

— 一般論文 —

活性炭による NO₂ 除去に及ぼす担持金属の影響

(2001 年 9 月 28 日受理)

白樫 高史*・茂木 貴実†・阿部 有洋・田村 寿康††・吉原佐知雄

Ag, Pt, Cu および CuO を担持させた活性炭を調製し, これによる NO₂ 除去特性を調べた. 活性炭はヤシガラ系のものを用い, 金属の担持方法としては, 金属イオンを含む溶液に活性炭を入れ, 活性炭により直接金属にまで還元する方法および金属錯体として吸着させた後窒素中 700 °C で加熱, 還元する方法を用いた. NO₂ は硝酸鉛の熱分解により発生させ, 活性炭を充填したカラムに循環させた. Pt/AC および Cu/AC を用いた場合, NO₂ は速やかに除去され, 空気中と窒素中での NO₂ の除去速度に大きな差は見られなかった. 反応ガス中の HNO₃, HNO₂, NO, NH₃ はごくわずかであり, NO₂ は N₂ まで還元されることが示唆された. また, CuO/AC を用いた場合にも NO₂ の除去性は Cu/AC とほぼ同一であり, Ag/AC による NO₂ の除去性は小さかった. NO₂ 除去後の金属の結晶状態を XRD で調べた結果, Pt は金属のピークのみを示した. Cu/AC を用いた場合には Cu₂O および CuO に酸化された状態も観察され, CuO/AC を用いた場合には Cu および Cu₂O に還元された状態も存在した. これらのことから, Pt/AC および Cu/AC は NO₂ の還元除去に対する有効な触媒であり, Pt, Cu あるいは Cu₂O は活性炭による NO₂ の還元触媒として作用している.

1 緒 言

近年, 大小さまざまな熱機関から排出される窒素酸化物(NO_x)による環境汚染や人体への被害が問題となっており, その無害化が急務となっている. このため, 大型燃焼装置に対しては, アンモニアを還元剤とする接触還元法が実用化されている. しかしながら, 自動車や小型燃焼装置のような発生源に対する除去技術は未だ確立されておらず, 岩本らにより接触分解法, 選択還元法などの除去技術が報告されている^{1)–3)}. また, 自動車排ガス中には炭化水素が含まれているところから, これを還元剤として利用することを目的として, 高温に耐えるアルミナ, シリカ, ゼオライトなどの無機化合物担体に, Ag⁴⁾⁵⁾, Au⁶⁾, Ir⁷⁾⁸⁾, Pd⁹⁾, Pt¹⁰⁾などを担持させた触媒を用い, 炭化水素系のガスを還元剤として用いることにより NO_x を還元除去する研究がなされている. また, アンモニアに対して優れた吸着性を持っている活性炭を用い, アンモニアを還元剤とすることにより比較的低温での NO_x の還元除去も検討されている^{11)–14)}. さらに, 活性炭はそれ自身が還元力を有するところから, 還元剤を用いずに活性炭のみで NO_x が還元されることが知られており^{15)–17)}, 活性炭に Cu, Ca, Ni, Crなどを担持させると還元能力がより向上することも報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁸⁾. このような活性炭を還元剤として NO_x の除去に用い

る方法は, 気相中に還元性のガスを共存させる必要がない利点があり, NO_x 除去技術の一つとなり得るものと考えられる.

本研究では活性炭による NO_x の還元除去をより効果的に行う触媒の開発を目的とし, NO₂ 除去に及ぼす各種金属の影響を検討した. 金属としては, 他の研究により活性が認められ, かつ, 活性炭により還元されやすいことを考慮に入れて酸化還元電位の高い Ag, Cu, Pt を用いた. 活性炭は陰イオン^{19)–21)}あるいは無電荷錯体²²⁾²³⁾をよく吸着することが知られているところから, 本実験では錯体あるいは錯陰イオンとして吸着させた後窒素中で加熱処理することによって金属に還元する方法を用いた. 錯体(イオン)を吸着させる方法は, その濃度を変化させることにより活性炭への金属の担持量を容易に制御できる利点がある. また, 表面に吸着した化学種を還元することにより, 活性の高い微粒子状の金属が生成する可能性もある.

2 実 験

2.1 試薬および活性炭

試薬はすべて市販特級試薬を蒸留水あるいはイオン交換–蒸留水に溶解して用いた. 活性炭はヤシガラ系粒状活性炭(ツルミコール HE-30E)を用い, 粉碎した後 60–100 メッシュに整粒したものに以下の前処理を施した. 活性炭 10 g を 1 mol dm⁻³ 塩酸溶液 1 dm³ 中で 24 時間かき混ぜ, 上澄み液を除去した. この塩酸による洗浄操作を 2 回行った後, 1 dm³ の蒸留水中で 2 時間かき混ぜる水洗操作を 2 回行った. 水洗操作を行った活性炭を吸引ろ過によって集め, 空気中 200 °C で 5 時間加熱乾燥した. 乾燥した活性炭を再度 60–100 メッシュに整粒したものを金属

* 宇都宮大学大学院工学研究科, 321–8585 宇都宮市陽東 7-1-2

† 現在 古河サーキットフォイル株式会社, 321–2336 今市市荊沢 601-2

†† 宇都宮大学工学部応用化学科, 321–8585 宇都宮市陽東 7-1-2

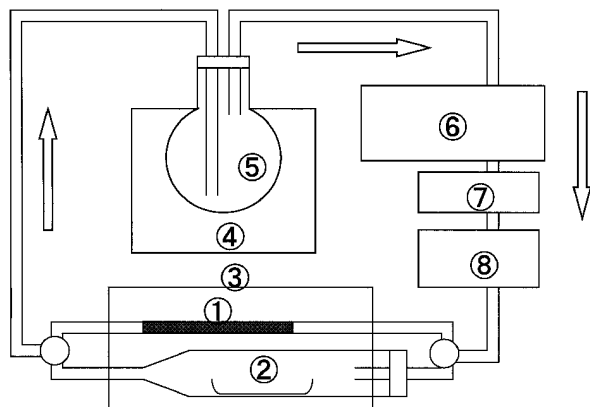


Fig. 1 Apparatus used for the removal of NO_2 .

①: Catalyst column ($\phi=5$ mm, AC=1 g), ②: column for the generation of NO_2 (550°C) $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, ③: electrofurnace, ④: mantle heater, ⑤: round bottomed flask (2.75 dm^3 , 250°C), ⑥: NO_2 detector (mercury meter), ⑦: flowmeter, ⑧: circulating pump.

を担持していない活性炭としてバイアルビンに保存し以後の実験に用いた。

2.2 活性炭への金属担持法

銀の吸着には 0.1 mol dm^{-3} 硝酸酸性硝酸銀水溶液を、白金の吸着には塩化白金(IV)酸水溶液を用いた。銅の吸着には硫酸銅溶液に Cu^{2+} の4倍量のピコリン酸(pic)を共存させ、 $[\text{Cu}(\text{pic})_2]$ 錯体溶液 ($\text{pH}=3.5$) として用いた。これらの溶液に2.1に述べた方法で前処理を施した活性炭を添加し、室温で1時間かき混ぜた後活性炭を汙別した。汉液中の金属濃度をフレイム原子吸光度計(日立 Z-6100)を用いて測定し、活性炭添加前後の溶液中の濃度差から活性炭への金属イオンの吸着量を算出した。初期濃度と吸着量の関係を求める実験においては活性炭1gを用い、溶液量は 200 cm^3 とした。 NO_2 除去用の金属担持活性炭の調製は以下の方法で行った。まず、上述した溶液 1 dm^3 に2.1に述べた方法で前処理を施した活性炭5gを添加し、1時間かき混ぜた後活性炭を汉別した。汉別した活性炭を空气中 200°C で2時間乾燥したものを金属イオン吸着活性炭としてバイアルビンに保存した。次に、この金属イオン吸着活性炭を窒素中 700°C で2時間加熱処理を行うことにより金属担持活性炭を調製した。担持金属の状態はXRD(理学電気 AEC-7)により調べた。金属の担持量は金属イオンの吸着量とし、銀担持活性炭(Ag/AC)は3.9%、銅担持活性炭(Cu/AC)は4.1%、白金担持活性炭(Pt/AC)は2.6%であった。 NO_2 の除去実験には、窒素中 700°C で2時間加熱処理を行った後バイアルビンに保存しておいた金属担持活性炭あるいは金属イオン吸着活性炭を使用直前に窒素中 700°C で2時間加熱処理を行ったものを使用した。 CuO を担持した活性炭(CuO/AC)は、Cu 担持活性炭を空気流中、 400°C で100分加熱することにより作成した。

2.3 NO_2 除去実験方法

NO_2 の除去実験には Fig. 1 に示した装置を用い、金属担持活性炭1gを充填した内径5mmの石英管カラム(触媒カラム)に NO_2 を流速約 $300\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で循環させる方法を用いた。カラ

ム温度は、空気中でも活性炭が燃焼しない温度として、Ag/AC、Cu/AC および CuO/AC は 400°C 、Pt/AC は 300°C とした。 NO_2 は硝酸鉛を 550°C で熱分解することによって発生させ、 NO_2 濃度は平沼水銀計 HG-1 型を用いた紫外部の吸収を利用して測定した。また、 N_2O_4 の生成を防ぐため、ガス循環系中に 250°C に保った 2.75 dm^3 のガスだめを設けた(全体積約 3 dm^3)。循環系内の水分は、 NO_2 を発生させる前にシリカゲルを充填したカラムを循環系内に組み込み、装置内のガスを30分循環させることにより除去した。 NO_2 除去実験は次の手順で行った。 1 mol dm^{-3} 硝酸鉛水溶液1あるいは 2 cm^3 を磁性ポートに採取し、乾燥させた後 NO_2 発生管に入れ 550°C に加熱して NO_2 を発生させる。 NO_2 の発生が終了した後ポンプを作動させて系内の濃度を均一にし、その後流路を金属担持活性炭を充填したカラムに切り替える。この時点の紫外部の吸収強度を100%として NO_2 の残存率の経時変化を測定した。また、窒素中の実験においては、循環系内に窒素ガスを $500\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で90分通気した後に硝酸鉛の分解を行った。

2.4 生成物の同定法

NO_2 除去後の気相中の生成物を調べるために、 NO_2 除去後に触媒カラムの代わりに吸収液 50 cm^3 を入れた 100 cm^3 比色管を組み込み、生成ガスを90分装置内に循環させた。 NO の吸収にはザルツマン法⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾を用い、酸化溶液(0.5 mol dm^{-3} 硫酸+5% KMnO_4)の後に NO_2 吸収のためのザルツマン溶液を入れた比色管2本を組み込んだ。この際、1本目の着色を観察しながらこの吸収溶液を入れた比色管を2回交換した。吸収した NO_2 は、 NO_2^- を標準とした吸光光度法(日立 U-2000)によって定量した。モル吸光係数は43500である。また、吸収溶液にイオン交換水を用い、水に溶解した NH_4^+ 、 NO_3^- および NO_2^- をイオンクロマトグラフ(Dionex DX120)を用いて定量した。 NO_2 除去後の活性炭中の窒素成分の分析には、 NO_2 除去後の活性炭を 0.01 mol dm^{-3} 塩酸溶液 50 cm^3 で1時間洗浄し、溶出成分をイオンクロマトグラフで分析する方法および活性炭の元素分析法(Fisons, EA1108)を用いた。

3 結果および考察

3.1 金属イオンの吸着量および吸着状態

初期金属イオン濃度を変化させ、活性炭への吸着量を調べた結果を Fig. 2 に示した。図に見られるように、各金属イオンとも飽和吸着の傾向を示し、 Ag^+ は 0.25 mmol g^{-1} 、白金錯体は 0.55 mmol g^{-1} 、 $\text{Cu}(\text{pic})_2$ は 0.7 mmol g^{-1} 程度が飽和吸着量とみなせる。金属イオンを吸着後空气中 200°C で乾燥した活性炭のXRDを測定した結果、銅および白金錯体を吸着した活性炭にはピークが見られなかったところから、これらの金属は錯体(イオン)として吸着しているものとみなせる。一方、銀吸着活性炭には金属銀と AgCl のピークが見られた。活性炭は水溶液中において各種金属イオンを還元することが知られている⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾ところから、本実験で用いた活性炭も Ag^+ を Ag に還元吸着したと考えられる。また、本実験では活性炭を HCl で洗浄しており、活性炭中に残存した Cl^- により一部 AgCl が生成したのと考えられる。空气中 200°C で乾燥した後にさらに N_2 中 700°C で加熱処理後の活性炭のXRDからはいずれも金属のピークのみが観察された。したがって、銅および白金は錯体(イオン)として吸着後、

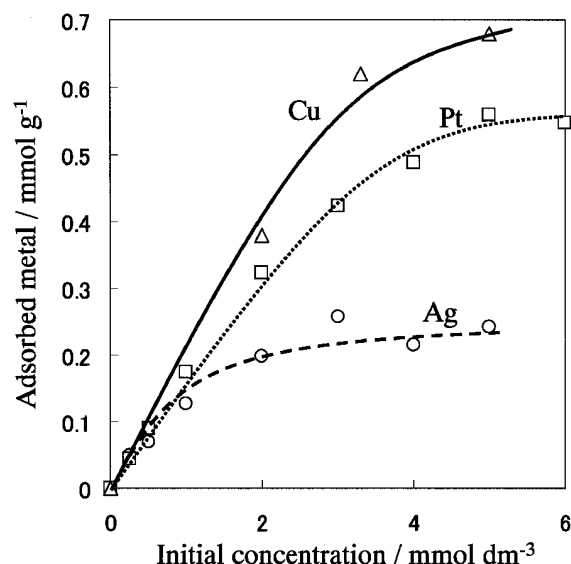


Fig. 2 Relationship between adsorbed metal and initial metal concentration.

Adsorption conditions: AC; 1 g/200 cm³ solution, solutions; Pt: H₂PtCl₆, Cu: CuSO₄ + picolinic acid (1:4), Ag: AgNO₃ in 0.1 mol dm⁻³ HNO₃, reaction time; 1 hour, temperature: room temperature.

室素中で加熱処理することにより金属まで還元され、また、AgCl も金属まで還元されることが明らかとなった。Fig. 2 に見られるような飽和を示す吸着はラングミュア型の 1 層吸着の場合が多い。このことは、加熱温度、加熱時間の制御により分散度の高い金属担持活性炭を作成できる可能性があり、触媒としての金属の担持方法として有効な手段と考えられる。持田ら¹⁸⁾は種々の銅塩を活性炭素繊維に担持させて NO の転化率を測定した結果、酢酸銅を用いた場合が最も有効であり、これは酢酸基が活性炭素繊維上への銅の高分散を可能にしたためであることを報告している。

3.2 金属担持活性炭による NO₂ の除去性

Fig. 1 に示した装置を用い、4 mmol の NO₂ を触媒カラムに循環したときの NO₂ 残存率の経時変化を Fig. 3 に示した。また、図中には石英管のみのブランクおよび金属を担持していない活性炭 1 g を充填したカラムを用いた結果も示した。金属を担持していない活性炭を用いた場合には残存率が緩やかに減少しており、これは NO₂ が活性炭に吸着あるいは活性炭と反応したためと考えられる。銀を担持した活性炭 (Ag/AC) の場合には活性炭のみの場合よりやや除去速度が大きい程度であった。これに対して、銅 (Cu/AC) あるいは酸化銅 (CuO/AC) を担持した活性炭を用いた場合には、NO₂ は初期より急激に減少し、60 分ではほぼ完全に除去されており、両者の差は見られなかった。また、白金を担持した活性炭 (Pt/AC) も同様に NO₂ を除去し、その能力は Cu/AC よりも幾分優れていた。Fig. 4 には装置内を室素で置換した場合の残存率の経時変化を示した。ただし、硝酸鉛の熱分解により発生する酸素 (1 mmol) は存在する。Pt/AC では、室素中の方がやや除去速度が大きい、これは流速が室素中 (0.47 dm³ min⁻¹) の方が空气中 (0.30 dm³ min⁻¹) より大きかったためと考えられる。

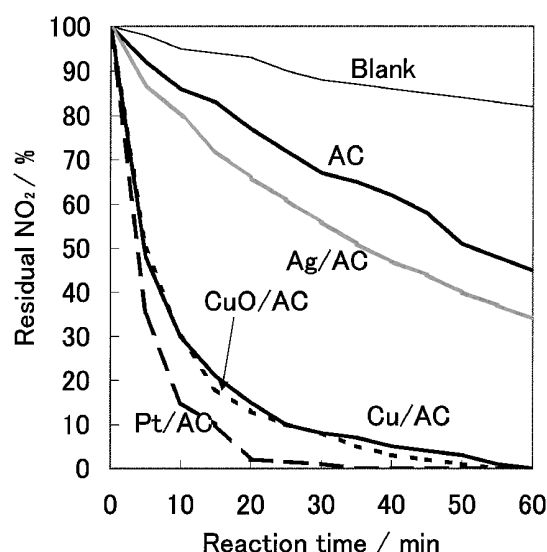


Fig. 3 Removal of NO₂ by activated carbon loading metals in air atmosphere.

NO₂ added: 4 mmol, column conditions: temperature; 400 °C (blank, AC, Ag/AC, Cu/AC, CuO/AC), 300 °C (Pt/AC), flow rate; 250–300 cm³ min⁻¹, loading metal; 3.9% (Ag/AC), 4.1% (Cu/AC), 2.6% (Pt/AC).

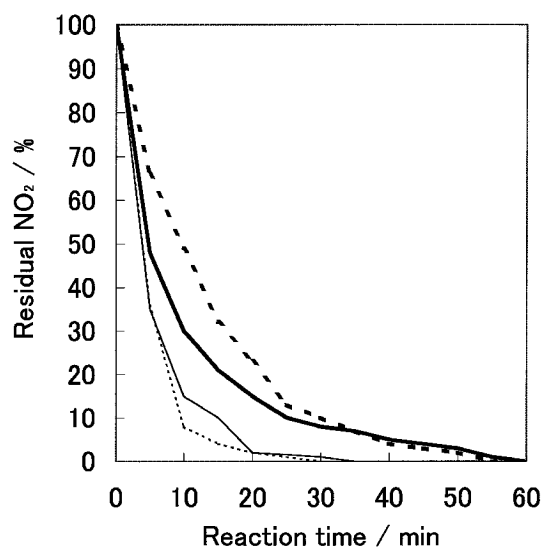


Fig. 4 Effect of air on the removal of NO₂.

Column conditions:

loading metal	atmosphere	flow rate / cm ³ min ⁻¹	temperature / °C
— Cu/AC	air	370	400
..... Cu/AC	N ₂	230	400
— Pt/AC	air	300	300
..... Pt/AC	N ₂	470	300

Table 1 The amount of reaction products of NO_2

	Products/initial NO_2 (%)							
	in gas phase				in activated carbon			
	SS ^{a)}	W ^{b)}			E ^{b)}			EA ^{a)}
	NO	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	ΔN
Cu/AC	1.0	0.8	1.1	0.01	ND	ND	0.5	0.9
Pt/AC	0.3	0.02	0.01	0.01	ND	ND	0.42	2.8

Reaction products in gas phase were absorbed in Saltzman solution (SS) or water (W) and those in activated carbon were eluted with 0.01 mol dm^{-3} HCl (E). Increased N in activated carbon (ΔN) was difference in elemental analysis (EA) between after and before removal of NO_2 .

a) Initial NO_2 is 4 mmol.

b) Initial NO_2 is 2 mmol.

Cu/AC の場合には窒素中よりも空気中の方が除去速度が幾分か大きかったが、これも流速が空気中 ($0.37 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) の方が窒素中 ($0.23 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) より大きかったためと考えられる。また、銅を担持した活性炭による NO の還元率は O_2 の存在で大きくなることが報告されている¹⁸⁾ ところから、 NO_2 の除去に対しても同様な効果が現れたことも考えられる。いずれにせよ、空気中と窒素中での残存率の変化には大きな差は見られず、装置内に存在した空気は NO_2 の除去に大きな影響は与えていないと考えられる。また、4 mmol の NO_2 除去後の Cu/AC および Pt/AC の減量値は空気中で 10% 程度、窒素中で 3% 程度であった。空気中における減量値の方が大きいのは活性炭の一部が燃焼したためと考えられる。

以上の結果から、銅、酸化銅あるいは白金を担持した活性炭は NO_2 除去剤として優れた作用を発揮し、また、空気の影響も小さいことが明らかとなった。

3.3 NO_2 の反応生成物の同定

前節の結果から、銅あるいは白金を担持した活性炭は NO_2 をよく除去することが明らかとなった。気相から NO_2 が除去される原因としては、 NO_2 の酸化還元反応、活性炭への吸着あるいは窒素化合物として活性炭に固定されることが考えられる。空気中における NO_2 の主な反応生成物としては、酸化反応により生成する HNO_3 、活性炭による還元反応により生成する NO、 N_2 および NH_3 が考えられる。2.4 に述べた方法を用いて、空気中で NO_2 除去後の気相中および活性炭中の窒素化合物を定量した結果を Table 1 に示す。気相中の生成物量を初期の NO_2 量と比較すると、ザルツマン溶液に吸収された NO 量は Cu/AC で 1%、Pt/AC で 0.3% とわずかであった。水に吸収された NO_2^- および NO_3^- は Pt/AC ではごくわずかであった。Cu/AC では 1% 程度であり、これは未反応の NO_2 が水中で不均化反応を起こしたものと考えられる。また、 NH_4^+ もごくわずかであった。これらの結果から、NO、 HNO_2 、 HNO_3 および NH_3 は気相中にはほとんど生成していないとみなせる。活性炭中の窒素成分を見ると、塩酸による活性炭からの NO_2^- 、 NO_3^- および NH_4^+ の溶出量はわずかであった。また、 NO_2 除去前後の活性炭の元素分析から得られた窒素含量の増加量は、初期の NO_2 量に対して Cu/AC で 0.9%、Pt/AC で 2.8% 程度であった。分解前後における活性炭の減量値が 10% 程度あることを考えると、 NO_2 として吸着あるいは窒素化合物として活性炭に固定された量もわずかと考えられる。これらの結果は、 NO_2 が銅および白金を担持した活性炭によっ

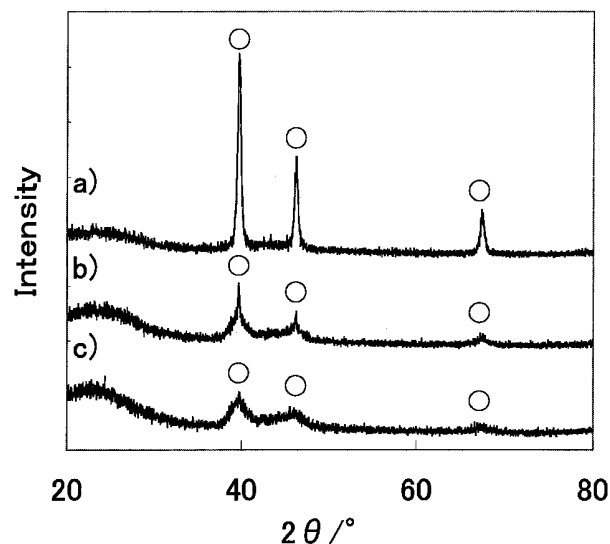


Fig. 5 XRD patterns of Pt/AC.

a): Before decomposition of NO_2 , b): after decomposition of NO_2 in air atmosphere, c): after decomposition of NO_2 in N_2 atmosphere, ○: Pt.

て主に N_2 にまで還元されたことを示唆している。

3.4 NO_2 除去後の金属の結晶状態

NO_2 除去後の金属の結晶状態を明らかにするために、 NO_2 除去前後の活性炭の XRD を測定した結果、Ag/AC の場合には Ag のピークのみが観察されスペクトルには変化が見られなかった。Pt/AC、Cu/AC および CuO/AC を用いた結果を Fig. 5—Fig. 7 に示した。Pt/AC を用いた場合 (Fig. 5) にも Pt のピークしか観察されなかったが、 NO_2 除去後のピークは小さくなり、その傾向は窒素中の方が著しかった。ピーク高さの減少は結晶粒径が小さくなるあるいは非晶質化したことを示しており、 NO_2 により酸化された Pt が活性炭により還元されることにより結晶状態が変化したと考えられる。これに対して、Cu/AC の場合 (Fig. 6) には、空気中での NO_2 除去後には Cu のピークのほかに Cu_2O および CuO のピークが観察されたが、窒素中では Cu および Cu_2O のピークが観察され、CuO のピークは観察されなかった。Cu/AC を空気流中 400 °C で加熱することにより CuO が生成することを考え合わせると、CuO は酸素が多く存在する条件で Cu

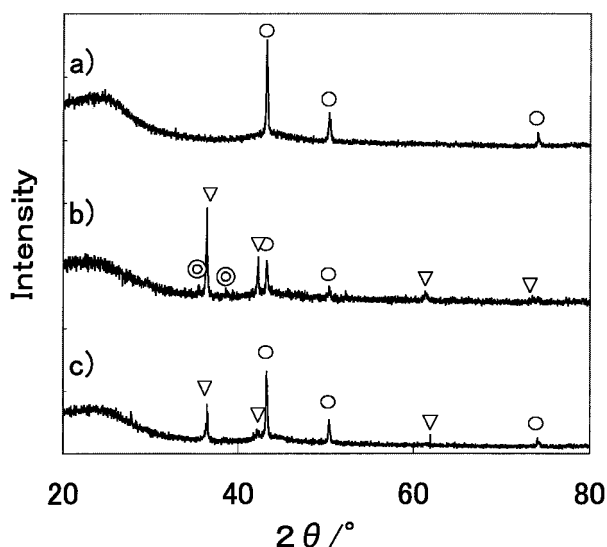


Fig. 6 XRD patterns of Cu/AC.

a), b), c) are the same as shown in Fig. 5.

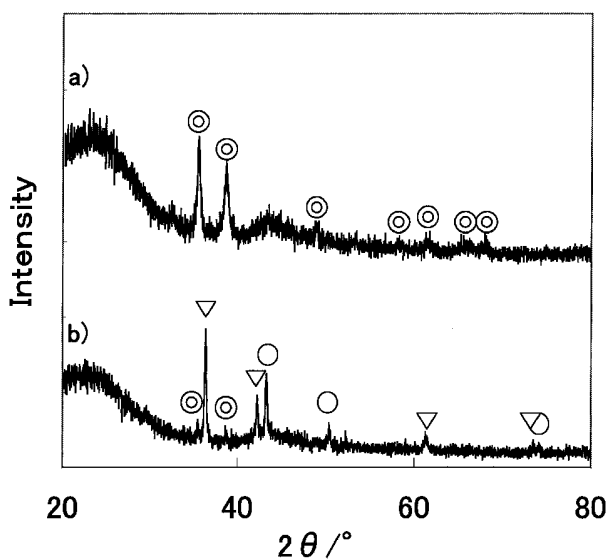
○: Cu, ▽: Cu₂O, ⊙: CuO.

Fig. 7 XRD patterns of CuO/AC.

a), b) are the same as shown in Fig. 5.

○: Cu, ▽: Cu₂O, ⊙: CuO.

が酸化されて生成するものと考えられる。一方、空气中でNO₂を除去した後のCuO/ACの場合(Fig. 7)には、CuOのほかにCu₂OおよびCuのピークが観察された。これは活性炭の燃焼により酸素濃度が低下し、活性炭によりCuOが還元されたことを示している。これらのことから、NO₂はCuあるいはCu₂Oによって還元され、生成した銅酸化物が活性炭によって還元されるものと考えられる。

4 ま と め

Ag, Cu, Pt および CuO を担持した活性炭によるNO₂の除去特性を検討した結果以下の結果が得られた。

(1) 吸着法により担持したCu/ACおよびPt/ACは優れたNO₂除去性を示し、その除去能力には空气中と窒素中で大きな差は見られなかった。また、Ag/ACの除去能力は小さかった。

(2) CuO/ACはCu/ACと同様なNO₂除去性を示した。

(3) 反応生成物中にはNO, NO₂⁻, NO₃⁻, NH₃はほとんど存在せず、NO₂はN₂まで還元されることが示唆された。

(4) NO₂分解後のXRDから、Ptは結晶状態が変化しており、Cu/ACおよびCuO/ACにはCu₂Oのピークが見られた。このことから、PtおよびCuあるいはCu₂OがNO₂を還元し、酸化された金属が活性炭によって還元される反応が考えられた。

本研究にあたり、熱分析および元素分析にご協力下さいました宇都宮大学機器分析センターに感謝致します。

- 1) 岩本正和, 水野哲孝, 触媒, **32**, 462(1990).
- 2) M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today*, **22**, 5(1994).
- 3) M. Iwamoto, *Catal. Today*, **29**, 29(1996).
- 4) N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe, T. Miyadera, *Catal. Lett.*, **43**, 249(1997).
- 5) K. Takagi, T. Kobayashi, H. Ohkita, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Abe, K. Yoshida, *Catal. Today*, **45**, 123(1998).
- 6) 上田 厚, 春田正毅, 触媒, **36**, 112(1994).
- 7) 野島 繁, 飯田耕三, 小林敬古, 日化 **2000**, 179.
- 8) 野島 繁, 飯田耕三, 小林敬古, 触媒, **40**, 372(1998).
- 9) 稲葉 仁, 金田一嘉昭, 羽田政明, 浜田秀昭, 日化, **2000**, 467.
- 10) 田中寿幸, 横田幸治, 磯村典武, 土井晴夫, 杉浦正治, 豊田中央研究所 R & D レビュー, **33**, No. 3, 41(1998).
- 11) E. Richter, H. J. Schmidt, H. G. Schecker, *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 332(1990).
- 12) 持田 勲, 河野静夫, 藤津 博, 前田豊広, 日化, **1992**, 275.
- 13) I. Mochida, S. Kawano, M. Hironaka, S. Yatsunami, Y. Korai, Y. Matsumura, M. Yoshikawa, *Energy Fuels*, **1995**, 659.
- 14) M. Yoshikawa, A. Yasutake, I. Mochida, *Appl. Catal., A*, **173**, 239(1998).
- 15) H. Yamashita, H. Yamada, A. Tomita, *Appl. Catal.*, **78**, L1(1991).
- 16) 古南 博, 澤井一喜, 人見充則, 安部郁夫, 計良善也, 日化, **1994**, 582.
- 17) S. Matzner, H. P. Boehm, *Carbon*, **36**, 1697(1998).
- 18) 持田 勲, 孫 彦尼, 藤津 博, 木佐森聖樹, 河野静夫, 日化, **1991**, 885.
- 19) 浦野紘平, 宗内真人, 中山 隆, 小林義隆, 日化, **1976**, 1773.
- 20) 吉田久良, 亀川克美, 有田静児, 日化, **1979**, 1365.
- 21) 吉田久良, 亀川克美, 水処理技術, **21**, 209(1980).
- 22) B. M. Vanderborcht, R. E. Vangrieken, *Anal. Chem.*, **49**, 311(1977).
- 23) 白樫高史, 鶴田加一, 柿井一男, 栗山光央, 日化, **1983**, 1086.
- 24) JIS K 0104 486(1997).
- 25) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善, (1981), p 773.
- 26) J. W. Hassler, “活性炭”, 織田 孝, 江口良友訳, 共立出版(1976), p. 191.
- 27) 白樫高史, 日化, **1993**, 924.
- 28) B. Fu, H. Zeng, Y. Lu, *Carbon*, **31**, 1089(1993).

The Effect of Metals Loaded on Activated Carbon on the Removal of NO₂

Takashi SHIRAKASHI*, Takami MOTEKI†, Tomohiro ABE,
Toshiyasu TAMURA†† and Sachio YOSHIHARA

Department of Energy and Environmental Science, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University; 7-1-2 Youtou, Utsunomiya-shi 321-8585 Japan

**Furukawa Circuit Foil Co. Ltd.; 601-2 Otorozawa, Imaichi-shi 321-2336 Japan*

††Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University; 7-1-2 Youtou, Utsunomiya-shi 321-8585 Japan

Catalytic NO₂ removal by activated carbon loading Ag, Pt, Cu and CuO has been studied. In this experiment, activated carbon from coconut shells was used after washing with 1 mol dm⁻³ HCl and water. Activated carbon loading metals was prepared by adsorbing metal complexes (H₂PtCl₆, Cu^{II}-picolinate) or metal ion (Ag⁺), followed by heating the activated carbon at 700 °C in N₂ atmosphere. Copper (II) oxide on activated carbon (CuO/AC) was prepared by heating the Cu/AC at 400 °C in air. Nitrogen dioxide was generated by decomposition of Pb(NO₃)₂ at 550 °C and circulated in a catalyst column packed with activated carbon (Fig. 1). Nitrogen dioxide was highly removed by Pt/AC, Cu/AC and CuO/AC in air or nitrogen atmosphere but less by Ag/AC (Fig. 3, 4). After the removal of NO₂, very small amounts of HNO₃, HNO₂, NO and NH₃ existed in the gas phase and the increase in N-contents on activated carbon was small (Table 1). From the XRD patterns of activated carbon after removal of NO₂, it was suggested that the oxidation state of Pt was not changed but the peak height decreased (Fig. 5). On the other hand, XRD patterns of Cu/AC and CuO/AC indicated the presence of Cu, Cu₂O and CuO in air and Cu and Cu₂O in N₂ atmosphere (Fig. 6, 7). These results indicate that activated carbon loading Pt or Cu is a good catalyst for removal of NO₂ and NO₂ may be reduced to N₂ by catalysis of Pt, Cu or Cu₂O.

~~~~~