

酸化チタン触媒によるメチルメルカプタンの除去

福永 均 後藤喜良 不二門義仁

Deodoization of Methyl-mercaptan by TiO₂ Catalyst

Hitoshi FUKUNAGA, Kiyoshi GOTO and Yoshihito FUJITO

レンジやストーブなどの使用時において、換気が不十分の場合、室内に不快臭が充満し、臭気除去などの対策が必要になってきている。

一方、酸化チタンは光触媒による悪臭除去に関する多くの研究が発表されているが、台所など紫外線の少ない場所での効果は少ない。そこで、酸化チタンを温度や雰囲気など熱処理条件を検討して、魚を焼いた時に発生する不快臭の主成分であるメチルメルカプタンを除去する酸化触媒の開発を試みた。

セラミックフォーム担体にアナターゼ型酸化チタンをコーティングし、800℃還元雰囲気中で熱処理して得られた触媒はa及びc軸の単位長さが共に小さくなった灰色を呈するアナターゼ型(チタングレー)結晶であり、酸化触媒作用により、反応温度100~200℃でメチルメルカプタンを二硫化メチルに分解した。このチタングレー触媒は担体の重量比に対して約5%で十分効果を発揮するが、ガスの処理量が多い場合など使用用途に応じて添着量を多くすることにより、レンジやストーブなど調理器具及び燃焼器具の脱臭触媒としての活用が期待できる。

1. 緒言

住宅内で不快な臭気を感じる場所は台所、便所、居間などで、特に台所では生ごみ臭や調理臭、排水口臭が不快臭としてあげられ、調理中に発生する臭気としては焼き魚の臭気濃度が最も高い。一方、酸化チタンは近年、光触媒機能が注目され、水処理、脱臭、抗菌、汚染防止など種々の分野で実用化に向けた研究^{1)~3)}が行われているが、紫外線により励起された正孔による酸化触媒反応のため、台所など光量の少ない場所での効果は少ない。

本研究は前年度、酸化チタンを還元処理することによりマイクロ波で発熱する焼結体⁴⁾を得たが、発熱原因が結晶構造に起因していることから触媒としての効果を検討した。三次元網目構造を持つ多孔体にアナターゼ型酸化チタンをコーティングし、温度や雰囲気など熱処理条件を検討して、魚を焼く時に発生する不快臭の主成分であるメチルメルカプタンを除去する触媒の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 使用触媒及び担体

酸化チタンは光触媒用として使用されている超微粒子粉体や高活性粉体など用途や製造法により様々な種類の粉体が製造されているが、酸化チタンのなかでも比較的安価な顔料用酸化チタン(チタン工業製KA-10C、アナターゼ型純度98%以上、平均粒径0.4μm、比重3.9)を使用した。またスラリー調整時の分散剤としてポリカルボン酸アンモ

ニウム塩アニオン(サンノブコ製SNディスパーサント5468:40%溶液)を0.03%用いた。

担体は三次元網目構造を持つ連続気孔のセラミック多孔体(成田製陶所製セラミックフォーム)で、骨格の比重は2.8、軟化温度は1300℃、空孔率は80~90%である。材質は耐熱衝撃性の優れたコーゼライト質を選定し、空孔径は#06(直線1インチ間にセルの数が6個)のものを使用した。

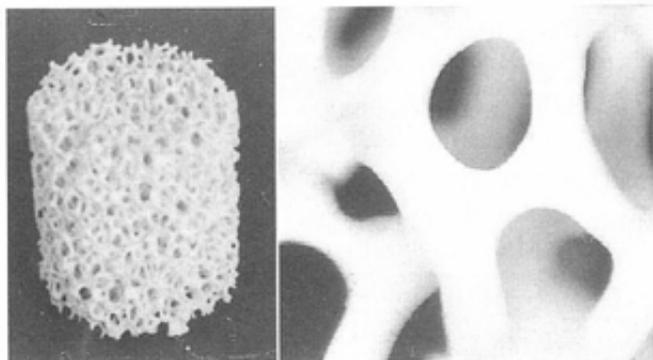
2.2 不快臭ガスの選定

台所から発生する不快臭の一つとして、鰯を焼く際に発生するガス臭をガスクロマトグラフ質量分析計により分析した結果、検出された成分はトリメチルアミン、硫化メチル、メチルメルカプタンなど24成分であった。魚を焼くと窒素化合物、イオウ化合物及びアルデヒド類が主に焦げた臭いの成分として生成される。本研究ではこれらの臭い成分のうち特に代表的な悪臭成分であり、生ごみ臭の指標⁵⁾とされているメチルメルカプタンを選定した。

2.3 脱臭用試料作製

炉心管の径に合わせて写真に示すように連続気孔を有するセラミックフォーム担体を直径4cm、長さ5cmの円柱状に加工した。この担体表面に添着量が1g(担体との重量比5%)となるようにあらかじめ27%濃度に調整した酸化チタンスリッスを30秒間ディッピングした後、数回強振して担体に付着した余剰のスリッスを除去し、乾燥後、電気炉(酸化)及びガス炉(600℃より還元)を用いて600~

1200℃の温度で熱処理した。



全景写真

拡大写真

写真 脱臭実験に用いた担体

2.4 脱臭性能実験

脱臭性能の評価は熱処理後の触媒を反応炉に入れて、室温、100℃、200℃、300℃、400℃及び500℃の反応温度でメチルメルカプタン標準ガス（窒素ガス希釈10ppm）と空気を一定量混合（酸素濃度0.3%及び3.0%）して流入した。触媒反応後のガス濃度を検知管により測定し、処理前の濃度を基準とした除去率〔除去率＝ $(1 - \text{出口濃度} / \text{入口濃度}) \times 100 (\%)$ 〕により評価した。また検知管の濃度測定限界値の0.5ppm以下のものは0と判断し、測定範囲0.5～10ppmのものを使用した。主な測定条件は流量：1.5 l/min、担体容積（重量）：60cm³（20g）、空間速度（SV）：1500hr⁻¹、接触時間：2.4secである。図1に脱臭性能実験装置の概略図を示す。

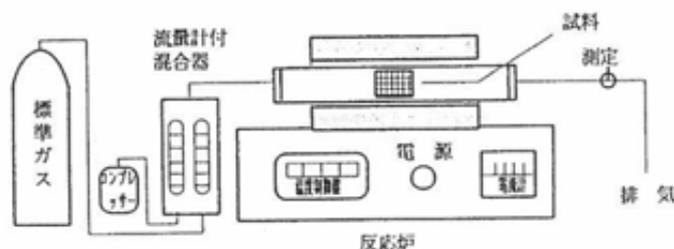


図1 脱臭性能実験装置概略図

3. 実験結果及び考察

3.1 熱処理条件の検討

#06の担体に酸化チタンをコーティングして、温度及び雰囲気など熱処理条件を変えて得られた触媒の脱臭性能を検討した。なお、脱臭性能実験時の酸素濃度は0.3%とした。

3.1.1 酸化処理触媒の脱臭性能

電気炉を用い、酸化雰囲気中で熱処理温度（以下酸化処理と記す）を変えた触媒の脱臭性能を図2に示す。反応温度100℃及び200℃では800℃で酸化処理した触媒が脱臭性能が最も優れており、700℃で酸化処理した触媒が次に優れていた。反応温度が300℃になると除去率が低下するが反応温度400℃では600～900℃の処理温度で、除去率がほぼ100%となり、メチルメルカプタンを完全に除去できた。

ただし1200℃で酸化処理した触媒は反応温度300℃までは除去率が0%とまったく脱臭性能がなく、反応温度400℃では除去率18.6%、500℃で除去率51.0%であり、触媒がコーティングされていない担体自体のものより脱臭性能が劣っていた。

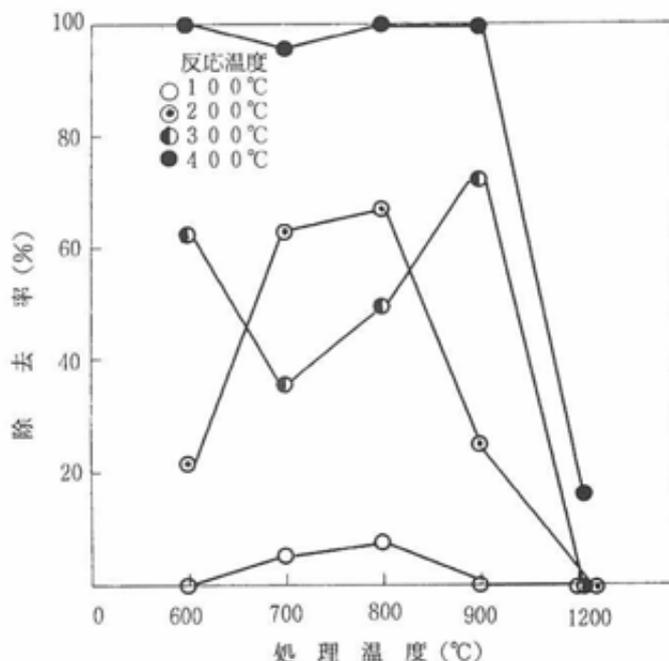


図2 酸化処理触媒の脱臭性能

3.1.2 還元処理触媒の脱臭性能

ガス炉を用い、還元雰囲気中で熱処理温度（以下還元処理と記す）を変えた触媒の脱臭性能を図3に示す。還元処理した触媒は酸化処理した触媒に比べて、各反応温度で除去率が向上した。また酸化処理した触媒と同様、800℃で還元処理したものが脱臭性能が最も良く、反応温度100℃で除去率83.1%、反応温度200℃で除去率100%とメチルメ

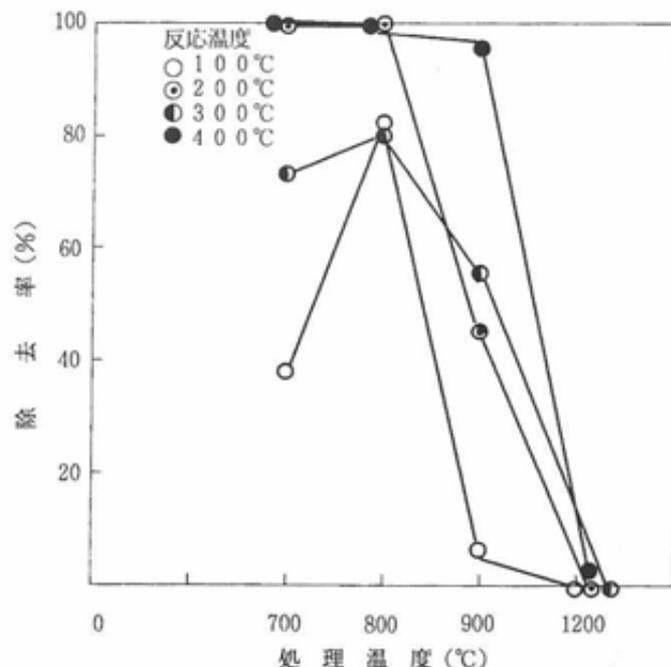


図3 還元処理触媒の脱臭性能

ルカブタンを完全に除去できた。反応温度300℃で除去率81.8%と一時的に脱臭性能が低下するが、反応温度400℃以上では除去率100%であった。800℃還元処理した触媒に続き、700℃還元処理した触媒が脱臭性能が良く、反応温度100℃では除去率38.8%であるが、反応温度200℃では除去率が100%となった。反応温度300℃で除去率73.8%と800℃で還元処理した触媒と同様、一時的に脱臭性能が低下するが、反応温度400℃以上では除去率100%であった。900℃で還元処理した触媒の除去率は反応温度100℃で7.0%、200℃で46.0%、300℃で57.0%、400℃で95.0%、500℃で100%と反応温度と相応して脱臭性能が向上した。1200℃で還元処理した触媒は反応温度300℃までは除去率が0%と脱臭性能はなかった。

3.2 酸素濃度の影響

脱臭性能が優れていた700℃及び800℃で還元処理した触媒の酸素濃度の影響を検討するため、酸素濃度0.3%と3.0%により脱臭性能を検討した。図4に酸素濃度を変化させた場合の脱臭性能を示す。

酸素濃度が低い場合に比べて、酸素濃度が高くなると、反応温度200℃を除いて、除去率が向上した。反応温度が100℃の場合、700℃で還元処理した触媒は酸素濃度が0.3%のときに除去率が38.8%であったものが、酸素濃度が3%になると除去率が88.9%と大幅に向上した。800℃で還元処理した触媒は酸素濃度3%で除去率が100%になり、メチルメルカブタンを完全に除去できた。反応温度が300℃の場合、700℃で還元処理した触媒の酸素濃度0.3%の除去率73.8%に対して、酸素濃度3%の除去率は94.4%であった。また800℃で還元処理した触媒の酸素濃度0.3%の除去率81.8%に対して、酸素濃度3%の除去率は100%といずれの触媒においても約20%除去率が向上した。反応温度が400℃以上になると酸素濃度に関係なく、除去率は100%であった。

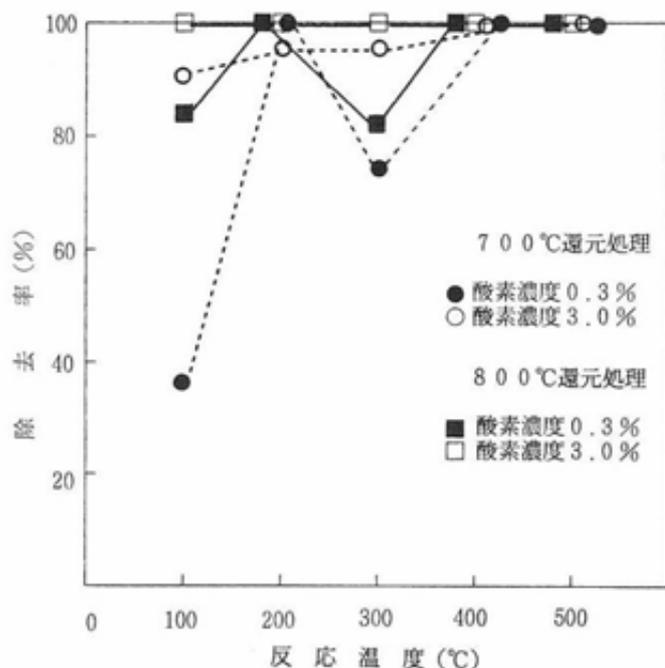


図4 還元処理触媒の酸素濃度と脱臭性能

3.3 還元処理触媒の脱臭特性

脱臭性能が優れていた700℃及び800℃で還元処理した触媒の酸素濃度3%における脱臭特性を図5に示す。

700℃で還元処理した触媒は800℃で還元処理した触媒に比べて、脱臭性能は劣るが、反応温度150℃で除去率が100%とメチルメルカブタンを完全に除去できた。その後反応温度300℃までは除去率が92.2~94.4%と完全除去には至らないが、除去率は大きく、反応温度350℃以降での除去率は100%であった。

800℃で還元処理した触媒は反応温度100~200℃で除去率が100%とメチルメルカブタンを完全に除去できた。その後、反応温度250℃で除去率が93.8%と低下するが、反応温度が300℃以上ではメチルメルカブタンを完全に除去できた。またメチルメルカブタンを1.5 l/minの流量で連続流入させ、触媒の処理能力を検討した結果、酸素濃度が高い状態や添着量が多くなると処理能力が向上し、80分間経過まで除去率100%であった。

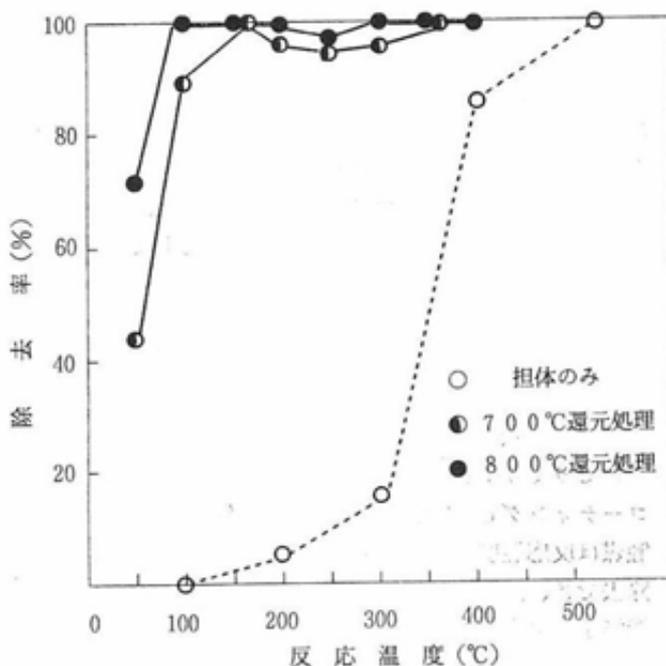


図5 還元処理触媒の脱臭特性

3.4 分解温度と生成物質

脱臭処理後のガス成分をガスクロマトグラフにより分析した結果、反応温度が100~200℃ではメチルメルカブタンが一部分解し、二硫化メチルに変化し、硫化メチルは生成していない。反応温度が300℃になると二硫化メチルと硫化メチルが共に生成しているが、二硫化メチルの生成量が減少して、硫化メチルの生成量が増加している。反応温度が400℃になると二硫化メチルは生成されず、硫化メチルだけが生成している。触媒をコーティングしない担体だけの脱臭性能は400℃で除去率84.6%、500℃ではメチルメルカブタンは完全に除去された。

3.5 還元処理触媒の結晶構造

アナターゼがルチルに転移する温度は試料合成の出発物質や処理条件により400~1100℃⁶⁾まで変化する。本研究

で使用した酸化チタンを熱処理した場合、電気炉で酸化処理すると900℃まではすべてアナターゼ型の結晶であり、900～1000℃ではアナターゼとルチル型が混在しており、1200℃で処理したものはすべてルチル型に変化している。

またガス炉で還元処理した場合も結晶系の違いはほとんどないが、電気炉で酸化処理した場合と比較して、脱臭性能に著しい違いが認められる。結晶構造の違いが脱臭性能に及ぼす影響について検討するため、800℃還元処理した酸化チタンについてリートベルト法により格子定数及び酸素欠損を求めた。表に還元処理した酸化チタンの格子定数を示す。

表 還元処理触媒の色と格子定数

試料	色	a 軸 (Å)	c 軸 (Å)
800℃CRF	灰色	3.78241 ±0.00007	9.50896 ±0.00016
アナターゼ結晶	白色	3.785	9.5139

還元処理した酸化チタンはアナターゼ結晶に比べて a 及び c 軸の単位長さが共に小さくなった灰色に呈色したアナターゼ型結晶（チタングレー）であり、酸素欠損については酸素占有率 0.99909 ± 0.02 と欠損は認められなかったが不完全なアナターゼ型であるため、触媒としての機能が発揮されたものと考えられる。

4. 結 論

魚を焼いた時に発生する悪臭の主成分であるメチルメルカプタンを除去する触媒を探索し、以下の結論を得た。

(1) セラミックフォーム担体にアナターゼ型酸化チタンをコーティングし、800℃還元雰囲気中で熱処理して得られた触媒は反応温度 100～200℃でメチルメルカプタンを完全除去でき、酸素濃度が少ない状況においても触媒としての機能を十分発揮した。

(2) 800℃還元処理した酸化チタン触媒は a 及び c 軸の単位長さが共に小さくなった灰色を呈するアナターゼ型（チタングレー）結晶であり、酸素存在下において、酸化触媒作用により、メチルメルカプタンを二硫化メチルに分解した。

(3) 触媒の添着量は担体の重量比に対して約 5% で十分効果を発揮し、ガスの処理量が多い場合は添着量を多くすることにより対処できる。

(4) チタングレー触媒はストーブ、レンジなどの使用時に発生する不快臭を除去することができ、居住環境を快適にするアメニティ触媒としての活用が期待できる。

付 記

本研究は平成9年度新分野進出等共同研究事業の中の、株式会社成田製陶所との共同研究「空気清浄機能を持つハイブリットセラミックスの開発」の分担テーマとして実施したものである。実施にあたって、ガスクロマトグラフ質量分析計により鰯を焼いた時に発生するガス成分の測定に協力下さった横河アナリティカルシステムズ（株）、ガスクロマトグラフにより分解ガス成分の測定に協力いただいた愛知県環境調査センター大気部今井主任研究員、リートベルト法による格子定数、酸素欠損の測定に協力下さった愛知県常滑窯業技術センター技術部星主任研究員、行木技師（現愛知県工業技術センター）に感謝いたします。

文 献

- 1) 川合知二, セラミックス, 21, No.4, 326-333(1986)
- 2) 埴田博史, 環境管理, Vol.32, No.8, 3-9(1996)
- 3) 星幸二, 行木啓記, 資源環境対策 2月号, 51-55(1998)
- 4) 福永均, 後藤喜良, 不二門義仁, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 26, 16-19(1997)
- 5) 光田恵, 環境技術, 2, Vol.26, 131-136(1997)
- 6) 三橋武文, 藤木良規, 無機材質研究所研究報告書第19号67-84(1979)