



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월14일  
(11) 등록번호 10-1145122  
(24) 등록일자 2012년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*CO1B 3/38* (2006.01) *CO1B 3/26* (2006.01)  
*CO1B 3/48* (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7015797  
 (22) 출원일자(국제) 2005년02월04일  
 심사청구일자 2010년01월20일  
 (85) 번역문제출일자 2006년08월04일  
 (65) 공개번호 10-2006-0132893  
 (43) 공개일자 2006년12월22일  
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2005/000401  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/075342  
 국제공개일자 2005년08월18일  
 (30) 우선권주장  
 0402487.3 2004년02월04일 영국(GB)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2002343403 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 아이시스 이노베이션 리미티드  
 영국 옥세스2 7에스쥐 옥스퍼드주 썸머타운 에워드  
 플레이스 에워드 하우스 내 영국법인체  
 (72) 발명자  
 짜오 티안쿤  
 영국 옥세스1 3큐알 옥스퍼드셔 옥스퍼드 사우스  
 파크스 로드옥스퍼드 대학교 무기화학과 무기화학  
 연구실  
 (74) 대리인  
 이훈, 이두희

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 메탄올 및 과산화물 간의 촉매반응

(57) 요약

메탄올과 과산화물 간의 반응을 개시하여 가스를 제조하는 방법에 있어서, 7, 8, 9, 10 또는 11족의 전이금속 중 적어도 하나를 포함하는 촉매의 존재 하에서 대기압과 동등하거나, 그 미만 또는 이를 초과하는 압력에서 액상으로 메탄올과 과산화물을 접촉시킨다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

촉매의 존재 하에서 메탄올과 과산화수소 간의 반응을 개시하여 가스를 제조하는 방법에 있어서,

하나 이상의 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 구리(copper), 은(silver), 이리듐(iridium), 금(gold), 팔라듐(palladium), 루테늄(ruthenium), 로듐(rhodium) 및 백금(platinum)에서 선택된 적어도 하나의 8, 9, 10 또는 11족 전이금속을 포함하는 상기 촉매의 존재 하에서 대기압 이상의 압력에서 액상으로 메탄올과 과산화수소를 접촉시키는 공정을 포함하고, 상기 전이금속은 금속형태이고, 상기 공정에 의해 상기 메탄올은 상기 과산화수소와 반응하여 가스를 생성하는 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 과산화수소는 수용액 또는 알콜용액의 형태인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 메탄올과 과산화수소 간의 반응은 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄, 수증기 및 산소 중의 적어도 하나를 생성하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 메탄올과 과산화수소는 2.5:1 내지 1:3의 몰비로 존재하는 방법.

**청구항 6**

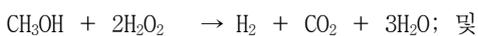
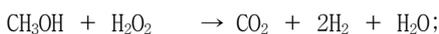
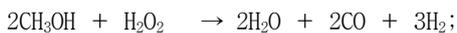
제5항에 있어서,

상기 메탄올과 과산화수소는 1:1의 몰비로 존재하는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 반응은 다음 중의 적어도 하나를 포함하는 방법:



**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
상기 촉매는 하나 이상의 촉매 촉진제를 함유하는 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
상기 개시는 상기 반응물을 가열함이 없이 수행되는 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
상기 개시는 80℃ 미만의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,  
상기 개시는 30℃ 미만의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,  
상기 개시는 실온에서 수행되는 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서,  
유기 공급체(organic feed)를 개질하여 이산화탄소, 수소 및 임의의 일산화탄소를 포함하는 생성물 흐름을 생성하는 공정을 더 포함하는 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,  
상기 유기 공급체는 알콜 및 탄화수소에서 선택되는 방법.

**청구항 17**

제15항 또는 제16항에 있어서,  
상기 개질 단계에서 생성된 모든 일산화탄소는 물의 존재 하에 상기 생성물 흐름을 수성가스 이동촉매에 접촉시킴으로써 이산화탄소로 변환되는 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서,  
상기 공정은 연료전지 내에서 수행되거나, 로켓에 동력을 제공하거나, 또는 에어백을 팽창시키거나, 기계장치를 가압하거나, 또는 촉매 배기가스 변환기나 NOx 정화장치를 신속하게 시동하기 위한 것인 방법.

**청구항 19**

제4항에 있어서,  
상기 메탄올과 과산화수소 간의 반응은 수증기 및 수소 중의 하나 이상을 생성하는 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 가스를 생성하기 위한 메탄올(methanol)과 과산화물( Peroxide) 간의 반응을 포함하는 방법에 관한 것으로, 특히 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 메탄올은 과산화수소(hydrogen peroxide)와 반응한다고 알려져 있다. 예를 들어, 일본 특허공개공보 제2001-226102호는 메탄올의 물 및 과산화수소 모두와의 동시반응(simultaneous reaction)을 개시한다. 고체 촉매를 통하여 기상에서의 반응을 개시하기 위하여 상기 반응물들은 230℃까지 가열된다. 상기 반응은 발열성이므로, 일단 반응이 개시된 후에는 추가적인 열 입력이 거의 없거나 아예 없어도 지속하게 된다. 그러나, 과산화수소는 메탄올과 반응하기 이전에 그렇게 높은 온도에서는 수증기와 산소로 분해될 수 있다. 그렇게 높은 온도에서 상기 반응물들을 가열하지 않는 반응을 개시하는 것이 바람직하며, 상기 반응물들의 비등점 이하의 온도에서 반응을 개시함으로써 상기 반응이 액상에서 일어날 수 있도록 함이 특히 바람직하다. 직접가열(direct heating)은 비효율적이며, 어떤 경우에는, 즉, 예를 들어 이동차량이나 휴대용 전기기구 내에서 수소를 생성하기 위하여 반응물들을 반응시키는 경우에는 도움이 되지 않는다. 또한, 과산화수소는 폭발성이 있기 때문에, 이를 그렇게 높은 온도에까지 가열하는 것은 위험할 수 있다.

**발명의 상세한 설명**

[0003] 본 발명자는 메탄올과 과산화수소가 그렇게 높은 온도에까지 초기에 가열되지 않고도 함께 바로 반응될 수 있는 공정을 알아냈다. 이 공정은 특정한 촉매를 사용한다.

따라서, 본 발명은 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 및/또는 산소와 같은 가스를 생성하기 위하여 메탄올과 과산화물 간의 반응을 개시하기 위한 공정을 제공하며, 상기 공정은 7, 8, 9, 10, 11족 중 적어도 어느 하나의 전이금속(transition metal)을 포함하는 촉매의 존재 하에서 대기압과 동등하거나 그 이하이거나 또는 그 이상인 압력에서 액상으로 메탄올과 과산화물을 접촉시키는 것을 포함한다.

원소의 주기율표의 족을 참조하는 경우 IUPAC 협정이 사용되고 있다. 7, 8, 9, 10, 11족 전이금속들 또한 VIIB, VIII, IB족 전이금속들로 알려져 있다.

상기 압력은 대기압과 동등하거나 또는 그보다 높게 되는 것이 바람직하다.

본 발명의 공정에 있어서, 메탄올과 과산화물 간의 반응은 특정한 촉매의 존재 하에 액상으로 반응물들을 접촉 시킴으로써 개시된다. 상기 반응은 동일한 반응 매체에서 일어난다. 따라서, 상기 메탄올과 과산화물 반응물들은 동일한 매체 내에서 서로 접촉하게 되어, 연료전지막(fuel cell membrane) 등의 막을 통과할 수 없다.

놀랍게도, 상기 반응을 개시하기 위하여 상기 계(system)에 열이 거의 필요하지 않다는 것이 발견되었다. 상기 반응은 발열성이기 때문에, 상기 반응이 개시된 후에는 상기 메탄올과 과산화물은 반응을 계속한다. 상기 반응이 개시된 후에는 상기 촉매는 반응계에 남아있을 필요가 없지만, 실제로는 상기 촉매는 제거되기보다는 제자리에 남아있는 것이 보통이다.

메탄올은 혼자 사용되거나 또는 다른 성분과 혼합하여, 즉, 예를 들어 기타 알콜이나 탄화수소(hydrocarbon), 예를 들면, 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol) 및 부탄올(butanol), 가솔린(gasoline), 펜탄(pentane) 및 헥산(hexane)과 같은 알칸(alkane), 디젤(diesel) 또는 물과 같은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콜과 혼합하여 사용될 수 있다.

상기 반응은 발열성이므로, 일단 메탄올과 과산화물 간의 반응이 개시되면, 자체에서 열이 발생하여 에탄올, 가솔린 및/또는 디젤과 상기 과산화물 간의 반응, 또는 상기 메탄올과 물 간의 반응과 같은 추가적인 성분들 간의

반응을 개시하게 한다.

일 실시예에 있어서, 메탄올과 과산화물 간의 상기 반응에 의하여 발생한 열은 개질반응(reforming reaction)을 일으키는데 사용된다. 메탄올과 과산화물 간의 상기 반응은 상기 개질반응에 필수적인 열의 일부 또는 전부를 제공하는데 사용될 수 있어, 상기 개질반응이 부가적인 열이 아예 없거나 거의 없어도 수행될 수 있도록 한다. 일 실시예에 있어서, 상기 개질반응을 일으키는데 필수적인 열의 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 80%, 더 바람직하게는 적어도 95%, 더더욱 바람직하게는 100%가 메탄올과 과산화물 간의 반응에 의하여 공급된다.

상기 개질단계에 요구되는 물은 상기 반응에 가해지거나 또는 제자리에서 생산될 수 있으며, 예를 들어 상기 메탄올과 과산화물 간의 반응의 결과물로서 생산될 수 있다.

상기 개질반응은 메탄올과 물 간의 직접 개질반응(direct reforming reaction)일 수 있다. 이 대신에, 또는 이에 부가적으로, 다른 유기화합물이 상기 개질단계에서 개질될 수 있다. 개질될 수 있는 화합물의 예로서, 알콜과 탄화수소가 포함된다. 적합한 알콜로서는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알콜, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올과 같은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콜이 포함된다. 적합한 탄화수소로서는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>30</sub> 알칸과 같은 알칸, 예를 들어 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>25</sub> 알칸이 포함된다. 적합한 알칸의 예로서, 메탄(methane), 에탄(ethane), 프로판(propane), 부탄(butane), 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane) 및 이들의 혼합물이 포함된다. 가솔린 및/또는 디젤 또한 개질될 수 있다. 개질이 일어나 수소 및 이산화탄소를, 임의로는 일산화탄소와 함께 형성할 수 있다. 또한, 메탄도 상기 생성물 흐름(product stream)에 존재할 수 있어, 예를 들면 부산물로서 존재할 수 있다.

만일 원한다면, 상기 개질반응에서 생성된 어떠한 일산화탄소라도 물과 반응되어 수성가스 이동반응(water gas shift reaction)에서 이산화탄소와 수소로 변환될 수 있다. 따라서, 상기 개질반응은 수성가스 이동반응에 전구체로서 임의로 수행될 수 있다. 이러한 수성가스 이동반응에 요구되는 물은 상기 개질단계의 생성물에 가해지거나, 또는 상기 개질단계나 메탄올과 과산화물 간의 반응으로부터 잔존하는 물로 될 수 있다.

상기 수성가스 이동반응은 어떠한 적합한 반응조건하에서도 임의의 수성가스 이동에 적합한 촉매(들)를 사용하여도 수행될 수 있다. 예를 들어, 150°C 내지 600°C, 바람직하게는 200°C 내지 500°C의 온도, 예를 들어 200°C 내지 250°C의 온도 또는 300°C 내지 450°C의 온도가 사용될 수 있다. 적합한 수성가스 이동촉매로는 임의로 지지체(support) 상에 지지된 구리 및/또는 아연을 주성분으로 하는 촉매가 포함된다. 예로서는 Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 CuO/Mn/ZnO가 포함된다. 수성가스 이동반응에 필수적인 열은 메탄올과 과산화물 간의 발열반응에 의하여 적어도 부분적으로는 공급될 수 있다.

본 발명의 다른 관점에 의하면, 개질반응을 수행하기 위해 장치가 제공되며, 상기 장치는 메탄올과 과산화물을 수용하는 저장수단과, 7, 8, 9, 10, 11쪽 중 적어도 어느 하나의 전이금속을 포함하는 촉매를 수용하는 하우징(housing)과, 상기 메탄올 및 상기 과산화물을 상기 하우징으로 도입하기 위한 수단을 포함한다.

상기 메탄올 및 과산화물은 별도의 저장수단으로 저장하는 것이 바람직하다.

사용에 있어서, 메탄올과 과산화물은 상기 저장수단으로부터 상기 하우징으로 이송되어 촉매와 접촉된다. 메탄올과 과산화물 간의 반응은 액상의 반응물들을 촉매와 접촉시킴으로써 개시된다. 상술하였듯이, 상기 반응을 개시하기 위하여서는 상기 계에 공급되는 열이 거의 없거나 아예 없어도 된다. 상기 반응이 개시된 이후에는 상기 반응은 발열성이므로, 상기 메탄올 및 과산화물은 반응을 지속한다.

메탄올 및 과산화물 간의 상기 반응에 의하여 발생한 열은 개질반응을 일으키는데 적어도 부분적으로 사용된다. 예를 들어, 상기 개질반응을 일으키는데 필수적인 열의 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 80%, 더 바람직하게는 적어도 95%, 더더욱 바람직하게는 100%가 메탄올과 과산화물 간의 상기 반응에 의하여 공급된다. 따라서, 본 발명의 장치는 상기 개질반응을 가열하기 위한 부가의 수단을 포함할 필요가 없다. 상기 하우징 내부로 도입되는 상기 반응물 공급 또한 가열될 필요가 없다.

상기 개질반응을 위한 물은 상기 하우징 내부로 도입될 수 있거나, 및/또는 제자리에서 생성될 수 있으며, 예를 들어 메탄올과 과산화물 간의 상기 반응의 결과로서 생성될 수 있다.

일 실시예에 있어서, 메탄올의 적어도 일부가 개질된다. 이 대신에, 또는 이에 부가적으로, 메탄올과 과산화물 간의 상기 반응에 의하여 발생한 열은 적어도 하나의 또 다른 유기 화합물을 개질하는데 사용되며, 이는 인입구를 통하여 상기 하우징 내부로 도입되는 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 상기 장치는 상기 유기 화합물을 위

한 저장수단을 포함할 수 있다. 이 대신에, 또는 이에 부가적으로, 유기 화합물은 상기 메탄올과 함께 저장될 수 있다.

상기 유기 화합물은 알콜 및/또는 탄화수소가 포함된다. 적합한 알콜로서는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알콜, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올과 같은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알콜이 포함된다. 적합한 탄화수소로서는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>30</sub> 알칸과 같은 알칸, 예를 들어 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>25</sub> 알칸이 포함된다. 적합한 알칸의 예로서, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 이들의 혼합물이 포함된다. 가솔린 및/또는 디젤 또한 개질될 수 있다.

상술하였듯이, 상기 개질반응은 수소 및 이산화탄소를 포함하는 생성물 흐름을 포함할 수 있다. 상기 생성물 흐름 및 특히 생성된 상기 수소는 상기 하우징으로부터 배기되어 적절한 목적으로 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 예를 들어 상기 개질반응에서 생성된 상기 수소는 연료전지를 작동시키는데 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 장치는 연료전지와 조합되어 사용될 수 있다.

또한, 상기 개질반응은 일산화탄소를 생성할 수 있다. 생성된 어떠한 일산화탄소라도 수성가스 이동반응을 사용하여 이산화탄소와 수소로 변환될 수 있다. 따라서, 바람직하게는 상기 장치의 하우징은 수성가스 이동촉매를 수용하고 이는 7, 8, 9, 10, 11족 중 적어도 어느 하나의 전이금속을 포함하는 촉매의 하류에 위치한다. 적합한 수성가스 이동촉매는 전술하였다. 상기 수성가스 이동반응으로부터의 생성물 흐름은 일반적으로 상기 개질반응으로부터 발생하는 생성물 흐름보다도 수소가 더 풍부하다. 일 실시예에서, 연료전지를 작동시키기 위하여 이러한 풍부해진 수소증기가 직접 또는 간접으로 사용된다.

적어도 하나의 7, 8, 9, 10 또는 11족 전이금속 및/또는 상기 수성가스 이동촉매를 포함하는 촉매가 필요 시에는 상기 하우징에서 제거되어 교체될 수 있는 분리형 삽입재의 형태로 공급될 수 있다.

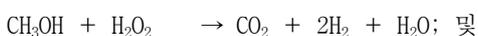
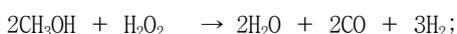
본 발명의 방법 및 장치에 사용되는 과산화물은 모든 적합한 과산화물로 될 수 있다. 예를 들어, 무기 과산화물(inorganic peroxide) 및/또는 유기 과산화물(organic peroxide)이 사용될 수 있다. 적합한 무기 과산화물의 예로는 과산화수소 및 금속과산화물(metal peroxide)이 포함된다. 적합한 금속과산화물로는 리튬(lithium), 나트륨(sodium) 및 칼륨(potassium)과 같은 알칼리 금속과, 마그네슘(magnesium), 칼슘(calcium) 및 바륨(barium)과 같은 알칼리토류 금속이 포함된다. 금속과산화물의 특정한 예로는 과산화나트륨(sodium peroxide) 및 과산화바륨(barium peroxide)이 포함된다. 유기 과산화물의 예로는 과산화 t-부틸(t-butyl peroxide) 및 과산화 큐밀(cumyl peroxide)과 같은 과산화 알킬(alkyl peroxide)이 포함된다. 또한, 과산화 벤조일(benzoyl peroxide)도 사용될 수 있다.

상기 과산화물은 순수 형태로 사용될 수 있으나, 바람직하게는 용액, 특히 수용액 또는 알콜용액으로 사용된다. 또한, 이는 우레아 펠릿(urea pellet)과 같은 펠릿(pellet)의 형태로 될 수도 있다.

바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 과산화물은 과산화수소로 될 수 있다. 상기 과산화수소는 순수 형태로 사용될 수 있으나, 용액으로, 특히 수용액 또는 알콜용액으로 사용됨이 바람직하다. 또한, 이는 우레아 펠릿과 같은 펠릿의 형태로 될 수도 있다. 일반적으로, 상기 과산화수소는 수용액, 알콜용액 또는 펠릿으로 사용되며, 이들은 적어도 6vol% 과산화수소, 바람직하게는 8vol% 과산화수소, 더 바람직하게는 적어도 10vol% 과산화수소, 더 더욱 바람직하게는 15vol% 과산화수소, 이보다 더 바람직하게는 20 내지 90vol% 과산화수소, 예를 들어 20 내지 80vol%, 매우 바람직하게는 25 내지 60vol% 과산화수소를 포함한다.

또한, 과산화수소는 부가물의 형태로 사용될 수도 있다. 적합한 부가물로는 예를 들어 과탄산나트륨(sodium percarbonate: 과산화수소-탄산나트륨)과 같은 과탄산염(percarbonate)을 포함한다.

메탄올과 과산화물 간의 반응은 예를 들어 존재하는 반응물들의 화학양론 양에 따라 변화할 수 있다. 예를 들어, 과산화물로서 과산화수소를 사용하면, 상기 반응은 다음의 적어도 어느 하나 또는 모두를 포함할 수 있다:



상기 반응은 부가적으로 다음과 같은 다른 반응을 포함할 수 있다:



상기 메탄올과 과산화물은 4:1 내지 1:4의 몰비로, 바람직하게는 3:1 내지 1:3의 몰비로, 예를 들어 2.5:1 내지 1:2.5의 몰비로 존재한다. 일 실시예에서, 특히 수소의 생성을 증가시키기 위하여 상기 메탄올과 과산화물은 2:1 내지 1:2의 몰비로, 더 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5의 몰비로, 가장 바람직하게는 대략 1:1의 몰비로 존재한다. 메탄올과 과산화수소가 사용된 경우, 특히 수소의 생성을 증가시키기 위하여 상기 메탄올과 과산화수소는 2:1 내지 1:2의 몰비로, 더 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5의 몰비로, 가장 바람직하게는 대략 1:1의 몰비로 존재한다.

만일 원한다면, 예를 들어 물과 같은 부가적인 용매가 존재할 수 있다. 상기 물은 액상으로 사용됨이 바람직하다. 반응물들은 액상에서 접촉하고, 즉, 상기 메탄올과 과산화물(예를 들어, 과산화수소) 모두 액상으로 된다. 물론, 후속 반응 동안, 열의 존재로 인하여 상기 반응물들 중 하나 또는 그 이상이 적어도 부분적으로는 기상으로 될 수 있다.

만일 원한다면, 예를 들어 공기 등의 산소함유가스와 같은 부가적인 가스가 존재할 수 있다. 따라서, 메탄올과 과산화물 간의 반응은 메탄올, 과산화물 및 산소 간의 반응일 수 있다. 예를 들어, 실례로 드는 과산화물로서 과산화수소를 사용하면, 상기 반응은 다음과 같을 수 있다:



상기 촉매는 7, 8, 9, 10, 11족 전이금속을 포함한다. 따라서, 상기 촉매는 Fe, Co, Ni, Cu, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt 및 Au의 하나 또는 그 이상을 포함한다. 상기 금속은 주기율표의 8, 9, 10 및/또는 11족들에서 선택되는 것이 바람직하다. 적합한 8, 9, 10 또는 11족 금속들로는 Ni, Co, Cu, Ag, Ir, Au, Pd, Ru, Rh 및 Pt가 포함된다. 상기 금속은 백금으로 되는 것이 바람직하다. 2개 또는 그 이상의 금속들의 조합이 상기 촉매에 존재할 수 있다.

상기 촉매는 예를 들어 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속 또는 기타 전이금속들의 하나 또는 그 이상의 산화물들로 촉진됨이 바람직하다. 적합한 촉매 촉진제(promoter)의 예로는 금속, 산화물 또는 염의 형태의 Sn, Ni, Ag, Zn, Au, Pd, Mn 및 기타 전이금속들이 있다. 또한, 상기 촉매는 붕소(boron), 인(phosphorus), 실리카(silica), 셀레늄(selenium) 또는 텔루륨(tellurium)과 같은 하나 또는 그 이상의 성분들로 수식될 수도 있다.

상기 금속은 금속형태로 사용될 수 있다. 촉매로서 효과적으로 작용하기 위하여 이는 해당 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 잘 알려져 있듯이 작은 입자 크기를 갖는 미립자 형태로 됨이 바람직하다. 상기 촉매는 지지받지 않을 수 있다. 그러나, 지지되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 일 실시예에서 상기 촉매는 반응용기나 튜브의 일면 또는 불활성 미립자 지지체 상에서 지지된다. 예를 들어, FID 검출용 GC에서 매우 미세한 니켈 또는 백금 입자들이 메탄화용 스테인레스강(stainless steel) 튜브의 내부층에 도금될 수 있다.

상기 지지체는 원하는 반응에서 촉매를 견딜 수 있는 지지체라면 무엇이든지 가능하다. 이러한 지지체는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 상기 지지체는 불활성 지지체일 수 있거나 활성 지지체일 수 있다. 적합한 지지체의 예로는 탄소 지지체(carbon support) 및/또는 알루미나(alumina), 개질 알루미나(modified alumina), 스피넬 산화물(spinel oxide), 실리카, 개질 실리카(modified silica), 마그네시아(magnesia), 티타니아(titania), 지르코니아(zirconia), 제올라이트(zeolite), β-알루미네이트(aluminate) 및 산화망간(manganese oxide), 산화란탄(lanthanum oxide) 또는 이들의 혼합물과 같은 고체 산화물이 포함된다. 예를 들어, 상기 알루미나 또는 개질 알루미나는 α-알루미나, β-알루미나 또는 γ-알루미나로 될 수 있다. β-알루미나와 바륨 헥사알루미네이트(barium hexaaluminate)와 같은 스피넬 산화물은 그 안정성에서 특히 유용하다는 것이 발견되었다. 예를 들어, 상기 탄소는 활성탄(active carbon), 그래파이트(graphite) 또는 탄소 나노튜브(carbon nanotube)의 형태로 될 수 있다. 제올라이트와 같은 분자체(molecular sieve)가 원하는 최종 생성물에 따라 선택될 수 있다. 따라서, 예를 들어 이는 0.1μm 내지 10mm인 것이 바람직하고, 0.2μm 내지 0.4mm인 것이 더 바람직하다. 상기 표면은 1m<sup>2</sup>/g보다 큰 것이 바람직하고, 5m<sup>2</sup>/g보다 큰 것이 더 바람직하다. 하

상기 지지체는 다공성인 것이 바람직하다. 상기 입자 크기는 0.1μm 내지 10mm인 것이 바람직하고, 0.2μm 내지 0.4mm인 것이 더 바람직하다. 상기 표면은 1m<sup>2</sup>/g보다 큰 것이 바람직하고, 5m<sup>2</sup>/g보다 큰 것이 더 바람직하다. 하

나의 지지체 또는 2개 이상인 지지체의 혼합물이 사용될 수 있다.

또한, 상기 촉매로서 사용된 금속은 착체(complex)나 이의 혼합물의 형태로 될 수 있다. 예로는 백금 카르보닐 착체(platinum carbonyl complex), 백금 메톡시 착체(platinum methoxy complex)와, 염소(chlorine), 포스핀(phosphine), 또는 벤젠(benzene)이나 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene) 등의 유기 방향족종(organic aromatic species),  $(CO)_5Co_2(CO)_2Pt_2(CO)(PPh_3)_2$  또는  $Pt_3(CO)_2(PPh_3)_4$  등의 리간드를 가지는 백금 착체(platinum complex)가 있다.

만일 원한다면, 상기 촉매는 사용하기 이전에 예를 들어 수소나 수소함유가스로 활성화될 수 있다.

상기 개시는 바람직하게는 대략 실온에서, 예를 들어 약 20°C에서 수행될 수 있다. 상기 개시는 상기 반응물들을 가열함이 없이 수행되거나 또는 다른 어떤 개시원(initiation source)을 공급하지 않고 수행됨이 바람직하다. 그러나, 공급된 열량은 그다지 클 필요가 없지만, 만일 필요하다면 열이 공급될 수 있다. 따라서, 상기 반응물들의 하나 또는 둘 다, 또는 상기 반응 혼합물은 예를 들어 80°C 이하, 바람직하게는 50°C 이하, 더 바람직하게는 30°C 이하로 된다.

메탄올과 과산화물(예를 들어, 과산화수소) 간의 반응은 용도가 많다. 예를 들면, 추진력이 필요한 경우(예를 들어, 로켓(rocket)용, 또는 위성의 조종용), 메탄올과 과산화물 간의 반응(예를 들어, 과산화수소)이 사용될 수 있다. 또한, 상기 반응은 열을 발생하는데, 즉 예를 들면, 자기촉매(autocatalyst)의 기동용으로나 또는 엔진을 구동하기 위하여 사용될 수 있다.

수소가 생성될 때, 예를 들어 봉입된 용기나 가압용기 내에서의 반응을 수행함으로써, 입수가 가능한 대기의 산소량을 제한하는 것이 중요할 수 있다.

수소가 제조되면, 이 수소 자체는 이후 공정, 예를 들어 연료전지에 사용될 수 있게 된다. 본 발명의 상기 공정은 후속 반응을 위한 수소를 공급하기 위하여 연료전지 내에서 또는 연료전지와 결합하여 수행되거나, 또는 급격한 가스 및/또는 열의 발생을 제공하기 위하여, 즉 예를 들어 에어백(air bag)을 팽창시키기 위한 용도로 사용될 수 있거나, 또는 유압기계(hydraulic)나 기중기(lift)와 같은 기계장비를 가압하기 위하여 사용될 수 있거나, 또는 촉매배기가스 변환기(catalytic exhausted gas converter)나 NOx 정화장치(purifier)의 빠른 시동을 위하여 사용될 수 있다.

본 발명은 이제 후술하는 실시예들에서 더 상세히 기재된다.

[0004] 삭제

[0005] 삭제

[0006] 삭제

[0007] 삭제

[0008] 삭제

[0009] 삭제

[0010] 삭제

[0011] 삭제

- [0012] 삭제
- [0013] 삭제
- [0014] 삭제
- [0015] 삭제
- [0016] 삭제
- [0017] 삭제
- [0018] 삭제
- [0019] 삭제
- [0020] 삭제
- [0021] 삭제
- [0022] 삭제
- [0023] 삭제
- [0024] 삭제
- [0025] 삭제
- [0026] 삭제
- [0027] 삭제
- [0028] 삭제
- [0029] 삭제

- [0030] 삭제
- [0031] 삭제
- [0032] 삭제
- [0033] 삭제
- [0034] 삭제
- [0035] 삭제
- [0036] 삭제
- [0037] 삭제
- [0038] 삭제
- [0039] 삭제
- [0040] 삭제
- [0041] 삭제
- [0042] 삭제
- [0043] 삭제
- [0044] 삭제
- [0045] 삭제
- [0046] 삭제
- [0047] 삭제

[0048] 삭제

[0049] 삭제

[0050] 삭제

[0051] 삭제

**실시예**

[0052] 실시예 1

7ml 순수 메탄올과 21ml 37% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 혼합물을 고압반응기(autoclave)에 넣은 후, 교반하면서 H<sub>2</sub>-환원 5wt% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40ml를 상기 혼합물에 가한다. 상기 고압반응기 내의 온도는 실온으로부터 260℃로 상승하고 상기 고압반응기 내의 압력은 10초 내에 346psi로 상승한다. Autosystem GC를 사용하여 상기 생성물을 분석한 결과, 상기 생성물은 수소, 일산화탄소, 메탄 및 이산화탄소이다. 상기 반응으로 생성된 수소는 85%를 초과하고, 상기 메탄올 전화율(methanol conversion)은 96%이다.

본 실시예는 H<sub>2</sub>-환원 5wt% Pt/K<sub>2</sub>O/8-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 반복해도 유사한 결과를 얻을 수 있다.

실시예 2

7ml 순수 메탄올과 15ml 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 혼합물을 고압반응기에 넣은 후, 교반하면서 H<sub>2</sub>-환원 5wt% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100ml를 상기 혼합물에 가한다. 상기 고압반응기 내의 온도는 실온으로부터 290℃로 상승하고 상기 고압반응기 내의 압력은 10초 내에 360psi로 상승한다. Autosystem GC를 사용하여 상기 생성물을 분석한 결과, 상기 생성물은 수소, 일산화탄소, 메탄 및 이산화탄소이다.

상기 반응으로부터 생성된 상기 수소는 90%를 초과하고, 상기 메탄올 전화율은 98%이다.

본 실시예는 H<sub>2</sub>-환원 5wt% Pt-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 반복해도 유사한 결과를 얻을 수 있다.

실시예 3

7ml 순수 메탄올과 15ml 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 혼합물을 고압반응기에 넣은 후, 교반하면서 H<sub>2</sub>-환원 6wt% Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub> 100mg을 상기 혼합물에 가하고, 상기 고압반응기는 교반하면서 50℃까지 가열한다. 상기 고압반응기 내의 온도는 실온으로부터 220℃로 상승하고 상기 고압반응기 내의 압력은 15초 내에 330psi로 상승한다. Autosystem GC를 사용하여 상기 생성물을 분석한 결과, 상기 생성물은 수소, 일산화탄소, 메탄 및 이산화탄소이다.

상기 반응으로부터 생성된 상기 수소는 80%를 초과하고, 상기 메탄올 전화율은 90%이다.

실시예 4

PdCl<sub>2</sub> 수용액으로 MnO<sub>2</sub> 촉매 지지체를 함침하여 개질촉매(reforming catalyst)를 조제한다. 그리고, 상기 함침된 지지체를 건조하고, 400℃에서 소성하며, 400℃에서 2시간 동안 H<sub>2</sub> 가스의 흐름으로 환원한다. 얻어진 촉매는 4.2wt% Pd 함량을 갖는다.

개질기(reformer)에 상기 개질촉매 0.25g을 담지한다. 그리고, 메탄올과 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액(H<sub>2</sub>O)과의 혼합물을 0.22ml/min의 속도로 상기 개질기 내부로 공급한다. 상기 공급물 흐름(feed stream) 내에서 메탄올 대 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 비는 1:1이다. 상기 온도는 외부의 가열 없이 190℃ 내지 250℃로 유지한다.

상기 생성물을 분석한 결과, 상기 생성물은 물, 수소, 일산화탄소, 메탄 및 이산화탄소이다. 상기 생성된 상기

수소는 80%를 초과한다.

실시예 5

수성가스 이동촉매(Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Keli Chemical Company) 0.3g이 상기 개질촉매의 하류에 위치된다는 것만 제외하고는 실시예 4의 공정이 반복된다.

상기 생성물을 분석한 결과, 상기 생성물은 물, 수소, 메탄 및 이산화탄소이다.

상기 생성된 상기 수소는 99%까지 증가하였다.

실시예 6

50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35% H<sub>2</sub>O 및 15% CH<sub>3</sub>OH의 혼합물 15ml를 공기의 존재 하에 산화 마그네슘으로 지지된 Ru 촉매(magnesium oxide-supported Ru catalyst) 위를 통과시킨다. 발열반응이 발생하여 상기 촉매대(catalyst bed)의 온도를 외부 가열 없이도 450℃까지 상승시킨다.

상기 생성물을 분석한 결과, 모든 메탄올이 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>로 전환된다.

실시예 7

30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>O 및 30% CH<sub>3</sub>OH의 혼합물 5ml를 공기의 존재 하에 3wt% Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 상에 분무한다. 발열반응이 발생하여 상기 촉매의 온도를 외부 가열 없이도 400℃까지 상승시킨다.

상기 생성물을 분석한 결과, 모든 메탄올이 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>로 전환된다.

[0053] 삭제

[0054] 삭제

[0055] 삭제

[0056] 삭제

[0057] 삭제

[0058] 삭제

[0059] 삭제

[0060] 삭제

[0061] 삭제

[0062] 삭제

[0063] 삭제

[0064] 삭제

[0065] 삭제

[0066] 삭제

[0067] 삭제

[0068] 삭제

[0069] 삭제

[0070] 삭제

[0071] 삭제

[0072] 삭제

[0073] 삭제

[0074] 삭제

[0075] 삭제