

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-518930

(P2011-518930A)

(43) 公表日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.

C 10 K 3/02 (2006.01)
 B 01 J 23/63 (2006.01)
 C 10 K 1/34 (2006.01)

F 1

C 10 K 3/02
 B 01 J 23/56
 C 10 K 1/34

テーマコード(参考)

4 G 1 6 9
 4 H 0 6 0

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-506645 (P2011-506645)
 (86) (22) 出願日 平成21年4月15日 (2009.4.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年12月20日 (2010.12.20)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2009/054429
 (87) 國際公開番号 WO2009/132959
 (87) 國際公開日 平成21年11月5日 (2009.11.5)
 (31) 優先権主張番号 102008021084.6
 (32) 優先日 平成20年4月28日 (2008.4.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 506271120
 ズュート-ヒエミー アクチエンゲゼルシ
 ャフト
 ドイツ連邦共和国、テー-80333 ミ
 ュンヘン、レンバッハプラツ 6
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (72) 発明者 アンファング、ゲオルグ
 ドイツ連邦共和国、83135 シェヒエ
 ン、エーベンホルツヴェーク 11
 (72) 発明者 モードゥル、ノルベート
 ドイツ連邦共和国、83043 パート
 アイブリング、ビンダーヴェーク 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を減少させるための貴金属系触媒の使用

(57) 【要約】

本発明は、炭素を含有する出発物質の熱化学的ガス化プロセスの結果として生じるガス中のタール含有量を減少させるための方法に関し、ガス化プロセスから得られるガスの少なくとも一部と、貴金属を含有する触媒との接触を含む。貴金属を含有する触媒は、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Reからなる群より選択される少なくとも2種の貴金属を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素を含有する出発物質のガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を減少させる方法であって、

ガス化プロセスから得られた少なくともいくつかのガスと、貴金属を含有する触媒とを接触させる工程を含み、この際、

前記貴金属を含有する触媒が、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Reからなる群より選択される少なくとも2種類の貴金属を含む、
ガス中のタール含有量を減少させる方法。

【請求項 2】

前記貴金属を含有する触媒が、PtとRhを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記貴金属を含有する触媒が、支持体に適用されているか、またはバルク材料の触媒として存在することを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記支持体が、ハニカム形態で存在することを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記支持体が、酸化セリウム(CeO_x)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ケイ素(SiO_2)、またはこれらの混合物を含むことを特徴とする、請求項3または4に記載の方法。

【請求項 6】

前記貴金属を含有する触媒と接触させる工程が、ガス化反応器内または外部の反応器内で直接行われることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記タールが、好ましくは、約78g/molよりも大きな分子量を有する、環状および多環の芳香族化合物の混合物を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ガス化プロセスが、バイオマスガス化プロセスであることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

炭素を含有する出発物質のガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を減少させるための、貴金属を含有する触媒の使用であって、

Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Reからなる群より選択される少なくとも2種類の貴金属を含有する触媒の使用。

【請求項 10】

前記貴金属を含有する触媒が、請求項2～5のいずれか1項に記載された触媒であることを特徴とする、請求項9に記載の使用。

【請求項 11】

前記貴金属を含有する触媒と接触させる工程が、ガス化反応器内または外部の反応器内で直接行われることを特徴とする、請求項9または10に記載の使用。

【請求項 12】

前記タールが、好ましくは、約78g/molよりも大きな分子量を有する、環状および多環の芳香族化合物の混合物を含むことを特徴とする、請求項9～11のいずれか1項に記載の使用。

【請求項 13】

前記ガス化プロセスが、バイオマスガス化プロセスであることを特徴とする、請求項9～12のいずれか1項に記載の使用。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

貴金属を含有する触媒を用い、タール含有量が減少した合成ガスを調製する方法であつて、

前記貴金属を含有する触媒が、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Reからなる群より選択される少なくとも2種類の貴金属を含む、
タール含有量が減少した合成ガスを調製する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、ガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を触媒により減少させる方法に関する。 10

【0 0 0 2】

本発明は、また、ガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を減少させるための貴金属系触媒の使用に関する。 10

【背景技術】**【0 0 0 3】**

本発明において、ガス化プロセスとは、特に、炭素を含有する出発物質の熱化学的ガス化を意味する。バイオマスガス化プロセスは、これによって理解されるのが好ましい。ガス化装置中で生成した燃料ガスを、燃焼機関（例えば、ガスエンジン）を用いることによって、または燃料電池中で電力を発生させるために使用することができる。それに加え、例えば、メタノール、ディーゼルまたはガソリンのような液体燃料を合成するために、生成した燃料ガスを合成ガスとして使用することが可能である。 20

【0 0 0 4】

タールは、ほとんどは、熱化学的ガス化プロセスにおいて、望ましくない副生成物として生成し、有機化合物の複雑な混合物である。環状および多環芳香族炭化水素の混合物は、本発明の枠内のタールである。特に、これらの化合物は、約78g/mol（ベンゼンの分子量）よりも大きな分子量を有する。 20

【0 0 0 5】

したがって、例えば、バイオマスのガス化中に、温度およびプロセスに依存して、異なる量のガス、タールおよびコークスが、生じる。タール化合物の量および正確な組成は、特に、使用するバイオマス、ガス化条件およびガス化装置の種類に依存する。例えば、DE 102004024672A1号は、固定床式ガス化装置におけるガス生成との関連を記載している。2つの基本的な原理間の違いが記述されている。向流式ガス化は、技術的に比較的単純であるが、きわめて高いタール含有量を伴う、燃焼性の有用なガスを生成する。技術的に要求度の高い並流式ガス化を用いて、タール含有量の低い有用なガスを製造することが可能であるが、これらのユニットの価値を高めていくのは、これに対応してさらに困難である。また、タールは、他の種類のガス化装置（例えば、流動床式ガス化装置）を用いても製造される。未加工ガスのタール含有量は、例えば、1~100g/m³の範囲で異なる場合がある（Devi L., Nair S.A., Pemen A.J.M.ら、Tar Removal from Biomass Gasification Processes, Biomass and Bioenergy:New Research, 2006, pp.249-274）。 30

【0 0 0 6】

300~400未満では、ほとんどのタールは、凝縮した形態または再昇華した形態で存在する。そのために、異なる物質および/または触媒の表面でのコークス化および凝縮によって、問題が生じる。 40

【0 0 0 7】

したがって、ガス化プロセスによって得られるガス中のタール含有量を減らすことが必要である。それによって、得られたガスを、例えば、合成ガスとして、または燃料電池中でさらに使用することも、可能になる。 40

【0 0 0 8】

ガス化プロセスによって得られたガスからタールを除去することは、基本的に、第1の 50

手段および第2の手段に分類することができる。ガス化の間にすでに使用されている技術は、第1の手段と呼ばれる。第2の手段は、ガス化装置の下流にある。両プロセスは、物理学的方法または化学的方法に基づいている。

【0009】

スクラバまたはセラミックフィルターは、例えば、タールを物理的に除去するときに使用する。しかし、これらの方法は、ほとんどがエネルギー集約的であり、さらなる装置の取り付けが必要になる。

【0010】

化学的なタール除去とは、特に、熱によるクラッキングまたは触媒によるタールの変換を意味する。熱によるクラッキングでは、少なくとも1000の非常に高い温度が必要である。Jess, A.(1996)は、「Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels」, Fuel 75, 1441-1448において、ナフタレン様分子の完全な変換は、実際には、1400の温度で初めて起こると記載しており、Neeft, J.P.A., Knowef, H.A.M., Onaji, P.(1999)は、「Behaviour of tar in biomass gasification systems. Tar related problems and their solutions.」Novem, The Netherlands, Report No. 9919において、すすは、高温の結果として生じる場合があると指摘している。しかし、熱によるクラッキングの主な問題は、エネルギー消費量が増えること、および、それと関連したガス化ユニットの効率の減少である。

10

【0011】

触媒によるタール除去では、タールは、触媒を用いて、例えば、800～900で変換され、破壊される。触媒を、ガス化反応器、または下流にある外部の反応器で直接使用することができる。適切な触媒は、例えば、非金属触媒(例えば、ドロマイト、ゼオライト、カルサイト)である。適切な金属触媒は、Ni系、Ni/Mo系、Ni/Co/Mo系、NiO系、Pt系またはRu系である(Corella, Jose, Orio, Alberto and Aznar, Pilar, Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with Commercial Steam Reforming Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 4617-4624; Corella, Jose, Orio, Alberto and Toledo, Jose-Manuel., Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Exhaustive Tar Elimination with Commercial Steam Reforming Catalysts, Energy Fuels, 1999, 702-709; Corella, J., Caballero, M.A., Aznar, M.P. および Gil, J., Biomass gasification with air in fluidized bed: hot gas cleanup and upgrading with steam-reforming catalysts of big size, 1999, 933-938; Caballero, Miguel A., Corella, Jose, Aznar, Maria-Pilar および Gil, J. avier., Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel-Based Catalysts, 2000, 1143-1154; Delgado, Jesus, Aznar, Maria P. および Corella, Jose., Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 1535-1543; Delgado, Jesus, Aznar, Maria P. および Corella, Jose., Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 3637-3643)。

20

30

40

【0012】

これらの触媒は、タールに加え、生成したガスに含まれるアンモニアを破壊すること也可能であるという利点を有する。しかし、これらの触媒の寿命は、特にバイオマスガス化では、満足のいくものではない。さらに、これらの触媒は、硫黄に対する感度が高く、コード化によって、特に清浄化されるガスが高いタール濃度を有する場合(>2g/m³_N)、すばやく不活性化してしまう傾向がある。

【0013】

WO 2007/116121 A1号は、タール性不純物を含有するガスを改質する方法を記載している。まず、酸素をガスに加える。次いで、この混合物を固体触媒と接触させ、実際の改質は、2段階プロセスで行い、ここで、ガス混合物を、第1段階でジルコニウム系触媒と接

50

触させ、第2段階で、金属ニッケル、またはPt、Pd、RhまたはRuのような貴金属からなる金属触媒と接触させる。

【0014】

ガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を触媒により減少させる、単純化された方法を提供することが望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】国際公開公報2007/116121号

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、ガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を触媒により減少させる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この目的は、例えば、バルク材料またはモノリス構造に適用され、貴金属を含有する触媒と、ガス化プロセスから得られた少なくともいくつかのガスとを接触させる工程を含む方法によって、本発明によって達成される。ここで、前記の貴金属を含有する触媒は、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Reからなる群より選択される少なくとも2つの異なる貴金属を含む。また、貴金属は、以下で活性成分とも呼ばれる。

20

【発明の効果】

【0018】

驚くべきことに、少なくとも2つの異なる貴金属成分を含有する触媒を用いる場合、ガス化プロセスに由来するガスのタール含有量の減少について、非常に良好な結果が得られることがわかった。さらに、本発明の方法で使用する触媒は、処理されるガス中に、さらなる不純物として存在することが多い硫化水素に対し、高い耐性を有することを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0019】

30

本発明で使用される触媒は、好ましくは2種類の貴金属を含む。3種または4種の異なる貴金属を含む触媒も、本発明の枠内で使用できる。前記触媒は、好ましくは、PtとRhあるいはPtとIrの組合せを含み、特に好ましくはPtとRhを含有する。前記少なくとも2種類の貴金属成分の比率は、要求に応じて選択することができる。2種類の貴金属、例えばPtとRhなどを含む触媒を使用する場合、重量比は、好ましくは1:10~10:1、特に好ましくは、1:1~10:1が使用される。PtとRhを1:1~6:1の重量比、好ましくは2:1~4:1の重量比で含む触媒が、特に好適である。さらに、PtとIrを1:1~6:1の重量比で、好ましくは2:1~4:1の重量比で含む触媒が、好適である。

【0020】

40

少なくとも2種類の貴金属で、好ましくはプラチナとロジウム、あるいはプラチナとルテニウムでドープされたNiが、活性成分として、同様に好適である。Niと貴金属の重量比は、好ましくは5:1~20:1が使用され、特に好ましくは7:1~13:1が使用される。

【0021】

触媒は、例えば、酸化セリウムのような、活性成分のための促進剤といったさらなる構成要素を有していてもよい。

【0022】

貴金属は、バルク材料、例えば、単純な $-Al_2O_3$ 支持体または他の高温で安定な支持体(例えば、アルミニン酸カルシウム、ヘキサアルミネート)、または、例えば、球状

50

、タブレット状、押出物、トリロープ型または他の形状にすでに成形された、同様のセラミック支持体系に直接適用することができる。 Al_2O_3 、他の酸化物（例えば、 Ce 酸化物、 Zr 酸化物、 Ti 酸化物、 La 酸化物）、および前記酸化物の混合物と、場合により、さらなる促進剤が考えられる。支持体上にある、触媒的に活性な貴金属の浸透深さおよび濃度は、含浸溶液の濃度および温度、支持体の多孔性、含浸プロセス自体によって制御することができる。

【0023】

本発明による触媒は、所望の貴金属塩の水溶液に、支持体を含浸することによって調製することができる。次いで、含浸した触媒を乾燥し、焼成し、これらの工程は、場合により、1回またはそれ以上の回数繰り返される。

10

【0024】

それに加え、いわゆる担持された触媒は、触媒的に活性な成分を、高度に分散した形態で支持材料に適用し、調製することができる。この目的のために、支持材料は、触媒的に活性な成分を受け入れるために、大きな比表面積を有するものが使用される。これらの物質は、微細な粒子（すなわち、粉末状）であり、温度に安定な金属酸化物である（以下でウォッシュコート（washcoat）と称する）。典型的なウォッシュコートの主な構成要素は、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、および他の金属酸化物である。また、高い表面積を安定化するため、または第2の反応を抑制または促進するためのさらなる促進剤も存在してもよい。典型的には、BET表面積が約50～約250m²/gの酸化アルミニウムが使用される。

20

【0025】

支持材料は、セラミック（例えば、コーナーライト）または金属の不活性支持体（いわゆるハニカム体）へコーティングの形態で適用される。ハニカム体を支持材料でコーティングするために、支持材料を、例えば、水に分散し、例えば、粉碎プロセスで均質にする。次いで、ハニカム体の表面を、コーティング分散物に1回または複数回浸漬することによってコーティングし、乾燥し、焼成する。この手順では、触媒的に活性な成分を、支持材料の特定の表面に異なる時間点で適用してもよい。例えば、分散コーティングを用いてハニカム体をコーティングした後、コーティングしたハニカム体を、触媒的に活性な成分の可溶性前駆体水溶液に浸漬することによって、触媒的に活性な成分を、支持材料に堆積させることができる。または、分散コーティング製造の上流にある作業工程で、触媒的に活性な成分を、粉末状の支持材料に適用してもよい。

30

【0026】

好ましい実施形態では、上述の活性成分を、酸化セリウム（ CeO_x ）、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、またはこれらの混合物を含む混合酸化物を含む、支持材料に適用する。支持材料の混合酸化物は、例えば、酸化アルミニウムを、それぞれの他の金属の硝酸塩に含浸させ、次いで焼成することによって調製することができる。

30

【0027】

支持材料を、上述のように、例えば、モノリス型コーナーライトハニカムにあらかじめコーティングしておき、乾燥し、焼成し、1つ以上のさらなる含浸、乾燥および焼成工程で、活性成分が、支持材料に堆積される。ハニカム構造を有するモノリス型支持体は、当業者には知られており、例えば、自動車産業で使用されている。異なるモノリス型支持体の例は、Handbook of Heterogeneous Catalysis 4 - Environmental Catalysis, pages 157 5-1583に記載されている。活性成分を支持体に適用する他の適切な方法は、含浸、噴霧、イオン交換、浸漬、および文献に記載されているすべての他の技術である。

40

【0028】

本発明の枠内で使用される触媒は、清浄化されるガスにたいてい含有されている硫黄化合物に耐性であり、すなわち、触媒の活性は、硫黄を含まないガス流と比べると低くなるが、完全な不活性化は起こらない。

50

【0029】

本発明による方法の枠内で処理されるガスは、通常は、主な要素として、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、水素、水蒸気、窒素を含む。また、タール化合物も含み、典型的には、例えば、アンモニアまたは硫化水素のようなさらなる不純物を少量含む。水蒸気、酸素、または他の酸素を含有するガス（例えば、空気）は、ガス化プロセスにおいて、ガス化媒体として役立つ場合がある。また、使用するガス化法に依存し、特定の量のガス化媒体が、処理されるガス中に存在してもよい。

【0030】

本発明による方法は、燃料ガス製造（熱化学的ガス化）の処理工程と、燃料ガスの使用（例えば、特に、ガスエンジン、ガスタービン、燃料電池）との間に、タール化合物が可能な限りガスから除去される方法工程の形態で行われる。場合により、触媒によってタールを除去する工程の前に、例えば、物理的な分離方法（例えば、サイクロン、フィルター、スクラバー、ディフレクターなど）によって、粉塵および／または炭素を含有する固体をガスから分離することができ、および／または、触媒の後のガスの冷却後に他の不純物（例えば、硫黄化合物）を、例えば、ZnO / CuO / ZnO上または活性炭上の主な硫黄成分であるH₂Sの吸着分離によって、分離することができる。さらに、ガス化プロセスによって得られた少なくともいくつかのガスを、少なくとも2種類の貴金属を含有する上述の貴金属含有触媒と直接接触させる前に、任意で、WO 2007/116121 A1号に記載の、ガスの酸素富化を行ってもよい。触媒によってタールを除去する工程の前に粉塵を除去しない場合、ハニカムの入り口およびハニカムの経路での固化を防ぐために、好ましくは、比較的粗いハニカム体（例えば、400 cpsi（平方インチ当たりのセル数）ではなく、100 cpsiの）が用いられる。

10

20

30

【0031】

本発明の方法によれば、処理されるガスを、ガス化反応器または外部の反応器のいずれかで、貴金属を含有する触媒と直接接触させることができる。本発明の枠内で、ガス化プロセスで得られた少なくともいくつかのガスと、貴金属を含有する触媒とを接触させる。接触は、特に、ガス流を、触媒内または触媒の上に通すことによって達成される。好ましい実施形態によれば、ガス化プロセスで得られたすべてのガスを、本発明の方法にしたがって処理する。

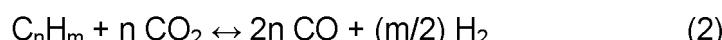
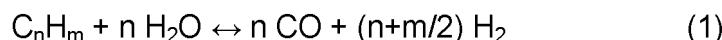
【0032】

触媒表面が存在する状態で、タール化合物を他の気体構成要素と化学反応させることによって、小さな分子に分ける。ガス化反応器で生成したタールを、化学的に改質し（すなわち、触媒によって改質し）、以下の反応式（式1および式2）によって、COおよびH₂のような有用なガスにする。C_nH_mは、タール状化合物をあらわす。ガス中にまだ酸素が含まれている場合（例えば、ガス化媒体から、または別個に添加することによって）、部分的な酸化反応（3）または完全な酸化反応（4）も起こる場合がある。

【0033】

【数1】

40



【0034】

本発明の方法は、高収率であり、それ故にタールの除去率が高く、好ましくは、60～100%、特に70～90%の範囲である。さらに、触媒は、高温で安定であり（1000まで）、したがって、合成ガスを冷却することなく、ガス化後に直接この方法を使用することができる。触媒の活性が高いため、本発明の方法を、低温で行うこともできる。

50

この方法は、好ましくは、500～1000、特に好ましくは、600～800、きわめて好ましくは650～850で行われる。本発明の方法では、好ましくは、1000～10000体積流量/触媒容積の空間速度(合計(湿潤状態)SV)、さらにより好ましくは、3000～6000、特に好ましくは、2000～5000の範囲が使用される。

【0035】

さらに、本発明の一部は、炭素を含有する出発物質のガス化プロセスに由来するガス中のタール含有量を減少させるための、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、RuおよびReからなる群より選択される少なくとも2種類の貴金属を含む貴金属含有触媒の使用である。本発明に係る当該使用の有利な実施形態に關し、本発明に係る方法に關連する前記の記述が參照される。また、本発明の対象は、上述の貴金属を含有する触媒を用い、タール含有量が減少した合成ガスを調製する方法である。

本発明を以下の実施例を用いてさらに詳細に記載するが、これらの実施例によって限定されない。

【実施例】

【0036】

調製例1(支持材料)：

3%のLa₂O₃、17%のCeO₂、80%のAl₂O₃からなる混合酸化物粉末(wt%基準)をDEMIH₂Oに懸濁させ、次いで10分間攪拌し、99%酢酸でpHを4.5に設定する。懸濁物を、固体物含有量が約40%になるように設定する。懸濁物を攪拌し、d50<10μmの粒径組成が達成されるまで、DynaMillボルミルで繰り返し粉碎する。

【0037】

調製例8(触媒)：

断面が400cpsiのコーディライトの円筒形ハニカム体を、ハニカム体が、ハニカムの容積1Lあたり、混合酸化物100gを含むようになるまで、調製例1で得た懸濁物に繰り返し浸漬し、120で風乾し、次いで、空気中、850で3時間焼成させる。次いで、コーティングされた触媒支持体を、Rh(NO₃)₃水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積1Lあたり、ロジウムを0.5g取り込むように、含浸プロセスを行う。次いで、コーティングされた触媒支持体を、[Pt(NH₃)₄](OH)₂水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積1Lあたり、白金を1g取り込むように、含浸プロセスを行い、場合により、何回か繰り返す。貴金属の最終的な濃度は、Rhが0.5g/Lであり、Ptが1g/Lである。

【0038】

調製例9(触媒)：

断面が400cpsiのコーディライトの円筒形ハニカム体を、ハニカム体が、ハニカムの容積1Lあたり、混合酸化物100gを含むようになるまで、調製例1で得た懸濁物に繰り返し浸漬し、120で風乾し、次いで、空気中、850で3時間焼成させる。次いで、コーティングされた触媒支持体を、Rh(NO₃)₃水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積1Lあたり、ロジウムを0.5g取り込むように、含浸プロセスを行う。次いで、コーティングされた触媒支持体を、[Pt(NH₃)₄](OH)₂水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積1Lあたり、白金を2g取り込むように、含浸プロセスを行い、場合により、何回か繰り返す。貴金属の最終的な濃度は、Rhが0.5g/Lであり、Ptが2g/Lである。

【0039】

調製例10(触媒)：

10

20

30

40

50

断面が 400 c p s i のコーディライトの円筒形ハニカム体を、ハニカム体が、ハニカムの容積 1 L あたり、混合酸化物 100 g を含むようになるまで、調製例 1 で得た懸濁物に繰り返し浸漬し、120 で風乾し、次いで、空気中、850 で 3 時間焼成させる。次いで、コーティングされた触媒支持体を、R h (N O ₃) ₃ 水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550 で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積 1 L あたり、ロジウムを 1 g 取り込むように、含浸プロセスを行う。次いで、コーティングされた触媒支持体を、[P t (N H ₃) ₄] (O H) ₂ 水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550 で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積 1 L あたり、白金を 4 g 取り込むように、含浸プロセスを行い、場合により、何回か繰り返す。貴金属の最終的な濃度は、R h が 1 g / L であり、P t が 4 g / L である。

10

【0040】

調製例 1 1 (触媒) :

断面が 400 c p s i のコーディライトの円筒形ハニカム体を、ハニカム体が、ハニカムの容積 1 L あたり、混合酸化物 100 g を含むようになるまで、調製例 1 で得た懸濁物に繰り返し浸漬し、120 で風乾し、次いで、空気中、850 で 3 時間焼成させる。次いで、コーティングされた触媒支持体を、N i (N O ₃) ₂ 水溶液に浸漬する。金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550 で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積 1 L あたり、ニッケルを 10 g 取り込むように、含浸プロセスを行い、場合により、何回か繰り返す。

20

【0041】

調製例 1 2 (触媒) :

断面が 400 c p s i のコーディライトの円筒形ハニカム体を、ハニカム体が、ハニカムの容積 1 L あたり、混合酸化物 100 g を含むようになるまで、調製例 1 で得た懸濁物に繰り返し浸漬し、120 で風乾し、次いで、空気中、850 で 3 時間焼成させる。次いで、コーティングされた触媒支持体を、N i (N O ₃) ₂ 水溶液に浸漬する。金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550 で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積 1 L あたり、ニッケルを 10 g 取り込むように、含浸プロセスを行い、場合により、何回か繰り返す。次いで、コーティングされた触媒支持体を、R h (N O ₃) ₃ 水溶液に浸漬する。貴金属塩溶液で含浸されたハニカム体を乾燥し、空気中、550 で焼成させる。触媒支持体が、ハニカムの容積 1 L あたり、ロジウムを 0.1 g 取り込むように、含浸プロセスを行う。

30

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 2 月 14 日 (2011.2.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 7】

前記タールが、78 g / m o l よりも大きな分子量を有する、環状および多環の芳香族化合物の混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 2】

前記タールが、78 g / m o l よりも大きな分子量を有する、環状および多環の芳香族化合物の混合物を含むことを特徴とする、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/63 B01J23/89 B01J37/02 C10J3/84 C10K1/34
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10K C10J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2007/116121 A1 (VALTION TEKNILLINEN [FI]; SIMELL PEKKA [FI]; KURKELA ESA [FI]) 18 October 2007 (2007-10-18) cited in the application page 3 - pages 26-33 page 3 - pages 1-5 abstract; claims; examples</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 June 2010

22/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertin, Séverine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/054429

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>M.A. Gerber: "Review of Novel Catalysts for Biomass Tarr Cracking and Methane Reforming" Pacific Northwest National Laboratory</p> <p>October 2007 (2007-10), XP002584397 Retrieved from the Internet: URL:http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16950.pdf> [retrieved on 2010-05-27] pages 4.1-4.3 abstract</p> <p>-----</p>	1-14
E	WO 2009/132960 A2 (SUED CHEMIE AG [DE]; ANFANG GEORG [DE]; MODL NORBERT [DE])	1-14
L	5 November 2009 (2009-11-05) the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/054429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007116121	A1 18-10-2007	AU 2007235899 A1 CA 2648969 A1 CN 101454427 A EP 2010630 A1 FI 118647 B1 JP 2009533514 T US 2009324471 A1	18-10-2007 18-10-2007 10-06-2009 07-01-2009 31-01-2008 17-09-2009 31-12-2009
WO 2009132960	A2 05-11-2009	DE 102008021081 A1	29-10-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/054429

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J23/63 B01J23/89 B01J37/02 C10J3/84 C10K1/34 ADD.
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C10K C10J
--

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/116121 A1 (VALTION TEKNILLINEN [FI]; SIMELL PEKKA [FI]; KURKELA ESA [FI]) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 3 – Seiten 26-33 Seite 3 – Seiten 1-5 Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -/-	1-14

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
4. Juni 2010	22/06/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bertin, Séverine

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/054429
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>M.A. Gerber: "Review of Novel Catalysts for Biomass Tarr Cracking and Methane Reforming" Pacific Northwest National Laboratory</p> <p>Oktober 2007 (2007-10), XP002584397 Gefunden im Internet: URL:http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16950.pdf [gefunden am 2010-05-27] Seiten 4.1-4.3 Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-14
E	WO 2009/132960 A2 (SUED CHEMIE AG [DE]; ANFANG GEORG [DE]; MODL NORBERT [DE])	1-14
L	5. November 2009 (2009-11-05) das ganze Dokument	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/054429

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007116121 A1	18-10-2007	AU 2007235899 A1	18-10-2007
		CA 2648969 A1	18-10-2007
		CN 101454427 A	10-06-2009
		EP 2010630 A1	07-01-2009
		FI 118647 B1	31-01-2008
		JP 2009533514 T	17-09-2009
		US 2009324471 A1	31-12-2009
WO 2009132960 A2	05-11-2009	DE 102008021081 A1	29-10-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,K,E,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BB04A BB04B BC40A
BC42A BC42B BC43A BC43B BC64A BC70A BC71A BC71B BC72A BC73A
BC74A BC75A BC75B CC04 EA19 FA02 FA03 FB14 FB23
4H060 AA01 BB21 DD23 GG02