



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I381993B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：097139301

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 10 月 14 日

(51) Int. Cl. : C01B3/32 (2006.01)

B01J23/89 (2006.01)

(71) 申請人：國立清華大學 (中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路 2 段 101 號

(72) 發明人：黃鈺軫 HUANG, YUH JEEN (TW) ; 葉君棣 YEH, CHUIN TIH (TW) ; 何建德 HO, CHIEN TE (TW) ; 鍾良佐 CHUNG, LIANG CHOR (TW)

(74) 代理人：蔡朝安；鄭淑芬

(56) 參考文獻：

US 7048897B1

US 2002/0039965A1

US 2006/0269469A1

民國 93 年 7 月，顏世偉，成功大學碩士論文，"用於甲醇蒸氣重組反應產製氫氣之銅鋅氧化物擔體觸媒之研究"

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 0 頁

(54) 名稱

反應器室溫啟動甲醇氧化蒸氣重組之低溫製氫製程

SELF-STARTED OSRM PROCESS AT REACTOR TEMPERATURE FOR LOW TEMPERATURE HYDROGEN PRODUCTION

(57) 摘要

一種可於反應器室溫啟動甲醇氧化蒸氣重組之低溫製氫製程，藉由將甲醇、氧氣與水的混合氣體通過銅鋅觸媒，於反應器室溫下可啟動催化甲醇之氧化蒸氣重組反應。在溫和放熱的情況下，此甲醇氧化蒸氣重組反應會自動升溫加速提昇甲醇的轉化，並讓每莫耳的甲醇消耗量有大於等於 2.4 莫耳的氫氣產生量。

A self-started OSRM process at reactor temperature of the low temperature hydrogen production process is disclosed. In the process, oxygen, water and methanol are pre-mixed. The mixture is then directed to a Cu/Zn catalyst bed to start an OSRM reaction at reactor temperature. The temperature of the catalytic bed, with suitable thermal isolation, may be raised automatically by the exothermic OSRM to enhance the conversion of methanol. A hydrogen yield is 2.4 moles per mole methanol from the process may be obtained.

- 100 . . . 絕熱反應器
- 200 . . . 觸媒床
- 300 . . . 反應物
- 400 . . . 反應產物

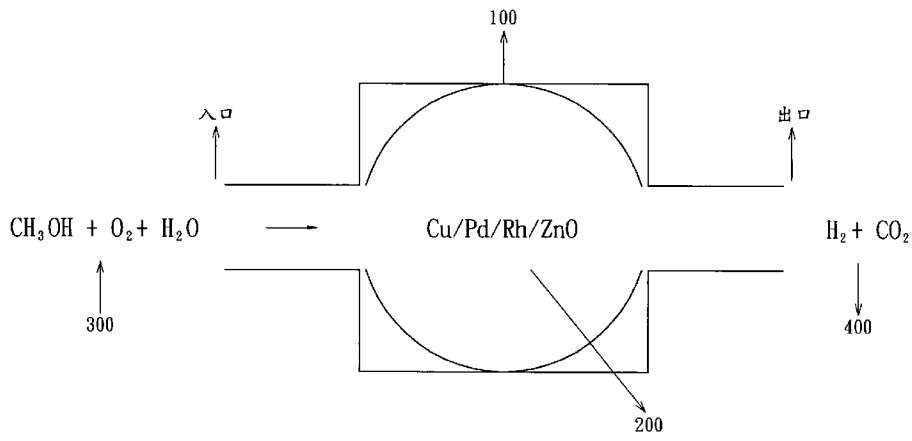


圖1

公告本

101年10月30日修正替換頁

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97139301

※申請日：97.10.14

※IPC 分類：C01B 3/32 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)101.10.30
年 月 日修正本

一、發明名稱：(中文/英文)

反應器室溫啟動甲醇氧化蒸氣重組之低溫製氫製程

SELF-STARTED OSRM PROCESS AT REACTOR TEMPERATURE
FOR LOW TEMPERATURE HYDROGEN PRODUCTION

二、中文發明摘要：

一種可於反應器室溫啟動甲醇氧化蒸氣重組之低溫製氫製程，藉由將甲醇、氧氣與水的混合氣體通過銅鋅觸媒，於反應器室溫下可啟動催化甲醇之氧化蒸氣重組反應。在溫和放熱的情況下，此甲醇氧化蒸氣重組反應會自動升溫加速提昇甲醇的轉化，並讓每莫耳的甲醇消耗量有大於等於 2.4 莫耳的氫氣產生量。

三、英文發明摘要：

A self-started OSRM process at reactor temperature of the low temperature hydrogen production process is disclosed. In the process, oxygen, water and methanol are pre-mixed. The mixture is then directed to a Cu/Zn catalyst bed to start an OSRM reaction at reactor temperature. The temperature of the catalytic bed, with suitable thermal isolation, may be raised automatically by the exothermic OSRM to enhance the conversion of methanol. A hydrogen yield is 2.4 moles per mole methanol from the process may be obtained.

四、指定代表圖：

(一)、本案代表圖為：圖 1

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

100	絕熱反應器
200	觸媒床
300	反應物
400	反應產物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

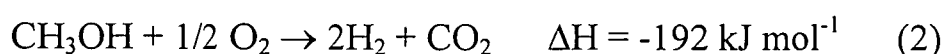
【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種製造氫氣的方法，特別是反應器室溫啟動之低溫氫氣製程。

【先前技術】

燃料電池為發展中的技術，可高效率地轉換燃料的化學能成為電能，又能兼顧環保的需求。在各種發展的燃料電池(fuel cell)中，質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell; PEMFC)擁有低操作溫度的優勢，因此頗具發展潛能。但是 PEMFC 技術上有氫氣燃料具有不易儲存及不易輸送的缺點。目前可藉由使用碳氫化合物作為 PEMFC 的外來主要(primary)燃料，將其在現場(on site)轉換成富氫氣體(hydrogen rich gas; HRG)來克服之。而富氫氣體是氫氣含量高的混和氣體，是適合燃料電池使用的燃料之一。

在碳氫化合物轉換供給 PEMFC 氫氣燃料的研究中，藉由甲醇的化學反應來提供氫氣已被廣泛研究，這是因為甲醇具有高的化學活性、產量大和價格低的優點。因此，已經開發出許多以甲醇製造富氫氣體的製程。開發較早的有甲醇的蒸氣重組反應(SRM, steam reforming of methanol, 反應(1))，和甲醇的部分氧化反應(POM, partial oxidation of methanol, 反應(2))：



SRM 雖然可以每消耗一莫耳的甲醇就製造出 3 莫耳的氫氣，但是 SRM 的產物中總存在有大量的 CO 污染物 (> 1%)。CO 已知會毒化鉑觸媒，導致催化活性急遽下降而影響電池效能。此外，SRM 為吸熱反應，由勒沙特列原理(Le Chatelier's Principle)的角度來看，降低反應溫度並不利於 SRM 的進行，也就是需要在高溫下才能有效進行 SRM 的反應。

對於 POM 反應而言，雖然其為放熱反應，較適宜在低溫下進行反應。但是每消耗一莫耳的甲醇，理論上最多只能製造出 2 莫耳的氫氣，不及 SRM 理論值的 3 莫耳氫氣。

較先進的甲醇重組則利用水和氧氣的混和氣作為氧化劑，這新的反應稱為甲醇的氧化蒸氣重組(oxidative steam reforming of methanol, OSRM)，也就是反應(1)及(2)，可以以不同比例結合在一起。例如，使淨反應熱幾乎為零時，理論計算比例約為 3.9:1。在 SRM 與 POM 以適當比例的結合條件下，可以讓 OSRM 的 RH₂ 值(消耗每莫耳甲醇所產生之氫氣的莫耳數)逼近 2.75。並且因為氧的存在，OSRM 所製造出的氫氣中，CO 含量還可以較低。

文獻上可以看到許多應用在 OSRM 方法中的觸媒研究。有的使用 Cu/ZnO-Al₂O₃ 及 Cu/ZrO₂ 等銅觸媒，例如 Hozle 等之第 2002/0019324 號美國公開專利，Nojima 等之第 6576217 號美國專利，以及 Schlogl 等之 WO 第 2004/083116 號之公開專利等。Tsai 等人於 2005 年所發表(WO 2005/009612 A1 號美國公開專利)，其所使用的銅鋁合金與過渡金屬觸媒(不含銅)可增加銅觸媒之穩定度及降低成本，但反應溫度皆高於 240°C 才能啟動。有的使用 Pd/CeO₂-ZrO₂ 鈀觸媒(Kanekim 等之第 2001/0021469A1 及 2001/0016188 A1 號美國公開專利)，以及 Pd-Cu/ZnO 的合

金觸媒(Edwards 等之 WO 第 96/00186 號公開專利)。這些觸媒都需要大於 200 °C 的溫度才能催化 OSRM 的反應，而且富氫氣體中的 CO 污染仍然相當高(>2%)。若使用分散在鋅、鋁和鋇混合氧化物上的銅觸媒，可使富氫氣體中的 CO 污染降低至 1% 左右(Suzuki 等之第 2005/7025947 美國公開專利)，然而此種觸媒仍需要 200°C 以上的反應溫度。Yeh 等人於 2006 年所發表(US2006269469 公開專利)，所使用之金觸媒則可在 150°C 重組甲醇產生低 CO 濃度之富氫氣體，但無法於反應器室溫啟動，需額外提供熱源起動製氫反應。

下表一為其他已知公開文獻中，不同觸媒系統對於甲醇氧化蒸氣重組反應之結果比較。可以觀察到，這些觸媒系統組合都要在大於 200°C 的溫度條件下才能有效催化 OSRM 的反應。

表一：不同之觸媒系統對於甲醇氧化蒸氣重組反應之結果比較

觸媒系統	氧醇比	水醇比	溫度(°C)	C _{MeOH}	R _{H2}	S _{CO} %	文獻
Cu/CeO ₂	0.83	0.15	230	85	~	3	Perez-Hernandez ⁽¹⁾
CuZn	0.12	0.11	200	90	~	1.7	Shishido ⁽²⁾
CuZnAlZr	0.3	1.3	227	80	2.8	0.7	Velu ⁽³⁾
CuZnAl	0.47	1.43	227	100	2.45	0.19	Shen ⁽⁴⁾
CuZnZrCe	0.25	1.6	227	78.5	2.9	0.58	Velu ⁽⁵⁾
Pd/ZnO	0.05	0.1	220	90	~	3	Iwasa ⁽⁶⁾
PdZnAl	0.09	1.1	300	48	~	13	Lenarda ⁽⁷⁾
Pd/ZnO	0.1	1.5	247	74	-	4	Liu ⁽⁸⁾

註：

- (1) Perez-Hernandez, R., Gutierrez-Martinez, A., Gutierrez-Wing, C.E.,
Int. J. Hydrogen Energy. 32, 2888-2894 (2007) ;
- (2) Tetsuya Shishido , Yoshihiro Yamamoto, Hiroyuki Morioka ,
Katsuomi Takehira., J. Mol. Catal. A: Chem. 268, 185–194 (2007) ;
- (3) Velu, S., Suzuki, K., Kapoor, M. P., Ohashi, F., and Osaki, T., Appl.
Catal. A: 213, 47 (2001) ;
- (4) Shen, J-P., and Song C., Catal. Today 77, 89 (2002) ;
- (5) Velu, S., and Suzuki, K., Topics in Catal. 22, 235 (2003) ;
- (6) Nobuhiro Iwasa, Masayoshi Yoshikawa, Wataru Nomura, Masahiko
Arai., Appl. Catal., A 292, 215–222(2005)
- (7) Lenarda, M., Storaro, L., Frattini, R., Casagrande, M., Marchiori,
M., Capannelli, G., Uliana, C., Ferrari, F., Ganzerla, R., Catal.
Commun. 8, 467–470 (2007)
- (8) Liu, S., Takahashi, K., and Ayabe, M., Catal. Today 87, 247 (2003)。

根據上述，於是需要一種快速啟動的甲醇之氧化蒸氣重組製程，在低於 200°C 的反應溫度下，可產生低 CO 含量之氫氣，且每單位的甲醇消耗有較高的氫氣產出率 R_{H_2} 。

【發明內容】

為解決上述問題，本發明目的之一係提供一種可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程及其觸媒，此製程的氫氣產出率 (R_{H_2}) 大於 2。

本發明目的之一係提供一種可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程及其觸媒，可不需額外提供熱源啟動甲醇氧化蒸氣重組反應，所產生之氫氣可應用於燃料電池使用。

為達到上述目的，本發明一實施例可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，係包括下列步驟：混合甲醇水溶液蒸汽與氧氣獲得一混合氣體；將混合氣體通過一反應器之一銅鋅觸媒，其中銅鋅觸媒為一銅鈀鋅觸媒或一銅銻鋅觸媒；一甲醇氧化蒸氣重組反應於反應器室溫下被催化啟動且自動升溫，其中反應器之室溫係低於 140°C ；以及溫度到達一反應溫度約大於等於 140°C 及小於 200°C 時產生氫氣，其中氫氣之一氧化碳含量約小於等於1莫耳百分比。

本發明另一實施例可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程之觸媒係為一銅鋅觸媒。此銅鋅觸媒為一銅鈀鋅觸媒或一銅銻鋅觸媒；銅鋅觸媒係為係以一共沉澱法所製備而成之一支撐性銅觸媒；銅鋅觸媒之銅含量約為10重量百分比至35重量百分比；銅鋅觸媒中的氧化鋅含量約為60.0重量百分比以上；銅鋅觸媒中之氧化銅粒徑小於等於5奈米（nm）。

【實施方式】

本發明利用支撐性銅鈀鋅或銅銻鋅觸媒，於反應器室溫下催化甲醇氧化蒸氣重組反應，以生產一富氫氣體。本發明觸媒即使在較低的反應溫度($T_R \approx 140^{\circ}\text{C}$)下，仍具有高甲醇轉化率(C_{MeOH})及低CO選擇率(S_{CO})的優點。均勻分散在適當支撐物上的微小銅與鈀顆粒或銻，可使得銅鈀鋅或銅銻鋅觸媒具有良好的催化活性表現。

觸媒的製備方法

本發明中所用之支撐性銅鋅觸媒，一般而言是以共沉澱法 (co-precipitation) 來製備。於一實施例中，將硝酸銅、硝酸鈮、硝酸鋅之混和 70°C 水溶液中快速加入 1M 的碳酸氫鈉水溶液，調整沉澱 pH 值 6 至 9 時產生一灰黑色沉澱物。所得沉澱物在 100°C 下烘乾後在 400°C 下鍛燒，得到新鮮的 Cu/PdxZnO-y 觸媒 (x 為氧化鈮的百分比重，y 為沉澱時的 pH 值)。利用上述之共沉澱法，所製得銅鈮鋅觸媒的銅含量可從 10% 到 35% 不等。

甲醇氧化蒸氣重組之反應系統與測試催化反應的方法

本發明一實施例之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程反應所設置的甲醇重組製氫反應系統如圖 1 所示。在固定床反應器 (fixed bed reactor) 或絕熱反應器 100 中，先取 0.1 g 還原過的觸媒樣品 (60~80 mesh) 放置於內徑為 4 mm 的石英反應管內，並用石英棉固定觸媒位置。而在反應氣體方面，首先使用液態幫浦來控制甲醇水溶液的流量並以預熱器加以氣化；氧氣和載流氣體 (Ar) 則分別藉由質流控制器控制流速，連同甲醇與水之氣體一同輸入混合槽內均勻混合 (2.89 % O₂, 15.02 % H₂O, 11.56 % CH₃OH, 70.53 % Ar; nH₂O/nMeOH = 1.3, nO₂/nMeOH = 0.5)，然後再將混合氣體 (反應物 300) 通過絕熱反應器 100 之觸媒床 200 (catalyst bed)。

之後，反應產物 300 藉由兩臺氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 來進行定性的分離 (其中 H₂ 和 CO 是用 Molecular Sieve 5A 層析管來分離；H₂O、CO₂、CH₃OH 則是用 Porapak Q 層析管來分離，並用熱傳導偵測器 (TCD) 來做定量分析。

經由熱傳導偵測器作定量分析之後，計算甲醇轉化率 (C_{MeOH})，一氧化碳 (S_{CO}) 選擇率其定義如下：

$$C_{MeOH} = (n_{MeOH,in} - n_{MeOH,out})/n_{MeOH,in} \times 100\%$$

$$S_{CO} = n_{CO}/(n_{CO_2} + n_{CO}) \times 100\%$$

$$R_{H_2} = n_{H_2}/(n_{MeOH,in} - n_{MeOH,out})$$

對甲醇氧化蒸氣重組反應來說 C_{MeOH} 越高，代表反應過程中參與反應的甲醇量越多。在甲醇氧化蒸氣重組產生氫氣的同時，氫氣也有可能被反應氣體中的氧給氧化。 S_{CO} 越高，表示甲醇脫氫之後，甲醇中的碳容易以一氧化碳的形式脫附，相對的以二氧化碳形式脫附的比率就比較小。

甲醇氧化蒸氣重組之反應系統與測試催化反應的方法

在固定床反應器(fixed bed reactor)中，以固定流量(1.2 毫升/小時)的甲醇水溶液通過 100 毫克的觸媒樣品來測試。由液體進料槽控制甲醇水溶液中水對甲醇的莫耳比(水醇比，w)，而氧氣對甲醇的莫耳比(氧醇比，x)則是由氧氣流速來控制，總反應物進料的流速由做為攜帶氣體之氫氣來控制在每分鐘 100 毫升。因此，反應的接觸時間保持在 $W_{cat}/F = 1 \times 10^{-3} \text{ min} \cdot \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 左右。

反應物經預熱氣化後再送入反應器中。參與反應的所有觸媒皆在反應前，以氫氣在 200°C 下還原一個小時使之活化後才使用。改變不同變因之實驗結果列於表二。

表 2：不同之觸媒系統對於甲醇氧化蒸氣重組反應之結果比較

實驗	觸媒	$W_{Pd}\%$ or $W_{Rh}\%$	x	w	啟動 溫度 (°C)	反應溫 度 (°C)	C_{MeOH} (%)	R_{H_2}	S_{CO} (%)	CO (mole %)	CO (ppm)

1	Cu ₃₀ /ZnO	0	0.25	1.3	~	190	40	1.6	3.2	0.48	4817
2	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.25	1	RT	170	76	2.6	9.5	3.08	30792
3	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.25	1	RT	190	91	2.6	10.1	2.23	22279
4	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.25	1.3	RT	170	57	2.0	2.0	1.97	19708
5	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.25	1.3	RT	190	68	2.4	2.2	0.37	3683
6	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.25	1.5	RT	170	60	2.3	3.2	0.51	5093
7	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.25	1.5	RT	190	78	2.5	3.8	0.68	6799
8	Cu ₃₀ Rh ₂ /ZnO	1.51	0.25	1.3	RT	170	31	1.7	1.7	0.52	5206
9	Cu ₃₀ Rh ₂ /ZnO	1.51	0.25	1.3	RT	190	42	1.8	1.9	0.65	6527
10	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.1	1.3	~	170	31	1.8	2.6	0.26	2630
11	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.1	1.3	~	190	40	2.3	2.0	0.27	2727
12	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.5	1.3	RT	170	93	2.3	2.5	0.58	5758
13	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.5	1.3	RT	190	94	2.4	2.9	0.60	6039
14	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.5	1.3	RT	140	97	2.1	2.5	0.82	8229
15	Cu ₃₀ Pd ₂ /ZnO	2.12	0.6	1.3	RT	170	87	1.3	3.2	0.89	8948

註：RT(Reactor Temperature)：反應器室溫

在 Cu/ZnO 觸媒加入 Rh 和 Pd 的影響

表 2 中之實驗 1 係以不含鈀金屬的銅鋅 (Cu/ZnO) 觸媒在 $x = 0.25$ 、 $w = 1.3$ 之狀態下進行反應，此觸媒在反應溫度低於 190°C 時轉化率即低至 40 % 且無法在反應器室溫啟動，另外從實驗 2~7 中可發現，添加入鈀金屬之銅鋅觸媒可在反應器室溫啟動。於一實施例中，以同為 4d 軌域之過渡金屬銠 (Rh)，形成銅銠鋅 (CuRh/ZnO) 觸媒進行催化反應，比較表 2 之實驗 8、9 後顯示，此觸媒雖亦可在反應器室溫啟動，但其轉化率與 CO 選擇率皆無法較銅觸媒有效改善，且其 R_{H_2} 值亦低於 POM 反應之理想值，故此銅銠鋅觸媒不若銅鈀鋅觸媒為佳。

水醇比對甲醇氧化蒸氣重組反應的影響

在表 2 之實驗 1 至 7 中，反應溫度為 170°C 與 190°C ，改變反應物水醇比 (x)，探討反應物氧醇比對銅鈀觸媒之甲醇轉化率 (C_{MeOH})、氫氣產出率 (R_{H_2}) 與 CO 選擇率 (S_{CO}) 的

影響。在此使用鈀含量為 2% 的 $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_2\text{ZnO}$ 為觸媒，並固定氧醇比(x)為 0.25。

比較實驗 3、5、7 之結果可以看出，在 $x = 0.25$ 下，雖然含有鈀金屬之銅鋅觸媒皆可在反應器室溫啟動，但由於其 $w = 1.0$ 時之 CO 選擇率高達 10%，且 $w = 1.5$ 時 CO 選擇率亦高於 3%。CO 含量過高會毒化質子交換膜燃料電池中之 Pt 電極，不符合氫氣重組器內富氫氣體之低 CO 濃度的目標，故以 $w=1.3$ 時為最佳選擇。

氧醇比對甲醇氧化蒸氣重組反應的影響

在表 2 之實驗 4、5 與 10 至 13 中，反應溫度為 170°C 與 190°C ，改變反應物氧醇比(x)，探討反應物氧醇比對銅鈀觸媒之甲醇轉化率(C_{MeOH})、氫氣產出率(R_{H_2})與 CO 選擇率(S_{CO})的影響。在此使用鈀含量為 2% 的 $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_2\text{ZnO}$ 為觸媒，並固定水醇比(w)為 1.3。

結果顯示，x 在等於或小於 0.1 時，由於反應較偏向於 SRM 之吸熱反應，所以即使銅鋅觸媒添加鈀金屬仍無法在反應器室溫即可啟動，在 $x = 0.25$ 與 $x = 0.5$ 時反應皆可藉由 POM 放熱反應而從反應器室溫啟動，所得之甲醇轉化率隨著反應物氧醇比的上升而增加。此外，氫氣產出率亦隨氧醇比的上升而增加，這代表適當之氧醇比有利將甲醇之氫氣轉化率最佳化。如前所述，CO 濃度過高即會毒化 Pt 電極，但在此 CO 選擇率並無太大差異(2%~3%)，其順序為 $x = 0.5$ 時之 CO 選擇率大於 $x = 0.1$ 時之 CO 選擇率大於 $x = 0.25$ 時之 CO 選擇率。在實驗 14 中，銅鈀鋅觸媒在 $x = 0.5$ ， $w = 1.3$ 時在 140°C 即可進行 OSRM 反應，其轉化率高達 97%，除了 R_{H_2} 稍嫌不足之外，CO 選擇率也維持在 2.5%，更重要的是此 OSRM 反應可從反應器室溫啟動至

反應溫度。若增加氧醇比(實驗 15)至 0.6，則其 R_{H_2} 在 170°C 下將遠小於 2，且反應將從反應器室溫啟動至 170 度，顯示在此狀態下，反應明顯趨向 POM 及甲醇完全氧化，故考慮啟動溫度與 R_{H_2} 之影響， $x = 0.5$ 為較佳選擇。

於一實施例中，可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程包括下列步驟：混合甲醇水溶液與氧氣獲得一混合氣體；於反應器室溫下將混合氣體通過一銅鋅觸媒，其中銅鋅觸媒為一銅鈹鋅觸媒或一銅銻鋅觸媒；一甲醇氧化蒸氣重組反應於反應器室溫下被催化啟動且自動升溫；以及溫度到達一反應溫度約大於等於 140°C 時產生氫氣，其中氫氣之一氧化碳含量約小於等於 1 莫耳百分比。

於一實施例中，一種可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程的觸媒係為一銅鋅觸媒。此銅鋅觸媒為一銅鈹鋅觸媒或一銅銻鋅觸媒；銅鋅觸媒係為係以一共沉澱法所製備而成之一支撐性銅觸媒；銅鋅觸媒之銅含量約為 10 重量百分比至 35 重量百分比；銅鋅觸媒中的氧化鋅含量約為 60.0 重量百分比以上。

綜合上述，本發明提出一種可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程及其觸媒。先將水對甲醇之莫耳比約為 1 至 1.5 之甲醇溶液與氧氣混合，使氧氣對甲醇之莫耳比小於等於 0.5。然後由反應器室溫使甲醇水溶液與氧氣的混合氣體通過銅鋅觸媒以催化甲醇之氧化蒸氣重組反應。在無額外提供熱源的情況下，溫度會自發性升高至反應溫度而使甲醇轉化率與消耗每莫耳甲醇所產生的氫氣量達成理想值。

本發明一較佳實施例中，氧氣之來源可為純氧或空氣。觸媒可為在含有氧化鋅撐體上之銅微粒。其中銅微粒的含量可約為 10 至 35 重量百分比，而氧化銅微粒之粒徑

不大於約 5.0 nm ;鈀微粒的含量可為 1 至 4 重量百分比，而氧化鈀微粒之粒徑不大於 10.0 nm。

甲醇之氧化蒸氣重組反應在低至約 140°C 進行反應，可配合氫氣燃料電池的運轉溫度(<200°C)。最重要的是，本發明毋需額外提供熱源啟動反應，反應溫度可自發性升至所需的反應溫度。

綜合上述，所例示快速啟動之低溫甲醇氧化蒸氣重組反應製氫製程，其中使用本發明之 CuPd/ZnO 觸媒是關鍵。使用 CuPd/ZnO 觸媒在反應器室溫即可啟動，使其在低溫下(≈140°C)仍可催化甲醇氧化蒸氣重組反應，大大減少氫氣重組器中之能源供應與啟動時間，而達到高甲醇轉化率、高氫氣產出率的目標。而本發明之應用，可能會影響到石油工業、燃料電池技術和氫氣經濟的發展。質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell)目前被認為極有可能做為未來如筆記型電腦、手機與數位錄相機上的電力來源，而本發明所發展出之使用 CuPd/ZnO 觸媒可在反應器室溫啟動甲醇部分氧化重組反應並獲得高氫氣產率，可應用於質子交換膜燃料電池上。

本發明之應用，可能會影響到石油工業、燃料電池技術和氫氣經濟的發展。質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell)目前被認為極有可能做為未來如筆記型電腦、手機與數位錄相機上的電力來源，而本發明所發展出之使用銅鋅觸媒所催化之反應器室溫啟動且低溫甲醇氧化蒸氣重組反應與其高氫產率將可應用於質子交換膜燃料電池上。

以上所述之實施例僅係為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以

實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 所示為根據本發明一實施例之示意圖。

【要元件符號說明】

- 100 絕熱反應器
- 200 觸媒床
- 300 反應物
- 400 反應產物

七、申請專利範圍：

1. 一種可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，係包含：
混合一甲醇水溶液蒸汽與一氧氣獲得一混合氣體；
將該混合氣體通過一反應器之一銅鋅觸媒，其中該銅鋅觸媒為一銅鈹鋅觸媒或一銅銻鋅觸媒；
一甲醇氧化蒸氣重組反應於該反應器之室溫下被催化啟動且自動升溫，其中該反應器之室溫係低於 140°C；以及
溫度到達一反應溫度約大於等於 140°C 及小於 200°C 時產生氫氣，其中該氫氣之一氧化碳含量約小於等於 1 莫耳百分比。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，在啟動後不需要外部供給熱量。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中氧氣之來源可為純氧氣或空氣。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該甲醇水溶液中之水與甲醇之莫耳比約為 1 至 1.5。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該混合氣體中該氧氣與該甲醇之莫耳比約小於等於 0.5。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該銅鋅觸媒係為係以一共沉澱法所製備而成之一支撐性銅觸媒。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該共沉澱法使用之沉澱劑係為一碳酸氫鈉水溶液。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該共沉澱法之沉澱 PH 值約為 6 至 9。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該銅鋅觸媒之銅含量約為 10 重量百分比至 35 重量百分比。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該銅鋅觸媒中的氧化鋅含量約為 60.0 重量百分比以上。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程，其中該銅鈮鋅觸媒的鈮含量約為 1 至 4 重量百分比。
12. 一種可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程的觸媒，該觸媒係為一銅鋅觸媒，該銅鋅觸媒為一銅鈮鋅觸媒或一銅銻鋅觸媒；該銅鋅觸媒係為係以一共沉澱法所製備而成之一支撐性銅觸媒；該銅鋅觸媒之銅含量約為 10 重量百分比至 35 重量百分比；該銅鋅觸媒中的氧化鋅含量約為 60.0 重量百分比以上；該銅鋅觸媒中之氧化銅粒徑小於等於 5 奈米 (nm)。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程的觸媒，其中該銅鈮鋅觸媒中之氧化鈮粒徑小於等於 10 奈米 (nm)。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之可反應器室溫啟動之低溫氫氣製程的觸媒，其中該銅鈮鋅觸媒的鈮含量約為 1 至 4 重量百分比。

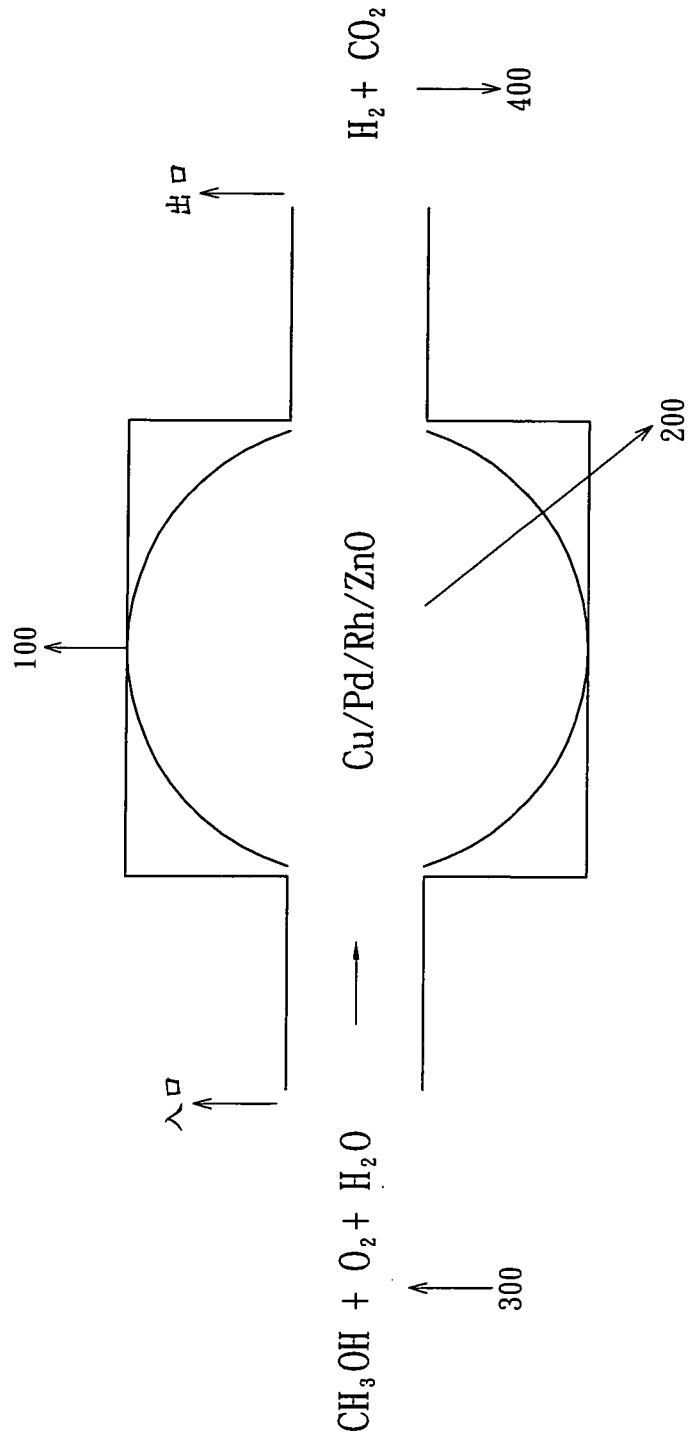


圖 1