(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3796745号

(P3796745)

(45)発行日　平成18年7月12日(2006.7.12)　(24)登録日　平成18年4月28日(2006.4.28)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/89	(2006.01)	B01J	23/89	M
C01B 3/58	(2006.01)	C01B	3/58	
H01M 8/06	(2006.01)	H01M	8/06	G

請求項の数 4　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平9-332104
(22)出願日　平成9年12月2日(1997.12.2)
(65)公開番号　特開平11-165070
(43)公開日　平成11年6月22日(1999.6.22)
審査請求日　平成13年7月31日(2001.7.31)

(73)特許権者　000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地
(74)代理人　100102141
弁理士　的場　基憲
(72)発明者　江　渡　義　行
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地　日産自動車株式会社　内
(72)発明者　金　子　浩　昭
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地　日産自動車株式会社　内

審査官　後藤　政博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のＣＯ除去方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む銅と希土類金属とのペロブスカイト型複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなる水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒であって、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物は、オクチル酸塩を経由して製造されたことを特徴とする水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒。

【請求項２】

白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩の混合溶液をオクチル酸溶液中に添加し、得られた沈殿物を空気中で焼成して得た白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中３５０～５００℃で焼成することを特徴とする水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒の製造方法。

【請求項３】

水素を主成分とし且つＣＯを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項１ないし２のいずれかに記載のＣＯ選択酸化触媒に接触させてＣＯを選択的に酸化し、ＣＯをCO_2に転化させることにより前記水素を主成分とし且つＣＯを含むガス中のＣＯを除去することを特徴とする水素ガス中のＣＯ除去方法。

【請求項４】

ＣＯの選択酸化反応を１００～２００℃の温度域で行う請求項３に記載の水素ガス中のＣＯ除去方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水素を主成分とし且つＣＯを含むガス中のＣＯを選択的に酸化するのに好適な水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のＣＯ除去方法に関し、より詳しくは、例えば、燃料電池発電装置において、燃料電池の燃料極に供給されるメタノール等を改質して得られる水素ガス中に含まれるＣＯを選択的に酸化して除去することによって水素ガス中のＣＯを低減するのに好適な水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のＣＯ除去方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
電解質の両側に燃料極と酸化極を配設し、燃料極と酸化極にそれぞれ水素と酸素を供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置は、低公害でエネルギーロスが少なく、操作性の点でも有利である等の利点から、近年、自動車用電池として注目を集めている。
【０００３】
燃料電池には、燃料や電解質の種類、あるいは、作動温度等によって、種々のタイプのものが知られているが、中でも、水素を燃料とし、酸素を酸化剤とする、いわゆる水素－酸素燃料電池が有望とされ、電解質に固体高分子を用いる低温作動型の燃料電池の開発ならびに実用化が進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。
【０００４】
このような燃料電池、特に、低温作動型の燃料電池の場合には、電極に白金（白金触媒）が使用されている。
【０００５】
ところが、電極に使用されている白金は、ＣＯによって被毒されやすいので、燃料中にＣＯがあるレベル以上含まれると、発電性能が低下し、含まれるＣＯ濃度によっては全く発電出来なくなってしまうこともありうるという重大な問題点がある。このＣＯによる電極の劣化は、特に、低温ほど著しいため、低温作動型の燃料電池の場合ではより重要な問題となる。
【０００６】
従って、白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料は、純粋な水素であることが望ましいが、安価で貯蔵性に優れ、公共的な供給システムが設定し易いメタノール等のアルコール系燃料の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、改質装置を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進むと考えられる。
【０００７】
しかしながら、こうした改質ガス中には一般に水素の他にかなりの濃度のＣＯが含まれているので、このＣＯを白金電極触媒に無害なCO_2に転化し、燃料中のＣＯ濃度を低減させる技術の確立が必須条件になっている。
【０００８】
上記問題を解決するために、燃料ガス（改質ガス等の水素含有ガス）中のＣＯ濃度を低減させる手段の一つとして、以下に示すシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用することも考えられる。
【０００９】
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$
しかしながら、この反応のみでは、化学平衡上の制約から、ＣＯ濃度の低減には限界があり、一般的にはＣＯ濃度を１％以下にすることは困難である。
【００１０】
そこで、ＣＯ濃度をより低濃度まで低減する手段として、改質ガス中に酸素または空気を導入し、ＣＯをCO_2に酸化するいわゆるＣＯ選択酸化触媒が考えられる。
【００１１】
ＣＯの酸化触媒としては、従来から、Ｐｔ／アルミナ，Ｐｔ／シリカ，Ｐｔ／カーボン，

Ｐｄ／アルミナ等が知られているが、これらの触媒のＣＯ選択酸化反応温度は１００℃以下と低く、改質ガスのごとき水を相当量含むガスを酸化処理するためには、水の凝集を防ぐ意味からも１００℃以上とすることが望ましく、また、同時に、ＣＯ酸化反応が発熱反応であるため、触媒層温度を１００℃以下に保つことは困難である。

【００１２】

そして、従来の触媒は、１００℃以上の温度ではＣＯの選択性が低下し、水素の酸化反応が進行するため、改質ガス中のＣＯ濃度を数１０ｐｐｍ程度まで低減することは不可能になる。

【００１３】

一方、特開平９－３０８０２号公報には、ＣＯとの酸化反応を選択的に推進する触媒で、反応効率に特に優れているものとして、Ｐｔ－Ｒｕ／Al_2O_3 触媒が提案されている。

【００１４】

この触媒によれば、担持触媒上でＰｔ，Ｒｕはそれぞれメタルとしての特性を発現し、Ｐｔ上で以下に示す逆シフト反応が起こり、生成するＣＯがＲｕ上でメタン化反応によりCH_4 を生成し、結果としてＣＯ濃度を低減するとしている。

【００１５】

逆シフト反応：$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$

メタン化反応：$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

【００１６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記反応を十分に行うためには、１６０℃以上、好ましくは２００℃以上の温度を必要としているが、同温度域では水素によりメタル化されたＰｔ上で水素の酸化反応が急激に起こっており、Ｒｕ上でのメタン化反応と合わせ、大幅な水素の消費により燃料電池用燃料としてはむしろ相対的にＣＯ濃度が増加する結果となり不都合であるという課題を有している。

【００１７】

また、燃料電池、特に、固体高分子電解質型の燃料電池のごとき低温作動型の燃料電池の作動温度は１００℃以下であるため、燃料ガスの温度としても前記のように２００℃以上では熱回収を効率良く行うためにかなり大型のコンデンサーユニット等が必要になり、自動車用として求められるコンパクト性に対しても問題となるという課題を有していた。

【００１８】

【発明の目的】

本発明は、このような従来の課題にかんがみてなされたものであって、水素を主成分とし且つＣＯおよび水を含むガス中に含まれる前記水の凝集を防止することができる温度、すなわち、１００℃以上という比較的高い温度域でＣＯを選択的に酸化して水素ガス中のＣＯ濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒およびその製造方法を提供することを目的としている。

【００１９】

本発明はまた、この水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒を適用し、ＣＯ濃度が十分に低減された燃料電池用の水素ガスを提供し、水素－酸素型燃料電池、特に、高分子電解質型燃料電池等の低温作動型燃料電池の燃料として用い、発電装置の燃料極のＣＯによる被毒を防止し、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図ることができる水素ガス中のＣＯ除去方法を提供することを目的としている。

【００２０】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒は、請求項１に記載しているように、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む銅と希土類金属とのペロブスカイト型複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなる水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒であって、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物は、オクチル酸塩を経由して製造されたものとしたことを特徴としている。

本発明に係る水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒は、請求項１に記載しているように、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなるものとしたことを特徴としている。

【００２１】

本発明に係る水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒の製造方法は、請求項２に記載しているように、白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩の混合溶液をオクチル酸溶液中に添加し、得られた沈殿物を空気中で焼成して得た白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中３５０～５００℃で焼成するようにしたことを特徴としている。

【００２２】

本発明に係る水素ガス中のＣＯ除去方法は、請求項３に記載しているように、水素を主成分とし且つＣＯを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項１ないし２のいずれかに記載のＣＯ選択酸化触媒に接触させてＣＯを選択的に酸化し、ＣＯをCO_2に転化させることにより前記水素を主成分とし且つＣＯを含むガス中のＣＯを除去するようにしたことを特徴としている。

【００２３】

そして、本発明に係る水素ガス中のＣＯ除去方法の実施態様においては、請求項４に記載しているように、ＣＯの選択酸化反応を１００～２００℃の温度域で行うようにしたことを特徴としている。

【００２４】

【発明の作用】

本発明による水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒は、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物と、同複合酸化物を高度に分散させるための活性アルミナとを塗布・焼成してなるものである。

【００２５】

ここで用いる白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物は、白金族金属がパラジウムおよびルテニウムであり、希土類金属がセリウムおよび／またはネオジムであるものとすることができ、

$Ce_{1-x}Cu_x(PM)_yO_z$　あるいは　$Nd_{1-x}Cu_x(PM)_yO_z$

（ただし、ＰＭ：Ｐｄ＋Ｒｕ）

で表されるいわゆるペロブスカイト型複合酸化物であるものとするのが良い。

【００２６】

そして、このような複合酸化物は、各金属の硝酸塩および／または塩酸塩を所定の化学量論比で混合し、オクチル酸ナトリウム溶液中に添加してオクチル酸化合物を合成した後、低温で乾燥し、空気中で焼成して得られるものとすることができる。

【００２７】

この複合酸化物と同時に混合使用する活性アルミナは、ベーマイトアルミナ水和物を空気気流中で例えば７５０℃程度の温度で焼成して得られるγ－アルミナであるものとすることができ、ＢＥＴ法で測定した比表面積が１００m^2／ｇ以上であるものとすることが望ましい。

【００２８】

次に、本発明による水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒の製造方法について説明する。

【００２９】

本発明による水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒において、白金族金属がパラジウムおよびルテニウムからなるものとすることができ、希土類金属がセリウムおよび／またはネオジムであるものとすることができ、この場合に、パラジウムが、塩化パラジウム，硝酸パラジウム，ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかであり、ルテニウムが、塩化ルテニウム，硝酸ルテニウムのいずれかである白金族金属塩と、硝酸銅と、硝酸セリウムおよび／または硝酸ネオジムを純水中に分散混合する。

【００３０】

そして、高速ホモジナイザーを用い、反応容器中にオクチル酸ナトリウム溶液を攪拌し、前記混合液を添加する。次いで、全量を添加した後、数分間攪拌を行ない、生成したオクチル酸合成物を吸引ろ過し、５０℃程度の温度で１２時間程度乾燥した後、空気中例えば３００℃で２時間焼成して、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物を得る。

【００３１】

次に、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを硝酸酸性アルミナゾルと混練して得られるスラリーをセラミック一体型担体に塗布したあと酸化性雰囲気にある燃焼ガス雰囲気中例えば４００℃で焼成して本発明によるＣＯ選択酸化触媒を得る。

【００３２】

次に、作用を説明する。

【００３３】

メタノール等のアルコール類の改質原料と水とからなる液体燃料を気化器を用いてガス状にした後、改質触媒と接触させることによって、以下に示す水蒸気改質反応により水素リッチな改質ガスを得る。

【００３４】

$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$　　（１）

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$　　（２）

全体としては、

$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$　　（３）

上記反応において、式（１）の反応は吸熱反応であるため、メタノールの転化率を向上させるには反応温度を高くする必要がある。一方、式（２）の反応は発熱反応であるので、高温条件下では反応が進行しないでＣＯが多く残存してしまうことになる。

【００３５】

従って、このままのガスを燃料電池に供給すると電極に用いられている白金等の触媒を被毒させ、発電能力を低下させるので、選択酸化触媒の下で改質ガス中のＣＯを酸化除去し、例えば数ｐｐｍレベルまで低減する必要がある。

【００３６】

改質ガスは、必要に応じてシフト反応（$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$）を行うシフト触媒による変性過程を介してＣＯを$CO_2$に転化することによりＣＯ濃度を例えば数１０００ｐｐｍ程度に低減させた後、選択酸化触媒層に導入される。

【００３７】

ここで用いる好適なＣＯ選択酸化触媒においては、セリウムおよび／またはネオジムと銅の複合酸化物中に、パラジウムおよびルテニウムを高度に分散し且つセリウム，ネオジム等の希土類酸化物の持つ高いO_2ストレージ能によりパラジウム，ルテニウムは水素リッチな燃料ガスの中にあっても金属状態にまで還元されず常時酸化物状態を保つことができる。

【００３８】

この結果、ＣＯの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給するだけで、ＣＯ濃度の変動に十分追従して、選択酸化反応を行うことができる。

【００３９】

また、ＣＯはパラジウム，ルテニウム，銅等の酸化物上に共有結合して酸化されるのに対し、水素は金属粒子の表面にイオン配位した後酸素と反応するため、酸化物状態を保った上記触媒上では水素の酸化反応が進みにくい。

【００４０】

このため、発熱反応であるＣＯ酸化反応によって触媒層温度が１００℃以上の高温になっても、ＣＯに対する選択性は低下しないうえに、水素の触媒金属上への配位が起きにくいため、逆シフト反応（$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + 2H_2O$）も起こりにくい。

【００４１】

従って、触媒層温度の変動による燃料ガス中のＣＯ濃度の変動が起きないうえに、セラミ

ック一体型担体の放熱効果により触媒層出口温度は入口温度とほぼ均等になり、熱交換等の手段を用いずに、直接燃料電池に燃料ガスを供給することができるという効果ももたらされる。

【００４２】

オクチル酸ナトリウムを用いた合成反応により、セリウム、ネオジム等のオクチル酸塩が合成されるが、これは、複合酸化物を得るための温度を低下させ、その結果、得られた複合酸化物の比表面積を大きくできるため、ペロブスカイト型複合酸化物自体の触媒活性を高めることができる。

【００４３】

ペロブスカイト型複合酸化物とすることは、Ａサイトイオン，Ｂサイトイオンを異常原子価状態にすることで、酸素欠陥が導入され、この結果、高度の酸素吸脱着能を持たせ、触媒成分であるパラジウムやルテニウムの活性安定化を図ることが目的となるが、通常、無機塩を出発塩とする場合、各種工夫がなされてはいるが８５０℃以上の分解温度が必要である。このため、得られる複合酸化物の比表面積は２０～３０m^2／ｇ程度にしかならず、十分な触媒活性を得ることは困難であった。

【００４４】

しかるに、前記オクチル酸塩を用いたものは３００～６００℃の温度で十分複合酸化物となり、比表面積も１００～１５０m^2／ｇと高い値を示す。この結果、ペロブスカイト型複合酸化物自体の触媒活性を高めることができる。

【００４５】

また、上記酸素欠陥を導入した結果、一般に酸化活性に重要な吸着酸素を増加させることになる。この吸着酸素は、ａ）アルファー酸素：８００℃以下の幅広い温度範囲で脱離し、Ａサイトイオンの部分置換によって生じる酸素空孔に吸着している、ｂ）ベータ酸素：８２０℃付近で鋭いピーク状に脱離し、Ｂサイト金属の低原子価への還元に対応する、という２種類が知られている。

【００４６】

この２種類の吸着酸素の存在により、パラジウム、ルテニウムの安定化が図られる。

【００４７】

【発明の効果】

本発明による水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒によれば、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む銅と希土類金属とのペロブスカイト型複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなるものとしたから、例えば、水素リッチな燃料電池用の燃料ガス中にあっても白金族金属を含む複合酸化物は金属状態にまで還元されず、常時酸化物の状態を維持するため、ＣＯの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給しておけば、ＣＯ濃度の変動に十分追従してＣＯの選択酸化反応を行わせることができるようになり、ＣＯ濃度が十分に低減された水素ガスを得ることが可能になるという著しく優れた効果がもたらされ、例えば、メタノール等を改質して得られる水素リッチなガスを用いる燃料電池車両システムの早期実用化が可能になり、代替燃料の利用および大気汚染防止のより一層の向上が実現されることになるという著大なる効果がもたらされる。また、白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物は、有機酸であるオクチル酸との反応生成物であるオクチル酸塩を経由して製造されたものとするようにしたから、複合酸化物を得るための温度を低下させることができ、その結果、得られた複合酸化物の比表面積を大きくすることができるため、ペロブスカイト型複合酸化物自体の触媒活性を高めることができるという著しく優れた効果がもたらされる。

【００４８】

そして、白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムであるものとすることによって、水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒としての触媒性能をより一層優れたものとすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【００４９】

また、パラジウムが、塩化パラジウム，硝酸パラジウム，ジニトロジアンミンパラジウム

のいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム，硝酸ルテニウムのいずれかの形態であるものとすることによって、パラジウムおよびルテニウムの金属状態への還元を生じにくいものにして酸化物の状態を長期にわたって維持できるようにすることが可能であり、ＣＯの選択酸化活性を安定して維持できるようになるという著大なる効果がもたらされる。

【００５０】

さらに、銅を用いたことから、セリウムやネオジムなどの希土類金属と銅との複合酸化物中にパラジウムおよびルテニウム等の白金族金属を高度に分散した複合酸化物とすることができ、金属状態にまで還元されがたいものとすることによって、ＣＯ選択酸化触媒の経時劣化を小さいものとすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【００５１】

さらにまた、希土類金属が、セリウムおよび／またはネオジムであるものとすることによって、セリウム，ネオジム等の希土類酸化物の持つ高いO_2ストレージ能により白金族金属は水素リッチな燃料ガス中にあっても金属状態にまで還元されないものとすることができ、常時酸化物状態を保つことが可能となり、ＣＯ濃度の変動に追従してＣＯの選択酸化反応を行わせることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【００５２】

さらにまた、複合酸化物中のセリウムおよび／またはネオジムは、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムのＸ線最強ピークに対する他の金属酸化物のＸ線最強ピークの比が０．０１以下であるものとすることによって、水素による直接還元を受けがたいものとすることができ、長期にわたって酸化物として高分散状態を維持することが可能となって、選択酸化反応の経時変化をより小さなものとすることが可能であり、構造安定性により一層優れた複合酸化物とすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【００５３】

本発明による水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒の製造方法によれば、白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩の混合溶液をオクチル酸溶液中に添加し、得られた沈殿物を空気中で焼成して得た白金族金属を含む銅と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中３５０～５００℃で焼成するようになすことによって、酸化反応で発生した熱をセラミック一体型担体を通して効率良く排出することが可能であると共に、白金族元素を含む銅と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して高度に分散している触媒性能に優れ、そしてまた触媒性能の経時劣化が少ない水素ガス中のＣＯ選択酸化触媒を製造することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【００５４】

本発明による水素ガス中のＣＯ除去方法によれば、水素を主成分とし且つＣＯを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項１ないし２のいずれかに記載のＣＯ選択酸化触媒に接触させてＣＯを選択的に酸化し、ＣＯをCO_2に転化させることにより前記水素を主成分とし且つＣＯを含むガス中のＣＯを除去するようにしたから、ＣＯの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給しておけば、ＣＯ濃度の変動に十分追従してＣＯの選択酸化反応を行わせることができるようになり、ＣＯ濃度が十分に低減された水素ガスを得ることが可能になるという著しく優れた効果がもたらされる。

【００５５】

そして、ＣＯの選択酸化反応を１００～２００℃の温度域で行うようになすことによって、ＣＯおよび水を含むガス中に含まれる前記水の凝集を防止したうえでＣＯを選択的に酸化して水素ガス中のＣＯ濃度を十分に低減させることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【００５６】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明はこのような実施例に限定さ

れるものではない。

【００５７】

（実施例１）

内容量１，０００ｍｌの反応容器に５０重量％のオクチル酸ナトリウム溶液３００ｍｌを投入し、高速ホモジナイザーで撹拌しながら、塩化パラジウム（$PdCl_2 \cdot 2H_2O$）１．０ｇ，塩化ルテニウム（$RuCl_4 \cdot 5H_2O$）１．６５ｇ，硝酸銅［$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$］３８．０３ｇ，硝酸セリウム［$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$］２７５．８ｇを純水２００ｍｌに溶解した溶液を投入する。

【００５８】

投入後沈殿は速やかに生成するが、十分反応させるため、約２分間攪拌を継続した後吸引ろ過し、低温（５０℃）で１２時間乾燥した。

【００５９】

次に、乾燥した粉末を空気中３００℃で２時間焼成して、白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１２３ｇであり、ＢＥＴ法による比表面積は１０８m^2／ｇであった。

【００６０】

この白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末の全量と、γ－アルミナ粉末（独：コンデア社製ＳＢａ－２００，比表面積１８０m^2／ｇ）１００ｇと、硝酸酸性ベーマイトゾル（ベーマイトアルミナ１０重量％懸濁液に硝酸１０重量％を加えて得られたゾル）２００ｇとを磁性ボールミルポットへ投入し、混合粉砕して得られたスラリーをセラミック一体型担体（容積：０．５Ｌ，セル数：４００セル）に複数回塗布した。

【００６１】

その後、１３０℃×１時間乾燥し、酸素を十分に含む燃焼ガス雰囲気中で４００℃×２時間焼成して実施例１の触媒Ａを得た。

【００６２】

ここで得られる触媒のアルミナを含む酸化物の塗布量は、乾燥重量で１００ｇ／個に設定した。この結果、触媒Ａには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２０ｇ，Ｒｕ：０．２０ｇ，Ｃｕ：４．２ｇ，Ｃｅ：３７．１ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００６３】

（実施例２）

実施例１において、塩化パラジウム２．０ｇ，塩化ルテニウム３．３ｇ，硝酸銅３８．０３ｇ，硝酸セリウム２７２．７ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１２３ｇであった。

【００６４】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｂを得た。この結果、触媒Ｂには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．４１６ｇ，Ｒｕ：０．４１６ｇ，Ｃｕ：４．２ｇ，Ｃｅ：３６．７ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００６５】

（実施例３）

実施例１において、塩化パラジウム１．０ｇ，塩化ルテニウム１．６５ｇ，硝酸銅１９．０ｇ，硝酸セリウム２９１．３５ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１２２．９ｇであった。

【００６６】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｃを得た。この結果、触媒Ｃには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２０ｇ，Ｒｕ：０．２０ｇ，Ｃｕ：２．０８ｇ，Ｃｅ：３９．２ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００６７】

（実施例４）

実施例１において、塩化パラジウム２．０ｇ，塩化ルテニウム３．３ｇ，硝酸銅１９．０ｇ，硝酸セリウム２８８．３ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１２２．９ｇであった。

【００６８】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｄを得た。この結果、触媒Ｄには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．４１６ｇ，Ｒｕ：０．４１６ｇ，Ｃｕ：２．０８ｇ，Ｃｅ：３８．８ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００６９】

（実施例５）

実施例１において、塩化パラジウム１．０ｇ，塩化ルテニウム１．６５ｇ，硝酸銅３８．０３ｇ，硝酸ネオジム［Ｎｄ（NO_3）$_3$・$6H_2O$］２７０．４ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１１７．５ｇであった。

【００７０】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｅを得た。この結果、触媒Ｅには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２１ｇ，Ｒｕ：０．２１ｇ，Ｃｕ：４．２８ｇ，Ｎｄ：３８．０ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００７１】

（実施例６）

実施例１において、塩化パラジウム２．０ｇ，塩化ルテニウム３．３ｇ，硝酸銅３８．０３ｇ，硝酸ネオジム２６７．４ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１１７．６ｇであった。

【００７２】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｆを得た。この結果、触媒Ｆには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．４２５ｇ，Ｒｕ：０．４２５ｇ，Ｃｕ：４．２７ｇ，Ｎｄ：３７．５ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００７３】

（実施例７）

実施例１において、塩化パラジウム１．０ｇ，塩化ルテニウム１．６５ｇ，硝酸銅１９．０ｇ，硝酸ネオジム２８５．８ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１１７．２ｇであった。

【００７４】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｇを得た。この結果、触媒Ｇには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２１ｇ，Ｒｕ：０．２１ｇ，Ｃｕ：２．１４ｇ，Ｎｄ：４０．２ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００７５】

（実施例８）

実施例１において、塩化パラジウム２．０ｇ，塩化ルテニウム３．３ｇ，硝酸銅１９．０ｇ，硝酸ネオジム２８２．７ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１１７．２ｇであった。

【００７６】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｈを得た。この結果、触媒Ｈには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．４２６ｇ，Ｒｕ：０．４２６ｇ，Ｃｕ：２．１４ｇ，Ｎｄ：３９．７ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００７７】

（比較例１）

内容量１，０００ｍｌのガラスビーカーに、塩化パラジウム１．０ｇ，塩化ルテニウム１．６５ｇ，硝酸銅３８．０３ｇ，硝酸セリウム２７５．８ｇを純水２００ｍｌに溶解した溶液を投入し、攪拌しながら２０重量％水酸化ナトリウム溶液を徐々に添加し、液ｐＨが８．５になったところで水酸化ナトリウム溶液の添加を止めた。そして、そのまま約１時間攪拌を続けて沈殿を熟成させた後、沈殿物を吸引ろ過し、純水を用いて十分に洗浄した後、１００℃のオーブン中で１２時間乾燥した。

【００７８】

次に、乾燥した粉末を空気中８５０℃で焼成して白金族金属含有セリウム系酸化物粉末を得た。ここで得られた酸化物粉末の重量は理論量通り１２３ｇであったが、ＢＥＴ法による比表面積は２２m^2／ｇであった。

【００７９】

そして、この酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｉを得た。この結果、触媒Ｉには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２０ｇ，Ｒｕ：０．２０ｇ，Ｃｕ：４．２０ｇ，Ｃｅ：３７．１ｇがほぼ酸化物の状態で担持されていた。

【００８０】

（比較例２）

比較例１において、塩化パラジウム１．０ｇ，塩化ルテニウム１．６５ｇ，硝酸銅３８．０３ｇ，硝酸ネオジム２７０．４ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系酸化物粉末を得た。ここで得られた酸化物粉末の重量は理論量通り１１７．５ｇであった。

【００８１】

そして、この酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｊを得た。この結果、触媒Ｊには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２１ｇ，Ｒｕ：０．２１ｇ，Ｃｕ：４．２８ｇ，Ｎｄ：３８．０ｇがほぼ酸化物の状態で担持されていた。

【００８２】

（実施例９）

実施例１において、塩化パラジウム１．０ｇ，塩化ルテニウム１．６５ｇ，硝酸銅５７．０ｇ，硝酸ネオジム２６０．０ｇを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り１２３．２ｇであった。

【００８３】

そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例１と同様にして触媒Ｋを得た。この結果、触媒Ｋには、表１にも示すように、Ｐｄ：０．２０８ｇ，Ｒｕ：０．２０８ｇ，Ｃｕ：６．２５ｇ，Ｎｄ：３５．０ｇが全て酸化物の状態で担持されていた。

【００８４】

【表１】

区分	製法	触媒符号	触媒中の金属成分（ｇ／触媒）				
			Ｃｅ	Ｎｄ	Ｃｕ	Ｐｄ	Ｒｕ
実施例１	オクチル酸塩法	触媒Ａ	３７．１	－	４．２	０．２０	０．２０
実施例２	オクチル酸塩法	触媒Ｂ	３６．７	－	４．２	０．４１６	０．４１６
実施例３	オクチル酸塩法	触媒Ｃ	３９．２	－	２．０８	０．２０	０．２０
実施例４	オクチル酸塩法	触媒Ｄ	３８．８	－	２．０８	０．４１６	０．４１６
実施例５	オクチル酸塩法	触媒Ｅ	－	３８．０	４．２８	０．２１	０．２１
実施例６	オクチル酸塩法	触媒Ｆ	－	３７．５	４．２７	０．４２５	０．４２５
実施例７	オクチル酸塩法	触媒Ｇ	－	４０．２	２．１４	０．２１	０．２１
実施例８	オクチル酸塩法	触媒Ｈ	－	３９．７	２．１４	０．４２６	０．４２６
比較例１	アルカリ沈殿法	触媒Ｉ	３７．１	－	４．２０	０．２０	０．２０
比較例２	アルカリ沈殿法	触媒Ｊ	－	３８．０	４．２８	０．２１	０．２１
実施例９	オクチル酸塩法	触媒Ｋ	－	３５．０	６．２５	０．２０８	０．２０８

【００８５】

（試験例）

実施例１～８および比較例１，２で得られた触媒Ａ～Ｊについて、以下に示す条件下でＣＯ選択酸化反応の経時変化およびCH_4生成量の経時変化から、目的とした複合酸化物の構造安定性を評価・判断した。

【００８６】
【表２】

評価条件	
項目	内容
ガス組成	ＣＯ：１％ CO_2：２５％ O_2：２％ 水：０．７％ N_2：７．５％ H_2：バランス
温度	ガス入口　１２０℃
ガス空間速度（ＳＶ）	１０，０００Ｈｒ$^{-1}$
触媒出口ＣＯ，CH_4濃度測定	５，１０，２０，３０，４０，５０，６０分後
測定器	自動車排ガス分析装置（ＣＯ，ＨＣ計）

【００８７】
この結果を図１に示す。
【００８８】

図１に示すように、比較例１，２で得た触媒Ｉ，Ｊでは、ＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化がいずれもかなり大きいのに対して、本発明実施例１～８で得られた触媒Ａ～ＨはＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化がいずれもほとんどないものとなっており、複合酸化物の構造安定性は著しく良好なものであることが認められた。

【００８９】

次に、実施例５（触媒Ｅ）および実施例９（触媒Ｋ）のＸ線回析ピークを図２および図３にそれぞれ示すと共に、両触媒Ｅ，ＫのＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化を図４に示す。

【００９０】

図４に示すように、触媒ＫのＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化は、触媒ＥのＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化に比べて前記比較例１，２の触媒Ｉ，Ｊほどではないものの若干大きなものとなっており、図２，図３に示した各触媒Ｅ，ＫのＸ線回析ピーク図から、酸化ネオジム（や酸化セリウム）のＸ線最強ピークに対する他の金属酸化物（ここではＣｕＯ）のＸ線最強ピークの比が０．０１以下であるものとすることがより望ましいことが認められた。

【図面の簡単な説明】

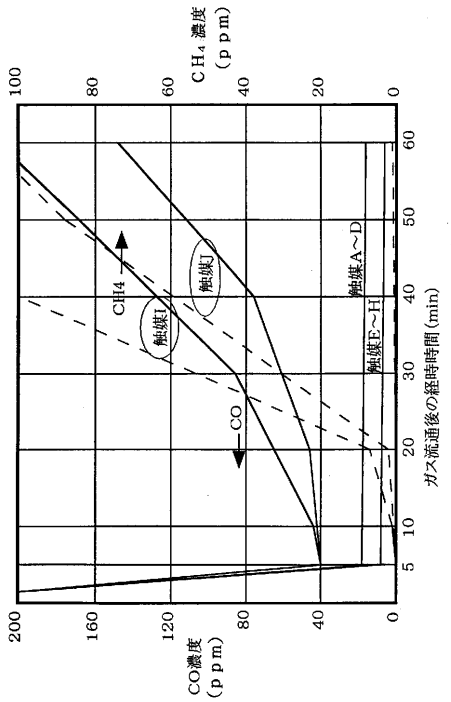
【図１】本発明実施例１～８で得た触媒Ａ～Ｈおよび比較例１，２で得た触媒Ｉ，ＪについてＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化を調べた結果を例示するグラフである。

【図２】本発明実施例５で得た触媒ＥのＸ線回析ピークを調べた結果を例示するグラフである。

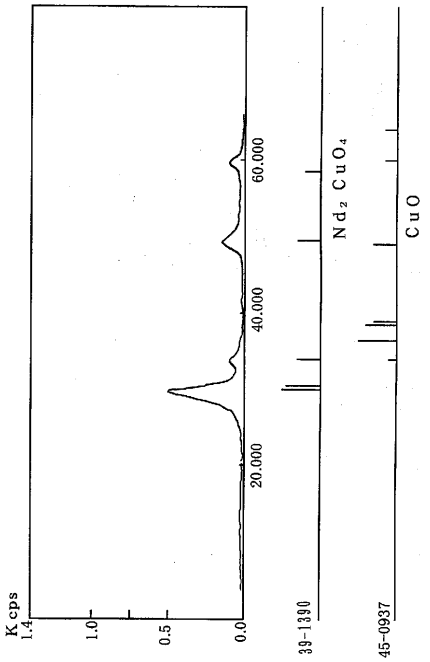
【図３】本発明実施例９で得た触媒ＫのＸ線回析ピークを調べた結果を例示するグラフである。

【図４】本発明実施例５，９で得た触媒Ｅ，ＫについてＣＯ選択酸化反応の経時変化およびＣＨ$_4$生成量の経時変化を調べた結果を例示するグラフである。

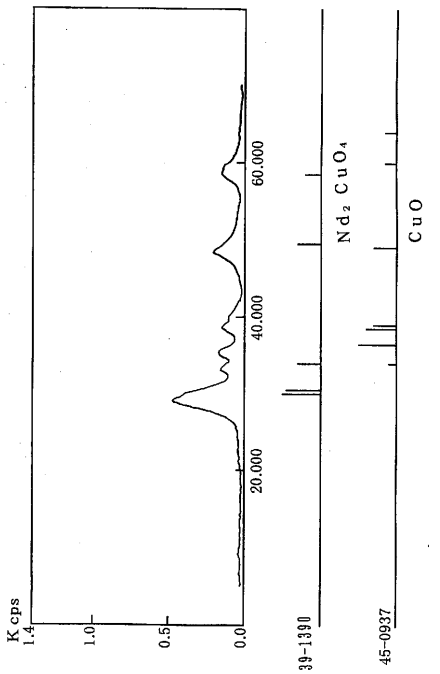
【図１】


CO濃度（ppm）
CH4濃度（ppm）
ガス流通後の経時時間(min)
CH4
CO
触媒J
触媒J
触媒A～D
触媒E～H

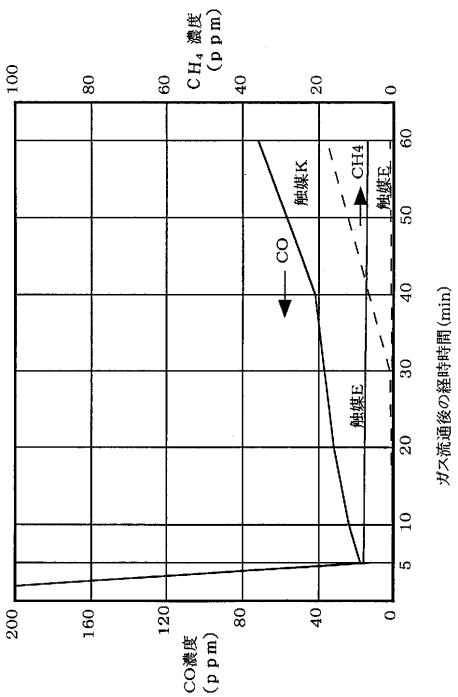
【図２】


Kcps
1.4
1.0
0.5
0.0
20.000
40.000
60.000
39-1390
Nd2CuO4
45-0937
CuO

【図３】


Kcps
1.4
1.0
0.5
0.0
20.000
40.000
60.000
39-1390
Nd2CuO4
45-0937
CuO

【図４】


CO濃度（ppm）
CH4濃度（ppm）
ガス流通後の経時時間(min)
CO
CH4
触媒K
触媒E
触媒E

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０３－１３１３４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１２７４４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－２０７９４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１１２５２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２９５５０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１１７６０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２６２９４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２３７６４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０７６５４８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１１４４２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J21/00 - 38/74
B01D53/86,53/94
C01B 3/00 - 3/58
H01M 8/06