ の還元はより高い温度で起こることがわかった。これは、700 °C 以上で焼成することにより、イリジウムと WO₃ がより強く相互作用した構造のものが生成していることを示唆している。また 700 °C および 800 °C で焼成した触媒では、Ir/SiO₂ や WO₃/SiO₂ では見られなかった 400 ~ 500 °C の温度域にブロードなピークが観察されており、この結果からもイリジウムと WO₃ のより強い相互作用の存在を示唆している⁴⁴⁾。

6.3 反応活性点に関する考察

WO₃/Ir/SiO₂ 触媒の NO 還元活性は焼成温度に強く依存する (図 16)。しかしながら、NO 還元反応における見かけの活性化エネルギーは焼成温度に関係なく、ほぼ同じ値 (158 ~ 160 kJ·mol⁻¹) が得られ、反応活性点は同じであることが明らかとなった。5.2.2. 項で記述したように、イリジウムと酸化タングステンが強く相互作用した Ir-WO_x サイトが CO による NO 選択還元反応の活

性点であると考えられる。

一方、副反応である CO 酸化反応は、 $\text{Ir}-\text{WO}_x$ とは異なるサイトで反応が進行する。NO 還元反応の反応選択性は 600 °C で焼成した触媒が最も低くなった (図 17)。600 °C で焼成した触媒では、 IrO_2 の還元および Ir の酸化は Ir/SiO_2 とほぼ同じ温度で起こることから、多くのイリジウム種は WO_3 とあまり強く相互作用していないことが考えられる。おそらく、 WO_3 と相互作用していないイリジウム上で主に CO 酸化反応が起こっているものと推察される。つまり反応選択性は、 WO_3 と強く相互作用したイリジウム種と相互作用のないイリジウム種の存在割合に強く依存するものと考えられる。

ここで改めて TPR (図 20) の結果を見ると、 IrO_2 の還元ピークは、焼成温度とともに小さくなっていることがわかる。特に 900 °C で焼成した触媒ではピーク面積の低下が著しい。酸化イリジウムは 980 °C 以上の酸化雰囲気中で揮発することが知られており⁴⁵⁾、900 °C での焼成中にイリジウムが消失していることが考えられる。そこでイリジウム消失の可能性を確認するためにイリジウムの定量分析を行った。結果を表 4 に示すように、900 °C で焼成した触媒ではイリジウムの担持量は 0.15 wt% になっており、焼成中にかなり消失することがわかった。900 °C で焼成した触媒は他の触媒と比較して高い反応選択性を示したことから (図 17)、 WO_3 と強く相互作用しているイリジウム種は消失することなく、結果として NO 還元サイトである $\text{Ir}-\text{WO}_x$ のみが存在していることが推察される。換言すれば、 $\text{WO}_3/\text{Ir}/\text{SiO}_2$ 触媒の焼成条件を制御することで、活性点である $\text{Ir}-\text{WO}_x$ サイトの選択的な創成が可能であると言える。

7. 開発したイリジウム系触媒の耐久性評価と

実排ガス評価

7.1 耐久性評価とさらなる触媒改良^{41),46),47)}

これまで検討した触媒の中で最も高い NO 還元活性を示した $\text{Ir}/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒 (図 12) の耐久性を評価するために、280 °C で 100 時間反応を行った。なお、Ir 担持量は 5 wt%、 WO_3 担持量は 10 wt% の触媒を使用した。結果を図 21 に示すように、初期においては 60% 程度の NO 転化率を示したが、時間とともに活性は徐々に低下し、100 時間後には 20% 以下にまで NO 転化率は低下した。そこで、 $\text{Ir}/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒のさらなる性能改良を行うために、 Ir/SiO_2 への添加効果が見られた Ba の添加を検討した。図 22 には $\text{Ir}(5 \text{ wt}\%)/\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ の NO 還元活性に対する Ba 添加量の影響を示す。図から明らかなように、Ir に対して 1/20 モル程度の微量の Ba を添加することで顕著な NO 還元活性の向上が見られ、 $\text{Ir}/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒においても Ba の添加が有効であることが分かった。最大 NO 転化率は Ba 添加量にはほとんど依存しないが、Ba/Ir のモル比を 1/5 とした場合に最大

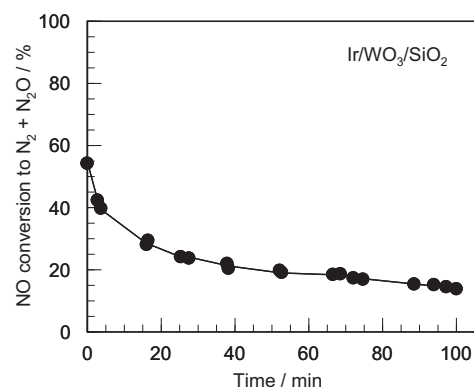


図21 $\text{Ir}(5 \text{ wt}\%)/\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ 触媒の 280 °C での耐久性評価結果

反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O_2 = 5%, SO_2 = 1 ppm, H_2O = 6%, T = 280 °C, W/F = 0.0267 $\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

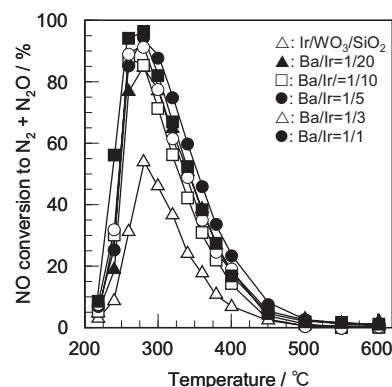


図22 $\text{Ba}/\text{Ir}(5 \text{ wt}\%)/\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ 触媒の NO 選択還元活性に及ぼす Ba 添加量の影響

反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O_2 = 5%, SO_2 = 1 ppm, H_2O = 6%, W/F = 0.0267 $\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

活性は 280 °C で 94% に達した。そこで、このようにして得られた $\text{Ba}/\text{Ir}(5 \text{ wt}\%)/\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ ($\text{Ba}/\text{Ir} = 1/5$) 触媒の耐久性を 280 °C で評価した。その結果、図 23 に示すように $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒でも反応開始直後から徐々に NO 還元活性が低下する傾向が見られたが、その程度は図 21 に示した $\text{Ir}/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒と比較して緩やかであった。また 100 時間後でも 70% 程度の NO 転化率を維持しており、本触媒は比較的高い耐久性を有することがわかった。

そこで、より実用的な条件での性能を把握するために、 $\text{Ba}/\text{Ir}(5 \text{ wt}\%)/\text{WO}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{SiO}_2$ ($\text{Ba}/\text{Ir} = 1/5$) 触媒粉末をコーデュライト製ハニカム (日本ガイシ、240 cpi) にウォッシュコートしたモノリス触媒を作製し、200 °C と 600 °C の反応温度間で昇降温 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) を繰り返した場合の触媒活性を測定した。図 24 に昇温時の温度 - NO 転化率曲線を示す。30 回程度まで昇降温を繰り返した場合、NO 還元活性を示す温度域が高温側へシフトし、また温度ウィンドウも狭くなり、徐々に活性劣化

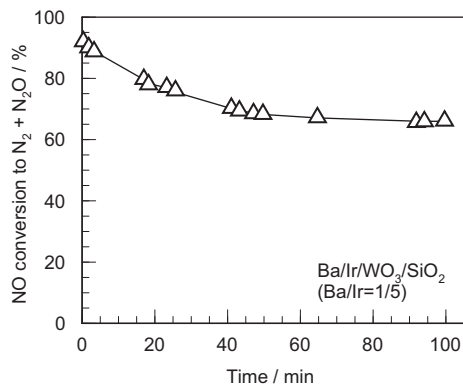


図23 Ba/Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ (Ba/Ir = 1/5) 触媒の 280 °C での耐久性評価結果

反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 3000 ppm, O₂ = 5%, SO₂ = 1 ppm, H₂O = 6%, T = 280 °C, W/F = 0.0267 g·s·cm⁻³

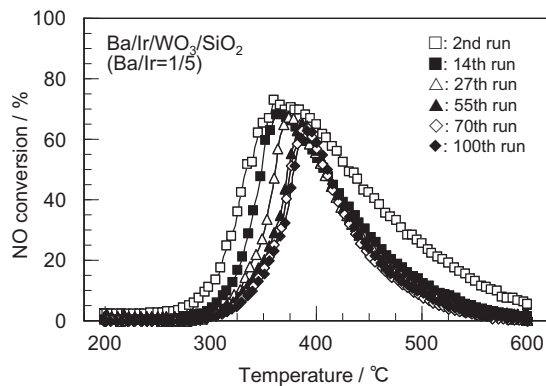


図24 ハニカムにコーティングした Ba/Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ (Ba/Ir = 1/5) 触媒の繰り返し昇降温 (200 °C ↔ 600 °C) 実験における耐久性評価結果

反応ガス：NO = 500 ppm, CO = 5000 ppm, O₂ = 5%, CO₂ = 6%, SO₂ = 1 ppm, H₂O = 6%, flow rate = 1 L·min⁻¹, SV = 60,000h⁻¹

が進行することがわかった。しかしながら、50回目以降では活性低下はほとんど認められず、ハニカムに担持した状態であっても本触媒は比較的高い耐久性を有することが確認できた。

7.2 実排ガス評価^{48),49)}

表5に実ディーゼルエンジン排ガス評価実験の運転条件とおおよその排ガス組成をまとめる。図25に Ba/Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ (Ba/Ir = 1/5) 触媒粉末をメタルハニカムにウォッシュコートして作製したモノリス触媒を3個充填したコンバーターに、280 °Cで排ガスを流通させた場合の NO_x、CO 転化率の SV 依存性をまとめる。なお、SV は排ガス流量を 0.136 ~ 1.04 m³·min⁻¹ の間で変化させることで制御した。SV = 6500 h⁻¹ 以下の条件では、還元剤である CO を外部から供給し、全濃度を 3000 ppm にした場合、NO_x 転化率は約 50% に達した。さらに添加する CO 量を増加させ、全濃度を 5000 ppm

表5 実排ガス実験の運転条件と排ガス組成

Engine		
Fuel consumption	[L·h ⁻¹]	5.08
EGR	[%]	14
Air/fuel ratio		2.7
Air flow rate	[m ³ ·h ⁻¹]	140
Torque	[N·m]	300
Engine outlet temp.	[°C]	242
Exhaust gas conditions		
O ₂	[%]	13.7
CO	[ppm]	105
CO ₂	[%]	5.25
NO _x	[ppm]	240
Total hydrocarbons	[ppmC]	91
Converter inlet		
Inlet gas temp.	[°C]	135
Inlet flow rate	[m ³ ·min ⁻¹]	0.136 - 1.04

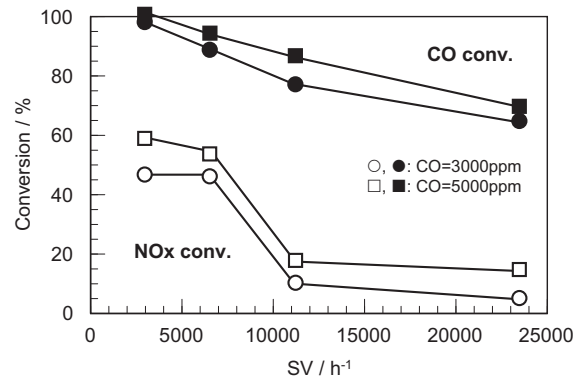


図25 メタルハニカムにコーティングした Ba/Ir(5 wt%)/WO₃(10 wt%)/SiO₂ (Ba/Ir = 1/5) 触媒 (3 個) の実排ガス条件での性能
排ガス組成は表5に示した通り。CO を外部から供給し、3000 ppm もしくは 5000 ppm とした

とすることで NO_x 転化率はさらに向上した。しかしながら、より実用条件に近い高 SV 条件では NO_x 転化率の顕著な低下が見られた。実験の項目で記述したように、本実験では熱交換機能を備えたコンバーターを使用しており、触媒の前段に 3 kW の電気ヒーターが稼働している。ヒーター部の温度も SV による影響を受け、還元剤である CO のヒーター上での消費挙動が SV により異なり、結果として触媒性能に影響を及ぼしていることが推察される。本研究で開発した触媒の実用可能性について結論を出すにはデータは十分ではないが、実排ガスを使用した条件においてもある程度の NO_x 除去性能を示すことを確認することができた。

8. おわりに

都市部における環境汚染の元凶とされているディーゼ

ル自動車の排ガス規制値は今後ますます厳しくなっていく状況にある。これまではエンジン改良や燃料改善による対策が主流であったが、これからは排ガス後処理技術がキーテクノロジーとなることは間違いない。本稿で紹介した CO を還元剤とする NO 選択還元反応は、エンジン制御により発生可能な CO を還元剤として利用し、また SO₂ による影響が少ないことから、ディーゼル自動車の排ガス後処理として期待される触媒技術である。しかし、触媒性能や耐久性の向上など実用化のためには解決されなければならない多くの課題が残されており、さらなる研究の発展が必要である。

References

- 1) 平成 21 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書、環境省
- 2) 中央環境審議会 大気環境部会「今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について（第九次答申）」、環境省
- 3) 平田敏之, 触媒, 43 (2001) 282.
- 4) W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, SAE Paper, 900496 (1990).
- 5) 岩本正和, 八尋秀典, 田宇喜裕, 春藤聖二, 水野哲孝, 触媒, 32 (1990) 430.
- 6) M. Iwamoto, H. Yahiro, Catal.Today, 22 (1994) 5.
- 7) H. Hamada, Catal.Today, 22 (1994) 21.
- 8) M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 23.
- 9) R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, Appl. Catal. B, 39 (2002) 283.
- 10) M.C. Kung, H.H. Kung, Top. Catal., 28 (2004) 105.
- 11) M. Haneda, Y. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70 (1997) 499.
- 12) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, Catal. Today, 54 (1999) 391.
- 13) M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada, J. Catal., 192 (2000) 137.
- 14) M. Haneda, Y. Kintaichi, T. Mizushima, N. Kakuta, H. Hamada, Appl. Catal. B, 31 (2001) 81.
- 15) Y. Yokota, M. Fujita, T. Tanaka, Appl. Surf. Sci., 121-122 (1997) 273.
- 16) 例 え ば, R. Burch, M.D. Coleman, Appl. Catal. B, 23 (1999) 115.
- 17) S.J. Tauster, L.L. Murrell, J. Catal., 41 (1976) 192.
- 18) M. Ogura, A. Kawamura, M. Matsukata, E. Kikuchi, Chem. Lett., 29 (2000) 146.
- 19) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, Catal. Commun., 2 (2001) 155.
- 20) A. Wang, L. Ma, Y. Cong, T. Zhang, D. Liang, Appl. Catal. B, 40 (2003) 319.
- 21) M. Shimokawabe, N. Umeda, Chem. Lett., 33 (2004) 534
- 22) H. Inomata, M. Shimokawabe, A. Kuwana, M. Arai, Appl. Catal. B, 84 (2008) 783.
- 23) T. Nanba, S. Shinohara, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Ohi, A. Obuchi, Appl. Catal. B, 84 (2008) 420.
- 24) T. Yamamoto, T. Tanaka, R. Kuma, S. Suzuki, F. Amano, Y. Shimooka, Y. Kohno, T. Funabiki, S. Yoshida, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 2449.
- 25) P.M. Sreekanth, P.G. Smirniotis, Catal. Lett., 122 (2008) 37.
- 26) M. Haneda, T. Yoshinari, K. Sato, Y. Kintaichi, H. Hamada, Chem. Commun., (2003) 2814.
- 27) M. Haneda, Pusparatu, Y. Kintaichi, I. Nakamura, M. Sasaki, T. Fujitani, H. Hamada, J. Catal., 229 (2005) 197.
- 28) M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, J. Jpn. Petrol. Inst., 49 (2006) 219.
- 29) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, Appl. Catal. B, 41 (2003) 157.
- 30) A. Takahashi, I. Nakamura, M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, Catal. Lett., 112 (2006) 133.
- 31) T. Tamai, M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, Catal. Commun., 8 (2007) 885.
- 32) T. Fujitani, I. Nakamura, Y. Kobayashi, A. Takahashi, M. Haneda, H. Hamada, Surf. Sci., 601 (2007) 1615.
- 33) W. Daniell, H. Landes, N.E. Fouad, H. Knozinger, J. Mol. Catal. A, 178 (2002) 211.
- 34) F. Solymosi, E. Novak, A. Molnar, J. Phys. Chem., 94 (1990) 7250.
- 35) A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 2665.
- 36) F. Solymosi, J. Rasko, J. Catal., 62 (1980) 253.
- 37) D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88 (1992) 741.
- 38) E. Iojoiu, P. Gelin, H. Praliaud, M. Primet, Appl. Catal. A, 263 (2004) 39.
- 39) M. Haneda, H. Kudo, Y. Nagao, T. Fujitani, H. Hamada, Catal. Commun., 7 (2006) 423.
- 40) 羽田政明, PETROTECH, 30 (2007) 484.
- 41) 高橋 厚, 中村 功, 羽田政明, 藤谷忠博, 浜田秀昭, 触媒, 49 (2007) 512.
- 42) J.R. Regalbuto, E.E. Wolf, J. Catal., 109 (1988) 12.
- 43) M. Haneda, N. Aoki, K. Arimitsu, H. Hamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 82 (2009) 1023.
- 44) M. Haneda, H. Hamada, Chem. Lett., 37 (2008) 830.
- 45) 岩波 理化学辞典 第 4 版, p.492 (1987).
- 46) A. Takahashi, T. Fujitani, I. Nakamura, Y. Katsuta, M. Haneda, H. Hamada, Chem. Lett., 35 (2006) 420.
- 47) M. Sasaki, A. Takahashi, M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, J. Jpn. Petrol. Inst., 50 (2007) 94.
- 48) M. Sasaki, T. Mita, T. Tsujimura, T. Nanba, A. Obuchi, M. Haneda, H. Hamada, J. Jpn. Petrol. Inst., 51 (2008) 356.
- 49) M. Sasaki, A. Sultana, M. Haneda, H. Hamada, Top. Catal., 52 (2009) 1803.