

高性能脱臭剤の開発 (第2報)

フェノール樹脂を用いた高比表面積酸化チタン分散活性炭の作製

青山 進, 山本 健^{*1}, 小村直樹^{*2}, 松浦 力

Development of High Performance Deodorants II

Preparation of high specific surface area Titania Dispersed Activated Carbon from Phenolic Resin

AOYAMA Susumu, YAMAMOTO Ken, KOMURA Naoki and MATSUURA Tsutomu

We investigated preparation conditions of the activated carbons dispersed titania that were made by carbonization and steam-activation from phenolic resin and titanium tetraisopropoxide, and evaluated their photocatalytic activity. As the result, activated carbon dispersed well with almost anatase type titania of which specific surface area $870\text{m}^2/\text{g}$ was made under the conditions of titanium tetraisopropoxide content 20wt% of total weight and at steam-activation temperature 900°C . This titania dispersed activated carbon was certified to exhibit photocatalytic activity for acetaldehyde. But it was low activity.

フェノール樹脂とチタンテトライソプロポキシドを原料とし、炭化および水蒸気賦活処理を用いた酸化チタン分散活性炭の作製条件について検討し、その光触媒活性を評価した。その結果、全重量に対してチタンテトライソプロポキシド含有量 20wt%、水蒸気賦活温度 900°C の作製条件において、比表面積が $870\text{m}^2/\text{g}$ と高く、酸化チタン分散状態が良好で、大部分がアナターゼの酸化チタン分散活性炭を得ることができた。その酸化チタン分散活性炭について、アセトアルデヒドによる光触媒活性を測定した結果、光触媒活性があることが確認できたが、その光触媒活性は低かった。

キーワード：フェノール樹脂、酸化チタン、水蒸気賦活、活性炭、高比表面積

1. 緒 言

近年、ダイオキシン、シックハウス問題等の影響から悪臭への関心も高まり、悪臭に対する苦情件数が急激に増加している。そのため、悪臭防止対策が重要となっている。

悪臭防止対策の一つとして脱臭技術があり、その方法には洗浄法、吸着法、オゾン酸化法、生物脱臭法、燃焼法、消臭剤噴霧法、プラズマ脱臭法、光触媒脱臭法等様々なもの¹⁾がある。これらの中で吸着法は装置として最も多く利用されている²⁾。吸着法の性能は、吸着剤の性能が重要な要素となっており、脱臭能力の向上には高比表面積を有する高性能吸着剤の開発が重要である。

吸着剤には、活性炭、ゼオライト、シリカゲル等が使用されるが、これらの中で活性炭が最も多く用いられている。活性炭は表面が非極性で、極性の小さい成分、例えば、トルエン、キシレン等の溶剤に対する吸着性能が

優れている³⁾。しかしながら、吸着剤は吸着が飽和に達してしまうと脱臭能力がなくなることから、吸着剤の交換もしくは再生が必要となる。吸着剤の再生は、主に加熱や水蒸気による方法があるが、定期的に装置から取り出して処理する必要があるため、手間と費用がかかる欠点がある。

そこで、吸着剤の寿命を延ばす方法として、吸着剤の表面に酸化チタン光触媒を有する吸着剤⁴⁾の開発が行われている。これらの多くは、吸着剤に後から酸化チタン光触媒をコーティングする方法が用いられているが、活性炭や木炭作製と同時に酸化チタン光触媒を形成する方法も研究されている^{5,6)}。活性炭作製と同時に酸化チタン光触媒を形成することにより、作製工程が短縮でき、また、酸化チタン光触媒が均一に活性炭に分散され、高い光触媒活性が期待できる。

そこで、本報告では、活性炭作製と同時に酸化チタン光触媒を形成する方法⁵⁾を用い、高比表面積酸化チタン分散活性炭の作製条件について検討し、その光触媒活性を評価した。炭素原料は水蒸気賦活処理により高い比表面積を有するフェノール樹脂を用い、酸化チタン原料はチタンテトライソプロポキシドを用いた。

平成15年度地域産業集積中小企業等活性化補助金 関連機関支援強化事業費補助事業

2004.6.1 受理 生活技術部

*1 応用加工技術部 *2 材料技術部

2. 実験方法

2.1 原料および試薬

フェノール樹脂は APH-142S (JFE ケミカル(株)) を使用した。酸化チタン原料は、チタンテトライソプロポキシド (和光一級, 和光純薬工業(株)) を使用した。また、フェノール樹脂溶解溶媒として、テトラヒドロフラン (和光特級, 和光純薬工業(株)) を使用した。

2.2 酸化チタン分散活性炭の作製

フェノール樹脂にチタンテトライソプロポキシドを全重量に対して 10, 20, 30wt% 加え、テトラヒドロフランで溶解し、約 4 時間以上撹拌した。

テトラヒドロフラン溶液は、ロータリーエバポレーターにより約 70~80℃ で減圧蒸留して、テトラヒドロフランを除去した。その後、ホットプレートで約 85℃, 乾燥機で 150℃ の順に加熱し、テトラヒドロフランを完全に除去した。

テトラヒドロフランを除去したフェノール樹脂は、マッフル炉 (FP410, ヤマト科学(株)) を用いて窒素 10l/分の雰囲気下で昇温速度 2℃/分、600℃ で 1 時間加熱した。その後、シリコニット電気炉 (TSH-1060GV, シリコニット高熱工業(株)) を用いて窒素 2l/分の雰囲気下で昇温速度約 2℃/分、600, 700, 800, 900℃ で水蒸気賦活処理を 1 時間行い、酸化チタン分散活性炭を得た。

2.3 比表面積測定

酸化チタン分散活性炭の比表面積は、モノソープ (ユアサイオニクス(株)) により BET 1 点法で測定した。測定時の脱気温度は 200℃ とした。

2.4 X線回折測定

酸化チタン分散活性炭の結晶性は、X線回折法により解析した。測定は、X線回折装置 (XRD-7000, (株)島津製作所) を用い、X線管球 Cu, 40 kV, 40mA で行った。

2.5 X線分析測定

酸化チタン分散活性炭の酸化チタンの分散状態を評価するために、走査電子顕微鏡 (S-4100, (株)日立製作所) に付属のエネルギー分散型 X線分析装置 (EX-400, (株)堀場製作所) により C-K α X線, O-K α X線, Ti-K α X線のマッピング測定を行った。

2.6 光触媒活性評価試験

容積 30l のテドラーバッグ内にアセトアルデヒド (化学用, 90%, 和光純薬工業(株)) を 11 μ l 入れ、バッグが一杯になるまで空気を入れ、遮光して一晩以上静置したものをアセトアルデヒド試験ガスとした。

容積 3l のテドラーバッグ内に試料 0.2g を入れたシャーレを入れ、中の空気を抜いて密閉した。その後、アセトアルデヒド試験ガスを一杯になるまで入れた。この試料を、1 つは 20W ブラックライト蛍光灯の下で紫外光を照射し、1 つは遮光バックに入れて暗所に静置した。

そして、それぞれの試料について 1, 5, 10 時間後のアセトアルデヒド濃度および二酸化炭素濃度を測定した。

アセトアルデヒド濃度は、所定時間後アセトアルデヒド検知管 (92M, 92L, (株)ガステック) で測定した。二酸化炭素濃度は、所定時間後のテドラーバッグ内のガスをガスタイトシリンジで 2ml 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-6AM, (株)島津製作所) を用い、熱伝導度検出器、カラム Activated Charcoal 60/80 2.0m $\times$ 3.0mm I.D. SUS (信和化工(株)) により測定した。紫外線照度は、紫外線強度計 (UM-10, 受光部 UM-360, ミノルタ(株)) で測定し、約 1.3mW/cm² (測定波長域 310~400nm, 分光応答ピーク波長 365 $\pm$ 5nm) であった。

3. 結果と考察

3.1 酸化チタン分散活性炭の収率および比表面積

フェノール樹脂にチタンテトライソプロポキシドを全重量に対して 10, 20, 30wt% 加え、600℃ の炭化処理後、600, 700, 800, 900℃ で水蒸気賦活処理を 1 時間行って作製した酸化チタン分散活性炭の水蒸気賦活処理時の収率および炭化処理から水蒸気賦活処理までのトータル収率を図 1 に示す。

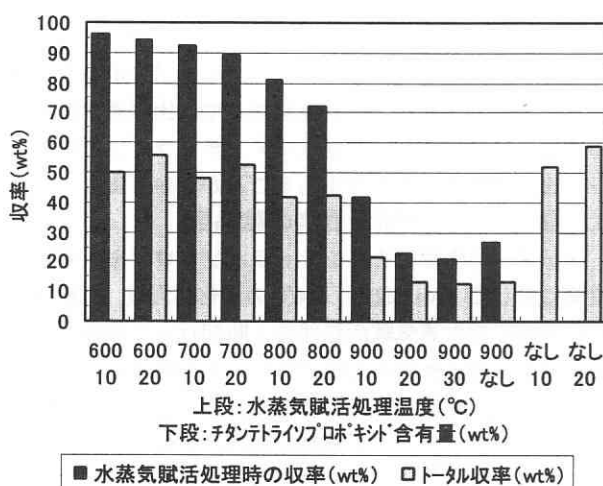


図 1 酸化チタン分散活性炭の収率

水蒸気賦活温度が高くなるにしたがって、水蒸気賦活時の収率が低下した。特に 900℃ では急激に水蒸気賦活時の収率が低下した。また、いずれの温度においてもチタンテトライソプロポキシド含有量が高い方が水蒸気賦活時の収率が低下した。これは、酸化チタンが水蒸気賦活反応を促進させていると考えられる。

3.2 酸化チタン分散活性炭の比表面積

3.1 と同様の酸化チタン分散活性炭の比表面積を図 2 に示す。

水蒸気賦活温度が高くなるにしたがって、比表面積が高くなった。チタンテトライソプロポキシドを加えることで比表面積は低下するが、水蒸気賦活温度 900℃, チタンテトライソプロポキシド含有量 10, 20wt% で比表面積が約半分の 870m²/g に低下した。得られた比表面積 870m²/g は、一般的な活性炭の比表面積と遜色のないも

3.4 酸化チタン分散活性炭の分散状態

フェノール樹脂にチタンテトライソプロポキシドを全重量に対して20wt%加え、600℃の炭化処理後、900℃で水蒸気賦活処理を1時間行って作製した酸化チタン分散活性炭のX線分析測定の結果を図5に示す。

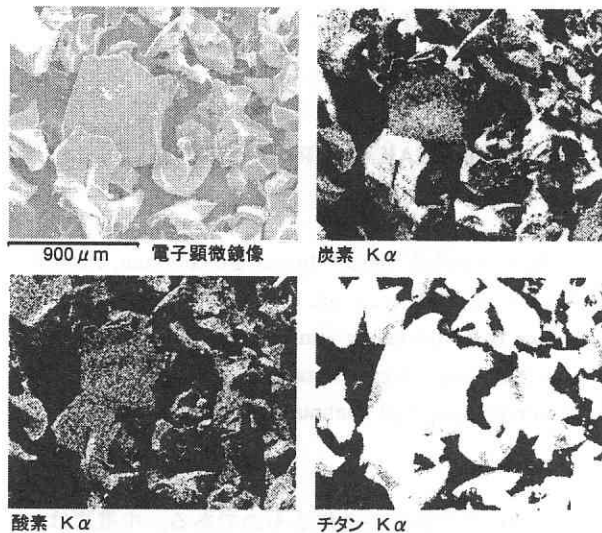


図5 酸化チタン分散活性炭のSEM写真とC-Kα X線、O-Kα X線、Ti-Kα X線のマッピング

炭素、酸素、チタンが粒子上に均一に分布していることから、フェノール樹脂炭化物と酸化チタンが均一に分散していることがわかった。

3.5 酸化チタン分散活性炭の光触媒活性

フェノール樹脂にチタンテトライソプロポキシドを全重量に対して20wt%加え、600℃の炭化処理後、900℃で水蒸気賦活処理を1時間行って作製した酸化チタン分散活性炭のアセトアルデヒド吸着性能の結果を表1に示す。

表1 酸化チタン分散活性炭のアセトアルデヒド吸着性能

	紫外光照射(時間)			暗所(時間)		
	1	5	10	1	5	10
アセトアルデヒド (ppm)	16	<0.5	<0.5	16	4	4

アセトアルデヒド初期濃度:37ppm

暗所でアセトアルデヒドを吸着させた場合、5、10時間経ってもアセトアルデヒドが4ppm以下にならなかった。これは、吸着平衡に達しているためと考えられる。

これに対して、紫外光照射した場合には、5時間経過後アセトアルデヒドが0.5ppm以下まで低下した。これは、酸化チタン光触媒が活性炭に吸着したアセトアルデヒドを分解したことにより吸着能力が一部回復したためか、テドラーバッグ内のアセトアルデヒドを分解したためと考えられる。

酸化チタン光触媒のアセトアルデヒドの分解を確認するために二酸化炭素濃度を測定した。その結果、紫外光照射と暗所を比較して、照射1時間ではほとんど差がなかったが、5時間後で紫外光照射の方が約20ppm、10時間で約30ppm高くなった。このことより、作製した酸化チタン分散活性炭に光触媒活性があることが確認できた。しかしながら、その光触媒活性は低かった。酸化チタン分散状態が良好で、大部分がアナターゼ型酸化チタンという結果から考えると、光触媒活性の結果は低いものと思われる。今後この原因について検討する。

4. 結 言

フェノール樹脂にチタンテトライソプロポキシドを加え、炭化および水蒸気賦活処理により酸化チタン分散活性炭を作製した。

その結果、全重量に対してチタンテトライソプロポキシド含有量20wt%、水蒸気賦活温度900℃の作製条件において、比表面積が870m²/gと高く、酸化チタン分散状態が良好で、大部分がアナターゼの酸化チタン分散活性炭を得ることができた。また、その酸化チタン分散活性炭について、アセトアルデヒドによる光触媒活性を測定した結果、光触媒活性があることが確認できたが、その光触媒活性は低かった。

文 献

- 1) 檜山和成：実例にみる脱臭技術，工業調査会，1999，p40-60.
- 2) 檜山和成：実例にみる脱臭技術，工業調査会，1999，p39.
- 3) 化学工学会関東支部編：吸着，化学工業社，1998，p15.
- 4) 藤嶋 昭，橋本和仁，渡部俊也：光触媒のしくみ，日本実業出版社，2000，p28-29.
- 5) H.Tamai, N.Katsu, K.Ono and H.Yasuda: J. Mat. Sci., **37**, 3175-3180 (2002).
- 6) 坂 志朗：まてりあ，**39**(3)，256 (2000).