

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：97112865

※申請日期：97年04月09日

※IPC分類：B01J 23/80 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C01B 3/16 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

H01M 8/06 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 觸媒前驅體物質及使用其之觸媒

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光興產股份有限公司
(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.代表人：(中) 1. 天坊昭彥
(英) 1. TEMBO, AKIHIKO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 100-8321 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 高津幸三
(英) TAKATSU, KOZO國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 河島義實
(英) KAWASHIMA, YOSHIMI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓名：(中) 仲井敏
(英) NAKAI, SATOSHI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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 ; 2007/04/10 ; 2007-102898 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：觸媒前驅體物質及使用其之觸媒

本發明係可提供一種製造含有銅、鋅及鋁、且於格子面間隔 d (Å) 顯示寬廣波峰之 X 光繞射譜峰之觸媒前驅體物質、及含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽的溶液與含有鹼金屬或鹼土族金屬氫氧化物之溶液進行混合而沉澱所產生之該觸媒前驅體物質；使該觸媒前驅體進行燒成而調製觸媒，使該觸媒作為水氣轉移反應用觸媒，使用該觸媒而轉化成一氧化碳，使用藉該轉化方法所得到之氫而成為燃料電池系統，俾活性及耐久性高，即使適用於燃料電池，活性降低亦少，可用來作為可長期間使用之水氣轉移反應用觸媒及使用該觸媒之一氧化碳轉化方法以及使用藉該轉化方法所得到之氫的燃料電池系統。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種觸媒前驅體物質、其製造方法及使用其之銅-鋅-鋁觸媒。更詳而言之，係含有銅、鋅及鋁且於特定之格子面間隔 d (Å) 具有顯示寬廣波峰的譜峯之 X 線繞射圖案的觸媒前驅體物質、其製造方法及使用其之銅-鋅-鋁觸媒，尤其，適宜使用來作為水氣轉移反應用觸媒（使一氧化碳與水蒸氣反應而製造二氧化碳及氫時之觸媒）的銅-鋅-鋁觸媒。更進一步係關於一種使用該銅-鋅-鋁觸媒之一氧化碳轉化方法、使用藉該轉化方法所製造之氫的燃料電池系統。

【先前技術】

銅-鋅-鋁觸媒雖使用於水氣轉移反應、甲醇合成反應、醇之脫氫所產生的醛、或酮之製造、氫化觸媒、脫硫觸媒等，但易引起銅、鋅之凝集所造成的劣化，尋求耐久性的改善。

自以往，水氣轉移反應係從烴製造氫時之一氧化碳的除去，用以調整在甲醇合成或氧代反應中的氫/一氧化碳比之重要反應乃為已知，進一步，在最近用以從烴製造使燃料電池用之一氧化碳濃度降低之氫的反應已備受注目。

至今，於如此之水氣轉移反應所使用的觸媒係已開發鐵、鉻系觸媒作為高溫反應用，使用銅-鋅-鋁觸媒之氧化物所構成的觸媒作為低溫反應用，為改良如此之觸媒的活

性或耐久性，已進行各種研究。

亦即，於專利文獻 1 中，就具有良好的觸媒活性之水氣轉移反應用觸媒而言，已揭示一種使氧化鋁或氧化鋁之前驅體的氧化鋁凝膠預先導入於反應系中，以該氧化鋁或氧化鋁之前驅體作為核，而形成銅及鋅之沈澱的觸媒。在專利文獻 2 中係相較於習知之低溫反應用觸媒的銅/鋅/鋁之氧化物所構成之觸媒，就 CO 轉化率高的 CO 轉換反應用觸媒而言，已揭示氧化銅、氧化鋅、氧化鋁之外以氧化鋇及氧化錳作為必須成分的 CO 轉換反應用觸媒。在專利文獻 3 中就具優異之活性與安定性的水氣轉移反應用觸媒，已揭示一種含有氧化銅、氧化鋅及氧化鋁之特定量，且由含有水滑石形態之鋁及與水滑石相異之鋁的前驅體材料所製造之低溫水氣轉移反應用觸媒。在專利文獻 4 中係已揭示使用從綠銅鋅礦 (Aurichalcite) 型 ($(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) 的觸媒前驅體所製造的銅及鋅所構成的觸媒而合成甲醇之方法。但，使用顯示水藍銅礦 (Spertiniite) 型 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 或多水碳鋁石 (Hydroscarbroite) 型 ($\text{Al}_{14}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{36} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$) 的 X 線繞射圖案之銅-鋅-鋁觸媒前驅體的方法至今尚未被報告。在專利文獻 5 中，就在低溫下具有高活性之一氧化碳轉化觸媒而言，已揭示一種使含有銅及鋅之金屬水溶液、與至少含有第 1 級胺、第 2 級胺或第 3 級胺之任一者的鹼性水溶液進行混合，以共沈澱法所調製之觸媒。進一步，在專利文獻 6 中係就在比較低的溫度範圍中，可長期

間保持高的一氧化碳轉化率之一氧化碳轉化反應用觸媒而言，已揭示一種使分別含有特定量氧化銅、氧化鋅及氧化矽之組成物進行燒成而構成之觸媒。

但，以頻繁地重複起動、停止之燃料電池所使用之製造氫用水氣轉移反應用觸媒，係任一者均尚不充分。

專利文獻 1：特開 2003-236382 號公報

專利文獻 2：特開 2004-122063 號公報

專利文獻 3：特開 2005-520689 號公報

專利文獻 4：特開平 9-187654 號公報

專利文獻 5：特開 2004-298685 號公報

專利文獻 6：特開 2000-126597 號公報

【發明內容】

發明之揭示

發明欲解決之問題

本發明係有鑑於如此之狀況而成者，故目的在於提供一種含有銅-鋅-鋁觸媒且顯示新穎的 X 線繞射圖案之觸媒前驅體物質、其製造方法、使該觸媒前驅體燒成所得到之甲醇水蒸氣改質用觸媒、作為甲醇合成用觸媒或脫硫觸媒所使用之銅-鋅-鋁觸媒；進一步活性及耐久性高，即使適用於燃料電池，活性降低亦少，作為可長期間使用之水氣轉移反應用觸媒所使用之銅-鋅-鋁觸媒及使用該觸媒之一氧化碳轉化方法以及使用藉該轉化方法所得到之氫的燃料電池系統。

用以解決課題之手段

本發明人等為達成前述目的，累積專心研究之結果，發現使含有銅-鋅-鋁觸媒且顯示新穎的 X 線繞射圖案之觸媒前驅體物質進行燒成所得到之觸媒，可成為活性及耐久性高，即使適用於燃料電池，活性降低亦少，作為可長期間使用之水氣轉移反應用觸媒、甲醇水蒸氣改質用觸媒、甲醇合成用觸媒或脫硫觸媒所使用之銅-鋅-鋁觸媒，依據如此之見識終完成本發明。

亦即，本發明係

(1) 一種觸媒前驅體物質，其特徵係含銅、鋅及鋁，且具有於格子面間隔 d (Å) $5.0 \pm 0.5 \text{Å}$ 、 $3.7 \pm 0.3 \text{Å}$ 、 $2.6 \pm 0.2 \text{Å}$ 、 $2.3 \pm 0.2 \text{Å}$ 及 $1.7 \pm 0.1 \text{Å}$ 顯示寬廣波峰之 X 光繞射圖案。

(2) 如上述 (1) 之觸媒前驅體物質，其中 X 光繞射圖案進而於格子面間隔 d (Å) $8.4 \pm 0.6 \text{Å}$ 及 $4.2 \pm 0.3 \text{Å}$ 顯示寬廣波峰。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 之觸媒前驅體物質，其中進而含有至少一種週期表 2~14 族之元素。

(4) 如上述 (1)~(3) 之任一者之觸媒前驅體物質之製造方法，其特徵係混合含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽之溶液與含有鹼金屬或鹼土類金屬氫氧化物之 pH8~11.5 之溶液後，使其沈澱。

(5) 如上述 (4) 之觸媒前驅體物質之製造方法，其

中含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽之溶液中，金屬成分之原子比係在以下之範圍： $Cu / (Cu + Zn + Al) = 0.1 \sim 0.9$ 、 $Zn / Cu = 0.05 \sim 1.0$ 、 $Zn / Al = 0.05 \sim 1.5$ 。

(6) 如上述(5)之觸媒前驅體物質之製造方法，其中含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽之溶液中，金屬成分之原子比係在以下之範圍：

$$Cu / (Cu + Zn + Al) = 0.2 \sim 0.9、Zn / Cu = 0.1 \sim 0.9、Zn / Al = 0.1 \sim 1.0。$$

(7) 如上述(4)~(6)中之任一項之觸媒前驅體物質之製造方法，其中鹼金屬氫氧化物係氫氧化鈉。

(8) 一種銅-鋅-鋁觸媒，其特徵係使(1)~(3)中任一項之觸媒前驅體物質進行燒成而得。

(9) 一種銅-鋅-鋁觸媒，其特徵係使上述(1)~(3)中任一項之觸媒前驅體物質在 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 進行燒成而得。

(10) 如上述(8)或(9)之銅-鋅-鋁觸媒，其中令觸媒成分全體為100質量%時，觸媒成分之比例係：氧化銅成分10~90質量%、氧化鋅成分5~60質量%及氧化鋁成分5~60質量%，且比表面積為 $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ 。

(11) 如上述(8)或(9)之銅-鋅-鋁觸媒，其中令觸媒成分全體為100質量%時，觸媒成分之比例係：氧化銅成分30~90質量%、氧化鋅成分5~40質量%及氧化鋁成分5~40質量%，且比表面積為 $100 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ 、銅表面積係 $20 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、一氧化碳吸附量係 $20 \sim 100 \mu \text{mol}/\text{g}$

、CuO 晶粒直徑在 150 Å 以下。

(12) 如上述 (8) ~ (11) 中任一項之銅-鋅-鋁觸媒，其係為水汽轉移用觸媒。

(13) 如上述 (8) ~ (11) 項中任一項之銅-鋅-鋁觸媒，其係甲醇水蒸氣改質用觸媒、甲醇合成用觸媒或脫硫觸媒。

(14) 一種一氧化碳之轉化方法，其特徵係使用上述 (12) 之銅-鋅-鋁觸媒，在 150~400°C，經由水汽轉移反應使含一氧化碳之含氫氣體中之一氧化碳濃度降低。

(15) 一種燃料電池系統，其特徵係使用上述 (14) 之一氧化碳之轉化方法所製造之氫。

(16) 如上述 (15) 之燃料電池系統，其係使用進一步藉由上述 (14) 之一氧化碳轉化方法使包含由烴燃料改質而得之氫的混合氣體中之一氧化碳進行轉化，使用所得之氫。

(17) 如上述 (16) 之燃料電池系統，其中烴燃料係指 LPG、自來瓦斯、天然氣、石腦油、煤油或輕油。

用以實施發明之最佳形態

本發明之觸媒前驅體物質係含有銅-鋅-鋁觸媒之物質，其係於格子面間隔 d (Å) 5.0 ± 0.5 Å、 3.7 ± 0.3 Å、 2.6 ± 0.2 Å、 2.3 ± 0.2 Å 及 1.7 ± 0.1 Å 顯示寬廣之 X 光繞射波峰且顯示類似於水藍銅礦 (Spertiniite) 礦物 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 的 X 線繞射圖案之 X 線繞射圖案。

進一步，本發明之觸媒前驅體物質係含銅、鋅及鋁，且除了上述 X 線繞射圖案外，進一步亦可於格子面間隔 d (Å) $8.4 \pm 0.6 \text{Å}$ 及 $4.2 \pm 0.3 \text{Å}$ 顯示寬廣波峰之 X 光繞射圖案的物質， $8.4 \pm 0.6 \text{Å}$ 及 $4.2 \pm 0.3 \text{Å}$ 係類似於多水碳鋁石 (Hydroscarbroite) 礦物 ($\text{Al}_{14}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{36} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$) 的 X 線繞射圖案 X 線繞射圖案。

本發明之觸媒前驅體物質係除了上述 2 種類的 X 線繞射圖案，尚有時含有顯示黑銅礦 (Tenorite) (CuO) 的 X 線繞射圖案 (格子面間隔 $2.3 \pm 0.2 \text{Å}$ 及 $2.57 \pm 0.2 \text{Å}$) 之物質，但若為少量，於觸媒性能係無問題。

此處，X 線繞射圖案之測定條件如以下般。

Cu-K α 線：波長 $\lambda = 1.5406 \text{Å}$ 、輸出：40kV、40mA

光學系：反射法； 2θ 連續掃描、DS、SS 狹縫：1

RS 狹縫：0.3mm、步驟間隔： 0.02° 、掃描速度： $1^\circ/\text{分}$

上述觸媒前驅體物質之製造方法係例如使含有 Cu/(Cu+Zn+Al) 之原子比為 0.20~0.90、Zn/(Cu+Zn+Al) 之原子比為 0.01~0.40、Al/(Cu+Zn+Al) 之原子比為 0.10~0.60、較佳係 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Al}) = 0.2 \sim 0.9$ 、 $\text{Zn}/\text{Cu} = 0.1 \sim 0.9$ 、 $\text{Zn}/\text{Al} = 0.1 \sim 1.0$ 之銅鹽、鋅鹽及鋁鹽的溶液、與含有氫氧化鈉 (沈澱劑) 之溶液進行混合，而藉洗淨所形成之沈澱物及乾燥來得到。使含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽的溶液、與氫氧化鈉溶液進行混合而使銅、鋅及鋁共沈澱時，係亦可一邊攪拌任一者的溶液，一邊混合另一者的

溶液。此時，宜以混合完了後之混合液的 pH 成爲 8~11.5 之方式進行調整。又，亦可使含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽的溶液、與氫氧化鈉溶液以泵浦等同時供給各別的溶液而混合。此時，宜以使混合物之 pH 維持於 8.0~11.5 的範圍之方式來實施。

沈澱劑係使用鹼金屬或鹼土族金屬氫氧化物。宜爲氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇，更宜爲氫氧化鈉。若使用碳酸鈉等鹼或鹼土族金屬碳酸鹽，無法得到本發明之觸媒前驅體物質。

銅鹽及鋅鹽之鹽種係可使用硝酸鹽、氯化物、硫酸鹽、鹽酸鹽、有機酸鹽例如醋酸鹽、檸檬酸鹽等，但此等之中，宜爲硝酸鹽。鋁鹽係可使用硝酸鹽、氯化物、鹽酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、鋁酸鈉及擬薄水鋁石（*pseudoboehmite*）等，但，此等之中宜爲硝酸鹽及鋁酸鈉。

含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽的溶液與鹼金屬或鹼土族金屬氫氧化物例如含有氫氧化鈉之溶液的混合，係一邊攪拌，一邊維持於約 0~約 90℃ 的溫度來實施。沈澱形成後，亦可立即進行洗淨，過濾，熟成後，亦可進行洗淨，過濾。

所得到之沈澱物的乾燥條件並無特別限定，但只要可進行至室溫~200℃ 左右的溫度乾燥終了即可。

本發明之銅-鋅-鋁觸媒係可藉由以 200~600℃ 左右的溫度燒成上述之觸媒前驅體物質而得到。燒成所得到之觸媒係未顯示原來之觸媒前驅體的 X 線繞射圖案，而顯示氧

化銅之 X 線繞射圖案。亦有時伴隨少量之氧化鋅的 X 線繞射圖案。如此所得到之觸媒係直接或藉適當的方法進行造粒或打錠成形而使用。觸媒之粒子徑或形狀係可依反應方式、反應器的形狀而任意地選擇，本發明之觸媒係即使在固定床、流動床等之任一者的反應方式亦可使用。

本發明之銅-鋅-鋁觸媒的觸媒組成係使銅成分、鋅成分、鋁成分分別換算作為氧化銅成分、氧化鋅成分及氧化鋁成分時，氧化銅成分宜為 10~90 質量%、更宜為 30~90 質量%。氧化鋅成分宜為 5~60 質量%、更宜為 5~40 質量%。氧化鋁成分宜為 5~60 質量%、更宜為 5~40 質量%。

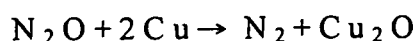
進一步本發明之銅-鋅-鋁觸媒係比表面積為 50~500m²/g、更宜為 100~200m²/g。

又，銅表面積係 20 m²/g 以上，一氧化碳吸附量為 20~100 μmol/g，CuO 晶粒直徑宜為 150Å 以下。

此處，比表面積之測定係使用 Yuasa-Ionics 公司製比表面積測定裝置，使試料約 100mg 填充於試料管，就前處理而言以 200℃ 在 20 分鐘氮氣流中加熱脫水。然後，以液體氮溫度流通氮（30%）/氫（70%）混合氣體，吸附氮之後，脫離，以下 TCD 檢測器所測定之氮的吸附量求出比表面積。

觸媒之銅表面積係使用 Bruker-AXS 公司製微分熱天秤裝置，以氫氣進行 120 分鐘還原處理。其後，以 90℃、60 分鐘以 He 進行吹氣（purge）後，以 90℃ 流通亞氧化

氮（1%）/氫（99%）氣體，如示於以下之反應式般氧化表面之銅。



測定從 Cu 至 Cu₂O 之重量變化而算出表面之銅的原子數，又，存在於 1m² 中之銅原子的數目為 1.46×10¹⁹，計算銅面積。

CO 吸附量之測定，係使用脈衝吸附量測定裝置 R6015（大倉理研製），以脈衝法測定。試料秤量約 200mg 秤量，就前處理而言，以 100%-氫氣下進行 200℃、60 分鐘還原處理。其後，在 200℃、60 分鐘以 He 進行吹氣。測定係在 50℃ 下以脈衝導入 CO 氣體。重複 CO 脈衝至 CO 之吸附看不到，測定 CO 吸附量。

CuO 晶粒直徑係從所燒成之觸媒的 XRD 測定求出。藉 X 線源 Cu-Kα（1.5406Å，藉石墨單色計單色化）、2θ-θ 反射法進行測定，從 2θ=38.3° 的譜峯使用 Scherrer 式而求出 CuO 之晶粒直徑。

本發明之銅-鋅-鋁觸媒係可用來作為甲醇水蒸氣改質用觸媒、甲醇合成用觸媒、脫硫觸媒、水氣轉移反應用觸媒，尤其可用來作為水氣轉移反應用觸媒。

使用本發明之銅-鋅-鋁觸媒，利用水氣轉移反應之一氧化碳的轉化方法，係可依原料氣體中之一氧化碳或氫的濃度及觸媒成分的含量等而異，但一般，反應溫度係 150~400℃ 左右，反應壓力係常壓~10MPa（絕緣壓）左右，水蒸氣與原料氣體中之一氧化碳的莫耳比係 1~100 左右

，原料氣體（除去水蒸氣）之空間速度（GHSV 值）為 $100\sim 100000\text{hr}^{-1}$ 左右的範圍為適當。

圖 5 係具備已填充本發明之銅-鋅-鋁觸媒的 CO 轉化器的燃料電池系統之一實施形態的概略圖。以下，依據添附之圖 5 說明有關本發明之燃料電池系統。

又，此處，係顯示有關固體高分子形燃料電池之實施形態作為一例，但亦可適用於其他之燃料電池例如固體氧化物形燃料電池。

若依圖 5，燃料槽 21 內之烴化合物係依需要而以調節器 22 減壓，流入脫硫器 23。於脫硫器內填充脫硫劑。以脫硫器 23 所脫硫之烴化合物係與從水槽經過水泵浦 24 之水混合，而使水氣化送入改質器 31。

於改質器 31 係填充烴之改質觸媒（例如，鈦/氧化鋁系觸媒），從送入改質器 31 之烴化合物的混合物（水蒸氣、氧及烴化合物）藉水蒸氣改質或自己熱改質等之改質反應而製造氫氣。

如此做法所製造之氫氣係被導入填充有本發明之銅-鋅-鋁觸媒的 CO 轉化器 32 而進一步降低 CO 濃度，提昇氫效率，同時並通過 CO 選擇氧化器 33 而降低至其濃度不影響燃料電池之特性的程度。於 CO 選擇氧化器 33 中係填充鈦系觸媒、鉑系觸媒或其等之混合物等的觸媒。

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。於負極側係以上述之方法所得到的氫氣，但於正極側係從空氣鼓風機 35

所送來的空氣，分別依需要而進行加濕處理後（加濕裝置未圖示）被導入。

此時，在負極側中係氫氣成爲質子，進行釋出電子之反應，在正極側係進行氧氣得到電子與質子而成爲水之反應，於兩極 34A、34B 間產生直流電流。於負極係可使用鉑黑、活性碳擔持的 Pt 觸媒或 Pt-Ru 合金觸媒等，於正極係可使用鉑黑、活性碳擔持的 Pt 觸媒等。

於負極 34A 側連接改質器 31 之燃燒器 31A 而使多餘之氫作爲燃料。又，在連接於正極 34B 側之氣水分離器 36 中，藉由供給至正極 34B 側之空氣中的氧與氫的結合所產生之水與排氣進行分離，水係可利用於水蒸氣的生成。

又，在燃料電池 34 中係隨發電而產生熱，故可附設排熱回收裝置 37 而回收此熱而有效利用。排熱回收裝置 37 係具備：奪取反應時所產生之熱的熱交換器 37A、用以使被此熱交換器 37A 奪取之熱與水進行熱交換的熱交換器 37B、冷卻器 37C、於此等熱交換器 37A、37B 及冷卻管 37C 使冷媒循環之泵浦 37D。在熱交換器 37B 中所得到的溫水係可以其他之設備等有效利用。

【實施方式】

實施例

其次，藉實施例更具體地說明本發明，但本發明係不受此等之例任何限定。

又，觸媒前驅體及銅-鋅-鋁觸媒的 X 線繞射、及觸媒的比表面積、銅表面積、一氧化碳吸附量、CuO 晶粒直徑的測定係藉上述之方法實施。

實施例 1

使硝酸銅三水和物 9.4g、硝酸鋅六水和物 3.7g、硝酸鋁九水和物 11.0g 溶解於水 100ml，作為 A 液。調和氫氧化鈉 2 莫耳/升溶液。使 A 液與氫氧化鈉溶液同時地滴下於裝入有 50°C 的 50ml 水之容器中。滴下中，一邊攪拌沈澱物一邊維持於 50°C，以 pH 成為 9.5~10.0 之方式調製氫氧化鈉溶液的滴下速度。使此沈澱物熟成 3 小時後，過濾，充分進行水洗。使所取出之沈澱物以 120°C 乾燥後，進行 X 線繞射測定。於格子面間隔 d (Å) 5.07Å、3.70Å、2.61Å、2.27Å 及 1.71Å 顯示寬廣波峰的譜峯。又，可看到於 7.49Å 混入微量的水滑石所產生之譜峯及於 2.52Å 以微量的氧化銅所產生之譜峯。於圖 1 表示 X 線繞射圖。以 350°C 燒成此乾燥物（觸媒前驅體）3 小時，作為觸媒。圖 2 表示燒成後之 X 線繞射圖。此觸媒的組成係氧化銅 54.7 質量%、氧化鋅 19.4 質量%、氧化鋁 25.9 質量%。使觸媒進行壓縮成型及粉碎，整粒成 0.5~1mm。

實施例 2

除使用沈澱物的 pH 維持於 9.0~9.5 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。觸媒前驅體係於格子面間隔 d (Å)

) = 8.84 Å、5.15 Å、4.33 Å、3.72 Å、2.60 Å、2.29 Å 及 1.71 Å 顯示寬廣波峰的譜峯。又，於 $d=2.52$ Å 可看到微量的氧化銅所產生之譜峯。於圖 3 表示 X 線繞射圖。以 350 °C 燒成此乾燥物（觸媒前驅體）3 小時，作為觸媒。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 56.0 質量%、氧化鋅 18.3 質量%、氧化鋁 25.7 質量%。燒成後之 X 線繞射圖案係與實施例 1 之觸媒同樣。

實施例 3

除使用硝酸銅三水和物 9.5 g、硝酸鋅六水和物 1.8 g、硝酸鋁九水和物 14.7 g，並使沈澱物的 pH 維持於 8.5~9.0 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。此觸媒前驅體係表示與實施例 2 之觸媒前驅體同樣的 X 線繞射圖案。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 55.7 質量%、氧化鋅 9.9 質量%、氧化鋁 34.4 質量%。燒成後之 X 線繞射圖案係與實施例 1 之觸媒同樣。

實施例 4

除使用硝酸銅三水和物 11.4 g、硝酸鋅六水和物 2.9 g、硝酸鋁九水和物 8.8 g，並使沈澱物的液體之 pH 維持於 9.5~10.0 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。此觸媒前驅體係表示與實施例 2 之觸媒前驅體同樣的 X 線繞射圖案。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 66.4 質量%、氧化鋅 14.2 質量%、氧化鋁 19.4 質量%。燒成後之 X 線繞射圖案係與

實施例 1 之觸媒同樣。

實施例 5

除使用硝酸銅三水和物 5.7g、硝酸鋅六水和物 5.1g、硝酸鋁九水和物 15.5g，並使沈澱物的液體之 pH 維持於 9.0~9.5 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。此觸媒前驅體系表示與實施例 2 之觸媒前驅體同樣的 X 線繞射圖案。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 35.0 質量%、氧化鋅 27.2 質量%、氧化鋁 37.8 質量%。燒成後之 X 線繞射圖案係與實施例 1 之觸媒同樣。

實施例 6

除使用硝酸銅三水和物 9.6g、硝酸鋅六水和物 3.7g、硝酸鋁九水和物 9.4g、氧硝酸鋇二水和物 0.5g，並使沈澱物的液體之 pH 維持於 8.0~8.5 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。此觸媒前驅體系表示與實施例 2 之觸媒前驅體同樣的 X 線繞射圖案。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 54.3 質量%、氧化鋅 16.3 質量%、氧化鋁 25.6 質量%、氧化鋇 3.8 質量%。

實施例 7

除使用硝酸銅三水和物 9.1g、硝酸鋅六水和物 3.5g、硝酸鋁九水和物 10.8g、硝酸鎂六水和物 1.6g，並使沈澱物之 pH 維持於 9.0~9.5 以外，其餘係與實施例 1 同樣地

調製。此觸媒前驅體係表示與實施例 2 之觸媒前驅體同樣的 X 線繞射圖案。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 55.1 質量%、氧化鋅 16.4 質量%、氧化鋁 25.9 質量%、氧化鎂 2.6 質量%。

比較例 1

除使用硝酸銅三水和物 9.5g、硝酸鋅六水和物 9.1g，並使沈澱物之液體的 pH 維持於 9.5~10.0 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。此觸媒前驅體係於 $d(\text{\AA}) = 2.82\text{\AA}$ 、 2.61\AA 、 2.52\AA 、 2.48\AA 、 2.32\AA 、 1.91\AA 、 1.88\AA 及 1.62\AA 顯示陡峭的譜峯，生成 CuO 與 ZnO。以 350°C 燒成此乾燥物（觸媒前驅體）3 小時，作為觸媒。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 54.7 質量%、氧化鋅 45.3 質量%。

比較例 2

除使沈澱物之液體的 pH 維持於 5.5~6.0 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。此觸媒前驅體係於格子面間隔 $d(\text{\AA}) = 8.73\text{\AA}$ 、 6.90\AA 、 4.32\AA 、 3.45\AA 、 2.76\AA 、 2.63\AA 、 2.61\AA 、 2.08\AA 及 1.71\AA 顯示譜峯，生成物係多水碳鋁石（Hydroscarbroite）與銅硝石（Gerhardtite） $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NOH}_3$ 。與實施例 1 同樣地燒成而作為觸媒。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 57.3 質量%、氧化鋅 15.8 質量%、氧化鋁 26.7 質量%。

比較例 3

除使用硝酸銅三水和物 4.8g、硝酸鋅六水和物 6.9g、硝酸鋁九水和物 8.6g，並使用 1 莫耳/升濃度之碳酸鈉溶液取代 2 莫耳/升濃度之氫氧化鈉溶液，沈澱物之液體的 pH 維持於 7.5~8.0 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。觸媒前驅體係於格子面間隔 $d(\text{Å}) = 7.49\text{Å}$ 、 3.74Å 、 2.58Å 、 2.39Å 、 2.28Å 、 2.05Å 、 1.93Å 、 1.71Å 及 1.63Å 顯示譜峯，顯示水滑石之 X 光繞射圖案。於圖 4 表示 X 光繞射圖。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 35.2 質量%、氧化鋅 38.5 質量%、氧化鋁 25.2 質量%。

比較例 4

除使用 1 莫耳/升濃度之碳酸鈉溶液取代 2 莫耳/升濃度之氫氧化鈉溶液，沈澱物之液體的 pH 維持於 6.0~6.5 以外，其餘係與實施例 1 同樣地調製。觸媒前驅體係於格子面間隔 $d(\text{Å}) = 7.52\text{Å}$ 、 5.96Å 、 5.04Å 、 3.74Å 、 2.81Å 、 2.52Å 、 2.24Å 及 2.05Å 顯示譜峯，主要之生成物係水滑石與鋅孔雀石 (Rosasite)。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 56.6 質量%、氧化鋅 16.4 質量%、氧化鋁 26.9 質量%。

比較例 5

除使用 1 莫耳/升濃度之碳酸鈉溶液取代 2 莫耳/升濃度之氫氧化鈉溶液，沈澱物之液體的 pH 維持於 8.0~8.5 以外，其餘係與實施例 7 同樣地調製。此觸媒前驅體係水

滑石之 X 光繞射圖案。燒成後之觸媒的組成係氧化銅 56.3 質量%、氧化鋅 15.5 質量%、氧化鋁 27.0 質量%、氧化鎂 1.2 質量%。

觸媒之評估方法

〈觸媒之活性評估〉

於實施例、比較例所得到之整粒成 0.5~1mm 的各觸媒 0.5ml 加入 SiC 4ml 者填充於內徑 12mm 的反應管中。於反應管內使觸媒於 $H_2/N_2=20/80\%$ 之氣流中以 $230^\circ C$ 進行還原處理 2 小時後，以 $GHSV: 60000hr^{-1}$ 的條件導入 $H_2/CO/CO_2/H_2O=49.9/9.9/10.2/30.0 vol\%$ 的氣體，以 $200^\circ C$ 實施 CO 轉化反應。取樣所得到之氣體而以氣體色層分析測定其濃度。依據此結果，依下述之式求出 CO 轉化率。結果表示於第 1 表中。

$$CO \text{ 轉化率 } (\%) = ((A-B) / A) \times 100$$

[在式中，A=反應器入口側的 CO 量（轉化前之 CO 濃度（vol%）×轉化前之氣體量（ml/分））、B=反應器出口側的 CO 量（轉化後之 CO 濃度（vol%）×轉化後之氣體量（ml/分））]

[表 1]

	比表面積 (m ² /g)	CO吸著量 (mmol/g)	N ₂ O表面積 (m ² /g)	CuO晶粒直徑 (Å)	轉化率(%) 200°C
實施例1	158	0.051	34	64	32.1
實施例2	140	0.042	36	97	30.5
實施例3	175	0.044	36	108	31.9
實施例4	137	0.055	40	91	41.2
實施例5	183	0.022	25	60	28.9
實施例6	121	0.031	29	134	19.5
實施例7	132	0.034	30	85	25.2
比較例1	15	0.002	5	228	4.6
比較例2	93	0.011	19	340	17.9
比較例3	48	0.009	16	無法觀察	4.9
比較例4	111	0.023	28	96	5.5
比較例5	107	0.011	22	87	5.8
比較例6	102	0.069	54	32	13.2

(註)比表面積：觸媒之比表面積, N₂O 表面積：銅表面積

〈觸媒之耐久性評估〉

於實施例、比較例所得到之整粒成 0.5~1mm 的各觸媒 3ml 填充於內徑 16mm 的石英反應管中。於反應管內使觸媒於 H₂/N₂=20/80%之氣流中以 230°C 進行還原處理 2 小時後，以 GHSV：2500hr⁻¹ 的條件導入 H₂/CO/CO₂/H₂O=49.9/9.9/10.2/30.0 vol%的氣體，以 200°C 實施 CO 轉化反應 1 小時後，一邊以水蒸氣吹氣一邊冷卻至 50°C。停止水蒸氣而保持 1 小時，反覆實施 200°C、1 小時之反應與在 50°C 之冷卻。從以反覆所造成的活性降低傾向評估耐久性。以實施例 1 之觸媒與比較例 1 之觸媒實施，並以反覆次

數所產生的 CO 轉化率的降低表示於表 2 中。

[表 2]

重複次數	實施例 1	比較例 1
0	91.4	88.5
10	88.4	82.3
30	89.3	69.4
50	89.6	64.1

產業上之利用可能性

若依本發明，可提供一種含有銅-鋅-鋁觸媒且顯示新穎的 X 線繞射圖案之觸媒前驅體物質，其製造方法、使該觸媒前驅體進行燒成而得到、甲醇水蒸氣改質用觸媒、作為甲醇合成用觸媒或脫硫觸媒所使用之銅-鋅-鋁觸媒；進一步活性及耐久性高，即使適用於燃料電池，活性降低亦少，作為可長期間使用之水氣轉移反應用觸媒所使用之銅-鋅-鋁觸媒及使用該觸媒之一氧化碳轉化方法以及使用藉該轉化方法所得到之氫的燃料電池系統。

【圖式簡單說明】

圖 1 係於實施例 1 所得到之觸媒前驅體的 X 線繞射圖。

圖 2 係於實施例 1 所得到之觸媒的 X 線繞射圖。

圖 3 係於實施例 2 所得到之觸媒前驅體的 X 線繞射圖。

圖 4 係於比較例 3 所得到之觸媒前驅體的 X 線繞射圖。

圖 5 係具備已填充本發明之銅-鋅-鋁觸媒的 CO 轉化器的燃料電池系統之一實施形態的概略圖。

【主要元件符號說明】

- 1：燃料電池系統
- 11：水供給管
- 12：燃料導入管
- 20：氫氣製造系統
- 21：燃料槽
- 22：調節器
- 23：脫硫器
- 24：水泵浦
- 31：改質氣
- 31A：燃燒器
- 32：填充本發明之銅-鋅-鋁觸媒的 CO 轉化器
- 33：CO 選擇氧化器
- 34：燃料電池
- 34A：負極
- 34B：正極
- 34C：高分子電解質
- 35：空氣鼓風機
- 36：氣水分離器
- 37：排熱回收裝置

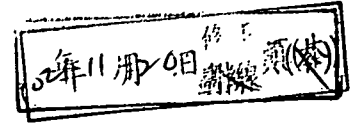
37A : 熱交換器

37B : 熱交換器

37C : 冷卻器

37D : (循環) 泵

十、申請專利範圍



1. 一種觸媒前驅體物質，其特徵係含銅、鋅及鋁，且具有於格子面間隔 $d(\text{\AA})$ $5.0 \pm 0.5 \text{\AA}$ 、 $3.7 \pm 0.3 \text{\AA}$ 、 $2.6 \pm 0.2 \text{\AA}$ 、 $2.3 \pm 0.2 \text{\AA}$ 及 $1.7 \pm 0.1 \text{\AA}$ 顯示寬廣波峰之 X 光繞射圖案，該 X 光繞射圖案進而具有於格子面間隔 $d(\text{\AA})$ $8.4 \pm 0.6 \text{\AA}$ 及 $4.2 \pm 0.3 \text{\AA}$ 之寬廣波峰。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒前驅體物質，其中前述於格子面間隔 $d(\text{\AA})$ $5.0 \pm 0.5 \text{\AA}$ 、 $3.7 \pm 0.3 \text{\AA}$ 、 $2.6 \pm 0.2 \text{\AA}$ 、 $2.3 \pm 0.2 \text{\AA}$ 及 $1.7 \pm 0.1 \text{\AA}$ 之寬廣波峰係水藍銅礦 (Spertiniite) 礦物 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 型之 X 線繞射圖案，

前述於格子面間隔 $d(\text{\AA})$ $8.4 \pm 0.6 \text{\AA}$ 及 $4.2 \pm 0.3 \text{\AA}$ 之寬廣波峰係多水碳鋁石 (Hydroscarbroite) 礦物 ($\text{Al}_{14}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{36} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$) 型之 X 線繞射圖案。

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒前驅體物質，其中進而含有至少一種週期表 2~14 族之元素。

4. 一種如申請專利範圍第 1 項之觸媒前驅體物質之製造方法，其特徵係混合含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽之溶液與含有鹼金屬或鹼土類金屬氫氧化物之 pH8~11.5 之溶液後，使其沈澱。

5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒前驅體物質之製造方法，其中含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽之溶液中，金屬成分之原子比係在以下之範圍： $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Al}) = 0.1 \sim 0.9$ 、 $\text{Zn}/\text{Cu} = 0.05 \sim 1.0$ 、 $\text{Zn}/\text{Al} = 0.05 \sim 1.5$ 。

6. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒前驅體物質之製造

方法，其中含有銅鹽、鋅鹽及鋁鹽之溶液中，金屬成分之原子比係在以下之範圍： $Cu / (Cu + Zn + Al) = 0.2 \sim 0.9$ 、 $Zn / Cu = 0.1 \sim 0.9$ 、 $Zn / Al = 0.1 \sim 1.0$ 。

7. 如申請專利範圍第 4~6 項中任一項之觸媒前驅體物質之製造方法，其中鹼金屬氫氧化物係氫氧化鈉。

8. 一種銅-鋅-鋁觸媒，其特徵係使申請專利範圍第 1~3 項中任一項之觸媒前驅體物質進行燒成而得。

9. 一種銅-鋅-鋁觸媒，其特徵係使申請專利範圍第 1~3 項中任一項之觸媒前驅體物質在 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 進行燒成而得。

10. 如申請專利範圍第 8 項之銅-鋅-鋁觸媒，其中令觸媒成分全體為 100 質量%時，觸媒成分之比例係：氧化銅成分 10~90 質量%、氧化鋅成分 5~60 質量%及氧化鋁成分 5~60 質量%，且比表面積為 $50 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 如申請專利範圍第 9 項之銅-鋅-鋁觸媒，其中令觸媒成分全體為 100 質量%時，觸媒成分之比例係：氧化銅成分 10~90 質量%、氧化鋅成分 5~60 質量%及氧化鋁成分 5~60 質量%，且比表面積為 $50 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

12. 如申請專利範圍第 8 項之銅-鋅-鋁觸媒，其中令觸媒成分全體為 100 質量%時，觸媒成分之比例係：氧化銅成分 30~90 質量%、氧化鋅成分 5~40 質量%及氧化鋁成分 5~40 質量%，且比表面積為 $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、銅表面積係 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、一氧化碳吸附量係 $20 \sim 100\mu\text{mol}/\text{g}$ 、CuO 晶粒直徑在 150Å 以下。

13. 如申請專利範圍第 9 項之銅-鋅-鋁觸媒，其中令觸媒成分全體為 100 質量%時，觸媒成分之比例係：氧化銅成分 30~90 質量%、氧化鋅成分 5~40 質量%及氧化鋁成分 5~40 質量%，且比表面積為 $100\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、銅表面積係 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、一氧化碳吸附量係 $20\sim 100\mu\text{mol}/\text{g}$ 、CuO 晶粒直徑在 150Å 以下。

14. 如申請專利範圍第 8~13 項中任一項之銅-鋅-鋁觸媒，其係為水汽轉移用觸媒。

15. 如申請專利範圍第 8~13 項中任一項之銅-鋅-鋁觸媒，其係甲醇水蒸氣改質用觸媒、甲醇合成用觸媒或脫硫觸媒。

16. 一種一氧化碳之轉化方法，其特徵係使用申請專利範圍第 14 項之銅-鋅-鋁觸媒，在 $150\sim 400^\circ\text{C}$ ，經由水汽轉移反應使含一氧化碳之含氫氣體中之一氧化碳濃度降低。

17. 一種燃料電池系統，其特徵係使用申請專利範圍第 16 項之一氧化碳之轉化方法所製造之氫。

18. 如申請專利範圍第 17 項之燃料電池系統，其係使用進一步藉由申請專利範圍第 16 項之一氧化碳轉化方法使包含由烴燃料改質而得之氫的混合氣體中之一氧化碳轉化而得之氫。

19. 如申請專利範圍第 18 項之燃料電池系統，其中烴燃料係指 LPG、自來瓦斯、天然氣、石腦油、煤油或輕油。

圖1

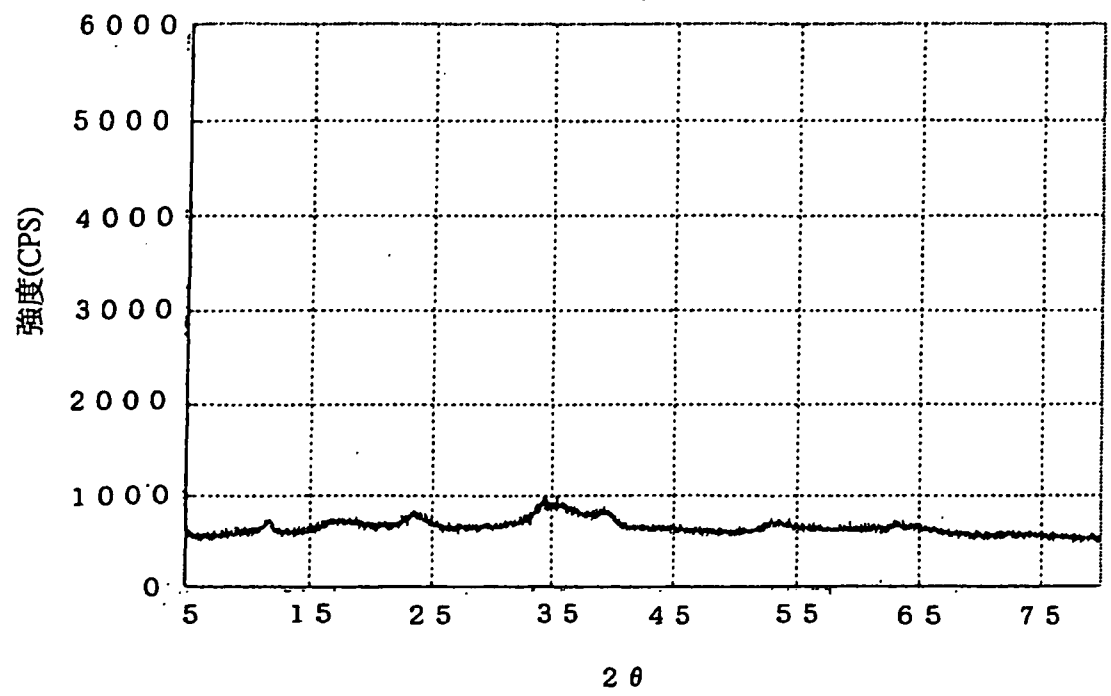


圖2

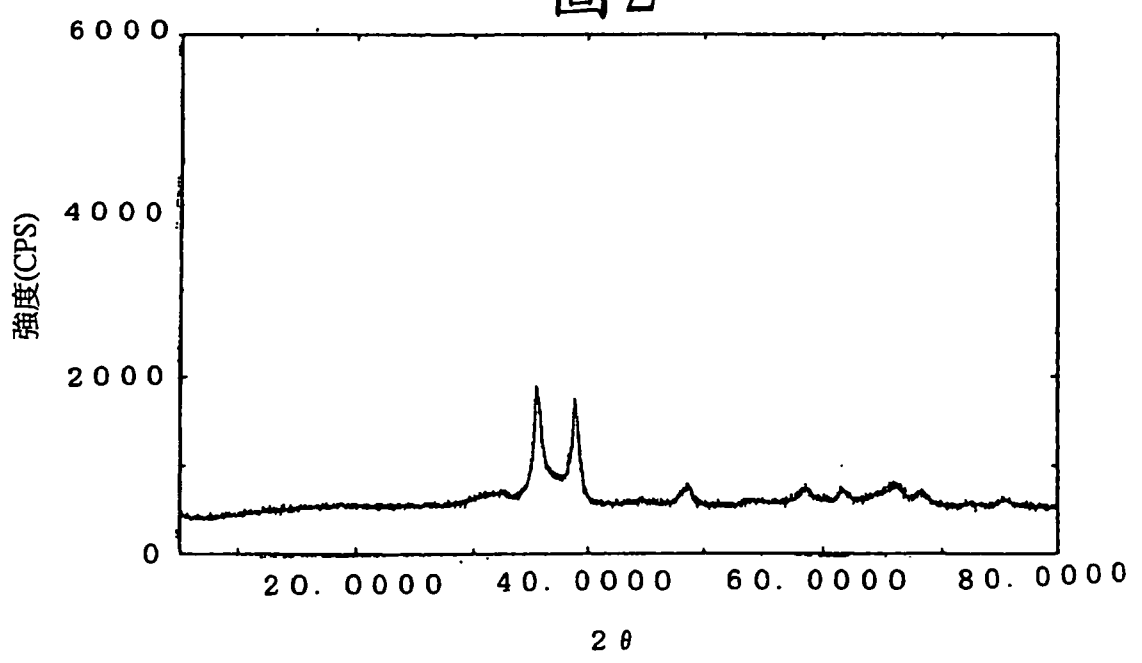


圖3

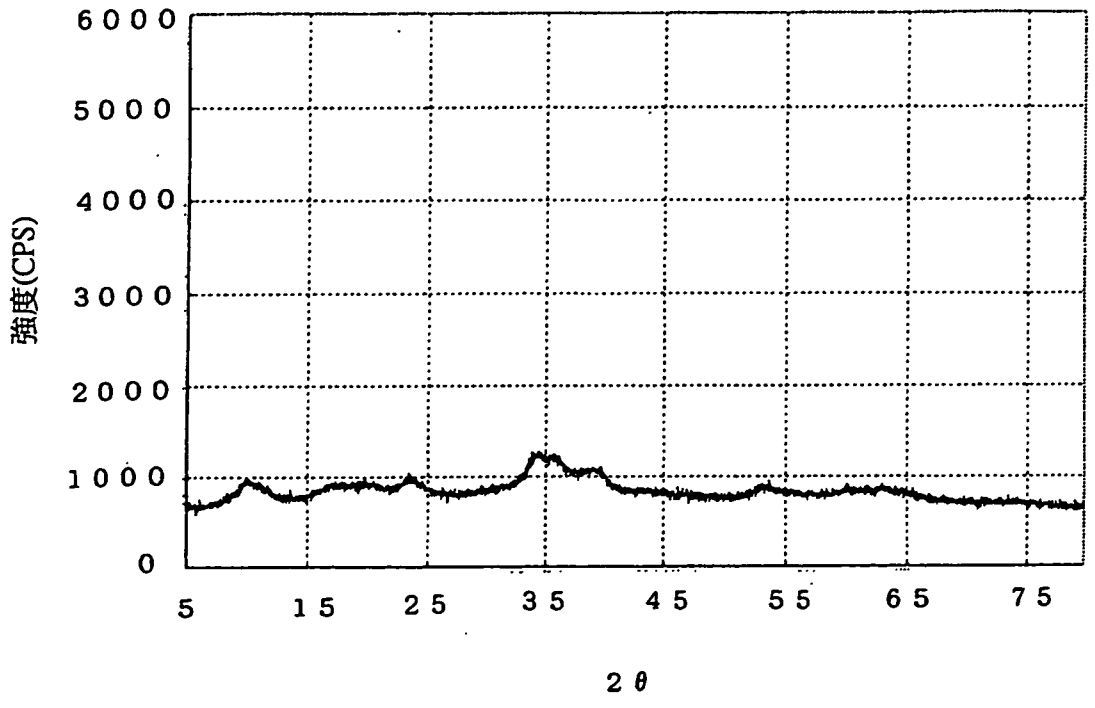


圖4

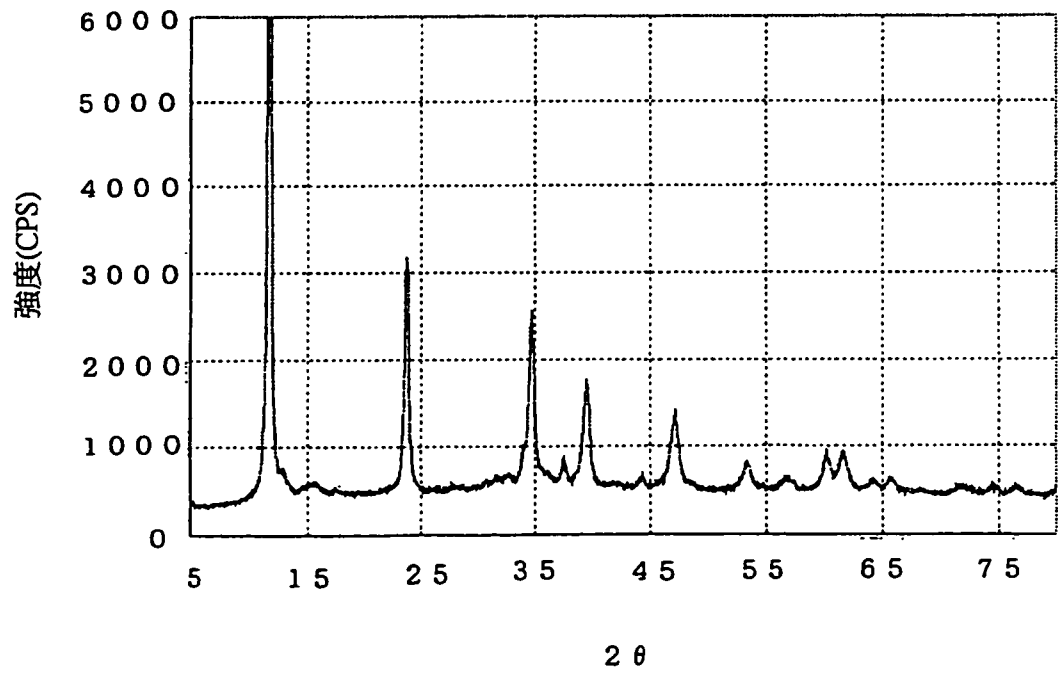


圖 5

