

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

753009

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93114133

※申請日期：93年05月19日

※IPC分類：B01D23/12

壹、發明名稱：

(中) 含氧烴類的改質觸媒、使用該觸媒之氫或合成氣體之製造方法及燃料電池裝置(外) 酸素含有炭化水素の改質触媒、それを用いた水素又は合成ガスの製造方法及び燃料電池システム

貳、申請人：(共1人)

1. 姓名：(中) 出光興産股份有限公司(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.代表人：(中) 1. 富永一途(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共1人)

1. 姓名：(中) 江口浩一(英) EGUCHI, KOICHI地址：(中) 日本國京都府京都市西京區京都大學桂(英) Kyoto University Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, Japan

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/05/20 ; 2003-142573 有主張優先權2. 日本 ; 2003/09/02 ; 2003-309696 有主張優先權3. 日本 ; 2003/09/16 ; 2003-322949 有主張優先權4. 日本 ; 2004/01/23 ; 2004-015343 有主張優先權

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

753009

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93114133

※申請日期：93年05月19日

※IPC分類：B01D23/12

壹、發明名稱：

(中) 含氧烴類的改質觸媒、使用該觸媒之氫或合成氣體之製造方法及燃料電池裝置(外) 酸素含有炭化水素の改質触媒、それを用いた水素又は合成ガスの製造方法及び燃料電池システム

貳、申請人：(共1人)

1. 姓名：(中) 出光興産股份有限公司(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.代表人：(中) 1. 富永一途(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共1人)

1. 姓名：(中) 江口浩一(英) EGUCHI, KOICHI地址：(中) 日本國京都府京都市西京區京都大學桂(英) Kyoto University Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, Japan

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/05/20 ; 2003-142573 有主張優先權2. 日本 ; 2003/09/02 ; 2003-309696 有主張優先權3. 日本 ; 2003/09/16 ; 2003-322949 有主張優先權4. 日本 ; 2004/01/23 ; 2004-015343 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含氧烴類的改質觸媒，使用該觸媒之氫或合成氣體之製造方法，及燃料電池裝置者，更詳細者係有關使用具良好耐熱性之含銅尖晶石構造之金屬氧化物、或含此者與固體酸性物質之大幅提昇單位表面積活性之含氧的烴類改質觸媒、及此改質觸媒後，於含氧烴類中施與各種改質後，有改製造氫或合成氣體之方法、以及利用此改質觸媒之燃料電池裝置者。

【先前技術】

合成氣體係由一氧化碳及氫所成，除做為甲醇合成、氧合成、費－托合成等原料氣體之使用外，廣泛做為氫合成、各種化學製品原料之使用者。

此合成氣體可藉由先行石炭之氣化方法、或以天然氣體等做為原料之烴類的水蒸氣改質法、部份氧化改質法等後製造之。惟，石炭之氣化方法中，除必為複雜、高價之石炭氣化爐之外，更出現大規模裝置等之問題。又，烴類之水蒸氣改質法中，伴隨反應之高度吸熱，而務必以 700~1200℃ 之高溫下進行反應，且須特殊之改質爐，所使用之觸媒被要求為高度耐熱性等問題點產生，更且，烴類之部份氧化改質中亦必為高溫者，因此，務必使用特殊之部份氧化爐，且，伴隨該反應產生大量之煤，而造成其處理問題之困擾、觸媒容易劣化等問題產生。

(2)

因此，為解決該問題，近年來，以二甲醚等含氧烴類做為原料之使用，嘗試於此施行各種改質，製造合成氣體者。

另外，近年來，由環境問題其新能量技術醒目，做為此新能量技術之一的燃料電池被重視之。此燃料電池係藉由電氣化學反應氫與氧後，使化學能量轉換呈電氣觸媒者，具有高效率能量利用之特徵，做為民生用、產業用或汽車用等，被積極研究實用化者。

做為此燃料電池之氫源者有以甲醇、甲烷為主體之液化天然氣體，以此天然氣體做為主成份之都市氣體，以天然氣體做為原料之合成液體燃料，更針對石油系之輕油、燈油等石油系烴類進行研究。

使用此等石油系烴類製造氫時，一般，針對該烴類，於觸媒之存在下進行水蒸氣改質處理，部份氧化改質處理等，惟，此時，仍產生上述之問題點。因此，製造氫時，仍以二甲醚等含氧烴類做為原料使用之方法，而各種方法被嘗試進行之。

以二甲醚等含氧烴類做為原料者，於此進行各種改質後針對製造氫，合成氣體時所使用之觸媒者，目前為止被揭示各種方法，而，其中使用 Cu 系觸媒後，以含氧烴類做為改質技術者，被揭示有如：使用含 Cu 之觸媒後，由含氧烴類與二氧化碳製造合成氣體之觸媒及利用此之合成氣體的製造方法（如：特開平 10-174869 號公報），使用含 Cu 之觸媒，由含氧烴類與水蒸氣製造氫之觸媒及利

(3)

用此之氫的製造方法（如：特開平 10-174871 號公報）、由擔載含 Cu 於固體酸之金屬所成之含氧烴類之改質觸媒（如：特開 2001-96159 號公報、特開 2001-96160 號公報），由含 Cu 物質與固體酸性物質之混合物所成者，由含氧烴類與水蒸氣製造氫之觸媒及使用此製造氫之方法（如：特開 2003-10684 號公報）、由含 Cu 之物質與固體酸性物之混合物所成者，由含氧烴類與水蒸氣製造合成氣體之觸媒及使用此之合成氣體的製造方法（如：特開 2003-33656 號公報）等。

惟，此等技術中所使用之 Cu 系觸媒其耐熱性均不良，因此，為提昇反應活性時，將無法避免提昇反應溫度造成觸媒劣化之問題。

【發明內容】

本發明於此狀況下，以提供一種使用含銅，且耐熱性佳之大幅提昇單位表面積活性之含氧烴類之改質觸媒、及此改質觸媒後，於含氧烴類進行各種改質後，可有效製造氫或合成氣體之方法為其目的者。又，以提供一種具有具備此良好改質觸媒之改質器與藉由該改質器所製造之氫做為燃料之燃料電池的良好燃料電池裝置為其目的者。

本發明者為達成該目的，進行精密研討後結果發現，以含銅觸媒做為尖晶石構造後，且，組合含此銅之尖晶石構造觸媒與固體酸性物質後，其耐熱性提高之同時，取得大幅提昇單位表面積活性之觸媒，達成此目的者。基於此

(4)

發現，進而完成本發明。

亦即，本發明係提供

(1) 該特徵係含有含銅且具尖晶石構造之金屬氧化物之含氧烴類之改質觸媒（以下稱改質觸媒 I。）,

(2) 該特徵係含有含銅且具尖晶石構造之金屬氧化物及固體酸性物質之含氧烴類之改質觸媒（以下稱改質觸媒 III。）,

(3) 該含銅，且具有尖晶石構造之金屬氧化物為 Cu-Mn 型尖晶石之該 (1)、(2) 之含氧烴類之改質觸媒，

(4) 該含銅，且具有尖晶石構造之金屬氧化物為 Cu-Fe 型尖晶石之該 (1)、(2) 之含氧烴類之改質觸媒，

(5) 該含銅，且具有尖晶石構造之金屬氧化物為 Cu-Cr 型之該 (1)、(2) 之含氧烴類之改質觸媒，

(6) 該含銅，且具有尖晶石構造之金屬氧化物為 Cu-Mn-Fe 型尖晶石之該 (1)、(2) 之含氧烴類之改質觸媒。

(7) 固體酸性物質為氧化鋁之該 (2) 之含氧烴類之改質觸媒，

(8) 該 (1)、(2) 之改質觸媒藉由還原後，取得含氧烴類之改質觸媒，

(9) 含氧烴類為至少 1 種選自甲醇、乙醇、二甲醚、及甲基乙基醚之該 (1)、(2) 之含氧烴類之改質觸媒

(5)

(10) 使用該(1)，(2)之改質觸媒，使含氧烴類進行水蒸氣改質者為其特徵之氫或合成氣體之製造方法，

(11) 使用該(1)，(2)之改質觸媒，使含氧烴類進行自體熱改質者為其特徵之氫或合成氣體的製造方法，

(12) 使用該(1)，(2)之改質觸媒，使含氧烴類進行部份氧化改質者為其特徵之氫或合成氣體的製造方法，

(13) 使用該(1)，(2)之改質觸媒，使含氧烴類進行二氧化碳改質者為其特徵之氫或合成氣體的製造方法，以及

(14) 具有具備該(1)，(2)改質觸媒之改質器與以該改質器所製造之氫做為燃料之燃料電池者為其特徵以燃料電池裝置者。

【實施方式】

{發明實施之最佳形態}

本發明含氧烴類之改質觸媒中有(1)含銅，且，含有具尖晶石構造之金屬氧化物之改質觸媒 I、及(2)含銅，且含有具尖晶石構造之金屬氧化物與固體酸性物質相互混合物之改質觸媒 II 之兩個形態者。

又，做為本發明中含氧之烴類者以甲醇、乙醇等之醇類、二甲醚、甲基乙基醚等醚類為理想例者。其中又以二甲醚為特別佳者。

(6)

本發明中，具有尖晶石構造之金屬氧化物係指 AB_2O_4 型之金屬複氧化物所代表之結晶構造型之一的具有立方晶系者。該 AB_2O_4 中，通常 A 為二價金屬者，B 為三價金屬者。

本發明係使用含銅之尖晶石構造的金屬氧化物者，做為此金屬氧化物例者，由其觸媒活性及耐熱性等面覓之，以 Cu-Mn 型尖晶石、Cu-Fe 型尖晶石、Cu-Cr 型尖晶石為宜。做為該 Cu-Mn 型尖晶石之例者如： $CuMn_2O_4$ 等例，做為 Cu-Fe 型尖晶石之例者如： $CuFe_2O_4$ 等例。Cu-Cr 型尖晶石之例者如： $CuCr_2O_4$ 等例。更且使用 $CuAl_2O_4$ 、三成份系之 $Cu(FeCr)_2O_4$ 、 $Cu(FeAl)_2O_4$ 、 $Cu(MnFe)_2O_4$ 尖晶石者亦可。做為 $Cu(MnFe)_2O_4$ 型尖晶石之例者如： $Cu(Mn_{1.5}Fe_{0.5})O_4$ 、 $Cu(Mn_{1.0}Fe_{1.0})O_4$ 、 $Cu(Mn_{2/3}Fe_{4/3})O_4$ 、 $Cu(Mn_{0.5}Fe_{1.5})O_4$ 等例。

含此銅之尖晶石構造之金屬氧化物相較於含銅之非尖晶石構造，其較具良好耐熱性，且，用於含氧烴類之改質時，其單位表面積之觸媒活性極高。

本發明含氧烴類之改質觸媒 I 為含有具該銅之尖晶石構造之金屬氧化物者，另外，本發明含氧烴類之改質觸媒 II 為含有含該銅之尖晶石構造金屬氧化物及固體酸性物質者。此改質觸媒 II 中之固體酸性物質係指為固體之同時亦顯示布朗斯台德酸或路易斯酸之特性者，具體例如：氧化鋁、二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽、氧化鈦、沸石、矽

(7)

磷酸鋁 (SAPO) 等例。此等可使用 1 種、或組合 2 種以上者亦可，而，此等中又以氧化鋁為較可取得觸媒活性等者，為較理想者。

做為此固體酸性物質所使用之氧化鋁者亦可使用市販之 α 、 β 、 γ 、 η 、 θ 、 κ 、 χ 任意結晶形態者。另外，亦可使用燒成勃姆石、玉滴石、水鋁磚等氧化鋁水合物者。此外，加入 pH8~10 之鹼緩衝液於硝酸鋁後生成氫氧化物之沈澱後，將此燒成者亦可使用之，亦可燒成氯化鋁。又，使鋁異丙氧化物等烷氧化物溶於 2-丙醇等醇後做為水解用觸媒添加鹽酸等無機酸後調製氧化鋁凝膠，此藉由乾燥、燒成之溶膠、凝膠法所調製者亦可使用之。

本發明改質觸媒 II 可單獨混合含銅之尖晶石構造金屬氧化物與該固體酸性物質，亦可以該固體酸性物質做為載體使用，於此擔載含銅尖晶石構造之金屬氧化物者。此改質觸媒 II 中銅含量並未特別限定，而，由其觸媒活性等面觀之，做為 Cu 者通常為 1~50 質量%，更佳者為 2~30 質量%。

又，本發明改質觸媒 I 及 II 中做為含銅之尖晶石構造金屬氧化物者在不損及本發明目的下亦可含有所期待之非尖晶石構造含銅化合物者。

以下針對本發明改質觸媒 I 調製方法之一例舉例說明由 CuMn_2O_4 尖晶石所成觸媒之調製。

首先，以硝酸銅等水溶性銅鹽做為銅源，以硝酸錳等水溶性錳鹽做為錳源使用之，此等實質上化學量論比例，

(8)

亦即 Cu 與 Mn 之莫耳比調製實質上含 1 : 2 之水溶液者。再於此水溶液中加入檸檬酸等螯合劑後，加熱之後，水被蒸發後產生凝膠。此凝膠再行加熱處理後，分解凝膠中之硝酸根、檸檬酸等取得氧化物微粉末於空氣中，300~500℃ 下煅燒 1~5 小時後，更於 500~1000℃ 下煅燒 5~15 小時後，取得 CuMn_2O_4 尖晶石所成之觸媒。另外，於 700℃ 以上高溫下所燒成者，亦呈 Mn_2O_3 與 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石之混合物者，而此時亦可做為觸媒使用之。

此方法中，針對 Mn 該 Cu 可使用高於化學量論比例之銅源者。此時，所取得觸媒為銅之氧化物（ Cu_2O 或 CuO 或此等混合物）與尖晶石型氧化物相互混合物者，此者亦可做為改質觸媒 I 之使用。

又，調製 CuFe_2O_4 尖晶石所成之觸媒時，只要以硝酸鐵等水溶性鐵鹽等之鐵源取代該錳源之使用即可。更以鐵源與錳源之混合物取代該錳源使用後，可取得 $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ 尖晶石所成之觸媒者。此等亦可做為改質觸媒 I 使用之。

此等改質觸媒 I 通常呈適當大小之顆粒狀成型後使用之。

以下，針對本發明改質觸媒 II 之調製方法一例進行舉例說明於固體酸性物質之氧化鋁載體中調製擔製 CuMn_2O_4 尖晶石所成之觸媒者。

首先，以硝酸銅等水溶性銅鹽做為銅源，以硝酸錳等水溶性錳鹽做為錳源之使用後，此等之實質上化學量論比

(9)

例，亦即，其 Cu 與 Mn 之莫耳比實質上調製呈含 1:2 之水溶液者。再於此水溶液中加入所定量之氧化鋁粉末，均質分散後，進行加熱、蒸發水份後取得粉末，再將此粉末於空氣中，30~500℃ 之溫度下進行煨燒 1~5 小時後，更於 500~1,000℃ 下進行 5~15 小時之燒成後，取得擔載含有 Cu 與 Mn 尖晶石之氧化鋁觸媒。

又，以鐵源取代該錳源使用之後，可取得擔載 CuFe_2O_4 尖晶石之氧化鋁觸媒，以鐵源與錳源之混合物取代錳源後可取得擔載 $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ 尖晶石之氧化鋁觸媒。

此等改質觸媒 II 一般成型呈適當大小之顆粒狀被使用之。

本發明改質觸媒 II 為含銅尖晶石構造之金屬氧化物與氧化鋁之混合物時，更可混合至少一種選自如： CuMn_2O_4 尖晶石、 CuFe_2O_4 尖晶石及 $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ 尖晶石等之適當大小顆粒與適當大小之氧化鋁顆粒後，調製改質觸媒 II 者亦可，或、至少一種選自 CuMn_2O_4 尖晶石、 CuFe_2O_4 尖晶石及 $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ 尖晶石中之粉末與氧化鋁粉末呈均質混合後，呈適當大小顆粒成型後，進行調製改質觸媒 II 者亦可。

本發明更可藉由還原該改質觸媒後，提昇活性。還原處理有含氫氣流下進行處理之氣相還原方法與以還原劑進行處理之濕式還原方法者。前者之還原處理通常於含氫氣流下，150~500℃，較佳者於 200~300℃ 之溫度下，進行

(10)

30 分鐘~24 小時，較佳者為 1~10 小時。除氫氣以外，亦可共存氮、氦、氬等不活性氣體。

做為後者之濕式還原法者有使用液體氫/醇/Na、液體氫/醇/Li 之 Birch 還原、使用甲胺/Li 等之 Benkeser 還原，以 Zn/HCl、Al/NaOH/H₂O、NaH、LiAlH₄ 或其取代基、氫矽烷類、氫化硼鈉或其取代基、乙硼烷、甲酸、甲醛、聯氫等還原劑進行處理之方法者。此時，通常於室溫~100℃下，進行 10 分鐘~24 小時，較佳者為 30 分鐘~10 小時。

又，觸媒亦藉由反應原料之流動，所生成之氫、CO 之反應中亦被還原之。

本發明之觸媒係藉由還原前處理或生成氣體後被還原者，Cu 或其他元素由尖晶石構造進行脫離後，尖晶石構造呈部份或全部為未維持狀態者，本發明最初之重點為使用具有尖晶矽構造之 Cu 觸媒者。

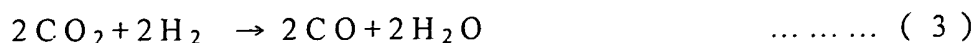
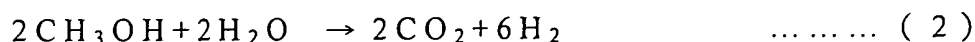
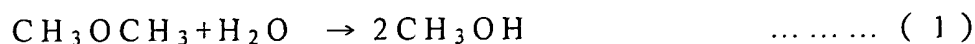
本發明氫或合成氣體之製造方法中係使使用前述本發明改質觸媒 I 及/或改質觸媒 II 之二甲醚等含氧烴類藉由 (1) 水蒸氣改質、(2) 自體熱改質、(3) 部份氧化改質或 (4) 二氧化改質後，製造氫或合成氣體者。

以下針對各改質方法以使用二甲醚為例進行說明之。

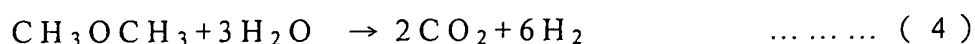
[水蒸氣改質]

本發明之改質觸媒使用時，二甲醚之水蒸氣改質係依以下所示之反應式進行反應者。

(11)



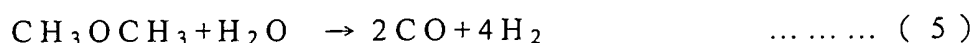
因此，製造氫時，使該(3)之反應不易進行，亦即，只要選擇可進行



之反應之反應條件即可。

又，製造合成氣體時，使可產生該(1)，(2)，及(3)之反應，亦即

只要選擇可進行



之反應的反應條件即可。

製造氫時，水蒸氣/二甲醚莫耳比理論上為3者，而以3~6為宜，另外，製造合成氣體時，其水蒸氣/二甲醚莫耳比理論上為1者，而以1~2為宜。

反應溫度一般以200~500℃為宜，較佳者以250~450℃之範圍選取之。當此溫度不足200℃時，恐降低二甲醚之轉化率，反之，超出500℃則將產生觸媒活性之劣化。GHSV(氣體時空間速度)以二甲醚為基準下為100~10,000h⁻¹者宜。當此GHSV不足100h⁻¹則降低生產效率，而不實用，反之，超出10,000h⁻¹則二甲醚之轉化率太低，而不實用。又，反應壓力一般為常壓~1MPa者。此壓力太高則將降低二甲醚之轉化率。

(12)

〔自體熱改質〕

自體熱改質反應中，其二甲醚之氧化反應與水蒸氣之反應於同一反應器內，或連續反應器內進行之。此時，氫製造與合成氣體製造中反應條件若干不同，通常，氧/二甲醚莫耳比為 0.1~1 之範圍者，水蒸氣/二甲醚莫耳比以 0.5~3 之範圍者宜。當氧/二甲醚莫耳比不足 0.1 時，則藉由發熱之反應熱供給將不足，反之，超出 1 時，則將產生完全氧化、降低氫濃度之虞。另外，水蒸氣/二甲醚莫耳比為不足 0.5 時，則降低氫濃度，反之，超出 3 則恐出現發熱供給不足。

反應溫度通常為 200~800℃，較佳為 250~500℃。又，針對 GHSV 及反應壓力則與該水蒸氣改質時為相同者。

〔部份氧化改質〕

部份氧化改質反應係引起二甲醚之部份氧化反應，氫製造與合成氣體製造中，反應條件若干不同，通常，氧/二甲醚莫耳比為 0.3~1.5 之範圍者。當此氧/二甲醚莫耳比不足 0.3 時，則二甲醚轉化率將不足，反之，超出 1.5 則完全氧化，降低氫濃度。反應溫度一般為 200~900℃，較佳者為 250~600℃。又，有關 GHSV 及反應壓力則與該水蒸氣改質時為相同者。

〔二氧化碳改質〕

二氧化碳改質反應係引起二甲醚與二氧化碳之反應者

(13)

，氫製造與合成氣體製造中，反應條件若干不同，通常， CO_2 /二甲醚莫耳比為 0.8~2，更佳者為 0.9~1.5 之範圍下被選定之。此 CO_2 /二甲醚莫耳比不足 0.8 時，則二甲醚之轉化率恐不足，反之，超出 2 則大量殘留 CO_2 於生成物中，由於降低氫之分壓，務必去除 CO_2 ，而不理想。此反應中，可導入水蒸氣，藉此導入後可提昇氫濃度。又，反應溫度、GHSV 及反應壓力與該水蒸氣改質時為相同者。

本申請之第三發明其特徵係具有備有前述改質觸媒之改質器與以藉由該改質器所製造之氫做為燃料之燃料電池的燃料電池裝置者，藉由圖 1 進行說明之。

燃料池 21 內之燃料係經過燃料泵 22，導入脫硫器者 23。脫硫器 23 中可填入如：活性碳、沸石或金屬系吸附劑等者。於脫硫器 23 被脫硫之燃料係與由水池經過水泵 24 之水混合後導入氣化器 1 被氣化，再送入與由空氣鼓風機 35 送出之空氣混合之改質器 31 中。於改質器 31 中填入前述之改質觸媒，由送入改質器 31 之燃料混合物（含氧烴類、水蒸氣及含氧之混合氣），藉由前述任意改質反應製造氫者。

如此製造之氫通過 CO 轉換器 32，CO 選擇氧化器 33 後，其 CO 濃度降至未影響燃料電池之特性為止。做為此等反應器所使用之觸媒例者，於 CO 轉換器 32 中，如：鐵-鉻系觸媒、銅-鋅系觸媒或貴金屬系觸媒例，CO 選擇氧化器 33 中，如：鈳系觸媒、鉑系觸媒或此等混合觸媒例者。又，改質反應所製造之氫中 CO 濃度低時，未裝

(14)

置 CO 轉換器 32 亦可。

燃料電池 34 係於負極 34A 與正極 34B 之間具備高分子電解質 34C 之固體高分子形燃料電池者。負極側以該方法取得之氫富媒氣，而於正極側由空氣鼓風機 35 送出空氣，分別於必要時進行適當之加濕處理後（加濕裝置未圖示）進行導入。

此時，負極側中氫氣為質子，促進釋出電子之反應，正極側中之氧氣取得電子與質子後促成水之反應進行，於兩極 34A、34B 間產生直流電流。此時，於負極使用鉑黑、或活性碳擔載之 Pt 觸媒或 Pt-Ru 合金觸媒等、正極使用鉑黑或擔載活性碳之 Pt 觸媒等。

於負極 34A 側連接改質器 31 之燃燒器 31A 後可以殘留氫做成燃料。又，於正極 34B 側連接氣水分離器 36，供於正極 34B 側之空氣中氧與氫相互結合後產生之水與排氣進行分離後，水可利用於水蒸氣之生成者。燃料電池 34 中伴隨發電產生熱，因此，附設排熱回收裝置 37 後，回收此熱之後，可有效利用之。排熱回收裝置 37 備有吸取附設於燃料電池 34 之反應時所產生熱之熱交換器 37A、與於此熱交換器 37A 使吸取熱與水進行熱交換之熱交換器 37B、與冷卻器 37C、及使對此等熱交換器 37A、37B 及冷卻器 37C 進行冷媒循環之馬達 37D，於熱交換器 37B 取得之溫水可有效利用於其他設備等者。

又，圖 1 中 11 代表水供應管、12 代表燃料導入管、15 代表連接管。

(15)

〔實施例〕

以下，藉由實施例進行本發明更詳細之說明，惟，本發明並未受限於此等例者。

〔實施例 1〕

於 1 ℓ 燒杯中加入 13.28g 之硝酸銅「Nakalaitesk 公司製，99.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 」(55mM) 及 31.55g (108mM) 硝酸錳〔Sigma Aldrich Japan 公司製，98.0% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、與 300 ml 蒸餾水後，60℃ 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 34.65g (165mM) 之檸檬酸－水合物〔Sigma Aldrich Japan 公司製〕，60℃ 下進行攪拌 1 小時後，昇溫至 80℃ 後，進行水之蒸發。

隨後使生成之凝膠於 140℃ 下持續加熱、分解硝酸根及檸檬酸後取得氧化物微粉末，空氣中，400℃ 煅燒 2 小時，之後，更以燒成爐，空氣中，900℃ 下進行燒成 10 小時。

如此，取得 Cu－Mn 尖晶石型氧化物觸媒（ $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石與 Mn_2O_3 之混合物）。

〔比較例 1〕

於 1 ℓ 燒杯中加入 22.93g (95mM) 硝酸銅〔Nakalaitesk 公司製，99.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕及 105.4g (275mM) 硝酸鋁〔和光純藥工業公司製，98.0%〕

(16)

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、與 300 ml 蒸餾水後，60℃ 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 117.04g (557mM) 之檸檬酸 - 水合物 [Sigma Aldrich Japan 公司製]，60℃ 下攪拌 1 小時，之後，昇溫至 80℃ 進行水之蒸發。

如此生成之凝膠於 140℃ 下持續加熱、分解硝酸根及檸檬酸後取得氧化物微粉末，空氣中，400℃ 下進行煨燒 2 小時，更以燒成爐，空氣中，500℃ 下進行燒成 3 小時。

如此，取得 30 質量%Cu 擔載氧化鋁觸媒（非尖晶石）。

[實施例 2]

於 1 l 燒杯中加入 6.410g (26mM) 之硝酸銅 [Nakalaitesk 公司製，99.5% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 及 7.732g (26mM) 硝酸錳 [Sigma Aldrich Japan 公司製，98.0% $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 與 300 ml 蒸餾水，60℃ 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 30.0g Al_2O_3 [住友化學工業公司製、「AKP-G015」] 後，80℃ 下使水蒸發之後，取得粉末。

再將取得粉末於 400℃ 下空氣中進行煨燒 2 小時，更以燒成爐，於空氣中，900℃ 下進行燒成 10 小時。

如此，取得含 5 質量%Cu 之 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 尖晶石擔載氧化鋁觸媒。

(17)

〔實施例 3〕

於 1 ℓ 燒杯中 加入 4.370g (18mM) 硝酸銅 [Nakalaitesk 公司製 , 99.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 及 14.65g (36mM) 硝酸鐵 [和光純藥工業公司製 , 99.0% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 與 300 ml 蒸餾水 , 60℃ 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 30.0g Al_2O_3 [住友化學工業公司製、 「AKP-G015」] , 80℃ 下使水蒸發之後 , 取得粉末。

再將取得粉末於 400℃ 下空氣中進行煅燒 2 小時 , 更以燒成爐於空氣中 , 900℃ 下進行燒成 10 小時。

如此 , 取得含 5 質量 %Cu 之 CuFe_2O_4 尖晶石擔載氧化鋁觸媒。

〔實施例 4〕

乳鉢中混合 10g 之實施例 1 同法調製之 Cu-Mn 尖晶石型氧化物觸媒 ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石與 Mn_2O_3 之混合物) 及 4.445g 氧化鋁 (住友化學工業公司製、 「AKP-G015」) 後 , 取得含有 20 質量 %Cu 之 Cu-Mn 尖晶石氧化物觸媒與 Al_2O_3 之混合觸媒。

〔實施例 5〕

1 ℓ 燒杯中 , 加入 25.56g (109mM) 硝酸銅 [Nakalaitesk 公司製 , 99.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 與 31.55g (54mM) 硝酸錳 [Sigma Aldrich Japan 公司製 ,

(18)

98.0% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、及 67.33 (165mM) 硝酸鐵 [和光純藥工業公司製，99.0% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、與 300 ml 蒸餾水，60°C 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 85.84 (409mM) 之檸檬酸 - 水合物 [Sigma Aldrich Japan 公司製]，60°C 下攪拌 1 小時後，昇溫至 80°C，進行水之蒸發。

將此生成之凝膠於 140°C 下加熱 7 小時後，分解硝酸根及檸檬酸後取得氧化物微粉末後，空氣中，400°C 下進行 2 小時煅燒後，更以燒成爐於空氣中，900°C 下進行燒成 10 小時。

燒成後，於乳鉢中混合 10g 之取得 Cu - Mn - Fe 尖晶石型氧化物觸媒 ($\text{CuMn}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$) 與 4.445g 之氧化鋁 (住友化學工業公司製、「AKP - G015」) 後，取得含有 20 質量%Cu 之 $\text{CuMn}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石與 Al_2O_3 之混合觸媒。

[實施例 6]

1 燒杯中，加入 20.30g (84mM) 硝酸銅 [Nakalaitesk 公司製，99.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 及 68.24g (168mM) 硝酸鐵 [和光純藥工業公司製，99.0% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 與 300 ml 蒸餾水，60°C 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 70.56g (336mM) 之檸檬酸 - 水合物 [Sigma Aldrich Japan 公司製]，60°C 下攪拌 1 小時後，昇溫至 80°C，進行水之蒸發。

(19)

如此生成之凝膠於 140°C 下加熱 7 小時後，分解硝酸根及檸檬酸之後，取得氧化物微粉末，空氣中，400°C 下進行煅燒 2 小時，更以燒成爐、於空氣中，900°C 下進行燒成 10 小時。

燒成後，於乳鉢中混合 10g 之取得 Cu-Fe 尖晶石型氧化物觸媒 (CuFe₂O₄) 與 4.235g 之氧化鋁 (住友化學工業公司製、「AKP-G015」) 後，取得含有 20 質量%Cu 之 CuFe₂O₄ 尖晶石與 Al₂O₃ 混合觸媒。

[實施例 7]

1 ℓ 燒杯中，加入 20.98g (87mM) 硝酸銅 [Nakalaitesk 公司製，99.5%Cu (NO₃)₂ · 3H₂O] 與 70.56g (174mM) 硝酸鉻 [Nakalaitesk 公司製，99.5%Cr (NO₃)₃ · 9H₂O] 與 300 ml 蒸餾水，60°C 下進行攪拌 2 小時。再於此溶液中加入 73.08g (348mM) 之檸檬酸 - 水合物 [Sigma Aldrich Japan 公司製]，60°C 下攪拌 1 小時後，昇溫至 80°C，進行水份蒸發。

如此生成之凝膠於 140°C 下加熱 7 小時後，分解硝酸根及檸檬酸後取得氧化物微粉末後，空氣中，400°C 下煅燒 2 小時，更以燒成爐、於空氣中，900°C 下進行燒成 10 小時。

燒成後，於乳鉢中混合 10g 取得 Cu-Cr 尖晶石型氧化物觸媒 (CuCr₂O₄) 與 4.74g 之氧化鋁 (住友化學工業公司製、「AKP-G015」) 後，取得含 20 質量%Cu 之

(20)

CuCr_2O_4 尖晶石與 Al_2O_3 混合觸媒。

[試驗例 1]

將實施例 1~7 及比較例 1 取得之觸媒進行成型呈 6~14 網篩之大小，分別於反應器中填入 1 ml。

針對實施例 2, 3, 6, 7 及比較例 1 之觸媒，於含氫量 10 容量%之氫與氮混合氣體中， 250°C 下加熱 1 小時後，進行氫還原。又，針對實施例 1、實施例 4 及實施例 5 之觸媒未進行氫還原者。

二甲醚 (DME) 與水蒸氣及氮分別以 15 ml/分鐘，45 ml/分鐘及 40 ml/分鐘之速度下供於反應器後，於 400°C 或 450°C 下進行 DME 之水蒸氣改質。此時，總氣體量基準之 GHSV (氣體時空間速度) 為 $6,000\text{h}^{-1}$ ，DME 基準之 GHSV 為 900h^{-1} 者。

將 DME 反應速度及 DME 轉化率依下式算出後，進行評定觸媒性能。結果如第 1 表所示。

<DME 反應速度 ($\mu\text{mol/s} \cdot \text{m}^2 - \text{cat}$) >

DME 反應速度 = DME 流量 ($\mu\text{mol/s}$) \times 0.01 DME 轉化率 (%) / 反應器中之觸媒表面積 (m^2)

惟，

反應器中之觸媒表面積 = 使用觸媒體積 (ml) \times 觸媒比重 (g/ml) \times BET 比表面積 (m^2/g)

(21)

<DME 轉化率 (%) >

$$\text{DME 轉化率} = \left[\frac{(\text{入口 DME 流量} - \text{出口 DME 流量})}{\text{入口 DME 流量}} \right] \times 100$$

第 1 表

	觸媒種類	DME反應速度 ($\mu \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2$ - cat.) (@450°C)	DME轉化率 (%) (@450°C)	DME轉化率 (%) (@400°C)
實施例1	Cu-Mn尖晶石型氧化物觸媒	0.43	—	—
比較例1	銅氧化物/ Al_2O_3	0.20	76.0	53.4
實施例2	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	93.8	—
實施例3	$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	91.0	—
實施例4	Cu-Mn尖晶石型氧化物觸媒 + Al_2O_3	—	98.2	—
實施例5	Cu-Mn-Fe尖晶石型氧化物觸媒 + Al_2O_3	—	99.5	—
實施例6	Cu-Fe尖晶石型氧化物觸媒 + Al_2O_3	—	—	98.5
實施例7	Cu-Cr尖晶石型氧化物觸媒 + Al_2O_3	—	—	93.5

由第 1 表證明，含尖晶石之實施例 1 觸媒相較於非含尖晶石之比較例 1 觸媒，其反應速度較大。又，含尖晶石

(22)

之實施例 2~7 之觸媒，相較於非含水晶石之比較例 1 觸媒其 DME 之轉化率為較高者。

〔產業上可利用性〕

本發明可提供一種具耐熱性良好之含銅尖晶石構造之金屬氧化物、或含有此者與固體酸性物質後，大幅提昇單位表面之活性的含氧烴類之改質觸媒、及利用此改質觸媒於含氧烴類中進行各種改質後，可有效製造氫或合成氣體者。且，可製造具有具備此良好改質觸媒之改質器與以藉由該改質器所製造之氫做為燃料之燃料電池的良好燃料電池裝置者。

【圖式簡單說明】

圖 1 係代表本發明燃料電池裝置之概略流程圖者。

元件對照表

35：空氣鼓風機

24：水泵

11：水供應管

21：燃料池

22：燃料泵

23：脫硫器

12：燃料導入管

15：連接管

(23)

1 : 氣化管

31 : 改質器

34 : 燃料電池

34A : 負極

34C : 高分子電解質

34B : 正極

32 : CO 轉換器

33 : CO 選擇氧化器

37B , 37A : 熱交換器

37C : 冷卻器

37D : 馬達

36 : 氣水分離器

37 : 排熱回收裝置

31A : 燃燒器

伍、中文發明摘要

發明之名稱：含氧烴類的改質觸媒、使用該觸媒之氫或合成氣體之製造方法及燃料電池裝置

本發明係提供一種含銅，且具良好耐熱性之可大幅提昇單位表面活性之含氧烴類的改質觸媒及氫或合成氣體之製造方法者。且，提供一種具有具備此良好改質觸媒之改質器及具有以該改質器所製造之氫做為燃料之燃料電池的良好燃料電池裝置。

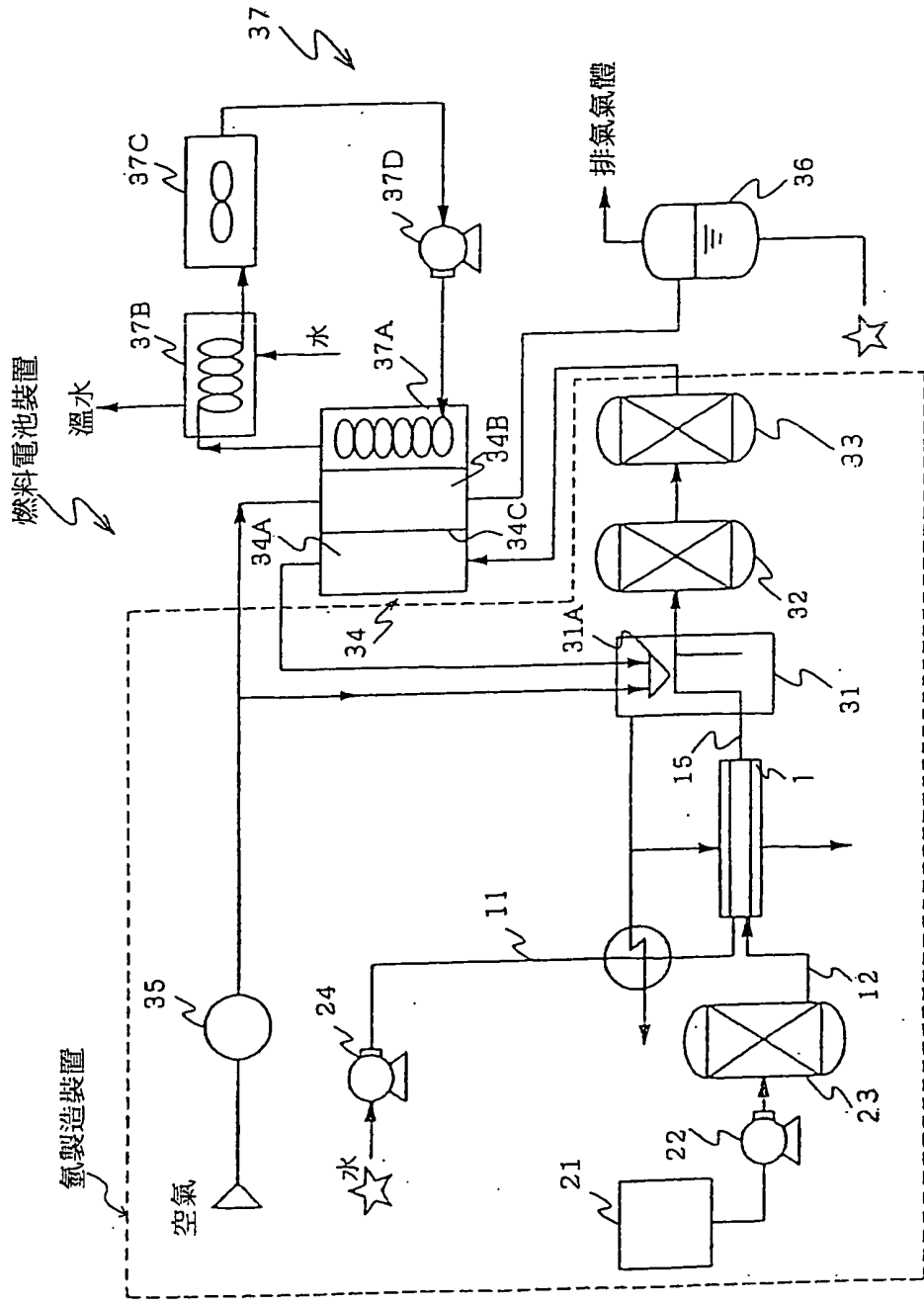
含有含銅且具尖晶石構造之金屬氧化物、或含此者與固體酸性物質之含氧烴類的改質觸媒、以及使用該改質觸媒後，使含氧烴類進行（1）水蒸氣改質、（2）自體熱改質、（3）部份氧化改質、（4）二氧化碳改質後，製造氫或合成氣體之方法者。又，具有具備此良好改質觸媒之改質器與該改質器所製造之氫做為燃料的燃料電池之良好燃料電池裝置者。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

92114133

圖1



柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第093114133號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 8 月 22 日修正

拾、申請專利範圍

1. 一種含氧烴類的改質觸媒，其特徵係含有含銅且具有選自由 Cu-Mn 型、Cu-Fe 型、Cu-Cr 型及 Cu-Mn-Fe 型所成群之任一尖晶石構造的金屬氧化物與選自由氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-氧化鈦、沸石、矽磷酸鋁 (SAPO) 所成群之任一固體酸性物質者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之含氧烴類的改質觸媒，其中該固體酸性物質為氧化鋁者。
3. 一種含氧烴類的改質觸媒，其特徵係藉由將如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改質觸媒還原而得者。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之含氧烴類的改質觸媒，其中該含氧烴為選自甲醇、乙醇、二甲醚及甲基乙醚之至少 1 種者。
5. 一種氫或合成氣體之製造方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改質觸媒，使含氧烴類進行水蒸氣改質者。
6. 一種氫或合成氣體之製造方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改質觸媒，使含氧烴類自行熱改質者。
7. 一種氫或合成氣體時之製造方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改質觸媒，使含氧烴類進行部份氧化改質者。

8. 一種氫或合成氣體時之製造方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改質觸媒，使含氧烴類進行二氧化碳改質者。

9. 一種燃料電池裝置，其特徵係具有：具備如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之改質觸媒的改質器與以藉由該改質器所製造之氫做為燃料之燃料電池者。