



(21) 申請案號：104139376

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 26 日

(51) Int. Cl. :                    *C01B3/02 (2006.01)*                    *B01J32/00 (2006.01)*  
    *B01J37/00 (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)；張原嘉 CHANG, YUAN CHIA (TW)；謝和謹  
 HSIEH, HO CHEN (TW)

(74) 代理人：陳昭誠

申請實體審查：有    申請專利範圍項數：20 項    圖式數：8            共 32 頁

(54) 名稱

用於製備氫氣之觸媒組成物、其製法及其用途

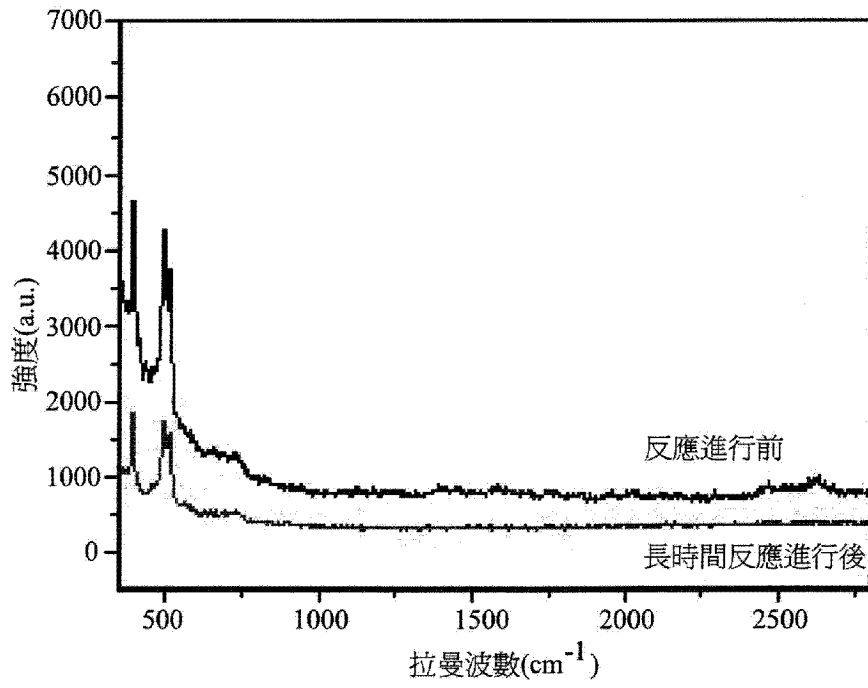
CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCING HYDROGEN AND FABRICATION METHOD AND  
 USE THEREOF

(57) 摘要

一種用於製備氫氣之觸媒組成物及其製法，該組成物包括催化活性成分及承載該催化活性成分之具有燒綠石結構之載體。將本發明所製備之觸媒組成物用於乙醇氧化重組時，能明顯改善觸媒組成物之碳沉積，並在長時間使用下仍維持在高的乙醇轉換率及氣體選擇率。

The present disclosure provides a catalyst composition for producing hydrogen and fabrication method and use thereof, wherein the catalyst composition comprises a catalytic component and a support having a pyrochlore structure. By using the catalyst composition, carbon deposition can be reduced and the oxidative steam reforming of ethanol could be operated for a long period of time with high ethanol conversion and selectivity of hydrogen.

指定代表圖：



第 8 圖

特徵化學式：



201718396

發明摘要

※申請案號: 104.11.26

C01B 3/02 (2006.01)

※申請日:

※IPC分類: B01J 32/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

B01J 37/00 (2006.01)

用於製備氫氣之觸媒組成物、其製法及其用途

CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCING  
HYDROGEN AND FABRICATION METHOD AND USE  
THEREOF

● 【中文】

一種用於製備氫氣之觸媒組成物及其製法，該組成物包括催化活性成分及承載該催化活性成分之具有燒綠石結構之載體。將本發明所製備之觸媒組成物用於乙醇氧化重組時，能明顯改善觸媒組成物之碳沉積，並在長時間使用下仍維持在高的乙醇轉換率及氣體選擇率。

● 【英文】

The present disclosure provides a catalyst composition for producing hydrogen and fabrication method and use thereof, wherein the catalyst composition comprises a catalytic component and a support having a pyrochlore structure. By using the catalyst composition, carbon deposition can be reduced and the oxidative steam reforming of ethanol could be operated for a long period of time with high ethanol conversion and selectivity of hydrogen.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 8 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



# 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組成物、其製法及其用途

CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCING  
HYDROGEN AND FABRICATION METHOD AND USE  
THEREOF

## 【技術領域】

本發明係有關於一種用於製備氫氣之觸媒組成物，更詳而言，係關於一種用於乙醇氧化蒸氣重組製備氫氣之觸媒組成物及其製法。

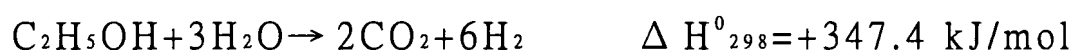
## 【先前技術】

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，該能源並非取之不盡，且在能源生產所產生的二氧化碳及溫室氣體造成全球氣候的暖化危機。因此，為解決環境汙染的問題，急需尋找一種可再生、潔淨且永續的能源來取代化石燃料。

氫氣為一種優異的能源，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，氫氣催化反應之催化活性成分多係使用具有高活性的貴重金屬元素，如銠 (Rh)、鈦 (Ru)、鉑 (Pt)、鈀 (Pd)、銱 (Ir) 等，該等貴重金屬相對提高工業成本；使用鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu) 等金屬元素作為催化活性成分可降底使用上的成本，然而，此類催化活性成分吸附在一般載體如  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、

TiO<sub>2</sub> 上，觸媒組成物轉換的溫度大多係高溫以致碳與碳鍵斷裂而產生副產物碳沉積，使觸媒組成物失去活性、減短其使用壽命，導致無法有效降低成本。

因此，如何減少觸媒組成物之碳沉積、增加壽命，更進一步，達到高能源轉換率係目前亟欲解決的課題。

### 【發明內容】

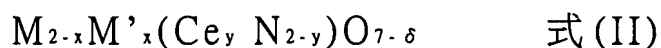
本發明提供一種用於製備氫氣之觸媒組成物，係包括載體及催化活性成分，其中，該載體係如式(I)所示之結構，



其中，A 係選自鹼土金屬及 IIIB 族過渡金屬所組成群組之元素，及 B 係 IVB 族的元素。

本發明復提供一種用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，係包括：在溶劑的存在下，使具有如式(I)所示結構之載體混合催化活性成分或具有催化活性之金屬元素的金屬前驅物；以及移除該溶劑。

於一具體實施例中，該催化活性成分係具有如式(II)所示結構之金屬固溶體，



其中，M 係選自 IIIB 族金屬之元素；

M'係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之元素，且 M 與 M'不同；

N 係過渡金屬元素，且 N 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

$\delta$  為大於 0 至 0.5。

於一具體實施例中，該催化活性成分係具有如式(III)所示結構之金屬固溶體，



其中：

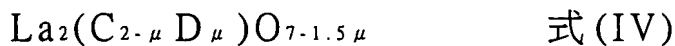
P 係選自鈾(Sc)、釔(Y)及鐳(La)所組成群組之元素；

Q 係選自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈰(Ce)所組成群組之元素；

以及

$z$  之數值範圍為  $0 \leq z \leq 0.4$ 。

於一具體實施例中，該催化活性成分係具有如式(IV)所示結構之金屬固溶體，



C 係選自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈰(Ce)所組成群組之元素；

D 係選自鈷(Co)、鎳(Ni)及銅(Cu)所組成群組之元素；

以及

$\mu$  之數值範圍為  $0 \leq \mu \leq 0.9$ 。

此外，本發明復提供一種該觸媒組成物的用途，係用於乙醇氧化蒸氣重組製備氫氣。

本發明之用於製備氫氣之觸媒組成物藉由具有燒綠石結構之載體承載其他催化活性成分，藉此達到減少碳沉積之目的，使得該觸媒組成物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  $La_2Zr_2O_7$  載體在高溫下亦具有良好穩定



性；

第 2 圖係顯示 5 重量 % Ni/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒組成物使用於乙醇重組器碳氧比為 3:5 之長時間穩定性的產物分析曲線圖；

第 3 圖係顯示 5 重量 % Ni/ZrO<sub>2</sub> 觸媒組成物使用於乙醇重組器碳氧比為 3:5 之長時間穩定性的產物分析曲線圖；

第 4 圖係顯示 5 重量 % Ni/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 觸媒組成物使用於乙醇重組器碳氧比為 3:5 之長時間穩定性的產物分析曲線圖；

第 5 圖係顯示 La<sub>1.4</sub>Li<sub>0.64</sub>Ce<sub>1.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>7-δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒組成物使用於乙醇重組器碳氧比為 3:5 之長時間穩定性的產物分析曲線圖；

第 6 圖係顯示 La<sub>1.4</sub>Li<sub>0.6</sub>Ce<sub>1.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>7-δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒組成物之拉曼光譜圖；

第 7 圖係顯示 La<sub>1.4</sub>Li<sub>0.6</sub>Ce<sub>1.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>7-δ</sub>/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O 觸媒組成物使用於乙醇重組器碳氧比為 3:5 之長時間穩定性的產物分析曲線圖；以及

第 8 圖係顯示 La<sub>1.4</sub>Li<sub>0.6</sub>Ce<sub>1.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>7-δ</sub>/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O 觸媒組成物之拉曼光譜圖。

### 【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。

本發明係以開發具有燒綠石(pyrochlore)結構，例如

$A_2B_2O_7$  之載體，藉以承載催化活性成分而得觸媒組成物，該觸媒組成物應用於乙醇氧化蒸氣重組製備氫氣，經長時間的反應，亦能維持乙醇之高轉換率及氫氣的高選擇率，符合產業的需求。

依據本發明之方法所製備之用於製備氫氣之觸媒組成物，係包括催化活性成分及載體，該載體材料如以下式(I)所示：



其中，A 係選自鹼土金屬及 IIIB 族過渡金屬所組成群組之元素，及 B 係 IVB 族的元素。

於一具體實施例中，A 係選自鈣(Ca)、鋇(Sr)、鋇(Ba)、釷(Sc)、釷(Y)、鐳(La)、鈾(Ce)、釷(Nd)、釷(Sm)、釷(Gd)及鐳(Dy)所組成群組之元素；B 係鈦(Ti)、鋯(Zr)及鉿(Hf)所組成群組之元素。

本發明之用於製備氫氣之觸媒組成物之載體係可根據 Pechini 溶膠凝膠法製備之。具體而言，該製備方法包括先將第一金屬前驅物及第二金屬前驅物溶於去離子水中，依特定莫耳比例加入有機酸及有機溶劑，並攪拌以形成膠體混合物，該第一金屬前驅物及第二金屬前驅物係可為金屬鹽類、金屬水合物或金屬氯化物，其中，該第一金屬前驅物之金屬係選自鹼土金屬及 IIIB 族過渡金屬所組成群組之元素，該第二金屬源係 IVB 族的元素。

於上述製法中，該有機酸之實例包括，但不限於選自酒石酸、葡萄糖酸或檸檬酸。

於上述製法中，該有機溶劑之實例包括，但不限於醇類溶劑，例如，可選自由甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇及異丙醇所組成群組之其中一者。

接著，於 350°C 下將膠體混合物中之有機溶劑移除，再經煅燒以得到該燒綠石結構之奈米粉體，其中，煅燒的時間約 1 至 7 小時、較佳為 5 小時，該煅燒之溫度為 600 至 900°C。

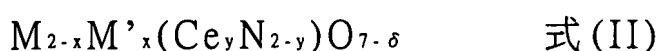
隨後，將孔洞生成劑與該奈米粉體均勻混和，並施加壓力下壓製成錠狀塊材，隨後進行鍛燒，煅燒時間為 1 至 5 小時，較佳為 1 小時，最後利用敲擊與過篩得到載體。其中，該次煅燒溫度為 1200 至 1600°C，較佳地，係為 1600°C。

根據上述製法，該孔洞生成劑可為聚乙烯醇(PVA)或聚乙烯醇縮丁醛(PVB)之其中一者，且其含量係 5 至 10 重量%，亦即 100 克奈米粉體中可添加 5 至 10 克孔洞生成劑。

另外，於一具體實施例中，A 係選自鈦(Sc)、釔(Y)及鏷(La)所組成群組之元素，B 係選自由鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈹(Hf)所組成群組之元素。

於一具體實施例中，A 係鏷(La)，B 係鋯(Zr)。

依據本發明之方法所製備之用於製備氫氣之催化活性成分係具有如式(II)所示結構之金屬固溶體，



其中，M 係選自 IIIB 族金屬之元素；

M' 係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組

之元素，且 M 與 M'不同；

N 係過渡金屬元素，且 N 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

$\delta$  為大於 0 至 0.5。

於一具體實施例中，M 係選自鈦(Sc)、釔(Y)及鑰(La)所組成群組之元素，M'係選自鹼金屬、鹼土金屬、鈦(Sc)、釔(Y)及鑰(La)所組成群組之元素。

於一具體實施例中，N 係選自由鈦(Ru)、鐵(Os)、銻(Rh)、銥(Ir)及銱(Re)所組成群組之元素。

於另一具體實施例中，M 係鑰(La)，M'係鋰(Li)，N 係鈦(Ru)。

於又一具體實施例中，M 係鑰(La)，M'係鎂(Mg)或鈣(Ca)，N 係鈦(Ru)。

於另一具體實施例中，M 係釔(Y)，M'係鈦(Sc)，N 係鈦(Ru)。

本發明之用於製備氫氣之觸媒組成物之催化活性成分(II)的製法，亦可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有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源及銻源，並攪拌該有機溶劑，以形成膠體混合物，其中，該第一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，該第二金屬源之金屬係 IIIB 族金屬，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

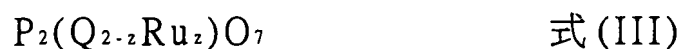
IIIB 族金屬及鑷系元素。

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  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ 。而該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。

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，其中，該煅燒之溫度為 600 至 900°C，得到該膠體混合物形成的金屬固溶體。

於另一具體實施例中，該催化活性成分係具有如式(III)所示結構之金屬固溶體，

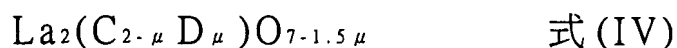


其中：

P 係選自鈥(Sc)、釷(Y)及鑷(La)之其中一元素；Q 係選

自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈾(Ce)之其中一元素；以及  $z$  之數值範圍為  $0 \leq z \leq 0.4$ 。

於另一具體實施例中，該催化活性成分係具有如式(IV)所示結構之金屬固溶體，



其中：

C 係選自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈾(Ce)所組成群組之元素；D 係選自鈷(Co)、鎳(Ni)及銅(Cu)所組成群組之元素；以及  $\mu$  之數值範圍為  $0 \leq \mu \leq 0.9$ 。

本發明之用於製備氫氣之觸媒組成物之催化活性成分(III)及(IV)的製法，係根據溶膠凝膠法來製備金屬固溶體，首先，於有機溶劑中加入第一金屬源、第二金屬源、第三金屬源，並攪拌該有機溶劑，以形成膠體混合物，其中，該第一金屬源之金屬係選自鈾(Sc)、釔(Y)及鐳(La)之其中一者，該第二金屬源之金屬係鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈾(Ce)之其中一者，且該第一金屬源不同於該第二金屬源，該第三金屬源係鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)及鈳(Ru)。

添加界面活性劑於該混合物中，界面活性劑之含量並無特別限制。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。而該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、第三金屬源及鈾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。

接著，可依傳統的方法操作煅燒步驟，以 350 至 550 °C 進行第一段溫度煅燒，在以 800 至 1000°C 進行第二段溫度煅燒，其中，每段溫度煅燒時間為 1 至 5 小時，較佳為 5 小時，得到該膠體混合物形成的金屬固溶體。

本發明之用於製備氫氣之觸媒組成物的製法係根據含浸法 (Impregnation method) 來製備，在溶劑的存在下，使具有式 (I) 所示結構之載體混合催化活性成分或具有催化活性之金屬元素的金屬前驅物，經由升溫，例如於 80 至 100 °C 移除該溶劑。

於一具體實施例中，該催化活性成分為具有上述燒綠石結構之催化活性成分，例如式 (II)、(III) 或 (IV) 之金屬固溶體。

於另一具體實施例中，係混合金屬前驅物，則該金屬前驅物係選自金屬鹽、金屬水合物或金屬氯化物，且該金屬前驅物之具有催化活性之金屬元素係選自鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、銻 (Rh)、鈳 (Ru)、鉑 (Pt)、鈀 (Pd) 及銱 (Ir) 所組成群組之其中一者或二者。

根據上述製法，係使具有如式 (I) 所示結構之載體混合該催化活性成分，且該溶劑係使用醇類溶劑。例如，該醇類溶劑係選自甲醇、乙醇、丁醇或異丙醇。

根據上述製法之一具體實施例，係使如式(I)所示結構之載體混合具有催化活性之金屬元素的金屬前驅物，且該製造方法復包括煅燒處理。煅燒步驟可依傳統方法，於非限制性實施例中，將該膠體混合物進行煅燒 3 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 200 至 400°C。在此實施例中，該催化活性成分係選自鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、銻(Rh)、鈦(Ru)、鉑(Pt)、鈀(Pd)及銱(Ir)所組成群組之其中一者或二者的元素。

### 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。

#### 製備例 1 具燒綠石結構之載體材料的製備方法

使用 Pechini 溶膠-凝膠法製作具燒綠石結構之載體材料  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。將硝酸金屬(La、Zr)鹽類作為前驅溶液溶於去離子水中，之後以金屬：檸檬酸(CA)：乙二醇(EG)=1：3：4 之莫耳比例加入檸檬酸(CA)及乙二醇(EG)，並於 100°C 溫度下攪拌該溶液成膠體，於 350°C 下移除有機膠體，並在 800°C 下鍛燒並持溫 5 小時，以形成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的奈米粉體，之後將 10 重量%聚乙烯醇縮丁醛(PVB)作為孔洞生成劑與該奈米粉體均勻混和，並在 8 噸的壓力下壓製成錠狀並將錠狀塊材置於 1600°C 下鍛燒並持溫一小時，並利用敲擊與過篩得到約 16~18 mesh 的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  載體。

如第 1 圖所示，該  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  載體材料在高溫下亦具有



良好穩定性。

## 製備例 2 具燒綠石結構之催化活性成分的製備方法

使用溶膠-凝膠法製作，將 0.5 公克的界面活性劑 P123 溶於 5 公克的乙醇中，接著將 0.35 莫耳的硝酸鏷、0.15 莫耳的硝酸鋰 ( $\text{LiNO}_3$ )、0.45 莫耳的硝酸鈾以及 0.05 莫耳的氯化鈦加入乙醇中，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  $40^\circ\text{C}$  環境下進行膠化形成膠體混合物。隨後，於  $250^\circ\text{C}$  移除該界面活性劑，再將該膠體混合物進行  $900^\circ\text{C}$  之煅燒 5 小時，形成金屬固溶體  $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7.8}$ 。

## 製備例 3

使用含浸法，加入製備例 1 所製備之載體  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  於  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  水溶液，並均勻混合，其中，與載體重量相比，Ni 含量為約 5 重量%，再以  $300^\circ\text{C}$  溫度鍛燒 5 小時，得到如表 1 所示組成之觸媒組成物。

## 製備例 4

利用含浸法將製備例 2 所製備之  $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7.8}$  催化活性成分約 0.1 公克加入乙醇溶劑約 3 毫升，並以超音波震盪處理，再將  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  載體浸於該溶液中，最後以  $80^\circ\text{C}$  溫度去除溶劑，重複該步驟至少 5 次，即得到如表 1 所示組成之  $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7.8} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之觸媒組成物。

## 製備例 5

利用含浸法將製備例 2 所製備之  $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7.8}$  催化活性成分約 0.025 公克加入乙醇溶劑約 3 毫升，再

將  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  載體浸於該溶液中，最後以  $80^\circ\text{C}$  溫度去除溶劑，重複上述步驟至少 5 次，即得到如表 1 所示組成之  $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$  /  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  之觸媒組成物。

### 製備例 6

根據製備例 3 之方法，將重量比 5 重量%之 Ni 催化活性成分形成於  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  載體上，以得到如表 1 所示組成之 5 重量% Ni /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  觸媒組成物。

### 製備例 7

根據製備例 3 之方法，將 5 重量% Ni 催化活性成分及  $\text{CeO}_2$  輔助劑形成於  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  載體上，其中， $\text{CeO}_2$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  金屬氧化物重量比為 1 : 10，以得到如表 1 所示組成之 5 重量% Ni /  $\text{CeO}_2$  /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  觸媒組成物。

### 製備例 8

根據製備例 3 之方法，將重量比 5 重量% Ni 催化活性成分形成於  $\text{ZrO}_2$  載體上，以得到如表 1 所示組成之 5 重量% Ni /  $\text{ZrO}_2$  觸媒組成物。

表 1

	催化活性成分材料(輔助材料)	載體材料
製備例 3	Ni	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
製備例 4	$\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
製備例 5	$\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
製備例 6	Ni	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
製備例 7	Ni/ $\text{CeO}_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
製備例 8	Ni	$\text{ZrO}_2$

### 測試例 1

將製備例 6 所製備之 5 重量% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒組成物進行乙醇氧化蒸氣重組器之產物分析，並將結果紀錄於表 2。

在每小時氣體時空速度(gas hour space velocity, GHSV) 為 160,000 h<sup>-1</sup> 流入空氣，進量碳氧比為 3:5，乙醇和水比例為 1:3，以及 500°C 之反應溫度下，在反應啟動開始，即產生大量碳沉積而失去其活性，無法繼續進行長時間測試。

### 測試例 2

製備例 7 所製備之 5 重量% Ni/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒組成物在根據測試例 1 條件進行乙醇重組器之產物分析，並將結果紀錄於表 2。

在長時間 23 個小時的反應後，乙醇轉換率將近 85%；而由氫氣生成率來看，下降至 35% 的選擇率，一氧化碳選擇率為 40%，在經過 10 個小時分析，便產生大量的碳的沉積使其觸媒組成物活性降低，如第 2 圖所示。

### 測試例 3

製備例 8 所製備之 5 重量% Ni/ZrO<sub>2</sub> 觸媒組成物在根據測試例 1 條件進行乙醇重組器之產物分析，並將結果紀錄於表 2。

此外，如第 3 圖所示，係顯示乙醇轉換率( $X_{EtOH}$ )、氫氣選擇率( $S_{H_2}$ )、一氧化碳選擇率( $S_{CO}$ )、二氧化碳選擇率( $S_{CO_2}$ )、甲烷選擇率( $S_{CH_4}$ )、乙烯選擇率( $S_{C_2H_4}$ )及乙醛選擇率

(S<sub>CH<sub>3</sub>CHO</sub>)。

相較於製備例 7 之觸媒組成物，有較好的氫氣選擇率 70%和一氧化碳選擇率 60%，在超過 10 小時的反應後，乙醇轉換率約 75%，無明顯碳沉積生成，但在高溫下不穩定易碎，因此在應用上也受到限制。

#### 測試例 4

製備例 3 所製備之 5 重量% Ni/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 觸媒組成物在根據測試例 1 條件進行乙醇重組器之產物分析，並將結果紀錄於表 2。

此外，如第 4 圖所示，在長時間 110 個小時的反應後，乙醇轉換率還維持接近 100%，在反應經過 80 小時之後，氫氣選擇率還維持 80%，一氧化碳選擇率為 50%，使用 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 作為載體的催化活性成分鎳(Ni)在經過 110 個小時反應仍具有相當好的活性。

#### 測試例 5

製備例 4 所製備之 La<sub>1.4</sub>Li<sub>0.6</sub>Ce<sub>1.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>7-δ</sub> / γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒組成物在反應溫度 350°C，乙醇和水比為 1：3，在每小時氣體時空速度(gas hour space velocity, GHSV)為 160,000 h<sup>-1</sup> 流入空氣，進量碳氧比為 3：5 條件下，進行將近 100 個小時的分析，並將結果紀錄於表 2。

此外，如第 5 圖，乙醇轉換率將近 100%；而由氣體選擇率來看亦有良好表現，氫氣選擇率為 100%和一氧化碳選擇率為 45%，在反應經過 100 小時後進一步進行碳沉積分析。

長時間 100 小時後進行拉曼光譜分析，拉曼波數 1400 至 1500( $\text{cm}^{-1}$ )之間為碳沉積的生成訊號，由第 6 圖可知經過 100 小時反應進行的催化活性成分有碳沉積的生成，使得觸媒  $\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  漸漸失去其活性。

### 測試例 6

$\text{La}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{7-\delta} / \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  觸媒組成物在根據測試例 5 之相同條件下進行近 100 個小時反應時間，並將結果紀錄於表 2。

此外，如第 7 圖所示，其乙醇轉換率還維持將近 100%；而在反應經過 100 小時，仍有最佳的氣體選擇率，氫氣選擇率為 95%和一氧化碳選擇率為 50%。

長時間 100 小時後進行拉曼光譜分析，在拉曼波數 1400 至 1500 ( $\text{cm}^{-1}$ )之間為碳沉積的生成訊號，由第 8 圖所示，在經過 100 小時反應後，該觸媒組成物沒有明顯的碳沉積生成。

表 2

測試例	觸媒組成物	反應溫度	乙醇轉換率 (時間)	氣體選擇率 H <sub>2</sub> /CO	碳沉積
測試例 1	製備例 6	500°C	X	X	啟動即產生大量碳沉積
測試例 2	製備例 7	500°C	85% (25hr)	35%/40%	10hr 大量碳沉積
測試例 3	製備例 8	500°C	75% (11hr)	70%/60%	11hr 無明顯碳沉積生成，但長時間高溫下粉碎，無法繼續進行測試。
測試例 4	製備例 3	500°C	100% (110hr)	80%/50% (80hr)	110hr 後少量碳沉積
測試例 5	製備例 4	350°C	100% (110hr)	100%/45%	100hr 出現碳沉積
測試例 6	製備例 5	350°C	100% (110hr)	95%/50% (100hr)	100hr 無碳沉積

綜上所述，本發明之用於製備氫氣之觸媒組成物應用於非貴重金屬之催化活性成分時，可維持良好的乙醇轉換率，應用於含貴重金屬之催化活性成分時則復可維持高氫氣選擇率，並皆能有效降低反應中之碳與碳之間的斷裂而產生的 CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 與 CH<sub>3</sub>CHO 等副產物，避免造成碳沉積，進一步提高觸媒組成物之壽命。

### 【符號說明】

無。

## 申請專利範圍

1. 一種用於製備氫氣之觸媒組成物，係包括：

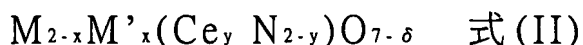
催化活性成分；以及

具有如式(I)所示結構之載體，係承載該催化活性成分，



其中，A 係選自鹼土金屬及 IIIB 族過渡金屬所組成群組之元素，及 B 係 IVB 族的元素。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，A 係選自鈣(Ca)、鋇(Sr)、鋇(Ba)、釷(Sc)、釷(Y)、鐳(La)、銻(Ce)、釷(Nd)、釷(Sm)、釷(Gd)及釷(Dy)所組成群組之元素。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，B 係選自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈷(Hf)所組成群組之元素。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，該催化活性成分係具有如式(II)所示結構之金屬固溶體，



其中，M 係選自 IIIB 族金屬之元素；

M' 係選自鹼金屬、鹼土金屬及 IIIB 族金屬所組成群組之元素，且 M 與 M' 不同；

N 係過渡金屬元素，且 N 不為 IIIB 族金屬及鐳系元素；

x 為 0.1 至 1.0；

y 為 1.8 至 1.9；以及

$\delta$  為大於 0 至 0.5。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，M 係選自釷(Sc)、釔(Y)及鐳(La)所組成群組之元素，M'係選自鹼金屬、鹼土金屬、釷(Sc)、釔(Y)及鐳(La)所組成群組之元素。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，M 係鐳(La)，M'係鋰(Li)，N 係鈦(Ru)。
7. 如申請專利範圍第 4 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，M 係鐳(La)，M'係鎂(Mg)或鈣(Ca)，N 係鈦(Ru)。
8. 如申請專利範圍第 4 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，M 係釔(Y)，M'係釷(Sc)，N 係鈦(Ru)。
9. 如申請專利範圍第 4 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，N 係選自由鈦(Ru)、鐵(Os)、銻(Rh)、銥(Ir)及錒(Re)所組成群組之元素。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，該催化活性成分係具有如式(III)所示結構之金屬固溶體，



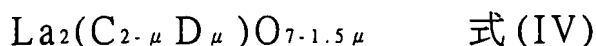
其中，P 係選自釷(Sc)、釔(Y)及鐳(La)所組成群組之元素；

Q 係選自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈾(Ce)所組成群組之元素；以及



$z$  之數值範圍為  $0 \leq z \leq 0.4$ 。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，該催化活性成分係具有如式(IV)所示結構之金屬固溶體，



其中，

C 係選自鈦(Ti)、鋯(Zr)及鈾(Ce)所組成群組之元素；

D 係選自鈷(Co)、鎳(Ni)及銅(Cu)所組成群組之元素；以及

$\mu$  之數值範圍為  $0 \leq \mu \leq 0.9$ 。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製備氫氣之觸媒組成物，其中，該催化活性成分係選自鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、銻(Rh)、鈳(Ru)、鉑(Pt)、鈀(Pd)及銱(Ir)所組成群組之其中一者或二者的元素。

13. 一種用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，係包括：  
在溶劑的存在下，使具有如式(I)所示結構之載體混合催化活性成分或具有催化活性之金屬元素的金屬前驅物，



其中，A 係選自鹼土金屬及 IIIB 族過渡金屬所組成群組之元素，及 B 係 IVB 族的元素；以及

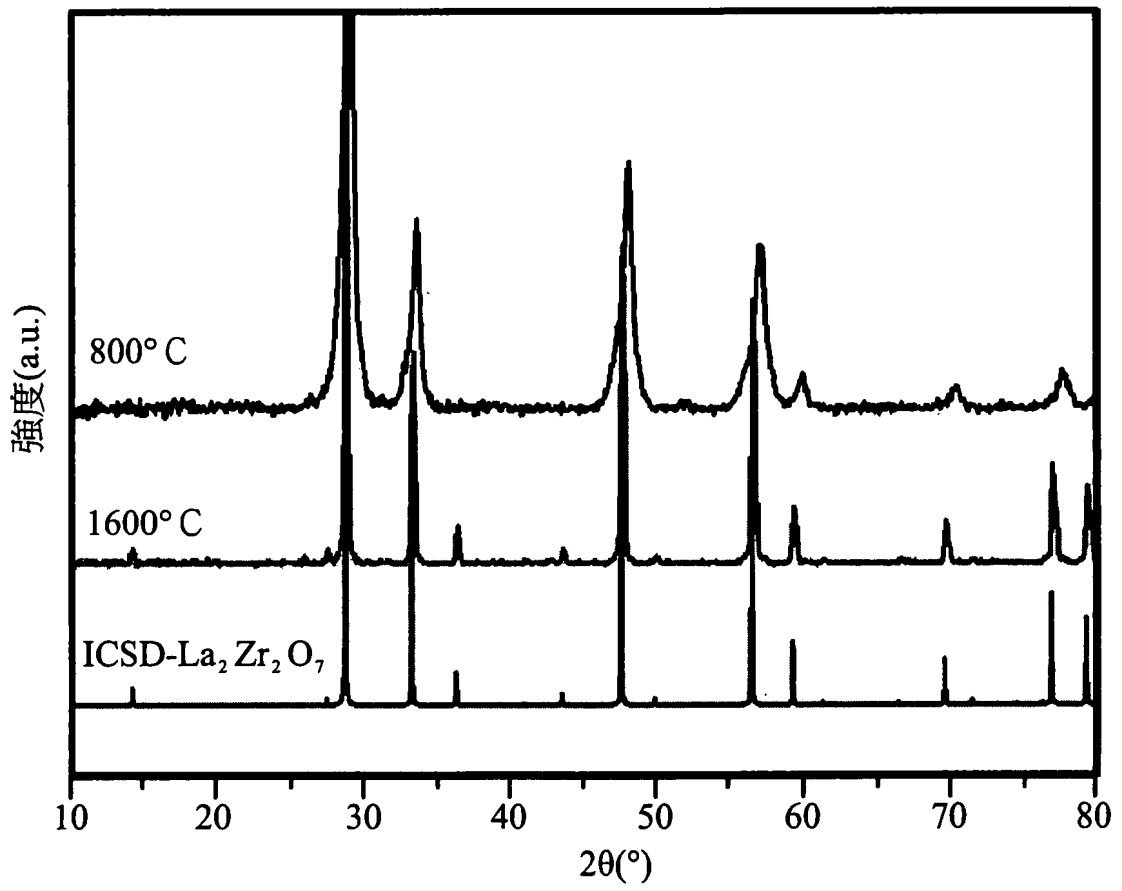
移除該溶劑。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述用於製備氫氣之觸媒組成

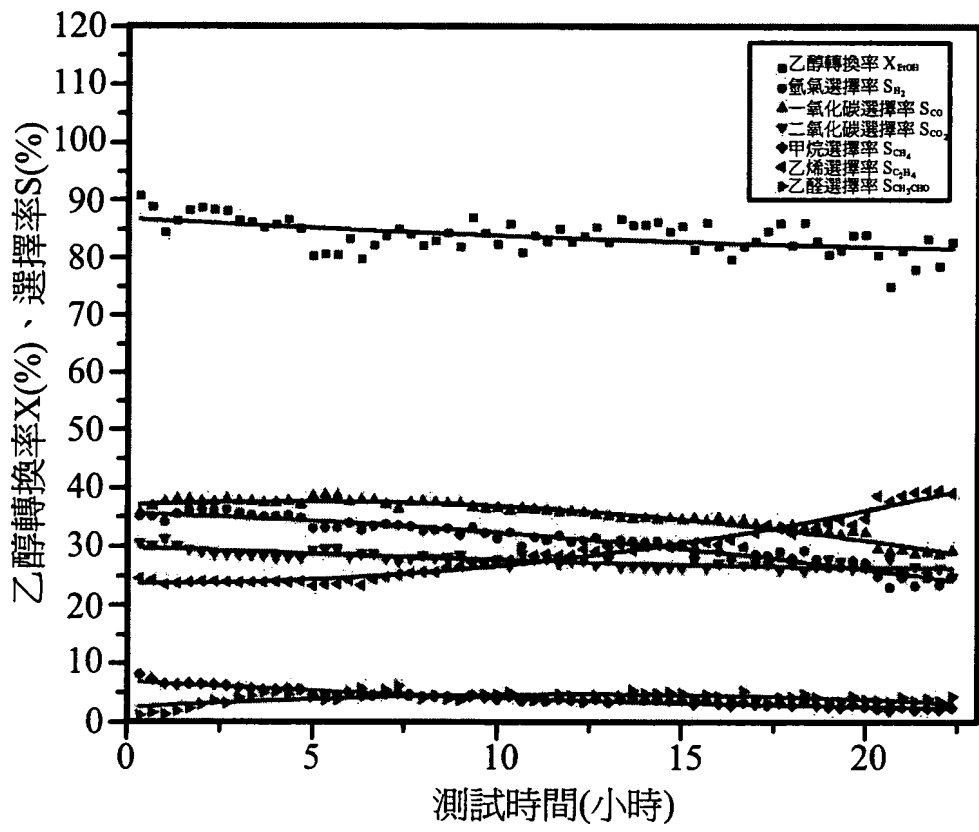
物的製造方法，其中，該催化活性成分係選自如申請專利範圍第 4 至 11 項中任一項之金屬固溶體。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，其中，該金屬前驅物係選自金屬鹽、金屬水合物或金屬氯化物，且該金屬前驅物之具有催化活性之金屬元素係選自鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、銻(Rh)、鈳(Ru)、鉑(Pt)、鈀(Pd)及銱(Ir)所組成群組之其中一者或二者。
16. 如申請專利範圍第 13 項所述用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，係使具有如式(I)所示結構之載體混合該催化活性成分，且該溶劑係醇類溶劑。
17. 如申請專利範圍第 16 項所述用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，其中，該醇類溶劑係選自由甲醇、乙醇、丁醇或異丙醇。
18. 如申請專利範圍第 13 項所述用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，其中，係於 80 至 100°C 移除該溶劑。
19. 如申請專利範圍第 13 項所述用於製備氫氣之觸媒組成物的製造方法，在使具有如式(I)所示結構之載體混合具有催化活性之金屬元素的金屬前驅物時，復包括煅燒處理，俾使具有如式(I)所示結構之載體承載該具有催化活性之金屬元素，其中，該煅燒溫度係 200 至 400 °C，該煅燒時間係 3 至 7 小時。
20. 一種如申請專利範圍第 1 項所述之觸媒組成物的用途，係用於乙醇氧化蒸氣重組製備氫氣。

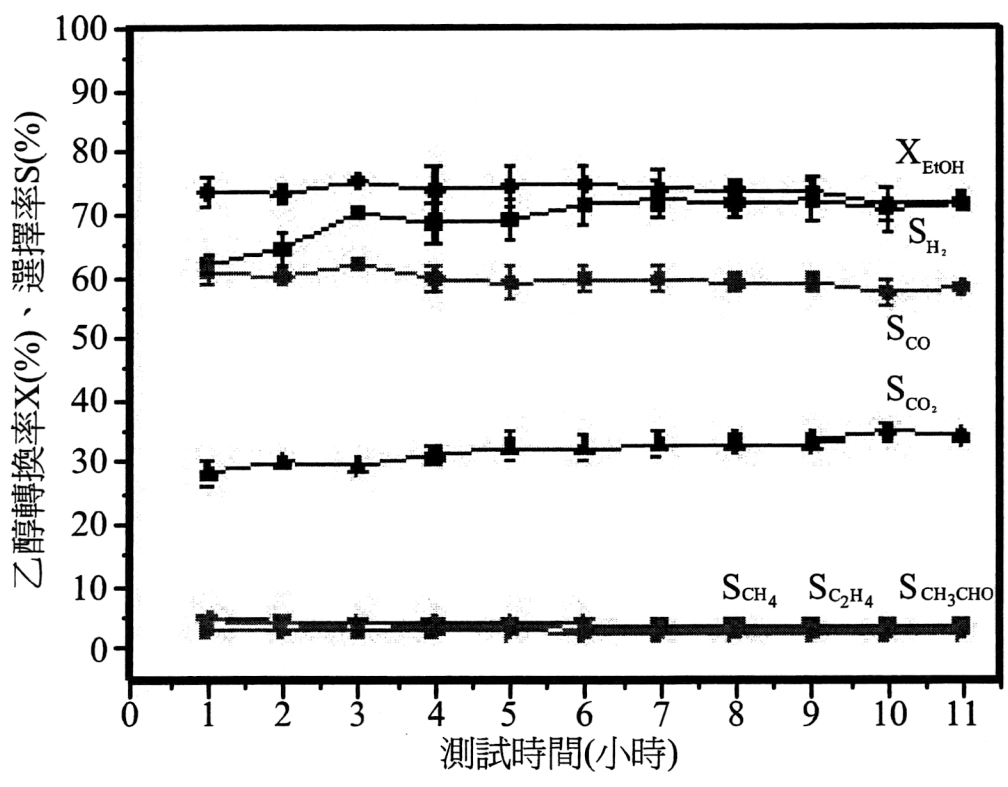
圖式



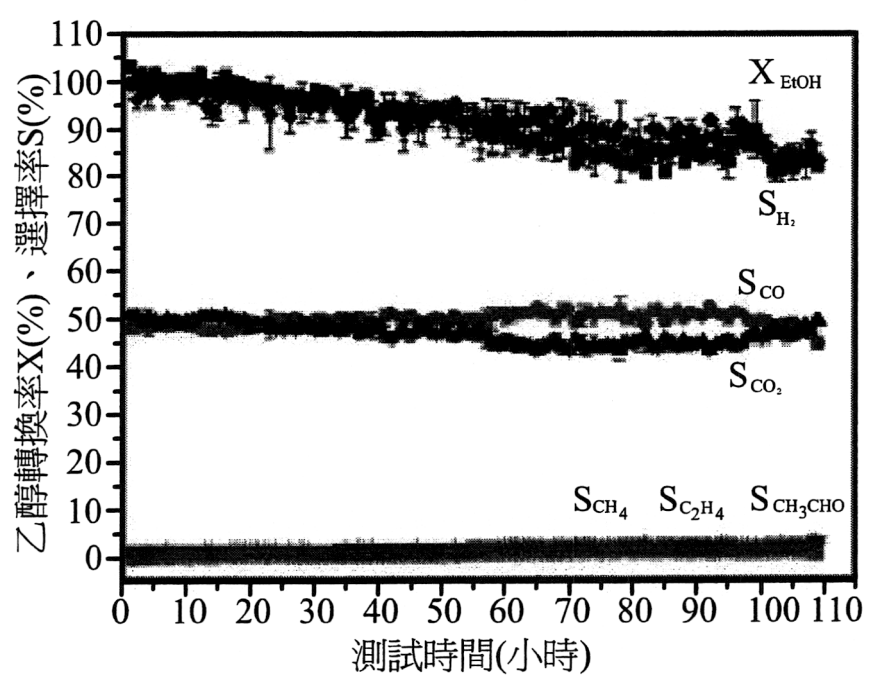
第 1 圖



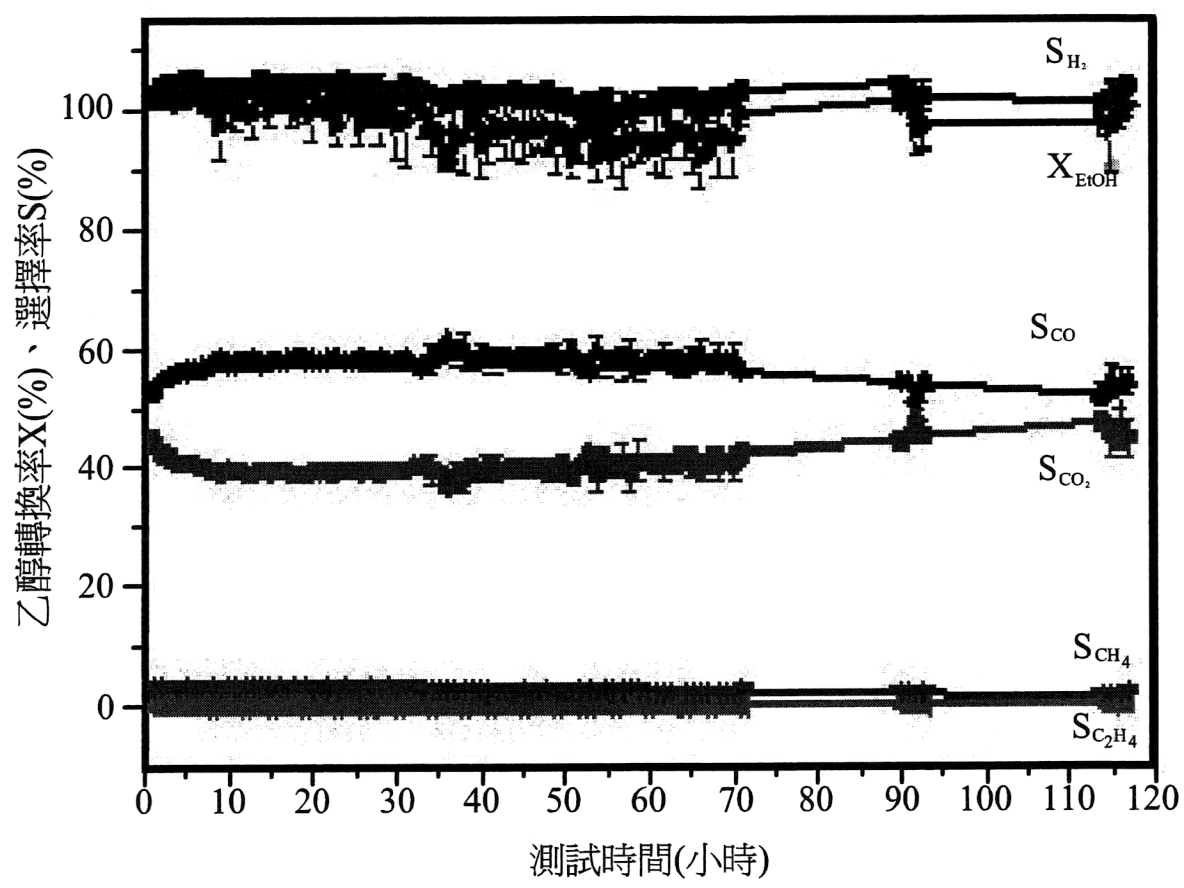
第 2 圖



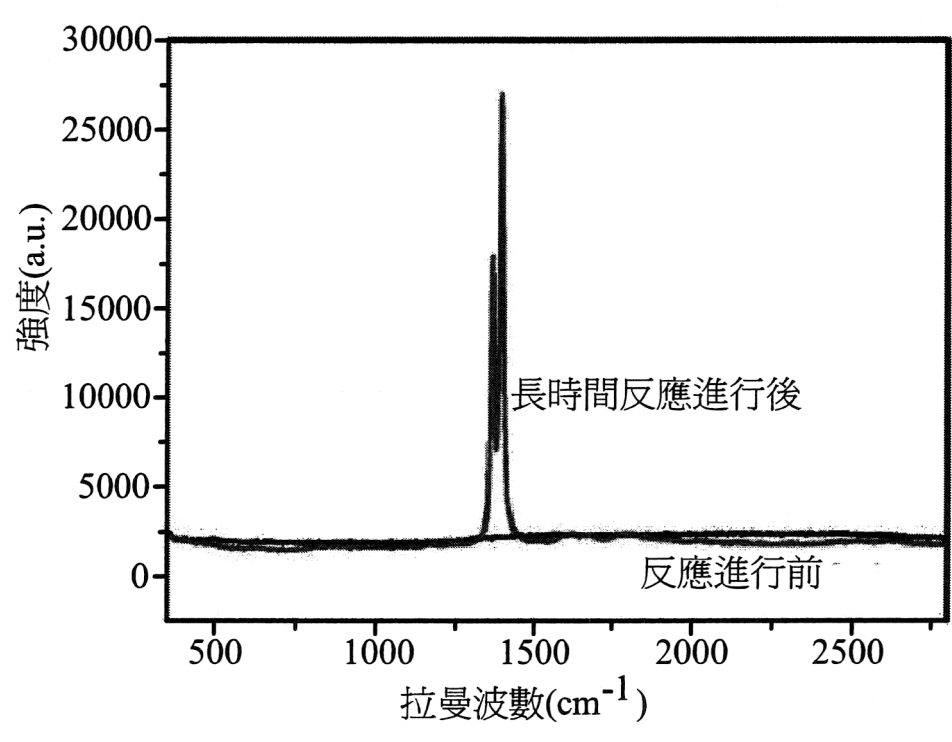
第 3 圖



第 4 圖

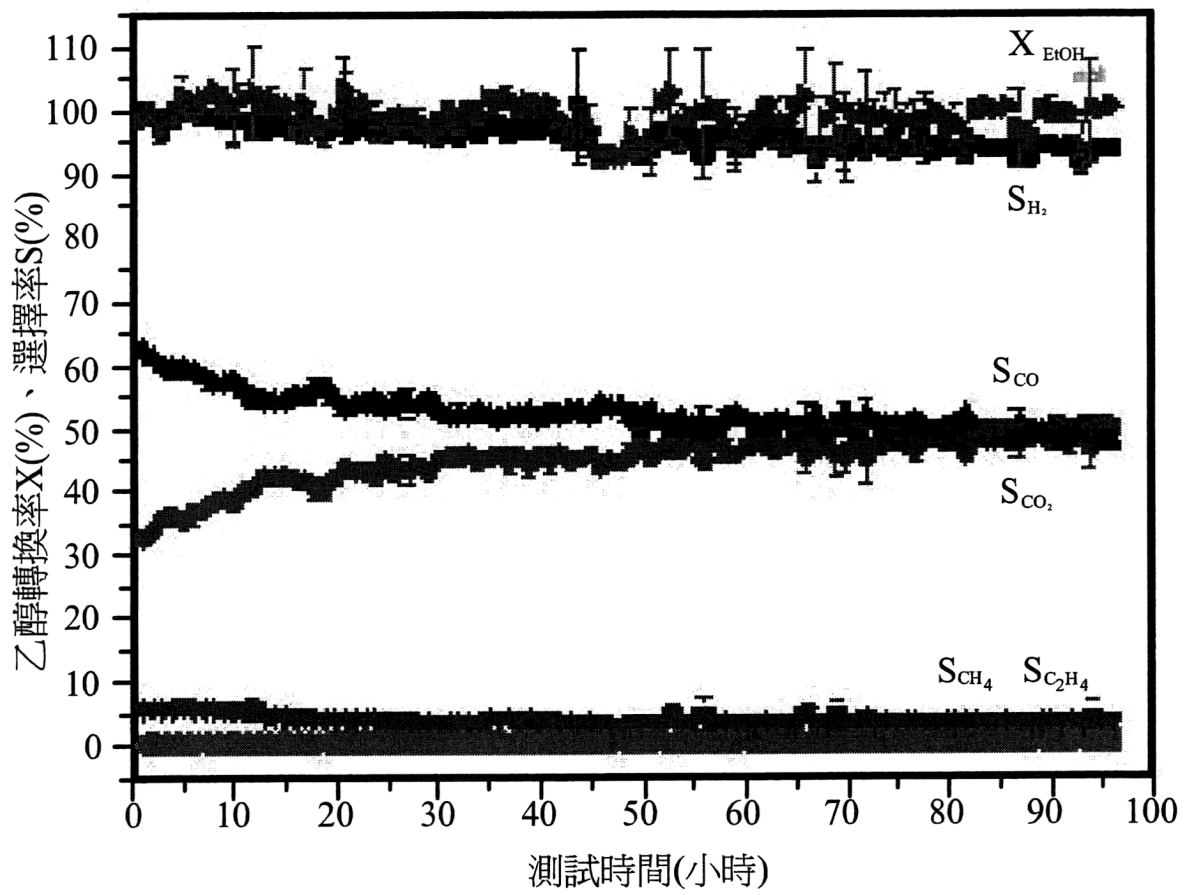


第 5 圖

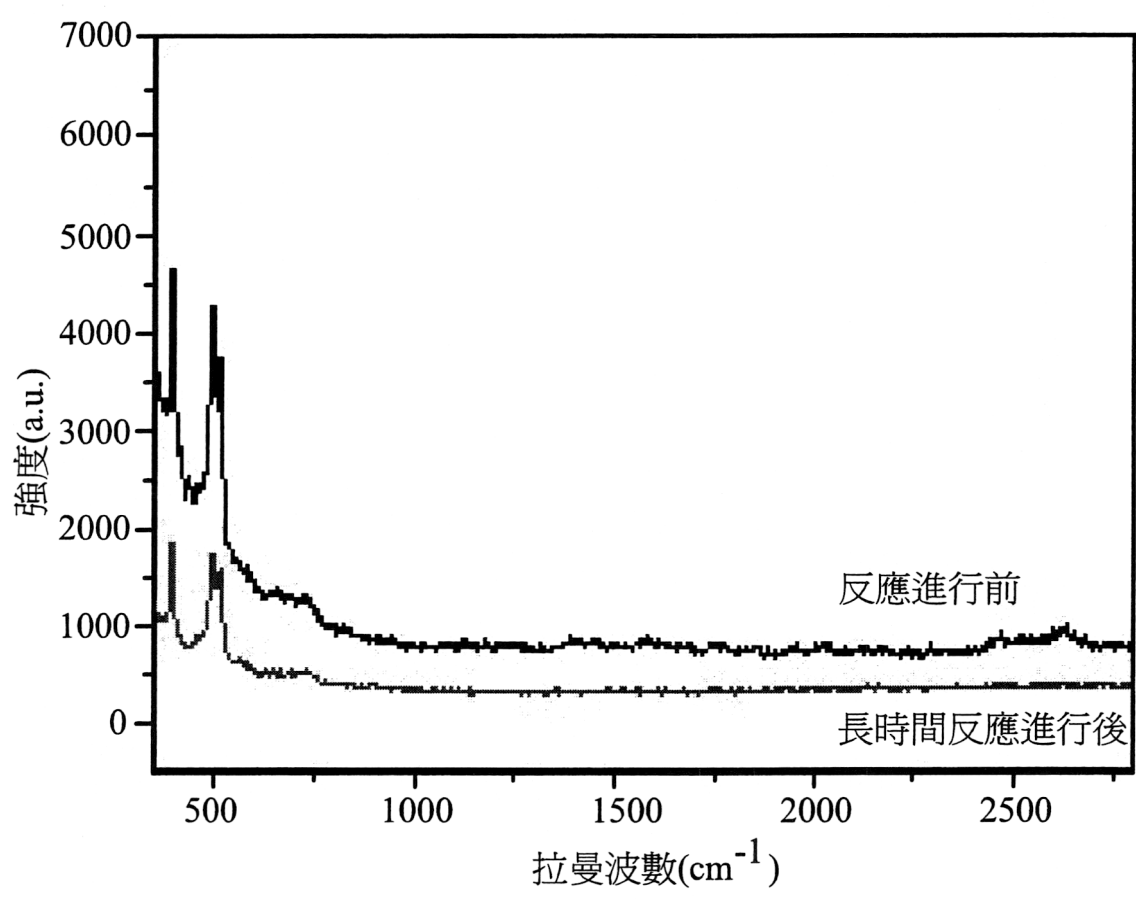


第 6 圖





第 7 圖



第 8 圖