(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3562827号
(P3562827)
(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01J 35/10	B01J	35/10	301F
B01D 53/86	B01J	21/12	A
B01J 21/12	B01J	32/00	
B01J 32/00	B01D	53/36	ZABF

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平5-229237
(22)出願日　平成5年9月14日(1993.9.14)
(65)公開番号　特開平7-80329
(43)公開日　平成7年3月28日(1995.3.28)
審査請求日　平成12年9月8日(2000.9.8)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
(74)代理人　100071825
弁理士　阿形　明
(74)代理人　100095153
弁理士　水口　崇敏
(72)発明者　富川　孝幸
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者　高田　進
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オゾンフィルター

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水銀圧入法により測定される気孔分布において、直径０．１μｍ以上の気孔を全気孔体積の５０％以上有し、かつ直径５μｍ以上の気孔を全気孔体積の５％以上有する全気孔体積が０．４ｃｃ／ｇ以上である多孔質体に、オゾン分解触媒を担持させてなるオゾンフィルター。
【請求項２】
多孔質体が、その表面に直径０．０５ｍｍ以上の気孔開口部を１mm^2当り少なくとも５個有する請求項１記載のオゾンフィルター。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、新規なオゾンフィルター、さらに詳しくは、光学式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンターなどのコロナ放電部から発生するオゾンの分解装置や冷蔵庫、トイレなどに使用されるオゾン併用の脱臭器などに用いられるオゾンフィルターに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、光学式複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンターなどのコロナ放電部から発生するオゾンの分解装置や、冷蔵庫、トイレなどに使用されるオゾン併用の脱臭器など

にはハニカム型の活性炭やオゾンフィルターなどが用いられている。

【０００３】

このオゾンフィルターは、通常多孔質担体にオゾン分解触媒を担持したものであって、この多孔質担体としては、例えば細孔容積が０．５ｃｃ／ｇ以上で比表面積が２０m^2／ｇ以上の多孔質体（特開昭５７－１６０９４８号公報）、全細孔容積が０．５～１．５ｃｃ／ｇであり、かつそのうち細孔径１０００～１００００Åの容積が０．２～０．６ｃｃ／ｇの多孔質体（特開昭６２－６１６３７号公報）、比表面積１００～３５０m^2／ｇをもち、半径４０Åから１００Å及び半径１００Åから５００Åにそれぞれ１つずつ明確なピークを有する多孔質体（特公平１－３４９２９号公報）、細孔半径１５～１００Åと細孔半径５００Å～１μｍにそれぞれ１つのピークを有する多孔質体（特開平１－２５４２５４号公報）、半径４０～２００Å及び半径２００～３０００Åにそれぞれ１つずつ明瞭なピークを有する多孔質体（特開平２－１５４８５号公報）、全細孔容積が０．３ｃｃ／ｇ以上かつ細孔直径１００Å以上の細孔容積が全細孔容積の６０％以上の多孔質体（特開平２－７５３４１号公報）などがこれまでに提案されている。

【０００４】

しかしながら、年々高速化される機器から排出されるオゾンの量は増大し、また風量も多くなってきており、最近では、前記したような従来の多孔質体を用いたオゾンフィルターでは十分にその目的を達成することができなくなってきている。すなわち、これまでのオゾンフィルターは、風量が大きい場合には、処理すべきオゾンの濃度を低くしなければならないし、あえて高濃度で用いると寿命が短いという欠点を有していた。これは、従来のオゾンフィルターがいずれも主として０．１μｍ以下の細孔径で構成されていることに起因するものと思われる。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来のオゾンフィルターが有する欠点を克服し、オゾン濃度が高く、かつ風量が多い場合でも十分にオゾン分解効果を発揮することができ、しかも高温でも寿命の長いオゾンフィルターなどを与える多孔質体にオゾン分解触媒を担持させたオゾンフィルターを提供することを目的としてなされたものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、オゾンフィルターについて鋭意研究を重ねた結果、特定の気孔分布を有し、かつ全気孔の占める体積が一定以上の多孔質体を担体として用い、これにオゾン分解触媒を担持させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【０００７】

すなわち、本発明は、水銀圧入法により測定される気孔分布において、直径０．１μｍ以上の気孔を全気孔体積の５０％以上有し、かつ直径５μｍ以上の気孔を全気孔体積の５％以上有する全気孔体積が０．４ｃｃ／ｇ以上である多孔質体に、オゾン分解触媒を担持させてなるオゾンフィルターを提供するものである。

【０００８】

本発明のオゾンフィルターの担体として用いる多孔質体の材料としては、これまでオゾンフィルターの材料として用いられているものの中から任意に選ぶことができる。このようなものとしては、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、アルミナ・マグネシア、アルミナ・チタニア、シリカ・チタニア、アルミナ・ジルコニア、シリカ・ジルコニア、ゼオライトなどがある。

【０００９】

本発明においては、これらの材料を水銀圧入法により測定したときの気孔分布において、直径０．１μｍ以上の気孔が全気孔体積の５０％以上、好ましくは７０％以上で、かつ直径５μｍ以上の気孔が全気孔体積の５％以上、好ましくは１０％以上有する多孔質体に形成することが必要である。また、この多孔質体は、顕微鏡で観察したときに、その表面に

直径０．０５ｍｍ以上の気孔開口部を１ｍｍ^{2}当り少なくとも５個有するのが好ましい。

【００１０】

このような気孔分布を得るには、粒度０．５μｍ以上、好ましくは５μｍ以上の粒状体を主体とし、これに粒度０．１μｍ以下の粒状体２０重量％以下を含む原料を押出成形して焼成する。一般に、押出成形の場合、材料の中で粒度の小さいものが表面近傍に集まる傾向があるので、粒度０．１μｍ以下の粒状体が２０重量％よりも多くなると、これが表面近傍に集結し、平滑面を形成する結果、所望の気孔分布が得られないことになる。

【００１１】

その外、粒度０．１μｍ以下の粒状体を主体とする原料を用い、押出成形後、乾燥又は焼成の際に、急激に熱を加えて、０．１μｍ以上、好ましくは５～１０μｍ程度の微細なクラックを発生させることにより所望の気孔分布を形成させることもできる。

【００１２】

また、本発明においては、全気孔体積が０．４ｃｃ／ｇ以上である多孔質体とすることが必要であるが、この要件は、例えば原料中に存在する気化性物質の量の調整及び乾燥や焼成の際の加熱条件の制御によって達成することができる。

【００１３】

次に、本発明の多孔質体は、その表面に直径０．０５ｍｍ以上の気孔開口部を１ｍｍ^{2}当り少なくとも５個有するものが好ましいが、このような気孔開口部の形成は、例えば成形の際に、原料中に粒径０．０５ｍｍ以上の気化性物質を配合することによって行われる。この気化性物質としては、例えばセルロース、合成樹脂、ナフタリン、カンファーなどの有機物、炭素質物、ホウ酸、炭酸塩などの無機物が用いられる。これらは、通常、多孔質体形成原料に対し５～２０重量％の割合で配合される。

【００１４】

また、微細な粒子をバインダーを用い、あるいは用いずに造粒して粒径０．０５ｍｍ以上の収縮性顆粒を調製し、この顆粒を所定の形状に成形後加熱焼成して各顆粒を凝結させるとともに収縮させ、顆粒間に気孔を発生させることによって、所望の気孔分布及び表面気孔開口部を形成させてもよい。この場合のバインダーとしては水溶性デンプン、アルギン酸、ゼラチンなどの天然物質や、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースのような変性セルロースやポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドンのような水溶性ポリマーなどの合成物質が用いられる。

【００１５】

一般に、顆粒を調製するために用いる微細粒子としては、比表面積の大きい方がフィルター特性のよい担体を与えるので、比表面積５０ｍ^2／ｇ以上のものを用いるのが好ましい。

【００１６】

本発明のオゾンフィルターのための担体を製造するには、例えば前記した所要の原料成分を所要の割合で混合し、適当な量の水を加えて混練したのち、所要の形状に押出成形する。このようにして得た成形体を次に１００～３００℃の温度で乾燥する。この乾燥は通常大気圧下で行われるが、気孔形成を促進するために減圧下で行うこともできる。乾燥後、電気炉などを用いて５００～１１００℃の温度で焼成する。この焼成時間は、通常１～１０時間の範囲内である。

【００１７】

このようにして、０．０１～１０μｍの範囲の直径をもつ気孔を０．４～１．５ｃｃ／ｇの範囲で含む多孔質体が得られる。この多孔質体の比表面積としては５０ｍ^2／ｇ以上が好ましい。

【００１８】

本発明においては、前記のような気孔分布及び特に表面気孔開口部を設けたことにより、この多孔質体に触媒を担持させてオゾンフィルターとした場合、オゾンを含有する気体は、多孔質体表面に存在する活性金属と反応するだけでなく、多孔質体表面の気孔開口部から内部の気孔内に速やかに進入し、活性金属と接触し分解される。

【００１９】
このようにして得られる本発明のオゾンフィルター用の担体は、円柱状、角柱状、管状、球状、円筒状など任意の形状に形成され、オゾン分解用の触媒活性成分を担持させてオゾンフィルターとすることができる。
【００２０】
本発明のオゾンフィルターは、ハニカム形状とするのが有利である。
【００２１】
上記の担体に担持させる触媒活性成分の例としては、コバルト、銅のような水素化用触媒金属成分、白金、パラジウム、ロジウムのような焼成用触媒金属成分、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、マンガン、バナジウム、ジルコニウム、銀のようなオゾン分解用触媒金属成分を挙げることができる。
【００２２】
上記の担体に、触媒金属成分を担持させるには、例えばこれらの金属の化合物を溶解した水溶液を、触媒担体に含浸させたのち、３００～６００℃で焼き付ける操作を、必要量の触媒金属成分が吸着されるまで数回繰り返すことによって行うことができる。
【００２３】
【実施例】
次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。
【００２４】
参考例１
水酸化アルミニウム（粒径２～５μｍ）５８重量部と、シリカＡ（粒径１～４μｍ、比表面積１８m^2／ｇ）１９重量部と、シリカＢ（粒径０．０１～０．０５μｍ、比表面積１００m^2／ｇ）７重量部とホウ酸（試薬１級）１６重量部とメチルセルロース系バインダー８重量部とを乾式混合したのち、これに水２７重量部と、可塑剤として、グリセリン８重量部を加えバッチニーダーで混練した。次いで、この混練物をハニカム形状に押出成形し、この成形体を２００℃で１時間乾燥したのち、８００℃において１時間焼成することにより、縦３１ｍｍ、横２８ｍｍ、長さ１２ｍｍの外形寸法を有し、開口率５８．４％、穴径１．４９ｍｍ、肉厚０．４６ｍｍ、ピッチ１．９５ｍｍのハニカム構造状担体を製造した。
この担体の水銀ポロシメーターにより測定した気孔径分布を図１にグラフＩとして示す。
【００２５】
これから分るように、この担体の全気孔体積は、０．５７ｃｃ／ｇであり、孔径０．１μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は８２％、孔径５μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は２１％であった。
【００２６】
また、この担体のアトランダムに選んだ表面５カ所について顕微鏡写真を撮り、その１ｍm^2当りの直径０．０５ｍｍ以上の気孔開口部の数を読みとったところ、その数は２～５個であった。
【００２７】
参考例２
水酸化アルミニウムの量を６１重量部、シリカＡの量を１５重量部、シリカＢの量を１８重量部、ホウ酸の量を６重量部に変えた以外は、参考例１と同様にしてハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図１にグラフＩＩとして示す。
【００２８】
これから分るように、この担体の全気孔体積は、０．５１ｃｃ／ｇであり、孔径０．１μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は５３％、孔径５μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は８％であった。
また、参考例１と同様にして求めた表面の気孔開口部の数は０～１個であった。
【００２９】
参考例３

水酸化アルミニウム（粒径２～５μｍ）５８重量部と、シリカＡ（粒径１～４μｍ、比表面積８m^2／ｇ）１９重量部と、ホウ酸（試薬１級）１６重量部とメチルセルロース系バインダー８重量部を乾式混合した。
次に、１０重量％デンプン水溶液３０重量部に対し、シリカＢ（粒径０．０１～０．０５μｍ、比表面積１００m^2／ｇ）７重量部と可塑剤としてのグリセリン８重量部を加えた溶液を上記の乾式混合物と混合し、バッチニーダーで混練した。
この混練物を押出成形し、参考例１と同じハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図１にグラフＩＩＩとして示す。
【００３０】
これから分るように、この担体の全気孔体積は、０．５１ｃｃ／ｇであり、孔径０．１μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は８７％、孔径５μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は１０％であった。
また、参考例１と同様にして求めた表面の気孔開口部の数は１５～２５個であった。
【００３１】
参考例４
参考例１で用いたのと同じ水酸化アルミニウム６２．５重量部と、参考例１で用いたのと同じシリカＢ３７．５重量部との混合物に水５０重量部を加えて混練りしたのち、押出成形して参考例１と同じハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図１にグラフＩＶとして示す。
【００３２】
これらから分るように、全気孔体積は、０．６９ｃｃ／ｇであり、孔径０．１μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は１１％、孔径５μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は２％であった。
【００３３】
参考例５
各成分の使用量を、水酸化アルミニウム６２．４重量部、シリカＡ１８．８重量部、シリカＢ１８．８重量部、ホウ酸５重量部及び水４６重量部に変えること以外は全く参考例１と同様にしてハニカム構造状担体を製造した。このものの気孔径分布を図１にグラフＶとして示す。
【００３４】
これから分るように、この担体の全気孔体積は、０．７３ｃｃ／ｇであり、孔径０．１μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は５１％、孔径５μｍ以上の気孔の全気孔体積に対する割合は２％であった。
【００３５】
実施例１
参考例１～５で得たハニカム構造状担体のそれぞれについて、１８重量％酢酸コバルト水溶液を含浸させたのち、４００℃において３０分間焼き付ける操作を３回繰り返すことにより、酸化コバルト換算５０～２００ｍｇ／ｇ担体の割合で含むオゾンフィルターを製造した。これらの比表面積を表１に示す。
【００３６】
次に、参考例１、２、４及び５の担体を用いたフィルターについて、－１０℃の温度、入口オゾン濃度１００ｐｐｍ、空間速度１７０００hr^{-1}の条件下におけるオゾン分解能を測定し、その結果を表１に示す。
【００３７】
【表１】

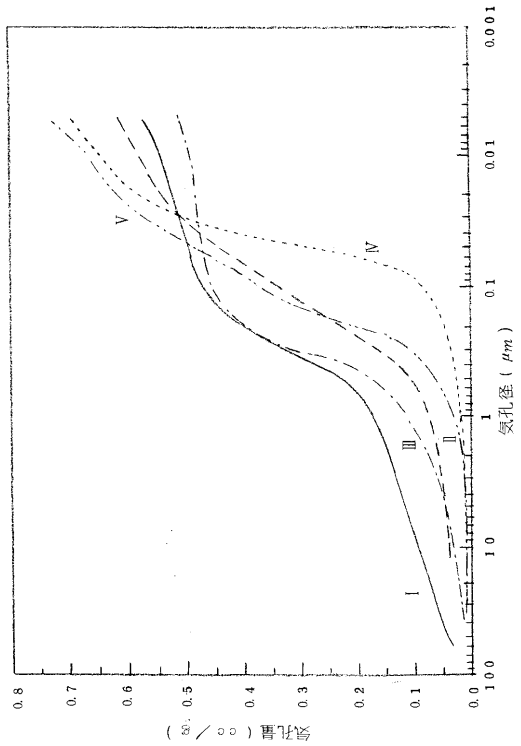
実験番号 Ｎｏ.	担　　体	比表面積 (m^2／g)	オゾン分解率（%）				
			分解率	30分後	60分後	80分後	120分後
1	参考例１	１１０	１００	１００	１００	１００	９９
2	参考例２	１０５	１００	９９．５	９８．５	９５	８９
3	参考例４	１５０	１００	９２	７０	－	－
4	参考例５	９０	１００	９７	７６	－	－

【００３８】
この表から明らかなように、本発明の担体を用いたオゾンフィルター（Ｎｏ．１及び２）は、それ以外の担体を用いたもの（Ｎｏ．３及び４）に比べ経時的な能力低下が著しく少ない。
【００３９】
次に、参考例１、３で得た担体を用いたオゾンフィルターについて、２５℃の温度、入口オゾン濃度１００ｐｐｍ、空間速度５８０００hr^{-1}の条件下でオゾン分解能を測定した。この結果を表２に示す。
【００４０】
【表２】

実験番号 Ｎｏ.	担　　体	比表面積 (m^2／g)	オゾン分解率（%）			
			開始時	60分後	120分後	180分後
1	参考例１	１１０	９３	８２．５	７８．０	７３．５
2	参考例３	５０	９４	８７．５	８２．５	８０

【００４１】
この表から明らかなように、表面に直径０．０５ｍｍ以上の気孔開口部を１mm^2当り少なくとも５個有する担体を用いたものは、５個未満のものに比べ、より高いオゾン分解率を示す。
【００４２】
【発明の効果】
本発明のオゾンフィルターは、それ以外のオゾンフィルターに比べ高い触媒活性及び活性持続性を示す。そして、この効果は、特にハニカム構造状のオゾンフィルターとした場合に顕著である。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の参考例で得たハニカム構造状担体の気孔径分布を示すグラフ。

【図１】


0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
気孔量（cc／g）
100
10
1
0.1
0.01
0.001
気孔径（μm）
I
II
III
IV
V

フロントページの続き

(72)発明者　石井　茂
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者　安田　徳行
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者　矢後　直樹
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内

審査官　安齋　美佐子

(56)参考文献　特開昭５８－１４０３１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０８１３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１４１９３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２１７２３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B01J 21/00～38/74
C01B 33/20～39/54
WPI(QUESTEL)