

## 《解 説》

## 生活環境浄化触媒へのゼオライトの応用

木 村 邦 夫

松下電器産業(株)電化技術研究所

生活空間内の臭気を除去することを目的として、触媒を用いたメンテナンスフリーな脱臭剤を開発した。こたつ内の悪臭源である足臭を分析した結果、アンモニア、イソ吉草酸、酢酸が検出された。これらの臭気成分は、開発した白金族触媒を用いると 300℃でほぼ同時に完全に分解した。こたつ用石英ヒータ外表面に、この触媒を被覆層として形成することにより、効果的に脱臭することが可能となった。

次に、触媒被覆層に吸着機能を付加させるため、吸着剤の探索を行った。この結果、Cu イオン交換 A 型ゼオライトが、代表的な悪臭成分であるトリメチルアミン、メチルメルカプタン、酢酸を効率的に吸着することを見いだした。Cu イオン交換 A 型ゼオライトと白金族触媒を共存させることにより、吸着機能と酸化浄化機能を持たせることが可能となった。この脱臭剤は、常時加熱することが困難な冷蔵庫、エアコンなどに適用され、生活環境の浄化に有用である。

## 1. はじめに

近年、快適な生活環境に対する要求が高まり、生活空間における脱臭が注目されている。一般家庭における脱臭には古くから活性炭が用いられているが、吸着が飽和に達すると交換の必要があるにもかかわらず、現実には交換されていないのが実状である。また、芳香剤により悪臭を隠す方式も普及しているが、悪臭そのものを除去していないので、人によっては、不快な臭気となるなどの課題を有している。そこで著者らは、ゼオライトと触媒を用いて吸着と酸化浄化を繰り返すことにより、メンテナンスフリーな脱臭剤を開発した。

## 2. 脱臭技術

表 1 に家庭内で発生する悪臭の発生場所と気になる臭いの種類を示した。異なった臭いの種類と思われる場所でも、成分的には類似した化合物で構成されている。言い換えると、人体、食品などの有機物が営みの過程で分泌する成分には余り差がないと言える。代表的な悪臭成分としては、アンモニア、含硫化合物、メルカプタン類、アミン類それにカルボン酸類である。要は、これらの臭い成分がある比率で混合していることにより、その場所特有の臭気となっているものと思われる。上で述べた家庭内で発生する臭いを含めた 12 物質(硫化水素、メチルメル

カプタン、硫化メチル、二硫化ジメチル、アンモニア、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、スチレン、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸)は法定悪臭物質として排出基準が設けられているが、家庭内における規制はない<sup>1)</sup>。こうした事情からか、最近は何の家庭でも脱臭剤や芳香剤の一つや二つは見受けられるようになってきている。

表 2 に代表的な脱臭技術の種類と原理を示した。感覚的消臭法は、悪臭成分そのものを除去するのではなく他の芳香性のある物質で悪臭を隠す(マスキング)しようとするもので、現在市販されている多くの芳香剤がこれに属する。物理的消臭法は、最も一般的に用いられている方法で、臭いの成分を選択的に吸着性を示す物質に取り込ませるもので、活性炭などがこれに属する。最近では酸化鉄とアスコルビン酸(ビタミン C)とを組み合わせた鉄錯体なども使用されてきている。化学的消臭法とは、中和反応を利用して臭い成分を吸収させるものである。酸性を示す成分にはアルカリ性の水溶液に吸収させるものであるが(アルカリ性の臭気は逆になる)臭い成分が明確になっていないと効果が期待できないといった欠点を有している。最近の芳香剤の中には、単に悪臭をマスキングするだけでなく、この方式と併用して脱臭を行うタイプも登場してきている。生物

表1 家庭内で発生する悪臭とその成分

悪臭源	気になる臭いの種類	成分
居 間	タバコ臭>チリ, ホコリ臭> 体臭	アセトアルデヒド, 硫化水素 硫化メチル, アンモニア 酢酸, メチルアミン, 他
ト イ レ	トイレ臭>タバコ臭	アンモニア, 硫化メチル メチルメルカプタン, 硫化水素 トリメチルアミン, 他
キ ッ チ ン	生ゴミ臭>料理臭>魚臭	硫化水素, メチルメルカプタン 硫化メチル, アンモニア 酢酸, メチルアミン, 他
浴 室	カビ臭>体臭	ジオスミン, アンモニア, 酢酸 硫化水素, メチルメルカプタン 他
洗 面 所	カビ臭>ヘアドライヤー臭	ジオスミン
寝室・子供部屋	体臭>チリ, ホコリ臭 (タバコ臭)	アンモニア, イソ吉草酸 酢酸, 硫化水素, 他
玄 関 (シューズボックス)	チリ, ホコリ臭>ペット臭 >カビ臭	アンモニア, 硫化水素 メチルメルカプタン, 他

表2 脱臭技術の種類と原理

種 類	原 理
感覚的消臭	マスキング, 芳香剤
物理的消臭	換気, 拡散, 吸着
化学的消臭	化学反応(中和, 付加, 縮合など)
生物的消臭	バクテリアの滅菌, 腐敗防止

的消臭法は、有機物を腐敗させるバクテリアを殺し、腐敗を防止することで悪臭の発生を抑える方式である。最近では靴下、衣料などの繊維の中に銅やアンモニウム塩を担持し、分泌物のバクテリアによる分解によって生ずる体臭を脱臭する方法として用いられている。

上で述べた化学的消臭法の中で、他に工業的に用いられている方法にオゾンや触媒による酸化浄化方式がある。しかし最近では、家庭内でも冷蔵庫の脱臭にオゾンや触媒が用いられるようになってきた。触媒を用いて臭気成分や公害物質を酸化浄化する方法は、これまでに種々の機器に応用されている。触媒による脱臭法の利点を挙げると次の通りである。

(1) 触媒はそのものが変化しないで反応を促進するため、脱臭効果が半永久的に低下しない。

(2) 悪臭成分は、ほとんどが可燃性であるため、浄化しようとする悪臭成分の対象範囲が広い。

一方、触媒脱臭法は下記に示すような欠点があるため応用範囲は限られていた。

(1) 活性化させるために熱源が必要である。

(2) 触媒担体として用いられるハニカムが設置場所を必要とする。

今回、筆者らは上述した欠点を克服するため、既存の石英管ヒータの表面に触媒を被膜として形成することにより、従来にない応用展開を可能とした<sup>2)</sup>。開発した脱臭法は二通りあり、先に臭気成分を酸化浄化する方法について述べ、次に吸着と酸化を繰り返して脱臭を行う方法について述べる。

### 3. 酸化による脱臭

#### 3.1 触媒組成と構成

悪臭成分のほとんどは炭化水素で構成されている。炭化水素は燃焼によって水や二酸化炭素に酸化分解されるが、ほとんどの臭気成分は500℃以上の高温が必要である。触媒は、この温度を低下させ容易に燃焼させることによって悪臭成分を酸化分解し脱臭する。こたつ、冷蔵庫の霜取りおよびエアコン用のヒータの表面温度は250～400℃であるので、この温度で酸化分解が行われるような触媒金属が選択されている。

開発した触媒組成を表3に、石英管表面に形成した触媒被覆層の断面図を図1に示す。主触媒は白金族であるが、これをさらに高活性にするため、助触媒として酸化セリウムを添加している。シリカ、アルミナは触媒が効率的に酸化分解するように高表面積に分散させる担体としての役割の他、石英ヒータの表面に密着させる結合剤としての役割を担ってい

表3 触媒組成

組成	働き	組成	働き
貴金属	酸化触媒	アルミナB	結合剤
酸化セリウム	酸化助触媒	シリカ	結合剤
アルミナA	触媒担体		

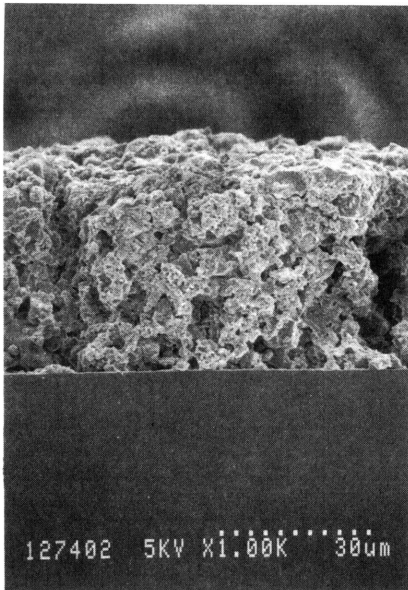


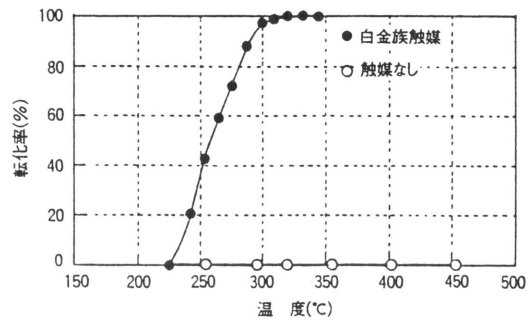
図1 触媒被覆層断面のSEM写真

る。図1からわかるように、触媒被覆層は多孔質に形成されている。これは反応する面積を大きくし、触媒量が少なくとも効率的に酸化分解を行わせるためである。

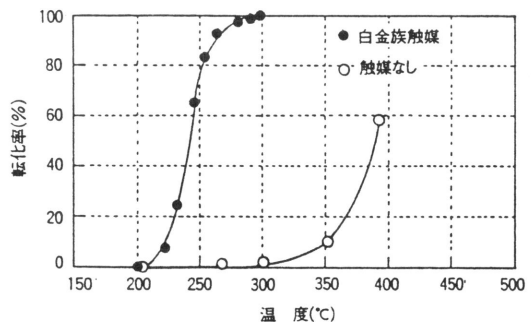
### 3.2 酸化浄化特性

白金族触媒は、炭化水素や一酸化炭素の酸化分解に対して高い活性を有していることが報告されているが、こたつ内の臭気成分をどの程度の温度で浄化できるかは明かではない。そこでまず、こたつ内の臭いとして代表的と思われる足の臭いの成分を質量分析装置で調べた。その結果、アンモニア、イソ吉草酸、酢酸が検出された。この三成分の中で酢酸が最も高濃度であったが、足の臭いに最も近いのはイソ吉草酸であった。

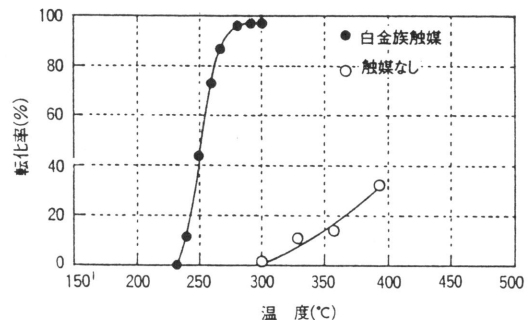
各々の臭気成分について、触媒の酸化分解能を検討した結果を図2に示す<sup>3)</sup>。触媒がない場合、アンモニアは450℃まで加熱しても分解が起こらず、イソ吉草酸と酢酸は300℃付近から分解が始まっていることがわかる。これに対し、触媒を用いた場合は、いずれの臭気も300℃ではほぼ完全に分解した。また、



(a) アンモニアの浄化特性  
100ppm NH<sub>3</sub>/air, GHSV=14000h<sup>-1</sup>



(b) イソ吉草酸の浄化特性  
50ppm (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COOH/air, GHSV=14000h<sup>-1</sup>



(c) 酢酸の浄化特性  
35ppm CH<sub>3</sub>COOH/air, GHSV=18000h<sup>-1</sup>

図2 触媒の酸化浄化特性

図には示していないが、アセトアルデヒドについてもほぼ同程度の温度で酸化分解された。こたつ用石英管ヒータの表面温度は250～400℃であるため、ヒータ表面にこの触媒を被覆することにより効率的に酸化分解できることが明らかとなった。

### 3.3 こたつへの応用

白金族元素を主成分とした触媒は、こたつ内の臭気成分を有効に酸化分解することが明らかとなったため、こたつ用石英管ヒータに触媒被覆層を形成して、脱臭効果を実使用条件で検討した。触媒層の構成を図3に示す。実際のこたつと同程度の大きさの密閉

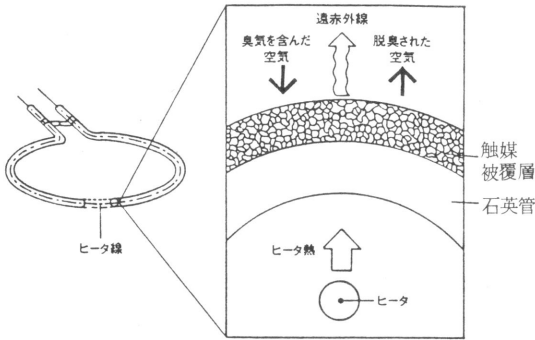


図3 こたつ用脱臭ヒータの構成

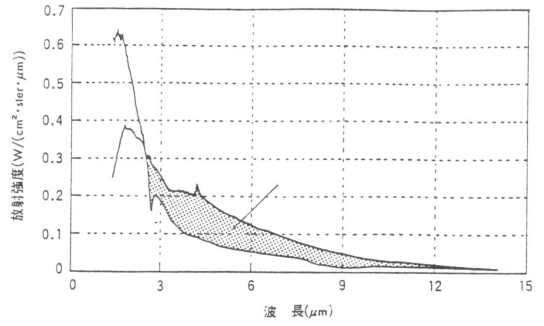


図5 こたつ用脱臭ヒータの赤外線放射特性

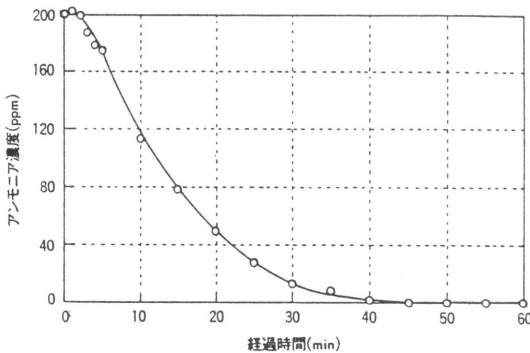
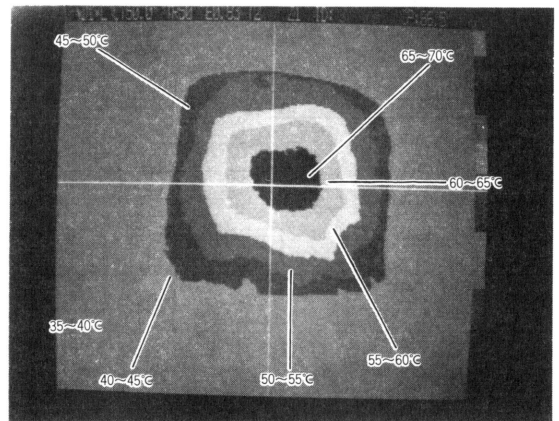


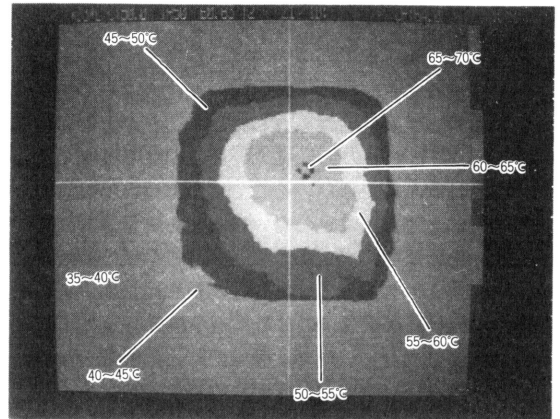
図4 アンモニアの酸化浄化特性

容器に、触媒被覆した石英管ヒータを設置した。ヒータを通電し、アンモニアを200 ppm注入し、濃度の経時変化を調べることで脱臭の評価を行った。その結果、図4に示すようにアンモニアは10分後に40%、30分後に90%が分解し、効果的に脱臭できることがわかった。

次に、こたつ用ヒータとして重要な項目である暖房効果について検討した結果を述べる。触媒被覆層は、成分中にアルミナ、シリカを含んでいるため、赤外線の高い放射機能が期待できる。触媒被覆層付き石英管ヒータと従来の被覆層がないヒータの赤外線放射特性を赤外分光放射強度測定装置を用いて比較した結果を図5に示す。図から明らかなように、触媒被覆層を付加させることにより、3~12 μmの遠赤外線の放射強度が増加していることがわかる。この遠赤外線は、人体など有機質から構成されている物質に効率良く吸収されるので暖房効果が高くなると言われている。また、遠赤外線は人体の表面でほとんど吸収され、皮膚の温熱感覚を感じる部位の温度が上昇しやすいため、快適な暖房源となることが期待できる。遠赤外線の暖房効果を調べるため触



a) 多機能発熱素子



b) 従来ヒータ

図6 こたつ用脱臭ヒータの加熱効果

媒被覆層付き石英管ヒータを搭載したこたつの直下に座布団を置き、赤外線検知式温度分布測定器により温度上昇の経時変化を測定し、従来ヒータと比較した。この結果、図6に示すように、従来ヒータと比較し速やかに温度が上昇した。以上のように触媒

被覆層付き石英管ヒータは、遠赤外線の放射特性に優れ効率的で快適な暖房となることがわかった<sup>4)</sup>。

### 4. 吸着と酸化による脱臭

#### 4.1 脱臭原理

2で述べたように、触媒が作用するにはある程度高温を必要とする。しかし、脱臭を必要とする機器には、こたつなどのように常に加熱をすることが困難な場合がある。例えば、冷蔵庫、エアコン、空気清浄器などである。そこで、触媒機能の他に活性炭などのような吸着機能を持たせた脱臭ヒータを開発した。この脱臭ヒータの脱臭原理を以下に示す(図7)。

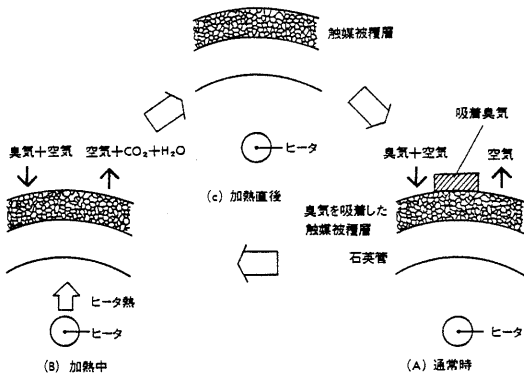


図7 吸着と酸化による脱臭の原理

図のAに示すように、まず加熱されていない定常状態では悪臭成分を吸着によって脱臭を行う(吸着は低温の方が有利である)。吸着が飽和に達すると脱臭能が低下するため、その前にBに示すように触媒を一次的に加熱する。加熱により活性化された触媒は、吸着した臭気成分を酸化分解し、吸着剤を再生する。同時に、雰囲気内の臭気成分を酸化分解し脱臭する。再生された吸着剤は臭気成分を吸着していないCの初期の状態に戻り、加熱が終了すると再び吸着を開始する。このように吸着と酸化を繰り返すことによりメンテナンスフリーな脱臭ヒータとなる。

#### 4.2 脱臭性能

悪臭成分の吸着剤としては、一般的に活性炭が知られている。しかし、活性炭は主成分が炭素であるため、加熱による再生で燃えてしまう欠点があるので、本目的には適さない。そこで、筆者らは無機系吸着剤として知られているゼオライトに着目した。実験に用いたゼオライトは、結晶構造の差異の点か

らNaまたはCaイオンを持つA型、X型およびモルデナイト(交換カチオンはNa)、また交換カチオンの差異からCa、MgおよびCuイオンを有するA型ゼオライトである。

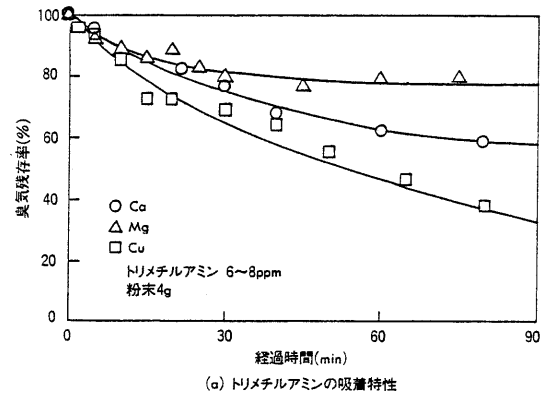
各種A型ゼオライトを用いて、吸着性能を検討した結果を図8に示す。なお、悪臭成分としては含窒素化合物としてトリメチルアミン(肉や魚の腐敗臭)を、含硫黄化合物としてメチルメルカプタン(野菜や果物の腐敗臭)を用いた。トリメチルアミンに対する吸着能は、結晶構造および交換カチオンの違いにより異なり、特性の序列は次に示すようになった。

$$\begin{aligned} \text{Cu-A} &\approx 10 \times (\text{Ca-X}) > \text{Ca-A} > \text{Mg-A} \\ &\approx 13 \times (\text{Na-X}) > \text{モルデナイト} \end{aligned}$$

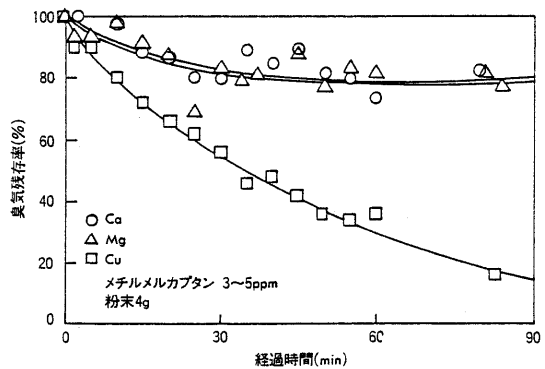
(Cuイオン交換A型ゼオライト: Cu-Aのように略記)

メチルメルカプタンに対する吸着能は、Cu-Aゼオライトのみが高く、他のゼオライトは結晶構造、交換カチオンの違いによらず低かった。

以上の結果より、トリメチルアミンとメチルメルカプタンの両方に対して最も優れた吸着能を示したCu-Aゼオライトを吸着剤として選択した<sup>5)</sup>。この



(a) トリメチルアミンの吸着特性



(b) メチルメルカプタンの吸着特性

図8 各種イオン交換A型ゼオライトの吸着特性

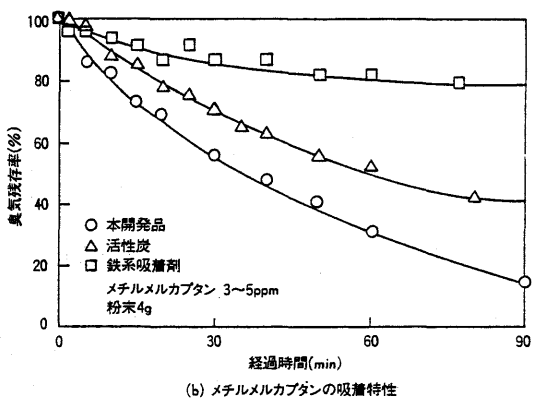
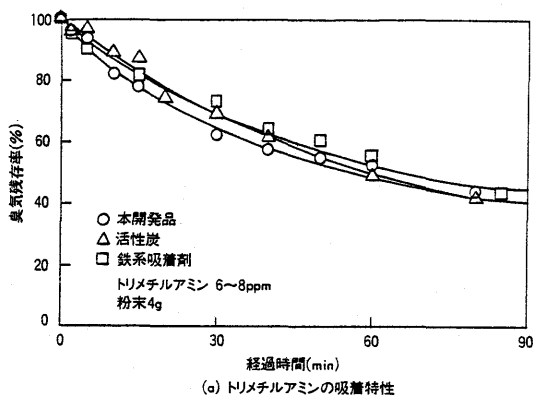


図9 開発品と従来脱臭剤の吸着性能比較

Cu-Aゼオライトを触媒組成に40wt%添加した組成を用いて、市販の活性炭および鉄系吸着剤と吸着特性を比較した結果を図9に示す。図から明らかに、本開発品(多機能発熱素子)は他の吸着剤と比較してトリメチルアミンの吸着特性はほぼ同等で、メチルメルカプタンでは最も優れていた。

### 4.3 多機能発熱素子の応用

#### 冷蔵庫への応用

冷蔵庫の構成を図10に示す。冷蔵室の空気はファンにより冷蔵室背面へ吸引され霜取りヒータを通過し、熱交換器により冷却され冷凍室へと送られる。ヒータは通常の冷却時には通電されないが、長時間の使用により熱交換器に霜が付着し冷却能力が低下した時点で、通電され除霜が行われる。通電のサイクルは夏季の場合は2~3回/日、冬季の場合で1回/2~3日行われる。通電時間は1回当たり20分程度であるので、この間にそれまで吸着していた悪臭成分を酸化浄化すれば、メンテナンスフリーな脱臭法となる。吸着機能が要求される期間は、上で述べたように、冬季の2~3日である。この期間に

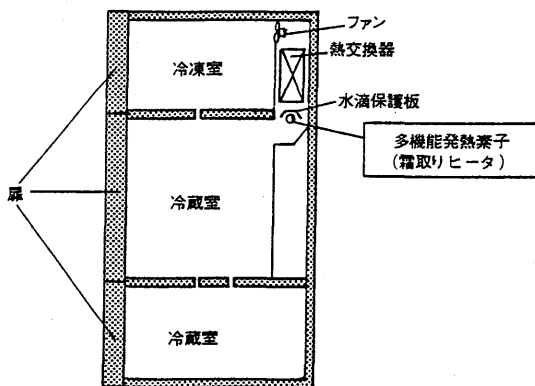


図10 冷蔵庫の構成

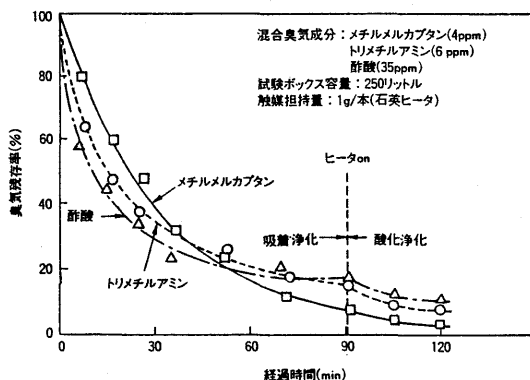


図11 混合臭気における脱臭特性

必要な吸着剤の量および触媒の量を検討した結果、1gで十分であった。そこで1gを霜取りヒータ上に形成し、実際の冷蔵庫内臭気に近いトリメチルアミン、メチルメルカプタン、酢酸の3成分の混合臭気に対する脱臭特性を検討した。結果を図11に示す。図から明らかに、本開発品は混合臭気においても、ほぼ同定度の吸着能を示している。さらに、90分間吸着後、加熱による酸化浄化の挙動を検討した結果、加熱開始から15分後の濃度は加熱前よりも低く、脱着の影響は無視できることがわかった。

#### エアコンへの応用

エアコン用に開発した多機能発熱素子を図12に示す。エアコンは空気清浄する空間が冷蔵庫などに比較し多いことが特徴である。このため、冷蔵庫などのように、石英管ヒータの表面に塗布するだけでは見かけの表面積が小さく、十分な脱臭性能が得られない。そこで、図に示したようなフィン構造とな

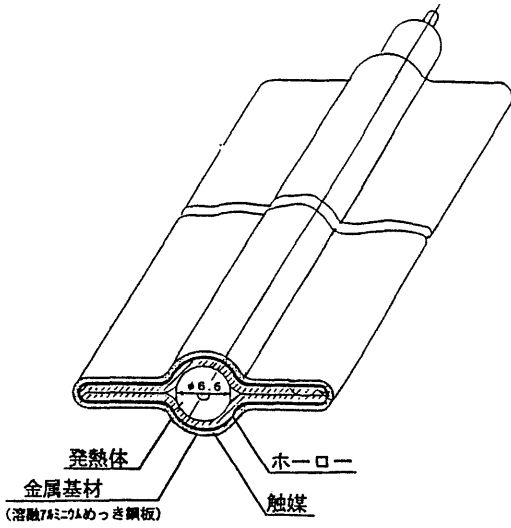


図12 エアコン用脱臭ヒータの構成

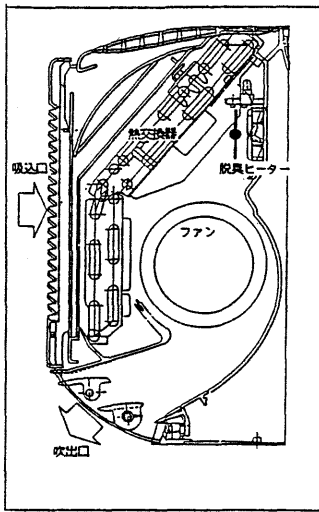


図13 エアコンの構成

っている。ヒータとしてはシーズヒータを用い、これにアルミナイズド鋼板でフィンを構成後、耐食層としてのホーローを介して触媒層が形成されている。この素子を実際のエアコン内に、搭載した例を図13に示す。室内の空気は吸い込み口より吸引された後、熱交換器で冷却され、脱臭ヒータで脱臭後、清浄空気が吹き出し口より排気される。冷却運転中の触媒層の再生は、定期的に行われ、室内温度が上昇しないようにファンを停止した状態で行われる。この素子を用いて、脱臭を検討した結果を図14に示す。

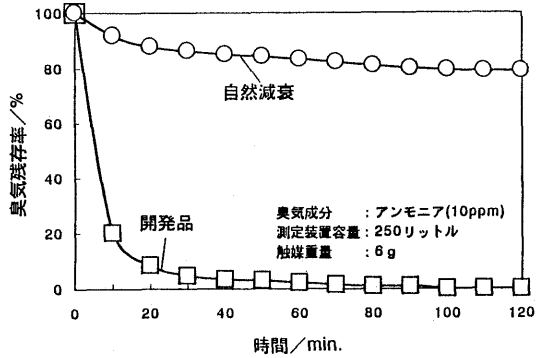


図14 アンモニアの浄化特性

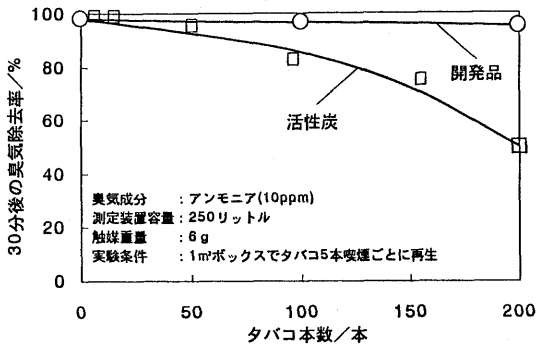


図15 タバコ臭の浄化寿命試験

図は臭気物質としてタバコ臭の代表的な成分であるアンモニアの濃度変化を除去率として表したものである。図15は実際のタバコ臭の中のアンモニアの除去に対する寿命試験を検討した結果である。図から明かなように、従来より使用している活性炭(フィルター)は、使用初期には除去性能が優れているものの、使用後次第に劣化していくのがわかる。これに対し、本開発品は、5本喫煙後で再生を行うことにより、初期性能が使用経過後でも維持され、劣化がないことがわかる。

同様の原理を用いた空気清浄器も開発されている。

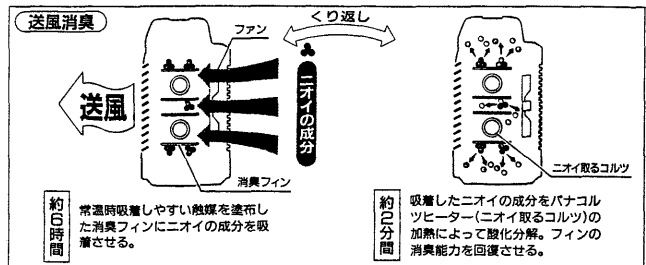


図16 空気清浄器への応用例

その例を図 16 に示す。

### 5. おわりに

触媒は、これまでに種々の家電製品に脱臭機能を付加させることを目的として使用されてきた。触媒担体として一般的に用いられているハニカムセラミックスは、熱容量が大きいため触媒を活性化させるまで加熱することが困難であること、また設置場所を確保しなければならないなどの課題があった。今回開発した多機能発熱素子は、触媒被覆層を既存の石英ヒータ管などに直接形成したもので、脱臭のために特別の設置場所を必要としないこと、ヒータの熱を効率よく利用できるため、速やかに触媒を活性化できるなどの特徴を有している。さらに、酸化浄化機能の他に、ゼオライトの添加で、吸着機能を付加させることが可能となり、冷蔵庫、エアコンなど

常時加熱ができない用途へも展開が可能となった。

居住空間には、上記用途以外にも脱臭を必要とする機器が多く、現在幅広い用途展開を推進中である。

### 参考文献

- 1) 悪臭物質簡易測定マニュアル, 環境庁大気保全局特殊公害課, 第一法規出版, p. 31 (1990)
- 2) 脇田英延, 小野之良, 木村邦夫, 西野 敦, National Tech. Rep., 40, No. 1 (1994)
- 3) 脇田英延, 小野之良, 立花弘一, 沼本浩直, 吉田昭彦, 日本化学会第 60 秋季年会講演予稿集, 3E423, p. 692 (1990)
- 4) 吉井嘉壽憲, 梶 英俊, 西野 敦, 照明学会誌, 78, 6, p. 53 (1994)
- 5) 小野之良, 藤井康浩, 脇田英延, 木村邦夫, 乾 智行, 日本化学会第 69 春季年会講演予稿集, 1A329, p. 42 (1994)

## Application of Zeolite to Catalytic Deodorant for Living Atmosphere

Kunio KIMURA

Home Appliance Technology Research Laboratory,  
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

A maintenance free catalytic deodorant which removes bad smell in living atmosphere have been developed. Ammonia, isovaleric acid and acetic acid were detected as the components of the bad smells from warmed foot in "Kotatsu". Most of these gases were oxidized by noble metal catalyst at 300°C, so that quartz heater coupled with catalyst coating layer (usually heated to 250–400°C) could deodorize such gases easily.

Further study was carried on in order to select an excellent adsorbent which gives adsorbing function to the catalyst coating layer, and we found that copper ion exchanged A-type zeolite has superior absorption ability of trimethylamine, methylmercaptan and acetic acid. This zeolite-mixed catalyst enables intermittent run of the quartz heater without reducing deodorizing ability. This heater is now applied to refrigerators and air conditioners as deodorant device.

Key words: A-type zeolite, Trimethylamine, Methylmercaptan, Acetic acid, Catalytic oxidation.