



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201628716 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：104103530

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 03 日

(51) Int. Cl. :

*B01J37/04 (2006.01)**B01J37/08 (2006.01)**B01J23/00 (2006.01)**B01J23/10 (2006.01)**C01B3/32 (2006.01)*

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：李積琛 LEE, CHI SHEN (TW)；蔡品雯 TASI, PING WEN (TW)；謝和謙 HSIEH,

HO CHEN (TW)；陳昶聲 CHEN, YUN SHENG (TW)；張原嘉 CHANG, YUAN

CHIA (TW)；翁聖豐 WENG, SHENG FENG (TW)

(74) 代理人：陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：9 共 29 頁

(54) 名稱

用於製備氫氣之觸媒及其製法

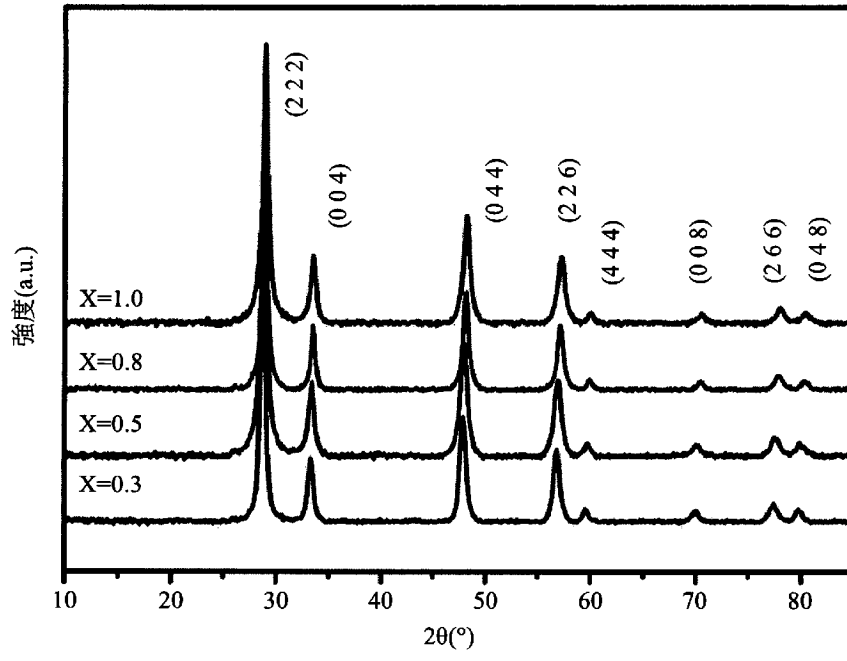
CATALYST FOR PRODUCING HYDROGEN AND FABRICATION METHOD THEREOF

(57) 摘要

一種用於製備氫氣之觸媒及其製法，該製法係包括於包含界面活性劑之第一有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈰源，以形成膠體混合物，其中，該第一金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中之一者，該第三金屬源係過渡金屬；煅燒該膠體混合物，以形成金屬固溶體；以及使載體承載該金屬固溶體，以得到該觸媒。將本發明所製備之觸媒用於乙醇氧化重組時，能使該乙醇氧化重組的反應溫度明顯下降，且該觸媒經長時間使用後，該乙醇氧化重組仍維持在高的乙醇轉換率及氫氣選擇率，顯示出該觸媒具有長時間使用的穩定性。

The present disclosure provides a catalyst for producing hydrogen and fabrication method thereof, wherein the fabrication method comprises mixing a cerium source and another three kinds of metal sources to form a colloid mixture; calcining the colloid mixture to form a metal solid solution; and subjecting the metal solid solution to be supported on a carrier, wherein the metal element of the first metal source is selected from group IIIB, the metal of the second metal source is selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, and group IIIB, and the metal of the third metal source is transition metals, such that the oxidative reforming of ethanol could be operated in a lower temperature, and high ethanol conversion and selectivity of hydrogen could be maintained for a long period of time.

指定代表圖：



第1圖

※申請案號：(04107570)
※申請日：104. 2. 03

※IPC分類：B01J37/04(2006.01)
B01J37/08(2006.01)
B01J23/00(2006.01)
B01J23/10(2006.01)
C01B3/32(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製備氫氣之觸媒及其製法

CATALYST FOR PRODUCING HYDROGEN AND
FABRICATION METHOD THEREOF

● 【中文】

一種用於製備氫氣之觸媒及其製法，該製法係包括於包含界面活性劑之第一有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈰源，以形成膠體混合物，其中，該第一金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，該第三金屬源係過渡金屬；煨燒該膠體混合物，以形成金屬固溶體；以及使載體承載該金屬固溶體，以得到該觸媒。將本發明所製備之觸媒用於乙醇氧化重組時，能使該乙醇氧化重組的反應溫度明顯下降，且該觸媒經長時間使用後，該乙醇氧化重組仍維持在高的乙醇轉換率及氫氣選擇率，顯示出該觸媒具有長時間使用的穩定性。

【英文】

The present disclosure provides a catalyst for producing hydrogen and fabrication method thereof, wherein the fabrication method comprises mixing a cerium source and another three kinds of metal sources to form a colloid mixture; calcining the colloid mixture to form a metal solid solution; and subjecting the metal solid solution to be supported on a carrier, wherein the metal element of the first metal source is selected from group IIIB, the metal of the second metal source is selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals, and group IIIB, and the metal of the third metal source is transition metals, such that the oxidative reforming of ethanol could be operated in a lower temperature, and high ethanol conversion and selectivity of hydrogen could be maintained for a long period of time.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製備氫氣之觸媒及其製法

CATALYST FOR PRODUCING HYDROGEN AND
FABRICATION METHOD THEREOF

【技術領域】

本發明係有關於一種用於製備氫氣之觸媒及其製法，更詳而言，係關於一種用於乙醇氧化重組之觸媒及其製法。

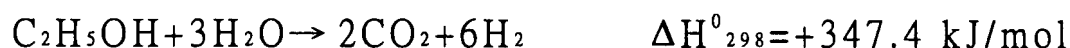
【先前技術】

日常生活中不可或缺的能源，大約有百分之八十仰賴化石燃料的燃燒，其產生的二氧化碳及溫室氣體造成全球氣候的暖化。因此，為解決環境汙染的問題，急需尋找一種可再生、潔淨且永續的新能源來取代化石燃料。

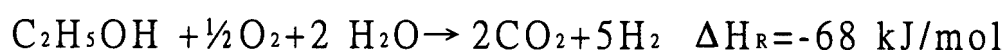
氫氣係為一種優異的能源載體，具有高電能轉換效率的替代能源，每一千克的氫氣燃燒後的熱量約為汽油的 3 倍，焦炭的 4.5 倍，且與氧氣反應後的產物形成水的形式，對環境汙染率甚低。然而，氫氣的體積能量密度小，若能使使用生質能源生產氫氣，可增加單位體積的能量密度。再者，氫氣運費仍相當的昂貴，致使各國科學家開始選擇適當的氫氣源來當作新能源的燃料，目前所使用的主要有甲醇、乙醇、天然氣、輕油等碳氫化合物做為替代性的氫氣來源，其中，又以乙醇的燃料品質較高、價格便宜、取得

方便、儲存容易、運輸方便、以及更高的能量密度，且在低的反應溫度即可反應生成氫氣。與傳統的汽油燃料做比較，所生成的二氧化碳大約減少了 50%，且不會有氮氧化物、硫氧化物、碳氫化合物等空氣污染源產生。

目前經由乙醇轉化成氫的技術包含了乙醇蒸氣重組 (steam reforming of ethanol, SRE)、乙醇部分氧化 (partial oxidation of ethanol, POE)、乙醇氧化蒸氣重組 (oxidative steam reforming of ethanol, OSRE) 等途徑。過去十年中，科學家主要集中在研究可於較低溫度操作的乙醇蒸氣重組反應，其化學反應方程式如下：



該乙醇蒸氣重組係氫氣產率最高的反應，但其為吸熱反應，使得操作溫度仍然偏高。反觀，乙醇氧化蒸氣重組則為放熱反應，可於相對低的溫度下進行反應，因而逐漸成為產業界的研究重點，其化學反應方程式如下：



另一方面，於先前技術中，已知可利用金屬當作觸媒來進行氫氣催化反應，目前常用的觸媒多是使用具有高活性的貴重金屬置於氧化物載體上，該貴重金屬諸如銻 (Rh)、鈦 (Ru)、鉑 (Pt)、鈀 (Pd)、銱 (Ir) 等金屬，而該氧化物載體諸如三氧化二鋁 (Al_2O_3)、氧化鎂 (MgO)、三氧化二鏷 (La_2O_3) 及二氧化矽 (SiO_2) 等。然而，觸媒轉換的溫度大多高於 500°C 以上，將增加碳與碳之間的斷裂而產生副產物沉積於觸媒表面，使觸媒失去活性，導致需要更高的生產成

本。

Schmidt 等人於 *Science*, 2004, 303, 993-997 發表以致熱型乙醇蒸氣改質反應，在文獻中提出了以 5% 的銻-二氧化鈾-三氧化二鋁 (Rh-CeO₂-Al₂O₃) 作為乙醇轉化為氫氣的觸媒，並使用兩階段的觸媒實驗，在第二段以鉑-二氧化鈾 (Pt-CeO₂) 作為觸媒催化。然而，所用之銻和鉑金屬含量過高，高價格的銻和鉑金屬將導致生產成本的增加，且兩階段的觸媒實驗之反應溫度高於 400°C，亦會造成副產物沉積於觸媒表面，使觸媒失去活性。另外，Andonova 等人於 *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 105, 346-360 指出在鎳-三氧化二鋁 (Ni-Al₂O₃) 中加入鈷金屬，最佳以含量為 6wt% 的鈷金屬及 10wt% 的鎳金屬之雙金屬效應下，使氫氣選擇率上升。然而，使用鎳金屬雖可降低觸媒的成本，但此類觸媒需要在高溫 500°C 下反應，增加碳與碳之間的斷裂而產生 CO₂、C₂H₄ 與 CH₃CHO 等副產物沉積於觸媒表面，使觸媒失去活性，並不符合在市場方向需求。

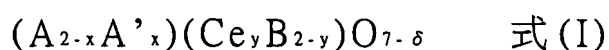
因此，如何降低乙醇氧化重組的反應溫度來維持觸媒活性及解決碳沉積的情況，並且減少觸媒之貴重金屬含量欲予降低生產成本，是目前亟欲解決的課題。

【發明內容】

本發明提供一種用於製備氫氣之觸媒的製造方法，係包括：於包含界面活性劑之第一有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈾源，並攪拌該第一有機

溶劑，以形成膠體混合物，其中，該第一金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，且該第一金屬源不同於該第二金屬源，該第三金屬源係過渡金屬，且該第三金屬源不為 IIIB 族金屬及鑷系元素；煅燒該膠體混合物，以形成金屬固溶體；於具有載體之第二有機溶劑中使該金屬固溶體分散，並令該金屬固溶體承載於該載體上；以及移除該第二有機溶劑，以得到該觸媒。

本發明復提供一種用於製備氫氣之觸媒，係包括載體；形成於該載體表面之如式(I)所示的金屬固溶體，



其中，A 係選自 IIIB 族金屬之其中一者；A' 係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，且 A 與 A' 不同；B 係過渡金屬，且 B 不為 IIIB 族金屬及鑷系元素；x 為 0.1 至 1.0；y 為 1.8 至 1.9；以及 δ 為大於 0 至 0.5。

由上所述，本發明之用於製備氫氣之觸媒製法，減少貴重金屬之使用量，藉由 $(A_{2-x}A'_x)(Ce_yB_{2-y})O_{7-\delta}$ 為主體的新穎觸媒結構，將金屬摻雜在不同的位置與組成，予以增加觸媒的活性，並能降低乙醇氧化重組的反應溫度，減少 CO_2 、 C_2H_4 與 CH_3CHO 等副產物的產生，使得該觸媒具有長時間使用的穩定性，能使乙醇氧化重組保持在高的乙醇轉換率及氫氣選擇率。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示 $Y_{2-x}Sc_xCe_yRu_{2-y}O_{7-\delta}$ 之觸媒之 X 光繞射圖譜；

第 2 圖係顯示 $Y_1Sc_1Ce_{1.9}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ 之觸媒使用於乙醇重組器之各碳氧比的產物分析曲線圖；

第 3 圖係顯示 $La_{2-x}Mg_xCe_yRu_{2-y}O_{7-\delta}$ 之觸媒之 X 光繞射圖譜；

第 4 圖係顯示 $La_{1.7}Mg_{0.3}Ce_{1.8}Ru_{0.2}O_{7-\delta}$ 之觸媒使用於乙醇重組器之蒸氣時間的產物分析曲線圖；

第 5 圖係顯示 $La_{2-x}Ca_xCe_yRu_{2-y}O_{7-\delta}$ 之觸媒之 X 光繞射圖譜；

第 6 圖係顯示 $La_{1.8}Ca_{0.2}Ce_{1.8}Ru_{0.2}O_{7-\delta}$ 之觸媒使用於乙醇重組器之蒸氣時間的產物分析曲線圖；

第 7 圖係顯示 $La_{2-x}Li_xCe_yRu_{2-y}O_{7-\delta}$ 之觸媒之 X 光繞射圖譜；

第 8 圖係顯示 $La_{1.4}Li_{0.6}Ce_{1.8}Ru_{0.2}O_{7-\delta}$ 之觸媒使用於乙醇重組器的產物分析曲線圖；以及

第 9 圖係顯示不同觸媒使用於乙醇重組器之反應溫度。

【實施方式】

以下藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之其他優點及功效。

為便於說明，本文中係特別指明第三金屬源不為 IIIB 族金屬及該族中之鑰系元素。

本發明係以開發燒綠石(pyrochlore)之 $A_2B_2O_7$ 結構作為觸媒的主體材料，藉由在 A 位置摻雜鹼金屬、鹼土金屬，可減少昂貴金屬的使用量，再者，將該觸媒使用於乙醇氧化重組的過程中，能促使反應溫度明顯下降，且經過長時間的反應，亦能維持氫氣的高選擇率，符合產業的需求。

本發明之用於製備氫氣之觸媒的製法，係根據溶膠凝膠法來製備金屬固溶體，首先，於包含界面活性劑之第一有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈰源，並攪拌該第一有機溶劑，以形成膠體混合物，其中，該第一金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，且該第一金屬源不同於該第二金屬源，該第三金屬源係過渡金屬，且該第三金屬源不為 IIIB 族金屬及鑷系元素。

於上述製法中，該界面活性劑之含量並無特別限制，於一實施例中，相對於 5 公克之第一有機溶劑，該界面活性劑之含量為 0.25 至 1.0 公克、較佳為 0.5 公克。該界面活性劑的實例包括，但不限於：P123、F68、F108 及 F127 所組成群組之其中一者，其中，該 P123 之化學式為 $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ 。而該第一有機溶劑係醇類溶劑，可選自由甲醇、乙醇、丁醇及異丙醇所組成群組之其中一者。

又，根據上述製法，該第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈰源係根據不同化學劑量比秤重之金屬硝酸鹽

或金屬氯化物加入至該第一有機溶劑中，所形成之混合物包含的金屬離子的總濃度約為 5 毫莫耳。經攪拌之後，形成膠體混合物。於一實施例中，經至少攪拌 1 小時之後，該混合物持續三天於 40°C 環境下進行膠化形成膠體混合物。

進一步而言，於一具體實施例中，該第一金屬源之金屬係選自鈦、釷或鐳，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，更具體而言，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬、鈦、釷或鐳，該第三金屬源係過渡金屬，且該第三金屬源不為 IIIB 族金屬及鐳系元素，例如，該第三金屬源之金屬係選自由鈦、鐵、鎳、銻及錒所組成群組之其中一者。

於另一具體實施例中，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬、鈦、釷或鐳，而該第一金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，同樣地，該第三金屬源係過渡金屬，且該第三金屬源不為 IIIB 族金屬及鐳系元素，例如，該第三金屬源之金屬係選自由鈦、鐵、鎳、銻及錒所組成群組之其中一者。

接著，可依傳統的方法操作煅燒步驟，於非限制性實施例中，將該膠體混合物進行煅燒 1 至 7 小時、較佳為 5 小時，使該膠體混合物形成金屬固溶體，其中，該煅燒之溫度為 600 至 900°C。

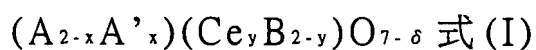
隨後，將該製備好的金屬固溶體分散於第二有機溶劑中，例如，於非限制性實施例中，相對於體積不大於 10

毫升之第二有機溶劑，該金屬固溶體之含量為 0.1 至 1.0 公克、較佳為 0.1 公克，並對該第二有機溶劑進行超音波震盪，接著將載體浸入該第二有機溶劑中，而該載體與該金屬固溶體之含量比為 10 比 1。最後，經由 80 至 100°C 移除該第二有機溶劑，以得到該觸媒。

根據上述製法，該第二有機溶劑係為醇類溶劑，可選自由甲醇、乙醇、丁醇及異丙醇所組成群組之其中一者。

另外，該載體係選自不參與反應的材質，例如選自氧化鋁、氧化鎂、三氧化二鏷及二氧化矽所組成群組之其中一者。進一步而言，該氧化鋁可為 γ -氧化鋁。

另一方面，依據本發明之方法所製備之用於製備氫氣之觸媒，係包括載體，以及形成於該載體表面之金屬固溶體，且該金屬固溶體如以下式(I)所示：



其中，A 係選自由 IIIB 族金屬之其中一者；A' 係選自由鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，且 A 與 A' 不同；B 係過渡金屬，且 B 不為 IIIB 族金屬及鏷系元素；x 為 0.1 至 1.0；y 為 1.8 至 1.9；以及 δ 為大於 0 至 0.5。

另外，該 δ 之數值係隨著過渡金屬的價數而變動，因此，觸媒中具有大於 0 至 0.5 範圍之 δ 值，並非為固定之數值。

依據上述之用於製備氫氣之觸媒，其中，該載體係選自氧化鋁、氧化鎂、三氧化二鏷及二氧化矽所組成群組之

其中一者。進一步而言，該氧化鋁可為 γ -氧化鋁。

另外，於一具體實施例中，A 係選自鈦、釷或鏷，A' 係選自鹼金屬、鹼土金屬、鈦、釷或鏷，B 係選自由鈦、鐵、銻、銻及銻所組成群組之其中一者。

進一步而言，該鹼金屬係可為鋰，或該鹼土金屬係可選自由鎂或鈣。

於一具體實施例中，A 係鏷，A' 係鋰，B 係鈦。又，於一具體實施例中，A 係鏷，A' 係鎂或鈣，B 係鈦。於另一具體實施例中，A' 為鎂或鈣時，x 為 0.1 至 0.5。

於一具體實施例中，A 係釷，A' 係鈦，B 係鈦。

實施例

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、及優點能更明顯易懂，將以下列實施例進行說明。

合成例 1 $Y_{2-x}Sc_xCe_yRu_{2-y}O_{7-\delta}$ 之觸媒的製備方法

依據本案之用於製備氫氣之觸媒的製備方法，將 0.5 公克的 P123 溶於 5 公克的乙醇中，接著將 0.25 莫耳的硝酸釷 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、0.25 莫耳的硝酸鈦 ($Sc(NO_3)_3 \cdot H_2O$)、0.475 莫耳的硝酸銻 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 以及 0.025 莫耳之多結晶水的氯化鈦 ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) 的莫耳比例加入乙醇中，經由超音波震盪，以及經至少攪拌 1 小時之後，將混合物持續三天於 40°C 環境下進行膠化形成膠體混合物。隨後，將該膠體混合物進行 600 至 900°C 之煅燒 5 小時，移除該界面活性劑，使該膠體混合物形成金屬固溶體。

取 0.05 公克的金屬固溶體分散於 3 至 10 毫升的乙醇

中，加入 0.5 公克的 γ -氧化鋁 (Corundu; 18 mesh; 1g; $S_{\text{BET}} > 300 \text{ m}^2/\text{g}$)，進行超音波震盪。最後，經由 90°C 移除該第二有機溶劑，且上述過程至少重複 5 次，使金屬固溶體完全分散於 γ -氧化鋁上，即得到 x 為 1.0 及 y 為 1.9 的 $\text{Y}_1\text{Sc}_1\text{Ce}_{1.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒。

另外，根據化學劑量比秤重，分別製備出 x 為 0.8、0.5 及 0.3、且 y 為 1.9 的觸媒，隨後進行乙醇轉換率及氫氣選擇率的測試。

合成例 2 $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒的製備方法

相同於合成例 1 之製法，不同處在於將金屬源改為 0.375 莫耳的硝酸鏷、0.125 莫耳的硝酸鎂 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、0.45 莫耳的硝酸銻以及 0.05 莫耳的氯化鈦，以得到 x 為 0.5 及 y 為 1.8 的 $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒。

另外，根據化學劑量比秤重，分別製備出 x 為 0.4、0.3、0.2 及 0.1、且 y 為 1.8 的觸媒，隨後進行乙醇轉換率及氫氣選擇率的測試。

合成例 3 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒的製備方法

相同於合成例 1 之製法，不同處在於金屬源改為 0.375 莫耳的硝酸鏷、0.125 莫耳的硝酸鈣 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、0.45 莫耳的硝酸銻以及 0.05 莫耳的氯化鈦，以得到 x 為 0.5 及 y 為 1.8 的 $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒。

另外，根據化學劑量比秤重，分別製備出 x 為 0.4、0.3、0.2 及 0.1、且 y 為 1.8 的觸媒，隨後進行乙醇轉換率及氫氣選擇率的測試。

合成例 4 $\text{La}_{2-x}\text{Li}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒的製備方法

相同於合成例 1 之製法，不同處在於金屬源改為 0.35 莫耳的硝酸鏷、0.15 莫耳的硝酸鋰 (LiNO_3)、0.45 莫耳的硝酸鈾以及 0.05 莫耳的氯化鈦，以得到 x 為 0.6 及 y 為 1.8 的 $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒，隨後進行乙醇轉換率及氫氣選擇率的測試。

另外，根據化學劑量比秤重，分別製備出 x 為 0.8、0.7、0.5、0.4、0.3、0.2 及 0.1、且 y 為 1.8 的觸媒，隨後進行乙醇轉換率及氫氣選擇率的測試。

測試例 1

將合成例 1 所製備的 x 為 1.0、0.8、0.5 及 0.3、以及 y 為 1.9 的 $\text{Y}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒經由 X 光繞射圖譜分析，如第 1 圖所示，所有成分均為純相，即該合成例 1 之製備方法可得到高純度的 $\text{Y}_{2-x}\text{Sc}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒。

其次，將合成例 1 所製備的 $\text{Y}_1\text{Sc}_1\text{Ce}_{1.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒進行乙醇重組器之產物分析，在每小時氣體時空速度 (gas hour space velocity, GHSV) 為 $160,000 \text{ h}^{-1}$ 流入空氣，乙醇和水比例為 1:3，以及 270°C 之反應溫度下，如第 2 圖所示，改變不同的碳氧比時，經過 12 小時反應之後，乙醇仍然可以維持高轉換率，其中，當碳氧比為 0.6 時，氫氣選擇率可高達 70%。

測試例 2

將合成例 2 所製備的 x 為 0.5、0.4、0.3、0.2 及 0.1、以及 y 為 1.8 的 $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒經由 X 光繞射圖

譜分析，如第 3 圖所示，所有成分均為純相，即該合成例 2 之製備方法可得到高純度的 $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒成分。

其次，將合成例 2 所製備的 $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒進行乙醇重組器之產物分析，在碳氧比為 0.6，每小時氣體時空速度設定為 $160,000 \text{ h}^{-1}$ 流入空氣，且在乙醇和水比例為 1:3，於溫度 380°C 下進行反應，如第 4 圖所示，經過 350 個小時長時間的反應過程中，仍維持將近 100% 的乙醇轉換率，而由氫氣選擇率來看，在反應經過 240 小時之後，使反應停止，經過一段時間後再重新啟動，反應 50 小時之後，觸媒趨於穩定狀況，且氫氣選擇率還是有 80% 左右，顯示出經過長時間的反應，觸媒壽命並未大幅下降，亦即該觸媒未受到高溫影響而增加碳與碳之間斷裂，避免形成副產物沉積於觸媒表面上。

測試例 3

將合成例 3 所製備的 x 為 0.5、0.4、0.3、0.2 及 0.1、以及 y 為 1.8 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒經由 X 光繞射圖譜分析，如第 5 圖所示，所有成分均為純相，即該合成例 3 之製備方法可得到高純度的 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒成分。

其次，將合成例 3 所製備的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒進行乙醇重組器之產物分析，在碳氧比為 0.6，乙醇和水比例為 1:3，每小時氣體時空速度設定為 $160,000 \text{ h}^{-1}$ 流入空氣，於 240°C 啟動反應，並於溫度 280°C 下反應，如第

6 圖所示，經過 40 個小時的反應過程中，維持將近 90% 的乙醇轉換率以及氫氣選擇率。

測試例 4

將合成例 4 所製備的 x 為 0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2 及 0.1、以及 y 為 1.8 的 $\text{La}_{2-x}\text{Li}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒經由 X 光繞射圖譜分析，如第 7 圖所示，所有成分均為純相，即該合成例 4 之製備方法可得到高純度的 $\text{La}_{2-x}\text{Li}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒成分。

其次，將合成例 4 所製備的 $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之觸媒進行乙醇重組器之產物分析，於每小時氣體時空速度為 $160,000 \text{ h}^{-1}$ 流入空氣，乙醇和水比為 1:3，啟動溫度 260°C 下，並於溫度 350°C 下反應，在碳氧比為 0.6 時，如第 8 圖所示，反應 120 小時的過程中，乙醇轉換率接近 100%，且氫氣選擇率將近 105%。

再者，將合成例 1 之 $\text{Y}_{1.0}\text{Sc}_{1.0}\text{Ce}_{1.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ 、合成例 2 之 $\text{La}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 、合成例 3 之 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 以及合成例 4 之 $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 之反應溫度統整，如第 9 圖所示，將上述觸媒使用於乙醇重組器時，反應溫度皆未超過 400°C ，因而避免高溫而產生副產物沉積於觸媒上，使觸媒失去活性。

綜上所述，本案之用於製備氫氣之觸媒的製備方法及所製備出的觸媒，在避免使用銻、鉑等貴重金屬以及所使用之過渡金屬的使用量相對偏低的情況下，能降低生產成本，並且仍維持相當高的氫氣選擇率。其次，該觸媒的反

應溫度皆明顯降低的情況下，能減少反應中之碳與碳之間的斷裂而產生的 CO_2 、 C_2H_4 與 CH_3CHO 等副產物，避免造成碳沉積於觸媒表面，進而有效增加觸媒經過長時間使用後，仍維持高催化活性。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種用於製備氫氣之觸媒的製造方法，係包括：

於包含界面活性劑之第一有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈰源，並攪拌該第一有機溶劑，以形成膠體混合物，其中，該第一金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，且該第一金屬源不同於該第二金屬源，該第三金屬源係過渡金屬，且該第三金屬源不為 IIIB 族金屬及鑷系元素；

煅燒該膠體混合物，以形成金屬固溶體；

於具有載體之第二有機溶劑中使該金屬固溶體分散，並令該金屬固溶體承載於該載體上；以及

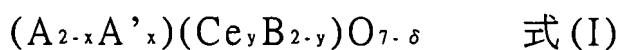
移除該第二有機溶劑，以得到該觸媒。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，其中，該載體係選自氧化鋁、氧化鎂、三氧化二鑷及二氧化矽所組成群組之其中一者。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，其中，該第一金屬源之金屬係選自鈦、鈮或鑷，該第二金屬源之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬、鈦、鈮或鑷。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，其中，該第三金屬源之金屬係選自由鈦、鐵、鎳、鈷及鎳所組成群組之其中一者。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，其中，該第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及鈰源係獨立選自金屬硝酸鹽或金屬氯化物。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，其中，該煅燒溫度為 600 至 900°C。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，係於 80 至 100°C 移除該第二有機溶劑。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒的製造方法，使該金屬固溶體承載於該載體上的步驟係包括將該金屬固溶體分散於第二有機溶劑中，並於該第二有機溶劑中加入載體。
9. 一種用於製備氫氣之觸媒，係包括：

載體；以及

如式(I)所示之金屬固溶體，係形成於該載體表面，



其中，A 係選自 IIIB 族金屬之其中一者；

A' 係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之其中一者，且 A 與 A' 不同；

B 係過渡金屬，且 B 不為 IIIB 族金屬及鑰系元素；

x 為 0.1 至 1.0；

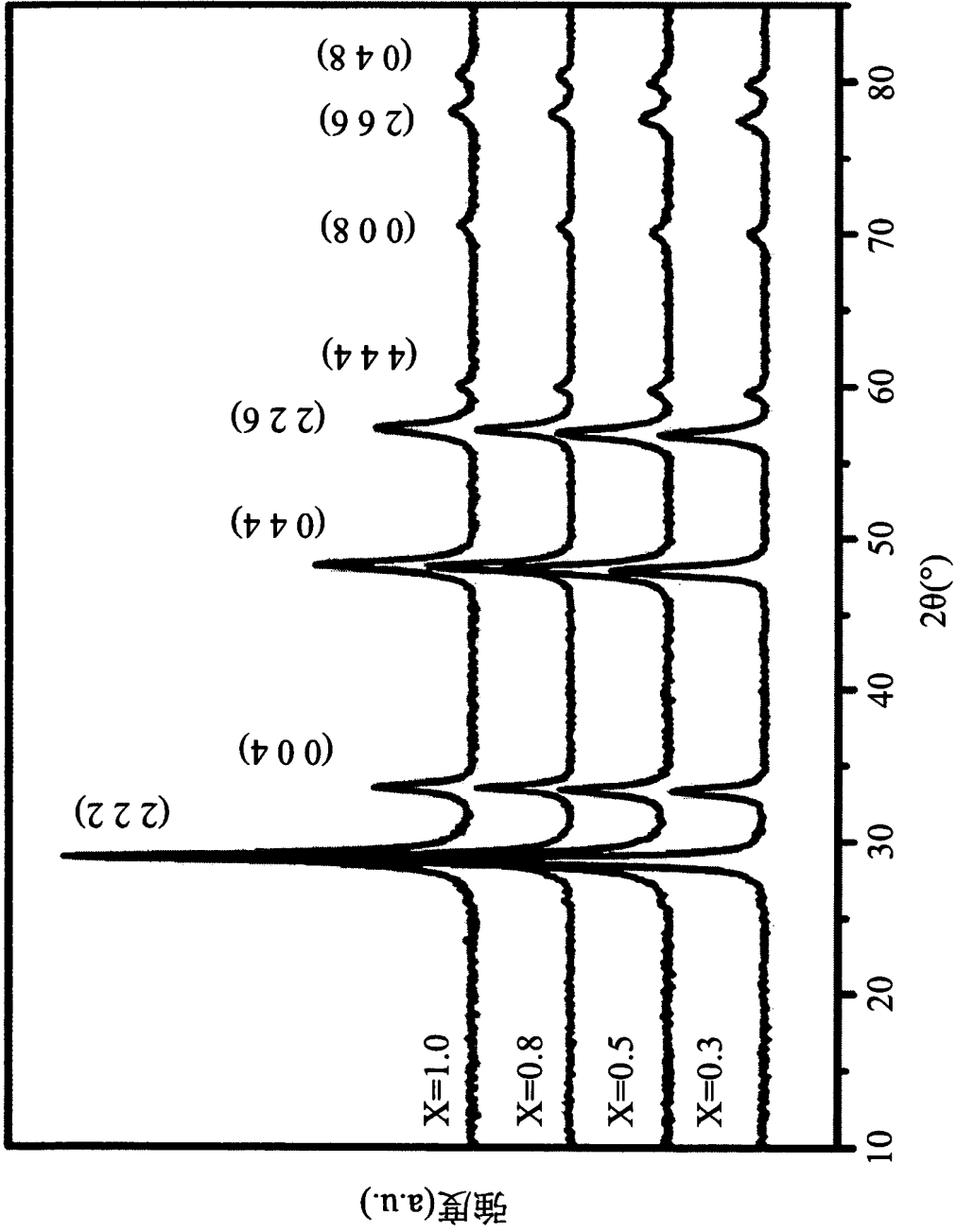
y 為 1.8 至 1.9；以及

δ 為大於 0 至 0.5。

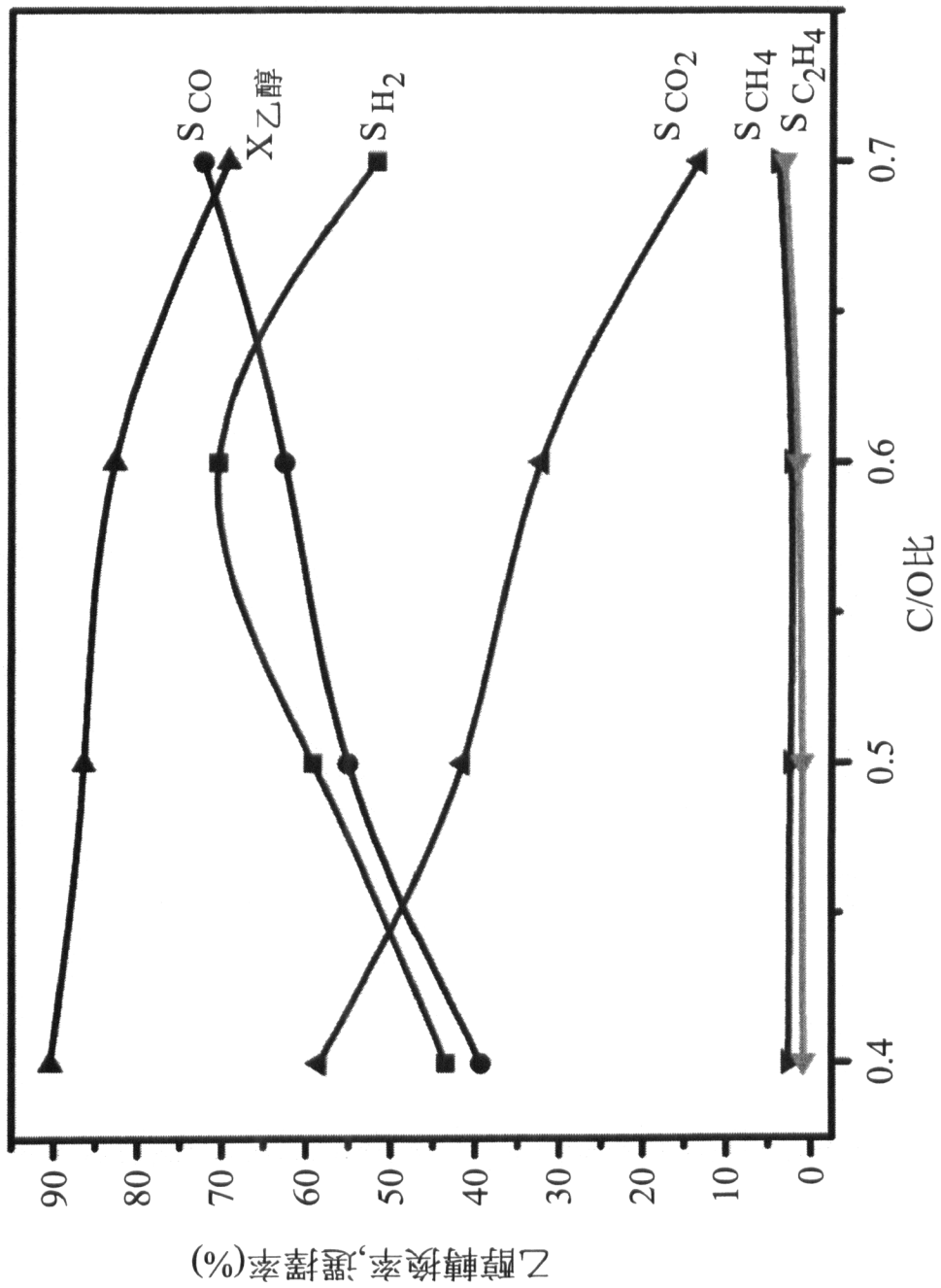
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之用於製備氫氣之觸媒，其中，該載體係選自氧化鋁、氧化鎂、三氧化二鑰及

- 二氧化矽所組成群組之其中一者。
11. 如申請專利範圍第 9 項所述之用於製備氫氣之觸媒，其中，A 係選自鈦、鉍或釩，A' 係選自鹼金屬、鹼土金屬、鈦、鉍或釩。
 12. 如申請專利範圍第 9 項所述之用於製備氫氣之觸媒，其中，A 係釩，A' 係鋰，B 係鈦。
 13. 如申請專利範圍第 9 項所述之用於製備氫氣之觸媒，其中，A 係釩，A' 係鎂或鈣，B 係鈦。
 14. 如申請專利範圍第 9 項所述之用於製備氫氣之觸媒，其中，A 係鉍，A' 係鈦，B 係鈦。
 15. 如申請專利範圍第 9 項所述之用於製備氫氣之觸媒，其中，B 係選自由鈦、鐵、鎳、鉍及鎳所組成群組之其中一者。

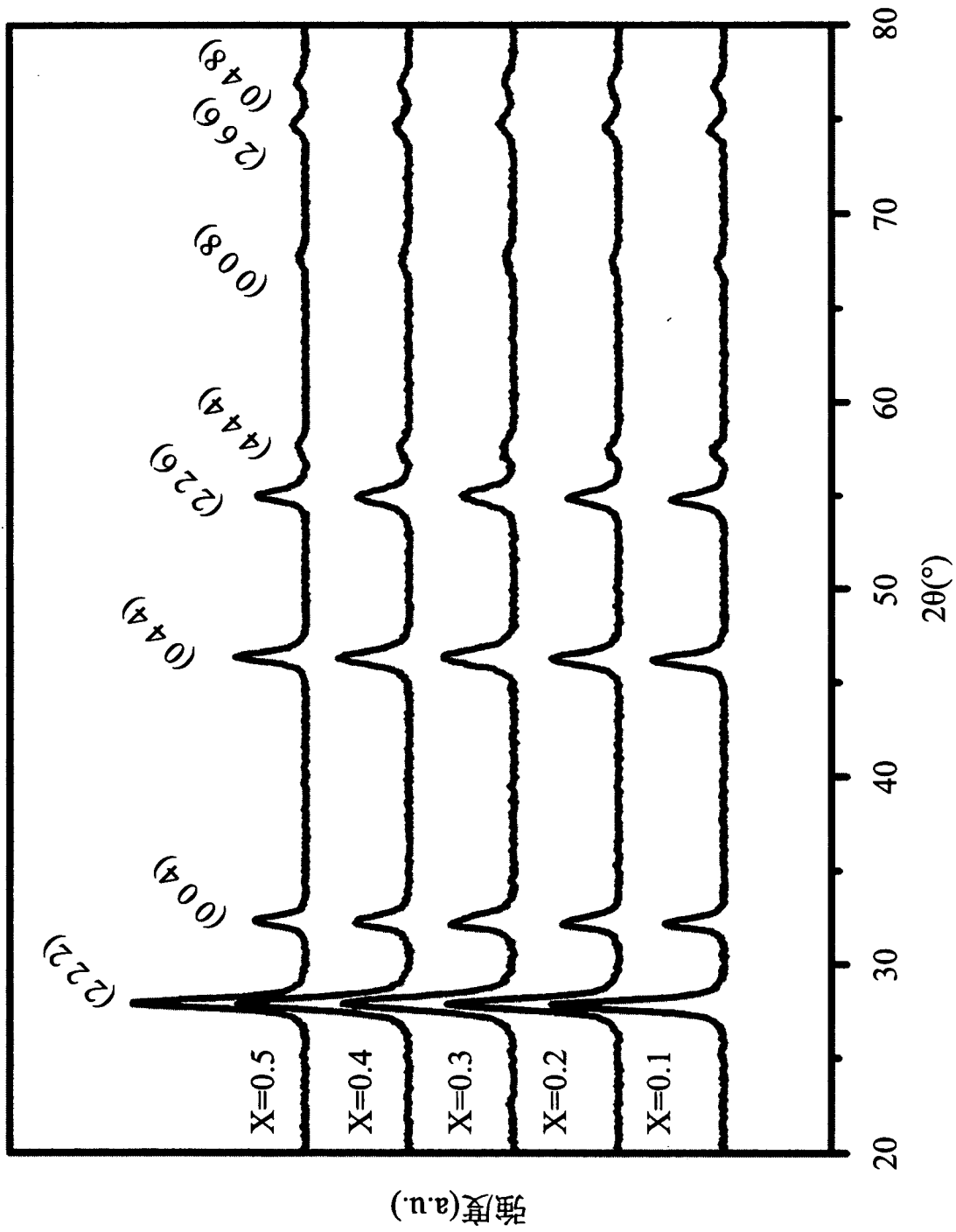
圖式



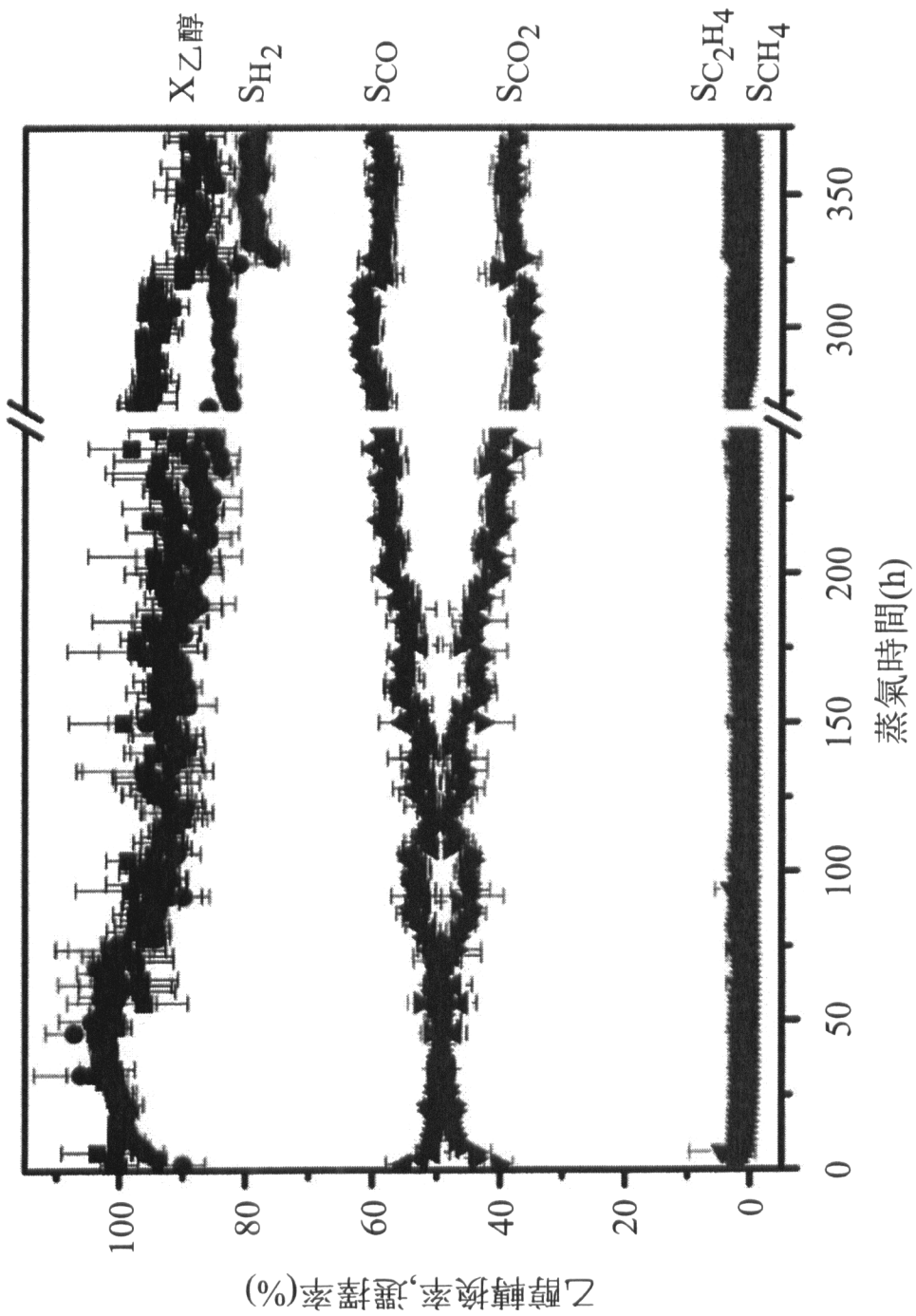
第1圖



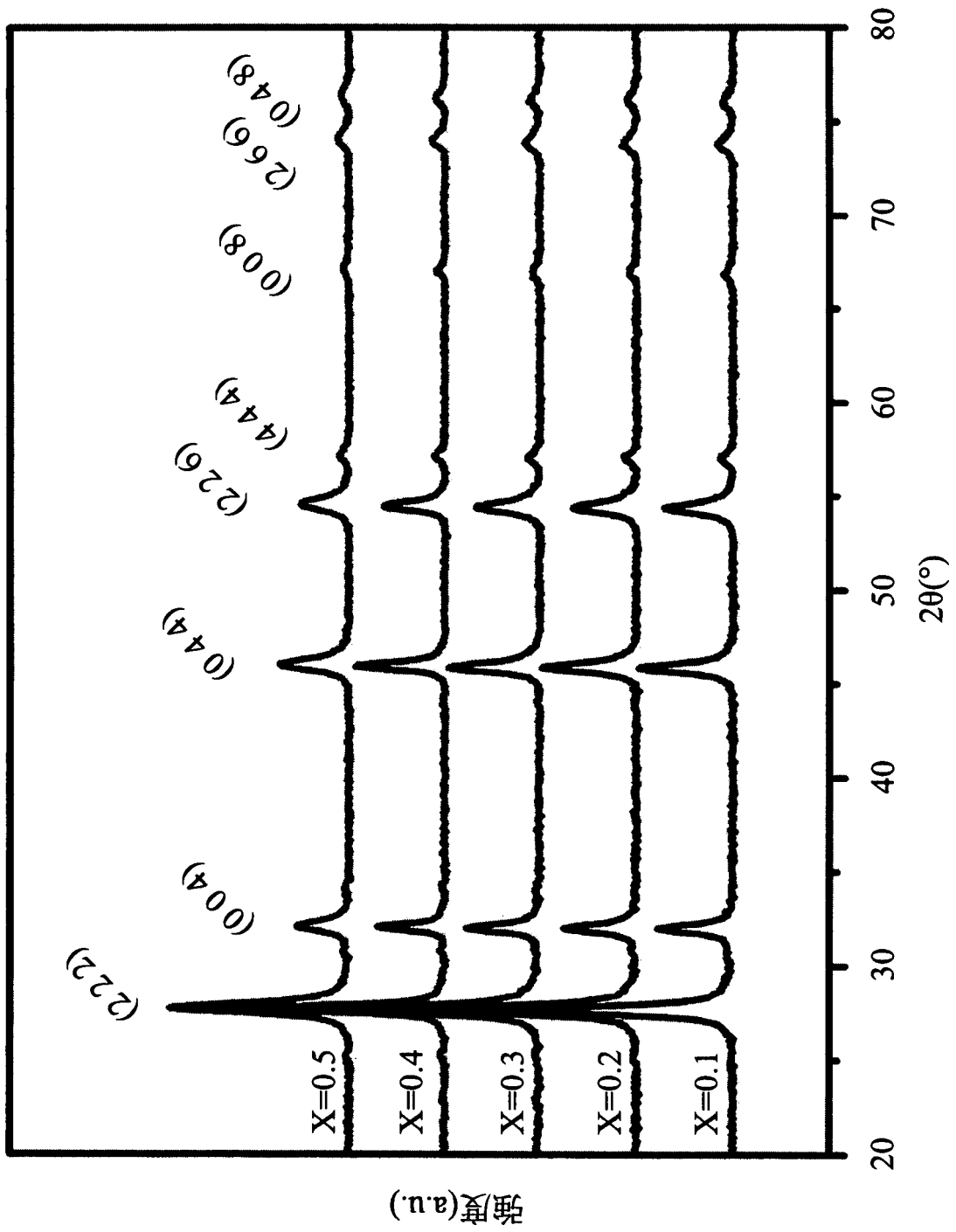
第2圖



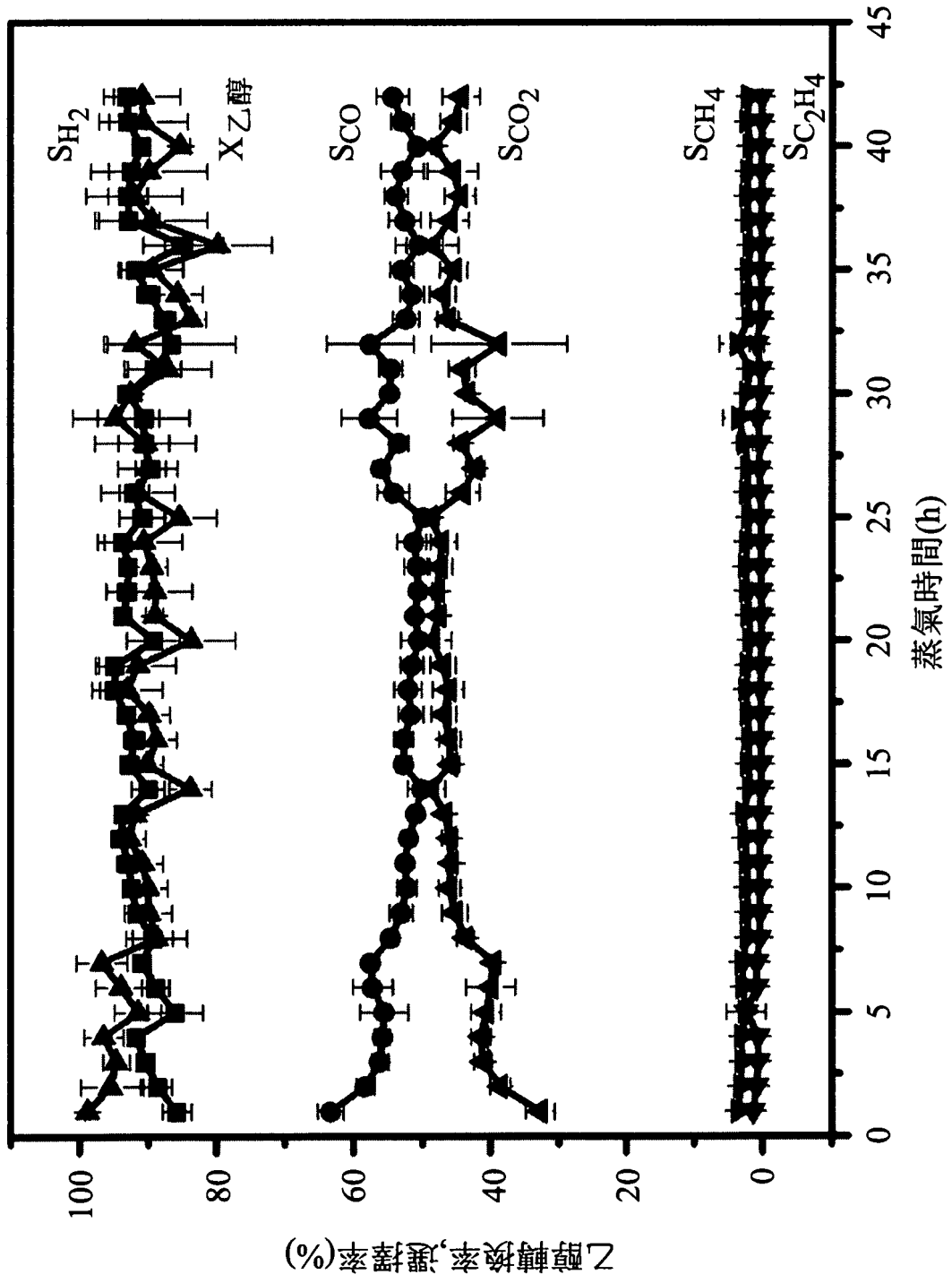
第3圖



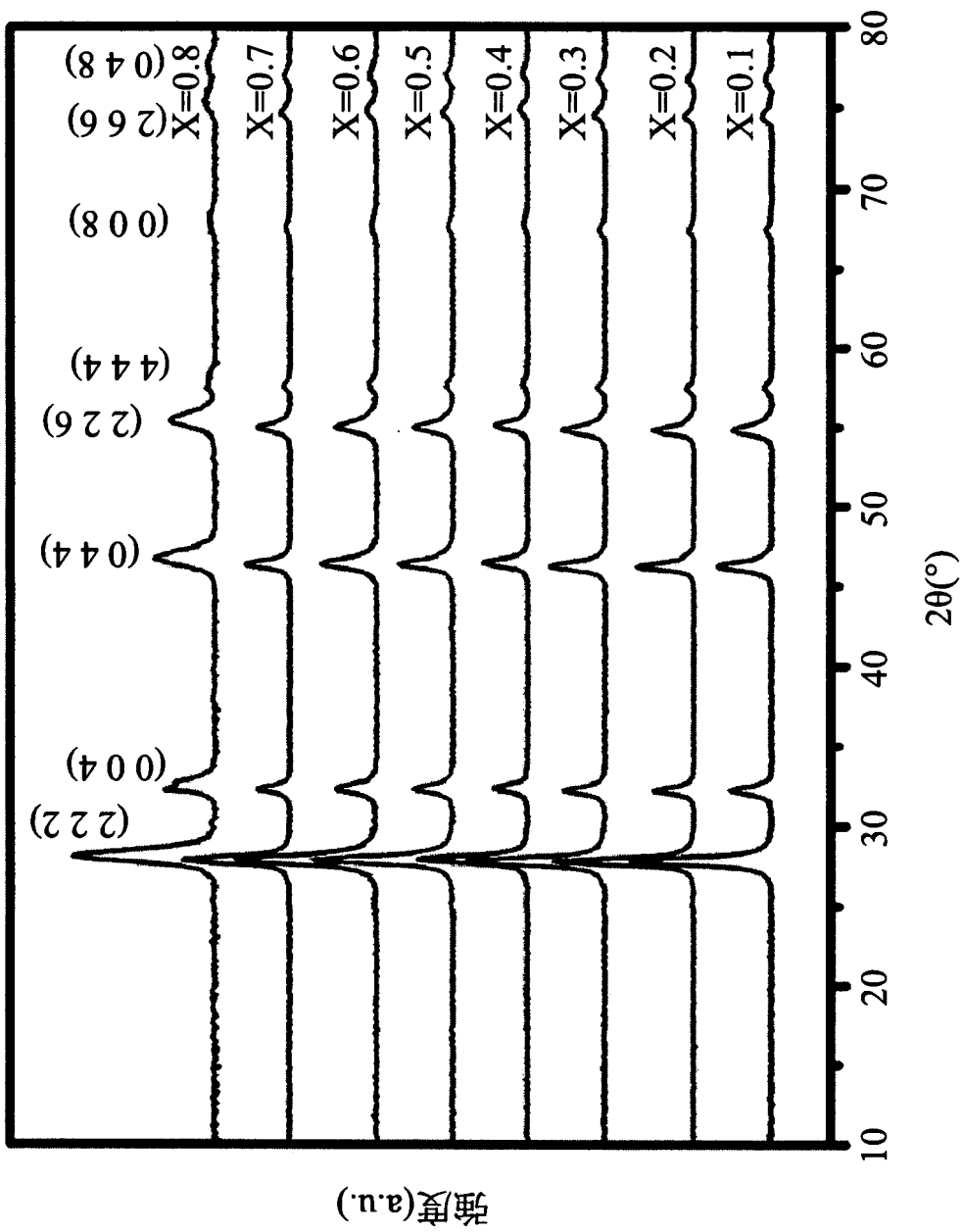
第4圖



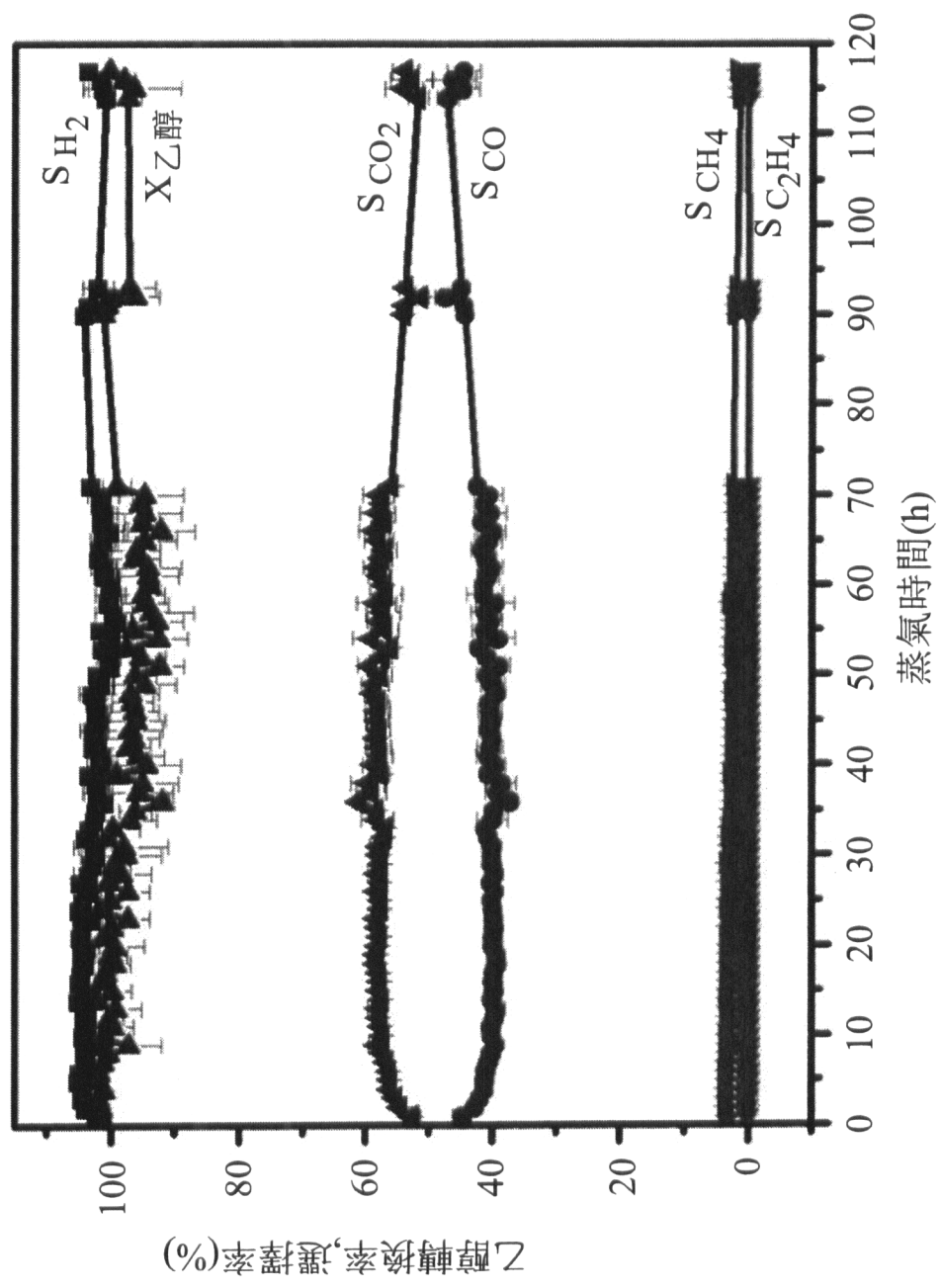
第5圖



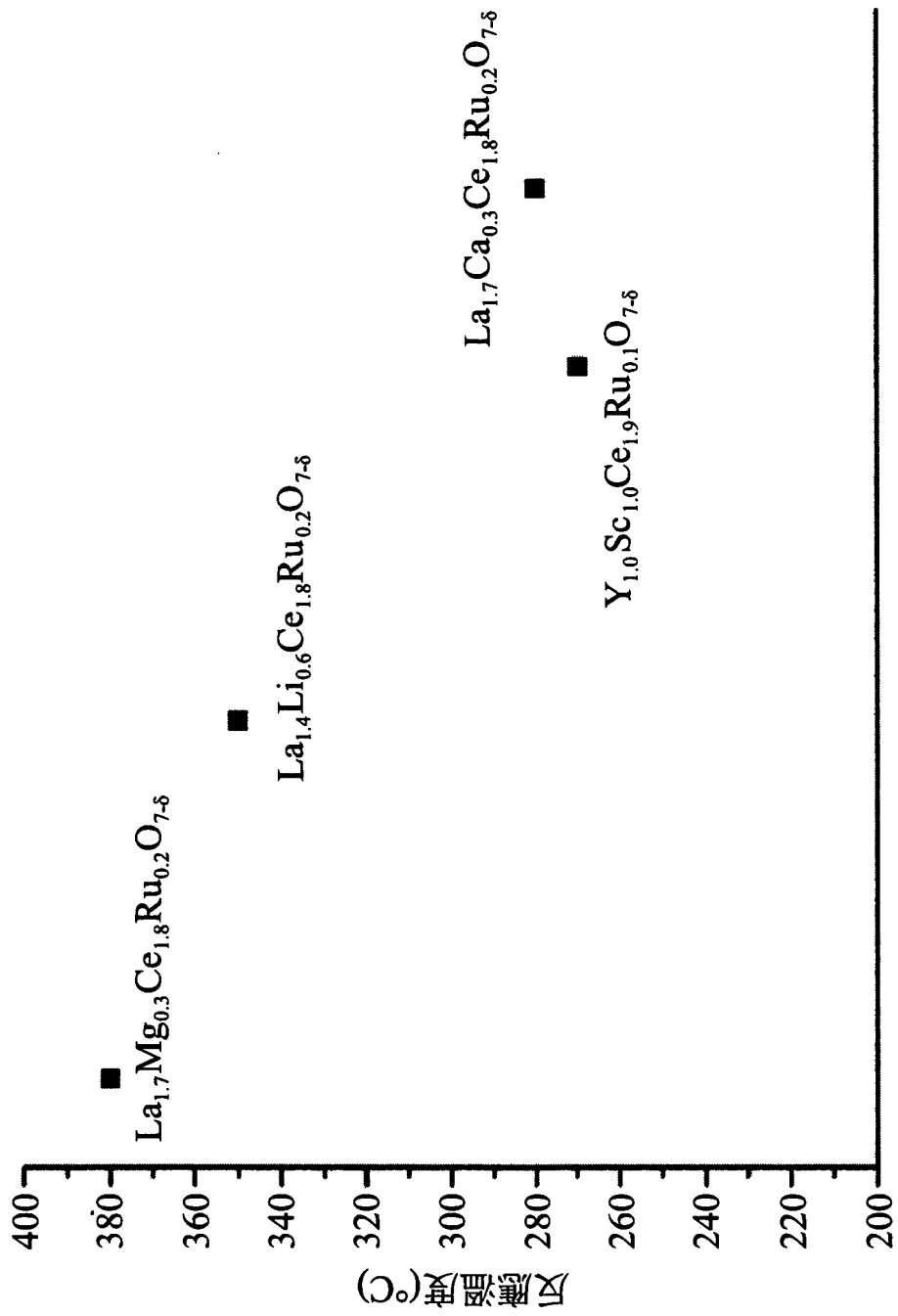
第6圖



第7圖



第8圖



第9圖