[Regular Paper]

Catalytic Performance of Monolithic Ir/SiO₂ Based Catalysts for Selective Reduction of NO with CO

Motoi SASAKI*, Atsushi TAKAHASHI, Masaaki HANEDA, Tadahiro FUJITANI, and Hideaki HAMADA

Heterogeneous Catalysis Gr., Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received August 8, 2006)

Ir/SiO₂, Ir/WO₃-SiO₂ and Ba doped Ir/WO₃-SiO₂ powder catalysts have high activity for the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ (CO-SCR). The present study investigated the activity of these three Ir/SiO₂-based catalysts in monolithic form for industrial applications. The catalytic activity was evaluated during heating and cooling cycles between 200°C and 600°C. All monolithic catalysts showed low activity for NO reduction during the first heating cycle but high activity appeared from the next cycle. The active temperatures for the monolithic catalysts are different to those for the powder catalysts, probably because of the differences in heat and mass transfer. The activities for CO-SCR gradually decreased with the number of cycles. The activity and durability of the monolith catalysts were consistent with those of the powder catalysts. Ba doped Ir/WO₃-SiO₂ monolith catalyst was the best catalyst. XRD spectroscopy showed that catalyst deactivation was caused by oxidation of iridium metal, which is the active species, because the activities of the aged catalysts were recovered by hydrogen reduction. The presence of SO₂ in the reaction gas increased the activity of Ir/SiO₂ catalyst, but had little effect on the activities of Ir/WO₃-SiO₂ and Ba doped Ir/WO₃-SiO₂ catalysts.

Keywords

Nitric oxide, Selective reduction, Carbon monoxide, Iridium catalyst, Tungsten oxide support, Monolith

1. 緒 言

ディーゼル自動車排ガス中のNO_x低減は喫緊の課題である。現在、世界的にNO_x排出量の規制は厳しくなっており、数年後の我が国における自動車排ガスNO_x排出規制値¹⁾は、小型に関してはほぼガソリン車の排出基準と同等といえるほど厳しくなる。これまでの排ガスNO_x規制にはエンジン改良による排気性状改良で対応できていたが、今後はある程度後処理触媒によっても対応する必要がある。

ディーゼル排ガスのNO_x後処理としてはいくつかの方法が考えられているが²⁾、設備・インフラ等の制約が少なく比較的簡便に実現できる方法にNO_x選択還元法がある。この場合、何らかの還元剤を供給する必要があるが、最近の直噴ディーゼルエンジンを搭載した車両では噴射時期を制御すること等によりCOであれば特に追加設備もなく排ガス中にある程度の量を供給することが可能である。COを還元剤とするNO選択還元に関しては、古くからイリジウムが有効な触媒種となることが知られていたが^{3),4)}、小倉らが改めてイリジウム触媒を調べたところ、特にIr/Silicate触媒が高い活性を示すことを見出した⁵⁾。最近、我々のグループでは、本反応に対しシリカに担持したイリジウム触媒がSO₂と酸素の存在下で高い活性を示すことを報

告し⁶⁾、これを契機に、いくつかの改良型のイリジウム担持触媒が報告⁷⁻¹¹⁾されている。しかし、これらの研究はいずれも粉体触媒を用いた研究で、応用のための比較検討は難しい。

本研究では、我々のグループで見出した3種類のイリジウム系触媒（イリジウム担持シリカ、イリジウム担持酸化タングステンシリカおよびそのバリウム添加触媒）をモノリス状に調製し、前処理条件・反応条件を揃えた上で、活性と耐久性を評価し、性能比較を行うとともに粉体触媒との差異などについて検討したので報告する。

2. 実 験

粉体触媒は、既述¹⁰⁾の方法に従って含浸法でIr/SiO₂、Ir/WO₃-SiO₂およびBa/Ir/WO₃-SiO₂を調製した。Irは担体に対して5 wt%，WO₃はSiO₂に対して10 wt%，BaはIrに対してモル比で1/5の量で固定して調製した。担体に用いたSiO₂は富士シリシア製G-10である。

モノリス触媒は、上記の各粉体触媒を各々遊星型ボールミルで粉砕後0.1 g ひょう量し、シリカゾル（日産化学製、スノーテックスO）を4倍の水で薄めた液1 cm³の中に懸濁させ、全量を約1 cm³に切り出した日本ガイシ製240セルコージェライトハニカムにウオッシュコート、150°Cで一晩乾燥後、600°Cで水バブリング空気気流中5時間焼成し得た。焼成後の触媒の重量から付着した触媒量を推定したが、いずれも65 mg前後であった。反応には固定床流通式反応装置を用い、触媒層温度は外温

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: m.sasaki@aist.go.jp

(a) Diagram of monolith packing in reactor

(b) Temperature control pattern in reaction cycle

Fig. 1 Diagrams of Monolithic Packing (a) and Reaction Cycle (b)

加熱で制御した。反応ガスは酸素5%, 水6%, NO 500 ppm, SO₂ 1 ppm, CO 5000 ppm でバランスガスは窒素を用い, 総流量は1000 cm³/minとした。SO₂の影響を調べる場合, 比較としてSO₂が共存しない反応ガスも用いた。

触媒の前処理および再生は, 600°C 1 h, 10% H₂/N₂フローによる還元処理を行った。触媒活性測定は, 前処理後200°C に下げたのち, 10% H₂/N₂フローを反応ガスに切り替え, 30分経過後600°C まで10°C/minで昇温しつつ行った。その後, 10分600°C に保持した後, 10°C/minで200°C に降温しつつ活性測定を行った。次に, 10分200°C に保持, 再び上記と同様の条件で昇降温のサイクルを繰り返した。活性測定の際の反応器からの流出ガスは, COおよびNO濃度を30秒ごとに堀場製作所製排ガス評価装置PG-240でモニターし, 触媒活性を評価した。触媒の充填状態, 反応温度サイクルをFig. 1に示す。

キャラクターゼーションとして, 耐久試験前後の触媒のXRD (X-ray diffraction) を観察した。各モノリス触媒を反応前処理後, 1回反応後, 30回反応後に取り出し, 触媒層を物理的にかけ出し集めて試料とした。CuKα線源, 40 kV, 150 mA, 5°/minの条件で測定した。

3. 結果と考察

3.1. 初期活性

Ir/SiO₂モノリス触媒についてFig. 1の反応サイクルを各々1, 2, 4回繰り返したときの反応結果を1回目 (a), 2回目 (b), 4

1 cm³ monolith (66 mg catalyst coat); feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.

(a): 1st run, (b): 2nd run, (c): 4th run.

□: NO conv. in heating cycle (200→600°C, 10°C·min⁻¹), ■: CO conv. in heating cycle, △: NO conv. in cooling cycle (600→200°C, 10°C·min⁻¹), ▲: CO conv. in cooling cycle.

Fig. 2 Initial Activity of 5% Ir/SiO₂ Catalyst Coated on Cordierite Monolith for Selective Reduction of NO with CO

回目 (c) に分けてFig. 2に示す。

1回目の昇温では240°C程度の低温からCO酸化が開始し, 300°Cではほぼ全てのCOが酸化消費された。その間にNO還元が起こるが, グラフ上でも見られるように活性が安定せず数秒周期で大きく上下し, 最大NO転化率も50%程度にしか達しない。600°Cで10分保持した後の1回目の降温では, 450°C付近から若干のCO残存が見られ, 300°C付近で急激にCO酸化活性が低下した。それに伴い, NO還元最大活性温度は320°Cまで高温化した, 転化率は最初の昇温を大きく越えて80%

に達した。引き続き 200℃ で 10 分保持した後行った 2 回目の昇温では、反応に 1 回目のような不安定さはなかったが、CO 酸化は 280℃ ぐらいまではほとんど起こらなかった。このときの NO 転化率は降温時とやや形や最大活性温度が異なるグラフを示すが、315℃ で 63% の NO 転化率を示した。2 回目の降温はほぼ 1 回目と同様の形のグラフとなるが、NO の反応温度域が若干高温シフトし NO 転化率は低下した。4 回目では昇降温とも 2 回目の反応が若干高温シフトし NO 転化率が低下する形を示し、これ以降のサイクルでも劣化はあるもののほぼ同様の傾向の活性を示した。

上記のように、昇温降温サイクルを繰り返すと CO の酸化活性が次第に低下するが、CO 酸化活性は担持イリジウム金属の価数を反映していると考えられることから、イリジウムが次第に酸化されていることが示唆される。一方で、NO 還元活性については、最大還元率を与える温度は次第に高くなる傾向にあるが、最大還元率は 1 回目よりも 2 回目の方が高くなった。すなわち、NO 還元活性はイリジウムが若干酸化された場合に最大となる。粉体触媒の場合、600℃ 反応雰囲気での保持が NO 還元活性の発現に必要であるので、触媒の活性化にはイリジウムの若干の酸化が必要であると結論されている。粉体をモノリス化しても傾向としてはほぼ同様の結果となったが、粉体に比べ最大活性温度が高温シフトし NO 転化率としてはむしろ粉体より高いという特徴的な変化があった。粉体触媒の研究ではステップ状に温度を変化させその温度で一定時間経過後サンプリングで安定活性を評価しているのに対し、本研究では一定速度で昇降温しつつ反応をモニターしているため、この温度変化過程の変更がイリジウムの酸化状態の変化などにつながり、触媒性能に影響を与えた可能性が考えられるが、詳細は今後検討が必要である。

同様の実験を、粉体触媒系で Ir/SiO₂ より高い活性を示す Ir/WO₃-SiO₂ のモノリス触媒に対して行った結果を Fig. 3 に示す。

Ir/SiO₂ モノリス触媒と同様、1 回目の昇温で CO 酸化活性は低温から始まり、NO 転化率は低いという傾向は変わらないものの、これらの触媒の場合には Ir/SiO₂ 触媒と異なり不安定な活性は示さず、初期の変化がより温和であると考えられる。また、1 回目の降温では Ir/SiO₂ モノリス触媒と同様、1 回目の昇温時よりも CO 酸化温度の高温シフトと NO 転化率の向上がみられた。この触媒では最高 NO 転化率自体は 396℃ で 54% と Ir/SiO₂ 触媒を下回ったものの、CO 酸化反応の温度依存性がやや緩やかで、NO 還元活性を示す温度ウインドウは広がった。粉体触媒ではむしろ Ir/WO₃-SiO₂ 触媒の方が Ir/SiO₂ 触媒より最大 NO 転化率を示す温度が低く活性は高いので、モノリス化は反応に大いに影響があった。活性を示す温度ウインドウに関しては、粉体触媒においても Ir/WO₃-SiO₂ 触媒の方が Ir/SiO₂ 触媒より広く、定性的には触媒の性質で決まると考えられる。また、この触媒は経時変化に関しては昇降温とも Ir/SiO₂ 触媒と類似の変化傾向を示したが、Ir/SiO₂ 触媒では降温時に NO 還元率が高いがこの触媒は昇温時に活性が高いという点では差が見られた。その理由は 3.4. で考察する。

Fig. 4 は、粉体触媒系で Ir/WO₃-SiO₂ よりさらに高い活性を示す Ba/Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒について同様の実験を行った

1 cm³ monolith (66 mg catalyst coat); feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.

(a): 1st run, (b): 2nd run, (c): 4th run.

□: NO conv. in heating cycle (200→600°C, 10°C·min⁻¹), ■: CO conv. in heating cycle, △: NO conv. in cooling cycle (600→200°C, 10°C·min⁻¹), ▲: CO conv. in cooling cycle.

Fig. 3 Initial Activity of 5% Ir/10% WO₃-SiO₂ Catalyst Coated on Cordierite Monolith for Selective Reduction of NO with CO

結果であるが、Fig. 3 の Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒と比べると、全体的に CO 酸化温度が若干高温側にシフトするとともに 600℃ でも完全には酸化しなくなった。逆に、NO 転化は低温シフトし転化率自体も上がった。現象的にはバリウム添加により酸化が若干抑制されたことにより、活性が向上したことになる。反応の傾向としてはこれら二つの触媒はほぼ類似しており、バリウムの添加により NO 転化率が向上するのは粉体と同様の結果である。

Ba : Ir = 1 : 5 (molar ratio), 1 cm³ monolith (61 mg catalyst coat); feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.

(a): 1st run, (b): 2nd run, (c): 4th run.

□: NO conv. in heating cycle (200→600°C, 10°C·min⁻¹), ■: CO conv. in heating cycle, △: NO conv. in cooling cycle (600→200°C, 10°C·min⁻¹), ▲: CO conv. in cooling cycle.

Fig. 4 Initial Activity of Ba Doped 5% Ir/10% WO₃-SiO₂ Catalyst Coated on Cordierite Monolith for Selective Reduction of NO with CO

3.2. サイクル繰返し長期寿命試験

Ir/SiO₂ モノリス触媒について、反応サイクルを各々 2, 12, 25, 53, 70, 100 回繰返した時の昇温時の反応結果を Fig. 5 に示す。サイクルを繰返すごとに徐々に CO 酸化温度、最高 NO 転化温度はいずれも高温シフトし、かつ最高 NO 転化率は低下し 100 回終了では 400°C で 47% となった。また、回数を重ねるにつれ NO 転化反応が起こる温度ウィンドウが狭くなった。このように、Ir/SiO₂ モノリス触媒はサイクル活性試験の繰

NO and CO conversion during heating cycle (200 → 600°C, 10°C·min⁻¹).

1 cm³ monolith (66 mg catalyst coat); feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.

□: 2nd run, ■: 12th run, △: 25th run, ▲: 53rd run, ◇: 70th run, ◆: 100th run.

Fig. 5 Durability of 5% Ir/SiO₂ Catalyst Coated on Cordierite Monolith during Heating and Cooling Cycles

返しにより連続的に劣化することが分かった。

Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒についての同様の結果を Fig. 6 に示す。Ir/SiO₂ 触媒と同じく、サイクルを繰返すごとに徐々に CO 酸化温度、最高 NO 転化温度はいずれも高温シフトし、温度ウィンドウも徐々に狭くなったが、100 回終了時点で比べると明らかに本触媒の方が温度ウィンドウが広い。したがって、Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒は Ir/SiO₂ モノリス触媒と同様に劣化するものの、劣化程度は小さいことが分かった。

Ba/Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒についての結果を Fig. 7 に示す。先に示した初期活性と同じく、Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒に比べ NO 転化率が上がり、活性の向上はあるが、サイクル寿命の傾向としてはこれら二つはほぼ類似していた。100 回繰返し試験終了後には、三つの中で本触媒が一番高い NO 転化率 63% を示し、最高転化率を示す温度も 391°C で最も低かった。さらに、本触媒は活性劣化が初期にはあるものの、ある程度の時間後は劣化が止まることが明らかとなった。特に CO 酸化に関しては、初期は Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒に比べ高温で起こるが、サイクルによる変化が Fig. 6 に比べさらに遅く、100 サイクル

NO and CO conversion during heating cycle (200 → 600°C, 10°C·min⁻¹).
1 cm³ monolith (66 mg catalyst coat); feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.
□: 2nd run, ■: 16th run, △: 31st run, ▲: 41st run, ◇: 69th run, ◆: 100th run.

Fig. 6 Durability of 5% Ir/10% WO₃-SiO₂ Catalyst Coated on Cordierite Monolith during Heating and Cooling Cycles

終了後には相対的に逆転した。

このサイクル試験の結果も踏まえて考えると、本反応条件では三つの触媒の中で Ba/Ir/WO₃-SiO₂ モノリス触媒が最も性能の高い触媒だといえる。

なお、いずれの触媒も、降温時の反応では若干値は異なるものの、繰返しによる活性変化の傾向はほぼ昇温時のデータと同じであった。

3.3. 還元再生試験

3.2. で述べた100サイクル実験終了後の各触媒を前処理と同じ条件で水素還元により再生し、再度サイクル試験を1, 2回行った結果のNO転化率をFig. 8に示す。いずれの触媒も、完全ではないもののFigs. 2から4に示した初期活性に近いNO転化率を示し、最大転化率を示す温度も再生により低温化した。したがって、サイクル繰返し寿命試験による触媒の劣化はイリジウムの酸化によることが考えられる。また、再生後の触媒もフレッシュな触媒と同様、一度600°Cで反応雰囲気中にさらさないと高い活性を示さない。

NO and CO conversion during heating cycle (200 → 600°C, 10°C·min⁻¹).
Ba : Ir = 1 : 5 (molar ratio), 1 cm³ monolith (61 mg catalyst coat); feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.
□: 2nd run, ■: 14th run, △: 27th run, ▲: 55th run, ◇: 70th run, ◆: 100th run.

Fig. 7 Durability of Ba Doped 5% Ir/10% WO₃-SiO₂ Catalyst Coated on Cordierite Monolith during Heating and Cooling Cycles

3.4. SO₂共存効果

各触媒について3.3.と同様の再生処理を行った後、SO₂を含まない反応ガスを用いて再度サイクル試験を1, 2, 4回行った結果のNO転化率をFig. 9に示す。Ir/SiO₂モノリス触媒は、非常に狭い温度範囲で低いNO転化率を示し、またサイクルを重ねるごとに急激に最高NO転化温度が高温側にシフトし、劣化が激しいことが分かった。このように、1 ppmのSO₂の共存が触媒活性の維持に大きな効果があり、これはSO₂がイリジウムを還元状態に保つ働きを有しているためと理解できる。しかし、ほかの二つの触媒 (Ir/WO₃-SiO₂, Ba/Ir/WO₃-SiO₂) はほぼFig. 8と同じ活性変化の傾向を示し、これらWO₃を担体に含む触媒ではSO₂の存在がほとんど反応に影響しなかった。この傾向は粉体触媒の際の結果と類似していた。

この理由は、両者におけるSO₂の働きの差によると推定される。我々は酸化イリジウム上の0価イリジウムが活性種であると考えており、Ir/SiO₂触媒はそのサイトが共存SO₂により生成しIr/WO₃-SiO₂, Ba/Ir/WO₃-SiO₂触媒ではその役割をWO₃とイ

NO and CO conversion during heating cycle ($200 \rightarrow 600^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO_2 1 ppm, CO_2 6%, H_2O 6%, balance N_2 ; flow rate $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

(a): 5% Ir/ SiO_2 , (b): 5% Ir/10% WO_3 - SiO_2 , (c): Ba doped 5% Ir/10% WO_3 - SiO_2 .

□: NO conv. in 1st run, ■: CO conv. in 1st run, △: NO conv. in 2nd run, ▲: CO conv. in 2nd run.

Fig. 8 Activity of Regenerated Catalysts

リジウムの界面が受け持つと考えている。

また, Ir/ SiO_2 触媒が降温時に NO 還元率が高く, Ir/ WO_3 - SiO_2 , Ba/Ir/ WO_3 - SiO_2 触媒が升温時に高い。これは, 前者では高温の方が SO_2 によるイリジウム活性化が速いため多数の活性サイトを生成しうののに対し, 後者では高温時に WO_2 等より還元的な酸化物の方が安定なためその効果が弱く, WO_3 が安定な低温側から反応した方が高活性を示したものと推定している。

3.5. XRD によるキャラクタリゼーション

各触媒について新たにモノリス触媒を作成し, 前処理終了時

NO and CO conversion during heating cycle ($200 \rightarrow 600^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO_2 1 ppm, CO_2 6%, H_2O 6%, balance N_2 ; flow rate $1\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

(a): 5% Ir/ SiO_2 , (b): 5% Ir/10% WO_3 - SiO_2 , (c): Ba doped 5% Ir/10% WO_3 - SiO_2 .

□: NO conv. in 1st run, ■: CO conv. in 1st run, △: NO conv. in 2nd run, ▲: CO conv. in 2nd run, ◇: NO conv. in 4th run, ◆: CO conv. in 4th run.

Fig. 9 Activity of Regenerated Catalysts under SO_2 -free Reaction Gas Condition

点, サイクル試験1回終了時点および30回終了時点で取り出し触媒層を剥離し, XRD 分析を行った結果を Fig. 10 に示す。(a) に Ir/ SiO_2 触媒, (b) に Ir/ WO_3 - SiO_2 触媒, (c) に Ba/Ir/ WO_3 - SiO_2 触媒の結果を示した。

いずれの触媒も反応前は Ir 金属のみが観測され, 反応後に IrO_2 が生成した。また, WO_3 - SiO_2 を担体とする触媒では反応後に WO_3 の生成が見られた。

feed gas; NO 500 ppm, CO 5000 ppm, SO₂ 1 ppm, CO₂ 6%, H₂O 6%, balance N₂; flow rate 1 l·min⁻¹.

(a): 5% Ir/SiO₂, (b): 5% Ir/10% WO₃-SiO₂, (c): Ba doped 5% Ir/10% WO₃-SiO₂, □: IrO₂, ■: Ir metal, ○: WO₃.

1: fresh catalyst with 600°C 10% H₂ pretreatment, 2: catalyst after heating and cooling cycle, 3: catalyst after 30th run of heating and cooling cycles.

Fig. 10 XRD Spectra of Catalysts Coated on Cordierite Monolith for Selective Reduction of NO with CO under Heating and Cooling Cycles

Ir/SiO₂触媒は反応前に鋭いIr金属のピークが認められ、反応後のIrO₂のピークも鋭かった。半値幅から計算するといずれも7~10 nm程度の大きな粒子であった。30回サイクル試験後にはかなりのIr金属が酸化されており、触媒の早い劣化はIr金属の酸化によるものであると考えられた。

Ir/WO₃-SiO₂触媒は、Ir/SiO₂触媒と比べ、反応前のIr金属、反応後に生成するIrO₂のピークがブロードになり、よりIrの分散度が高い特徴がある。これはIrとWO₃の相互作用が強いことによると考えられる。また、30回反応サイクルを繰り返すと、Ir金属結晶のピークは著しく減少し痕跡程度しか残らず、Ir/SiO₂同様イリジウム金属の酸化が劣化の原因だと考察された。それに伴いIrO₂のピークが大きくなった。WO₃のピークは1回の反応で生成するが、30回反応を繰り返してもほとんど変

化がなかった。

Ba/Ir/WO₃-SiO₂触媒は、Ir/WO₃-SiO₂触媒とほぼ同等のIr分散度を示し、反応前のピークは若干低かった。しかし、30回サイクル反応後もこのIr金属ピークは余り変化しなかった。したがって、Ba/Ir/WO₃-SiO₂触媒の劣化がIr/WO₃-SiO₂触媒よりも少ないのは、Ba添加によりIr金属結晶の耐酸化性が向上したことによると考えられる。なお、Ir金属があまり減らないにもかかわらず、30回反応を繰り返すとIrO₂のピークの成長が見られたが、本触媒では同時にWO₃のピークも成長した。Baの添加によりIrおよびWを含む塩など直接触媒反応に寄与しないIr源およびW源が生成し、それが徐々にIrO₂およびWO₃として結晶化するため、Ir金属結晶の酸化があまり起こっていないくてもIrO₂が増え同時にWO₃も増えるのではないかと推測されるが、この詳細についてはさらなる検討が必要である。

Ir/SiO₂触媒とIr/WO₃-SiO₂触媒およびBa/Ir/WO₃-SiO₂触媒の特性の違いは、SiO₂担体よりもWO₃-SiO₂担体の方がIr金属との相互作用が強いため、イリジウムの担持状態が変わったことによると考察する。

4. ま と め

今回のモノリス触媒の結果とこれまで報告された粉体触媒の結果を比較すると、各触媒で初期に酸化が必要な点、サイクル試験後の触媒活性の序列、SO₂の共存効果など、粉体触媒による評価での触媒活性とモノリス触媒のその間でかなり高い相関が見られ、触媒探索は粉体ベースの検討で可能であると考えられる。

ただし、いずれの系でも特に200°C~300°C付近で粉体触媒は高いNO転化率を示したのに対し、モノリス触媒ではこの温度ではCO転化率が非常に低く、またNOもほとんど還元されない。この差異が生じた原因として、空間速度としては両者でほぼ揃った条件であるが、モノリス触媒では単位触媒重量あたりのガス処理量が粉体のほぼ7倍となっており、特に速度の遅くなる低温領域でその影響が大きく現れ、あわせて触媒周りの熱・物質移動が変わったことも影響したのではないかと考えられる。また、酸化タングステンを担体を含む触媒は、粉体触媒においてもCO酸化活性が低く、Ir/SiO₂触媒に比べよりこの効果が顕著に現れ粉体触媒における結果との反応温度の逆転が起こった可能性がある。今後、工学的反応条件最適化の検討には、モノリス触媒を使う必要があると思われる。なお、本イリジウム触媒ではアルカリ等の添加効果があることも報告されているため⁶⁾、単純に今回はバインダーとして不純物の少ない酸性シリカゾルを使ったが、モノリス調製条件の最適化により活性が改善する可能性があるため、実験室モノリス調製自体の最適化も別途必要である。

最新のディーゼル排ガスの温度は200°C程度まで下がっており、実用的には粉体触媒で検討したような温度域での反応が必要である。今回の結果はそれを踏まえるとやや不満足なもので、今後の改良が必要であり、その上で実排ガスによる評価に進展していくことが必要である。

また、Ba/Ir/WO₃-SiO₂触媒では、Ir/SiO₂触媒に比べ、サイクル試験による劣化の程度が少なく、SO₂共存の影響が少なかった。表面科学的検討により、イリジウム触媒ではSO₂の共存に

より酸素脱離が促進されることが見出されているが⁷⁾、担体に酸化タングステンを含む触媒に関しては担体自体にもその効果があるため SO_2 共存の影響が少なかったと考察される。また、Ba の添加で $\text{Ir}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ の酸化温度が高温シフトするという結果⁷⁾が報告されており、 $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒ではイリジウムの酸化が抑制されたためサイクル寿命が延びたと考えられる。しかしながら、いずれの触媒も還元再生できるので、 $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒を含め本実験におけるサイクル劣化はイリジウムの酸化による劣化であると考えられる。今回のサイクルは温度的には実車に比べやや厳しいためこのような結果となったが、寿命に関しても今後実車排ガスでの評価を進め、実際にどの程度の耐酸化性が必要なのかを見極める必要がある。

謝 辞

本研究は NEDO 委託事業「革新的次世代低公害車総合技術開発」の一環として実施した。

References

1a) Daisho, Y., *J. Soc. Automotive Eng. Jpn.*, **59**, (4), 4 (2005).

- 1b) Matsui, Y., *Environmental Conservation Engineering*, **35**, 10 (2006).
- 2) Shimoda, M., Hosoya, M., Takenaka, Y., Shimokawa, K., Uchida, N., Uematsu, S., Igarashi, T., *J. Soc. Automotive Eng. Jpn.*, **60**, (1), 49 (2006).
- 3) Tauster, S. J., Murrel, L. L., *J. Catal.*, **41**, 192 (1976).
- 4) Taylor, K., Schlatter, J. C., *J. Catal.*, **63**, 53 (1980).
- 5) Ogura, M., Kawamura, A., Matsukata, M., Kikuchi, E., *Chem. Lett.*, **29**, 146 (2000).
- 6) Haneda, M., Yoshinari, T., Sato, K., Kintaichi, Y., Hamada, H., *Chem. Commun.*, 2814 (2003).
- 7) Haneda, H., Pusparatu, Kintaichi, Y., Nakamura, I., Sasaki, M., Fujitani, T., Hamada, H., *J. Catal.*, **33**, 534 (2005).
- 8) Shimokawabe, S., Umeda, N., *Chem. Lett.*, **33**, 534 (2004).
- 9) Nanba, T., Shinohara, S., Uchisawa, J., Masukawa, S., Ohi, A., Obuchi, A., *Chem. Lett.*, **35**, 450 (2006).
- 10) Takahashi, A., Fujitani, T., Nakamura, I., Katsuta, Y., Haneda, M., Hamada, H., *Chem. Lett.*, **35**, 420 (2006).
- 11) Haneda, M., Fujitani, T., Hamada, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**, (5), 219 (2006).

要 旨

一酸化炭素を還元剤とする一酸化窒素の選択還元に対するモノリス型シリカ担持イリジウム系触媒の性能

佐々木 基, 高橋 厚, 羽田 政明, 藤谷 忠博, 浜田 秀昭

(独)産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門固体触媒グループ, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1産総研つくば中央第5

我々のグループは、これまで一酸化炭素を還元剤とする一酸化窒素選択還元触媒反応において、 Ir/SiO_2 触媒およびタングステン、バリウムを添加した改良触媒 ($\text{Ir}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$) が高い活性を示すことを報告してきた。しかし、いずれも粉体触媒を用いた検討であり、その結果から各触媒の実用性能を比較し応用を考えるのは難しい。そこで、これらの触媒をモノリス状に調製し、活性、耐久性を検討した。

モノリス状の各触媒についてモデル排ガスを用いて 200°C から 600°C の間で昇降温を繰り返し活性試験を行ったところ、いずれの触媒も最初の昇温過程では活性が低いが続く降温過程以降では高い活性を示し、反応の繰返しにより徐々に最適反応温度が高温化するとともに活性が低下した。粉体触媒の結果と比較すると、いずれの触媒も最高活性温度、 CO 酸化温度

とも大幅に高温化し、特にタングステンを添加した触媒でその影響が大きかった。単位触媒重量あたりのガス処理量の増加やモノリス化による熱・物質移動の変化により差異がでたと推定された。一方、繰返し試験後の触媒活性序列と触媒劣化の速度は粉体触媒の結果と関連づけられた。劣化後の触媒ではいずれも IrO_2 の生成が確認され、還元再生できたので、劣化原因はイリジウムの酸化によると考えられた。 $\text{Ba}/\text{Ir}/\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ が最も高い性能を示し、 Ir 金属の分散度が高くかつ Ir 金属の耐酸化性が高いことが見出された。 SO_2 が共存しない反応ガスを用いた反応試験において、酸化タングステンを含む担体を有する触媒では SO_2 の影響は少ないが、 Ir/SiO_2 触媒では大きな影響があることが確認された。