

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 9월 17일 (17.09.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/137571 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 20/18 (2006.01) C01B 39/02 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01) C01F 11/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006408
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 15일 (15.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0029917 2014년 3월 13일 (13.03.2014) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 박인 (PARK, In); 137-771 서울시 서초구 효령로 391 7-506, Seoul (KR). 권오경 (KWON, Oh Kyung); 336-719 충청남도 아산시 음봉면 음봉로 567 109-405, Chungcheongnam-do (KR). 황하수 (HWANG, Ha Soo); 666-971 경상남도 산청군 생비량면 비량로 411-10, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 137-888 서울시 서초구 바우피로 179 2층, Seoul (KR).

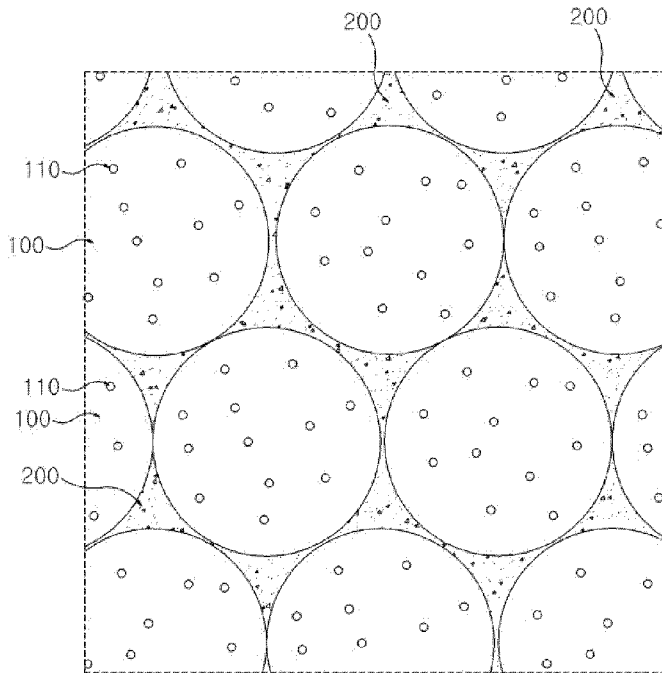
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(54) Title: ZEOLITE-METAL CHLORIDE HYBRID WATER ADSORPTION COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물과 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a water adsorption composition applicable for dehumidifiers or water adsorption type chillers, and a method for preparing the same and, in particular, to a hybrid composition of porous zeolites and metal chlorides, and a technique regarding a method for preparing the same. The present invention, relating to a water adsorption composition, provides a zeolite-metal chloride hybrid water adsorption composition which comprises porous zeolites and metal chlorides, wherein the porous zeolites are at least one zeolite selected from aluminophosphate-type zeolites and ferroaluminophosphate-type zeolites.

(57) 요약서: 본 발명은 제습기 및 수분 흡착식 냉동기에 적용가능한 수분 흡착 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히, 다공성의 제올라이트(zeolite)와 금속염화물의 하이브리드 조성물 및 이를 제조하는 방법에 관한 기술이다. 본 발명은 수분 흡착 조성물에 있어서, 다공성(porosity)의 제올라이트(zeolite)와 금속염화물을 포함하며, 상기 다공성의 제올라이트는 알루미늄노포스페이트계 제올라이트(aluminophosphate type Zeolite), 페로알루미늄노포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate type Zeolite) 중에서 선택되는 하나 이상의 제올라이트인 것을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물과 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 제습기 및 수분 흡착식 냉동기에 적용가능한 수분 흡착 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히, 다공성의 제올라이트(zeolite)와 금속염화물의 하이브리드 조성물 및 이를 제조하는 방법에 관한 기술이다.

배경기술

- [2] 현재 전세계적으로 에너지의 효율적 활용이 큰 이슈가 되고 있고, 특히 산업현장에서 발생하는 다양한 산업 폐열의 활용기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 산업폐열은 중저온수, 포화수증기 등의 다양한 형태로 70 내지 90 °C 온도 범위의 열이 가장 많으나 대부분 재사용하지 않고 폐기되고 있다.
- [3] 이들 폐열 에너지를 유효하게 활용할 수 있는 방법으로 흡착식 냉동시스템이 큰 관심을 받고 있다.
- [4] 1980년대 초기부터, 흡착을 이용한 냉동 시스템은 물, 알코올, 암모니아 등의 자연 냉매와 실리카겔, 제올라이트, 활성탄 등의 흡착제가 활용되었으며, 일본에서는 1986년 실리카겔/물을 이용한 17kW급 흡착식 냉동기가 상품화된 바 있다. 현재 일본에서는 니시요도(Nishiyodo)사와 마에카와(Mayekawa)사에서 70 내지 500 kW급 흡착식 냉동기를 실용화하여 판매하고 있으며 독일의 솔텍(SorTech)에서는 7.5 kW, 15 kW급의 태양열과 연계된 냉방 시스템을 개발하여 판매하고 있다.
- [5] 흡착식 냉동시스템은 각 공정에서 버려지는 폐열을 구동원으로 사용할 수 있으며 냉매로써 물을 사용함으로써 오존층 파괴와 관련 없는 친환경적 시스템이다.
- [6] 기존의 상용화된 흡착식 냉동 시스템에는 실리카겔과 물이 사용되고 있으나 실리카 겔은 강한 친수성으로 인해 낮은 수증기 분압에서 흡착을 시작하는 경향을 가진다. 또한 흡착 냉동시스템 상의 구동압력 범위($P/P_o = 0.1$ 내지 0.3)에서의 흡착 속도가 느리고 탈착이 용이하지 않으며 단위흡착제당 흡착하는 물의 양이 0.1 g-water/g-sorbent 정도로 상당히 낮다. 즉, 흡착식 냉동시스템의 성능 향상과 장치비 절감등을 위해서는 구동압력 범위 내에서의 물 흡착량이 보다 높은 새로운 수분 흡착 조성물과 요구된다. 최근 메조기공 물질인 SBA-15와 CaCl_2 를 이용하여 제조된 물질에 대한 연구 결과가 발표(Microporous and Mesoporous Materials 129 (2010) 243-250)된 바 있다.
- [7] 상기 논문에서는 다공성의 SBA-15를 합성하고 CaCl_2 를 녹인 수용액과 혼합하여 물을 증발시킴으로써 SBA-15 기공 내부에 CaCl_2 가 함침된 형태의 물질을 제조하였고 이에 대한 물의 흡착 특성을 살펴보았다.

- [8] 상기 논문에서 제조된 소재의 구동압력 범위($P/P_o = 0.1$ 내지 0.2) 내에서의 수분 흡착 최대치는 $0.16 \text{ g-water/g-sorbent}$ 로 측정되었다.
- [9] 이는 일반적인 실리카겔에 비해 높은 수치이지만 동적 흡착 속도가 느리고 최대 수분 흡착량 또한 만족스럽지 못하다. 또한 SBA-15와 같은 메조기공 실리카는 제조공정이 까다로울 뿐만 아니라 대량 합성이 어렵다는 단점을 지닌다.
- [10] 또한 일본 미츠비시케미컬(Mitsubishi Chemical)에서는 AQSOA라는 상품명으로 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate Zeolite($\text{FAPO}_4\text{-5}$))를 활용한 수분흡착식 냉방기를 상업화한 바 있다. 이 기술은 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 격자구조 내에 부분적으로 Fe 이온을 추가하여 수분 흡착 상대 증기압을 흡착식 냉동기 구동 범위($P/P_o = 0.1 \sim 0.3$)로 조절하였다. AQSOA의 최대 수분 흡착량은 $P/P_o = 0.1 \sim 0.3$ 범위에서 AQSOA 1g 당 0.2g 이하의 물을 흡착하는 것으로 알려져 있다. 하지만 흡착식 냉방기를 소형화, 고성능화하기 위해서는 수분 흡착소재의 흡착성능이 $P/P_o = 0.1 \sim 0.3$ 범위에서 최소 $0.5 \text{ g-water/g-sorbent}$ 이상의 최대 흡착량을 가지는 것이 바람직한 바, 상기 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트 만으로는 그 기대치에 미치지 못한다.
- [11] 한편, 대한민국 특허출원 제10-2013-0114371호는 수분 흡착 조성물의 제조 방법으로 실리카(Silica), 염 및 증류수를 준비하는 단계, 상기 염을 증류수에 용해하여 함침액을 준비하는 단계, 상기 함침액에 상기 실리카(Silica)를 혼합하고 교반하여 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물을 동결 건조(Freeze Drying)하여 수분 흡착 조성물을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 실리카(Silica)는 흡드 실리카(Fumed Silica)이며, 상기 염은 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2) 중에서 선택한다. 상기 발명은 상업적으로 판매되고 있는 실리카 입자에 CaCl_2 를 함침하고 동결건조법을 이용하여 우수한 성능의 수분흡착소재를 제조하는 기술로 제조 공정이 단순하고 단가가 낮으면서도 구동압력($P/P_o = 0.1$ 내지 0.2)내에서 $0.21 \text{ g-water/g-sorbent}$ 이상의 수분을 흡착하는 CSPM(Composites Salt in Porous Matrix) 타입의 흡착제를 제공한다. 상기와 같은 기술을 구현하기 위해서 CaCl_2 를 물에 녹여 상기 실리카 입자와 혼합하고 혼합에 사용된 물을 제거하는 단계에서 일반 건조 방법인 진공 건조와 동결건조를 적용하였다. 습식 실리카의 경우 진공 건조에 의해 제조된 흡착제의 성능이 구동압력 ($P/P_o = 0.1$ 내지 0.2)내에서 $0.17 \text{ g-water/g-sorbent}$ 이상의 수분을 흡착하는 성능을 나타낸다. 흡드 실리카의 경우 동결 건조를 하여 제조된 수분 탈착 소재는 구동압력 범위($P/P_o = 0.1$ 내지 0.2)내에서의 최대 흡착량이 $0.21 \text{ g-water/g-sorbent}$ 에 이르는 큰 향상을 보였다. 즉 상기의 발명은 메조기공 실리카와 같이 합성하기 까다롭고 가격이 비싼 담체를 사용하지 않고도 CaCl_2 를 함침함으로써 대량생산이 가능한 기술을 개시한 바 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 상술한 바와 같이, 흡착식 냉방기를 소형화, 고성능화 하기 위하여는 $P/P_0=0.1\sim0.3$ 구동압력 범위에서 최대수분흡착량 $0.3\sim0.9\text{g}(\text{water}(\text{물}))/\text{g}(\text{sorbent}(\text{흡착제}))$ 의 효율을 갖는 수분 흡착 조성물이 필요하다. 그러나 종래의 흡착 조성물들은 상기의 요구치를 충족하지 못하는 문제가 있었다.

과제 해결 수단

- [13] 이에 따라, 본 발명에서는 다공성 제올라이트(zeolite), 특히, 알루미늄오포스페이트-5($\text{AlPO}_4\text{-5}$)의 제조과정에서 Fe 전이금속을 Al과 일부 치환함으로써 제조된 페로알루미늄오포스페이트-5(Ferroaluminophosphate ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)를 지지체로 하고 조해성의 염(CaCl_2)을 수용액상에서 서로 혼합 건조함으로써 제조된 제올라이트-금속염화물의 하이브리드 수분 흡착 조성물을 제공한다. 상기의 제올라이트-금속염화물의 하이브리드 수분 흡착 조성물, 특히, $\text{FAPO}_4\text{-5}/\text{CaCl}_2$ 형태의 하이브리드(Hybrid) 수분 흡착제 조성물은 $P/P_0=0.1\sim0.3$ 구동압력 범위에서 최대수분흡착량 $0.3\sim0.9\text{g}(\text{water}(\text{물}))/\text{g}(\text{sorbent}(\text{흡착제}))$ 의 효과를 기대할 수 있다.
- [14] 즉, 본 발명은 수분 흡착 조성물에 있어서, 다공성(porosity)의 제올라이트(zeolite)와 금속염화물을 포함하며, 상기 다공성의 제올라이트는 알루미늄오포스페이트계 제올라이트(aluminophosphate type Zeolite), 페로알루미늄오포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate type Zeolite) 중에서 선택되고, 상기 다공성의 제올라이트 입자 사이에 상기 금속염화물이 함침(含浸)되어 구성되며, 상기 다공성의 제올라이트는 상기 제올라이트 입자 내에 $0.3\sim1.5\text{nm}$ 의 공극(孔隙)을 가지고, $50\sim50000\text{nm}$ 의 입자크기를 가지며, 흡착식 냉방기의 구동압력범위인 $P/P_0 = 0.1\sim0.3$ 의 범위에서 $0.3\sim0.9\text{g}(\text{water}(\text{물}))/\text{g}(\text{sorbent}(\text{흡착제}))$ 의 최대수분흡착량을 가지는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물을 제공하여 상기와 같은 과제를 해결하고자 한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명의 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물은 $P/P_0=0.1\sim0.3$ 구동압력 범위에서 최대수분흡착량이 $0.5\text{g-water/g-sorbent}$ 이상인 효율을 기대할 수 있어 흡착식 냉방기를 소형화, 고성능화하기 위해서는 수분 흡착소재를 구현하는 효과가 있다.
- [16] 특히, 본 발명의 $\text{FAPO}_4\text{-5}/\text{CaCl}_2$ 형태의 하이브리드(Hybrid) 수분 흡착제 조성물에 있어서, CaCl_2 의 첨가량이 증가함에 따라 $P/P_0=0.1\sim0.3$ 범위에서의 수분 흡착량이 최대 517mg/g 에 달하는 것을 확인할 수 있다. 이는 기존의 수분 흡착소재인 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 의 흡착성능과 CaCl_2 의 흡습성이 복합화되어 나타나는 결과이다.

- [17] 즉, 본 발명의 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물은 요구되는 구동압력범위인 $P/P_0=0.1\sim0.3$ 에서 높은 흡착성능을 갖도록 흡착구간을 이동(shift)시킴으로써 흡착식 냉동장치에의 적용에 있어서 보다 높은 효율의 흡착성능을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 $Al_2O_3 : P_2O_5 : FeO : TEA : H_2O = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비를 갖는 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)의 디지털 사진이다.
- [19] 도 2는 $Al_2O_3 : P_2O_5 : FeO : TEA : H_2O = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비를 갖는 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)의 주사현미경 사진이다.
- [20] 도 3은 $Al_2O_3 : P_2O_5 : FeO : TEA : H_2O = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비를 갖는 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)의 수분흡착 등온선을 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 입자분포의 설명도이다.
- [22] 도 5는 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:4인 경우의 수분흡착 등온선 그래프이다.
- [23] 도 6은 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:6.5인 경우의 수분흡착 등온선 그래프이다.
- [24] 도 7는 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:10인 경우의 수분흡착 등온선 그래프이다.
- [25] 도 8는 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:20인 경우의 수분흡착 등온선 그래프이다.
- [26] 도 9는 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:30인 경우의 수분흡착 등온선 그래프이다.
- [27] 도 10은 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:4인 경우의 전자주사현미경 사진이다.
- [28] 도 11은 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:10인 경우의 전자주사현미경 사진이다.
- [29] 도 12은 본 발명의 수분 흡착 조성물에 있어서, $CaCl_2:FAPO_4-5$ 의 혼합비가 10:30인 경우의 전자주사현미경 사진이다.
- [30] 도 13은 종래의 제올라이트4A의 흡착제-압력의 리니어스케일(liner scale) 그래프(위)와, 로그스케일(logarithmic scale) 그래프(아래)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.
- [32] 본 발명은 수분 흡착 조성물에 있어서, 다공성(porosity)의

제올라이트(zeolite)와 금속염화물을 포함하며, 상기 다공성의 제올라이트는 알루미늄노스포스페이트계 제올라이트(aluminophosphate type Zeolite), 페로알루미늄노스포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate type Zeolite) 중에서 선택되고, 상기 다공성의 제올라이트 입자 사이에 상기 금속염화물이 함침(含浸)되어 구성되며, 상기 다공성의 제올라이트는 상기 제올라이트 입자 내에 0.3-1.5nm의 공극(孔隙)을 가지고, 50-50000nm의 입자크기를 가지며, 흡착식 냉동기의 구동압력범위인 $P/P_0 = 0.1-0.3$ 의 범위에서 0.3-0.9g(water(물))/g(sorbent(흡착제))의 최대수분흡착량을 가지는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물을 제공한다.

- [33] 상기 금속염화물은 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화리튬(LiCl) 중에서 선택되는 하나 이상의 것임이 바람직하다. 특히, 상기 다공성의 제올라이트는 페로알루미늄노스포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)이며, 상기 금속염화물은 염화칼슘(CaCl_2)인 것이 가장 바람직하다. 도 1은 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{FeO} : \text{TEA} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비를 갖는 상기 페로알루미늄노스포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)의 사진이며, 도 2는 상기 도 1의 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 의 전자주사현미경 사진이다.

- [34] 본 발명자는 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 의 수분 흡착 특성의 조절을 위해 Fe의 전구체 함량을 변화시켜 제조하는 실험을 수행하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

- [35] 표 1

[Table 1]

시료명	조성비($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{FeO} : \text{TEA} : \text{H}_2\text{O}$)	상대적 구동압력 범위(P/P_0)	최대수분흡착량(mg/g)
$\text{FAPO}_4\text{-5}$ (50)	1:1.05:0.05:1.2:50	0.1-0.3	-
$\text{FAPO}_4\text{-5}$ (100)	1:1.05:0.1:1.2:50		164
$\text{FAPO}_4\text{-5}$ (150)	1:1.05:0.15:1.2:50		171
$\text{FAPO}_4\text{-5}$ (200)	1:1.05:0.2:1.2:50		168

- [36] 상기 표 1에 따르면, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{FeO} : \text{TEA} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비를 갖는 상기 페로알루미늄노스포스페이트-5 제올라이트($\text{FAPO}_4\text{-5}(100)$)가 적용되는 구동압력의 범위안에서 164mg/g의 흡착량을 갖는다.

- [37] 도 3은 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{FeO} : \text{TEA} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비를 갖는 페로알루미늄노스포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)의 수분흡착 등온선을 나타낸 그래프이다. 도 3의 그래프는 상기 표 1에서의 결과와

같이, 흡착식 냉방기에 적용하기 위한 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 의 구동압력 범위에서 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 가 164mg/g의 흡착량을 보이고 있음을 보여준다. 그러나, $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 가 갖는 164mg/g의 흡착량은 흡착식 냉방기를 소형화 및 고성능화 하기 위하여 요구되는 0.5g-water/g-sorbent의 최대수분흡착량에 크게 미달되는 수치이다.

[38]

[39] 도 4는 본 발명의 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 입자분포의 설명도이다. 상기의 요구되는 0.5g-water/g-sorbent 이상의 최대수분흡착량을 달성하기 위하여 본 발명은, 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 다공성의 제올라이트 입자(100) 사이에 상기 금속염화물(200)을 함침(含浸)시켜 구성한다. 이러한 구성을 위하여 상기 다공성의 제올라이트는 50-50000nm의 입자크기를 가지며, 상기 제올라이트 입자(100) 내에 0.05-3nm의 공극(孔隙)(110)을 갖는 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 공극의 크기는 0.3-1.5nm이다. 상기와 같이, 제올라이트 입자(100) 사이로 함침된 금속염화물(200)은 높은 조해성(潮解性, deliquescence)을 가지므로 각 제올라이트 입자 간의 공간이 수분을 흡착할 수 있는 공극으로서의 역할을 수행할 수 있게 한다. 이러한 구성에 따라 제올라이트와 금속염화물로 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 와 CaCl_2 가 적용되는 경우, 종래의 수분 흡착소재인 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 의 흡착성능과 CaCl_2 의 흡습성이 복합화되어 상승작용을 기대할 수 있다.

[40]

[41] 표 2는 상기 제올라이트-금속염화물 하이브리드의 수분 흡착조성물의 일실시예인 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 와 CaCl_2 를 혼합비율에 따라 각각 제조하여 수분 흡착특성을 비교 분석한 결과를 표이다. 표 2는 제조된 하이브리드 수분흡착 조성물의 $\text{FAPO}_4\text{-5}$ 와 CaCl_2 의 비율에 따른 종류 및 수분최대 흡착량을 보여준다.

[42] 표 2

[Table 2]

조성물	조성비(wt:wt)	최대수분흡착량(mg/g) ($P/P_o=0.1\sim0.3$)
$\text{CaCl}_2\text{:FAPO}_4\text{-5(100)}$	10:4	517
	10:6.5	489
	10:10	400
	10:20	325
	10:30	208

[43] 본 발명자는 각각의 샘플에 대한 수분흡착 특성 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 5 내지 도 9에 각각 도시하였다. 각 수분 흡착특성 곡선은 25°C의 등온조건에서 측정하였다.

[44] $\text{FAPO}_4\text{-5(100)}$ 와 CaCl_2 를 함침하여 제조된 하이브리드 수분 흡착조성물의 경우

동적 흡착 범위인 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 에서 1차상승 구간과 2차상승 구간으로 확연히 구분되는 수분 흡착 그래프를 보인다. 또한 CaCl_2 의 첨가량이 증가함에 따라 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 범위에서의 수분 흡착량이 최대 517mg/g 에 달하는 것을 확인할 수 있다. 이는 기존의 수분 흡착소재인 $\text{FAPO}_4\cdot 5$ 의 흡착성능과 CaCl_2 의 흡습성이 복합화되어 나타나는 결과라 할 수 있다.

[45] 즉, 상기 다공성의 제올라이트와 금속염화물의 혼합비는 10:2~10:30의 중량비로 구성될 수 있으며, 가장 바람직한 실시예는 $\text{CaCl}_2:\text{FAPO}_4\cdot 5$ 의 중량비가 10:4인 것으로서 동적흡착범위인 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 에서 517mg/g 의 흡착성능 갖는 것이다.

[46] 본원 발명은 상기와 같이 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 에서 높은 흡착성능을 갖는다. 도 13은 종래의 제올라이트 4A의 흡착제-압력의 리니어스케일(linear scale) 그래프(위)와, 로그스케일(logarithmic scale) 그래프(아래)이다. 상기의 그래프에서 흡착 분압 0.1은 약 3 mbar에 해당하며, 흡착 분압 0.3은 약 9.6 mbar에 해당한다. 즉, 도 13의 그래프에서 흡착온도 25도 일때(다이아몬드로 표시) 요구되는 동적흡착범위인 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 의 구간은 0.3~0.95 kPa, 3~9.6 mbar이다. 도 13의 제올라이트 4A 레퍼런스 그래프에서 제올라이트 4A는 1mbar 이하에서 대부분의 수분흡착이 이루어짐을 알수 있다. 즉, 상기와 같이 $P/P_o=0.1$ 미만의 범위에서 대부분의 흡착성능을 나타내는 종래의 제올라이트에 비하여, 본 발명의 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물은 요구되는 구동압력범위인 $P/P_o=0.1\sim0.3$ 에서 높은 흡착성능을 갖도록 흡착구간을 이동(shift)시킴으로써 흡착식 냉동장치에의 적용에 있어서 보다 높은 효율의 흡착성능을 제공할 수 있다.

[47]

[48] 이에 나아가 본 발명은, 수분 흡착 조성물의 제조방법에 있어서, 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화리튬(LiCl) 중에서 선택되는 하나 이상의 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100), 상기 금속염화물의 용액에 알루미늄노포스페이트계 제올라이트(aluminophosphate type Zeolite), 페로알루미늄노포스페이트계제올라이트(Ferroaluminophosphate type Zeolite) 중에서 선택되는 하나 이상의 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200), 상기 금속염화물의 용액과 다공성 제올라이트와 혼합물 내의 물을 증발시키기 위해 $150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 의 오븐에 넣어 24시간 동안 건조하는 건조단계(s300), 건조가 완료된 후 생성물을 파쇄기를 이용하여 분말형태로 형성시키는 제분단계(s400), 여분의 수분을 제거하는 진공건조단계(s500)를 포함하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법을 제공한다. 상기 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100)의 상기 금속염화물은 상술한 바와 같이, 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화리튬(LiCl) 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

[49] 상기 하나 이상의 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200)는 상술한

바와 같이, 상기 다공성의 제올라이트와 금속염화물의 혼합비가 10:2-10:30의 중량비가 되도록 혼합할 수 있다.

[50]

[51] 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200)에서의 다공성 제올라이트는 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)이며, 상기 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트는 인산(Phosphoric acid)을 물에 녹이는 단계(s210), 상기 수용액에 트리에틸아민(Triethylamine)을 첨가하고 교반하는 단계(s220), 교반되는 용액의 온도를 낮추고 알루미늄이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide)를 서서히 첨가하면서 교반하는 단계(s230), 알루미늄이소프로폭사이드를 첨가한 상기 용액에 Fe의 전구체인 아이언클로라이드(II) · 테트라하이드레이트(Iron chloride(II) · tetrahydrate)를 넣고 철이 잘 분산될 수 있도록 1-3시간 동안 교반하는 단계(s240), 상기 교반후 용액을 200°C 이상으로 승온 후 7hr 이상 수열합성(Hydrothermal Synthesis)을 진행하는 수열합성단계(s250), 상온으로 냉각하는 냉각단계(s260), 100-200°C의 온도에서 30분-2시간 동안 건조하는 건조단계(s270), 500-700°C의 온도로 승온하여 4-6시간동안 소성하는 소성단계(s280)의 공정으로 제조될 수 있다. 상기와 같은 수열합성(Hydrothermal Synthesis)을 이용한 실시예는 다음과 같다.

[52]

발명의 실시를 위한 형태

[53] <실시예 1>

[54] - 수열합성법을 이용한 FAPO₄-5의 제조

[55] Al₂O₃ : P₂O₅ : FeO : TEA : H₂O = 1: 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50 의 비율로 FAPO₄-5를 합성한다. 인산(Phosphoric acid) 41.2g을 물 76g에 녹인 용액에 트리에틸아민(Triethylamine) 24.2g을 넣고 강하게 30분간 교반한다. 교반된 용액의 용기를 얼음물에 담가 온도를 낮춘 후 알루미늄이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide) (81.8g)를 서서히 넣어주면서 강하게 교반한다. 잘 혼합된 상기 용액에 Fe의 전구체인 아이언클로라이드(II) · 테트라하이드레이트(Iron chloride(II) · tetrahydrate)1.6g를 넣고 철이 잘 분산될 수 있게 2시간 동안 교반한 후 오토클레이브(Autoclave)로 옮겨담고 200°C로 승온 후 7시간 동안 수열합성을 진행한다. 7시간 이후 상온으로 온도를 하강하여 반응을 종료하고 생성물을 증류수로 세차례 씻어준다. 세척이 완료된 반응물질은 150°C에서 1시간 동안 건조한 후 550°C로 승온하여 5시간동안 소성가공한다. 최종생성물은 옅은 황토색의 파우더 형태로 얻어진다. 도 1에서 도시된 바와 같이, FAPO₄-5(100)는 황색 성상의 파우더로 얻어진다. 또한 도 2에서 도시된 바와 같이, 전자주사현미경 사진을 통해 대략 1미크론(micron) 크기의 결정성 입자들이

형성되어 있음을 볼 수 있다.

[56]

[57] 다른 실시예로서, 수열합성(Hydrothermal Synthesis)으로 제조하는 방법 이외에도 전자기파(microwave radiation)를 이용하여 제조되는 방법이 적용 가능하다. 즉, 본 발명에서, 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200)에서의 다공성 제올라이트는 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)이며, 상기 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트는 인산(Phosphoric acid)를 물에 녹이는 단계(s210'), 상기 수용액에 트리에틸아민(Triethylamine)을 첨가하고 교반하는 단계(s220'), 교반되는 용액의 온도를 낮추고 알루미늄이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide)를 첨가하면서 교반하는 단계(s230'), 알루미늄이소프로폭사이드를 첨가한 상기 용액에 Fe의 전구체인 아이언클로라이드(II) · 테트라하이드레이트(iron chloride(II) · tetrahydrate)를 넣고 철이 잘 분산될 수 있도록 1-2시간 동안 교반하는 단계(s240'), 상기 교반후 용액을 전자기파(microwave radiation)를 이용하여 150-250°C로 승온 후 30분-2시간 동안 반응시키는 단계(s250'), 상온으로 냉각하는 냉각단계(s260'), 100-200°C의 온도에서 30분-2시간 동안 건조하는 건조단계(s270'), 500-700°C의 온도로 승온하여 4-6시간동안 소성하는 소성단계(s280')의 공정으로 제조되는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법을 제공한다. 상기와 같은 전자기파(microwave radiation)를 이용한 방법에 대한 실시예는 다음과 같다.

[58]

[59] <실시예 2>

[60] 인산(Phosphoric acid) 4.12g을 물 7.6g에 녹인 용액에 트리에틸아민(Triethylamine) 2.42g을 넣고 강하게 30분간 교반한다. 교반된 용액의 용기를 얼음물에 담가 온도를 낮춘 후 알루미늄이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide) 8.18g를 넣고 교반한다. 잘 혼합된 상기 용액에 Fe의 전구체인 아이언클로라이드(II) · 테트라하이드레이트(iron chloride(II) · tetrahydrate) 0.16g를 넣고 철이 잘 분산될 수 있게 30분간 교반한 후 테프론(Teflon) 고압용기에 옮겨담고 180~200°C의 온도 범위에서 1시간 동안 반응시킨다. 1시간 후 상온으로 온도를 하강하여 반응을 종료하고 생성물을 증류수로 세차레 씻어준다. 세척이 완료된 반응물질은 150°C에서 1시간 동안 건조한 후 550°C로 승온하여 5시간동안 소성가공한다. 최종생성물은 옅은 황토색의 파우더 형태로 얻어지며 수분 흡착 성능은 수열합성의 결과와 동일하다.

[61]

상기 실시예 1과 실시예 2에서 제조되는 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)는 모두 상술한 바와 같이 Al₂O₃ : P₂O₅ : FeO : TEA : H₂O = 1: 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50 의 중량비율로 구성되는 것이

바람직하다.

[62]

[63] 상기 실시예 1과 실시예 2에서 제조된 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)와 CaCl₂를 혼합한 FAPO₄-5/CaCl₂-하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조의 실시예는 다음과 같다.

[64]

[65] <실시예 3>

[66] 250g의 CaCl₂를 500mL의 물에 완전히 용해시킨 후 이 용액을 500g의 FAPO₄-5 (100)을 용기에 넣고 잘 섞어 준다. 이때 물의 양이 부족할 경우 소량을 적하하면서 섞어준다. 완전히 혼합이 다되었을 때 혼합물 내에서 물을 증발시키기 위해 150°C~200°C의 오븐에 넣어 24시간 동안 건조한다. 건조가 완료된 후 생성물을 파쇄기를 이용하여 분말형태로 갈아서 진공건조하여 여분의 수분을 완전히 제거한다.

[67]

[68] 본 발명을 첨부된 도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 요지를 포함하는 다양한 실시 형태 중의 하나의 실시 예에 불과하며, 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 하는 데에 그 목적이 있는 것으로, 본 발명은 상기 설명된 실시 예에만 국한되는 것이 아님은 명확하다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 하기의 청구범위에 의해 해석되어야 하며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서의 변경, 치환, 대체 등에 의해 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함될 것이다. 또한, 도면의 일부 구성은 구성을 보다 명확하게 설명하기 위한 것으로 실제보다 과장되거나 축소되어 제공된 것임을 명확히 한다.

청구범위

- [청구항 1] 수분 흡착 조성물에 있어서,
다공성(porosity)의 제올라이트(zeolite)와 금속염화물을 포함하며,
상기 다공성의 제올라이트는 알루미늄포스페이트계
제올라이트(aluminophosphate type Zeolite),
페로알루미늄포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate
type Zeolite) 중에서 선택되고,
상기 다공성의 제올라이트 입자 사이에 상기 금속염화물이
함침(含浸)되어 구성되며,
상기 다공성의 제올라이트는 상기 제올라이트 입자 내에
0.3-1.5nm의 공극(孔隙)을 가지고, 50-50000nm의 입자크기를
가지며,
흡착식 냉동기의 구동압력범위인 $P/P_0 = 0.1-0.3$ 의 범위에서
0.3-0.9g(water(물))/g(sorbent(흡착제))의 최대수분흡착량을 가지는
것을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분
흡착 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 금속염화물은 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2),
염화리튬(LiCl) 중에서 선택되는 하나 이상의 것임을 특징으로
하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 다공성의 제올라이트는 페로알루미늄포스페이트-5
제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)이며, 상기
금속염화물은 염화칼슘(CaCl_2)인 것을 특징으로 하는
제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 다공성의 제올라이트와 금속염화물의 혼합비는
10:2~10:30의 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는
제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물.
- [청구항 5] 수분 흡착 조성물의 제조방법에 있어서,
i) 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100);
ii) 상기 금속염화물의 용액에 알루미늄포스페이트계
제올라이트(aluminophosphate type Zeolite),
페로알루미늄포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate
type Zeolite) 중에서 선택되는 하나 이상의 다공성 제올라이트를
혼합하는 혼합단계(s200);
iii) 상기 금속염화물의 용액과 다공성 제올라이트와 혼합물 내의

물을 증발시키기 위해 150°C~250°C의 오븐에 넣어 24시간 동안 건조하는 건조단계(s300);

iv) 건조가 완료된 후 생성물을 파쇄기를 이용하여 분말형태로 형성시키는 제분단계(s400);

v) 여분의 수분을 제거하는 진공건조단계(s500);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

[청구항 6]

제 5항에 있어서,

상기 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100)의 상기 금속염화물은 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화리튬(LiCl) 중에서 선택되는 하나 이상의 것임을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

[청구항 7]

제 5항에 있어서,

상기 하나 이상의 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200)는 상기 다공성의 제올라이트와 금속염화물의 혼합비가 10:2-10:30의 중량비가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

[청구항 8]

수분 흡착 조성물의 제조방법에 있어서,

i) 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100);

ii) 상기 금속염화물의 용액에

페로알루미노포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate type Zeolite)를 혼합하는 다공성 제올라이트 혼합단계(s200);

iii) 상기 금속염화물의 용액과 다공성 제올라이트와 혼합물 내의 물을 증발시키기 위해 150°C~250°C의 오븐에 넣어 24시간 동안 건조하는 건조단계(s300);

iv) 건조가 완료된 후 생성물을 파쇄기를 이용하여 분말형태로 형성시키는 제분단계(s400);

v) 여분의 수분을 제거하는 진공건조단계(s500);

를 포함하고,

상기 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200)에서의 다공성 제올라이트는 페로알루미노포스페이트-5

제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)이며, 상기 페로알루미노포스페이트-5 제올라이트는

a) 인산(Phosphoric acid)를 물에 녹이는 단계(s210);

b) 상기 수용액에 트리에틸아민(Triethylamine)을 첨가하고 교반하는 단계(s220);

- c) 교반되는 용액의 온도를 낮추고
알루미늄이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide)를 서서히
첨가하면서 교반하는 단계(s230);
 - d) 알루미늄이소프로폭사이드를 첨가한 상기 용액에 Fe의
전구체인 아이언크로라이드(II) · 테트라하이드레이트(Iron
chloride(II) · tetrahydrate)를 넣고 철이 잘 분산될 수 있도록 1-3시간
동안 교반하는 단계(s240);
 - e) 상기 교반후 용액을 200°C 이상으로 승온 후 7시간 이상
수열합성(Hydrothermal Synthesis)을 진행하는 수열합성단계(s250);
 - f) 상온으로 냉각하는 냉각단계(s260);
 - g) 100-200°C의 온도에서 30분-2시간 동안 건조하는
건조단계(s270);
 - h) 500-700°C의 온도로 승온하여 4-6시간동안 소성하는
소성단계(s280);
- 의 공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는
제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의
제조방법.

[청구항 9]

- 수분 흡착 조성물의 제조방법에 있어서,
- i) 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100);
 - ii) 상기 금속염화물의 용액에
페로알루미노포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate
type Zeolite)를 혼합하는 다공성 제올라이트 혼합단계(s200);
 - iii) 상기 금속염화물의 용액과 다공성 제올라이트와 혼합물 내의
물을 증발시키기 위해 150°C~250°C의 오븐에 넣어 24시간 동안
건조하는 건조단계(s300);
 - iv) 건조가 완료된 후 생성물을 파쇄기를 이용하여 분말형태로
형성시키는 제분단계(s400);
 - v) 여분의 수분을 제거하는 진공건조단계(s500);
- 를 포함하고,
- 상기 다공성 제올라이트를 혼합하는 혼합단계(s200)에서의
다공성 제올라이트는 페로알루미노포스페이트-5
제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; FAPO₄-5)이며, 상기
페로알루미노포스페이트-5 제올라이트는
- a) 인산(Phosphoric acid)를 물에 녹이는 단계(s210');
 - b) 상기 수용액에 트리에틸아민(Triethylamine)을 첨가하고
교반하는 단계(s220');
 - c) 교반되는 용액의 온도를 낮추고
알루미늄이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide)를

첨가하면서 교반하는 단계(s230');

d) 알루미늄이소프로폭사이드를 첨가한 상기 용액에 Fe의 전구체인 아이언크로라이드(II) · 테트라하이드레이트(Iron chloride(II) · tetrahydrate)를 넣고 철이 잘 분산될 수 있도록 1-2시간 동안 교반하는 단계(s240');

e) 상기 교반후 용액을 전자기파(microwave radiation)를 이용하여 150-250°C로 승온 후 30분-2시간 동안 반응시키는 단계(s250');

f) 상온으로 냉각하는 냉각단계(s260');

g) 100-200°C의 온도에서 30분-2시간 동안 건조하는 건조단계(s270');

h) 500-700°C의 온도로 승온하여 4-6시간동안 소성하는 소성단계(s280');

의 공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는

제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

[청구항 10]

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 금속염화물을 물에 완전히 용해시키는 단계(s100)의 상기 금속염화물은 염화칼슘(CaCl_2), 염화마그네슘(MgCl_2), 염화리튬(LiCl) 중에서 선택되는 하나 이상의 것임을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

[청구항 11]

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 금속염화물의 용액에

페로알루미늄포스페이트계 제올라이트(Ferroaluminophosphate type Zeolite)를 혼합하는 혼합단계(s200)는 상기 다공성의 제올라이트와 금속염화물의 혼합비가 10:2-10:30의 중량비가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

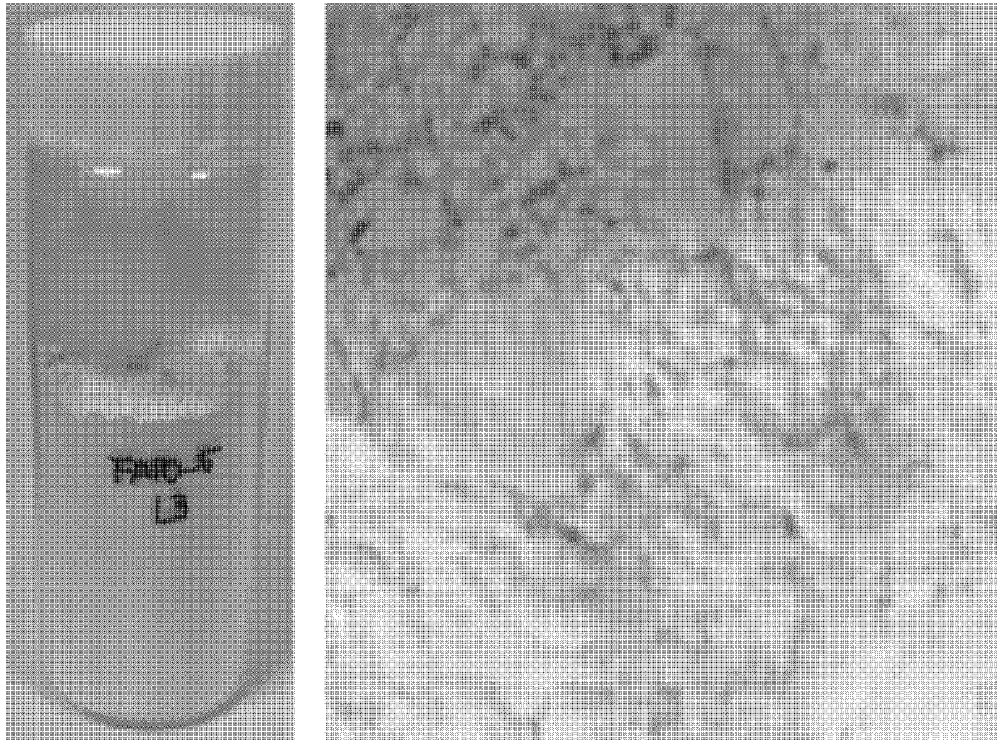
[청구항 12]

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

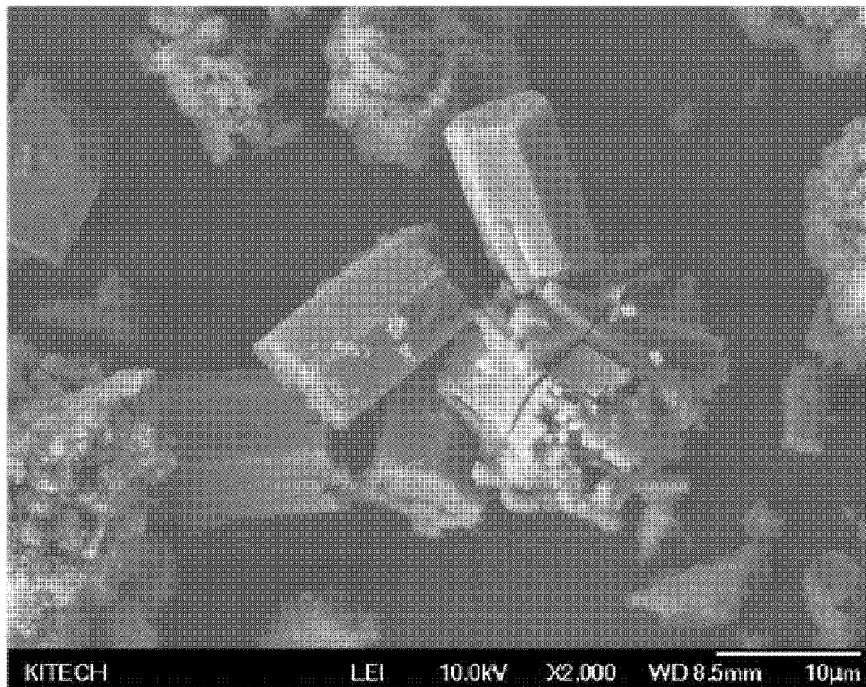
상기 페로알루미늄포스페이트-5

제올라이트(Ferroaluminophosphate-5 ; $\text{FAPO}_4\text{-5}$)는 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{FeO} : \text{TEA} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.05 : 0.1 : 1.2 : 50$ 의 중량비율로 구성되는 것을 특징으로 하는 제올라이트-금속염화물 하이브리드 수분 흡착 조성물의 제조방법.

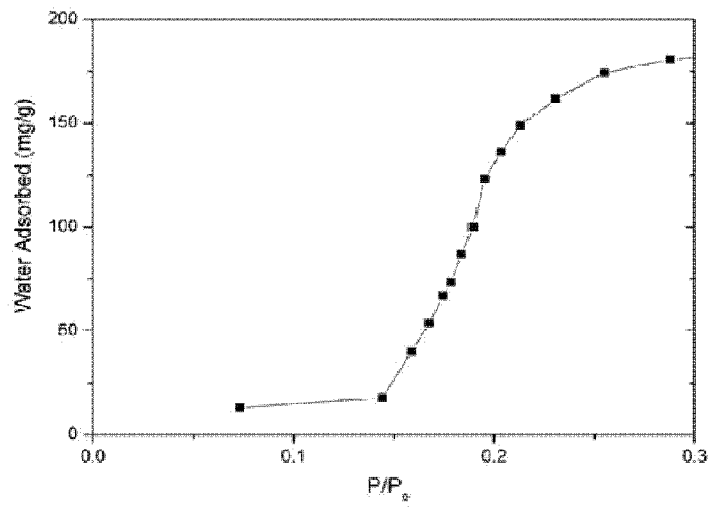
[Fig. 1]



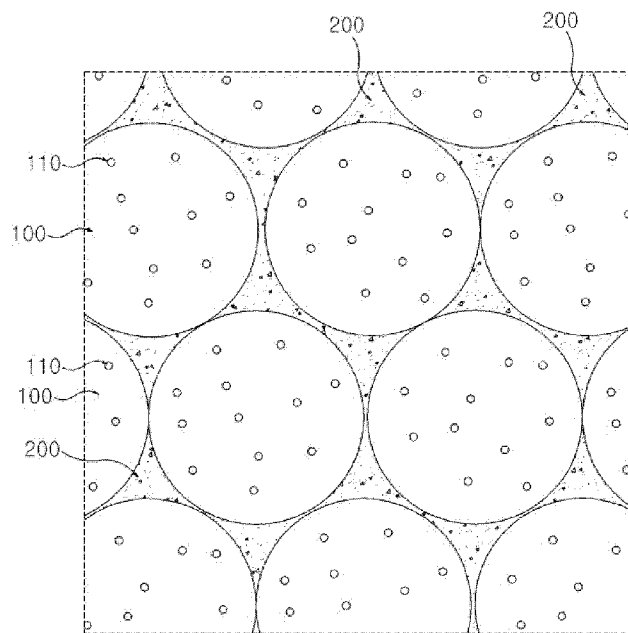
[Fig. 2]



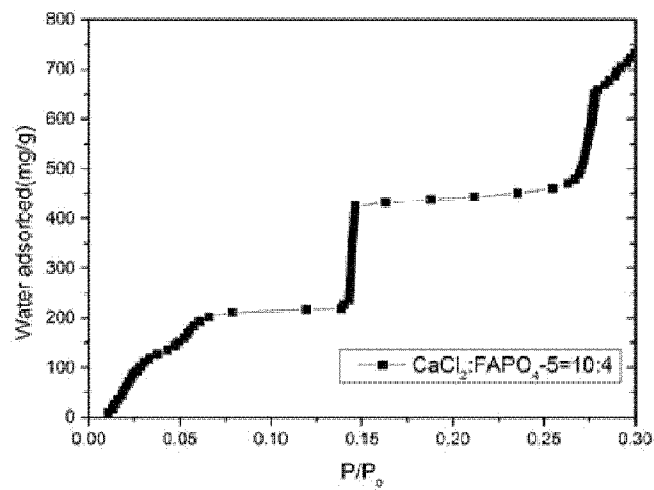
[Fig. 3]



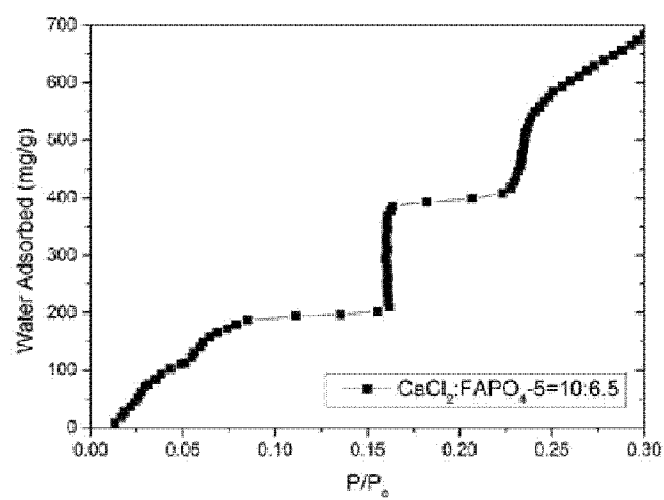
[Fig. 4]



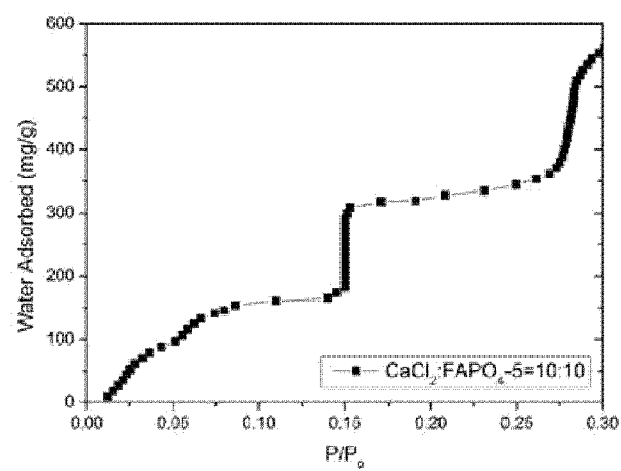
[Fig. 5]



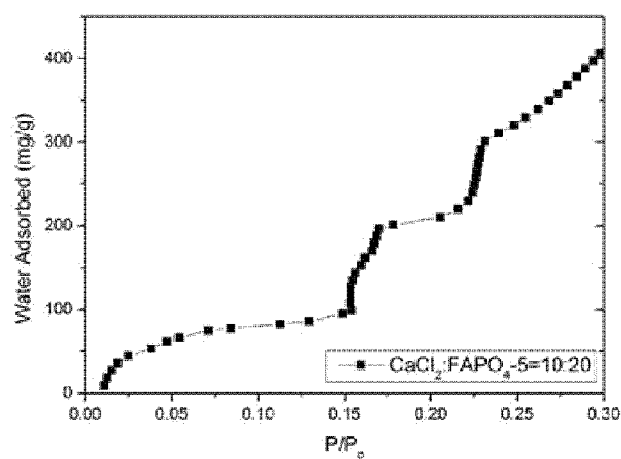
[Fig. 6]



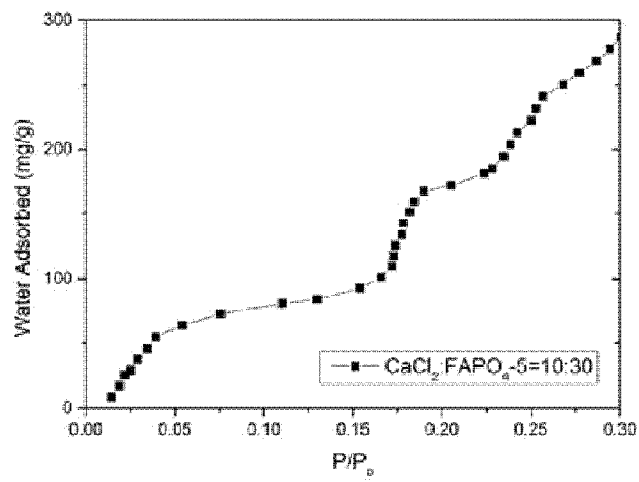
[Fig. 7]



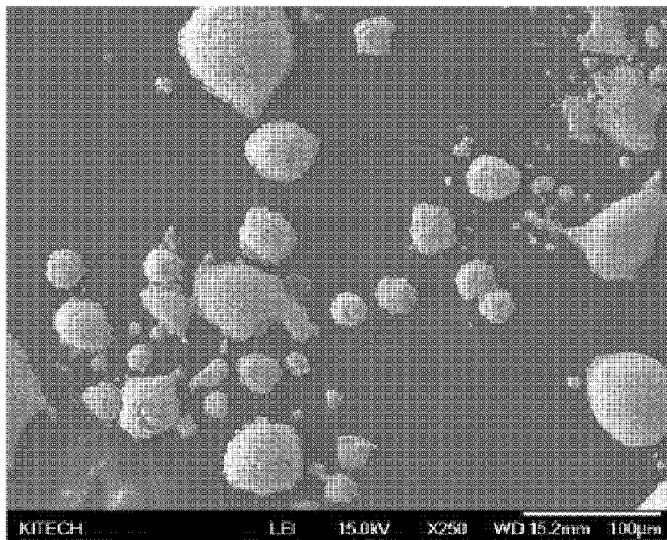
[Fig. 8]



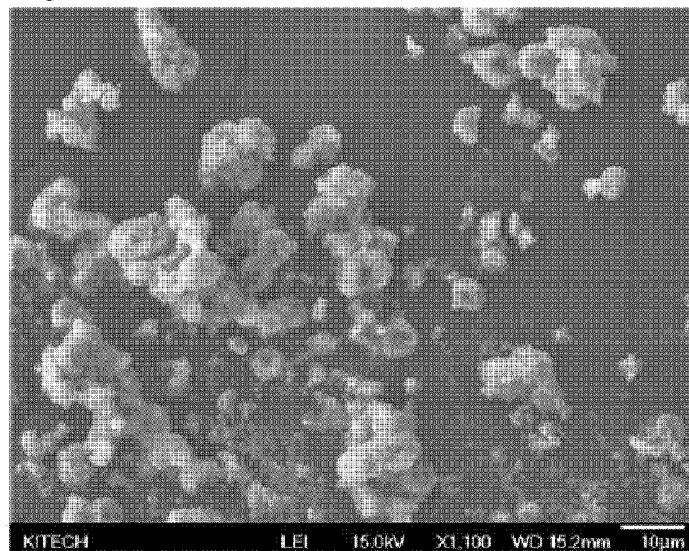
[Fig. 9]



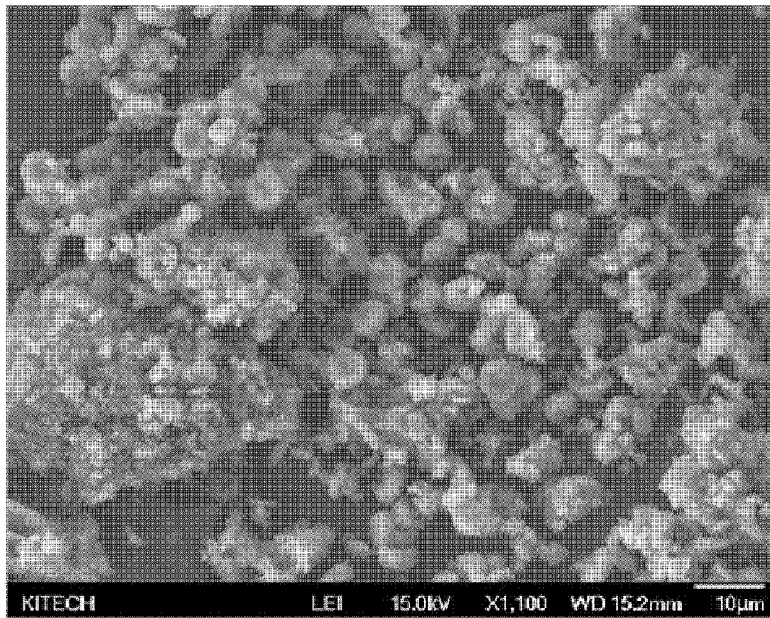
[Fig. 10]



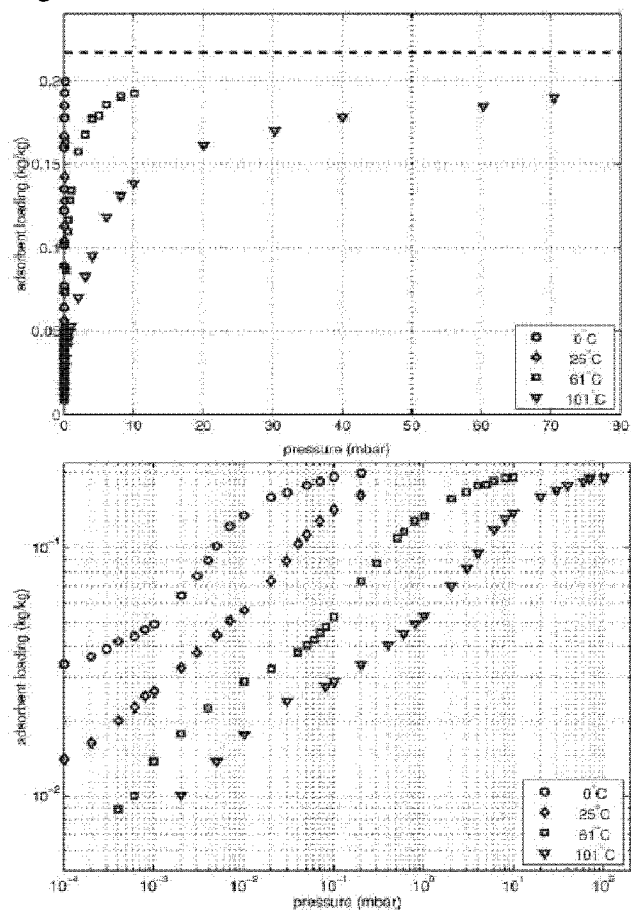
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/006408**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 20/18(2006.01)i, B01J 20/04(2006.01)i, C01B 39/02(2006.01)i, C01F 11/24(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)

B01J 20/18; B01J 29/84; B01J 29/83; F16L 59/065; F16L 59/04; B01J 20/283; B01J 37/34; C01B 33/12; B01J 35/10; B01J 20/04; C01B 39/02; C01F 11/24

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: zeolite, metal chloride, moisture adsorption, aluminophosphate, ferroaluminophosphate, silicoaluminophosphate, calcium chloride, hydrothermal synthesis, microwave

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0125429 A (LG HAUSYS, LTD.) 19 November 2013 See paragraphs [0010], [0018]-[0022]; claims 1-3, 5, 10	1-12
A	KR 10-2006-0127702 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 13 December 2006 See pages 3-8; claims 1-3, 10, 11	1-12
A	KR 10-2013-0044701 A (SEO, Youn Deok) 03 May 2013 See paragraphs [0018]-[0024], [0032], [0035]; claims 1, 3, 4	1-12
A	KR 10-2007-0111918 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 November 2007 See paragraphs [0020], [0035]-[0038], [0058]; claims 1-6	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

04 DECEMBER 2014 (04.12.2014)

Date of mailing of the international search report

04 DECEMBER 2014 (04.12.2014)

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/KR2014/006408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0125429 A	19/11/2013	NONE	
KR 10-2006-0127702 A	13/12/2006	KR 10-0720152 B1	18/05/2007
KR 10-2013-0044701 A	03/05/2013	KR 10-1347206 B1	06/01/2014
KR 10-2007-0111918 A	22/11/2007	KR 10-0830841 B1	20/05/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 20/18(2006.01)i, B01J 20/04(2006.01)i, C01B 39/02(2006.01)i, C01F 11/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 20/18; B01J 29/84; B01J 29/83; F16L 59/065; F16L 59/04; B01J 20/283; B01J 37/34; C01B 33/12; B01J 35/10; B01J 20/04; C01B 39/02; C01F 11/24

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: 제올라이트, 금속염화물, 수분 흡착, 알루미늄노포스페이트, 페로알루미늄노포스페이트, 실리코알루미늄노포스페이트, 염화칼슘, 수열합성, 마이크로파

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0125429 A ((주)엘지하우시스) 2013.11.19 문단 [0010], [0018]-[0022]; 청구항 1-3, 5, 10 참조	1-12
A	KR 10-2006-0127702 A (한국화학연구원) 2006.12.13 페이지 3-8; 청구항 1-3, 10, 11 참조	1-12
A	KR 10-2013-0044701 A (서윤덕) 2013.05.03 문단 [00018]-[0024], [0032], [0035]; 청구항 1, 3, 4 참조	1-12
A	KR 10-2007-0111918 A (한국화학연구원) 2007.11.22 문단 [0020], [0035]-[0038], [0058]; 청구항 1-6 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

2014년 12월 04일 (04.12.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 12월 04일 (04.12.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

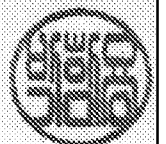
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

박함용

전화번호 +82-42-481-8409



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0125429 A	2013/11/19	없음	
KR 10-2006-0127702 A	2006/12/13	KR 10-0720152 B1	2007/05/18
KR 10-2013-0044701 A	2013/05/03	KR 10-1347206 B1	2014/01/06
KR 10-2007-0111918 A	2007/11/22	KR 10-0830841 B1	2008/05/20