

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 5/20

(11) 공개번호
(43) 공개일자
10-2005-0036836
2005년04월20일

(21) 출원번호 10-2004-7003016
(22) 출원일자 2004년02월27일
번역문 제출일자 2004년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/011497
국제출원출원일자 2002년10월15일

(87) 국제공개번호 WO 2003/033616
국제공개일자

(30) 우선권주장 01308821.6 2001년10월17일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 텍사코 디벨롭먼트 코포레이션
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자 메이스, 장-피에르
벨기에 베를베케B-9820부르게메에스테르드구흐테네레란36
리번스, 서지
벨기에 베를베케B-9820헬레벨레폰트위그22

(74) 대리인 황주명
김석현

심사청구 : 없음

(54) 연료 전지 냉각제 시스템용 부식 억제 조성물 및 방법

명세서

기술분야

본 발명은 우수한 부식 억제 특성 및 낮은 전기전도율을 갖는 연료 전지 냉각제 조성물, 및 연료 전지에서 부식을 억제하는 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

연료 전지는 연료원 내에 저장된 화학 에너지가 연료의 조절된 산화에 의해 전기 에너지로 전환되는 전기화학적 전지이다. 원칙적으로 연료 전지는 배터리처럼 작동한다. 하지만, 배터리와 상이하게, 연료 전지는 방전되지 않고 재충전을 필요로 하지도 않는다. 연료 전지는 연료가 공급되는 한 전기 및 열 형태의 에너지를 생산할 것이다. 연료 전지는 전해질 양쪽을 각각 둘러싸는 2개의 전극으로 이루어진다. 예컨대, 양성자 교환막 연료 전지(proton exchange membrane fuel cell)에서, 수소(H₂) 기체는 산화 반응의 촉매로서 작용하는 일반적으로 다공성 금속판인 양극으로 공급된다. 단순히 공기일 수 있는 산소(O₂)원은 역시 일반적으로 다공성 금속판인 음극으로 공급된다. 설명한 바와 같이, 상기 전극들(즉, 양극 및 음극)은 양극으로부터 음극으로 이온이 유동할 수 있는 이온 전도성 물질인 전해질에 의해 분리된다. 양성자 교환막 연료 전지의 경우, 상기 전해질은 양성자(즉, 수소 이온, H⁺)가 투과할 수 있는 고체 폴리머 박판에 의해 분리된다. 양극에서, 수소 분자는 하기와 같이 2개의 전자 및 2개의 양성자로 해리된다, 즉



상기 반응에 의해 생성되는 양성자 및 전자는 생성되는 양극으로부터 출발하여 막을 통과하고 산소의 산화 반응에서 소모되는 음극으로 이동한다:



전자는 부하가 회로를 완성하도록 전극을 가로질러 배치되는 경우 양극으로부터 음극으로의 그의 경로에 대해 유용한 전기적 작용을 할 수 있고, 에너지를 생성할 수 있다. 따라서, 양성자 교환막 연료 전지의 생성물은 전기 에너지 및 물이다. 연

소 방법으로부터 생성되는 오염물질의 생성량에 비해 상대적으로 적은 생성량의 오염물질이 생성되기 때문에, 연료 전지는 환경친화적인 자동차 및 발전소를 포함하는 응용분야에 있어서 우수한 대안으로 주목된다. 현재, 양성자 교환막 또는 "PEM" 연료 전지는 대부분의 전형적인 연료 전지 승용차 및 버스의 추진 시스템에서 현저하게 사용된다.

연료 전지의 전위(전압)는 연료 전지에서 사용되는 연료 및 산화물의 전기화학적 전위에 의해 결정되고, 연료 전지로부터 이 용가능한 총 전류는 전극의 총면적에 의해 결정된다. 다수의 단일 전기화학 전자는 보다 큰 전압을 생성하기 위해 연속해서 서로 겹쳐질 수 있고, 생성되는 보다 많은 전극 수 및 결과적인 보다 넓은 전극 표면적은 단일 전지보다 보다 큰 전류를 생성한다. 첫 번째 전지 및 마지막 전지 상의 양극 및 음극(각각, 스택의 양극 말단 및 음극 말단) 상의 전위차는 각 전지의 전압과 스택 내의 전지의 수를 곱한 값과 대략적으로 동일하다. 상기 스택은 승용차 및 버스를 동작시키기 위해 산소와 수소의 화학적 반응으로부터 충분한 전기를 생성하도록 함께 조립된 개개의 PEM 연료 전지 수백개로 이루어질 수 있다.

연료 전지 스택에 있어서, 각각의 연료 전지는 탄소와 같은 전기전도성 물질로 제조된 판(plate)에 의해 분리되고, 상기 분리기 판은 전기적으로 연결되어 있다. 연료 전지 스택에 의해 생성되는 열은 전지 사이의 분리기 판 내의 채널을 통해 흐르는 물 또는 기타 유체에 의해 제거될 수 있다. 글리콜과 같은 상기 이온 전도성의 냉각제 유체는 매니폴드된 도관을 통해 보내지고 별별의 분리기 판을 통과하며, 전지의 다른 면에서 회수된다. 전지 스택의 열은 상기 유체를 기화시킬 수 있고, 증기는 연료 전지 시스템 내의 다른 곳에서 응축될 수 있다. 대안적으로, 유체에 의해 흡수된 열은 주위 환경으로 단순히 방출될 수 있고, 상기 유체는 스택을 통해 재순환한다.

연료 전지 스택의 양말단(positive end) 및 음말단(negative end) 사이의 전위차는 분류 전류(shunt current)가 냉각 유체를 통해 흐르도록 함으로써 연료 전지의 전압을 감소시키는 경향이 있다. 유해한 전압의 손실 이외에, 분류 전류는 연료 전지 스택의 양말단에 가장 가까운 분리기 판이 시간이 지남에 따라 부식하게 하는 또 다른 문제점을 야기한다. 따라서, 분류 전류가 연료 전지 전위를 감소시키는 것을 방지하고 연료 전지 분리기 판의 부식을 감소시키기 위하여 우수한 열 전도성을 유지하면서도 우수한 전기 저항을 가짐으로써 연료 전지 냉각제로 사용될 수 있는 연료 전지 냉각제가 본 분야에서 요구되고 있다.

연료 전지는 자동차의 전력원으로서 연구되어 왔다. 하지만, 본 응용분야가 실용화되기 위해서는 연료 전지가 영하의 기후에서도 시동될 수 있어야 한다. 따라서 낮은 빙점 온도를 갖는 연료 전지 냉각제도 본 분야에서 요구되고 있다.

발명의 요약

본 발명은 매우 낮은 전기전도율 때문에 배터리 팩 및 기타 전기 또는 전자 시스템 뿐만 아니라 연료 전지 냉각 응용분야와 같은 유전 유체로부터 유익할 수 있는 응용분야에 특히 적합한 높은 열 전도성을 갖는 조성물을 포함한다. 또한 본 조성물은 물보다 낮은 빙점을 가짐으로써 매우 유익하다. 본 발명은 상기 조성물을 연료 전지 냉각제로 사용함으로써 연료 전지 내에서 부식을 방지하는 방법을 포함한다.

한 일면에서, 본 발명은 하나 이상의 카르복실산 염, 바람직하게 C_5 내지 C_{18} 의 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로부터 선택되는 아민 염 또는 암모늄 염을 포함하는 조성물을 포함한다. 바람직한 조성물은 부식 방지 효과를 개선하고 조성물의 전기전도율을 증가시키는 금속 이온 및 이온성 오염물질을 제거하기 위하여 하이드로카빌 트리아졸(hydrocarbyl triazole) 및/또는 하이드로카빌 티아졸(hydrocarbyl thiazole) 또는 하나 이상의 하이드로카빌 트리아졸 및/또는 하이드로카빌 티아졸의 혼합물을 추가로 포함한다. 본 명세서는 카르복실산을 일반적 의미 및 특이적 의미 모두로 사용하지만, 특이적으로 다르게 언급하지 않는다면, 용어 '카르복실산' 및 '2-에틸헥산산'과 같은 특이적인 카르복실산은 산 자체 뿐만 아니라 상기 산의 허용 가능한 임의의 염도 포함하는 것으로 의도된다.

상기 조성물을 낮은 전기전도율을 갖는 수성 또는 비수성 열 전달 유체를 추가로 포함한다. 바람직한 유체는 물이고 가장 바람직한 유체는 결빙 이하 온도에서 운전을 가능케 하는 장점을 제공하기 때문에 액체 알콜 빙점 강하제를 포함하는 수성 유체이다.

본 발명의 가장 큰 장점은 낮은 전기전도율이 수용액 또는 글리콜과 물의 용액 또는 다른 알콜 용액에서 달성될 수 있다는 것이다. 상기 낮은 전기전도율은 일반적으로 높은 전기전도율을 갖는 통상적인 냉각제 및 열 전달 유체와 유사하거나 보다 우수한 열 전달 특성, 결빙 방지 특성 및 부식 방지 특성과 함께 달성된다. 또한 탄화수소 또는 폴리머 기반의 열 전달 유체와 비교하는 경우 개선된 열 전달이 달성된다. 또한 본 발명의 수성 유체는 낮은 가연성의 놀라운 장점을 갖는다. 이는 전기 환경에서 중요하다. 또한 상기 유체는 덜 독성이고 상기 응용분야에서 사용되는 탄화수소 또는 다른 냉각제에 비하여 상대적으로 환경에 덜 해롭다.

종래 기술

개선된 부식 방지 효과를 제공하기 위한 유기산 기술(Organic Acid Technology; OAT) 냉각제 및 열 전달 유체는 본 분야에 잘 알려져 있다. 또한 상기 냉각제 및 유체는 긴 수명을 갖고 상당한 기간 동안 월 위치에 둘 수 있다. 수성 글리콜 농축액 중의 OAT 부식-억제제 패키지는 자동차, 중하중용(heavy duty), 해양 및 산업 응용분야에서의 용도로 잘 알려져 있다. 또한 OAT 부식 억제제는 이차 냉각 시스템에서 및 다양한 산업 열 전달 유체에서 사용된다. 다수의 미국 및 기타 특히 참고문헌들은 항-결빙/냉각제 및 열 전달 유체 조성물에서의 부식 억제제로서 카르복실 또는 그의 염의 용도를 개시한다. 상기 조성물은 엔진 블락에서와 같은 상기 응용분야에서 현재 사용되는 알루미늄 및 다른 물질의 보호를 위해 종종 활용된다.

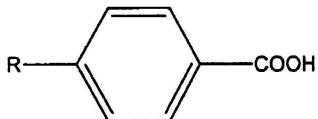
다양한 부식 억제제가 금속 시스템의 부식을 감소시키기 위하여 열 전달 유체에 첨가되었다. 예컨대 다던(Darden)의 미국 특허 제 4,587,028호는 벤조산, 디카르복실산 및 니트레이트의 알칼리금속 염을 함유하는 비-실리케이트 항-결빙(non-silicate anti-freeze) 조성물을 개시하고 있다. 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 니트레이트 및 톨리트리아졸 또는 벤조트리아졸과 같은 방향성 트리아졸을 포함하는 추가 성분이 바람직하게 제공된다. 다던 등(Darden et al)의 미국 특허 제 4,647,392호는 지방성 일염기산 또는 염, 하이드로카빌 이염기산 또는 염 및 하이드로카보닐 트리아졸을 사용한 부식 억

제제를 개시한다. 다더(Darden)의 미국 특허 제 4,657,689호는 지방성 일염기산 또는 염, 하이드로카빌 이염기산 또는 염, 하이드로카빌 아졸 및 특이적인 하이드로카빌 알칼리금속 설포네이트를 포함하는 부식 억제제를 개시한다. 번스(Burns)의 미국 특허 제 5,085,791호는 사이클로헥산 산 부식 억제제 단독 또는 다른 부식 억제제, 특히 세바신산 및 툴리트리아졸도 함께 포함하는 항-결빙 조성물을 개시한다. 상기 사이클로헥산 산은 사이클로헥실 카르복실산(포름산), 사이클로헥실 아세트산 및 사이클로헥실 프로피온산을 포함한다. 상기 사이클로헥산 산은 납땜 및/또는 알루미늄 부식을 억제하도록 하기 위함이다.

현재 엔진 및 열 교환기 제조회사는 엔진 및 열 교환기 시스템용 물질로서 마그네슘의 사용을 고려한다. 또한 상기 물질은 연료 전지 열 교환기 시스템용 및 낮은 전기전도율이 요구되는 시스템용으로 고려된다. 일반적으로, 현재 사용되는 OAT 냉각제는 알루미늄에 대하여 적절한 부식 방지 효과를 제공하고 마그네슘에 대해 중간 정도로 공격적이다. 하지만, 마그네슘에 대한 보호 수준은 특히 고온에서 충분하지 않다.

메이스 등(Maes et al.)의 EP-A-0995785는 알루미늄 및 마그네슘 합금에 대한 부식 방지 효과를 제공하는 지방성 및 방향성 카르복실산의 선택 그룹을 개시한다. 우수한 알루미늄 및 마그네슘 보호를 제공하는 지방성 카르복실산은 임의의 C₅ 내지 C₁₅ 지방성 일염기산 또는 이염기산 또는 알칼리금속, 상기 산의 암모늄 염 또는 아민 염일 수 있다. 바람직한 일염기산은 헵탄산(heptanoic acid), 옥탄산(octanoic acid), 및 노난산(nonanoic acid), 및 이들의 혼합물 또는 이들의 이성질체 중 하나 이상을 포함한다. 또한, 데칸산(decanoic acid) 및 운데칸산(undecanoic acid)이 우수한 보호를 제공한다. 이염기산 중에서, 도데칸산(dodecanoic acid)이 우수한 마그네슘 보호를 제공한다. 나프틸카르복실산 중에서, 1-나프틸카르복실산이 바람직한 산이다. 방향성 카르복실레이트 중에서, 하기 화학식 I의 알킬벤조산 그룹이 바람직하다:

<화학식 I>



상기 식에서, R은 C₁ 내지 C₈의 알킬 라디칼이다. 4-tert-부틸벤조산이 바람직하다. 나프틸카르복실산 중에서, 1-나프틸카르복실산이 바람직한 카르복실산이다.

하나 이상의 상기 산의 혼합물은 마그네슘 보호에 대한 상승 효과를 제공한다. tert-부틸-벤조산(PTBBA) 및 옥탄산의 혼합물이 특히 바람직하다. 노난산 및 헵탄산이 옥탄산의 우수한 대체물이다. 상기 혼합물에 하이드로카빌 트리아졸을 첨가하면 예상되는 바와 같이 추가의 구리 보호가 제공된다. 또한 다른 금속, 특히 알루미늄에 대한 개선된 부식 방지 특성이 발견된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 카르복실레이트 억제제의 표면 작용을 통한 분극화에 기인하여 연료 전지 스택의 양극 및 음극 간의 전류 흐름이 시간에 따라 감소함을 나타내는 고전도성 유기산 냉각제의 분극화 효과를 도시한 것이다.

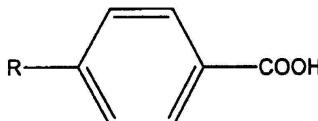
도 2는 상이한 중화 염기 및 상이한 액체 알콜 동결점 강하제를 사용하는 유기산 냉각제의 전기전도율을 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 낮은 전기전도율이 요구되는 응용분야에 관한 것이다. 상세하게는, 부식 억제제 및 열 전달 유체가 낮은 전기전도율과 함께 우수한 열 전도성을 필요로 하는 열 전달 응용분야에서의 사용을 위해 설명된다. 상기 응용분야의 예는 연료전지 시스템, 전기 모터, 발전기, 배터리 팩, 전화 종신국, 라디오 및 텔레비전 방송국, 중계국, 전기 가열 및 냉각 장치, 및 기타 전기 또는 전자 장치 또는 냉각 또는 열 전달을 필요로 하는 설비를 포함한다. 부식 억제제는 C₅ 내지 C₁₈의 모노카르복실산 및/또는 디카르복실산 또는 방향성 카르복실산 또는 그의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 카르복실산 또는 카르복실산 염을 포함한다. 카르복실산의 아민 염이 선택되는 것이 바람직하다. 이는 헥산산(hexanoic acid), 헵탄산(heptanoic acid), 이소헵탄산(isoheptanoic acid), 옥탄산(octanoic acid), 2-에틸헥산산(2-ethylhexanoic acid), 노난산(nonanoic acid), 데칸산(decanoic acid), 운데칸산(undecanoic acid), 도데칸산(dodecanoic acid), 네오데칸산(neodecanoic acid) 및 사이클로헥실부틸산(cyclohexylbutylic acid)을 포함하는 산 또는 이들의 이성질체 중 하나 이상을 포함한다. 옥탄산 및 2-에틸헥산산이 본 발명에서의 사용에 바람직하다.

카르복실산은 방향성 일염기산, 예컨대 하기 화학식 I의 알킬벤조산(alkylbenzoic acid)일 수 있다:

<화학식 I>



상기 식에서, R은 C₁ 내지 C₈의 알킬 라디칼이다. 4-tert-부틸벤조산(PTBBA)이 바람직하다.

카르복실산은 수베르산(suberic acid), 알레제산(alezeic acid), 세바신산(sebacic acid), 운데칸디오산(undecanedioic acid), 도데칸디오산(dodecanedioic acid), 디사이클로펜타디엔 또는 테레프탈산의 이산(diacid)과 같은 C₅ 내지 C₁₈의 지방성 이염기산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

산의 혼합물, 예컨대 상기에서 설명된 일염기산 및 이염기산의 혼합물이 사용될 수 있다.

염기성 유체는 전기전도율에 영향을 준다. 종래부터, 탄화수소 또는 폴리머 기반의 빙점 강하제 및 낮은 전기전도율을 갖는 유체가 낮은 전기전도율을 요구하는 응용분야에서 사용되어 왔다. 수성 유체 및 수성 액체 알콜 희석물은 상기 탄화수소 또는 폴리머 기반의 빙점 강하제에 비해 우수한 열 전달 특성을 제공하는 장점을 갖는다. 상기 알콜 유체의 단점은 높은 전기전도율이다. 하지만, 공지의 냉각제에 사용되는 바와 같이 카르복실산 억제제는 예컨대 연료 전지 스택과 같은 전기 시스템 내의 양극 및 음극 간의 전류 흐름을 감소시키는 효과를 갖는 분극(polarisation)을 제공함이 밝혀졌다. 상기 전류 흐름 감소는 도 1에 도시되어 있다. 상기 유체에서 부식 억제제는 이온 전도성에 대한 주요 기여물질이다. 전기전도율의 감소를 개선하기 위해서 카르복실레이트 억제제 및 중화 양이온의 선택이 중요함이 밝혀졌다. 예컨대 수산화나트륨을 이용한 카르복실산의 중화는 수산화칼륨을 이용한 중화에 비해 전기전도율을 20 내지 30% 감소 시킨다. 표 1은 상이한 염기가 다양한 카르복실산을 중화하는데 사용된 방법을 나타낸다. 아민을 이용한 카르복실산의 중화는 전기전도율의 50 내지 60% 감소를 야기하고 이것이 특히 바람직하다. 실시예로부터 트리에탄올아민, 모폴린 및 n-옥틸아민의 사용이 바람직하다. 표 1은 중화 염기로서 수산화나트륨의 사용이 바람직함을 나타낸다.

카르복실산(또는 염)은 단독으로 물에 용해되어 사용될 수 있다. 하지만, 카르복실산 연료 전지 냉각제 농축물을 다량의, 가장 바람직하게 90 내지 99 중량%의 수용성 액체 알콜 냉각제, 바람직하게 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜에 용해하여 부식-억제 연료 전지 냉각제 농축물을 제조하는 것이 바람직하다. 본 발명의 농축물의 제조에 사용될 수 있는 기타의 액체 알콜 빙점 강하제는 디에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜; 및 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜의 메틸 에테르, 에틸 에테르, 프로필 에테르 및 부틸 에테르와 같은 글리콜 모노에테르를 포함한다. 에틸렌 글리콜(MEG) 냉각제를 이용해 제조되는 냉각제 또는 열 전달 유체는 프로필렌 글리콜(MPG)을 이용하여 제조되는 냉각제에 비해 보다 전도율이 높다. 동일한 억제제 시스템에 대하여 프로필렌 글리콜을 이용하는 경우 에틸렌 글리콜 기반 냉각제에 비해 20 내지 30%의 전기전도율 감소가 관찰된다. 상기 결과는 도 2 및 표 4에 기재되어 있다.

<표 1> 전기전도율에 대한 양이온의 영향

실시예 번호	모노에틸렌 글리콜(MEG) 중의 농축 조성물	염기에 의한 중화	33 부피% 에서의 pH	60 부피% 에서의 전도성 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
비교예 A	MEG + 1% 옥탄산	KOH	7.34	828
실시예 1	MEG + 1% 옥탄산	NaOH	7.42	637
	b	LiOH	7.43	559
	c	TEA	7.36	383
	d	피리딘	-	478
	e	모폴린	7.15	478
	f	n-옥틸아민 99 + %	7.23	336
비교예 B	MEG + 1% 옥탄산 + 0.2% TTZ	KOH	7.03	829
실시예 2	MEG + 1% 옥탄산 + 0.2% TTZ	NaOH	7.06	641
	b	LiOH	7.06	463
	c	TEA	7.36	391
	d	피리딘	-	-
	e	모폴린	7.04	481
	f	n-옥틸아민 99 + %	7.08	325
비교예 C	MEG + 1% 벤조산	KOH	7.37	1015
실시예 3	MEG + 1% 벤조산	NaOH	7.09	760
	b	LiOH	7.15	585
	c	TEA	7.26	485
	d	피리딘	-	-
	e	모폴린	7.27	604
	f	n-옥틸아민 99 + %	7.26	470
비교예 D	MEG + 1% 2-EHA	KOH	7.2	799
실시예 4	MEG + 1% 2-EHA	NaOH	7.2	634
	b	LiOH	7.07	452
	c	TEA	7.26	371
	d	피리딘	6.01	325
	e	모폴린	7.05	469
	f	n-옥틸아민 99 + %	7.1	346
비교예 E	MEG + 1% 세바신산	KOH	7.82	1188

실시예 5	a	MEG + 1% 세바신산	NaOH	7.07	866
	b		LiOH	7.32	675
	c		TEA	7.36	560
	d		페리딘	-	-
	e		모폴린	7.14	699
	f		n-옥틸아민 99 + %	7.16	504
비교예 F		MEG + 1% 사이클로헥실 부티르산	KOH	7	680
실시예 6	a	MEG + 1% 사이클로헥실 부티르산	NaOH	7.52	514
	b		LiOH	7.17	374
	c		TEA	7.31	309
	d		페리딘	-	636
	e		모폴린	7.22	336
	f		n-옥틸아민 99 + %	7.15	230

놀랍게도 본 발명에 따른 냉각제 및 열 전달 유체는 또한 우수한 부식 방지 효과를 제공한다. 낮은 전기전도율의 유체 (<100 μ S/cm)는 단지 소량의 아민 중화 C₅ 내지 C₁₈ 카르복실산 억제제와 혼합된다. 비교 유리류 부식 테스트 및 동적 열 전달 테스트에서 증명된 바와 같이 상기 유체는 충분한 시스템 부식 방지 효과를 제공함이 밝혀졌다. 표 2는 동일한 조건 (수중 33 부피%의 냉각제, 88°C, 14일) 하에서 상업적인 OAT 냉각제와 비교하여 본 발명의 다양한 실시예의 유리류 부식 테스트의 결과를 나타낸다. 옥탄산(OA)의 트리-에탄올아민(TEA) 염을 함유하는 실시예 7의 조성물은 매우 적은 억제제 용량(500 ppm)에서도 우수한 부식 방지 효과를 제공한다. 4-tert-부틸벤조산을 이용한 실시예 8 및 도데칸디오산 (DDDA)를 함유하는 실시예 9 및 10은 TEA 또는 모폴린으로 중화되는 경우 저농도에서도 우수한 부식 방지 효과를 제공한다. 마그네슘에 대한 개선된 부식 방지 효과가 발견된다. 표 2에서, 수중에서 60 부피%의 농도인 유체의 전기전도율이 나타내어져 있다.

<표 2>

부식 특성의 비교

비교예 G	유리류 부식 테스트 결과(mg/쿠лон)				
	모노에틸렌 글리콜(MEG) 중 농축 조성물				
	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	
상업적인 OAT 냉각제	0.1% TTZ + 1% TEA + 500 ppm OA	0.1% TTZ + 1% TEA + 500 ppm PTBBA	0.1% TTZ + 1% TEA + 500 ppm DDDA	0.1% TTZ + 1% 모폴린 + 500 ppm DDDA	
황동	2.2	1.5	1.6	1.1	0.5
구리	1.7	1.3	1.2	1.1	1.1
솔더 cb	9.5	7	4.9	2.5	-19.2
탄소 스틸	-0.1	0.1	0	0	0.1
주형 철	-0.5	0.5	2.3	0	0.3
주형 알루미늄	4.4	-1.7	-2.5	-0.8	-0.6
마그네슘	350.8	27.9	15.8	20	-29.8
60 부피%에서의 전기전도율 (μ S/cm)	2300	41	39	46	83

상기 기재된 산의 아민 염의 혼합물은 부식 방지 특성을 더욱 최적화하기 위해 사용될 수 있다. 선택적으로 하이드로카빌 트리아졸, 하이드로카빌 티아졸 또는 하나 이상의 하이드로카빌 트리아졸 및/또는 하이드로카빌 티아졸의 혼합물이 부식 방지 효과를 추가로 개선시키기 위하여 첨가된다.

연료 전지 냉각제 조성물에 첨가되는 하이드로카빌 트리아졸은 방향성 트리아졸 또는 알킬 치환된 방향성 트리아졸이 바람직하고, 벤조트리아졸 또는 톨리트리아졸이 더욱 바람직하다. 가장 바람직한 하이드로카빌 트리아졸은 톨리트리아졸이다. 본 연료 전지 냉각제 조성물 중의 트리아졸 성분의 농도는 농축 조성물의 총 중량을 기초로 하여 0.001 내지 1.0 중량%, 바람직하게 0.1 내지 0.3 중량%일 수 있다. 하이드로카빌 트리아졸, 티아졸 및 기타 착화제가 낮은 전기전도율을 방해하는 금속 이온 및 이온성 오염물질의 제거에 사용될 수 있다. 용액 내의 금속 이온 및 기타 오염물질 이온은 트리아졸 또는 티아졸과 반응하여 불용성 착화물을 생성할 것이다. 침전된 착화물 형태에서 금속 또는 오염물질은 이온 전도성에 기여하지 못한다.

또한 선택적으로 하나 이상의 통상적인 침식 억제제가 본 발명의 부식-억제 연료 전지 냉각제 조성물과 함께 사용될 수 있다. 바람직한 통상적인 부식 억제제는 낮은 전기전도율을 위해 선택된다. 바람직한 통상적인 부식 억제제는 알칼리금속 수

산화물; 벤조에이트(benzoates), 실리케이트(silicates), 니트레이트(nitrates), 몰리브데이트(molybdates)의 암모늄 염 또는 아민 염; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 통상적인 부식 억제제가 사용되는 경우, 일반적으로 농축 조성물의 총 중량을 기초로 하여 0.001 내지 5.0 중량%의 농도로 존재한다.

EP-A-0,564,721에 기재된 바와 같이, 아민 중화 지방산 부식 억제제 및 이미다졸 또는 이미다졸 유도체를 사용하는 경우 중성 pH 균처로의 우수한 pH 조절 및 완충 능력이 제공된다. 예비 염기도, 예비 산도 및 pH는 산의 중화량 및/또는 이미다졸 함량을 조절함으로써 용이하게 조절된다. 이미다졸의 첨가는 pH 조절을 보조한다. 암모니아 또는 아민은 조성물의 pH를 바람직한 수준으로 조절하기 위해 첨가될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 간단히 중성 pH 범위 균처로 제조되는데, 이것은 상기 조성물을 연료 전지 냉각제로 사용하는 경우 추가되는 장점이다.

아민 카르복실레이트에 의해 제공되는 부식 방지 효과를 추가로 평가하기 위하여, 본 발명의 낮은 전기전도율 유체, 상기 실시예 7 및 9의 유체가 동적 열 전달 테스트에서 고온 알루미늄 보호에 대하여 추가로 평가되었다. 각각 50 W/cm² 및 100 W/cm²의 열유속이 사용되었다. 테스트 시간은 48시간이었다.

<표 3>

고온 알루미늄 방지

동적 열 전달 테스트				
실시예 번호		열 전달 W/cm ²	냉각제 부피%	가열된 쿠폰의 중량 감소 mg/쿠폰
실시예 7	아민 카르복실레이트	50	20	9.3
비교예 G	OAT 냉각제	50	20	55
비교예 H	하이브리드 냉각제	50	20	210
비교예 I	종래의 유럽 냉각제	50	20	320
실시예 9	아민 카르복실레이트	100	20	-3
비교예 G	OAT 냉각제	100	20	45
비교예 H	하이브리드 냉각제	100	20	308
비교예 I	종래의 유럽 냉각제	100	20	329
비교예 J	종래의 미국 냉각제	100	20	626

상업적으로 구입 가능한 OAT 냉각제(비교예 G), 유기산 및 종래의 억제제를 함유하는 상업적으로 구입 가능한 하이브리드 냉각제(비교예 H), 보락스-벤조에이트-니트라이트-니트레이트-실리케이트(borax-benzoate-nitrite-nitrate-silicate) 억제제를 함유하는 종래의 유럽 냉각제(비교예 I) 및 포스페이트를 함유하는 종래의 미국 냉각제(비교예 J)와 비교하면, 본 발명 실시예 7 및 9의 아민 카르복실레이트 억제제를 함유하는 낮은 전도성 유체는 쿠폰당 mg의 중량 손실로 표현된 부식률이 매우 낮다.

에틸렌 글리콜(MEG)로부터 프로필렌 글리콜(MPG)로의 염기 유체 변화가 전기전도율에 미치는 영향이 수중 클리콜의 상이한 농도에 대하여 표 4에 나타내어져 있다. 동일한 억제제 패키지를 함유하는 에틸렌 글리콜 냉각제에 비하여 프로필렌 글리콜 기초의 냉각제에 대한 전기전도율이 현저히 감소됨이 관찰된다. 글리콜 기초의 빙점 강하제에 대한 유용한 결빙 방지를 포괄하는 정상적인 작동은 수중 농축 열 전달 유체의 30 내지 70 부피% 범위에서 적절히 변한다. 50 부피%의 농도에서 20μS/cm 이하의 전기전도율이 MPG 기초 냉각제에서 얻어질 수 있다.

<표 4>

전기전도율에 대한 염기 유체의 영향

냉각제 농도 수중 부피%	실시예 11		실시예 12	
	MEG + 0.1% TTZ + 250 ppm DDDA + 0.5% TEA	전도율 μS/cm	MPG + 0.1% TTZ + 250 ppm DDDA + 0.5% TEA	전도율 μS/cm
0	0.86		0.86	
10	26.8		23.1	
20	41.9		30.4	
30	47.9		29.9	
40	48.9		25.75	
50	42		19.35	
60	36.8		15.33	
70	30.1		11.14	
80	23.19		7.49	
90	16.9		4.52	

100	12	2.21
-----	----	------

실시예

부식 억제제가 낮은 전기전도율을 갖는 수성 또는 비수성 열 전달 유체에 첨가될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 설명된 부식 억제제가 액체 알콜 빙점 강하제와 혼합 사용되어 낮은 전기전도율이 요구되는 냉각 시스템에서의 사용을 위한 항결빙/냉각제 농축 조성물이 제조된다. 상기 냉각제 농축 조성물은 0.01 내지 99.99 중량%, 바람직하게 90 내지 99 중량%의 수용성 액체 알콜 빙점 강하제, 및 바람직하게 아민 염기로 중화된 0.001 내지 1 중량%, 바람직하게 0.01 내지 0.05 중량%의 상기 카르복실산 부식 억제제 성분을 포함한다. 또한 선택적으로 하이드로카빌 트리아졸 및/또는 티아졸 성분이 0.001 내지 1 중량%, 바람직하게 0.1 내지 0.3 중량%의 농도 범위로 사용된다.

본 발명에서 상기 냉각제의 액체 알콜 빙점 강하제 성분은 에틸렌 글리콜; 디에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜; 및 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜의 메틸 에테르, 에틸 에테르, 프로필 에테르 및 부틸 에테르와 같은 글리콜을 포함한다. 빙점 강하제 성분으로서 에틸렌 및 프로필렌 글리콜이 특히 바람직하다. 프로필렌 글리콜은 매우 낮은 전기전도율이 요구되는 곳에서 바람직하다.

본 발명의 다른 실시예에서, 상기 부식 억제제 냉각제 농축 조성물은 10 내지 90 부피%, 바람직하게 30 내지 70 부피%의 물로 희석된다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 부식 억제제 혼합물은 빙점이 필요조건이 아닌 수용액에 사용된다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 부식 억제제 혼합물은 탄화수소 또는 폴리머 기초한 빙점 강하제 또는 그의 용액에서 부식 방지 효과를 제공하는데 사용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

낮은 전기전도율이 요구되는 냉각 시스템에서 하나 이상의 카르복실산 또는 이들의 염의 냉각제 농축 조성물로서의 용도.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 카르복실산이 C₅ 내지 C₁₈의 모노카르복실산 또는 디카르복실산인 것을 특징으로 하는 용도.

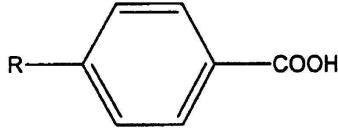
청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산이 헥산산(hexanoic acid), 헵탄산(heptanoic acid), 이소헵탄산(isoheptanoic acid), 옥탄산(octanoic acid), 2-에틸헥산산(2-ethylhexanoic acid), 노난산(nonanoic acid), 데칸산(decanoic acid), 운데칸산(undecanoic acid), 도데칸산(dodecanoic acid), 네오데칸산(neodecanoic acid) 및 사이클로헥실 부틸산(cyclohexyl butylic acid)을 포함하는 산 또는 이들의 이성질체의 그룹 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산은 하기 화학식 I의 알킬벤조산(alkylbenzoic acid)인 것을 특징으로 하는 용도:

<화학식 I>



상기 식에서 R은 C₁ 내지 C₈ 알킬 라디칼이다.

청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산이 수베르산(suberic acid), 알레제산(alezeic acid), 세바신산(sebacic acid), 운데칸디오산(undecanedioic acid), 도데칸디오산(dodecanedioic acid), 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene) 또는 테레프탈산(terephthalic acid)의 이산(diacid)을 포함하는 산 또는 이들의 이성질체의 그룹 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산이 알칼리금속 수산화물의 염으로 존재하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 상기 염이 수산화나트륨 염인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 8.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염이 암모늄 염 또는 아민 염인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 염이 에탄올아민 염(ethanolamine salt), 모폴린 염(morpholine salt) 및 n-옥틸아민 염(n-octylamine salt)을 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 10.

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카르복실산 또는 그의 염이 수용성 액체 알콜 빙점 강하제에 용해되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 수용성 액체 알콜 빙점 강하제가 글리콜인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 상기 글리콜이 디에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜; 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜의 메틸 에테르, 에틸 에테르, 프로필 에테르 및 부틸 에테르를 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 13.

제 11항에 있어서, 상기 수용성 액체 알콜 빙점 강하제가 모노에틸렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 14.

제 10항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 0.001 내지 10 중량%의 카르복실산 또는 그의 염이 90 내지 99 중량%의 액체 알콜 빙점 강하제에 용해되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 15.

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드로카빌 트리아졸(hydrocarbyl triazole), 하이드로카빌 티아졸(hydrocarbyl thiazole) 또는 이들의 혼합물이 상기 농축 조성물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 상기 트리아졸 및/또는 티아졸이 농축 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 0.5 중량%의 농도로 첨가되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 17.

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농축 조성물이 알칼리금속 수산화물; 벤조에이트(benzoates), 실리케이트(silicates), 니트레이트(nitrates), 몰리브데이트(molybdates)의 암모늄 염 또는 아민 염; 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 부식 억제제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 18.

제 17항에 있어서, 상기 부식 억제제가 농축 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5.0 중량%의 농도로 첨가되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 19.

제 1항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농축 조성물이 10 내지 90 부피%의 물로 희석되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 20.

제 1항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 농축 조성물이 30 내지 70 부피%의 물로 희석되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 21.

제 1항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 냉각 시스템이 하나 또는 복수의 연료 전지와 함께 사용되기 위한 것임을 특징으로 하는 용도.

요약

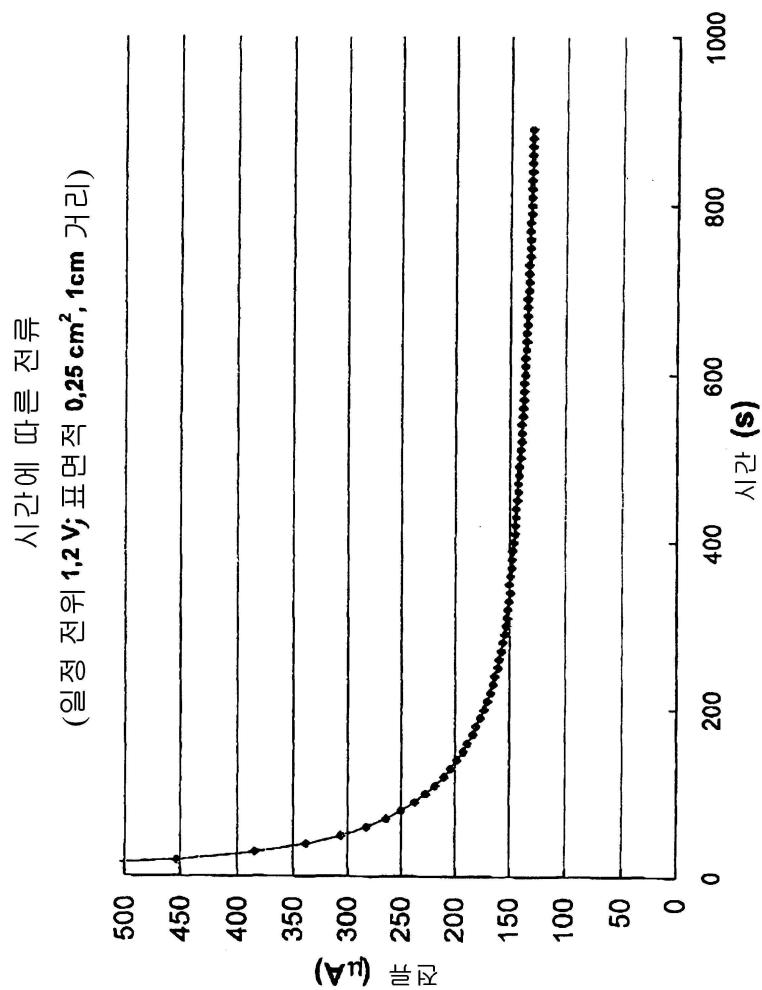
카르복실산 또는 그의 염은 낮은 전기전도율이 요구되는 냉각 시스템에서의 사용에 적합하다. 상기 조성물은 특히 연료 전지 스택에서 사용된다. 바람직한 염은 아민 염이다. 상기 염은 모노에틸렌 글리콜과 같은 액체 알콜 빙점 강하제와 함께 사용될 수 있다. 본 분야에 공지인 다른 부식 억제제 뿐만 아니라, 티아졸(thiazoles) 및/또는 트리아졸(triazoles)도 포함될 수 있다.

대표도

도 1

도면

도면1



도면2

