

《 解 説 》

ゼオライト触媒上での炭化水素によるNO選択還元反応：
形状支配拡散と吸着支配拡散の影響

志知 明, 薩摩 篤, 服部 忠

名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻

炭化水素によるNO選択還元反応にゼオライト触媒が高い活性を示すが、ゼオライト細孔内の特殊反応場は拡散抵抗というマイナスの効果を持つ場合もある。ディーゼル排ガス浄化のように分子サイズの大きい炭化水素を還元剤に用いた場合、分子サイズとゼオライト細孔径の幾何学的形状に規定された形状支配拡散により拡散速度が著しく低下し、脱硝活性が大きく阻害されることがある。一方で、小分子の場合でも拡散分子と交換カチオンの吸着相互作用が過度に大きくなると、拡散分子が強吸着することにより拡散速度が著しく低下し、脱硝活性の低下を引き起こすことが初めて見出された。このときの拡散は、拡散分子と交換カチオンの吸着相互作用に基づいた吸着支配拡散であり、従来から知られていた形状支配拡散の機構とは全く異なる。このように、ゼオライト細孔内拡散は、従来から知られていた形状支配拡散に代表される物理的な現象だけでなく、交換カチオンと拡散分子の吸着相互作用によっても影響される極めて化学的な現象であることが明らかとなった。

1. はじめに

次世代脱硝技術として期待される炭化水素によるNO選択還元反応(HC-SCR)において、Cu-ZSM-5等の金属イオン交換ゼオライトが高い活性を持つことが知られている¹⁻⁵⁾。金属イオンの種類を変えると触媒活性が著しく変化することから、金属イオンが触媒活性の主要な因子であることは間違いない。さらに、ゼオライト系触媒が酸化物系触媒に比べて著しく高い活性を持つことを考えると、ゼオライト中に保持された特殊な形態の金属イオン、つまり、アニオンが配位していない、あるいは配位不飽和の金属イオンが孤立していることが高活性の主要な原因であろう。また、幅広い温度域で高い活性・選択性を示すことから、ゼオライトのマイクロ細孔に起因した高い吸着力もその原因の一つと考えられている。一方で、マイクロ細孔を持つがゆえに生じる様々なマイナスの効果も予想される。特に、本反応のように過酷な反応条件下において有効に機能する高活性ゼ

オライト触媒を開発する場合、ゼオライト細孔内の拡散抵抗の問題は避けて通れないであろう。ゼオライトのような数オングストロームの細孔内における分子の拡散は超マイクロ孔拡散(configurational diffusionあるいはrestricted diffusion)と言われ、通常の分子拡散やKnudsen拡散の機構とは全く異なる⁶⁾。この超マイクロ孔拡散は、細孔と拡散分子の幾何学的形状に大きく影響を受け、わずかな細孔径の減少や分子サイズの増大によって拡散係数が10桁近くも小さくなってしまっただけでなく化学現象に匹敵する活性化エネルギーを必要とするようになる^{7,8)}。特定の分子の拡散や特定の反応の進行が立体的因子によって阻害される結果として発現する形状選択性は、この拡散の影響が現れる例のひとつとしてよく知られている^{9,10)}。しかし、ゼオライト細孔内拡散は幾何学的制限(形状支配拡散)だけで決まるわけではなく、拡散分子と表面の化学的な相互作用に影響を受けることも報告されている。例えば、ZSM-5中の炭化水素の拡散がAl含有量の増大につれて遅くなる現象は、酸点上で拡散分子が滞留するためとされている^{11,12)}。後述のように、我々は、化学的な相互作用によってゼオライト細孔内の拡散が形状支配

拡散に匹敵するほど遅くなることを見いだした。本稿では、ゼオライト触媒上でのNO選択還元反応に対する形状支配拡散と吸着支配拡散の影響を紹介する。

2. 反応速度に対する細孔内拡散の影響の評価法 (触媒有効係数解析)

みかけの反応速度に対する拡散の影響は触媒有効係数を求めることで評価できる。反応速度に比べて拡散速度が遅く、ゼオライト結晶サイズが大きい(つまり細孔が長い)場合には、反応分子は外表面付近の活性点で消費されてしまい、結晶内部にまで到達しない。その場合、触媒粒子の外表面付近の活性点は触媒反応に使われるが、結晶中心部はまったく寄与しないことになる。触媒反応に使われる割合、つまり、実際の反応速度と拡散速度が十分に速いと仮定した(触媒粒子内部まで反応物濃度が均一と仮定した)場合の速度の比は、触媒有効係数(η)と呼ばれ、触媒粒子が球状で1次反応の場合には、触媒粒子半径(R)、真の反応速度定数(k)、および有効拡散係数(D_e)を用いて、以下のような比較的簡単な関数で表される¹³⁾。

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right)$$

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

ここで、 ϕ はThiele数と呼ばれる。ところが、実際にこの式を用いて触媒有効係数を直接求めることはそう簡単ではない。なぜなら、触媒粒子径(R)は電子顕微鏡や吸着法などにより容易に求めることができるが、真の反応速度定数(k)や有効拡散係数(D_e)を直接求めることはそれほど容易ではないからである。そこで、一般には、粒子径の異なる複数の触媒を用いて見かけの反応速度を測定し、反応速度と粒子径の関係を解析することで触媒有効係数を求める方法がとられる(粒径変化法^{7,14,15)})。しかし、依然としていくつかの問題があるように思われる。第1は球形粒子と1次反応の仮定であるが、幸い、反応次数が変わっても、触媒粒子の形状が変わっても、Thiele数を下記のように定義しなおせば、触媒有効係数とThiele数の関係はそれほど大きく変

化しない¹⁶⁾。

$$\phi_s = \frac{V_p}{S_p} \left(\frac{(n+1)kC^{n-1}}{2D_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ここで V_p と S_p は触媒粒子の容積と外表面積、 n は反応次数、 C は触媒外表面における反応物濃度である。ちなみに、球状粒子の場合には、 V_p/S_p は $R/3$ に等しい。第2の問題は触媒粒子径を変化させることとその測定である。ゼオライト細孔内の拡散を問題とする場合には、上の「粒子」はゼオライト結晶を意味することになるので、ゼオライトの結晶子径を変化させ、その結晶子径(あるいは、 V_p/S_p)を測定しなければならない。この場合にも、幸いなことに触媒粒子径は系統的に変化させることは必ずしも要求されていない。大結晶と小結晶の2種類だけでも触媒有効係数を求めることができる。また、窒素吸着等温線のt-plot解析により外表面積を求めれば、 V_p/S_p も計算することができる。

3. NO選択還元における形状支配拡散の影響

炭化水素によるNO選択還元法(HC-SCR)は希薄燃焼排ガス中の NO_x 除去を想定しているが、中でもディーゼル車の排ガス浄化技術の達成は急を要する課題である。HC-SCR法は排ガス中の未燃炭化水素を還元剤として利用することを想定しているが、ディーゼルエンジン排ガス中の未燃炭化水素濃度は NO_x 還元には十分でない。そのため、排ガス中に燃料自体を添加する方法や、炭化水素を触媒上に吸着・濃縮して濃度を高める方法などが考えられている¹⁷⁾。その場合、還元剤として利用される炭化水素は比較的大きな分子サイズのもが想定されるため、上述のようにゼオライト細孔内拡散の影響は無視できなくなるであろう。このような予想は容易にできるが、実際にどの程度の分子サイズの炭化水素まで還元剤として有効に利用できるのかを明らかにするには、反応速度に対する拡散の影響を明らかにする必要がある。そこで我々は、分子サイズの異なる種々のアルカンと細孔径の異なるゼオライトを用いて、幾何学的形状に起因した拡散速度の違いがNO還元速度に及ぼす影響を定量評価することに試みた。

3.1 触媒有効係数の推算

触媒には結晶サイズの異なるMFI型及びMOR型ゼオライトをCuイオン交換したものを用いた(表1)。

表1 使用触媒の細孔径, 結晶サイズおよび化学組成

Sample	Micropore size(Å)	Crystal size(μm) ^a	Si/Al ratio	Cu/Al ratio	Cu exchange level (%) ^b
Cu-MFI(S)	5.1 × 5.6	0.10	22	0.51	102
Cu-MFI(L)		1.29	20	0.50	100
Cu-MOR(S)	6.5 × 7.0	0.21	7.5	0.26	52
Cu-MOR(L)		0.71	8.1	0.23	46

^a Calculated from the external surface area determined by N₂ adsorption isotherms.

^b Cu/Al × 200

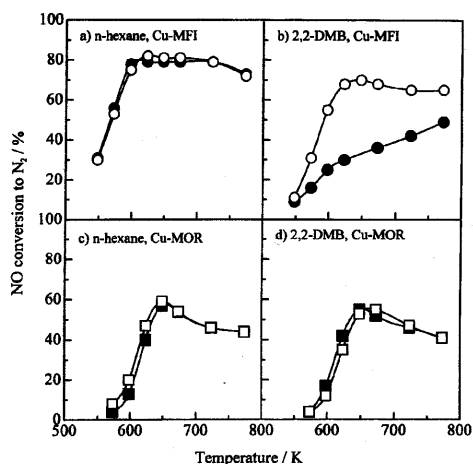


図1 *n*-hexane および 2,2-DMB による NO 選択還元反応
 (○) Cu-MFI(S); (●) Cu-MFI(L); (□) Cu-MOR(S);
 (■) Cu-MOR(L)

これらは、ゼオライト結晶のバルク (ICP) においても、外表面層 (XPS) においても、Si/Al, Cu/Al 比はほぼ同じであり、結晶サイズ以外の化学的性質が一次近似として同じであると見なすことができる。これら触媒上での C6 アルカンによる NO 選択還元反応の結果を図 1 に示した^{18,19)}。還元剤として *n*-hexane を用いた場合には、NO 転化率は結晶サイズに依存せず、互いに良く一致した (図 1a)。一方、2,2-dimethylbutane (2,2-DMB) を用いた場合には、明らかに大結晶 Cu-MFI(L) の方が NO 転化率は低く抑えられていた (図 1b)。ところが、Cu-MOR 触媒では、*n*-hexane と 2,2-DMB のどちらを用いた場合でも、NO 転化率は結晶サイズに依存しなかった (図 1c,d)。同様の結果は *n*-octane と *i*-octane (2,2,4-trimethylpentane) を用いた場合にも観察された¹⁹⁾。

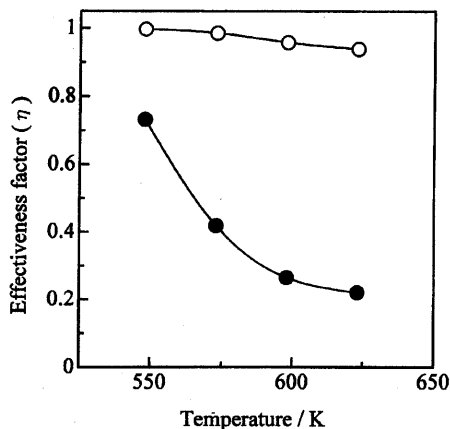


図2 2,2-DMB による NO 選択還元における触媒有効係数の温度依存性。(○) Cu-MFI(S); (●) Cu-MFI(L)

すなわち、Cu-MFI を用いた場合には、*n*-octane では結晶サイズの影響は見られないが、*i*-octane では明らかに大結晶の方が低い活性を示した。一方で、Cu-MOR を用いた場合は結晶サイズの影響は全く観察されなかった。これらの結果は炭化水素の最小分子径とゼオライト細孔径によって説明できる。すなわち、2,2-DMB や *i*-octane の最小分子径 (0.62 nm) は MFI の細孔径 (0.51-0.56 nm) より大きいため、細孔内拡散抵抗が大きく、大結晶ほど見かけの反応活性は低くなったと考えられる。これに対して、炭化水素の最小分子径がゼオライト細孔径より小さい場合には、細孔内拡散抵抗もそれほど小さくなく結晶サイズの影響は現れない。

2,2-DMB/MFI 系について微分領域で測定した反応速度とゼオライト結晶子径から求めた触媒有効係数の温度依存性を図 2 に示した¹⁸⁾。小結晶 Cu-MFI(S) の場合には、触媒有効係数はほぼ 1 に等しく、結晶内部の活性点まで反応に有効に使われていることを示している。一方で、大結晶 Cu-MFI(L) の触媒有効係数は 1 以下となり、特に 623 K では 0.2 近くまで低下している。つまり、この温度では大結晶 Cu-MFI(L) 中の全触媒活性点のわずか 20 % 程度しか反応に寄与していないのである。高温ほど触媒有効係数が小さくなるのは反応工学の常識であるが、有効拡散係数の温度依存性より反応速度定数のそれの方が大きいためである。すなわち、高温ほど反応速度定数/有効拡散係数の比が大きくなるので、Thiele 数が大きくなり、触媒有効係数は小さくなる。

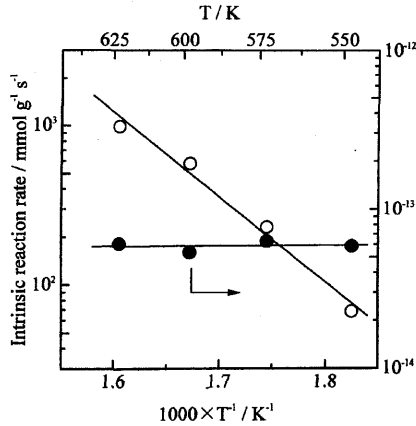


図3 反応速度定数(○)および有効拡散係数(●)のアレニウスプロット

実際に触媒有効係数の式から求めた反応速度定数と有効拡散係数の温度依存性は図3のようである。ところで、有効拡散係数は気相濃度基準の拡散係数であり、結晶内濃度基準の拡散係数(結晶内における1分子の移動度を表す)に分配係数を乗じたものである^{9,11)}。図3の場合には有効拡散係数は温度にほとんど依存していないが、これは結晶内拡散係数の温度依存性と分配係数の温度依存性により見かけ上相殺された結果と考えられる。H-MFI上の2,2-DMBの吸着エンタルピーは63 kJ mol⁻¹であると報告されている¹¹⁾ので、結晶内拡散の活性化エネルギーもその程度の値を持つことになるが、この値は上述の超マイクロ孔拡散の特徴を反映して、通常の拡散に対する値に比べてかなり大きい点にも注意が必要である。ちなみに、2,2-DMBの最小分子径はMFI細孔径よりも大きいが、この解析結果から、見かけゼオライト細孔径よりもやや大きい分子でも細孔内を(非常に制限されながらも)拡散できることを示しており、炭化水素やゼオライト骨格はある程度フレキシブルであると考えられる。

3.2 In-situ IRを用いた形状支配拡散の評価

上述のように、炭化水素の最小分子径がゼオライト細孔径より大きい場合、拡散速度の低下により見かけの反応活性に結晶サイズの影響が現れる。この場合、触媒上の表面吸着種にも結晶サイズの影響が見られるはずである。図4に結晶サイズの異なるCu-MFIに各種ガスを流通した時の定常状態のIRスペクトルを示した¹⁹⁾。NO + O₂混合ガスを流通した

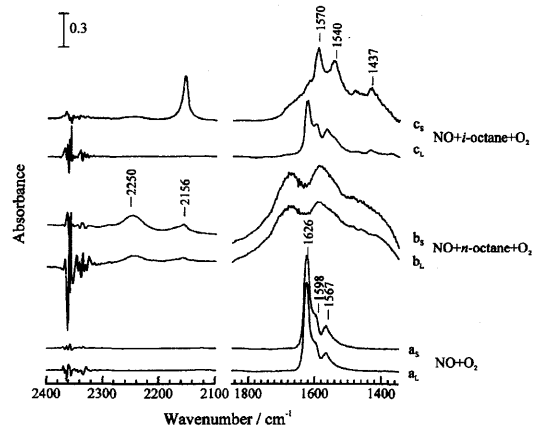


図4 各種ガス流通下のin-situ IRスペクトル(523 K)
a) NO + O₂ for 30 min, b) NO + n-octane + O₂ for 60 min, c) NO + i-octane + O₂ for 60 min. S: Cu-MFI(S), L: Cu-MFI(L)

場合、結晶サイズに関わらずNO₂ (1626 cm⁻¹)とNO₃⁻ (1598, 1567 cm⁻¹)に帰属される吸着種が観察され、それらの強度もほぼ同じであった。同様に、NO + n-octane + O₂流通下でも結晶サイズに関わらず表面吸着種はほぼ同じであり、それらは主に吸着炭化水素種や炭化水素の部分酸化物由来のプロードな吸収が観察された。一方で、NO + i-octane + O₂流通下のIRスペクトルは結晶サイズの違いにより明らかに異なることがわかる(spectrum c)。小結晶Cu-MFIではi-octaneの部分酸化物種(CO, RCOO⁻)などが主に観察されたが、大結晶Cu-MFIではNO₃⁻種(NO₃⁻, NO₂)が主な吸着種であり、i-octane由来の吸着種はほとんど観察されなかった。この吸着種の違いはi-octaneの拡散が制限されていることに起因していると考えられる。すなわち、NOやO₂はCu-MFIゼオライトの細孔内を容易に拡散し、結晶内部のCuイオン上でNO₃⁻種を生成することができる。ところがi-octaneの拡散は非常に制限されるため、大結晶ほどi-octaneが結晶内部に十分拡散できないため、NO₃⁻種が主に観察されたのであろう。

4. NO選択還元における吸着支配拡散の影響

これまで述べてきた形状支配拡散の概念を単純に外挿して、NO選択還元反応の還元剤としてよく用いられているC2~C3程度の炭化水素の場合には、ゼオライト細孔内拡散は影響を持たないと予想する

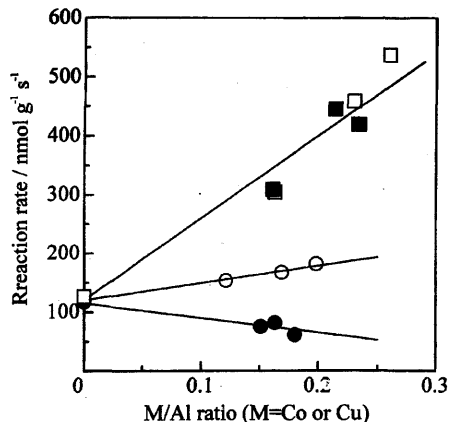


図5 金属イオン交換量に対するNO反応速度 (673 K)
 (○) Co-MOR(S); (●) Co-MOR(L); (□) Cu-MOR(S);
 (■) Cu-MOR(L)

のは正しいであろうか? 答えは間違いである。我々は、形状支配拡散とは異なる機構によってゼオライト細孔内の拡散が極めて遅くなり、形状支配拡散以上の影響を持つことがありうることを見出した。

4.1 細孔内拡散に対する交換カチオンの影響

最初の例は、Co-MOR上でのプロパンによるNO選択還元反応である^{20,21)}。図5にNO反応速度に対する金属イオン交換量の影響を示した。H-MOR上(図中のM/Al=0)では、反応速度はゼオライト結晶子径によらず、細孔内拡散の影響は見られない。Coイオン交換量の変化につれて反応速度は変化した。その影響はゼオライト結晶子径によって明らかに異なることがわかる。小結晶MOR(S)では、反応速度はCoイオン交換量に対して直線的に増加した。しかし、大結晶MOR(L)では反応速度は逆に低下した。ところが、同じ母体ゼオライトでもCuイオン交換した場合には、反応速度は結晶子径にほとんど依存しない。Co型の方がCu型よりも活性は低いにも関わらず結晶子径の影響を受けやすいのは、Cu型に比べて細孔内拡散が遅いことを示唆していると考えられる。この結果は交換金属イオンの種類によって細孔内拡散の速度が変化することを示している。ゼオライト中に交換された金属イオンの種類や量によってゼオライトの有効細孔径が変化し、それによって拡散速度が変化することが知られている²²⁾。しかし、 Co^{2+} と Cu^{2+} のイオン半径にほとんど差がないので、有効細孔径が変化したことでは上の結果を

説明できない。このような拡散挙動の異常性は、NOとCoイオンの強い相互作用に起因していると考えられる。Co-MORおよびCu-MOR上でのNO昇温脱離実験(NO-TPD)を行ったところ、NOはCuイオンよりもCoイオン上により強く吸着していることが明らかとなった²¹⁾。このCoイオン上へ強吸着した NO_x 種が拡散速度の低下に関係しているようである。ひとつの可能性として、吸着 NO_x 種によってゼオライトの有効細孔径が小さくなり拡散速度が低下したことが考えられる。もう一つの可能性は、NO分子の拡散を吸着点から吸着点への移動と考えた場合、強吸着によって移動の活性化エネルギーが増大したため拡散速度が低下したことが考えられる。一方で、Cu-MOR上にNOがそれほど強く吸着しないことから、Cu-MOR上で細孔内拡散の影響が見られなかったことも理解できる。

4.2 細孔内拡散に対する炭化水素種の影響

上述のように、ゼオライト細孔内拡散において吸着というパラメーターが重要な支配因子となり得ることを考えると、カチオンと相互作用の大きい分子の場合、拡散速度が小さくなることが予想できる。例えば炭化水素でもアルケンのような不飽和炭化水素を還元剤として用いた場合、それ自体が強吸着することにより細孔内拡散が遅くなることがある^{23,24)}。実際に、Cu-MFI上でプロパンとエチレンを還元剤に用いて検討した結果、プロパンでは結晶サイズの影響は見られないが、エチレンでは明らかに結晶サイズの影響が見られ、大結晶Cu-MFIの方が小結晶Cu-MFIに比べてNO転化率は低いことがわかった²³⁾。エチレンを用いた場合の触媒有効係数の温度依存性を図6に示したが、大結晶Cu-MFI(L)の触媒有効係数は1以下となり結晶内部の活性点は有効に使われていないことがわかる。大結晶の温度依存性を見ると、反応温度の増加につれて触媒有効係数が大きくなり、反応温度が高いほど触媒は有効に使われていることを示している。この触媒有効係数の温度依存性は、上述の形状支配拡散の傾向(図2参照)と逆であり、一見すると反応工学の常識に反しているように見える。この触媒有効係数の温度依存性は、細孔内拡散が化学反応より見かけ上、大きな活性化エネルギーを持つとしなければ説明できない。実際に、触媒有効係数とThiele数から求めた真の反応速度定数と有効拡散係数の活性化エネルギーは、それぞれ、

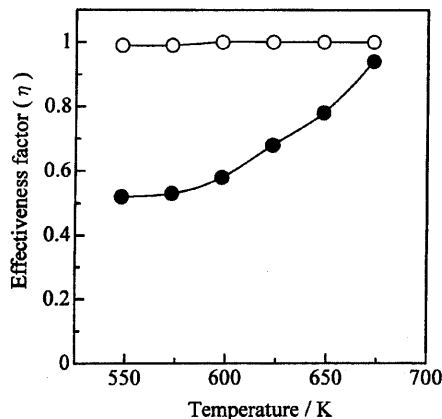


図6 エチレンによるNO選択還元における触媒有効係数の温度依存性。(○) Cu-MFI(S); (●) Cu-MFI(L)

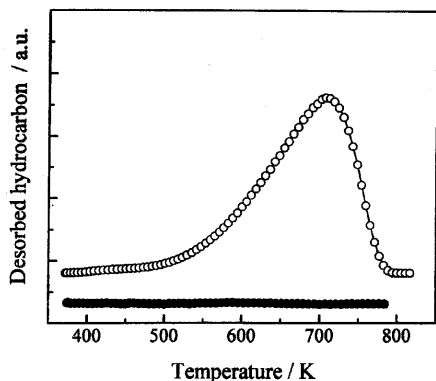


図7 炭化水素の昇温脱離プロファイル
(○:エチレン, ●:プロパン)

116 kJ mol⁻¹と150 kJ mol⁻¹であった²³⁾。ちなみに、このようにして求めた拡散係数の値は、Masudaらの容量法による拡散係数の実測値とよく一致していた²⁴⁾。また、Cu-MFI中のエチレンの拡散係数はSilicaliteに比べて10⁻⁴~10⁻⁵程度小さくなっていることがわかった²⁴⁾。ゼオライト細孔内拡散がこのような小さな拡散係数と大きな活性化エネルギーを持つ原因としては、プロパンを用いた場合に拡散抵抗がないこと、エチレン等の分子サイズが細孔径よりかなり小さいことなどから、形状支配拡散は除外される。Cu-MFI上へのプロパンとエチレンの吸着特性を調べるため、炭化水素の昇温脱離実験(HC-TPD)を行ったところ、プロパンはCu-MFIにほとんど吸着しないのに対し、エチレンは高温まで非常

に強く吸着することが分かった(図7)。この場合も、4.1で述べたCoとNOの組み合わせの場合と同様に、Cuイオン上へのエチレンの強吸着が拡散係数の低下に関係しているようである。エチレンはπ電子を有するので、遷移金属であるCuイオンと強く相互作用し、Cuイオン上に強吸着して安定化することで拡散速度の低下を招き、見かけの反応速度に拡散の影響が見られたのであろう。

以上のように、金属イオン交換ゼオライト触媒上でのNO選択還元反応においては、ゼオライト細孔内の特殊反応場が拡散抵抗というマイナスの効果を持つ場合があることが明らかとなった。この時の拡散抵抗は、従来から知られていた形状支配拡散に代表される物理的抵抗だけでなく、金属カチオンと拡散分子の吸着相互作用に基づく抵抗も存在する。よって、ゼオライト細孔内の拡散現象を理解する上で、形状支配拡散に影響するゼオライト細孔径や拡散分子サイズに加えて、吸着支配拡散に影響する交換カチオンと拡散分子の化学的相互作用も考慮する必要がある。

5. おわりに

これまでゼオライト細孔内特有の拡散機構として、形状支配拡散がクローズアップされてきた。しかし、本稿で述べたように、吸着支配による拡散もまた形状支配拡散を上回る影響を触媒反応に与えることが明らかとなった。吸着相互作用によっても拡散速度が抑えられることは以前から知られていたが、これほど大きな影響を与えるとは予想されていなかった。拡散現象は、もっぱら化学工学の分野で議論されてきたが、極めて化学的な現象であることも明らかになったわけである。ゼオライト細孔内の分子ダイナミックスがあらたな視点で見直されるきっかけになれば幸いである。

文 献

- 1) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, and N. Mizuno, *Shokubai (Catalyst)*, **32**, 430 (1990).
- 2) W. Held, A. Konig, T. Richter, and L. Pupper, *SAE Paper* 900496, (1990).
- 3) M. Iwamoto and H. Yahiro, *Catal. Today*, **22**, 5 (1994).
- 4) M. Shelef, *Chem. Rev.*, **95**, 209 (1995).
- 5) Y. Traa, B. Burger, and J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **30**, 3 (1999).

- 6) P. B. Weisz, *Chemtech*, **3**, 498 (1973).
- 7) M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 391 (1991).
- 8) 増田隆夫, 橋本健治, "化学工学の進歩 29 触媒工学", 槇書店, p.99 (1995).
- 9) P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
- 10) P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman, and E. B. Mower, *J. Catal.*, **1**, 307 (1962).
- 11) M. F. M. Post, J. van Amstel, and H. W. Kouwenhoven, in D. Olson and A. Bisio (Eds.), *Proc. 6th Intern. Zeolite Conf.*, Butterworths, Guildford, U.K., p.517 (1984).
- 12) T. Masuda, Y. Fujikata, T. Nishida, and K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **23**, 157 (1998).
- 13) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1936).
- 14) N. Y. Chen, T. F. Degnan Jr., and C. M. Smith, "Molecular Transport and Reaction in Zeolites", VCH: New York, NY, p.133 (1994).
- 15) W. O. Haag, R. M. Logo, and P. B. Weisz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **317**, 72 (1982).
- 16) 後藤繁雄, "化学工学の進歩 22 反応工学", 槇書店, p.18 (1988).
- 17) M. Iwamoto, A. M. Hernandez, and T. Zengyo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **37** (1997); M. Iwamoto, T. Zengyo, A. M. Hernandez, and H. Araki, *Appl. Catal. B*, **17**, 259 (1998).
- 18) A. Shichi, A. Satsuma, and T. Hattori, *Appl. Catal. A*, **207**, 315 (2001).
- 19) A. Shichi, A. Satsuma, and T. Hattori, *Appl. Catal. B*, **30**, 25 (2001).
- 20) A. Shichi, A. Satsuma, M. Iwase, K. Shimizu, S. Komai, and T. Hattori, *Appl. Catal. B*, **17**, 107 (1998).
- 21) A. Shichi, A. Satsuma, S. Komai, and T. Hattori, *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 102 (2001).
- 22) D. M. Ruthven, *Can. J. Chem.*, **52**, 3523 (1974).
- 23) A. Shichi, K. Katagi, A. Satsuma, and T. Hattori, *Appl. Catal. B*, **24**, 97 (2000).
- 24) T. Masuda, Y. Okubo, K. Hashimoto, A. Shichi, A. Satsuma, T. Hattori, and Y. Kiyozumi, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 889 (2001).

Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbon over Zeolite Catalyst :
Influence of Geometry-limited Diffusion and Adsorption-controlled Diffusion

Akira Shichi, Atsushi Satsuma, Tadashi Hattori

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Although it has been reported that zeolite catalysts have high activity for the selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon, unique reaction field of zeolite micropore can also have negative effect of diffusion resistance. In such diesel exhaust with using large molecular size hydrocarbon as a reductant, de-NO_x activity was hindered by the diffusion determined by geometrical configuration between the diffusing molecule and zeolite pore, *i.e.*, geometry-limited diffusion. In the case of small molecule, on the other hand, it was found that the excessive adsorptive interaction between diffusing molecule and exchanged cation led to significant decrease in diffusivity, which resulted in the decrease in de-NO_x activity. In this case, the diffusion was controlled by the adsorptive interaction, *i.e.*, adsorption-controlled diffusion, whose mechanism was entirely different from the geometry-limited diffusion. Thus, zeolite diffusion was not only a physical phenomenon such as geometry-limited diffusion but also a chemical phenomenon influenced by the interaction between exchanged cation and diffusing molecule.

Keywords: Zeolite, HC-SCR, Diffusion, Geometry, Adsorption