

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 8월 8일 (08.08.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/151748 A1

(51) 국제특허분류:

C01B 37/00 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/001231

(22) 국제출원일:

2019년 1월 29일 (29.01.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0011903 2018년 1월 31일 (31.01.2018) KR

(71) 출원인:

서강대학교산학협력단 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35(신수동, 서강대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자:

윤경병 (YOON, Kyung Byung); 03008 서울시 종로구 평창3길 26-6(평창동), Seoul (KR). 추타라트쿰눈 (CHUTHARAT, Khumnoon); 04107 서울시 마포구 백범로 35, 나노물질연구소(신수동), Seoul (KR). 고펜보반질 자르칼세항 (GOMBOVANJIL, Jargalsaikhan); 04096

서울시 마포구 광성로4길 11, 4층 6호(신수동), Seoul (KR).

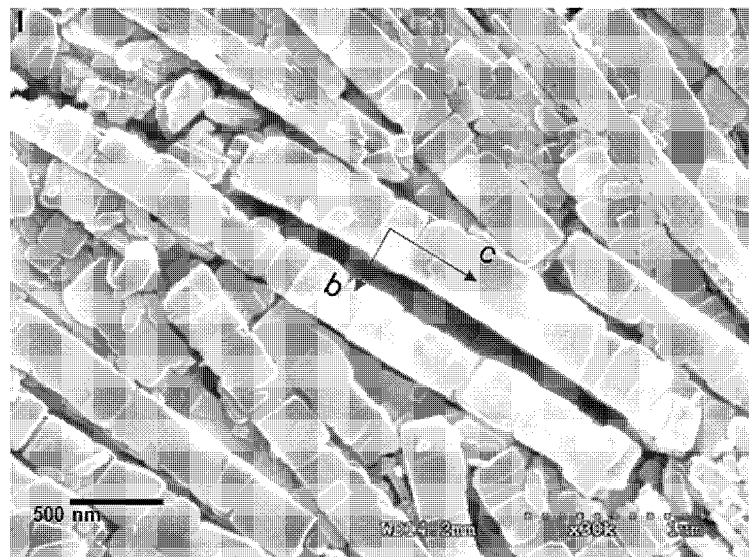
(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06239 서울시 강남구 테헤란로8길 37, 8층(역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, 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 국내 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,

(54) Title: PLANAR TITANOSILICATE MOLECULAR SIEVE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME MOLECULAR SIEVE, AND CARBON DIOXIDE ADSORBENT COMPRISING SAME MOLECULAR SIEVE

(54) 발명의 명칭: 판형 티타노실리케이트 분자체, 상기 분자체의 제조 방법, 및 상기 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제



(57) Abstract: The present invention relates to a novel planar titanosilicate molecular sieve, a method for manufacturing the same planar titanosilicate molecular sieve, and a carbon dioxide adsorbent comprising the same planar titanosilicate molecular sieve.

(57) 요약서: 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체, 상기 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법, 및 상기 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/151748 A1

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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 판형 티타노실리케이트 분자체, 상기 분자체의 제조 방법, 및 상기 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제

기술분야

- [1] 본원은, 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체 및 상기 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법, 그리고 상기 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 지구 온난화에 큰 영향을 미치는 온실가스 중 하나인 이산화탄소가 대기 중으로 배출되는 것을 막기 위한 연구는 활발히 진행 중에 있으며 다양한 방법이 존재한다. 습식법, 건식법, 막분리법 등이 대표적인 방법이다. 선도 기술인 습식 흡수법은 상용 공정에서 많은 성과를 나타내지만 장치가 부식되는 점, 많은 에너지 사용에 의한 높은 운전비용 등의 문제가 있다. 이를 해결할 수 있는 대체 기술로서 건식법이 최근 각광받고 있다.
- [3] 건식법용 흡착제로서 연구되고 있는 물질로는 제올라이트, 활성탄, 알루미나, MOF(metal organic frameworks), 실리카 등이 있다. 이들 흡착제는 다공성 물질로써 넓은 표면적과 기공구조를 가지며 이산화탄소를 물리적으로 흡착한다. 또한, 이들 흡착제는 낮은 탈착열에 의해 흡착된 이산화탄소를 쉽게 분리할 수 있지만 저온 흡착량이 낮은 단점이 있다. 따라서 저온 흡착제의 성능향상을 위하여 아민물질을 함침시켜 사용하기도 한다.
- [4] 건식법용 흡착제로 사용되는 물질 중에서 제올라이트는 높은 비표면적과 열적, 기계적 안정성이 우수하여 흡착제로서 많은 관심을 받고 있다. 제올라이트를 흡착제로 사용하는 경우 이산화탄소의 흡착은 제올라이트의 기공구조에 상당한 영향을 받는다.
- [5] 종래 ZSM-5 제올라이트 제조에는 결정구조 형성에 관여하는 유기화합물인 템프레이트(template)를 사용하여 결정성 제올라이트인 ZSM-5를 합성하였는데, 상기의 방법은 유기 템프레이트 물질이 갖는 독성과 폐수로 인한 오염 등의 환경적 유해와, 비교적 고가인 유기 템프레이트를 사용하는데 따른 경제성 등에 제약이 많다.
- [6] 또한, 종래 제올라이트 및 활성탄을 이용하여 이산화탄소를 흡착하는 방법이 개발되어 있다. 이러한 고품 흡착제는 간략한 공정을 통해 이산화탄소를 포집하여 고농도로 회수하여 사용할 수 있으며 정제과정 또한 간략하다. 그러나 제올라이트를 이용할 경우 이산화탄소 이외의 오염원도 함께 흡착하는 문제가 발생할 수 있다.
- [7] 대한민국 등록특허 제10-0879312호는 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 대하여 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본원은, 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체, 상기 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법, 및 상기 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것이다.
- [9] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본원의 제 1 측면은, Si 소스, 제 1알칼리 금속의 소스, 염기 용액, 및 물을 포함하는 Si 소스-함유 용액을 제조하고; Ti 소스, 유기산, 산 용액, 및 물을 포함하는 Ti 소스-함유 용액을 제조하고; 상기 Si 소스-함유 용액에 상기 Ti 소스-함유 용액을 혼합하여 젤 용액을 제조하고; 상기 젤 용액에 제 2 알칼리 금속의 소스를 첨가 후 숙성시키고; 및 상기 숙성된 젤 용액에 알코올을 첨가하고 수열 반응 후 냉각시켜 판형 티타노실리케이트 분자체를 형성하는 것을 포함하는, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법을 제공한다.
- [11] 본원의 제 2 측면은, 하기 일반식으로서 표시되는 판형 티타노실리케이트 결정을 포함하는, 판형 티타노실리케이트 분자체를 제공한다:
- [12] [일반식]
- [13] $[A, B]_{5-20}Ti_{1-10}Si_{5-20}O_{20-100} \cdot xH_2O$;
- [14] 여기서, 상기 A 및 B는 각각 K, Na, Cs, Ca, Mg, 또는 Ba이고, 상기 x는 1 내지 10임.
- [15] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 항에 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본원의 구현예들에 따른 신규한 티타노실리케이트 분자체 제조 방법을 이용함으로써, 판형 티타노실리케이트 결정들이 일정한 방향으로 응집된 형태의 분자체를 제조함으로써 종래 ETS-4 분자체보다 표면적이 매우 넓은 신규한 판형 티타노실리케이트 분자체를 제조할 수 있다.
- [17] 본원의 구현예들에 따른 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 촉매, 흡착제, 나노재료 등 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.
- [18] 본원의 구현예들에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체는 종래 ETS-4 분자체보다 표면적이 매우 넓으며, 이산화탄소를 잘 흡착하는 채널 부위가 외부에 노출된 형태를 가짐으로써 이산화탄소 흡착이 매우 용이하다.
- [19] 본원의 구현예들에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 종래 티타노실리케이트 분자체들 보다 이산화탄소 흡착능력이 현저히 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체의 주사전자 현미경 사진이다.
- [21] 도 2a 내지 도 2c는, 각각 비교예 A, B, 및 C 각각의 주사전자 현미경 사진이다.
- [22] 도 3a 및 도 3b는, 본원의 일 구현예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체의 투과전자 현미경 사진이다.
- [23] 도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체 및 비교예들에 대한 질소흡착을 통한 표면적 비교분석 결과 그래프이다.
- [24] 도 5는, 본원의 일 실시예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체 및 비교예들에 대한 이산화탄소 흡착량의 비교분석 결과 그래프이다.
- [25] 도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체 및 비교예들에 대한 BET 이산화탄소 흡착 곡선 결과 그래프이다.
- [26] 도 7은, 본원의 일 실시예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체 및 비교예들의 건조 공기(A0)에 대한 이산화탄소 흡착 비교분석 결과 그래프이다.
- [27] 도 8은, 본원의 일 실시예에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체 및 비교예들의 습한 공기(F80)에 대한 이산화탄소 흡착 비교분석 결과 그래프이다.

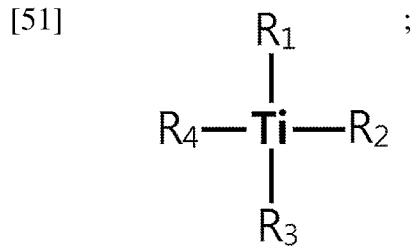
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [29] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [30] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [31] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [32] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [33] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [34] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [35] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [36] 본원 명세서 전체에서, "알킬"은, 각각, 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 탄소수 1 내지 22, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 10, 탄소수 1 내지 8, 탄소수 1 내지 6, 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화 알킬기를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 "알킬"은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 디실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [37] 본원 명세서 전체에서, "아릴"은, 예를 들어, 페닐, 치환 페닐 등과 같은 모노시클릭뿐 아니라, 예를 들어, 나프틸, 페난트레닐 등과 같은 융합된 비시클릭과 같은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리를 의미하며, 이에, 아릴기는 적어도 6 개의 원자를 갖는 적어도 1 개의 고리를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [38] 본원 명세서 전체에 있어서, "알콕시"는 산소 연결(-O-)을 통해 결합된 상기 알킬기를 의미한다. 상기 알콕시에 포함된 알킬기는 상기 "알킬기"에 대하여 정의된 바와 동일하다.
- [39] 본원 명세서 전체에 있어서, "아르알킬(aralkyl)"은 상기 기재된 바와 같은 알킬을 통해 결합된 방향족 고리, 즉, 아릴-치환된 알킬기를 포함한다. 비제한적 예로서, 아르알킬은 아릴기가 선형 또는 분지형 알킬기에 부착된 아릴알킬기이다. 이러한 아르알킬의 예로는 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실, 비페닐메틸, 비페닐에틸, 비페닐프로필, 비페닐부틸, 비페닐펜틸, 비페닐헥실, 나프틸 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 아르알킬에 포함된 알킬기는 상기 "알킬기"에 대하여 정의된 바와 동일하다.
- [40] 본원 명세서 전체에서, "막"은 "박막"을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [41] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [42] 본원의 제 1 측면은, Si 소스, 제 1알칼리 금속의 소스, 염기 용액, 및 물을 포함하는 Si 소스-함유 용액을 제조하고; Ti 소스, 유기산, 산 용액, 및 물을

포함하는 Ti 소스-함유 용액을 제조하고; 상기 Si 소스-함유 용액에 상기 Ti 소스-함유 용액을 혼합하여 젤 용액을 제조하고; 상기 젤 용액에 제 2 알칼리 금속의 소스를 첨가 후 숙성시키고; 및 상기 숙성된 젤 용액에 알코올을 첨가하고 수열 반응 후 냉각시켜 판형 티타노실리케이트 분자체를 형성하는 것을 포함하는, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법을 제공한다.

- [43] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응의 온도는 약 100°C 내지 약 300°C인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응의 온도는 약 100°C 내지 약 300°C, 약 100°C 내지 약 250°C, 약 100°C 내지 약 200°C, 약 100°C 내지 약 150°C, 약 150°C 내지 약 300°C, 약 150°C 내지 약 250°C, 약 150°C 내지 약 200°C, 약 200°C 내지 약 300°C, 약 200°C 내지 약 250°C, 또는 약 250°C 내지 약 300°C 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [44] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 젤 용액에 상기 알코올을 첨가 후 수열 반응 전에 숙성시키는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [45] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 숙성은, 예를 들어, 상온 또는 약 100°C 이하의 온도에서 약 1 내지 약 15 시간 동안 교반시킴으로써 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [46] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Si 소스는 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속의 실리케이트염, 콜로이드 실리카, 실리카 하이드로겔, 규산(silicic acid), 발연 실리카(fumed silica), 테트라알킬오르소실리케이트, 실리콘 수산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [47] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기는 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속을 함유하는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 염기는 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속의 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [48] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 알칼리 금속의 소스는 각각 알칼리 금속의 산화물, 수산화물, 또는 염을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알칼리 금속의 염은 알칼리 금속의 할로젠염, 암모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ti 소스는 하기 화학식 1로서 표시되는 티타늄 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [50] [화학식 1]



[52] 상기 화학식에서, R_1 내지 R_4 는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 아르알킬기 또는 아릴기임.

[53] 상기 알킬기는 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 탄소수 1 내지 22, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 10, 탄소수 1 내지 8, 탄소수 1 내지 6, 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화 알킬기를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 "알킬"은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 디실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있다.

[54] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 알칼리 금속 및 제 2 알칼리 금속의 소스는, 알칼리 금속의 산화물 또는 알칼리 금속의 염을 포함하는 것일 수 있으나, 이제 제한되지 않을 수 있다.

[55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 타타르산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응 직전의 숙성된 상기 젤 용액은, 상기 Si 소스에서 유래되는 SiO_2 : 상기 Ti 소스에서 유래되는 TiO_2 : 상기 유기산: 상기 산: 상기 제 1 알칼리 금속의 소스: 상기 제 2 알칼리 금속의 소스: 알코올: 물의 물 비율이, 1 내지 10: 1 내지 10: 1 내지 5: 5 내지 20: 1 내지 5: 5 내지 20: 100 내지 500인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응 직전의 숙성된 상기 젤 용액은, 상기 Si 소스에서 유래되는 SiO_2 : 상기 Ti 소스에서 유래되는 TiO_2 : 상기 유기산: 상기 산: 상기 제 1 알칼리 금속의 소스: 상기 제 2 알칼리 금속의 소스: 알코올: 물의 물 비율이, 1 내지 10: 1 내지 10: 1 내지 5: 5 내지 20: 1 내지 5: 5 내지 20: 100 내지 500, 5 내지 10: 1: 5 내지 10: 1 내지 3: 10 내지 20: 1 내지 3: 10 내지 20: 200 내지 400, 또는 5 내지 10: 1: 5 내지 10: 1 내지 3: 10 내지 15: 1 내지 3: 10 내지 15: 300 내지 400인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[57] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 하기 일반식으로서 표시되는 판형 티타노실리케이트 결정을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[58] [일반식]

[59] $[A, B]_{5-20}Ti_{1-10}Si_{5-20}O_{20-100} \cdot xH_2O$;

- [60] 상기 A 및 B는 각각 K, Na, Cs, Ca, Mg, 또는 Ba이고, 상기 x는 1 내지 10임.
- [61] 본원의 제 2 측면은, 하기 일반식으로서 표시되는 판형 티타노실리케이트 결정을 포함하는, 판형 티타노실리케이트 분자체를 제공한다:
- [62] [일반식]
- [63] $[A, B]_{5-20}Ti_{1-10}Si_{5-20}O_{20-100} \cdot xH_2O$;
- [64] 상기 A 및 B는 각각 K, Na, Cs, Ca, Mg, 또는 Ba이고, 상기 x는 1 내지 10임.
- [65] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [66] 상기 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 대한 내용의 중복 기재를 생략하였으나 본 측면에 대하여 모두 적용될 수 있다.
- [67] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 판형 티타노실리케이트 결정은 판형 ETS-4의 결정구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 ETS-4는 8면체 티타니아와 4면체 실리카를 포함하는 제올라이트이다.
- [68] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 판형 티타노실리케이트 결정들이 하나의 축 방향을 따라 응집된 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [69] 도 1은 본원에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체의 주사전자현미경 사진으로서, 판형 티타노실리케이트 결정들이 하나의 축 방향(c 축)을 따라 응집되어 판형 긴 막대 모양을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [70] 본원의 일 구현예에 따른 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 촉매, 흡착제, 나노재료 등 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.
- [71] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [72] 상기 본원의 제 2 측면의 판형 티타노실리케이트 분자체에 대한 내용의 중복 기재를 생략하였으나 본 측면에 대하여 모두 적용될 수 있다.
- [73] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 판형 티타노실리케이트 결정들이 하나의 축 방향을 따라 응집된 형태를 가지는 것이며, 상기 판형 티타노실리케이트 결정들이 응집된 상기 하나의 축에 대하여 수직방향에 있는 결정면에 이산화탄소가 흡착되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [74] 본원의 구현예들에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체는 종래 ETS-4 분자체보다 표면적이 매우 넓으며, 이산화탄소를 잘 흡착하는 채널 부위가 외부에 노출된 형태를 가짐으로써 이산화탄소 흡착이 매우 용이하다.
- [75] 본원의 구현예들에 따른 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 종래 티타노실리케이트 분자체들 보다 이산화탄소 흡착능력이 우수하다.
- [76] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신규 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 종래 티타노실리케이트 분자체들 보다

이산화탄소 흡착능력이 약 10배 이상, 약 30배 이상, 약 50배 이상, 약 70배 이상, 또는 약 100 배 이상 우수하다. 예를 들어, 상기 신규 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 종래 티타노실리케이트 분자체들 보다 이산화탄소 흡착능력이 약 10배 내지 약 100 배, 약 10배 내지 약 70 배, 약 10배 내지 약 50 배, 약 10배 내지 약 30 배, 약 20배 내지 약 100 배, 약 20배 내지 약 70 배, 약 20배 내지 약 50 배, 약 30배 내지 약 100 배, 약 30배 내지 약 70 배, 또는 약 30배 내지 약 50 배 우수하다.

- [77] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신규 판형 티타노실리케이트 분자체를 포함하는 이산화탄소 흡착제는 상기 흡착제의 부피에 대하여 $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $40 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $50 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $60 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $80 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $140 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $160 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, $180 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상, 또는 $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 이상의 이산화탄소 흡착 용량을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 흡착 용량은 10 내지 $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $180 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $160 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $140 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $80 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $60 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 10 내지 $40 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $180 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $160 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $140 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $80 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $60 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 20 내지 $40 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 40 내지 $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 40 내지 $180 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 40 내지 $160 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 40 내지 $140 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 40 내지 $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 40 내지 $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 또는 40 내지 $80 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 일 수 있다.

- [78] 도 1을 참조하여 보면, 판형 티타노실리케이트 결정들이 하나의 축 방향(c 축)을 따라 응집되어 판형 긴 막대 모양을 가지며, 상기 하나의 축(c 축)에 대하여 수직방향(b 축)에 있는 결정면은 외부에 노출되어 있어 이산화탄소의 흡착이 용이한 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [79] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[80] [실시예]

[81] 실시예 1: 판형 제올라이트 ETS-4-SG의 합성

- [82] Si 소스 용액 및 Ti 소스 용액을 각각 준비하였다. 상기 Si 소스 용액은 소듐 실리케이트 용액(Kanto)을 탈이온수(12.2 g)에 용해시키고, 여기에 NaOH 용액(NaOH 7.65 g 및 DDW 35 g)이 격렬한 교반 하에서 천천히 첨가되면서, 상기 혼합물이 3 시간 동안 교반되었다. 상기 Ti 소스 용액은 TIP(3.5 g), H_2SO_4 (1.9 g), 정제된 탈이온수(DDW, 20 g), 및 옥살산(8.55 g)을 삼각 플라스크에서 혼합하고 상기 플라스크의 입구가 오픈된 채로 140°C 의 핫플레이트 상에 90분 동안 놓아둠으로써 제조되었다. 이 과정에서 일부 수분은 증발되어 사라졌다. 상기

플라스크를 상온에서 냉각시킨 후, 증발된 수분의 양 만큼의 DDW를 다시 첨가하여 최종 Ti 소스 용액이 제조되었다. 상기 Ti 소스 용액을 상기 Si 소스 용액에 한 방울씩 떨어뜨려 첨가한 후, 혼합물을 1 시간 동안 교반시킴으로써 균일한(homogeneous) 젤이 형성되었다. 이후 상기 혼합물인 젤에 1.2g의 KF 및 15g의 DDW가 혼합된 희석 용액을 첨가하였다. 상기 혼합액을 격렬한 교반과 함께 12 시간 동안 상온에서 숙성시킨 후, 에탄올(10g)을 첨가하여 추가로 6시간 동안 격렬하게 교반하였다. 완전히 숙성된 젤은 테플론-라인 오토클레이브(teflon-lined autoclave)에 넣고 고정 상태에서 30 시간 동안 200°C에서 가열되었다. 상기 오토클레이브를 상온까지 냉각시킨 후, 원심분리, 많은 양의 물에 의해 세척, 및 70°C 오븐에서 24 시간 동안 건조시킴으로써 $[\text{Na}, \text{K}]_{10}\text{Ti}_5\text{Si}_{12.5}\text{O}_{80} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로서 표시되는 무색 결정들이 수집되었다.

[83] 비교예 A: ETS-4-KZ의 제조 (Kuznicki 방법)

[84] 31.4g의 소듐 실리케이트(PQ)과 NaOH 용액(5.7 g의 NaOH 및 20 g의 탈이온수)을 혼합한 후, 티타늄 트리클로라이드 용액 (Acros, 20.4 g)이 상기 혼합액에 첨가되었다. Si 및 Ti 소스 용액이 1 시간 동안 일정한 교반 하에 혼합되었고, 이어서 KF 용액(4.7 g의 KF 및 10g의 DDW)이 상기 혼합 소스 용액에 첨가되었다. 1 시간 교반 후 형성된 젤 용액을 테플론-라인 오토클레이브에 넣고 150°C에서 고정 상태에서 7일 동안 가열하였다. 상기 오토클레이브를 상온까지 냉각시키고, 원심분리, 다량의 물에 의해 세정, 및 70°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킴으로써 $\text{Na}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 로서 표시되는 흰색 분말이 수집되었다.

[85] 비교예 B: ETS-4-RC의 제조 (Rocha 방법)

[86] 소듐 메타 실리케이트(33.2 g), NaOH(2.0 g), 및 KCl(3.0 g)을 DDW(30 g)에 용해시킴으로써 Si 소스 용액이 제조되었다. 상기 Si 소스 용액에 티타늄 트리클로라이드 용액 (Acros, 31.9 g)이 첨가되어 혼합되었다. 상기 혼합액은 1시간 동안 격렬하게 교반되었으며, 연속적으로 테플론-라인 오토클레이브로 이동되어, 230°C에서 고정 상태에서 17 시간 동안 가열되었다. 상기 오토클레이브를 상온까지 냉각시키고, 원심분리, 다량의 물에 의해 세정, 및 70°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킴으로써 $\text{Na}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 로서 표시되는 흰색 분말이 수집되었다.

[87] 비교예 C: ETS-4-ZU의 제조 (Zou 방법)

[88] 소듐 메타 실리케이트(9.0 g)를 탈이온수에 용해시키고 NaOH(0.6 g)를 천천히 첨가함으로써 Si 소스 용액이 제조되었다. 상기 Si 소스 용액을 30 분 동안 교반한 후, 티타늄 트리클로라이드 (0.52 g)를 상기 용액에 적가하고, 이 혼합물을 상온에서 2 시간 동안 교반하여 젤 용액을 형성하였다. 상기 젤 용액은 테플론-라인 오토클레이브로 이동되어, 200°C에서 고정 상태에서 24 시간 동안 가열되었다. 상기 오토클레이브를 상온까지 냉각시키고, 원심분리, 다량의 물에 의해 세정, 및 70°C 오븐에서 24 시간 동안 건조시킴으로써 흰색 분말이

수집되었다.

[89] 주사전자 현미경 및 투과전자 현미경을 이용한 분석

[90] 상기 실시예 1 및 비교예들로부터 제조된 티타노실리케이트 분자체들에 대하여 결정 및 분자체 형태를 관찰하였다. 도 1, 도 3a 및 도 3b는, 각각 상기 실시예 1에서 제조된 본원의 판형 티타노실리케이트 분자체의 주사전자현미경 사진 및 투과전자현미경 사진으로서 판형(plate type)의 결정들이 일정한 방향(c 축 방향)으로 응집되어 판형 막대 형상을 보이며, 특히, CO₂를 잘 흡착하는 채널이 형성된 b 축이 노출됨으로써 CO₂ 흡착이 매우 용이함을 나타낸다. 이에 비해, 도 2a 내지 도 2c에 나타난 비교예 A, B, 및 C의 주사전자현미경 사진은 티타노실리케이트 결정들이 무작위로 응집되어 있으며 CO₂가 잘 흡착하는 b 축의 방향이 일정하지 않고 상기 b 축으로 배향된 채널의 입구가 다른 결정들에 의해 가려져, CO₂가 잘 흡착할 수 없는 형태는 나타낸다.

[91] 실험예 1: 질소 흡착, 이산화탄소 흡착, 및 BET 이산화탄소 흡착 비교 실험

[92] 상기 실시예 1 및 비교예들로부터 제조된 티타노실리케이트 분자체들에 대하여 질소 및 이산화탄소 흡착 실험을 수행하였다.

[93] 도 4는 N₂ 질소 흡착을 통한 표면적 측정 결과 그래프로서, 실시예 1의 분자체 표면적이 305 m²/g으로서 비교예들에서 종래 방법에 의해 제조된 A, B, C의 분자체들의 표면적(35 m²/g 내지 69 m²/g)에 비해 매우 넓은 것을 확인할 수 있다.

[94] 도 5는 각 샘플들의 0.0 내지 0.4 mbar 구간에 대한 CO₂ 흡착 곡선으로서, 본원 실시예 1에 따른 분자체는 0.0 mbar 근처에서 급격하게 증가하는 흡착 곡선을 나타내며, ~0.4 mbar까지의 흡착량이 비교예들보다 월등히 많은 것을 확인할 수 있다. 도 5를 참고하면, 실시예 1의 티타노실리케이트 분자체가 비교예들의 티타노실리케이트 분자체들에 비하여 ~0.4 mbar까지의 CO₂ 압력에서 ~70 배 정도 향상된 CO₂ 흡착능을 나타낸다.

[95] 도 6은 각 샘플들의 BET CO₂ 흡착 곡선으로서, 도 5의 결과와 마찬가지로, 본원 실시예 1에 따른 분자체의 CO₂ 흡착량이 비교예들보다 월등히 많은 것을 확인할 수 있다. 도 6을 참고하면, 실시예 1의 티타노실리케이트 분자체가 비교예들의 티타노실리케이트 분자체들에 비하여 ~1000 mbar까지의 CO₂ 압력에서 ~20 배 정도 향상된 CO₂ 흡착능을 나타낸다.

[96] 실험예 2: 건조 공기 및 습한 공기의 이산화탄소 흡착 실험

[97] 상기 실시예 1 및 비교예들로부터 제조된 티타노실리케이트 분자체들에 대하여 건조 공기 및 습한 공기(상대습도 80%)의 CO₂ 흡착 실험을 수행하였다.

[98] 도 7은, 상기 실시예 1, 비교예들 및 종래 흡착제들의 건조 공기(A0)에 대한 CO₂ 흡착 실험 결과를 나타내며, 본원 실시예 1의 ETS-4-SG가 비교예들보다 건조 공기(A0)로부터의 CO₂ 흡착량이 월등히 많을뿐만 아니라 건조한 공기로부터 CO₂를 잘 흡착하는 것으로 알려진 SIFSIX-3-Cu, NbOFIVE-1-Ni, SGU-29보다도 CO₂ 흡착량이 월등히 많음을 나타낸다.

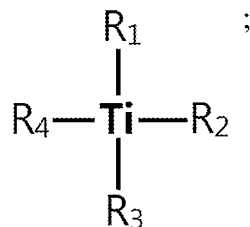
[99] 도 8은, 상기 실시예 1, 비교예들 및 종래 흡착제들의 습한 공기(F80)에 대한 CO

₂ 흡착 실험 결과를 나타내며, 상대습도 80%의 배기가스(F80)에 대하여 본원 실시예 1의 ETS-4-SG가 SGU-29의 흡착량보다는 약간 작지만 기존의 방법으로 합성한 비교예들 (ETS-4-KZ, ETS-4-RC, ETS-4-ZU)보다는 상대습도 80%의 배기가스(F80)로부터의 CO₂ 흡착량이 월등히 많을뿐만 아니라 NaX, NbOFIVE-1-Ni, SIFSIX-3-Cu, ETS-10, A-6 보다 CO₂를 더 많이 흡착하는 것을 나타낸다.

- [100] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.
- [101] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] Si 소스, 제 1알칼리 금속의 소스, 염기 용액, 및 물을 포함하는 Si 소스-함유 용액을 제조하고;
Ti 소스, 유기산, 산 용액, 및 물을 포함하는 Ti 소스-함유 용액을 제조하고;
상기 Si 소스-함유 용액에 상기 Ti 소스-함유 용액을 혼합하여 젤 용액을 제조하고;
상기 젤 용액에 제 2 알칼리 금속의 소스를 첨가 후 숙성시키고; 및
상기 숙성된 젤 용액에 알코올을 첨가하고 수열 반응 후 냉각시켜 판형 티타노실리케이트 분자체를 형성하는 것
을 포함하는, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 수열 반응의 온도는 100°C 내지 300°C인 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 젤 용액에 상기 알코올을 첨가 후 상기 수열 반응 전에 숙성시키는 것을 추가 포함하는, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 Ti 소스는 하기 화학식 1로서 표시되는 티타늄 화합물을 포함하는 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법:
- [화학식 1]

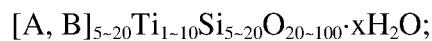


- 상기 화학식에서,
 R_1 내지 R_4 는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 아르알킬기 또는 아릴기임.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 알칼리 금속 및 제 2 알칼리 금속의 소스는, 알칼리 금속의 산화물 또는 알칼리 금속의 염을 포함하는 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 유기산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 타타르산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,

상기 수열 반응 직전의 숙성된 상기 젤 용액은,
 상기 Si 소스에서 유래되는 SiO_2 : 상기 Ti 소스에서 유래되는 TiO_2 : 상기
 유기산: 상기 산: 상기 제 1 알칼리 금속의 소스: 상기 제 2 알칼리 금속의
 소스: 알코올: 물의 몰 비율이, 1 내지 10: 1: 1 내지 10: 1 내지 5: 5 내지
 20: 1 내지 5: 5 내지 20: 100 내지 500인 것인, 판형 티타노실리케이트
 분자체의 제조 방법.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 하기 일반식으로서 표시되는 판형
 티타노실리케이트 결정을 포함하는 것인, 판형 티타노실리케이트
 분자체의 제조 방법:

[일반식]



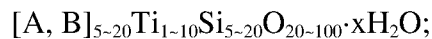
상기 A 및 B는 각각 K, Na, Cs, Ca, Mg, 또는 Ba이고,

상기 x는 1 내지 10임.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 판형 ETS-4 결정구조를 갖는 것인,
 판형 티타노실리케이트 분자체의 제조 방법.

[청구항 10] 하기 일반식으로서 표시되는 판형 티타노실리케이트 결정을 포함하는,
 판형 티타노실리케이트 분자체:

[일반식]



상기 A 및 B는 각각 K, Na, Cs, Ca, Mg, 또는 Ba이고,

상기 x는 1 내지 10임.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서,
 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한
 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체.

[청구항 12] 제 10 항에 있어서,
 상기 판형 티타노실리케이트 결정은 판형 ETS-4의 결정구조를 가지는
 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체.

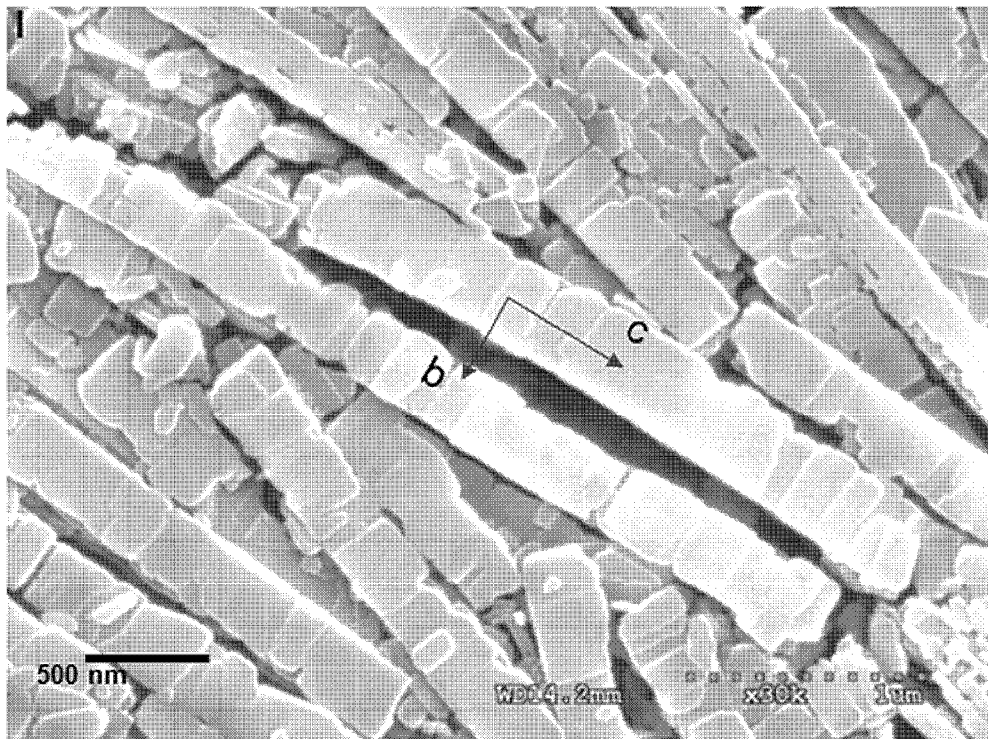
[청구항 13] 제 10 항에 있어서,
 상기 판형 티타노실리케이트 결정들이 하나의 축 방향을 따라 응집된
 형태를 가지는 것인, 판형 티타노실리케이트 분자체.

[청구항 14] 제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 판형 티타노실리케이트
 분자체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제.

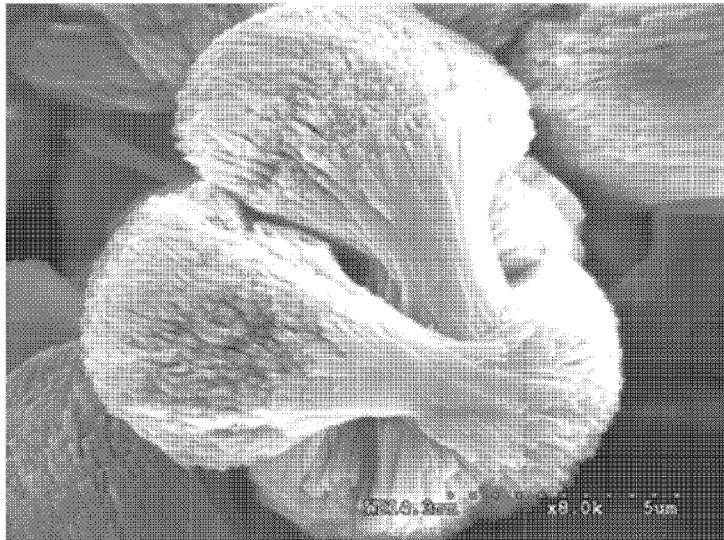
[청구항 15] 제 14 항에 있어서,
 상기 판형 티타노실리케이트 분자체는 판형 티타노실리케이트 결정들이
 하나의 축 방향을 따라 응집된 형태를 가지는 것이며,
 상기 판형 티타노실리케이트 결정들이 응집된 상기 하나의 축에 대하여

수직방향에 있는 결정면에 이산화탄소가 흡착되는 것인, 이산화탄소 흡착제.

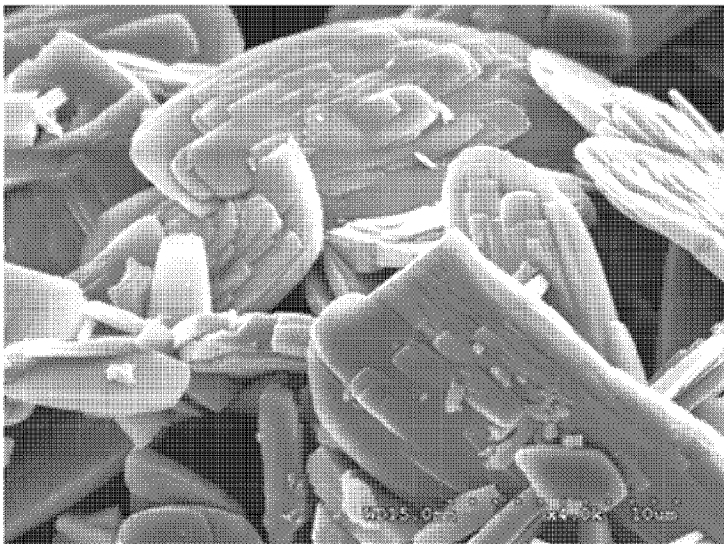
[도1]



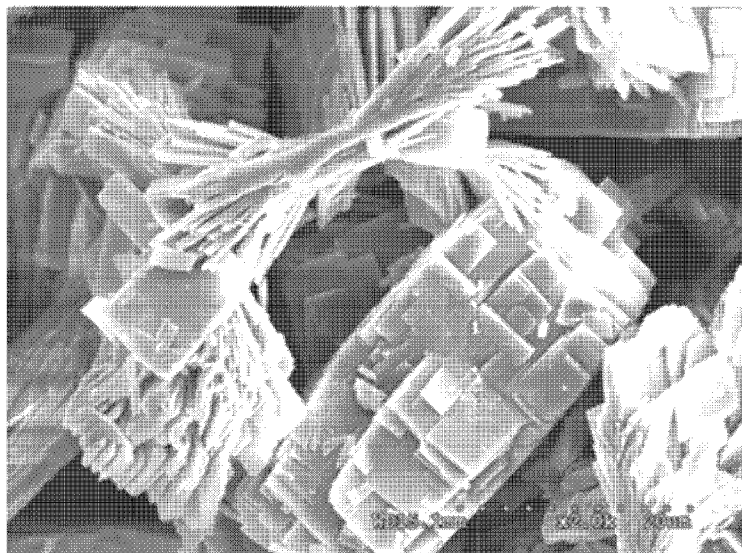
[도2a]



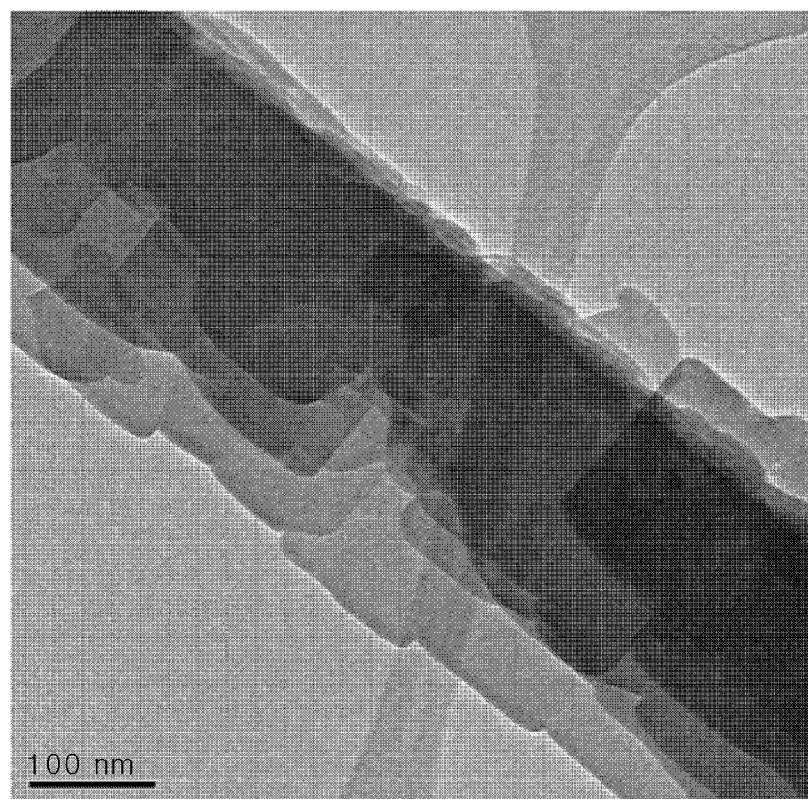
[도2b]



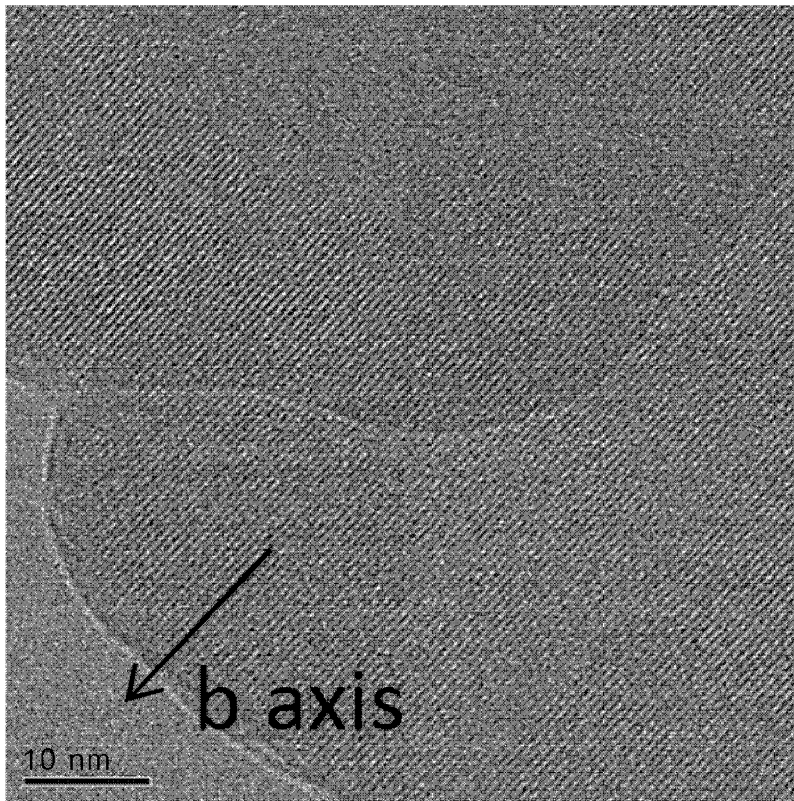
[도2c]



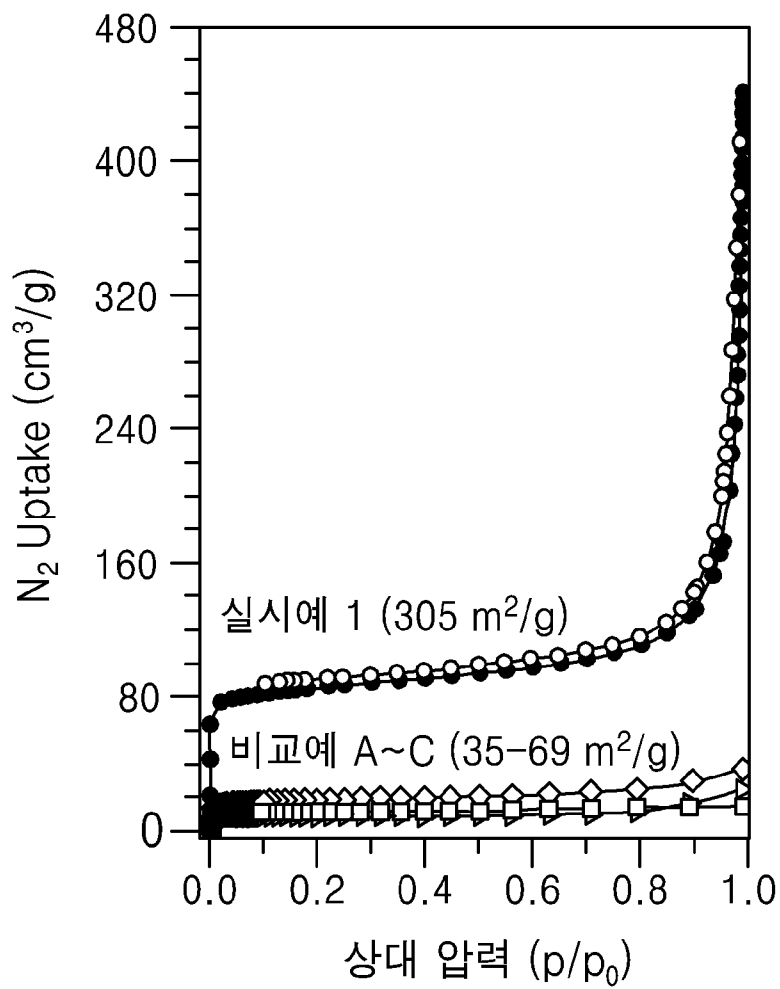
[도3a]



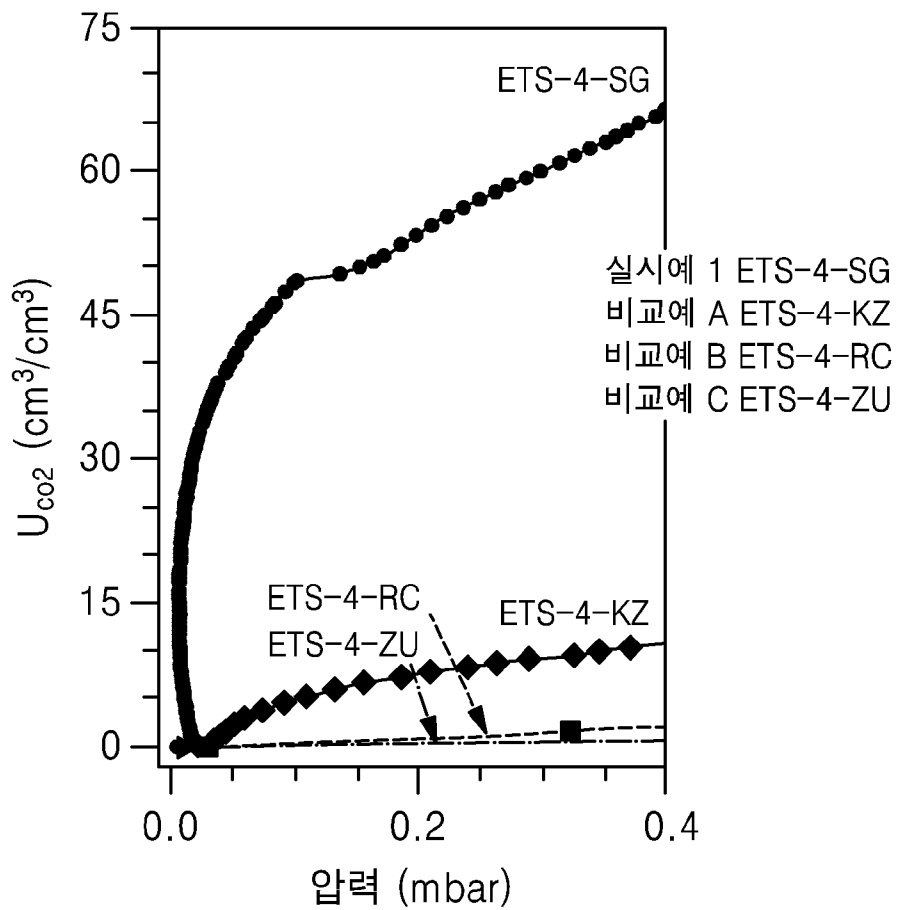
[도3b]



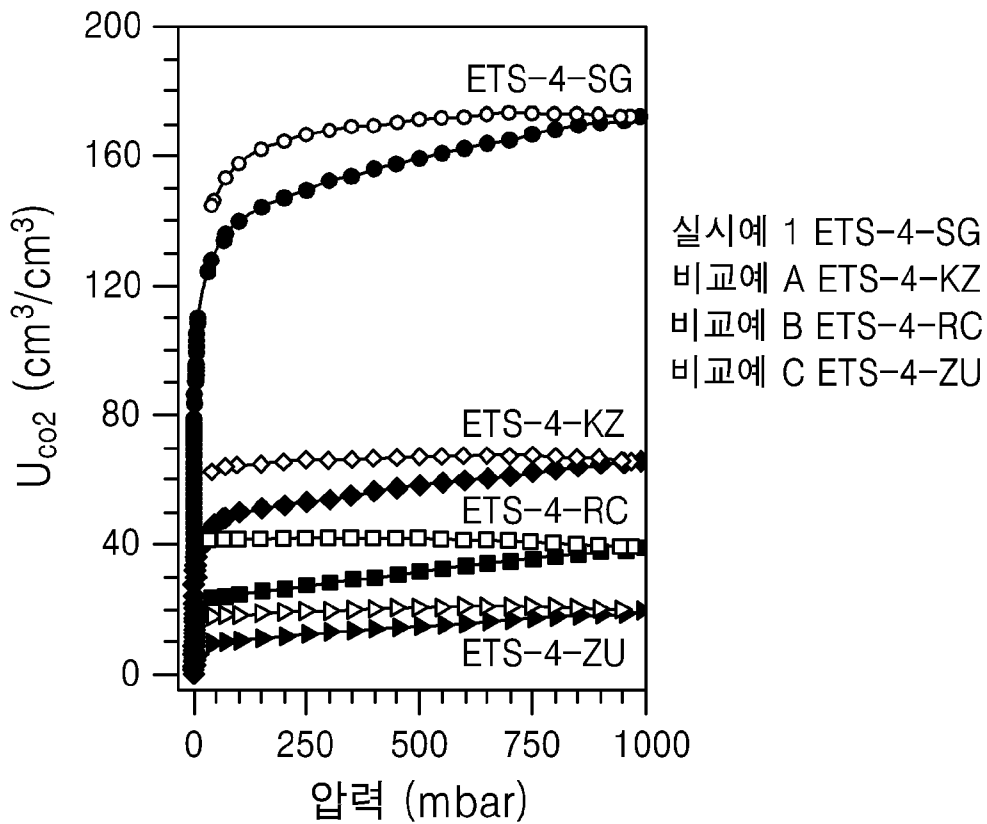
[도4]



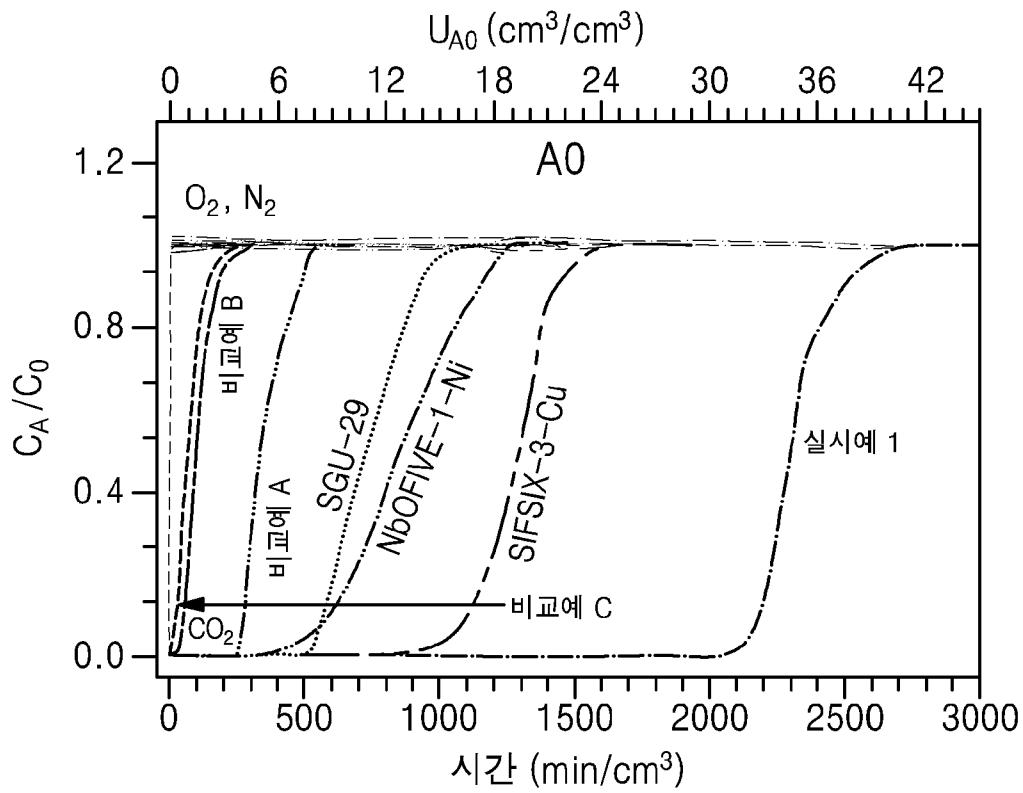
[도5]



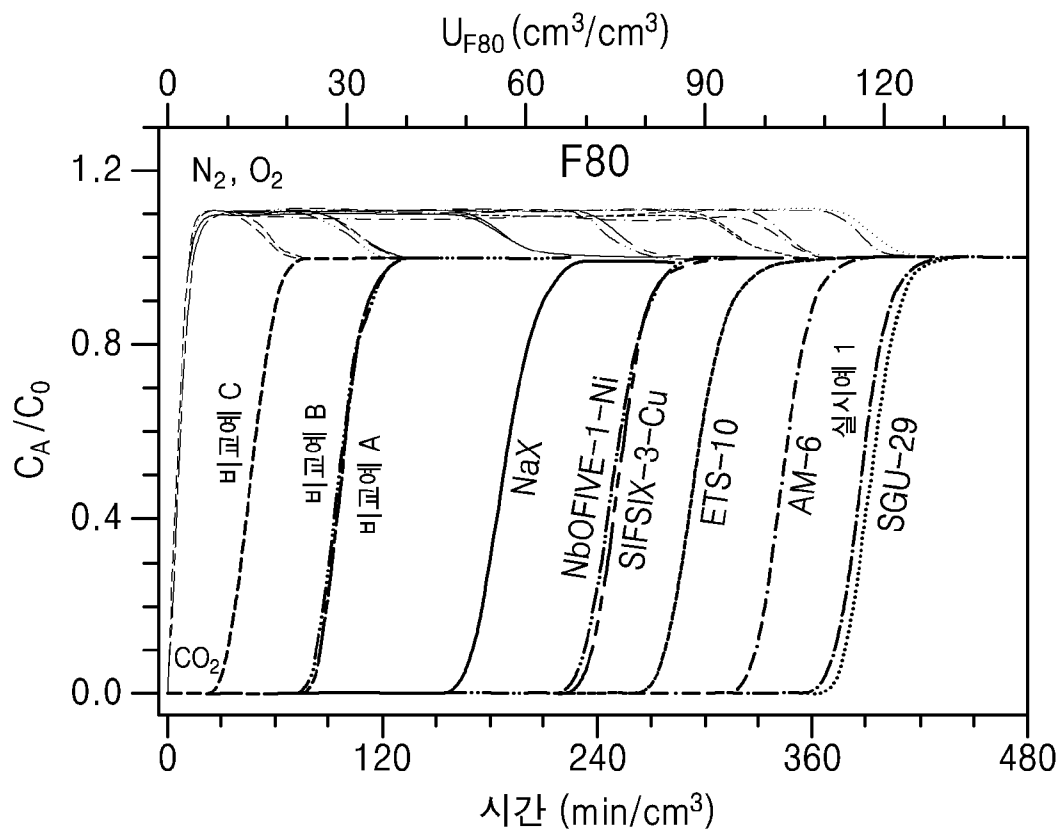
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/001231

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **15**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 15 refers to claim 14 which has not been drafted in accordance with the provision of PCT Rule 6.4(a), and thus is unclear.
3. ☒ Claims Nos.: **14**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/001231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 37/00(2006.01)i, B01J 20/10(2006.01)i, B01J 20/30(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, B01D 53/04(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 37/00; B01J 14/00; B01J 20/02; B01J 29/04; C01B 31/02; C01B 33/06; C01B 33/20; C01B 33/38; C01B 39/46; B01J 20/10; B01J 20/30; B01D 53/62; B01D 53/04

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: plate type, titanosilicate, molecular sieve, carbon dioxide, absorbent, ETS-4, hydrothermal reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATTA, S. J. et al. CO ₂ capture from humid flue gases and humid atmosphere using a microporous coppersilicate. Science. 2015, vol. 350, no. 6258, pages 302-306, Supplementary Materials, pages 1-32 See Supplementary Materials, page 1.	1-13
A	KR 10-2010-0065692 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 17 June 2010 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2017-0022522 A (ANDONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 March 2017 See the entire document.	1-13
A	KR 10-1214896 B1 (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 24 December 2012 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2013-0075041 A (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION) 05 July 2013 See the entire document.	1-13



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

"T" 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

16 MAY 2019 (16.05.2019)

Date of mailing of the international search report

16 MAY 2019 (16.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/001231

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0065692 A	17/06/2010	KR 10-1127944 B1	23/03/2012
KR 10-2017-0022522 A	02/03/2017	None	
KR 10-1214896 B1	24/12/2012	CN 102858688 A	02/01/2013
		CN 102858688 B	04/03/2015
		EP 2556023 A2	13/02/2013
		JP 2013-523589 A	17/06/2013
		JP 5621035 B2	05/11/2014
		US 2013-0048907 A1	28/02/2013
		US 9416018 B2	16/08/2016
		WO 2011-126245 A2	13/10/2011
KR 10-2013-0075041 A	05/07/2013	KR 10-1382771 B1	08/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 37/00(2006.01)i, B01J 20/10(2006.01)i, B01J 20/30(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, B01D 53/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 37/00; B01J 14/00; B01J 20/02; B01J 29/04; C01B 31/02; C01B 33/06; C01B 33/20; C01B 33/38; C01B 39/46; B01J 20/10; B01J 20/30; B01D 53/62; B01D 53/04

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: 판형, 티타노실리케이트, 분자체, 이산화탄소, 흡착제, ETS-4, 수열반응

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	DATTA, S. J. 등, "CO2 capture from humid flue gases and humid atmosphere using a microporous coppersilicate", Science, 2015, 제350권, 제6258호, 페이지 302-306, Supplementary Materials, 페이지 1-32 Supplementary Materials, 페이지 1 참조.	1-13
A	KR 10-2010-0065692 A (제일모직주식회사) 2010.06.17 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2017-0022522 A (안동대학교 산학협력단) 2017.03.02 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-1214896 B1 (서강대학교 산학협력단) 2012.12.24 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0075041 A (울산대학교 산학협력단) 2013.07.05 전체 문헌 참조.	1-13

☐ 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

2019년 05월 16일 (16.05.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 05월 16일 (16.05.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 15
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 15는 PCT 규칙 6.4(a)의 규정에 따라 작성되지 않은 청구항 14를 인용하기 때문에 불명료 합니다.
3. ☒ 청구항: 14
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0065692 A	2010/06/17	KR 10-1127944 B1	2012/03/23
KR 10-2017-0022522 A	2017/03/02	없음	
KR 10-1214896 B1	2012/12/24	CN 102858688 A	2013/01/02
		CN 102858688 B	2015/03/04
		EP 2556023 A2	2013/02/13
		JP 2013-523589 A	2013/06/17
		JP 5621035 B2	2014/11/05
		US 2013-0048907 A1	2013/02/28
		US 9416018 B2	2016/08/16
		WO 2011-126245 A2	2011/10/13
KR 10-2013-0075041 A	2013/07/05	KR 10-1382771 B1	2014/04/08