

**科技部補助**  
**大專學生研究計畫研究成果報告**

計 畫 名 稱	： 鉀金屬摻雜對提升Cu-Zn/SBA-16觸媒低溫水氣轉移產氫 之研究
------------	---

執行計畫學生：江劭剛

學生計畫編號：MOST 107-2813-C-040-022-E

研究期間：107年07月01日至108年02月28日止，計8個月

指導教授：曾惠馨

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

執行單位：中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

中華民國 108年03月28日

## 摘要

近年來環保議題倍受重視，提高能源利用效率，以及降低能源使用後之環境汙染，為各國重要的研究課題。「氫能」因具有無汙染、可儲存、可再生性及高能源轉換效率等特性，成為新世代重要潔淨能源之一。氫氣生產可由蒸汽重組、部分氧化、自發性熱重組等三種方式產生，且為了提高氫氣產率、減少一氧化碳濃度，常輔以水氣轉移反應 (Water-Gas Shift Reaction, WGS) 以有效處理能源應用關鍵性問題。

水氣轉移反應( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )屬燃料初步加工程序，可應用於複循環發電程序或燃料電池進氣前處理，其中 Cu/ZnO 為低溫水氣轉移反應常見之商業化觸媒。然而，WGS，常伴隨非預期的逆水氣轉移反應、甲烷化反應等，造成氫產率及 CO 轉換率不如預期。WGS 的反應途徑以氧化/還原，或氧化還原再生的締合途徑(又稱羰基途徑)較為學者所接受。其中，就羰基途徑而言，反應過程中所生成的中間產物甲酸酯，可經由弱化其 C-H 鍵，從而促進  $\text{CO}_2$  於催化劑表面脫附，或藉由引入鹼金屬生成新活性位點，使得  $\text{H}_2\text{O}$  容易於該活性位點上解離，以降低水解離活化能，獲得反應過程必要之官能基“-OH”，利於理想反應途徑的發生。

因此，本研究以中孔介質 SBA-16 為擔體，擔持低溫 Cu-Zn 觸媒，並添加金屬 K 為促進劑產生新的活性位點，藉由  $\text{K}^+$  與吸附態 CO 之間產生離子-偶極相互作用，使反應物 CO 易與金屬氧化物擔體結合，而生成  $\text{CO}_2$  或  $\text{COOH}^-$  等理想產物提高非均相催化劑的活性及反應速率。Cu-Zn-K/SBA-16 觸媒以析出沉澱固定 pH 法合成，摻雜不同比例(w/w)金屬鉀(K):1.5、3.5 wt.%; 藉由 XRD 及 TGA 分析，以決定 Cu-Zn-K/SBA-16 (CZK)老化與鍛燒溫度。另外亦由 SEM、XPS、BET、TPR 及 TPD 等特性分析進行觸媒的物化特性分析。研究結果顯示，80°C 為最合宜老化溫度，助於 Cu/Zn 觸媒前驅物—綠碳銅鋅礦生成，而摻雜金屬鉀有助於減少孔雀石的形成；同時也確立了 CZK 觸媒合理的鍛燒溫度，利於形成穩定且顆粒小 Cu-Zn 混合氧化物，用以提升反應成效。

關鍵字：氫能、水氣轉移反應、析出沉澱法、SBA-16、鹼金屬摻雜

# 壹、前言

## 1-1 研究源起與動機

近年來環保議題倍受重視，提高能源利用效率，以及降低能源使用後之環境汙染，為各國重要的研究課題。「氫能」具有高功率密度、低NO<sub>x</sub> 排放、粉塵、噪音等環境友好替代能源之優點，成為新世代重要潔淨能源之一，更具有廣泛及深入研究的必要性(N. A. Koryabkina, 2003, P. Kowalik, 2014)。

常見的氫氣生產方式，共包含四種，如以下論述：(1)熱化學法，如蒸氣重組、部分氧化、自熱重組、甲烷直接熱分解等；(2)電化學法，如水電解；(3)光電化學法，如直接以半導體將水裂解，以及(4)光生物法，如發酵產氫以及光合作用等，以上皆是現今常用生產氫氣的主要方法。水氣轉移反應則為碳氫化合物的氫氣轉化，扮演燃料初步加工程序，應用於複循環發電程序或燃料電池進氣前處理，可有效降低氫氣燃料中的 CO 含量，並且同時產生 H<sub>2</sub>，具有極佳的研究價值。

水氣轉移反應則屬於可逆、壓力中性且中度放熱的反應( $\Delta H = -41.1\text{kJ/mol}$ )，現今應用於實場之水氣轉移反應通常採高溫/低溫兩階段程序，第一階段先透過高溫有利於動力學平衡，以提升水氣轉移反應速率，第二階段則採低溫水氣轉移反應有利於熱力學平衡，以提高 CO 轉化。故水氣轉移觸媒可依其反應溫度分為兩類：第一類為高溫水氣轉移觸媒，反應溫度通常落在 350~500°C，並以鐵系觸媒為主(N. A. Koryabkina 2003)；第二類為低溫水氣轉移反應，反應溫度則大多落在 150~250°C，以銅系(N. A. Koryabkina 2003, S. Nishimura 2010, P. Kowalik 2014)或貴重金屬為主。

近年來，於相關研究文獻提出，通過使用鹼性添加劑，特別是鉀鹽對催化劑表面進行改性，可以提高非均相催化劑對 WGS 反應的催化活性，亦可以防止不期望的副反應產生(Kyung-Ran Hwang 2011, M.L. Ang 2015, Thawatchai Maneerung 2017)。例如，Pt 催化劑的催化活性可以通過Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>的摻雜來提高(Yanping Zhai 2010, Jorge H. Pazmiño 2012)。鹼性陽離子主要可以透過弱化中間產物甲酸的 C-H 鍵，從而促進CO<sub>2</sub> 從催化劑表面脫附(Davis. 2007, Gary Jacobs 2010)。也相信鹼的引入產生了新的活性位點(Jorge H. Pazmiño 2012)，例如 Pt-alkali-Ox(OH) y 簇來促進 WGS 反應 (Yanping Zhai 2010)。水容易在這些簇上解離，得到 -OH，然後在低溫下與 CO 反應。在 WGS 反應中水分解的活化能高於其他步驟，而 Pt-鹼-O 的形成 Pt-alkali-Ox(OH)y 簇則可以降低水解離步驟的活化能(Yajuan Ma 2016)。除了提高催化劑的活性外，還發現添加鹼可以提高 Pt@SiO<sub>2</sub> 催化劑在循環操作中的穩定性(Yuan Wang 2012)。

然而多數相關文獻資料皆著重於探討參雜鹼金屬對於貴金屬類型之水氣轉移反應之影響，或改性高溫水氣轉移反應之活性金屬之類型；故本研究期望利用參雜鹼金屬-鉀(K)，應用於非貴金屬(Cu 基觸媒)低溫水氣轉移反應催化劑開發，以有效提升原有 Cu 基催化劑之反應催化活性。

## 1-2 研究目的

本研究使用自製奈米級三維中孔洞二氧化矽 SBA-16 作為擔體，以析出沉澱法固定 PH 值將 Cu/Zn/K 擔載於 SBA-16 之上，而得到觸媒 Cu/Zn/K/SBA-16，應用於水氣轉移反應之效果；以不同參雜金屬鉀(K)之含量(K 金屬參雜比例：0 %、1.5 %及 3.5 %)，不同觸媒製備老化溫度(65°C、80°C、95°C)，並由 TGA 確立觸媒鍛燒溫度(350 °C)；進一步則改變觸媒反應條件：於反應溫度(200°C、250°C、300°C)，透由氣象層析儀(GC)分析「氫氣產率」、「一氧化碳轉換率」，以及「二氧化碳產率」，並藉此同時探討水氣轉移反應之反應速率。此外，觸媒物性結構亦以 FTIR、XRD、SEM、BET 等特性分析，以作為催化活性影響之判斷依據。

## 1-3 研究架構

首先收集並彙整低溫水氣轉移反應 Cu/ZnO 系列之觸媒與其他貴重金屬觸媒以及水氣轉移反應觸媒參雜鹼金屬-鉀(K)等相關研究文獻，撰寫研究起源及研究內容，進而找出適合實驗操作條件，組裝儀器設備，接著製備觸媒並進行特性分析及活性測試，最後將實驗數據進行分析與整理，並撰寫結果與討論。

本研究使用奈米級三維中孔洞二氧化矽 SBA-16 作為擔體，製備出奈米級 Cu/Zn/K/SBA-16 觸媒，研究內容首先第一階段探討不同老化溫度(65°C、80°C、95°C)及藉由 TGA 分析以確立觸媒合理鍛燒溫度(350 °C)，確立最佳觸媒製備參數條件，以利於形成有利催化反應之銅鋅混合氧化物；第二階段則探討不同鉀(K)金屬參雜量(K 金屬參雜比例：0 %、1.5 %及 3.5 %)經鍛燒後進行活性試驗分析，找出鉀金屬參雜比例最佳參數，並同時利用 FTIR、XRD、SEM、BET 等特性分析對觸媒前驅物及觸媒做鑑定。實驗架構圖如圖 1 所述：

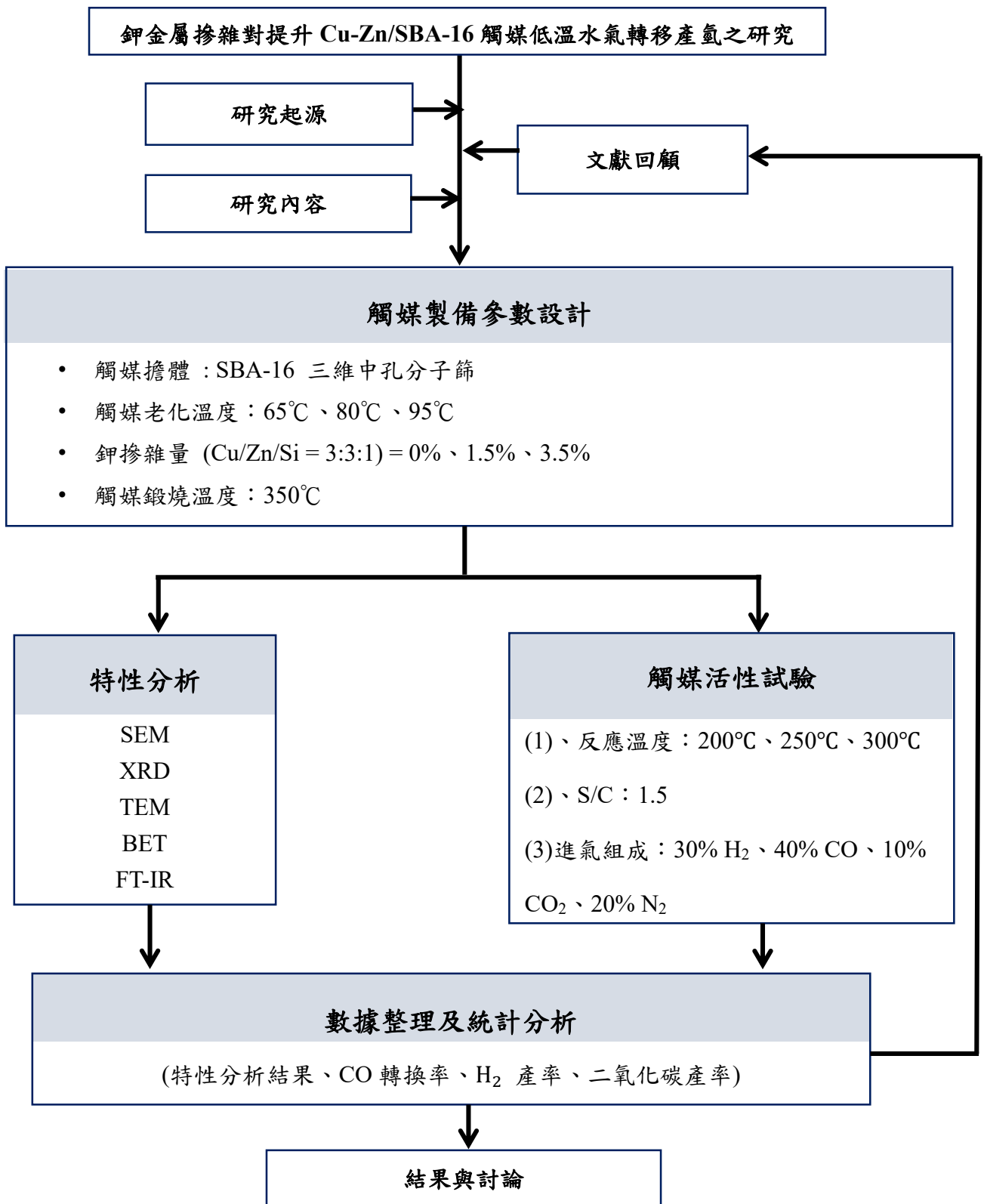


圖 1、實驗架構圖

## 貳、 文獻回顧與探討

### 2-1 水氣轉移反應機制

對於水氣轉移反應(Water Gas Shift Reaction, WGSR)的機制仍有許多不同的說法與論調，至今主要有兩種普遍被接受的反應機制，可以歸納為下述之反應機制途徑，其分別為金屬氧化物表面 WGSR 反應通過 (1)還原/氧化機理(圖 2-a)以及 (2)再生氧化還原締合機理進行(圖 2-b)。

對於還原/氧化機理 (Redox) 而言(Maric 2014, Heyden 2016)，其反應步驟及化學反應方程式(式 1、式 2)如下：(1)CO 吸附於金屬表面並與擔載於表面的氧(O)進行反應，(2)反應之後則生成CO<sub>2</sub>，且同時還原了氧化性擔體，乃致使於擔體上形成氧的空缺，(3)再透過H<sub>2</sub>O之解離，氧化已被還原的擔體，便可生成H<sub>2</sub>，以此重複性循環，以可構成完整的水氣轉移反應。



而對於再生氧化還原之締合機理，又稱之為羧基途徑(carboxyl pathway)，主要透過擔體表面上的羧基進行相關反應：(1)CO 吸附於金屬表面之上，(2)CO 與擔體表面之OH 基發生反應而形成羧基或甲酸鹽、碳酸鹽或羧基中間體，進一步經過解離後便可生成 CO<sub>2</sub> 以及H<sub>2</sub>，並於擔體上構成空缺，(3)擔體上之空缺位置遂與H<sub>2</sub>O產生反應，(4)再次形成羧基團，經此便構成一輪的水氣轉移反應。

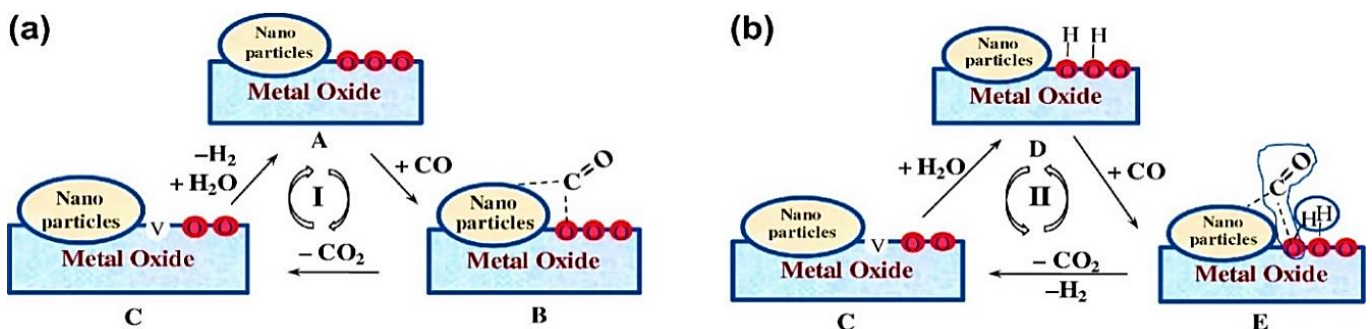
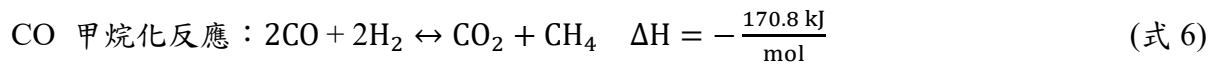
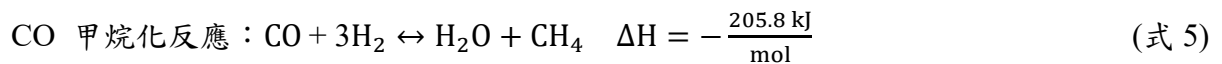
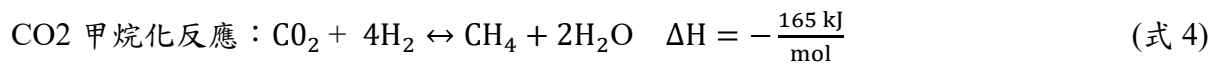
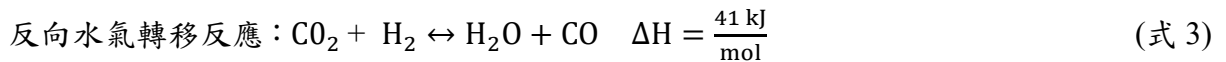


圖 2、水氣轉移反應機制示意圖 (Heyden 2016)

## 2-2 水氣轉移反應之副反應

水氣轉移反應(WGSR)是燃料加工中初步將 CO 淨化與產生額外的氫氣的重要方法之一，水氣轉移反應(WGSR)廣泛用於將重組氣體中的 CO 水平從 10%(v/v)降至<1%(v/v)，並產生額外的H<sub>2</sub>產物，以達到淨化與產氫的效果，故開發可處理重組氣的 WGSR 反應催化劑是非常重要的，不僅要提供高催化活性和穩定性，而且要抑制不希望的反應；然而在CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>共同存在的情況下，除了 CO / H<sub>2</sub>O的 WGSR 反應外，還可能發生一些副反應(Agus Haryanto 2009, Thawatchai Maneerung 2017) (式 3-6)，如下所述：



水氣轉移反應及 CO 甲烷化副反應分別於反應過程與不同官能基配位，而導致相異的結果產物(圖 3)。水氣轉移反應之可能生成機制如上述所提分別為氧化還原途徑(redox pathway)以及羧基途徑(carboxyl pathway)；而對於 CO 甲烷化現象則分別為 HCOH 官能基途徑(HCOH pathway)以及甲醯化途徑(formyl pathway)。HCOH 官能基途徑(HCOH pathway)而言，其於反應過程之中，反應活性 COH 鍵(COH\*)與氫氣反應而生成活性 HCOH 官能基(HCOH\*)，而進一步經裂解與氫氣合成而導致產生甲烷(CH<sub>4</sub>)以及水(H<sub>2</sub>O)之產物；而另外甲醯化途徑(formyl pathway)亦因氫氣加入參與反應，與活性 CO 官能基(CO\*)反應生成活性 CHO 官能基(CHO\*)，而導致不理想反應狀態-甲烷化現象的產生。

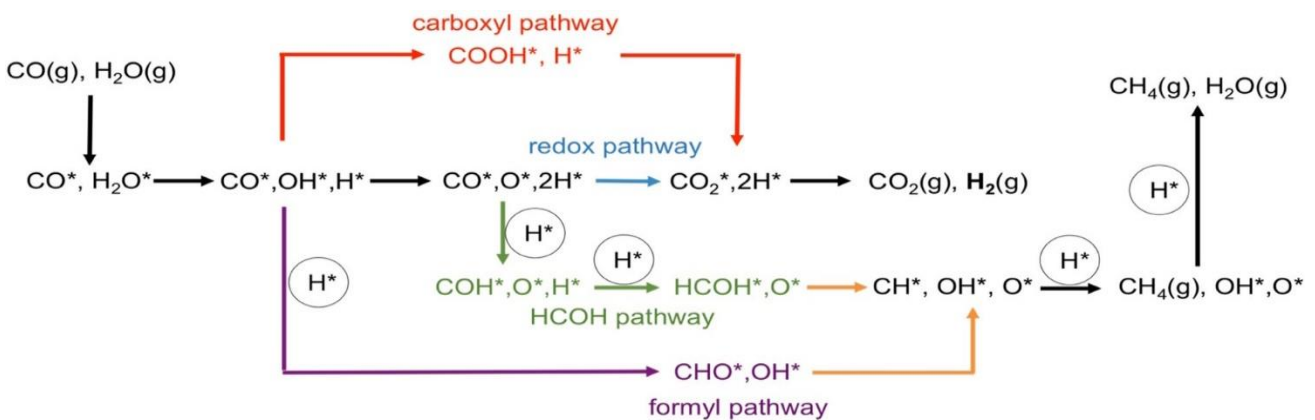


圖 3、水氣轉移反應及其副反應生成機制圖(Zhou, 2017)

這些副反應形成甲烷都顯著降低了催化劑對 WGS 的活性和選擇性，故可以採用添加促進劑如鹼金屬來改變催化性能，以防止這些不希望的副反應發生(Kyung-Ran Hwang 2011, M.L. Ang 2015, Thawatchai Maneerung 2017)。文獻研究中曾指出用鹼金屬摻雜的 Ni (111) 催化劑可顯著提高純 CO / H<sub>2</sub>O 氣體的 WGS 反應的催化活性和產物選擇性(M.L. Ang 2015)。同時也報導了在 Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化劑中，就羥基途徑途徑而言，反應過程中所生成的中間產物甲酸酯，可經由弱化其 C-H 鍵，從而促進 CO<sub>2</sub> 於催化劑表面脫附，或藉由引入鹼金屬生成新活性位點，使得 H<sub>2</sub>O 容易於該活性位點上解離(Jorge H. Pazmiño 2012, Davis. 2007, Gary Jacobs 2010)。

### 2-3 鹼性添加劑抑制副反應

近年來，於相關研究文獻指出，通過用鹼性添加劑，特別是鉀鹽對催化劑表面進行改性，可以提高非均相催化劑對 WGS 反應的催化活性。例如，Pt 催化劑的催化活性可以通過 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup> 的摻雜來提高(Yanping Zhai 2010, Jorge H. Pazmiño 2012)。如圖 4 及表 1 所示，彙整歸納通過鹼性添加劑金屬「鉀」改性觸媒水氣轉移機制：催化劑金屬氧化物擔體鹼度的增加（通過增加 K 含量），促使 K<sup>+</sup> 和吸附的 CO 之間產生離子-偶極相互作用，其將有利於金屬氧化物擔體容易與 CO 結合，產生 CO<sub>2</sub> 或 COOH<sup>-</sup>；另外，鹼性陽離子亦可以透過弱化甲酸的 C-H 鍵，從而促進 CO<sub>2</sub> 從催化劑表面脫附(Davis. 2007, Gary Jacobs 2010)，從而形成理想反應(圖 4)。

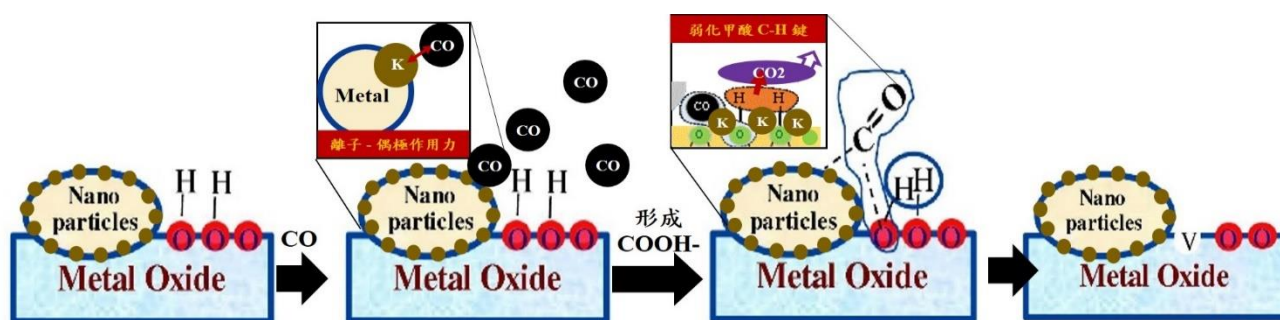


圖 4、鉀金屬摻雜促進水氣轉反應之機制

也有許多過去研究提及，鹼性添加劑的引入將有利於產生新的活性位點(Jorge H. Pazmiño 2012)，例如 Pt-alkali-Ox (OH)<sub>y</sub> 簇來促進 WGS 反應 (Yanping Zhai 2010)，水容易在這些簇上解離，得到-OH，然後在低溫下與 CO 反應。在 WGS 反應中水分解的活化能高於其他步驟，而 Pt-鹼-O 的形成 Pt-alkali-Ox(OH)<sub>y</sub> 簇則可以降低水解離步驟的活性能量(Yajuan Ma 2016)。除了提高催化劑的活性外，還發現添加鹼可以提高 Pt @SiO<sub>2</sub> 催化劑在循環操作中的穩定性(Yuan Wang 2012)。



表 1、通過鹼性添加劑改性金屬「鉀」改性機制與成效

項目	機制/現象	水氣轉移反應成效	參考文獻
1	鹼性陽離子顯著削弱了甲酸鹽的 C-H 鍵強度弱化甲酸的 C-H 鍵，從而促進 CO <sub>2</sub> 從催化劑表面脫附	(1)、促使理想反應產生 (2)、促使提升水氣轉移反應速率	(Davis. 2007, Gary Jacobs 2010)
2	催化劑金屬氧化物擔體鹼度的增加 (通過增加 K 含量)，促使 K <sup>+</sup> 和吸附的 CO 之間產生離子 - 偶極相互作用。	金屬氧化物擔體容易與 CO 結合，產生 CO <sub>2</sub> 或 COOH <sup>-</sup>	(Kyung-Ran Hwang 2011)
3	加入鹼促進劑後，總的甲酸鹽帶強度也顯著增加 (COOH <sup>-</sup> )	促使生成理想中間產物	(Jorge H. Pazmiño 2012)
4	鹼的引入產生了新的活性位點，H <sub>2</sub> O 容易該金屬簇上解離，得到 -OH，然後在低溫下與 CO 反應。	促使產生理想水氣轉移反應 CO + OH <sup>-</sup> → COOH	(Jorge H. Pazmiño 2012)
5	金屬-鹼-O 的形成 X (OH) <sub>y</sub> 簇可以降低水解離步驟的活性能量	(1)、提高催化劑的活性 (2)、提高循環操作中穩定性	(Yanping Zhai 2010) (Yuan Wang 2012)
6	鹽的高吸濕能力也提高了催化劑的活性。	提高了催化劑的活性	(Yajuan Ma 2016)

## 2-4 影響水氣轉移反應之因子

對於影響水氣轉移反應之操作條件，包括：催化劑與進料氣體比例(W/F ratio)、進氣組成中的氧氣濃度(Addition of O<sub>2</sub> to the feed)，如下方條列詳述：

### 1、催化劑與進料氣體比例 (W/F ratio)

水氣轉移反應的操作條件—催化劑與進料氣體比例(W/F ratio)，由過去相關研究學者曾提出論證：提高 W/F 比延長了反應物在催化劑床中的停留時間，因此增加了催化活性；文獻資料之中分別比較 0.12 與 0.24 g·cm<sup>-3</sup> 二項參數測試，於實驗結果中顯示 0.24g·cm<sup>-3</sup> 的 W/F 比下獲得較佳的 CO 轉化率和氫氣產率。故由此可詳知，對於催化劑與進料氣體比例條件，於一特定範圍之內，停留時間愈長，愈有助於反應的進行。

## 2、進氣中的水/碳比 (S/C ratio)

在 WGSR 反應中，催化活性隨水蒸氣含量的增加而增加，然而於實務製備氫氣之考量，卻為了減少能源消耗，應同時兼顧反應效率與成本效益完整性考量。因此，WGSR 反應中，水/碳(Steam/CO，S/C>1)的比例便是一個極為關鍵的要素。

由文獻研究內容指出當進料中的H<sub>2</sub>O 濃度從 10%提高到 30%時(I. Atake 2007)，在整個操作溫度範圍內實現了更高的 CO 轉化水平，由進料中加入更多的H<sub>2</sub>O 將增加催化劑表面上的羥基數量，可用於與吸附的 CO 反應，並進而在催化劑表面上形成碳酸酯或中間物質。於 WGSR 反應的化學中，經常會加入過量化學反應平衡之劑量(Steam/CO，S/C>1)之水蒸氣用以獲得更高的 CO 轉化率和H<sub>2</sub>產率。然而，將於進料氣體中的水從 30%提高到 40%(v/v)時，會導致催化性能急劇下降（數據未顯示）。在這種情況下，進料流中的水蒸氣過多，可能會阻塞催化劑表面上的被覆蓋的H<sub>2</sub>，並與 CO 競爭在表面上吸附，因此降低 CO 轉化的催化效率。

由於 CO 和H<sub>2</sub>O 在銅活性位點上的競爭性吸附，由文獻資料中得知過度的增加的 CO 濃度，反而會導平衡轉化的下降，然而透過進料氣體中的 CO 濃度適度的降低，CO 轉化熱力學的平衡則可以得到改善。通過文獻資料之 FT-IR 特性分析結果證實，H<sub>2</sub>產率也隨著進料氣中 CO 濃度的增加而降低，並且高濃度的碳酸鹽物質被吸附在催化劑的表面上，而導致銅基催化劑表面上可用的表面羥基的密度(數量)或催化劑表面上的中等強度鹼性氧和金屬陽離子下降，其主要由於在富 CO 條件下 CO 的競爭性吸附的主導，限制了用於 WGSR 反應形成碳酸鹽物質的中間體，故證實了上述對於料氣體中一氧化碳所佔的體積百分比觀點陳述，過高比例的一氧化碳含量，將會導致水氣轉移反應的催化性能有降低的趨勢。

## 3、進氣中添加氧氣 (Addition of O<sub>2</sub> to the feed)

對於反應之進料氣體內添加氧氣，文獻指出過量的氧氣不僅將利用於 CO 的氧化，且亦會導致對於水氣轉移反應不樂見的H<sub>2</sub>氧化反應現象，故對於水氣轉移反應而言，以未含氧氣之進料氣體進行催化反應，其所呈現之反應催化性能較佳。

## 4、反應溫度 (temperature reflex)

阿瑞尼士方程式(Arrhenius equation)(式 7)為常用以描述反應速率與溫度的數學關係：

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{式 7})$$

其中，E<sub>a</sub> 為阿瑞尼士所定義的活化能，R 為氣體常數，T 為絕對溫度。阿瑞尼士方程式指出，反應速率與活化能、溫度之倒數皆呈現自然指數的關係，此現象於 Pt/Ceria 觸媒催化水氣轉移反應之 CO 轉化率，其隨溫度升高呈現明顯提升的效果，自 225°C 時 CO 轉化率為 37%，而隨溫度提升至 250°C時，CO 的轉化率甚至提高至 100%(Maric 2014)，故可知在一定的溫度

範圍內，操作溫度越高，而提升了分子內之動能，進而提升反應速率。

一般對於觸媒催化水氣轉移反應的工程應用，其操作溫度大約落於 150°C-500°C 之間，視不同種類之觸媒，而有其合適反應溫度，但當反應溫度超過其合適之範圍時，便可能導致觸媒出現燒結或是揮發之現象，導致觸媒之失活，進而致使催化性能下降(S. Zhao 2004)。

## 2-5 觸媒製方法及其條件

共沉澱法主要以金屬硝酸溶液與沉澱劑反應，而添加方式則會影響沉澱物的形成，主要共有三種添加方式，如下方論述：(1)將金屬硝酸溶液添加至沉澱劑，以促使 PH 值逐漸降低，(2)將沉澱劑加入至金屬硝酸鹽溶液，因而致使 PH 值逐漸上升，(3)同時加入金屬硝酸鹽溶液以及沉澱劑，而達到固定 PH 值之效果。而下方則透過文獻收集與整理，對於不同的添加手法，共沉澱法的影響參數如下：

### 1、老化溫度 (Aged temperature)

於共沉澱法的製備過程，老化溫度之參數將會影響觸媒成相種類以及 BET 表面積等數值，亦會對於觸媒反應的成效有所影響。老化後之觸媒形成了三種類型的羥基碳酸酯之前體，其即：綠碳銅鋅礦(Aurichalcite)、水滑石(Hydrotalcite)和孔雀石(malachite)。而假如以金屬硝酸鹽溶液加入至沉澱劑，會優先形成 Cu 的複合物-孔雀石(malachite)，且其鍛燒之後會形成較大的 Cu 粒子，是我們不樂見的現象(Ikuo Atake 2007, A. Budiman 2013)。根據文獻指出(Ikuo Atake 2007)比較於 80 以及 90°C 的兩種情況下，觀察到皆以綠碳銅鋅礦為主相，而孔雀石的反射與不明反射一起出現，其強度在 80°C 比在 90°C 更強，在 80°C 老化的 Cu/Zn/Al 樣品的兩個表面積幾乎都低於 90°C 時的表面積，故表明 90°C 是優先選擇形成綠碳銅鋅礦。

### 2、酸鹼值 (PH value)

PH 值之方面，則由於沉澱劑逐漸滴加至金屬硝酸溶液，而使 PH 值隨之上升，上升至 9 時便停止添加(A. Budiman 2013, C. Wang 2016)，以防止黑銅礦的形成(PH 值等於 10 時)，黑銅礦為單一晶體，其形成會降低觸媒催化的活性(M. Behrens 2011)。而同時加入金屬硝酸鹽溶液和沉澱劑方法，PH 值固定於 6-7 之間(P. Kowalik 2011, A. Budiman 2013, P. Kowalik 2014)。

### 3、沉澱過程中攪拌的影響

於共沉澱之過程中，溶液攪拌對前驅物形態亦有所影響，文獻內容指出當在非攪拌條件下，即處於熱對流之狀態下，若製備銅基觸媒，其前驅物 SEM 圖譜顯示類似燕窩之形狀，其形態為大尺寸柱或板狀微晶。相較之下，若使溶液於攪拌條件下進行製備，該前驅物則顯現出非常不同的形態，即相當小尺寸的微晶的聚集體圖。且對於對流條件下所製備的銅基催化劑，其前

驅物 XRD 之圖譜與攪拌下製備的樣品相比，觀察到更強烈的反射，上述之結果同時證實對流狀態下有利於晶體生長。

此種狀況表明在對流下晶體生長比攪拌下更加強化，換言之於沉澱之過程，施予適當的攪拌，可避免晶體凝聚結塊的現象，且有助於催化劑的金屬分散性，並提升催化性能之效果。

#### 4、銅含量之莫爾比 (Cu content in the catalyst)

製氫反應過程中，需要賴以觸媒扮演催化的條件，因此觸媒不僅能夠降低反應溫度、增加預期產物濃度並提高反應物轉化率之外，還期待具備長時間的使用壽命，而可以使反應能夠在長時間下進行而不易衰退，故對於水氣轉移反應之觸媒，為增加並提升其觸媒本質之功能與性質，故於觸媒製過程參數之控制，更顯得格外重要。

對於銅含量之莫爾比的參數，因低溫水氣轉移反應的主要為點為金屬銅，故更增添了對於該參數考量與討論的必要性。由過去多篇文獻資料，皆共同提出相同的說法與論調：催化劑中較高的 Cu 含量可以在 CuO 和金屬氧化物的界面上促進更多的活性位點，導致更高的催化性能。銅含量增加的之時分別在 TPR 及 XRD 結果共同證實，雖然當催化劑中的 Cu 摩爾比增加時，發現活性 CuO 物質的總還原面積更大，但卻同時也觀察到更大的微晶結構以及較高的還原溫度的轉變，故過高的銅含量，對於水氣轉移反應卻產生負面的影響，恐有致降低 CO 轉換率與 H<sub>2</sub> 產率之虞。

#### 5、鍛燒溫度 (Calcination temperature)

由於較高的鍛燒溫度導致的組分相變、表面積、孔體積和孔徑、H<sub>2</sub> 還原行為和催化劑形態的變化，進而導致較佳的催化性能。且根據文獻指出(A. Budiman 2013)，利用 TG-DTA 分別對於鍛燒後之觸媒偵測，其結果顯示出二個波峰，分別為：位於 130°C-300°C 寬波峰，其表示為綠碳銅鋅礦的分解，以及於 500°C-550°C 的窄波峰，則顯示綠碳銅鋅礦轉換為氧化鋅的過程。

## 參、 研究方法及步驟

### 3-1 實驗藥品

項目	藥品	功能	純度	廠牌
1	水合鎔酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	觸媒前驅物	100%	J.T.Baker Co. USA
2	水合硝酸鋅 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	觸媒前驅物	100%	J.T.Baker Co. USA
3	氫氧化鉀 (KOH)	觸媒前驅物	100%	Extra Pure GRADE
4	碳酸鈉 (Sodium carbonate; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	觸媒沉澱劑	99.81%	CHONEYE, 台灣
5	四乙基矽酸鹽 Tetraethyl orthosilicate : TEOS)	觸媒擔體前驅物	藥品級， 98%	Fluka, Germany
6	聚醚多元醇 (Pluronic F127 ; EO106PO70EO106)	觸媒擔體模板	-	Sigma-Aldrich Chemical Co.USA
7	鹽酸 (HCl)	溶劑	37%	Sigma-Aldrich Chemical CO, USA
8	一氧化碳 (CO)	氣體	99.99%	東洋氣體儀器行, 台灣
9	二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )	氣體	99.99%	東洋氣體儀器行, 台灣
10	氮氣 (N <sub>2</sub> )	氣體	99.99%	東洋氣體儀器行, 台灣

### 3-2 SBA-16 擔體製備流程

首先倒取適量的鹽酸於定量瓶中，以二次去離子水稀釋配置 250ml 的 2M 稀釋鹽酸後均勻攪拌，再取 4g 之 F127 溶於稀釋鹽酸溶液中，並以轉速 500 rpm 均勻攪拌於 40°C 待其溶解。進一步再加入 14.2ml 的 TEOS(F127/TEOS 比為 0.005)並持續均勻攪拌 24 小時。於均勻攪拌後，放置烘箱於 110°C 熟化 24 小時；待其冷卻，以二次水抽濾後至於 110°C 烘箱中乾燥 24 小時。最後將其完全乾燥後，放入鍛燒爐，以升溫速率 1.319°C/min 升溫至 500°C，並持溫鍛燒 6 小時。如下方 SBA-16 製備流程圖(圖 5)所示：

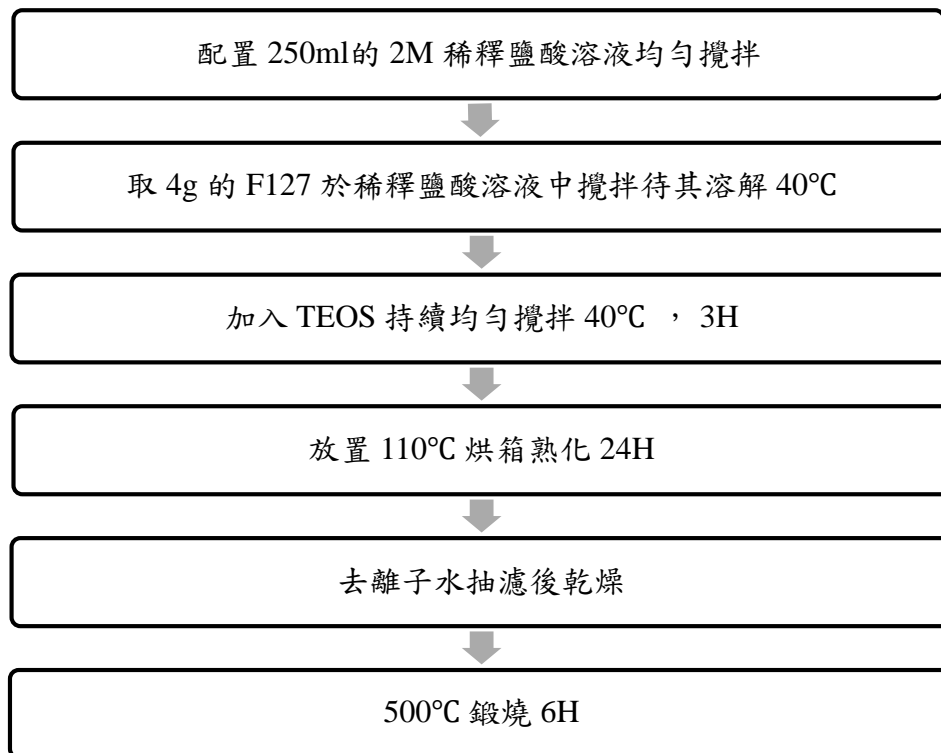


圖 5、SBA-16 製備流程圖

### 3-3 Cu/Zn/K/SBA-16 觸媒製備流程

本實驗以析出沉澱法製備金屬複合物，以固定 pH 值製備，並擔載在 SBA-16。首先依配比不同(K 摻雜量 = 0%、1.5% 及 3.5%)取  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 、 $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  及  $\text{K}(\text{OH})$  之金屬前驅物分別溶於 50 mL 去離子水，並以轉速 300 rpm 於 65°C、80°C、95°C 之溫度條件下均勻攪拌使其溶解。進一步則將 25.44 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶於 150 mL 去離子水(1.6 M)，以及 1 g 的 SBA-16 加入 100 ml 去離子水中，皆以 300 rpm 均勻攪拌待其溶解。

接著分別將含銅、鋅及鉀金屬硝酸溶液與沉澱劑( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )同時逐滴加至含有 SBA-16 的 1 L 燒杯中，固定 pH 值為 6.5~7.0，並以轉速 300 rpm 均勻攪拌，於添加完畢後，以轉速 300 rpm 均勻攪拌於實驗設定條件之溫度條件老化 1 小時，老化後的溶液以離心機離心留下沉澱物，並以去離子水清洗再離心，反覆三次，以去除鈉離子。將沉澱物至於 110°C 烘箱中乾燥。最後，待完全乾燥後，研磨至細粉，將其放入鍛燒爐中以 5 °C/min 升溫速率升溫至 350°C，持溫 3 小時。Cu/Zn/K/SBA-16 觸媒製備流程，如下方圖 5 所示：

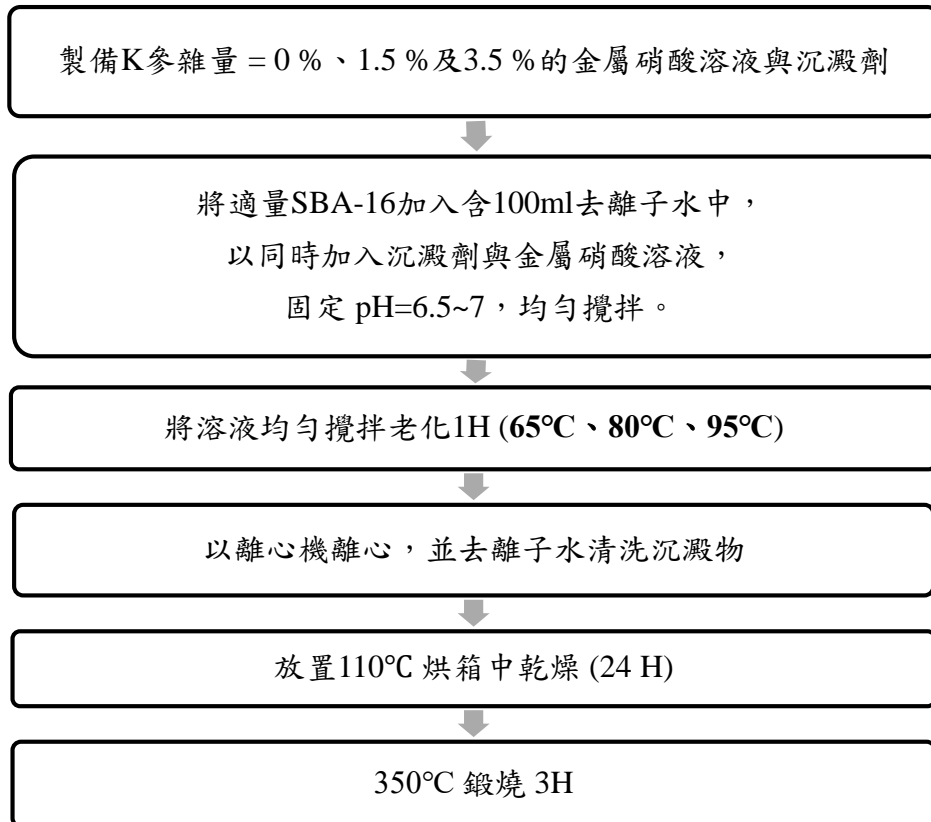


圖 6、Cu/Zn/K/SBA-16 觸媒製備流程

### 3-4 觸媒活性測試

本研究利用混合氣體於固定床反應器進行觸媒催化反應，將反應氣體於 2 atm 下通入，將適量觸媒放入氧化鋁管中央，並放入固定床反應器；合成氣體的組成為：30% H<sub>2</sub>、40% CO、10% CO<sub>2</sub>、20% N<sub>2</sub>，總流率為 50 mL/min，以質量流率控制器調節；在觸媒反應前，先以 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 總流率為 100 ml/min 在 300°C 下還原 2 小時，再降溫至 200°C 開始反應，反應溫度依序分別為 200、250、300°C，各反應三小時，反應後氣體經過冷凝機冷凝水氣後，每 20 分鐘採樣一次，並以氣相層析儀分析其濃度。CO、H<sub>2</sub> 轉換率之計算公式如(式 8)、(式 9)所示。

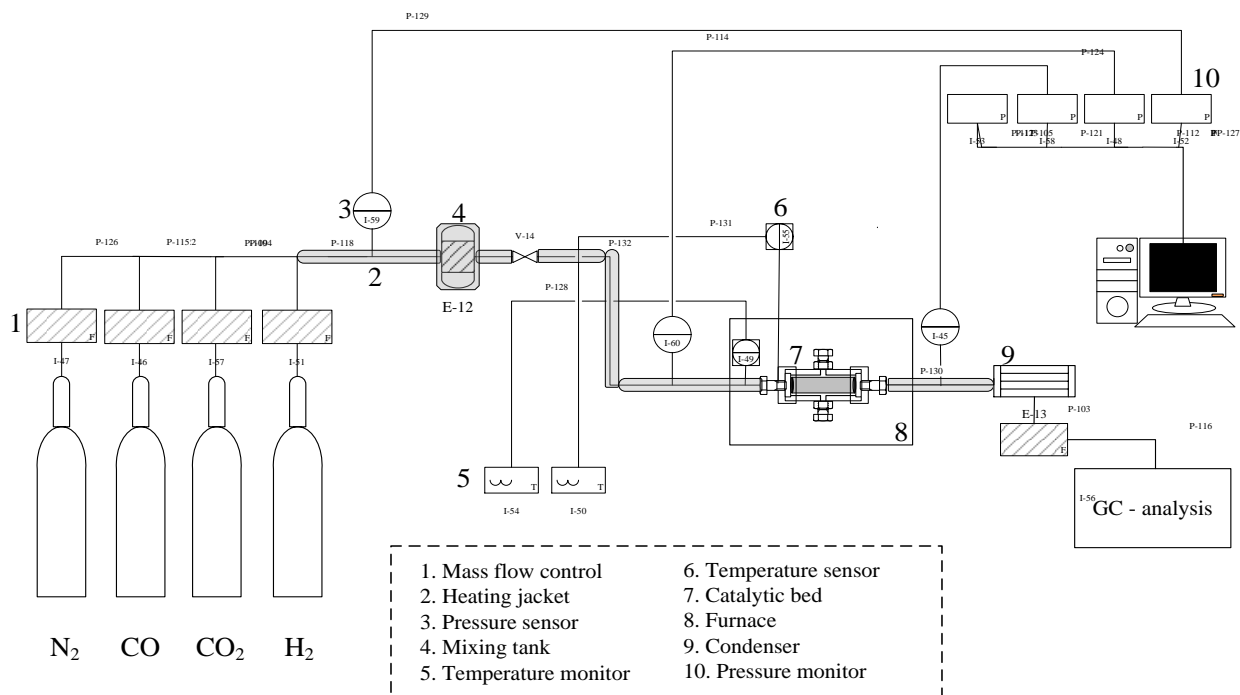


圖 7 固定床反應器進行觸媒催化反應裝置示意圖

$$\%[H_2]_{\text{conv.}} = \frac{[H_2]_{\text{outlet}} - [H_2]_{\text{inlet}}}{[H_2]_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (\text{式 } 8)$$

$$\%[CO]_{\text{conv.}} = \frac{[CO]_{\text{inlet}} - [CO]_{\text{outlet}}}{[CO]_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (\text{式 } 9)$$

### 3-5 特性分析

利用 XRD、FTTR、SEM、BET、TEM 等特性分析，協助觸媒之物化特性的鑑定與分析。

#### 1、高解析 X 光繞射儀 (HRXRD)

利用國立中興大學貴重儀器中心之高解析 X 光繞射儀，來鑑定自製擔體之特性峰並利用特定波峰來對照比較。

#### 2、傅立葉紅外線吸收光譜儀 (FTIR)



以傅立葉紅外線吸收光譜儀 (FTIR)來鑑定自製擔體之官能基種類。

### **3、場發射掃描式電子顯微鏡 (JEOL JSM-6700F；FESEM)**

本研究使用的是日本 JEOL JSM-7800F Prime Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope，利用電子束撞擊試片，激發出各種電子訊號，以分析材料表面之影像及組成，放大倍率可從 10 倍至 10 萬倍，解析能力在最佳條件下約可達 3nm。

### **4、氮氣等溫吸/脫附儀 (N<sub>2</sub>，Adsorption/Desorption,BET)**

使用逢甲大學之氮氣等溫吸/脫附儀，來鑑定自製擔體之表面積及孔洞大小。

### **5、穿透式電子顯微鏡 (TEM)**

使用高能量電子束，讓超薄樣品的圖像分辨率可以達到 1-2Å 的解析度。

## 肆、 結果與討論

### 4-1 特性分析

#### 4-1-1 XRD 分析

本實驗由自製中孔矽沸石 SBA-16 作為觸媒擔體，如圖 8 所示為低角度 X 光繞射儀分析之圖譜，三維六方排列的中孔洞分子篩 SBA-16 擔體明顯呈現 (110)、(200) 和 (211) 特徵衍射峰，其屬於 Im3m 立方體特徵結構；進一步將特徵峰(110)出現的角度代入布拉格公式(Bragg's law)，所得之  $d_{100}$  代入六方排列的結構公式，求出單位晶格常數  $a_0$  值為 12.28 nm。

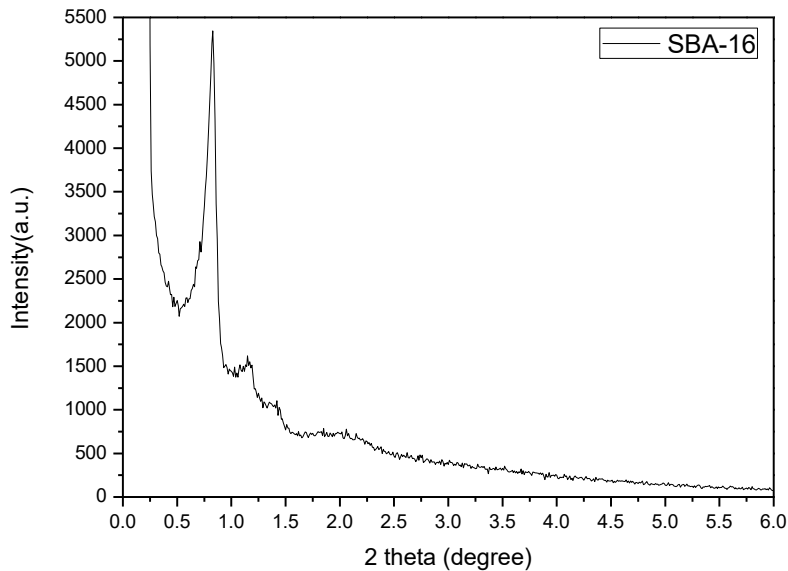


圖 8、SBA-16 低角度 X 光繞射儀分析之圖譜

圖 9 所示為由不同老化溫度 65°C、80°C 及 95°C 製備之觸媒前驅物在未經鍛燒時的 XRD 繞射圖譜，經比對標準圖譜後，未經鍛燒之 Cu/ZnO/K/SBA16 觸媒主要由綠碳銅鋅礦(Aurichalite,  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ; ICDD17-0743)、孔雀石(Malachite,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ; ICDD 41-1390)晶相組成。文獻中(Guo Wang 2019)指出對於觸媒前驅物(煅燒前)之組成，主要受到加入之金屬硝酸鹽溶液的速率及沉澱液的濃度影響；且對於析出沉澱過程之老化溫度(攪拌溫度)，也應該有合理的選擇(M. Behrens 2011)，才能使觸媒之金屬活性相具較小的粒徑尺寸與優異的分散性質，故對於老化(攪拌)溫度下限，則應有足夠的溫度，才能夠於沉澱過程提供沉澱物足夠的 Zn，使

其位於活性 Cu 顆粒之間，以 ZnO 納米顆粒形式的穩定幾何間隔物，並防止燒結；然而對於老化(攪拌)溫度上限，則溫度不宜過高，過高的溫度恐造成晶體生長速率過快，而導致團聚的現象產生。

由 XRD 分析中(圖 9)，綠碳銅鋅的特徵峰  $13.7^\circ(200)$ ，而將求得的半寬高再利用謝樂公式(式 10)求出晶粒大小如表 2，由表中的數值中，隨著老化溫度由  $65^\circ\text{C}$  上升，晶體尺寸因促進綠碳銅鋅礦的生成，而致下降，然而當老化溫度提升至  $95^\circ\text{C}$  時，又因過高的老化溫度，而使晶體生成速率較快，而致產生團聚及大顆粒的現象；而於研究中，進一步於添加鉀金屬，則使晶體隨著鉀金屬摻雜量的提升，而有晶粒尺寸降低的趨勢，其中以 CZK-3.5-80-350-p 樣品呈現最小晶粒尺寸  $4.45\text{ nm}$ ，可知合理調整觸媒之老化溫度，並藉由參雜鉀金屬，皆有利於降低觸媒前驅物晶體尺寸，這在對往後鍛燒形成的 CuO 和 ZnO 晶粒大小有關。

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{式 } 10)$$

K 為 Scherrer 常數，若 B 為衍射峰的半高寬，則  $K=0.89$ ；

D 為晶粒垂直於晶面方向的平均厚度 (nm)；

B 為實測樣品衍射峰半高寬度；

$\theta$  為布拉格衍射角，單位為角度 (in degrees)；

$\gamma$  為 X 射線波長，為  $0.154056\text{ nm}$ 。

觸媒經由鍛燒後晶相則轉為黑銅礦(Tenorite, CuO; ICDD 48-1548)、紅鋅礦(Zincite, ZnO; ICDD 36-1451)為主要之組成。於鍛燒後所得之觸媒效能方面(Guo Wang 2019)，發現觸媒前驅物中含綠碳銅鋅礦之組成經鍛燒後，相較於其他組成結構其具較高之活性與選擇性。因綠碳銅鋅礦內部結構含有鋅原子會協助銅原子分散，抑制銅原子滲透、聚集，故經鍛燒後可轉變為高分散性且粒徑較小之銅或氧化銅。然而對於孔雀石而言，組成結構不具有鋅原子之輔助，故經鍛燒後可能轉變為低分散性且粒徑較大之銅；且於本研究中相同的老化溫度條件下，隨著由 0-3.5% 金屬鉀摻雜量的提升，也使孔雀石晶相峰值弱化，由此也發現 Cu/ZnO 觸媒中摻雜金屬鉀將顯著減少孔雀石(Malachite)的形成。

鍛燒後觸媒之 XRD 圖(圖 10)，由於樣品製備條件差異，因而所呈現的 XRD 圖有些微的不同，然而主要的特徵峰仍以 CuO  $35.6^\circ(111)$ 、ZnO  $31.8^\circ(110)$  為主；將求得的半高寬再帶入謝樂公式(式 4)求出晶粒大小如表 4-2；可以觀察到相異的鉀金屬摻雜，於不同老化溫度下 CuO 晶粒皆以  $80^\circ\text{C}$  為最小值，其原因應為前驅物中具有充足綠碳銅鋅礦的生成，因其具有鋅原子作

為幾何間格物，而經由煅燒後生成活性相 CuO 晶粒尺寸較小及分散性佳。

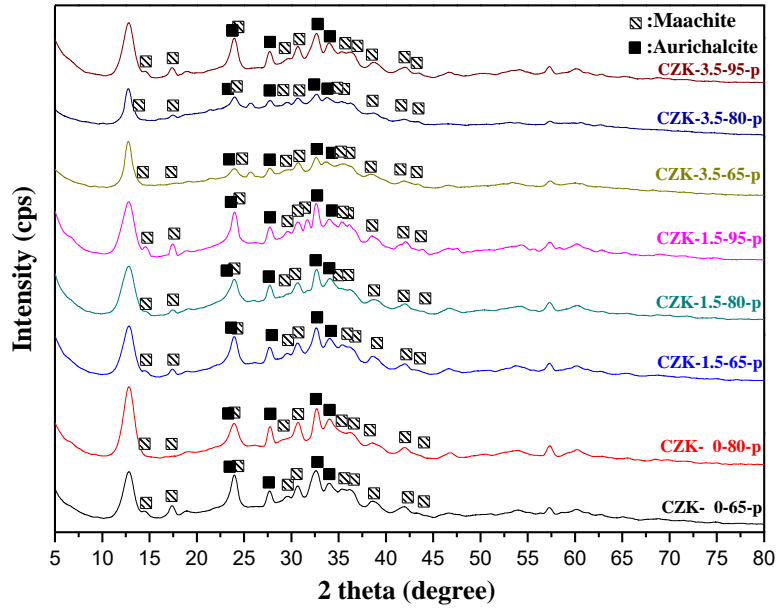


圖 9、未煅燒觸媒(前驅物)之 XRD 圖

表 2、觸媒前驅物綠碳銅鋅晶粒尺寸

<b>Catalyst (CZK (X) – (Y)-p)</b>	<b>Crystal phase (Aurichalcite (nm))</b>
CZK-3.5-95-350-p	14.98
CZK-3.5-80-350-p	4.45
CZK-3.5-65-350-p	9.58
CZK-1.5-95-350-p	6.61
CZK-1.5-80-350-p	6.39
CZK-1.5-65-350-p	8.65
CZK-0-80-350-p	8.65
CZK-0-65-350-p	6.87

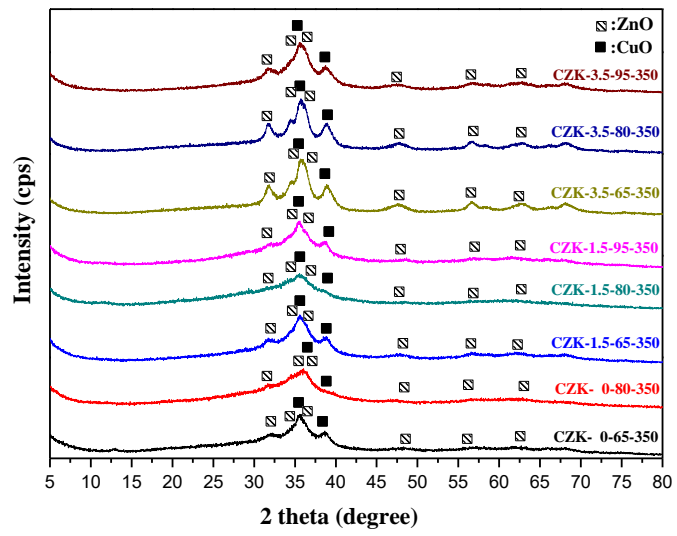


圖 10、已鍛燒觸媒之 XRD 圖

表 3、觸媒之 CuO 晶粒尺寸

Catalyst (CZK (X) – (Y) – (Z))	Crystal phase (CuO (111))
CZK-3.5-95-350	3.37
CZK-3.5-80-350	2.57
CZK-3.5-65-350	4.19
CZK-1.5-95-350	3.49
CZK-1.5-80-350	2.61
CZK-1.5-65-350	3.80
CZK-0-80-350	3.10
CZK-0-65-350	3.37

#### 4-1-2 微觀型態-FESEM、TEM 分析

本研究中以自製中孔矽沸石 SBA-16 作為觸媒擔體，以其高比表面積、大孔徑、熱穩定性佳，以及多方向性孔道，減少分子擴散阻力，提供較佳質傳效果等優點，提升觸媒催化效能(Azizi, 2013)。由表面微觀結構 FE-SEM 分析結果顯示(圖 11 (a))，SBA-16 擔體具有典型球狀外觀結構，顆粒半徑約為 2-3  $\mu\text{m}$ ，更進一步於 TEM 圖型之中顯著觀察到具有多方向性孔道結構以及屬於六方體結構排列之特性(圖 11 (b)、(c))。

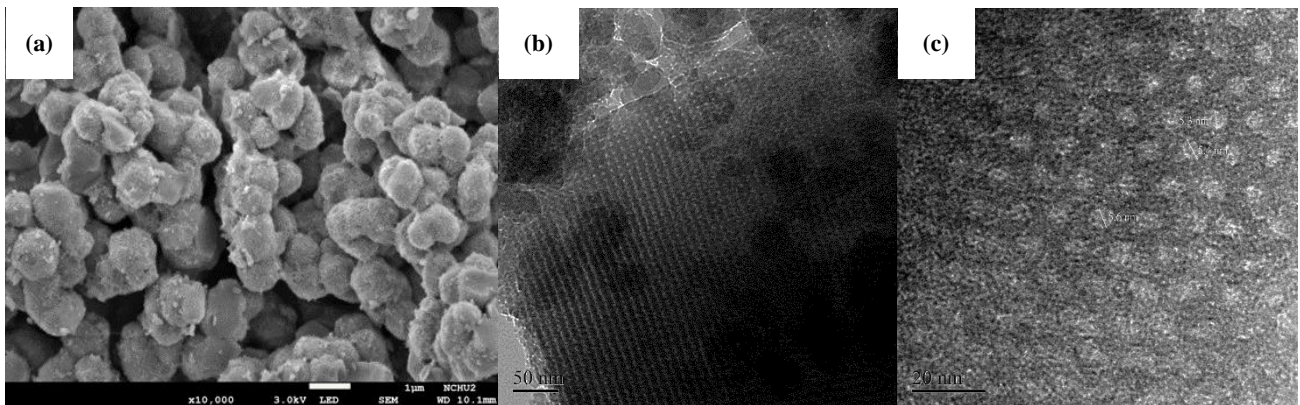


圖 11、SBA-16 微觀型態分析 (a) SEM ( $\times 10000$ ), (b) TEM ( $\times 100000$ ), (c) TEM ( $\times 200000$ )

進一步透過析出沉澱法擔載金屬之觸媒，比較不同老化溫度以及鉀金屬摻雜量之觸媒 FE-SEM 圖，圖 12 (a)-(i)圖分別是以 5k 以及 20k 倍率 CZK-0-65-350、CZK-0-80-350、CZK-1.5-80-350 及 CZK-3.5-80-350 之樣品，可以觀察到原本擔體 SBA-16 表面外觀為球狀，但經過析出沉澱法製備，披覆活性相 Cu、Zn 金屬後，其相貌明顯改變可觀察到沉澱物明顯附載於 SBA-16 表面之上，且因其前驅物為綠銅鋅的結構，而導致排列呈現許多片狀結構，且其顆大小差異順序 CZK-0-65-350 > CZK-0-80-350 > CZK-1.5-80-350 > CZK-3.5-80-350，與 XRD 圖計算出的晶粒大小相呼應，適當的老化溫度，以及鉀金屬摻雜皆有利於觸媒呈現最佳的樣態。



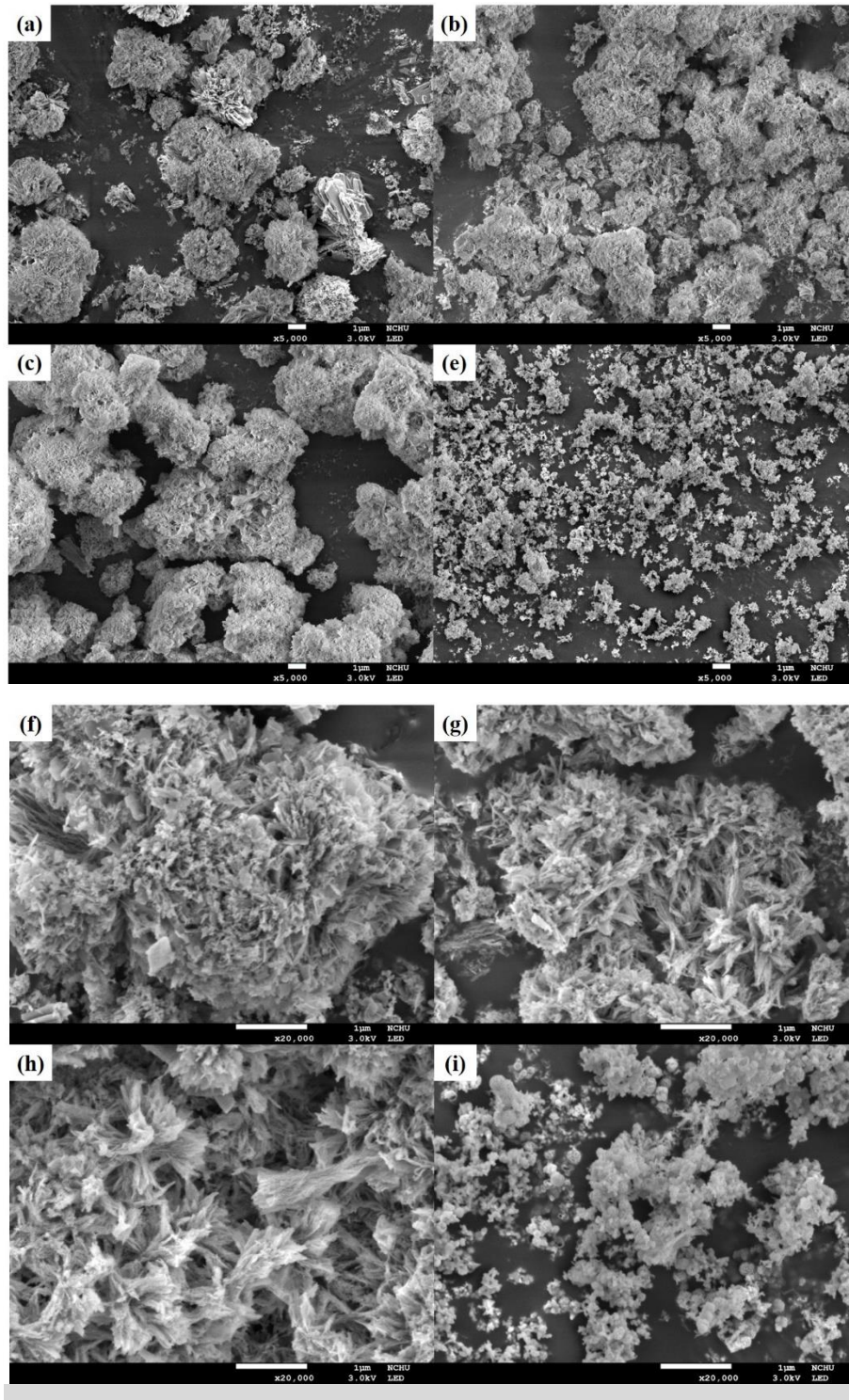


圖 12、觸媒之 FE-SEM 圖. (a) SEM of CZK-0-65-350 ( $\times 20000$ ), (b) SEM of CZK-0-80-350( $\times 20000$ ), (c) SEM of CZK-3.5-80-350 ( $\times 20000$ )

### 4-1-3 FT-IR 分析

本研究因 SBA-16 存在 Si-OH 官能基(Azizi, 2013)，其有助於水氣轉移反應，故選擇其作為觸媒擔體。從 FT-IR 光譜來看(圖 13)，由於  $3392.65\text{cm}^{-1}$  拉伸頻率位置觀察到表面矽烷醇和吸附水分子的 O-H。此外， $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  範圍內的峰是由於表面羥基的變形模式所形成，在  $1070.63\text{cm}^{-1}$  和  $964.44\text{cm}^{-1}$  處的峰分別對應於不對稱和對稱的 Si-O 基團， $1010\text{-}1079\text{cm}^{-1}$  範圍內的峰歸屬於 M-O-M 鍵合，由於摻入金屬的金屬中的 Si-O-M (M=金屬離子) 振動，出現  $960$  至  $990\text{cm}^{-1}$  的譜帶，晶格振動帶向較低波數的移動是由於矽被其他金屬離子取代。

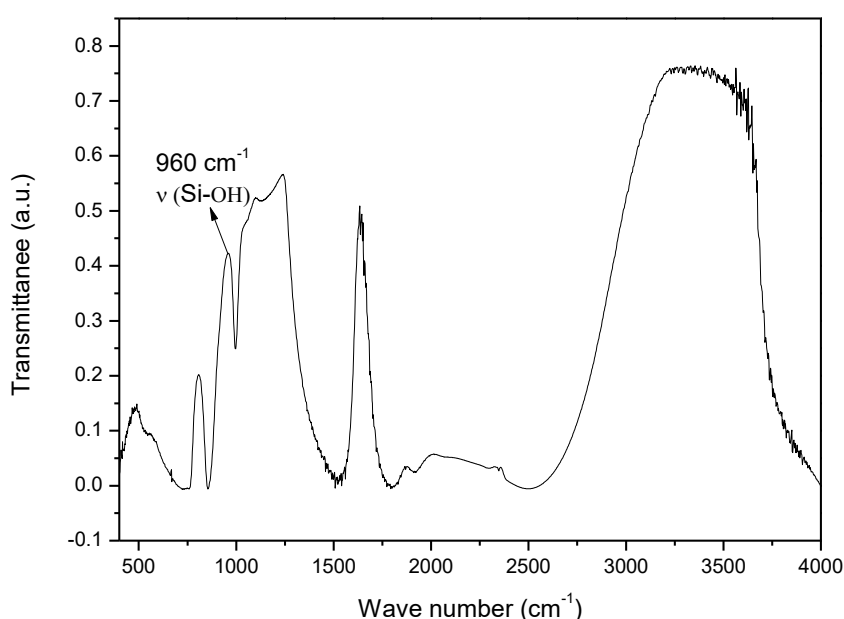


圖 13、SBA-16 FT-IR 分析分析圖譜

### 4-1-3 觸媒 TGA 分析

所示為 CZK 觸媒之熱重分析結果(圖 14)，呈現三處產生明顯的熱重損失，其中(1) $50\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C}$  的重量損失，歸於前趨物顆粒表面物理吸附的水和自由水分子分解(Andrey Tarasov 2014, Adeline Budiman 2013, Ray L. Frost 2008)，(2) $127\text{-}227\text{ }^{\circ}\text{C}$  的重量損失則源於綠碳銅鋅礦晶體夾層中 OH 單元的損失，在(3) $247\text{-}327\text{ }^{\circ}\text{C}$  範圍內之重量損失則歸因於主相 (Aurichalcite) 的分解，伴隨著羥基和碳酸酯基結構分解，為兩個連續反應步驟，然而孔雀石晶相的分解溫度亦發生於

於 250-310 °C(N. Mota 2018), 故樣品若具孔雀石晶體, 將產生顯著的重疊(Andrey Tarasov 2014)。  
(4)373 °C-527 °C的窄波峰, 為綠碳銅鋅礦轉換為氧化鋅的過程(A. Budiman 2013)。

CZK 觸媒之熱重分析結果顯示, Cu/ZnO 觸媒中摻雜金屬鉀將有助於減少孔雀石 (Malachite)的形成, 結果亦與 HRXRD 相吻合; 且使鍛燒溫度設定於 350 °C, 將有助於 ZnCO<sub>3</sub> 和 ZnO 混合物與 CuO 接觸混合而形成穩定且顆粒小 Cu-Zn 混合氧化物。

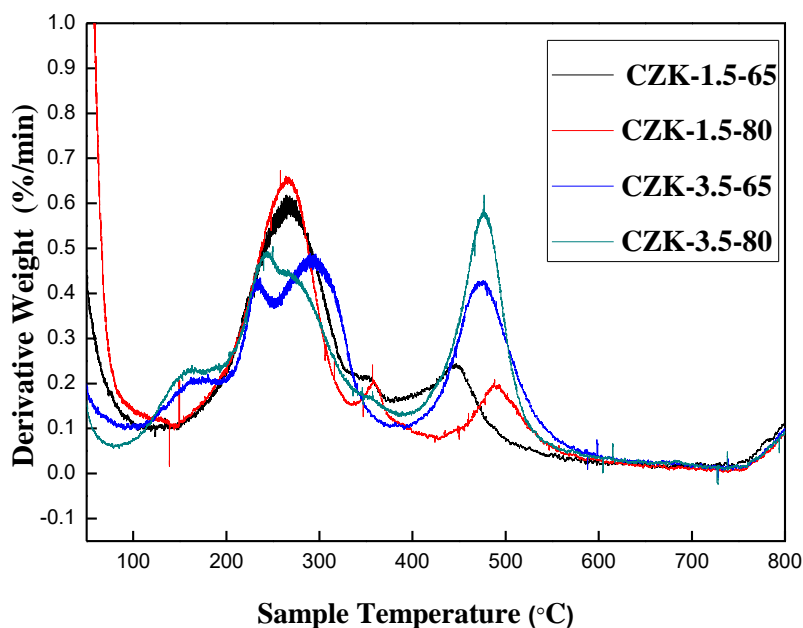


圖 14、CZK 觸媒之熱重分析

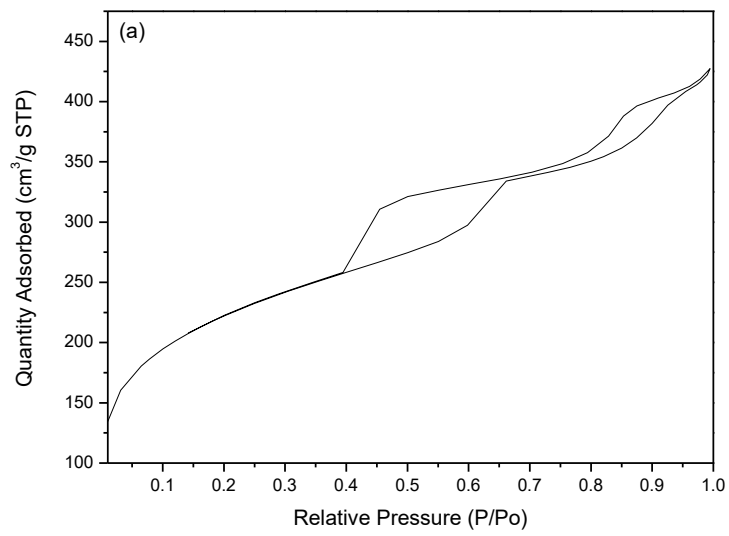
#### 4-1-4 觸媒 BET 分析

圖 15 為經由金屬改質及純 SBA-16 之氮氣等溫吸脫附曲線圖; 由結果發現所有樣品在某一壓力範圍有劇烈上升的陡峭區, 由於在此壓力範圍內有大量氮氣吸附在孔洞內並產生毛細現象, 根據 IUPAC 之化學分類得知屬於第三型的氣體吸附型態, 可用於估計吸附劑之比表面積和孔洞大小分布。

將比表面積、孔洞大小及體積整理於表, 自製中孔矽沸石 SBA-16 的比表面積為 791.5694 m<sup>2</sup>/g, 而經由金屬改質後, 比表面積均下降, 推測原因為金屬氧化物均勻分布阻礙孔洞, 使比表面積下降, 其中又以未摻雜鉀金屬之金屬觸媒比表面積為 44.3715 (m<sup>2</sup>/g)下降較多。

表 4、純 SBA-16 及金屬改質觸媒之比表面積、孔洞大小與體積

Sample	$S_{\text{BET}}$	$V_p$	$D_p$
SBA-16	791.5694 m <sup>2</sup> /g	0.640102 cm <sup>3</sup> /g	32.3460 Å
CZK 0-80-350	44.3715 m <sup>2</sup> /g	0.181912 cm <sup>3</sup> /g	163.9901 Å
CZK 3.5-80-350	54.7140 m <sup>2</sup> /g	0.201448 cm <sup>3</sup> /g	147.2736 Å



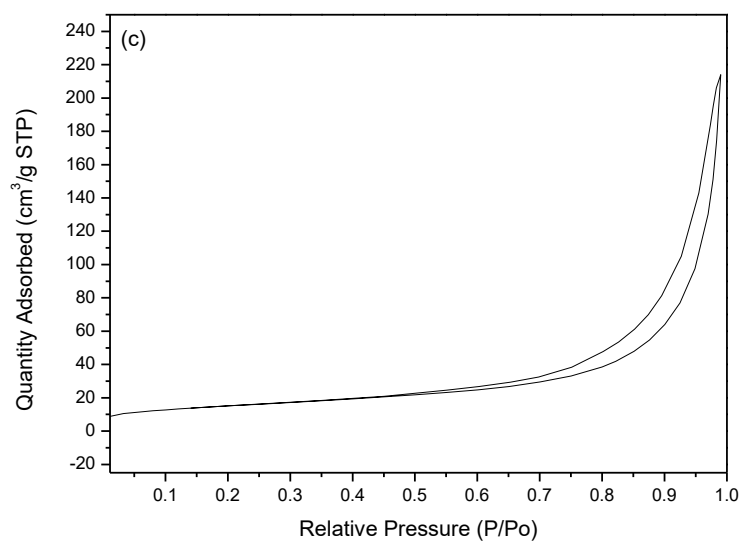
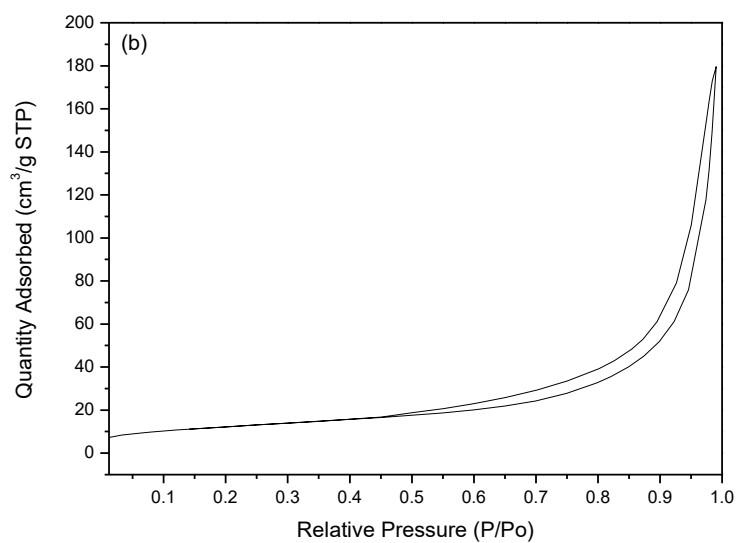


圖 15、觸媒及擔體氮氣吸脫附等溫曲線；(a) SBA-16；(b) CZK-0-80-350；(c) CZK-3.5-80-350

## 4-2 活性反應試驗

### 4-2-1 觸媒鉀金屬摻雜量對催化活性的影響

圖 16-18 分別為水氣轉移反應觸媒於催化活性試驗中 CO 轉化率、H<sub>2</sub> 產率及 CO<sub>2</sub> 產率圖，觸媒於反應溫度分別 200°C、250°C、300°C 各持溫三小時，連續反應而在觸媒水氣轉移機制活性相 Cu<sup>0</sup> 在這裡扮演重要的角色，CuO 間接影響還原後的 Cu<sup>0</sup> 的大小，而晶粒越小活性位置就相較得多，故活性反應較佳。

在低溫 200°C 的反應溫度下，水氣轉移反應之 CO 轉化率與 H<sub>2</sub> 生成率都很低。然而，當反應溫度提升至 250°C 時，水氣轉移反應增強，進而使得 CO 轉化率與 H<sub>2</sub> 生成率都大幅提升。當反應溫度升高至 300°C 時，CO 轉化率與 H<sub>2</sub> 生成率，再度獲得提升，CO 轉化率可達到 97%，H<sub>2</sub> 生成率可達 84%。

在活性試驗中，以鉀金屬摻雜量為 3.5% 之 Cu/ZnO/K/SBA-16 觸媒其氫氣產率催化活性最佳；鉀金屬摻雜量為 0% 氫氣產率活性最差，可能因觸媒反應相之顆粒尺寸較大，且比表面積也較小之故，亦可能於反應過程產生一氧化碳及二氧化碳甲烷化現象，而導致產率無法提升。然而透過鉀金屬摻雜，其合理產生綠碳銅鋅礦之前驅物，且經由煅燒後所形成 CuO 分散性佳，也增大了 Cu 的比表面積，進而增大了反應物的接觸位置，而影響催化活性。

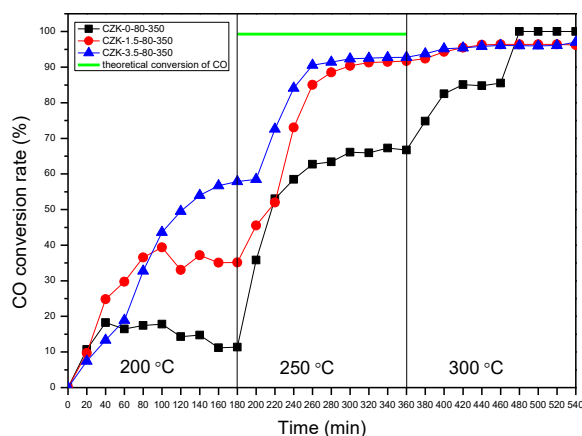


圖 16、水氣轉移反應觸媒活性試驗一氧化碳轉化率及熱力學理論數值(C. Wang 2016)

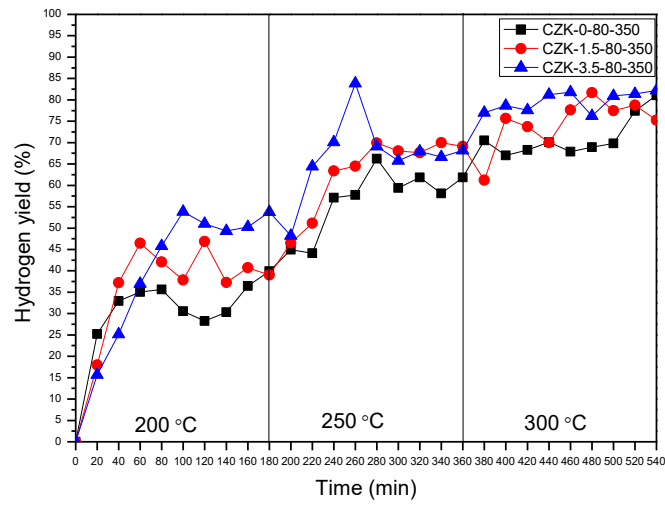


圖 17、水氣轉移反應觸媒活性試驗氫氣產率

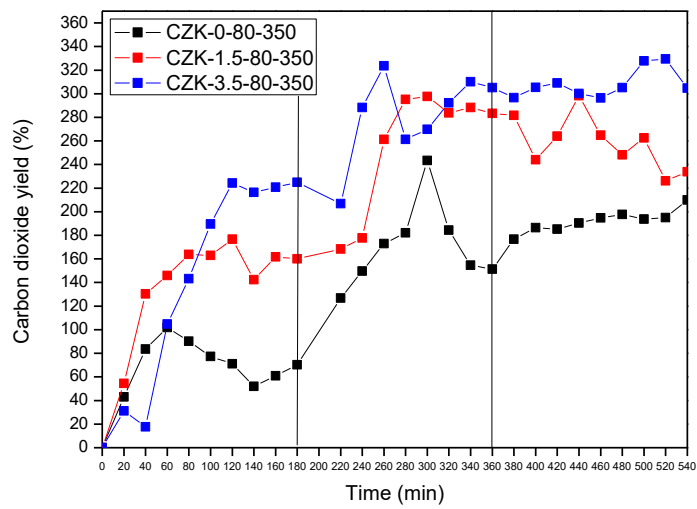


圖 18、水氣轉移反應觸媒活性試驗二氧化碳產率

## 伍、 結論

研究結果顯示，自製 SBA-16 觸媒擔體表面微觀結構 FE-SEM 圖呈球形外觀，XRD 也顯出 (110)、(200)、(211) 重要特徵峰，其有利於金屬相的均勻分散，擔體 SBA-16 之高 BET 比表面積、孔體積及 Si-OH 官能基，成為 WGS 極佳的觸媒擔體。

以不同老化溫度及鉀金屬摻雜量進行析出沉澱，各樣品在 XRD 圖中皆可以明顯出現綠碳銅鋅特徵峰，然而以老化溫度為 80°C 相較其他溫度為最小，其中又以鉀金屬摻雜量為 3.5 % 者最小，其晶粒尺寸可達 4.45 nm；觸媒樣品經由鍛燒處理後，仍以 CZK-3.5-80-350 的 CuO 活性相為最小晶粒尺寸 2.57 nm，可以推估其催化活性較佳。

在由 SEM、TEM 進行觸媒表面和整體型態，在 SEM 中可以看到經過 Cu/ZnO 前驅物沉澱影響外觀上有明顯變化，因前驅物為綠碳銅鋅礦使外觀呈現片狀結構；TEM 則可以看出原本 SBA-16 的立方孔道結構，都被沉澱物占滿，亦由 BET 比表面積來鑑定孔道的體積被填免而導致比表面積下降。

CZK 觸媒之熱重分析結果顯示，呈現三處產生明顯的熱重損失，Cu/ZnO 觸媒中摻雜金屬鉀將有助於減少孔雀石(Malachite)的形成，結果亦與 HRXRD 相吻合；且使鍛燒溫度設定於 350 °C，將有助於 ZnCO<sub>3</sub> 和 ZnO 混合物與 CuO 接觸混合而形成穩定且顆粒小 Cu-Zn 混合氧化物 (small Cu-Zn mixed oxides)，用以提升水氣轉移反應之反應成效。

經由活性試驗比較，合宜的老化溫度，能夠有效提升觸媒催化效能，CZK-0-65-350 的最佳反應結果則以 95.7 % CO 轉換率、64.8 % H<sub>2</sub> 產率(杜侑倫 et al. 2017)；藉由將析出沉澱過程之老化溫度(攪拌溫度)提升為 80°C (CZK-0-80-350)則分別使 CO 轉換率及 H<sub>2</sub> 產率提升至 100 % 及 81.1 %。進一步實驗則透由摻雜合宜鉀金屬比例，合理產生綠碳銅鋅礦之前驅物，且經由煅燒後所形成 CuO 分散性佳，也增大了 Cu 的比表面積，進而增大了反應物的接觸位置，而影響催化活性。



## 陸、 參考文獻

A. Budiman, M. R., S. M. Kim, J.-W. Choi, C. W. Yoon, J.-M. Ha, D. J. Suh and Y.-W. Suh (2013). "Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction." Applied Catalysis A: General **462-463**: 220-226.

Adeline Budiman, M. R., Sung Min Kim, Jae-Wook Choi, and J.-M. H. Chang Won Yoon, Dong Jin Suh, Young-Woong Suhe (2013). "Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction." Applied Catalysis A: General **462-463**: 220-226.

Azizi, S. N., S. Ghasemi, H. Yazdani-Sheldarrei (2013). "Synthesis of mesoporous silica (SBA-16) nanoparticles using silica extracted from stem cane ash and its application in electrocatalytic oxidation of methanol." International journal of hydrogen energy **38(29)**: 12774-12785.

Agus Haryanto, S. D. F., S. D. Filip To, Philip H. Steele ||, Lester Pordesimo, Sushil Adhikari (2009). "Hydrogen Production through the Water–Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts." Energy Fuels **23(6)**: 3097-3102.

C. Wang, C. L., W. Fu, Z. Bao, J. Zhang, W. Ding, K. Chou and Q. Li (2016). "The water-gas shift reaction for hydrogen production from coke oven gas over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst." Catalysis Today **263**: 46-51.

Davis., J. M. P. C. J. B. G. J. B. H. (2007). "Low temperature water–gas shift: The effect of alkali doping on the CH bond of formate over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts." Applied Catalysis A: General **328(1)**: 14-26.

D.C. Elliott, L. J. S. (1983). "Aqueous catalyst systems for the water-gas shift reaction. 1. comparative catalyst studies." Ind Eng Chem Prod Res Dev **22**: 426-431.

D.C. Elliott, L. J. S. (1983). "Aqueous catalyst systems for the water-gas shift reaction. 1. comparative catalyst studies." Ind Eng Chem Prod Res Dev **22**: 426-431.

Elliott, D. C. (2008). "Catalytic hydrothermal gasification of biomass." Biofuels Bioproducts & Biorefining **2**: 254-265.

Gary Jacobs, B. H. D. (2010). "Surface interfaces in low temperature water-gas shift: The metal oxide synergy, the assistance of co-adsorbed water, and alkali doping." International journal of hydrogen energy **35**(8): 3522-3536.

Guo Wang, D. M., Xiaoming Guo, Jun Yu (2019). "Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts (M=Cr, Mo and W)." International journal of hydrogen energy **44**(8): 4197e4207.

Heyden, S. C. A. A. (2016). "Origin of the unique activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the water-gas shift reaction." Journal of Catalysis **306**: 78-91.

I. Atake, K. N., D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano and K. Takehira (2007). "Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **275**(1-2): 130-138.

Ikuo Atake, K. N., Dalin Li, Tetsuya Shishido, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Katsuomi Takehir (2007). "Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction." Molecular Catalysis A: Chemical **275**: 130-138.

Jorge H. Pazmiño , M. S., W. Damion Williams , M. Cem Akatay , Jeffrey T. Miller , W. Nicholas Delgass , Fabio H. Ribeiro (2012). "Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts." Journal of Catalysis **286**: 279-286.

Kyung-Ran Hwang, C.-B. L., Jong-Soo Park (2011). "Advanced nickel metal catalyst for water-gas shift reaction." Journal of Power Sources **196**(3): 1349-1352.

M. Behrens, D. B., F. Girgsdies, S. Kießner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. A. Hamid, B. Kniep, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler and R. Schlögl (2011). "Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts investigated by titration experiments." Applied Catalysis A: General **392**(1-2): 93-102.

M.L. Ang, U. O., Y. Kathiraser, E. T. Saw, C. H. K. Lew, Y. Dub, A. Borgna , S. Kawi (2015). "High-temperature water-gas shift reaction over Ni/xK/CeO<sub>2</sub> catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls." Journal of Catalysis **329**: 130-143.

Maric, R. J. a. R. (2014). "Synthesis of nano-Pt onto ceria support as catalyst for water-gas shift

reaction by Reactive Spray Deposition Technology." Applied Catalysis A: General **475**: 461-468.

N. A. Koryabkina, A. A. P., W. F. Ruettinger, R. J. Farrauto and F. H. Ribeiro (2003). "Determination of kinetic parameters for the water–gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications." Journal of Catalysis **217**(1): 233-239.

Ray L. Frost, A. J. L., Matthew C. Hales, Wayde Martens (2008). "Thermal stability of synthetic aurichalcite - implications for making mixed metal oxides for use as catalysts." Thermal Analysis and Calorimetry **94**(1): 203-208.

Runyu Wang, L. G., Hui Jin, Libo Lu, Lei Yi, Deming Zhang, Jia Chen (2018). "DFT study of the enhancement on hydrogen production by alkaline catalyzed water gas shift reaction in supercritical water." International journal of hydrogen energy **43**(30): 13879-13886.

P. Kowalik, M. K., K. Antoniuk, W. Próchniak and P. Wiercioch (2014). "The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature water–gas shift (LT-WGS)." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **392**: 127-133.

P. Kowalik, W. P. a. T. B. (2011). "The effect of alkali metals doping on properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for water gas shift." Catalysis Today **176**(1): 144-148.

S. Nishimura, T. S., K. Ebitani, K. Teramura and T. Tanaka (2010). "Novel catalytic behavior of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst against daily start-up and shut-down (DSS)-like operation in the water gas shift reaction." Applied Catalysis A: General **387**(1-2): 185-194.

S. Zhao, T. L., Raymond J. Gorte (2004). "Deactivation of the water–gas-shift activity of Pd/ceria by Mo." Journal of Catalysis **221**(2): 413-420.

Thawatchai Maneerung, K. H., Sibudjing Kawi (2017). "K-doped LaNiO<sub>3</sub> perovskite for high-temperature water-gas shift of reformat gas: Role of potassium on suppressing methanation." International journal of hydrogen energy **42**(15): 9840-9857.

Yajuan Ma, B. L., Mengmeng Jing, Renyuan Zhang, Junyu Chen, Yuhua Zhang, Jinlin Li (2016). "Promoted potassium salts based Ru/AC catalysts for water gas shift reaction." Chemical Engineering Journal **287**: 155-161.

Yanping Zhai, D. P., Rui Si, Weiling Deng, Peter Ferrin, Anand U. Nilekar (2010). "Alkali-Stabilized Pt-OH<sub>x</sub> Species Catalyze Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions." Science **329**(5999): 1633-

1636.

Yuan Wang, Y. Z., Danny Pierre, Maria Flytzani-Stephanopoulos (2012). "Silica-encapsulated platinum catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction." Applied Catalysis B: Environmental **127**: 342-350.

Zhou, M., et al. (2017). "Effects of structure and size of Ni nanocatalysts on hydrogen selectivity via water-gas-shift reaction—A first-principles-based kinetic study." *Catalysis Today* **280**: 210-219.