

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## D<sub>e</sub>NO<sub>x</sub>触媒開発のいきさつ

古尾谷 逸生

(元武田薬品、元触媒学会理事、監事)

室井元触媒学会副会長より、今年始めに「D<sub>e</sub>NO<sub>x</sub>触媒開発のいきさつ」を、シニア懇談会Newsに書いてほしいとの依頼がありました。

筆者は1970年代に、アンモニア選択還元によるNO<sub>x</sub>無害化触媒開発に従事しました。当時の詳しい技術資料は廃棄してしまっていますので、記憶を辿りながら触媒開発のいきさつと、それらに関わる特許事情などを述べさせていただきます。

### 1. まえがき

1973年10月6日に第4次中東戦争が勃発。これを受け、10月16日に石油輸出機構(OPEC)に加盟のペルシア湾岸の産油6ヶ国が、原油公示価格を1バレル3.01ドルから5.12ドルへ70%引き上げることを発表。さらに12月23日には、1974年(昭和49年)1月より原油価格を5.12ドルから11.65ドルへ引き上げると決定した。実に3.01ドルの4倍弱となった。

かような第1次石油ショックに見舞われた後、日本の化学関連企業の化学者、化学技術者は、石油化学製品の製造プロセス開発をしばらく休止しせざるを得なかった。何もしないわけにはいかず、当時、光化学スモッグ公害が発生し社会問題になり始めた。

環境問題としての排ガス中の窒素酸化物除去(D<sub>e</sub>NO<sub>x</sub>)がクローズアップされ、数十社が除去触媒開発に乗り出しました。

### 2. 日本発の世界に誇る触媒プロセスの技術開発のいきさつ

武田薬品においても、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)除去(D<sub>e</sub>NO<sub>x</sub>)プロセス開発に着手した。いくつかの除去法が提案されていたが、 $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$ の平衡は1000°C以下では酸素存在下においてさえNO分解側に寄っており、最もスマートなD<sub>e</sub>NO<sub>x</sub>法の1つと考え、触媒探索を行ったが、工業的に使用可能な触媒系は見い出せなかった。ついで、乾式アンモニア選択還元法の触媒開発を行った。いくつかの触媒を鋭意検討した結果、主触媒物質として高活性なV, W oxide系を開発した。

工業的には担体付き、長寿命触媒にする必要があると考え、ベンチプラントにおいて固定発生源である石炭火力発電所実排ガス処理を想定し、種々の触媒担体物質を探索し、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)に到達した。ところが、当時、触媒担体として使用可能なTiO<sub>2</sub>はなかった。酸化チタン顔料メーカーの石原産業の協力を得、高表面積、耐熱性、耐食性(硫黄化合物など)のあるTiO<sub>2</sub>

触媒担体を日本で初めて開発した。

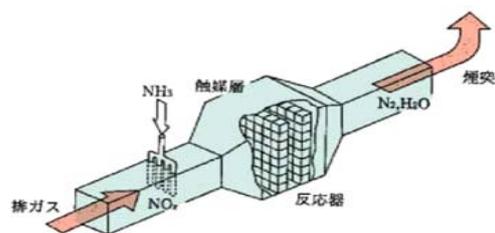
また、ガス、石油、石炭の燃焼排ガスや、ごみ焼却、ディーゼルエンジン等の $\text{NO}_x$ を含む排ガスに $200^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ でアンモニア

( $\text{NH}_3$ )を添加し、上述 V, W oxide/ $\text{TiO}_2$ 系の触媒層を通過させることにより、選択的に $\text{NH}_3$ を $\text{NO}_x$ に反応させ、無害な $\text{N}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ に還元できること、および $\text{SO}_x$ など硫黄化合物を含む実排ガスにも高活性、耐久性、耐熱性であることを確認した。直ちに特許出願し、世界初の特許権を獲得した。

その後、堺化学工業、日本ガイシ等において、ハニカム構造体成形技術が完成し、 $\text{SO}_x$ 、ダストなどを含有する石炭火力発電所排ガス処理に最適な触媒系が確立できた。

また、V, W oxide/ $\text{TiO}_2$ 触媒製造技術は、ハニカム形状はもとより、リング状、ペレット状等各種の形状の触媒体が製造可能で、排ガスの温度、組成、圧力損失等の条件に適した触媒形状の選定ができる。 $\text{SO}_x$ やダストによる性能劣化が少なく、製造の経済性にも優れ、長寿命のある触媒系であることも再確認し、長期的に安定した性能が保て、運転管理が容易な経済的な $\text{DeNO}_x$ システムが構築された。

本技術は世界各国で採用され、現在でも稼働している。下図にその概要を示した。また、触媒学会編「トコトンやさしい触媒の本」日刊工業新聞社（2007年）、触媒工業協会技術委員会編「触媒の話」化学工業日報社（1997年）にも、「日本発の世界に誇る触媒プロセス」として紹介されている。



### 3. 特許権取得を通して学んだいくつかのこと

#### ① 誰でも審査請求が出来る

V, W oxide/ $\text{TiO}_2$ は、触媒組成物として1974年3月29日武田薬品が特許出願した。ところが、間もなく武田薬品以外から審査請求された。特許庁より審査結果（拒絶通知）がきたが、手続き補正・意見書を提出、本願は出願通りの内容で特許査定され、特許公告された。

公告後間もなく、堺化学から特許権使用許諾の申し出があり、ライセンス契約がなされた。

#### ② 同一技術内容（発明）でしかも出願日が同一である特許の取り扱い

ところが、公告後、本公告に対し三菱油化・日立製作所・日立パブコック共同出願人（以下MHHと省略）から異議申し立てがなされた。内容は「武田薬品の上述公告特許は、MHHが出願した特許と同一技術内容（発明）であり、しかも出願日が同一である。特許法によれば、「同一出願日でかつ同一内容の発明は、複数の出願人に特許権が認められない事になっているので、武田薬品だけに特許権を認めるのはおかしい」と言う異議申し立てが特許庁に提出された。これは審査官の見落としミス（武田薬品だけに特許権を与えたこと）であり、特許庁

および武田薬品はこの異議申し立てを認めた。

ではどうやって解決したか

### ③ 日本は先願主義（米国のような先発明主義でない）

武田薬品とMHHが共同出願し直し、1つの特許権を取得する

MHHと協議を続けた。MHH側は実験ノートなどを示し、「我々の技術は武田薬品より先に完成している」と主張した。日本では、先願主義でありこの主張は認められず、すでに特許査定され特許登録料を支払っている武田薬品の特許権が再確認されかけた。MHH側は納得せず、審査官の見落としミスをも盾に、本特許権は両者（武田薬品とMHH）に与えられるべきと主張した。結局、両者（武田薬品とMHH）が共同出願し直し、本発明を統一することにした（特願昭49-036536、特開昭50-128691）。なお、各社にきた特許権使用は各社がindependentに許諾し、ライセンス料を得ることにした。

### ④ 技術情報の大切さ、営業技術者の役割

後日談であるが、武田薬品の活性炭営業部長が接待マージャンの席上、日本ガイシ（株）の営業技術担当者が「わが社で、この度アンモニア選択還元法窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）除去ハニカム触媒を発売することになった」とその実物を披露した。活性炭営業部長はすかさず「触媒組成は？」と質問、武田薬品の特許触媒組成物であることを見抜き、特許使用料として、先の堺化学

の倍以上の一時金を支払ってもらった。

### 4. 触媒学会技術賞のいきさつ

本技術は、武田薬品を始め、堺化学工業（株）、日本ガイシ（株）他数社に平成元年度触媒学会技術賞が授与されている。

これにも後日談があるので紹介したい。

1988年三菱油化・日立パブコック共同体が、単独で「アンモニア選択還元窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）除去法」の技術賞申請があった。当時の技術賞選考委員の一人が、「同社以外いくつかの会社が、同一ないし類似技術を同時期に開発・実施している」との異議を出し、審査は翌年に回された。翌年選考委員になった筆者は、これまでに開発され、実施されているアンモニア選択還元法窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）除去触媒を公正に整理・評価し、武田薬品、堺化学、日本ガイシ、三菱油化・日立パブコック、日本触媒、日立造船、触媒化成に平成元年度触媒学会技術賞を授与した。

触媒32（1990）に掲載されている「アンモニア乾式排煙脱硝用触媒の開発」の表彰内容の概略は、下記の通り。

「本件は、大気汚染物質の1つである窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を、アンモニアで選択的に還元無害化するためのTiO<sub>2</sub>系触媒組成物の開発と、ハニカム状ないし板状といった実用化のための触媒成型技術の開発に関するものである。武田薬品、およびMHHは単独にV, W oxide/TiO<sub>2</sub>系触媒を同時に見出し、・・・・・・堺化学、日本ガイシ・・・・・・ハニカム成型・・・・・・

を開発実用化した。本技術の成果は、国内、海外の数多くの発電プラントなどに適用され、大気汚染防止に著しく貢献しており、触媒学会技術賞に値するものと認められた」

化学・境技術コンサルティングLtd.

古尾谷 逸生

(元武田薬品、元触媒学会理事、監事)