



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0096096
 (43) 공개일자 2014년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 2/00 (2006.01) *C07C 9/14* (2006.01)
C07C 9/22 (2006.01) *C07K 5/06* (2006.01)
F28D 20/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7014578

(22) 출원일자(국제) 2012년10월31일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년05월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/071564

(87) 국제공개번호 WO 2013/064539
 국제공개일자 2013년05월10일

(30) 우선권주장
 11187378.2 2011년11월01일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트사피지 비.브이.
 네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
 반 바일란드틀란 30

(72) 발명자
파우 알레네 마르켈리나
 네덜란드 엔엘-3012씨엠 로테르담 베나 70
로츠 파스칼 에드조 아르민
 말레이시아 50088 쿠알라 룸푸르 페트로나스 트윈
 타워 타워 2 레벨 19
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **파라핀 왁스**

(57) 요약

본 발명은 탄소수 9 내지 24 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스를 제공한다. 또다른 양상에서, 본 발명은 탄소수 9 내지 24 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스를 포함하고, 상기 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스가 15 내지 40 ℃ 범위의 융점을 갖는 열 에너지 저장 물질을 제공한다.

(72) 발명자

루버스 안토니우스 아드리아누스 마리아

싱가포르 903808 싱가포르 풀루아 부콕 쉘 이스턴
페트로룸 (피티이) 리미티드 씨/오

쿠에 립 피앙

말레이시아 97008 사와라크 빈틀루 탄종 키두롱 2
2케이엠 에스디엔 비에이치디 쉘 엠디에스

시츠마 엘레 루돌프 안네

네덜란드 엔엘-1031에이치더블유 암스테르담 흐라
스백 31

테오 진 리 이리스

말레이시아 50088 쿠알라 룸푸르 페트로나스 트윈
타워 타워 2 레벨 19

특허청구의 범위

청구항 1

15 내지 40 °C 범위의 용점을 갖는, 탄소수 9 내지 24 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 3.0 cSt 초과, 바람직하게는 4.0 cSt 초과, 더 바람직하게는 4.5 cSt 초과, 40 °C 에서의 동점도를 갖는 파라핀 왁스.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 100 °C 에서의 동점도가 0.5 cSt 초과, 바람직하게는 1.0 cSt 초과, 더 바람직하게는 1.5 cSt 초과인 파라핀 왁스.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 40 °C 에서의 밀도가 0.60 내지 0.85 kg/m³, 바람직하게는 0.70 내지 0.80 kg/m³, 더 바람직하게는 0.75 내지 0.77 kg/m³ 인 파라핀 왁스.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 15 °C 에서의 밀도가 0.65 내지 0.90 kg/m³, 바람직하게는 0.70 내지 0.85 kg/m³, 더 바람직하게는 0.75 내지 0.80 kg/m³, 가장 바람직하게는 0.77 내지 0.80 kg/m³ 인 파라핀 왁스.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 비열 용량이 2.15 내지 2.35 J/g°C 범위, 바람직하게는 2.18 내지 2.30 J/g°C 범위인 파라핀 왁스.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 잠열이 150 내지 220 J/g, 바람직하게는 160 내지 210 J/g, 더 바람직하게는 180 내지 210 J/g 인 파라핀 왁스.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소수 16 내지 18 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 양이 탄소수 14 내지 20 의 피셔-트롭시 파라핀의 총량을 기준으로, 85 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상인 파라핀 왁스.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 용점이 20 내지 24 °C, 바람직하게는 21 내지 23 °C 범위인 파라핀 왁스.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소수 18 내지 20 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 양이 탄소수 16 내지 22 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 총량을 기준으로, 80 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 가장 바람직하게는 95 중량% 이상인 파라핀 왁스.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 용점이 25 내지 30 °C, 바람직하게는 26 내지 28 °C 범위인 파라핀 왁스.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 파라핀 왁스를 포함하는 열 에너지 저장 물질.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 파라핀 왁스를 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 더 바람직하게는 98 중량% 이상 포함하는 물질.

청구항 14

열 에너지 저장 적용물에서 상 변화 물질로서의 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 파라핀 왁스의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 피셔-트로프시 (Fischer-Tropsch) 파라핀 왁스 및 상기 파라핀 왁스를 포함하는 열 에너지 저장 물질을 제공한다. 또한, 본 발명은 열 에너지 저장 적용물에서 상 변화 물질로서 파라핀 왁스의 용도를 제공한다.

배경기술

[0002] 파라핀 왁스는 다양한 방법에 의해 수득될 수 있다. US 2,692,835 는 미정제 오일로부터 파라핀 왁스를 유도하는 방법을 개시한다. 또한, 파라핀 왁스는 소위 피셔-트로프시 공정을 사용하여 수득될 수 있다. 상기 방법의 예는 WO 2002/102941, EP 1 498 469 및 WO 2004/009739 에 개시되어 있다.

[0003] 놀랍게도, 특정 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스가 열 에너지 저장 물질에서 유리하게 사용될 수 있음이 이제 밝혀졌다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0004] 이를 위해, 본 발명은 탄소수 9 내지 24 의 파라핀을 포함하는 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스를 제공하고, 상기 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스는 15 내지 40 °C 범위의 융점을 갖는다.

[0005] 본 발명의 이점은, 파라핀 왁스가 놀랍게도 높은 잠열을 갖고, 이 높은 잠열이 임의의 특정 저온 열 에너지 저장 적용물용 저장 물질에 필요한 파라핀 왁스 양의 감소를 산출한다는 것이다.

[0006] 본 발명에 따른 피셔 트로프시 유래 파라핀 왁스는 피셔-트로프시 공정으로부터 유래된다. 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스는 당업계에 공지되어 있다. 용어 "피셔-트로프시 유래" 는 파라핀 왁스가 피셔-트로프시 공정의 합성 생성물이거나 이로부터 유래됨을 의미한다. 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스는 또한 GTL (가스 액화 (Gas-to-Liquids)) 파라핀 왁스로 나타내어질 수 있다. 피셔-트로프시 공정의 예는 WO 2002/102941, EP 1 498 469 및 WO 2004/009739 에 주어지고, 이의 교시가 참조 인용된다.

[0007] 피셔-트로프시 유래 파라핀은 주로 n-파라핀이다. 바람직하게는 아래 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 피셔-트로프시 유래 왁스는 90 중량% 초과 n-파라핀, 바람직하게는 95 중량% 초과 n-파라핀을 포함한다.

[0008] 본 발명에 따르면, 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스는 탄소수 9 내지 24 의 파라핀을 포함하고; 상기 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스는 피셔-트로프시 유래 파라핀의 총량, 바람직하게는 탄소수 9 내지 30 의 피셔-트로프시 유래 파라핀의 양을 기준으로, 바람직하게는 70 중량% 이상, 더 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 98 중량% 이상의 탄소수 9 내지 24 의 피셔-트로프시 유래 파라핀을 포함한다.

[0009] 적합하게는, 본 발명에 따른 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스의 40 °C 에서의 동점도 (ASTM D445 에 따름) 는 3.0 cSt 초과, 바람직하게는 4.0 cSt 초과, 더 바람직하게는 4.5 cSt 초과이다. 전형적으로, 본 발명에 따른 피셔-트로프시 유래 파라핀 왁스의 40 °C 에서의 동점도 (ASTM D445 에 따름) 는 20 cSt 미만, 바람직하게는 15 cSt 미만, 더 바람직하게는 10 cSt 미만이다.

[0010] 또한, 파라핀 왁스의 100 °C 에서의 동점도 (ASTM D445 에 따름) 는 0.5 cSt 초과, 바람직하게는 1.0 cSt 초과, 더 바람직하게는 1.5 cSt 초과이다. 전형적으로, 파라핀 왁스의 100 °C 에서의 동점도 (ASTM D445 에

따름) 는 15 cSt 미만, 바람직하게는 10 cSt 미만, 더 바람직하게는 5 cSt 미만이다.

- [0011] 또한, 파라핀 왁스는 바람직하게는 40 °C 에서의 밀도 (ASTM D1298 에 따름) 가 0.60 내지 0.85 kg/m³, 더 바람직하게는 0.70 내지 0.80 kg/m³, 가장 바람직하게는 0.75 내지 0.77 kg/m³ 이다.
- [0012] 바람직하게는 파라핀 왁스의 15 °C 에서의 밀도 (ASTM D1298 에 따름) 는 0.65 내지 0.90 kg/m³, 더 바람직하게는 0.70 내지 0.85, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 0.80, 가장 바람직하게는 0.77 내지 0.80 kg/m³ 이다.
- [0013] 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스의 비열 용량 (ASTM E 1269-05) 는 2.10 내지 2.40 J/g°C 범위, 더 바람직하게는 2.15 내지 2.40 J/g°C 범위, 더 바람직하게는 2.15 내지 2.35 J/g°C 범위, 가장 바람직하게는 2.18 내지 2.30 J/g°C 범위인 것이 바람직하다. 이러한 피셔-트롭시 유래 왁스의 비교적 높은 비열 용량은, 이것이 온도 °C 당 많은 양의 열을 흡수 및 저장할 것이므로 유리하다.
- [0014] 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 잠열 (메틀러 튠레도 색차 주사 열량계 (DSC) 를 통한 ASTM E793 에 따름) 이 150 내지 220 J/g, 바람직하게는 160 내지 210 J/g, 더 바람직하게는 180 내지 210 J/g 인 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스의 잠열이 높랍게도 높으므로, 이러한 왁스는 유리하게는 하기 논의되는 바와 같이 열 에너지 저장 적용물에서 상 변화 물질로서 사용될 수 있다.
- [0015] 제 1 구현예에서, 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 탄소수 14 내지 20, 바람직하게는 16 내지 18 의 피셔-트롭시 유래 파라핀을 주요량 (즉 > 50 중량%) 포함하고; 바람직하게는 탄소수 16 내지 18 의 피셔-트롭시 파라핀의 양은 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 탄소수 14 내지 20 의 피셔-트롭시 파라핀의 총량을 기준으로, 70 중량% 이상, 더 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 80 중량% 이상, 더 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 가장 바람직하게는 95 중량% 이상이다.
- [0016] 적합하게는, 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 14 내지 20, 더 바람직하게는 16 내지 18 의 피셔-트롭시 유래 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 용점 (ASTM E794 에 따름) 이 10 내지 50 °C 범위, 바람직하게는 15 내지 40 °C 범위, 더 바람직하게는 15 내지 32 °C 범위, 더 바람직하게는 15 내지 30 °C 범위, 더 바람직하게는 20 내지 30 °C 범위, 더 바람직하게는 20 내지 25 °C 범위, 더 바람직하게는 20 내지 24 °C 범위, 가장 바람직하게는 21 내지 23 °C 범위이다.
- [0017] 바람직하게는, 본 발명의 제 1 구현예에서 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 탄소수 14 내지 20 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 총량을 기준으로, 탄소수 16 내지 18 의 파라핀을 85 중량% 이상 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 21 내지 23 °C 범위의 용점 (ASTM E794 에 따름) 을 갖는다. 또한, 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 14 내지 20 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 총량을 기준으로, 탄소수 16 내지 18 의 파라핀을 85 중량% 이상 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 잠열이 180 내지 210 J/g 이다.
- [0018] 제 2 구현예에서, 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 탄소수 16 내지 22, 바람직하게는 18 내지 20 의 피셔-트롭시 유래 파라핀을 주요량 (즉 > 50 중량%) 포함하고; 바람직하게는 탄소수 18 내지 20 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 양은, 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 탄소수 16 내지 22 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 총량을 기준으로, 65 중량% 이상, 더 바람직하게는 70 중량% 이상, 더 바람직하게는 75 중량% 이상, 더 바람직하게는 80 중량% 이상, 더 바람직하게는 85 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 가장 바람직하게는 95 중량% 이상이다.
- [0019] 적합하게는, 탄소수 16 내지 22, 바람직하게는 18 내지 20 의 피셔-트롭시 유래 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 용점 (ASTM E794 에 따름) 이 10 내지 50 °C 범위, 바람직하게는 15 내지 40 °C 범위, 더 바람직하게는 15 내지 32 °C 범위, 더 바람직하게는 15 내지 30 °C 범위, 더 바람직하게는 20 내지 30 °C 범위, 더 바람직하게는 25 내지 30 °C 범위, 가장 바람직하게는 26 내지 28 °C 범위이다.
- [0020] 바람직하게는, 본 발명의 제 2 구현예에서 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 16 내지 22 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 총량을 기준으로, 탄소수 18 내지 20 의 파라핀을 80 중량% 이상 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 26 내지 28 °C 범위의 용점을 갖는다. 또한, 탄소수 9 내지 24, 바람직하게는 16 내지 22 의 피셔-트롭시 유래 파라핀의 총량을 기준으로, 탄소수 18 내지 20 의 파라핀을 80 중량% 이상 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 180 내지 210 J/g 의 잠열을 갖는다.
- [0021] 피셔-트롭시 공정이 수행되는 온도 및 압력은 합성 기체의 탄화수소로의 전환도에 영향을 주고 파라핀의 분지 수준 (이에 따른 이소파라핀의 양) 에 영향을 준다는 것은 당업자에게 공지되어 있다. 전형적으로, 피셔-트롭시 유래 왁스의 제조 방법은 25 bara 초과의 압력에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 피셔-트롭시 공정

은 35 bara 초과, 더 바람직하게는 45 bara 초과, 가장 바람직하게는 55 bara 초과와 압력에서 수행된다. 피셔-트롭시 공정에 대한 실질적 상한은 200 bara 이고, 바람직하게는 공정은 120 bara 미만, 더 바람직하게는 100 bara 미만의 압력에서 수행된다.

- [0022] 피셔-트롭시 공정은 적합하게는 170 내지 290 °C 의 온도, 바람직하게는 180 내지 270 °C 의 온도, 더 바람직하게는 200 내지 250 °C 의 온도에서 수행된다.
- [0023] 이소파라핀의 양은 적합하게는 탄소수 9 내지 24 의 파라핀의 총량을 기준으로 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 더 바람직하게는 7 중량% 미만, 가장 바람직하게는 4 중량% 미만이다.
- [0024] 적합하게는, 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 90 중량% 초과와 n-파라핀, 바람직하게는 95 중량% 초과와 n-파라핀을 포함한다. 또한, 파라핀 왁스는 이소-파라핀, 시클로-알칸 및 알킬 벤젠을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 왁스의 제조를 위한 피셔-트롭시 공정은 슬러리 피셔-트롭시 공정, 수포형 층 공정 (ebullated bed process) 또는 고정층 피셔-트롭시 공정, 특히 다관형 고정층일 수 있다. 피셔-트롭시 공정의 생성물 스트림은 일반적으로 물 스트림, 미전환 합성 기체, 이산화탄소, 불활성 기체 및 C1 내지 C3 을 포함하는 기체 스트림, 및 C4+ 스트림으로 분리된다.
- [0026] 완전한 피셔-트롭시 탄화수소 생성물은 적합하게는 C1 내지 C200 분획, 바람직하게는 C3 내지 C200 분획, 더 바람직하게는 C4 내지 C150 분획을 포함한다.
- [0027] 적합하게는, 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 증류에 의해 피셔-트롭시 탄화수소 생성물로부터 수득된다. 시판되는 장치가 사용될 수 있다. 증류는 대기압에서 수행될 수 있지만, 또한 감소된 압력이 사용될 수 있다.
- [0028] 바람직하게는, C3 내지 C200 분획, 바람직하게는 C4 내지 C150 분획을 포함하는 피셔-트롭시 공정의 탄화수소 생성물 스트림은 증류 전에 수소화되어, 산화물 및 올레핀을 제거한다. 또한, 상기 수소화 생성물 스트림은 더 안정하고, 덜 부식성이어서, 수송 및/또는 저장을 더 쉽게 만든다.
- [0029] 수소화 단계는 적합하게는 150 내지 325 °C, 바람직하게는 200 내지 275 °C 의 온도, 5 내지 120 bar, 바람직하게는 20 내지 70 bar 의 압력에서 수행된다.
- [0030] 적합하게는 C3 내지 C8 분획, 바람직하게는 C4 내지 C7 분획을 포함하는 피셔-트롭시 생성물의 경량 분획은 증류에 의해 피셔-트롭시 생성물로부터 분리되어, 적합하게는 C9 내지 C200 분획을 포함하는 제 1 피셔-트롭시 생성물을 수득한다.
- [0031] 이후, 적합하게는 C9 내지 C24 분획을 포함하는 제 2 피셔-트롭시 생성물은, 증류에 의한 제 1 피셔-트롭시 생성물로부터의 적합하게는 C25 내지 C200 분획, 바람직하게는 C25 내지 C150 분획을 포함하는 중질 분획의 분리 에 의해 수득된다. 적합하게는, 증류는 컬럼의 상부에서 50 내지 70 mbara 의 압력 및 125 내지 145 °C 의 온도에서 수행된다.
- [0032] 이후, 적합하게는 C9 내지 C13 을 포함하는 경질 분획은 증류에 의해 제 2 피셔-트롭시 생성물로부터 분리되어, 적합하게는 C14 내지 C24 분획을 포함하는 제 3 피셔-트롭시 생성물을 수득한다. 증류는 컬럼의 하부 스트리핑 영역에서 500 내지 700 mbara 의 압력 및 230 내지 250 °C 의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0033] 이하에서, 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스는 제 3 피셔-트롭시 생성물로부터 분리된다. 적합하게는, 증류는 컬럼의 스트리핑 영역에서 200 내지 250 mbara 의 압력 및 450 내지 500 mbara 의 압력 하에 컬럼의 정류 부분 (rectifying section) 에서 적합하게 수행된다. 또한, 증류는 바람직하게는 컬럼의 정류 영역에서 200 내지 250 °C 의 온도에서 수행된다.
- [0034] 바람직하게는, 제 3 피셔-트롭시 생성물로부터 탄소수 14 내지 20, 바람직하게는 16 내지 18 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스를 얻기 위해, 증류 컬럼의 온도는 220 내지 230 °C 이다.
- [0035] 바람직하게는, 제 3 피셔-트롭시 생성물로부터 탄소수 16 내지 22, 바람직하게는 18 내지 20 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스를 수득하기 위해, 컬럼의 온도는 225 내지 240 °C 이다.
- [0036] 또다른 구현예에서, 본 발명에 따른 방법은 전체 탄화수소 생성물의 증류에 의해 수득된 더 적은 분획의 수소화를 포함한다. 증류 이후의 수소화는 다량의 피셔-트롭시 생성물을 수소화할 필요가 없다. 예를 들어,

적합하게는 C9 내지 C24 분획을 포함하는 제 2 피셔-트롭시 생성물은 하나 이상의 분리 분획에서 수소화된 후, 탄소수 14 내지 24, 바람직하게는 14 내지 20, 더 바람직하게는 16 내지 18 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스로 증류되거나, 탄소수 16 내지 22, 바람직하게는 18 내지 20 의 파라핀을 포함하는 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스로 증류된다.

- [0037] 추가 양상에서, 본 발명은 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스를 포함하는 열 에너지 저장 물질을 제공한다. 전형적으로, 열 에너지 저장 물질은 많은 영역에서, 예를 들어 유체를 수송하는 라인 또는 파이프, 빌딩 재료 및 의복용 직물의 단열체로서 사용될 수 있다. 또한, 열 에너지 저장 물질은 상 변화 물질 (PCM) 을 기반으로 할 수 있다.
- [0038] PCM 은 높은 잠열을 갖는 화합물이고, 이는 특정 온도 범위에서 용융 및 고형화되고, 이에 따라 다량의 에너지 (열) 을 저장 또는 방출할 수 있다. 고체로부터 액체 상으로의 전이 (용융 방법) 는 흡열 공정이고, 이는 에너지의 흡수를 산출한다. 물질은 상 전이 온도에 도달하면 용융되기 시작한다. 이러한 용융 공정 동안에 온도는 용융이 완료될 때까지 거의 일정하게 유지된다. 용융 동안 저장된 열은 잠열이다. 동일하게, 상 변화 공정이 (액체로부터 고체 상으로) 전환될 때, 저장된 잠열은 거의 일정한 온도로 또다시 방출된다. 또한, 열 저장 장치의 물리적 크기를 최소화하기 위해, 잠열은 가능한 높아야 하고, 고체와 액체 사이의 밀도 차이는 가능한 작아야 한다.
- [0039] 열 에너지 저장 물질에서 PCM 으로서 파라핀 왁스의 사용의 이점은 열 에너지 저장 물질이 놀랍게도 높은 잠열을 갖는다는 것이다. 이는 열 에너지 저장에 필요한 물질의 양의 실질적 감소를 산출할 수 있다.
- [0040] 적합하게는, 열 에너지 저장 물질에서 PCM 으로서 본 발명에 따른 파라핀 왁스의 양은 바람직하게는 열 저장 물질의 총량을 기준으로, 100 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이상, 더 바람직하게는 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 98 중량% 이상이다. 또한, 열 저장 물질은 - PCM 으로서 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스에 추가로 - 편리하게는 첨가제 예컨대 조핵제, 산화 방지제 또는 항균제, 부식 방지제 또는 이의 안정성을 향상시키도록 고안된 불용성 충전제 또는 이의 점도를 조절하도록 고안된 용매 등을 포함한다.
- [0041] 따라서, 본 발명은 열 에너지 저장 적용물에서 상 변화 물질로서의 본 발명에 따른 파라핀 왁스의 용도를 제공한다.
- [0042] 당업자는 열 에너지 저장 물질이 본 발명에 따른 파라핀 왁스와 유사한 동점도, 밀도, 비열 용량, 잠열 및 용접을 가지고, 단 열 에너지 저장 물질에서 PCM 으로 사용된 파라핀 왁스의 양은 열 에너지 저장 물질의 총량을 기준으로 100 중량% 이하 및 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 98 중량% 이상임을 쉽게 이해할 것이다.
- [0043] 본 발명은 하기 실시예를 참조로 아래 기재되어 있으나, 이는 본 발명의 범주를 어떠한 방식으로도 제한하도록 의도되지 않는다.
- [0044] 실시예
- [0045] 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스의 제조
- [0046] 피셔-트롭시 공정을 사용하여 2 개의 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스 (파라핀 왁스 1 및 파라핀 왁스 2) 를 수득하였다. 이를 위해, WO-A-9934917 의 실시예 III 의 촉매를 사용하여 실시예 VII 에 수득된 피셔-트롭시 생성물을 200 내지 275 °C 의 온도 및 20 내지 70 bar 의 압력에서 수소화하였다. 수득된 피셔-트롭시 생성물은 C4 내지 C150 분획을 포함하였다. 수소화 이후, C4 내지 C7 분획을 포함하는 피셔-트롭시 생성물의 경질 분획을 피셔-트롭시 생성물로부터 증류에 의해 분리하고, 이에 따라 제 1 피셔-트롭시 생성물을 수득하였다.
- [0047] 이후, 컬럼의 상부에서 50 내지 70 mbara 의 압력 및 140 °C 의 온도 하에 증류에 의하여 제 1 피셔-트롭시 생성물로부터 C25 내지 C150 분획을 포함하는 중질 분획을 분리하여 제 2 피셔-트롭시 생성물을 수득하였다.
- [0048] 이후, 500 내지 700 mbara 의 압력 및 230 °C 의 온도에서 증류에 의해 제 2 피셔-트롭시 생성물로부터 C9 내지 C13 분획을 포함하는 경질 분획을 분리하여, C14 내지 C24 분획을 포함하는 제 3 피셔-트롭시 생성물을 수득하였다.
- [0049] 221.4 °C 의 온도 하에 및 증류 컬럼의 수집 부분에서 200 내지 250 mbara 의 압력 하에 및 컬럼의 스트리핑 영역에서 450 내지 500 mbara 의 압력 하에 제 3 피셔-트롭시 생성물로부터 파라핀 왁스 1 을 분리하였다. 수득된 파라핀왁스 1 의 특성을 아래 표 1 에 열거하였다.

[0050] 227.9 °C 의 온도 하에 및 증류 컬럼의 수집 부분에서 200 내지 250 mbara 의 압력 하에 및 컬럼의 스트리핑 부분에서 450 내지 500 mbara 의 압력 하에 제 3 피셔-트롭시 생성물로부터 파라핀 왁스 2 를 분리하였다. 수득된 파라핀 왁스 2 의 특성을 아래 표 1 에 열거하였다.

표 1

	파라핀 왁스 1	파라핀 왁스 2
탄소 범위	C14-C20	C16-C22
C16-C18 의 양 [중량%]	92 ^a	45 ^a
C18-C20 의 양 [중량%]	45 ^a	84 ^a
ASTM E794 에 따른 융점 [°C]	22.3	26.7
ASTM D1298 에 따른 15 °C 에서의 밀도 [kg/m ³]	0.782	0.786
ASTM D1298 에 따른 40 °C 에서의 밀도 [kg/m ³]	0.769	0.770
ASTM D445 에 따른 40 °C 에서의 동점도 [CSt]	4.0	3.6
ASTM E1269-05 에 따른 비열 용량 [J/g°C]	데이터 없음	2.27

^a 파라핀 왁스 1 및 2 에서 [C16-C18] 및 [C18-C20] 의 양의 합은, 두 탄소 범위가 모두 파라핀 C18 의 양을 포함한다는 사실로 인해, 100 중량% 초과임.

[0052] 잠열의 측정

[0053] DSC 잠열 측정을 위한 샘플 제조

[0054] 하기 단계를 포함하는 DSC 잠열 측정을 위해 파라핀 왁스 1 및 2 를 제조하였다:

[0055] a) 샘플이 완전히 용융될 때까지 오븐 또는 뜨거운 물 베스에서 파라핀 왁스의 샘플을 유지하는 단계;

[0056] b) 빈 팬을 접시 저울에 올려놓고, 0 으로 맞추는 단계;

[0057] c) 파스퇴르 피펫 (Pasteur pipette) 을 사용하여 균질화된 용융 샘플을 샘플 팬에 넣고, 0.01 mg 의 중량을 기록하는 단계;

[0058] d) 샘플 팬 위에 뚜껑을 올려, 샘플 팬을 폐쇄하는 단계;

[0059] d) 분석 전에 샘플 팬, 뚜껑 및 샘플의 총 중량을 기록하는 단계.

[0060] DSC 에 의한 잠열 측정을 위하여 ASTM E793 이 뒤따랐다. 10 °C/분의 가열 및 냉각 속도로 Julabo intracooler FT100 냉각기가 장착된 메틀러 톨레도 DSC 를 사용하여 파라핀 왁스 1 (실시예 1) 및 파라핀 왁스 2 (실시예 2) 의 잠열을 측정하였다.

[0061] 파라핀 왁스의 융점을 ASTM E794 에 따라 측정하였다.

[0062] 파라핀 왁스 1 (실시예 1) 및 2 (실시예 2) 의 잠열 및 융점을 아래 표 2 에 나타냈다.

[0063] 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스의 증가된 잠열을 나타내기 위하여, 하기 시판되는 상 변화 물질이 비교예로서 포함되었다:

[0064] - Rubitherm® 20 (RT20; DuPont, Meyrin, Switzerland 시판; 비교예 A)

[0065] - Rubitherm® 27 (RT27; DuPont, Meyrin, Switzerland 시판; 비교예 B)

[0066] - Astorphase® 20B (AP20B; International Waxes Inc., Pennsylvania, United States 시판; 비교예 C)

[0067] - Astorphase® 25 (AP25; International Waxes Inc., Pennsylvania, United States 시판; 비교예 D)

표 2

	비교예 A	비교예 C	실시예 1	비교예 B	비교예 D	실시예 2
탄소 범위	C13-C22	데이터 없음(n.d.)	C14-C20	C17-C20	데이터 없음	C16-C22
융점 [°C]	23.2	19.7	22.3	28.5	23.4	26.7
잠열 [J/g]	113.41	110.48	197.10	131.33	127.46	207.0
n-파라핀 [중량%]	98.8	데이터 없음	93.9	99.8	데이터 없음	94.2

[0068]

[0069]

토의

[0070]

표 2의 결과는, 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스 1 (실시예 1) 을 사용하여 RT20 (비교예 A) 및 AP20B (비교예 C) (이는 모두 파라핀 왁스 1 과 유사한 융점을 가짐) 에 비해 더 높은 잠열이 얻어졌음을 보여준다.

[0071]

유사한 결과를 피셔-트롭시 유래 파라핀 왁스 2 (실시예 2) 를 사용해 얻었고, 이와 함께 RT27 (비교예 B) 및 AP25 (비교예 D) 의 잠열에 비해 높은 잠열을 얻었다.

[0072]

이러한 관찰은, RT20, RT27, AP20B 및 AP25 의 양과 비교하였을 때, 동일한 잠열을 수득하는데 더 적은 양의 열 에너지 저장 물질에서의 파라핀 왁스 1 및 파라핀 왁스 2 가 필요하다는 것을 나타낸다.