



- (51) 국제특허분류:
C01B 3/22 (2006.01) B01D 5/00 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/000841
- (22) 국제출원일: 2015년 1월 27일 (27.01.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0091136 2014년 7월 18일 (18.07.2014) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤창원 (YOON, Chang Won); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 남석우 (NAM, Suk Woo); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 김영철 (KIM, Yeong Cheon); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 한중희 (HAN, Jonghee); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 윤성필 (YOON, Sung Pil); 136-791 서울시 성북

구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 김형준 (KIM, Hyoung-Juhn); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 오택현 (OH, Taekhyun); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 임태훈 (LIM, Tae Hoon); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 김진영 (KIM, Jin Young); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 최선희 (CHOI, Sun-Hee); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 함형철 (HAM, Hyung Chul); 136-791 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR).

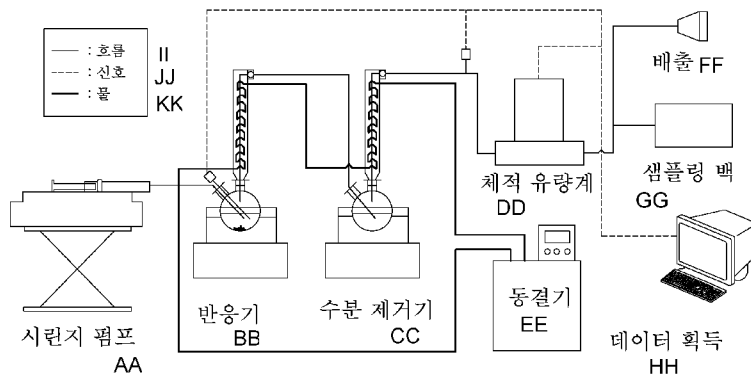
(74) 대리인: 김순영 (KIM, Sun-young); 110-727 서울시 종로구 종로 5길 58 석탄회관빌딩 10층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING HYDROGEN FROM FORMIC ACID

(54) 발명의 명칭 : 개미산으로부터의 수소 발생 방법 및 장치



AA ... Syringe pump
BB ... Reactor
CC ... Moisture remover
DD ... Volume flow meter
EE ... Freezer
FF ... Discharge
GG ... Sampling bag
HH ... Data acquisition
II ... Flow
JJ ... Signal
KK ... Water

(57) Abstract: The present invention provides a hydrogen generating apparatus and a hydrogen generating method, wherein the hydrogen generating apparatus generates hydrogen by dehydrating formic acid, and comprises: a reactor for containing water and a heterogeneous catalyst; a formic acid feeder for feeding formic acid into the reactor; and a moisture remover for removing moisture generated from the reactor.

(57) 요약서: 본 발명은 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 장치로서, 물 및 불균일 촉매를 포함하는 반응기; 상기 반응기에 개미산을 공급하는 개미산 공급기; 및 상기 반응기에서 발생하는 수분을 제거하는 수분 제거기를 포함하는 수소 발생 장치 및 수소 발생 방법을 제공한다.



SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 개미산으로부터의 수소 발생 방법 및 장치 기술분야

- [1] 본 발명은 개미산으로부터의 수소 발생 방법 및 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로 불균일 촉매 및 물을 이용하는 연속 흐름 방법의 개미산으로부터의 수소 발생 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 개미산은 낮은 반응온도(20~100°C), 특정 반응조건에서 CO가 발생되지 않음, 기체 생성물(수소와 이산화탄소)로 시스템 외부로의 배출이 용이, 비교적 저렴한 수소생산 비용(약 700원/1 g H₂), 생성물의 재생을 통해 개미산 생산(CO₂의 순환) 등과 같은 장점으로 인해 현재 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)의 수소공급원으로 많은 관심을 받고 있다.
- [3] 개미산의 분해 반응에는 아래와 같이 두 가지 경로가 존재한다. 탈수화 반응을 통해서 생산된 일산화탄소는 이동형 연료전지인 PEMFC의 백금 촉매를 피독시킨다. 따라서 탈수화 반응을 억제하고 탈수소 반응에 큰 활성을 갖는 촉매를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (탈수소 반응) (1)
- [5] $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (탈수화 반응) (2)
- [6] 그러나 개미산 분해 반응은 개미산의 농도가 증가함에 따라 저하됨이 알려져 있다. 이는 고 농도의 개미산을 사용하는 경우 촉매에 CO가 축적되기 때문이다. 약 9.9M (45중량%)의 개미산을 사용하는 경우, 활성이 급격하게 저하되어 기체 발생률이 줄어들고, 약 2시간 30분 동안 개미산의 19%만을 분해함이 알려진 바 있다.
- [7] 하기 표 1은 1000 Wh의 에너지를 갖기 위한 연료의 무게를 비교한 것이다. 연료의 무게를 비교하기 위해서 25중량% NaBH₄ 수용액을 연료로 사용하는 Horizon사의 상용 연료전지 시스템의 성능을 참고하였다. 12중량%를 개미산을 사용하는 경우, 1000 Wh의 에너지를 갖기 위해서는 13.19 kg의 연료가 필요하다. 이는 25중량% NaBH₄ 수용액 무게의 약 10배이다. 이동형 연료전지 시스템에서는 에너지 밀도가 가장 중요하다. 동일한 무게를 갖는 연료전지 시스템의 에너지 밀도가 클수록 연료의 재 충전 없이 장기간 사용이 가능하기 때문이다.

- [8] 표 1

[Table 1]

연료	무게(kg)
25 중량% NaBH ₄ 수용액	1.30
12 중량% 개미산 수용액	13.19

- [9] 종래 액상의 균일 촉매와 반응 촉진제로 아민을 사용하여 수소 발생 시스템을 시도하였으나, 아민의 증발과 촉매의 활성저하로 인해서 반복 가동 시 수소 발생률이 불안정해지는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 반응 촉진제로 아민을 사용하였던 종래 기술과 달리, 주변에서 손쉽게 구할 수 있는 물을 사용하고, 아민의 증발로 인해 시스템이 불안정했던 종래 기술과 달리, 연료전지에서 반응을 통해 생성된 물을 다시 응축시켜 사용함으로써 물의 양을 일정하게 유지할 수 있으며, 불균일 촉매를 사용하여 촉매의 분리와 재사용이 용이한 수소 발생 방법 및 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명은 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 장치로서,
- [12] 물 및 불균일 촉매를 포함하는 반응기;
- [13] 상기 반응기에 개미산을 공급하는 개미산 공급기; 및
- [14] 상기 반응기에서 발생하는 수분을 제거하는 수분 제거기를 포함하는 수소 발생 장치를 제공한다.
- [15] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수소 발생 장치는 상기 수분 제거기에서 제거된 수분을 응축하여 반응기로 공급하는 동결기를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 불균일 촉매는 고상 촉매일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산은 70 내지 99.9중량% 농도의 개미산 수용액일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 개미산 공급기에서 반응기로 개미산을 분당 0.1 mL 내지 2.2 L의 공급률로 공급하는 것일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 물과 상기 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산이 반응기에서 혼합되어 20 내지 90중량% 농도의 개미산 수용액이 형성되는 것일 수 있다.
- [20] 또한, 본 발명은 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 방법으로서, 물 및 불균일 촉매의 혼합물에 개미산을 첨가하여 탈수소 반응을 시키는 단계를 포함하는 수소 발생 방법을 제공한다.
- [21] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탈수소 반응에서 발생된 수분을 제거하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수분을 제거하는 단계에서 제거된 수분을 응축하여 탈수소 반응의 물로 사용하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 수소 발생 방법 및 장치에 따르면, 고농도의 개미산을 사용하여 초기

개미산의 90% 이상의 분해율을 나타내므로 우수한 에너지 밀도를 달성할 수 있고, 이에 따라 이동형 연료전지 시스템의 우수한 수소공급원으로 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 발생 장치에 사용되는 촉매의 제조 절차이다.
- [25] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 발생 장치를 나타내는 모식도이다.
- [26] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 발생 장치의 시간에 따른 기체 발생률(수소와 이산화탄소) 및 반응온도를 나타내는 그래프이다.
- [27] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 발생 장치의 생성기체의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [29]
- [30] 본 발명은 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 장치로서,
- [31] 물 및 불균일 촉매를 포함하는 반응기;
- [32] 상기 반응기에 개미산을 공급하는 개미산 공급기; 및
- [33] 상기 반응기에서 발생되는 수분을 제거하는 수분 제거기를 포함하는 수소 발생 장치를 제공한다.
- [34]
- [35] 본 발명에 따른 수소 발생 장치는 상기 수분 제거기에서 제거된 수분을 응축하여 반응기로 공급하는 동결기를 더 포함하는 것일 수 있다. 본 발명에서 동결기는 저온동결트랩(cold trap bath)일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [36]
- [37] 본 발명에 따른 수소 발생 장치의 모식도를 도 2에 도시하였다. 시린지 펌프는 일정한 공급률로 개미산을 반응기에 공급한다. 개미산은 반응기 내의 촉매와 반응하여 수소와 이산화탄소를 발생시킨다. 공급되는 개미산은 반응기 내의 물과 혼합되고, 반응기 내 개미산의 농도는 10중량% 이하로 유지된다. 동결기는 증발되는 수분을 응축시킨다. 생성된 기체의 발생률은 체적유량계를 이용하여 측정한다. 생성된 기체의 성분 분석을 위해, 기체 일부는 샘플링 백에 포집된다.
- [38]
- [39] 본 발명에 있어서, 상기 불균일 촉매는 탈수소 반응시 개미산과 상(phase)이 다른 촉매를 의미한다. 즉, 본 발명에서 사용되는 개미산은 액상(liquid)이고, 불균일 촉매는 고상(solid) 촉매일 수 있다.

- [40] 본 발명에서 상기 불균일 촉매는 다양한 금속과 지지체로 제작된 촉매들이 가능하다. 본 발명에서 불균일 촉매의 금속은 Pt, Rh, Ru, Au, Ag, Pd, Ni, Co, Cu, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있고, 지지체는 금속폼, 탄소 지지체(carbon sheet, carbon felt, carbon black, carbon nanotube), 다공성 지지체(Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있다. 바람직하게 Pd/mpg- C_3N_4 (Pd/meso porous g- C_3N_4) 촉매를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [41] 종래 수소 발생 반응시 균일 촉매를 사용하여 분리가 어려웠던 것에 비하여, 본 발명에 따른 수소 발생 반응시 사용되는 불균일 촉매는 촉매의 분리와 재사용이 용이하다.
- [42]
- [43] 본 발명에서 상기 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산은 70 내지 99.9중량% 농도의 개미산 수용액일 수 있다. 70중량% 미만인 경우 에너지 밀도가 줄어들고, 99.9중량% 초과인 경우 고순도 개미산의 사용으로 인해 비용이 증가하는 문제가 있을 수 있다.
- [44]
- [45] 본 발명에서 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산은 반응기에서 물과 혼합된다. 이때 반응기에 포함되어 있는 물과 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산 수용액은 물: 개미산 = 10 내지 30 : 20 내지 50의 중량비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [46]
- [47] 본 발명에서 개미산 공급기에서 반응기로 개미산을 공급할 때 분 당 0.1 mL 내지 2.2 L (100 kW의 공급률PEMFC에 수소를 공급하기 위한 개미산 공급률)의 공급률로 공급하는 것이 바람직하다. 즉, 상용 PEMFC (0~100 kW)의 수소 공급원으로 적용될 수 있다.
- [48]
- [49] 본 발명의 반응기에서 물과 개미산 공급기로부터 공급된 개미산이 혼합된 결과, 20 내지 90중량% 농도의 개미산 수용액이 형성될 수 있고, 바람직하게는 20 내지 40중량%일 수 있다. 20중량% 미만인 경우 에너지 밀도가 낮아지며, 90중량% 초과인 경우 개미산의 축적으로 인해 성능이 저하될 수 있다.
- [50]
- [51] 반응기의 물과 개미산 공급기로부터 공급된 개미산이 혼합되어 형성한 개미산 수용액은, 40 내지 100°C의 온도, 바람직하게는 40 내지 90°C에서 탈수소 반응을 거치고, 탈수소 반응을 통하여 수소가 발생된다. 개미산이 일정한 공급률로 공급되고 반응기에서 분해되기 때문에 탈수소 반응시 반응기 내 개미산의 농도는 10중량% 이하로 유지된다.
- [52]
- [53] 또한, 본 발명은 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생

방법으로서, 물 및 불균일 촉매의 혼합물에 개미산을 첨가하여 탈수소 반응을 시키는 단계; 상기 탈수소 반응에서 발생된 수분을 제거하는 단계; 및 상기 수분을 제거하는 단계에서 제거된 수분을 응축하여 탈수소 반응의 물로 사용하는 단계를 포함하는 수소 발생 방법을 제공한다.

[54]

[55] 본 발명에 따른 수소 발생 방법은 연속 흐름 방법(continuous-flow method)으로, 개미산의 탈수소 반응시 발생되는 물을 다시 반응기에 주입하여 탈수소 반응에 사용할 수 있다.

[56]

[57] 본 발명에 따른 수소 발생 방법 및 장치의 장점은 다음과 같다.

[58]

(1) 물의 사용: 반응 촉진제로 아민을 사용하였던 기존의 시스템과 달리, 물을 사용하기 때문에 주변에서 물을 손쉽게 구할 수 있다. 아민의 증발로 인해 시스템이 불안정했던 기존 시스템과는 달리, 연료전지에서 반응을 통해 생성된 물을 다시 응축시켜 사용함으로써 물의 양을 일정하게 유지할 수 있다.

[59]

(2) 불균일 촉매의 사용: 불균일 촉매를 사용하기 때문에 촉매의 분리와 재사용이 용이하다.

[60]

[61] 상술한 바와 같이 종래의 개미산 분해 반응은 개미산의 농도가 증가함에 따라 저하되었다. 그러나 본 발명의 수소 발생 방법 및 장치에 따르면, 고농도의 개미산을 사용하여도 초기 개미산의 90% 이상의 분해율을 나타내어 우수한 에너지 밀도를 달성할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 수소 발생 방법 및 장치를 이용하여 이동형 연료전지 시스템의 수소공급원으로 적용할 수 있다.

[62]

[63] 이하의 실시를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[64]

[65] [실시예 1]

[66]

도 1에 도시된 절차로 Pd/mpg-C₃N₄ 촉매를 제조하였다. 즉, 시안아미드(Cyanamide)와 실리카 용액(silica solution)을 이용하여 하드 템플릿(hard template)을 제작하였으며, 열처리와 실리카 제거를 실시하여 지지체를 제작하였다. 이후, 팔라듐 니트레이트(palladium nitrate)를 이용하여 촉매를 제조하였고, 10%의 수소 기체를 이용하여 환원을 수행하였다.

[67]

제조된 Pd/mpg-C₃N₄ 촉매 6 g과 40 g의 물을 반응기에 넣고, 반응기 내부의 온도를 55°C로 조정하였다. 공급률 분 당 0.22 mL로 98% 농도(총 57 g)의 개미산을 공급하여 수소 기체(CO₂+H₂: 0.28 L/min, H₂: 0.14 L/min)를 발생시켰다. 발생된 수소 기체는 10 W PEMFC를 구동할 수 있는 양이다. 일정한 공급률로 개미산이 공급되어 분해되기 때문에 반응기 내부의 개미산의 농도는 10 중량%

이하로 유지된다.

[68]

[69] [실험예 1]

[70] 실시예 1에 따른 수소발생 반응 시 시간에 따른 수소 발생률 및 반응온도를 측정하여 개미산의 분해특성을 분석하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 선정된 실험 조건에서 안정적으로 수소를 발생시켰으며, 95.5%의 개미산이 분해되었다. 실시예 1에서는 57 g의 개미산과 40 g의 물을 사용하였는데, 이는 농도 58.8 중량% 개미산 수용액을 사용하는 것과 같은 동일한 효과이다.

[71] 분해된 기체를 분석한 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4와 같이 CO₂와 H₂(혼합된 소량의 공기로 인해 N₂ 검출)가 측정되었으며, CO는 측정되지 않았다. 분석에 사용된 GC의 CO 검출 한계는 5 ppm 이하이다. CO가 검출되지 않았기 때문에 수소발생장치에서 생성된 수소는 별도의 CO제거 장치를 거치지 않고 PEMFC에 바로 공급될 수 있음을 확인하였다.

[72] 즉, 일정량의 물과 촉매가 담긴 반응기에 고농도의 개미산을 주입하여 분해시킴으로써, 에너지 밀도와 개미산 분해율을 높일 수 있었다. 약 45 중량%의 개미산 수용액을 사용하여 개미산의 18%만 분해하였던 종래 기술과는 달리, 본 발명에 따른 수소 발생 장치는 57 g의 개미산과 40 g의 물(58 중량% 개미산 수용액)을 이용하여 95.5%의 개미산을 분해시켰다. 이와 같이 본 발명의 수소발생장치는 높은 에너지 밀도를 달성할 수 있기 때문에, 이동형 연료전지 시스템의 수소공급원으로 적용될 수 있다.

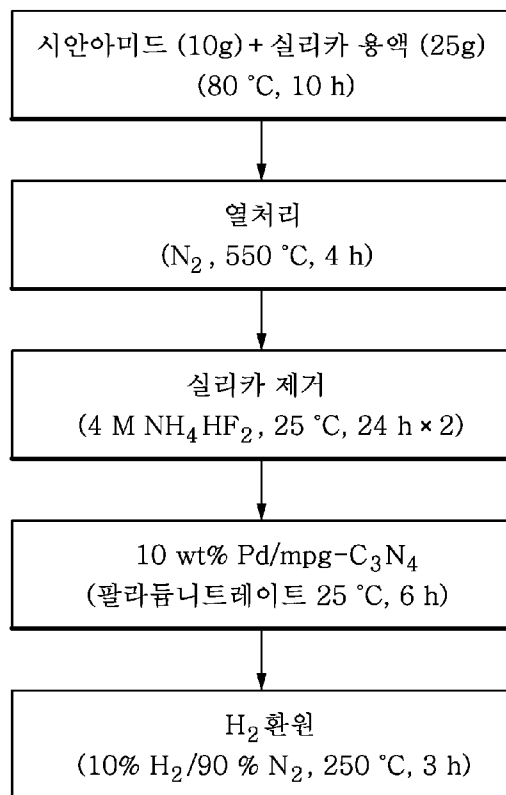
청구범위

- [청구항 1] 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 장치로서, 물 및 불균일 촉매를 포함하는 반응기; 상기 반응기에 개미산을 공급하는 개미산 공급기; 및 상기 반응기에서 발생하는 수분을 제거하는 수분 제거기를 포함하는 수소 발생 장치.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 수소 발생 장치는 상기 수분 제거기에서 제거된 수분을 응축하여 반응기로 공급하는 동결기를 더 포함하는 것인 수소 발생 장치.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 불균일 촉매는 고상 촉매인 수소 발생 장치.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산은 70 내지 99.9중량% 농도의 개미산 수용액인 수소 발생 장치.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 개미산 공급기에서 반응기로 개미산을 분 당 0.1 mL 내지 2.2 L의 공급률로 공급하는 것인 수소 발생 장치.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 물과 상기 개미산 공급기에서 반응기로 공급되는 개미산이 반응기에서 혼합되어 20 내지 90중량% 농도의 개미산 수용액이 형성되는 것인 수소 발생 장치.
- [청구항 7] 개미산을 탈수소시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 방법으로서, 물 및 불균일 촉매의 혼합물에 개미산을 첨가하여 탈수소 반응을 시키는 단계를 포함하는 수소 발생 방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 탈수소 반응에서 발생된 수분을 제거하는 단계를 더 포함하는 수소 발생 방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서, 상기 수분을 제거하는 단계에서 제거된 수분을 응축하여 탈수소 반응의 물로 사용하는 단계를 더 포함하는 수소 발생 방법.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서, 상기 개미산은 70 내지 99.9중량% 농도의 개미산 수용액인 수소 발생 방법.
- [청구항 11] 제 7항에 있어서, 상기 개미산은 분 당 0.1 mL 내지 2.2 L의 공급률로 첨가되는 것인 수소 발생 방법.

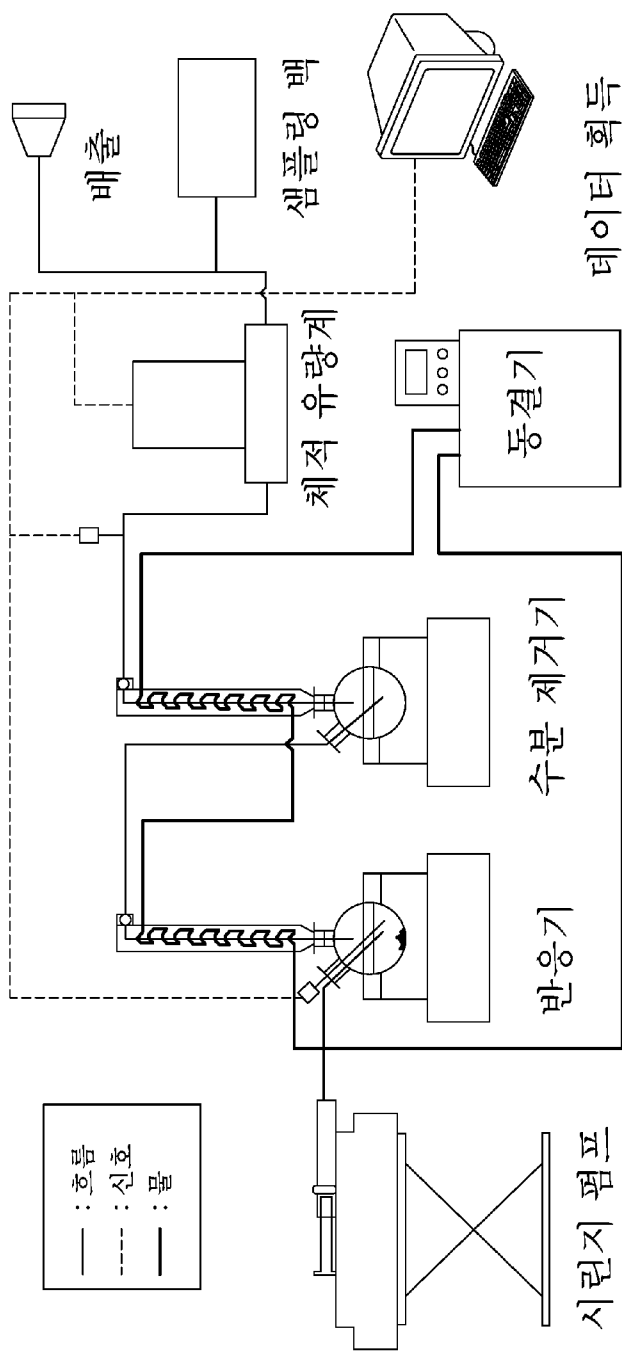
[청구항 12]

제 7항에 있어서,
상기 물과 상기 개미산이 혼합되어 20 내지 90중량% 농도의
개미산 수용액이 형성되는 것인 수소 발생 방법.

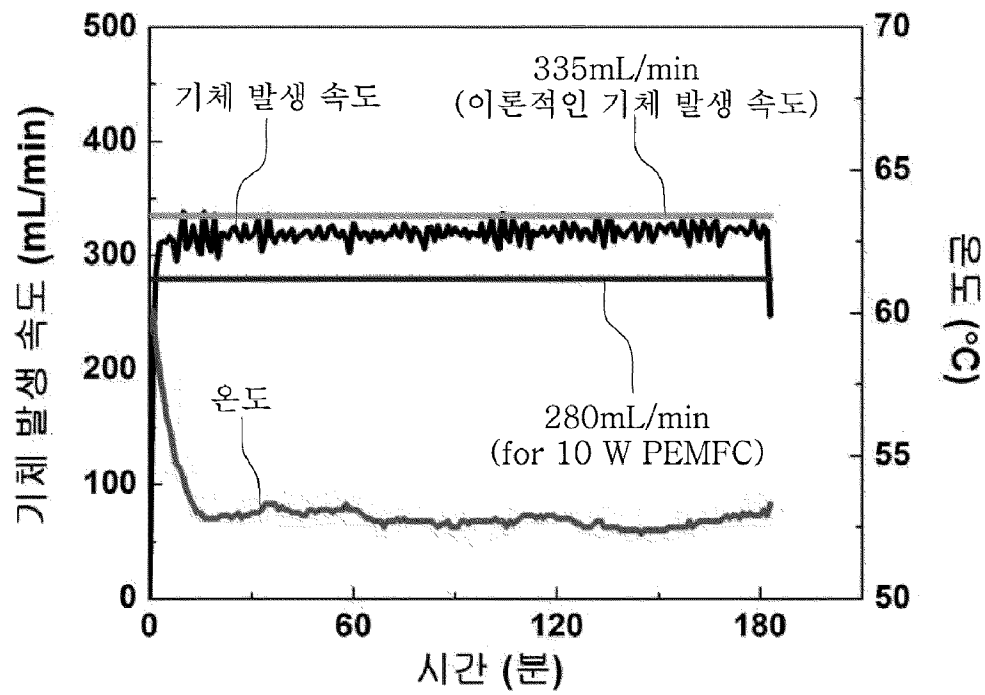
[Fig. 1]



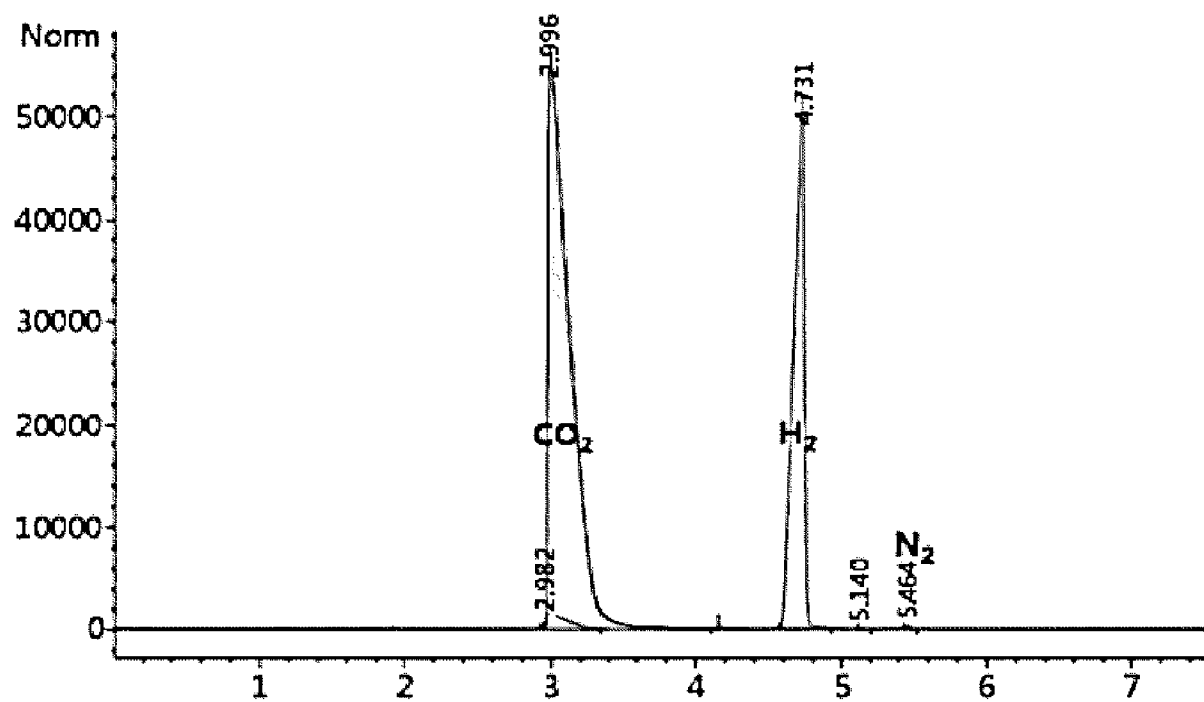
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000841**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 3/22(2006.01)i, B01J 8/00(2006.01)i, B01D 5/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 3/22; B01J 21/18; C01B 3/32; B01J 31/22; C01B 31/20; H01M 8/06; B01J 8/00; B01D 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: formic acid, formic acid, hydrogen generation, dehydrogenation, heterogeneous catalyst, water

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0059378 A1 (YU, Chan Kwong et al.) 10 March 2011 See paragraphs [0028]-[0032]; example 5; fig. 1	1,3,7,8
A	JP 2010-208927 A (OSAKA UNIV.) 24 September 2010 See paragraphs [0054], [0055], [0068], [0070]	1-12
A	JP 2009-078200 A (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY AGENCY) 16 April 2009 See paragraphs [0037]-[0040]	1-12
A	KR 10-2009-0073230 A (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE (EPFL)) 02 July 2009 See paragraph [0119]; figure 5	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 MARCH 2015 (23.03.2015)

Date of mailing of the international search report

23 MARCH 2015 (23.03.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0059378 A1	10/03/2011	US 8754000 B2	17/06/2014
JP 2010-208927 A	24/09/2010	JP 5397806 B2	22/01/2014
JP 2009-078200 A	16/04/2009	JP 4875576 B2	15/02/2012
KR 10-2009-0073230 A	02/07/2009	AU 2007-311485 A1	24/04/2008
		CA 2666412 A1	24/04/2008
		CN101541668 A	23/09/2009
		CN101541668 B	09/05/2012
		EP 1918247 A1	07/05/2008
		EP 2086873 A1	12/08/2009
		JP 05-390389B2	15/01/2014
		JP 2010-506818A	04/03/2010
		US 2010-0068131 A1	18/03/2010
		US 8133464 B2	13/03/2012
		WO 2008-047312 A1	24/04/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 3/22(2006.01)i, B01J 8/00(2006.01)i, B01D 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 3/22; B01J 21/18; C01B 3/32; B01J 31/22; C01B 31/20; H01M 8/06; B01J 8/00; B01D 5/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 개미산, 포름산, 수소제조, 탈수소, 불균일촉매, 물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2011-0059378 A1 (CHAN KWONG YU 외 4명) 2011.03.10 단락 [0028]-[0032]; example 5; Fig.1 참조	1,3,7,8
A	JP 2010-208927 A (OSAKA UNIV.) 2010.09.24 단락 [0054], [0055], [0068], [0070] 참조	1-12
A	JP 2009-078200 A (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY AGENCY) 2009.04.16 단락 [0037]-[0040] 참조	1-12
A	KR 10-2009-0073230 A (에콜 뽀리떼끄닉 빠테랄 드 로잔느 (으빠에프엘)) 2009.07.02 단락 [0119]; 도면 5 참조	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 03월 23일 (23.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 23일 (23.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

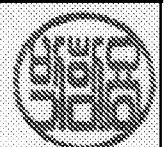
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

박함용

전화번호 +82-42-481-8409



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0059378 A1	2011/03/10	US 8754000 B2	2014/06/17
JP 2010-208927 A	2010/09/24	JP 5397806 B2	2014/01/22
JP 2009-078200 A	2009/04/16	JP 4875576 B2	2012/02/15
KR 10-2009-0073230 A	2009/07/02	AU 2007-311485 A1	2008/04/24
		CA 2666412 A1	2008/04/24
		CN101541668 A	2009/09/23
		CN101541668 B	2012/05/09
		EP 1918247 A1	2008/05/07
		EP 2086873 A1	2009/08/12
		JP 05-390389B2	2014/01/15
		JP 2010-506818A	2010/03/04
		US 2010-0068131 A1	2010/03/18
		US 8133464 B2	2012/03/13
		WO 2008-047312 A1	2008/04/24