

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 1월 19일 (19.01.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/008795 A2

- (51) 국제특허분류:
C09K 5/16 (2006.01) C09K 5/02 (2006.01)
C09K 5/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/005229
- (22) 국제출원일: 2011년 7월 15일 (15.07.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0069128 2010년 7월 16일 (16.07.2010) KR
10-2011-0070245 2011년 7월 15일 (15.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 종로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김도완 (KIM, Do Woan) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린 3차 1006동 1104호, 305-741 Daejeon (KR). 김도경 (KIM, Do Kyoung) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 304동 206호, 305-761 Daejeon (KR). 이상일 (LEE, Sang Il) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 2단지 대우아파트 209

동 702호, 305-509 Daejeon (KR). 전희중 (JEON, Hee Jung) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 원촌동 140-1번지 SK 기술원 CRD 연구소, 305-370 Daejeon (KR). 강신영 (KANG, Sin Young) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 306동 1104호, 305-761 Daejeon (KR). 유재욱 (RYU, Jae Wook) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102동 1406호, 305-728 Daejeon (KR). 오승훈 (OH, Seung Hoon) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 대치1동 선경아파트 3동 1408호, 135-836 Seoul (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주은리더스텔 4층, 302-120 Daejeon (KR).

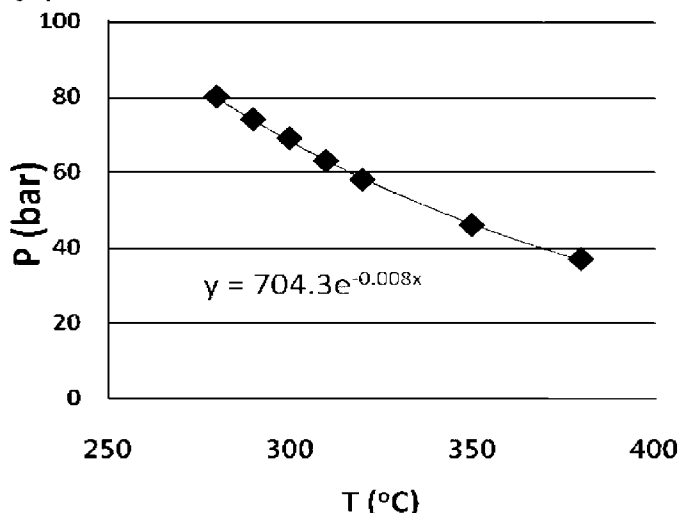
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN ORGANIC PHASE-CHANGE MATERIAL FROM ANIMAL AND PLANT OILS

(54) 발명의 명칭 : 동식물유로부터 유기 상변화 물질의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing an organic phase-change material (PCM) by means of a hydrotreating reaction of animal and plant oils. More particularly, the present invention relates to a method for preparing an organic phase-change material, which involves controlling a reaction temperature, a reaction pressure, and a supporting material for a catalyst so as to selectively adjust the weight ratio of the organic phase-change material when the organic phase change material is prepared by a hydrotreating reaction of animal and plant oils, thus obtaining the organic phase-change material in an inexpensive manner.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2012/008795 A2



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화물질(Phase Change Material(PCM))의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 동식물유의 수소화처리 반응을 통해 유기 상변화물질을 제조할 시, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 유기 상변화물질의 중량비를 선택적으로 조절하면서도 저가의 공정으로 유기 상변화물질을 얻을 수 있는 유기 상변화물질의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 동식물유로부터 유기 상변화 물질의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조 시, 촉매 존재 하에, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 홀수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량이 짝수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높도록 조절하는 유기 상변화물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 상변화물질(phase change material(PCM))은 특정한 온도에서 온도의 변화 없이 상(phase)이 변하면서 많은 열(잠열)을 흡수 또는 방출할 수 있어서 자체적으로 주위의 열을 저장하였다가 필요할 때 방출하는 물질이다. 이러한 잠열은 현열에 비해 수십 배에서 수백 배의 에너지 저장 능력과 방출 능력을 가지기 때문에 기존 현열을 이용하는 에너지 저장 소재들보다 탁월한 기능을 가진다.
- [3] 이러한 상변화물질은 그 자체의 우수한 특성 때문에 에너지산업 및 친환경 주택시스템(내장재, 냉난방, 공조시스템, 태양열시스템, 저비용 에너지 활용시스템), 스포츠 의류 및 장신구류 (등산화, 등산 배낭, 오토바이복, 인라인 스케이트, 침낭), 기능성 의류(특수 군복), 신발류 (운동화, 구두, 전문화, 특수화, 작업화), 군수 산업 시설 및 군수품, 자동차 산업(내장재, 시트), 각종 디지털 및 전열 기기의 발열 보호시스템, 의료 용구 (장기 임원환자의 욕창방지 침대, 혈액 운반 시스템) 등 여러 다양한 산업에 적용이 가능한 에너지 절약형 친환경 소재이다.
- [4] 상변화물질은 구성 물질에 따라 유기 상변화물질과 무기 상변화물질로 분류되는데, 현재 유기물은 노말-파라핀, 무기물은 염화칼슘이 대표적으로 사용되고 있다. 물성 측면에서, 유기 상변화물질은 부식성이 없고 화학 및 열적으로 안정하며 과랭(sub-cooling)이 없는 장점이 있는 반면에, 단점은 상변화 엔탈피, 밀도 및 열전도율이 낮은 것이다. 그에 반해서, 무기 상변화물질은 상변화 엔탈피와 밀도가 높은 것이 장점이지만, 단점은 과랭, 부식성, 상분리, 사이클 안정성의 결핍 등이다. 결과적으로 물성 측면에서는 유기 상변화물질이 무기 상변화물질에 비해서 우수하다고 알려져 있다.
- [5] 대표적인 유기 상변화물질인 노말-파라핀은 현재 원유 정제제품의 하나인 등유(kerosene)로부터 생산된다. 등유는 일반적으로 1-5 중량%의 노말-파라핀을 함유하고 있으며, 그 노말-파라핀의 탄소수는 넓은 범위로 존재한다. 등유로부터 노말-파라핀의 제조는 1)끓는점을 이용하여 원하는 탄소수의 혼합물 분리과정 2)후단에 사용되는 흡착제의 독(poison)으로 작용하는 혼합물 내의 황, 질소, 산소 등의 불순물 제거과정 3) 흡착제를 이용하여 혼합물 중 노말-파라핀 흡착과정 4)

탈착물질을 이용한 흡착된 노말-파라핀 탈착공정 5) 끓는점을 이용하여 탈착물질 및 각각의 노말-파라핀 분리공정을 거치는 매우 복잡하고 고가인 공정이다. 더욱이, 등유는 다양한 탄소수를 가진 성분들 및 다양한 노말-파라핀 유도체들을 포함하고 있기 때문에 우리가 필요로 하는 노말-파라핀의 농도가 높지 않으므로, 등유에서 노말-파라핀을 효과적으로 분리하는 것은 쉽지 않은 공정이다. 미국 공개특허 2010/0125162 등에서 이러한 노말-파라핀 분리 공정을 개선하기 위한 방안을 논의하고 있지만, 기본적으로 등유로부터 노말-파라핀을 분리하는 방식은 고가의 공정이기 때문에 유기 상변화물질의 범용화를 가로막고 있는 실정이다.

- [6] 한편, 주위에서 흔히 접할 수 있는 식물유로는 코코넛유, 옥수수유, 면실유, 땅콩유, 올리브유, 팜유, 팜핵유, 유채유, 캐놀라유, 참깨유, 대두유, 해바라기유, 피마자유, 아마인유, 홍화유, 자트로파유 등이 있으며 동물유로는 어유, 우지, 돈지, 감금지방 등이 있다. 일반적으로 상기 동식물유는 지방산 3분자가 글리세롤 1분자와 결합하고 있는 트리글리세라이드(triglyceride)로 구성되어 있으며, 한 종류의 동식물유를 구성하는 지방산의 종류는 대체로 단순하여 보통 3가지 종류 내의 지방산이 대부분을 차지한다. 예로, 팜유의 경우에는 C14 지방산 1 중량%, C16 지방산 43 %, C18 지방산 55 중량%로 구성되어, 대부분 C16과 C18의 지방산이 차지하고 있다.
- [7] 이러한 트리글리세라이드를 수소화 처리를 하게 되면 고농도의 노말-파라핀물질로 구성된 혼합물을 얻게 된다. 트리글리세라이드의 수소화 처리는 1) 트리글리세라이드를 지방산 3분자와 글리세롤 1분자로 분리하는 반응 2) 지방산 내의 올레핀 포화 반응 3) 탈수 반응 및 카르복시이탈 반응을 통해 지방산을 노말-파라핀으로 전환하는 반응을 동시에 수반하므로 결과적으로 트리글리세라이드 내의 지방산과 같은 탄소수를 가진 노말-파라핀 또는 지방산보다 탄소수가 하나 작은 노말-파라핀을 생산하게 된다. 예로, 팜유는 주로 C16과 C18의 지방산으로 구성된 트리글리세라이드 때문에 이러한 팜유를 수소화 처리하는 경우에는 주로 C15, C16, C17, C18의 네 종류의 노말-파라핀을 얻을 수 있다.
- [8] 노말-파라핀을 상변화 물질의 원료로 사용하는 경우, 특정한 녹는점을 지니는 단일물을 사용하는 것이 다양한 녹는점을 지니는 혼합물 형태를 사용하는 것에 비해서 상변화 물질의 적용에 유리하다. 상변화물질은 노말-파라핀의 응고 및 용해 과정의 잠열을 이용하기 때문에 각 노말-파라핀의 녹는점은 그것을 원료로 만들어지는 상변화물질의 용도를 결정한다. 예로, 녹는점이 인체 활동 영역의 온도와 유사한 C17 (녹는점 21도), C18 (녹는점 28~30도)은 각각의 용도에 맞게 주택 및 의류 용도로 사용되며, C16 (녹는점 18도) 이하의 노말-파라핀은 주로 냉에너지 저장용으로 C19 (녹는점 32~34도) 이상의 노말-파라핀은 주로 열에너지 저장용으로 사용되고 있다.
- [9] 최근에 상변화 물질의 주택 용도로의 응용이 가장 큰 각광을 받고 있으며, 향후

가장 큰 시장을 형성할 것으로 예측되고 있다. 주택용도로의 응용을 위한 상변화물질의 사용은 수동적 (Passive) 방식과 능동적 (Active) 방식으로 나눌 수 있다. 용어 그대로, 수동적 방식은 다른 냉난방 장치의 도움을 받지 않고 상변화물질만을 가지고 주택의 온도를 조절하는 방식이고, 반면에 능동적 방식은 현재 사용되고 있는 냉난방기의 보조 역할을 하여 냉난방기의 에너지를 저감하는 방식이다. 이론적으로는 수동적 방식이 가장 이상적인 방법이겠지만, 계절에 따른 기온 변화, 상변화물질의 잠열용량의 한계 및 고객 편의성을 고려했을 때 능동적 방식에서의 상변화물질 사용이 가장 적합할 것으로 판단된다. 이러한 관점에서, 상변화물질 응용을 위한 노말-파라핀 중 C17의 수요가 가장 클 것으로 예상된다. 또한, 녹는점이 10도인 C15 노말-파라핀은 냉에너지 저장용으로 가장 적합하여 수요가 클 것으로 예상된다. 그러므로 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체와 같이 비교적 조절이 용이한 인자를 제어하여 C15 및 C17과 같은 홀수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량비를 극대화할 수 있다면 상업적으로 매우 유용할 것이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화물질을 제조 시, 촉매 존재 하에, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 홀수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량이 짝수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 유기 상변화물질을 제조하는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 유기 상변화 물질의 제조방법은 수소화 처리 반응 시, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어 인자로 하여 상기 유기 상변화 물질의 중량비를 보다 효과적으로 조절되게 하는 특징이 있다. 보다 상세하게, 본 발명에 따른 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화물질의 제조 방법은 상업적으로 적용이 보다 유리하도록 촉매 존재 하에, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 하기식 1에 의해 규정되는 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 큰 것을 특징으로 한다.

- [12] (1)

$$R_{o/e} = \frac{1m_{(n)}}{1m_{(n+1)}}$$

- [13] 식1에서, 상기 n은 13 내지 21의 홀수이며, $m_{(n)}$ 은 탄소수가 n인 유기 상변화 물질의 중량이며 $m_{(n+1)}$ 은 탄소수가 (n+1)인 유기 상변화물질의 중량이다.
- [14] 또한 본 발명에 따른 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조방법은 상기 촉매의 담체가 지르코늄을 포함하며 상기 반응 온도(T, °C) 및

반응 압력(P, bar)을 제어하여 하기 식2를 만족하도록 조절하여 유기 상변화 물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 클 수 있다.

[15] $P < (704.3) * e^{-0.008T}$ (2)

[16] $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 410^{\circ}\text{C}$ $10\text{bar} \leq P \leq 150\text{bar}$

[17] 촉매의 담체가 지르코늄을 포함하며 반응온도(T, °C)는 250~410 °C이며 반응 압력(P, bar)은 10~150 bar로 제어하여 상기 식2를 만족할 경우, 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 클 수 있다. 즉, $R_{o/e}$ 이 1보다 크다는 것은 상기와 같은 범위로 반응 온도와 반응 압력을 제어하면 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량비를 짝수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량비보다 높은 비율로 얻을 수 있다는 것을 뜻한다.

[18] 상기 촉매의 담체가 지르코늄을 포함하며 반응 온도 및 반응 압력을 제어하여 상기 식2를 만족하도록 조절할 때 상기 식2에서 반응 온도(T, °C)는 $280^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$ 이며 반응 압력은 $20\text{bar} \leq P \leq 80\text{bar}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[19] 또한 본 발명에 따른 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조방법은 상기 촉매의 담체가 티타늄을 포함하며 상기 반응 온도(T, °C) 및 반응 압력(P, bar)을 제어하여 하기 식3을 만족하는 경우, 유기 상변화 물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 클 수 있다.

[20] $P < (30070) * e^{-0.023T}$ (3)

[21] $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 410^{\circ}\text{C}$ $10\text{bar} \leq P \leq 150\text{bar}$

[22] 본 발명에 따른 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조방법은 상기 촉매의 담체가 알루미늄을 포함하며 상기 반응 온도(T, °C) 및 반응 압력(P, bar)을 제어하여 하기 식4를 만족하는 경우, 유기 상변화 물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 클 수 있다.

[23] $P < (927.9) * e^{-0.009T}$ (4)

[24] $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 410^{\circ}\text{C}$ $10\text{bar} \leq P \leq 150\text{bar}$

[25] 상기 촉매의 담체가 지르코늄일 때 지르코늄 산화물 또는 지르코늄 포스페이트일 수 있으며 상기 촉매의 담체가 티타늄일 때 티타늄 산화물 또는 티타늄 포스페이트일 수 있으며 알루미늄일 경우 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 포스페이트일 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[26] 한편 본 발명에 사용되는 촉매는 간단한 공정과 유기 상변화물질의 중량비를 선택적으로 얻기 위해 내구성 및 높은 활성을 가지는 촉매를 사용한다. 본 발명에 사용되는 촉매는 담체에 활성성분이 포함되어 사용되는데 VIB, VIIB, VIIIB, VIII, IB 또는 IIB족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있으며 바람직하게 유기 상변화물질의 중량비 $R_{o/e}$ 을 보다 선택적으로 조절할 수 있는 측면에서금속 VIB족은 Mo 또는 W 일 수 있으며 금속 VIII족은 Ni, Pd, 또는 Pt일 수 있고 VIIIB족은 Fe, Co, Ru, Rh, 및 Ir군에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

- [27] 본 발명에서 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량을 짝수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 비율로 얻기 위해서 본 발명의 VIB족 금속은 담체에 대하여 0.1~70중량%로 포함되는 데, 0.1 중량% 이하로 담지 될 경우 촉매의 활성이 매우 낮아 촉매로서 작용을 하지 못하고, VIB 족이 담지 되었을 때, 산화상태로 촉매에 담지 되는데 산화물 기준으로 70 중량% 이상으로 담지하기 어렵다. 바람직하게는 VIB족 금속은 1 중량%~40 중량% 사용한다. 지, 본 발명에서 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량을 짝수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 비율로 얻기 위해서 본 발명의 VIII족 금속 또는 VIIB족 금속은 담체에 대하여 0.1~60중량%로 포함되는 데, 0.1 중량% 이하로 담지 될 경우 촉매의 활성이 매우 낮아 촉매로서 작용을 하지 못하고, 60 중량%를 초과하여 담지하기 어렵기 때문이다. VIII족 금속 또는 VIIB족 금속은 바람직하게는 0.1~20 중량%로 사용한다.
- [28] 이와 같은 이유로 본 발명에서 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량을 짝수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 비율로 얻기 위해서 본 발명에 사용되는 촉매인 Ni이 담체에 대하여 0.1~60 중량%로 포함되며 Mo이 담체에 대하여 0.1~70 중량%로 포함될 수 있으며 가장 바람직하게는 Ni이 담체에 대하여 0.1~20 중량%로 포함되고 Mo이 담체에 대하여 1~40 중량%로 포함될 수 있다.
- [29] 따라서 본 발명에 따른 유기 상변화물질의 제조방법에 있어서 촉매의 활성성분은 Ni과 Mo의 혼합물이며 Ni은 담체에 대하여 0.1~60 중량%로 포함되고 Mo이 담체에 대하여 0.1~70 중량%로 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [30] 본 발명의 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량을 짝수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 비율로 제조하는 유기 상변화물질의 제조방법에서 바람직하게 상기 촉매의 활성성분은 Ni과 Mo의 혼합물이며 촉매의 담체는 지르코늄 산화물이며 반응온도는 280~350 °C이며 반응 압력(P, bar)은 20~80 bar로 제어하여 상기 식2에 의해 규정되는 유기 상변화물질의 중량비인 R_{wc} 이 1보다 큰 유기 상변화물질을 얻을 수 있다.
- [31] 상기 동식물유는 각별히 한정이 있는 것은 아니나 코코넛유, 옥수수유, 면실유, 땅콩류, 올리브유, 팜유, 팜엑유, 유채유, 캐놀라유, 참깨유, 대두유, 해바라기유, 피마자유, 아마인유, 홍화유, 자트로파유, 어유, 우지, 돈지, 가금지방 및 이들의 지방산 또는 폐유로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있다.
- [32] 동식물 유래 지방은 주로 트리글리세라이드(Triglyceride)로 구성되는데 상기 지방의 경우 트리글리세라이드의 각 체인을 구성하는 탄소의 개수가 4 내지 36개인 지방이고, 상기 지방산의 경우, 탄소의 개수가 4 내지 36개인 지방산을 사용하는 것이 바람직하지만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [33] 본 발명의 유기 상변화물질의 제조방법에 따른 동식물유의 수소화처리

반응에서 수소에 의해 지방에 주로 존재하는 트리글리세라이드가 노말-파라핀과 부산물로서 프로판, 물, 일산화탄소 및 이산화탄소등이 생성될 수 있다. 또한 이때 생성되는 파라핀은 C13~C22이며 바람직하게 C15~C18이다.

발명의 효과

- [34] 본 발명에 따른 유기 상변화물질의 제조방법은 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조 시, 촉매 존재 하에, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 유기 상변화물질의 중량비를 선택적으로 조절하여 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물질의 중량을 짝수 탄소수를 가진 유기 상변화 물질의 중량보다 높은 비율로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [35] 또한 본 발명은 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화물질을 제조 시, 촉매 존재 하에, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 홀수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량이 짝수 탄소수를 가지는 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 유기 상변화물질을 제조해 필요로 하는 특성(용점)의 유기 상변화물질을 보다 선택적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [36] 또한 본 발명에 따라 제조된 유기 상변화물질은 요구에 부응하는 유기 상변화물질의 중량을 선택적으로 높게 조절하여 제조하면서도 저가의 공정으로 제조되므로 다양한 산업 분야에 적용되어 유기 상변화물질의 범용화를 이룰 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조 시, 촉매의 담체가 지르코늄을 포함하며 반응온도가 250~410 °C 및 반응 압력이 10~150 bar 영역에서 유기 상변화 물질의 중량비인 $R_{o/c}$ 이 1인 반응온도와 반응압력을 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 2는 제조된 유기 상변화 물질을 분리하여 얻어진 옥타데칸(C18)을 DSC로 분석한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [39] 이하 본 발명의 구체적인 예를 설명하고자 하나 이는 본 발명의 범위를 이 있는 것은 아니다.
- [40]
- [41] 실시예 1: NiMo/ZrO₂촉매의 제조
- [42] 지름 1mm 크기의 ZrO₂ 200 g을 담체로 사용하여 Mo이 10 중량%, Ni이 3 중량%인 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo 전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 “AHM”)를 사용하였으며, Ni 전구체로는 Nickel nitrate hexahydrate (이후 “NNH”)를 사용하였다. Mo, Ni 금속의 경우 다양한 전구체를 사용할 수 있으며, 상기 전구체로만 한정하는 것은 아니다.
- [43] NiMo/ZrO₂ 촉매는 다음과 같은 순서로 제조되었다.

- [44] 먼저 AHM을 증류수에 녹여 제조한 수용액을 ZrO_2 담체에 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 Mo/ZrO_2 를 제조하였다.
- [45] NNH을 증류수에 녹인 다음, 상기 Mo/ZrO_2 촉매를 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 $NiMo/ZrO_2$ 촉매를 제조하였다.
- [46] 상기 절차에 따라 제조한 촉매 6 cc를 원통형 반응기에 충전한 다음, 상온 조건에서 R-LGO를 feed로 하여, 0.08 cc/min의 속도로 도입하고, 압력 45 bar, H_2 flow를 16 cc/min의 속도로 흘리면서 320 °C까지 승온하고 320 °C에서 도달하면 3시간 동안 전처리 하였다.
- [47]
- [48] 실시예 2: $NiMo/TiO_2$ 촉매의 제조
- [49] 지름 1mm 크기의 TiO_2 200 g 을 담체로 사용하여 Mo가 약 10 중량%, Ni이 약 3중량%인 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo전구체로는 AHM를, Ni 전구체로는 NNH를 사용하였다.
- [50] Mo, Ni 금속의 경우 다양한 전구체를 사용할 수 있으며, 상기 전구체로만 한정하는 것은 아니다. 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 전처리 하였다.
- [51]
- [52] 실시예 3: $NiMo/Al_2O_3$ 촉매의 제조
- [53] 지름 1mm 크기의 Al_2O_3 200 g을 담체로 사용하여 Mo가 약 10 중량%, Ni이 약 3중량%인 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo전구체로는 AHM를, Ni 전구체로는 NNH를 사용하였다.
- [54] Mo, Ni 금속의 경우 다양한 전구체를 사용할 수 있으며, 상기 전구체로만 한정하는 것은 아니다. 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 전처리 하였다.
- [55]
- [56] 실시예 4: 팜유 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화물질 혼합물의 제조
- [57] 실시예 1에서 제조한 $NiMo/ZrO_2$ 촉매, 실시예 2에서 제조한 $NiMo/TiO_2$ 촉매 또는 실시예 3에서 제조한 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매를 반응온도 300 °C, 반응압력 30 bar, 수소 100 cc/min의 도입 조건에서, feed인, 1 중량% DMDS(di-Methyl Disulfide)가 포함된 팜유를 0.1 cc/min (LHSV = 1)의 속도로 각각 반응시켰다. 피드의 경우, 모든 동식물유 및 이들의 지방산 또는 폐유 중 어느 하나 또는 둘이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 팜유로만 한정하는 것은 아니다.
- [58] 피드로서 정제 전의 동식물유나 특히 폐유를 사용하는 경우에는 피드 내에 포함된 불순물이 촉매의 활성을 저하 시키거나 혹은 원하지 않은 반응을 야기할 수가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 동식물유의 수소화 처리 반응 전에 동식물유에 함유된 불순물을 제거하는 단계를 더 포함하여야 한다. 기공크기가

0.1-100 μm 인 필터를 사용하여 동식물유 내의 불순물을 걸러 주었다. 불순물을 제거의 경우, 통상적으로 알려진 모든 제거 방법을 사용할 수 있으며, 상기 필터링 방법으로만 한정하는 것은 아니다.

[59] 원유 정제를 목적으로 하는 수소화처리 반응의 경우, 피드 자체에 황이 포함되어 있기 때문에 따로 황화합물을 혼합하지 않아도 촉매의 활성이 유지된다. 그러나 동식물유의 수소화처리 반응의 경우, 피드로 사용하는 동식물유에는 황이 포함되어 있지 않고, 오히려 황과 같은 족인 산소가 포함되어 있어 촉매가 산소와의 반응으로 쉽게 비활성화 되는 단점이 있었다. 이를 극복하기 위해서, 1 중량%의 DMDS(di-Methyl Disulfide) 황화합물을 피드와 혼합하여 처리하였다.

[60] 8시간마다 시료 채취(sampling)를 하였고, 얻어진 생성물(product)의 반응 성상은 simdist 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과는 표 1에 도시하였다.

[61] 표 1

[Table 1]

	NiMo/ZrO ₂ (중량%)	NiMo/TiO ₂ (중량%)	NiMo/Al ₂ O ₃ (중량%)
C15	27	23	25
C16	17	21	18
C17	33	27	30
C18	21	27	24
C19+ (미전환물)	2	2	3
합 계	100	100	100

[62] 표 1에 나타난 결과를 보면, NiMo/ZrO₂ 및 NiMo/TiO₂ 및 NiMo/Al₂O₃ 촉매들 모두에 대해서 팜유 내 트리글리세라이드의 노말-파라핀(C15-C18)으로의 전환율은 97~98%이었다. 또한, NiMo/ZrO₂, NiMo/Al₂O₃, NiMo/TiO₂ 촉매 순으로 카르복시 이탈 반응이 탈수 반응에 비해 우세하여 C15와 C17 성분이 C16과 C18 성분에 비해서 상대적으로 많이 생성된다는 것을 알 수 있었다.

[63]

[64] 실시예 5: NiMo/ZrO₂ 촉매 하에서의 반응온도 및 반응 압력에 따른 유기 상변화물질의 중량비 조절

[65] 반응온도 300 °C에서 반응압력을 20, 30, 70, 100 bar로 변경하는 것을 제외하고는, NiMo/ZrO₂ 촉매에 대해서 실시예 4와 동일하게 반응을 실시하였으며, 그 결과는 표 2에 도시하였다.

[66] 표 2

[Table 2]

압력 (bar)	C15 (wt%)	C16 (wt%)	C17 (wt%)	C18 (wt%)	C19+ (wt%)	(C15+ C17)/ (C16+ C18)
20	28	15	36	18	3	1.94
30	27	17	32	21	3	1.55
70	21	22	27	27	3	0.98
100	19	24	24	30	3	0.80

[67]

[68] 표 2에 나타난 결과를 보면, NiMo/ZrO₂ 촉매 하에서 동일한 반응온도에서 반응압력이 높을수록 탈수 반응이 카르복시 이탈 반응에 비해 우세하여 C16과 C18 성분이 C15와 C17 성분에 비해서 상대적으로 많이 생성된다는 것을 알 수 있었다.

[69]

[70] 반응압력 30 bar에서 반응온도를 280, 290, 300, 310, 320, 350, 380 °C로 변경하는 것을 제외하고는, NiMo/ZrO₂ 촉매에 대해서 실시예 4와 동일하게 반응을 실시하였으며, 그 결과는 표 3에 도시하였다.

[71]

[72] 표 3

[Table 3]

반응온 도 (°C)	C15 (wt%)	C16 (wt%)	C17 (wt%)	C18 (wt%)	C19+ (wt%)	(C15+ C17)/ (C16+ C18)
280	22	15	38	19	6	1.76
290	26	16	33	21	4	1.59
300	27	17	32	22	2	1.51
310	25	18	33	22	2	1.45
320	24	19	31	24	2	1.28
350	25	19	27	24	5	1.21
380	25	19	23	22	11	1.17

[73] 표 3에 나타난 결과를 보면, NiMo/ZrO₂ 촉매 하에서 동일한 반응압력에서 반응온도가 높을수록 탈수 반응이 카르복시 이탈 반응에 비해 우세하여 C16과 C18 성분이 C15와 C17 성분에 비해서 상대적으로 많이 생성된다는 것을 알 수 있었다.

[74] 표 2의 결과들을 내삽한 결과, 반응온도 300 °C에서는 반응압력 약 69bar 이상에서는 R_{oe} 이 1보다 작았으며, 약 69bar 이하에서는 R_{oe} 이 1보다 크다는 것을 확인할 수 있었다. 동일한 방법으로 280, 290, 310, 320, 350, 380 °C의 각 반응온도에서의 $R_{oe}=1$ 이 되는 반응압력을 구하였으며, 그 결과를 도 1에 도시하였다. 또한, 도 1에서 보이는 것과 같이 각 온도에서의 $R_{oe}=1$ 이 되는 반응압력 값들의 추세를 통해 $R_{oe}=1$ 이 될 때의 반응온도 (T, °C)와 반응압력 (P, bar)의 관계를 아래와 같이 구할 수 있었다.

[75] $P = (704.3) * e^{-0.008T}$

[76] 그러므로 $P < (704.3) * e^{-0.008T}$ 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 컸으며, 반대로 $P > (704.3) * e^{-0.008T}$ 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 작다는 것을 알 수 있었으며 이러한 결과로부터 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물의 중량을 짝수를 가진 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 중량으로 얻을 수 있음을 또한 알 수 있었다.

[77] 그러므로 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 컸으며, 반대로 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 작다는 것을 알 수 있었으며 이러한 결과로부터 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 홀수 탄소수를 가진 유기 상변화물의 중량을 짝수를 가진 유기 상변화물질의 중량보다 선택적으로 높은 중량으로 얻을 수 있음을 또한 알 수 있었다.

[78]

[79] 실시예 6: NiMo/TiO₂ 촉매 하에서의 반응온도 및 반응 압력에 따른 유기 상변화물질의 중량비 조절

[80] NiMo/ZrO₂ 촉매 대신에 NiMo/TiO₂ 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 반응을 실시하여, 각 온도에서의 $R_{o/e} = 1$ 이 되는 반응압력 값들의 추세를 통해, $R_{o/e} = 1$ 이 될 때의 반응온도 (T, °C)와 반응압력(P, bar)의 관계를 아래와 같이 구할 수 있었다.

[81] $P = (30070) * e^{-0.023T}$

[82] 그러므로 $P < (30070) * e^{-0.023T}$ 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 컸으며, 반대로 $P > (30070) * e^{-0.023T}$ 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 작다는 것을 알 수 있었다.

[83]

[84] 실시예 7: NiMo/Al₂O₃ 촉매 하에서의 반응온도 및 반응 압력에 따른 유기 상변화물질의 중량비 조절

[85] NiMo/ZrO₂ 촉매 대신에 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 반응을 실시하여, 각 온도에서의 $R_{o/e} = 1$ 이 되는 반응압력 값들의 추세를 통해, $R_{o/e} = 1$ 이 될 때의 반응온도 (T, °C)와 반응압력(P, bar)의 관계를 아래와 같이 구할 수 있었다.

[86] $P = (927.9) * e^{-0.009T}$

[87] 그러므로 $P < (927.9) * e^{-0.009T}$ 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 컸으며, 반대로 $P > (927.9) * e^{-0.009T}$ 인 경우는 $R_{o/e}$ 이 1보다 작다는 것을 알 수 있었다.

[88]

[89] 이상에서 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화 물질의 제조 시, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 유기 상변화물질의 중량비를 선택적으로 조절하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

[90]

[91] 실시예 8: 중량비가 선택적으로 제어된 유기 상변화 물질의 분리

[92] 실시예 1에서 제조한 NiMo/ZrO 촉매를 사용하여 실시예 4와 동일한 반응을

실시하여 얻은, 1 중량% C14, 24 중량% C15, 19 중량% C16, 31 중량% C17, 23 중량% C18 및 2 중량% 미전환유의 조성을 가지는 상변화물질 혼합물을 증류 방법을 통해 각각의 상변화물질로 분리를 실시하였다.

[93] 피드 10,000 kg/hr 조건에서, 각 성분을 93% 순도로 분리한 경우의 결과를 표 4에 나타내었고, 99% 순도로 분리한 경우의 결과를 표 5에 각각 나타내었다.

[94] 생성물 분리의 경우, 통상적으로 알려진 모든 분리 방법을 사용할 수 있으며, 상기 증류 방법으로만 한정하는 것은 아니다.

[95] 표 4

[Table 4]

	피드	C15	C16	C17	C18	무거운 컷
온도 (°C)	30	268.8	274.7	278.1	262.3	300.4
압력 (bar)	2	1	0.8	0.6	0.3	0.6
분리 후 조성 kg/hr	10000	2500	1920	3150	2230	200
질량 유속 kg/hr						
C14	100.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C15	2400.00	2325.0 0	75.00	0.00	0.00	0.00
C16	1900.00	75.00	1784.89	40.11	0.00	0.00
C17	3100.00	0.00	60.11	2929.49	110.40	0.00
C18	2300.00	0.00	0.00	180.40	2073.90	45.71
C19+	200.00	0.00	0.00	0.00	45.70	154.30
질량 조성						
C14	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
C15	0.24	0.93	0.04	0.00	0.00	0.00
C16	0.19	0.03	0.93	0.01	0.00	0.00
C17	0.31	0.00	0.03	0.93	0.05	0.00
C18	0.23	0.00	0.00	0.06	0.93	0.23
C19+	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.77

[96] 표 5

[Table 5]

	피드	가변 온도	C15	C16	C17	C18	부기온 온도
온도 (°C)	30	254	256.5	262.6	270.1	262.8	302.4
압력 (bar)	2	1	0.75	0.6	0.5	0.3	0.6
분리 조상 kg/hr	10000	100	2400	1900	3105	2280	215
질량 유속 kg/hr							
C14	100.00	87.88	12.12	0.00	0.00	0.00	0.00
C15	2400.00	12.12	2376.0 5	11.83	0.00	0.00	0.00
C16	1900.00	0.00	11.77	1881.0 0	7.23	0.00	0.00
C17	3100.00	0.00	0.00	7.17	3073.9 8	13.85	0.00
C18	2300.00	0.00	0.00	0.00	23.79	2257.2 0	19.01
C19+	200.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.95	196.0 5
질량 조성							
C14	0.01	0.88	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
C15	0.24	0.12	0.99	0.01	0.00	0.00	0.00
C16	0.19	0.00	0.01	0.99	0.00	0.00	0.00
C17	0.31	0.00	0.00	0.00	0.99	0.01	0.00
C18	0.23	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	0.00
C19+	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91

[97] 반응온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 유기 상변화 물질의 중량비를 이미 선택적으로 조절하여 얻어진 유기 상변화 물질의 혼합물을 분리한 표 4 내지 5의 결과를 보면, 93% 순도로 분리한 경우에는 4개의 증류탑을 이용하고 99% 순도로 분리한 경우에는 5개의 증류탑을 이용하여, 비교적 간단한 방법으로 고순도의 상변화물질을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[98]

[99] 실시예 9: 유기 상변화물질의 특성 분석

[100] 실시예 8에서 팜유로부터 제조, 분리한 각각의 노말-파라핀(C15-C18) 중 순도 99%의 옥타데칸 (C18)을 DSC를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 도 2에 나타내었다. DSC 실험은 질소 분위기 하에서 영하 10도부터 60도까지 5 K/min 속도로 온도 상승한 후 5분간 유지하였으며 그 후 영하 10도까지 동일한 속도로 온도 하강한 후 5분간 유지하는 방법으로 수행되었다. 온도 변화 동안 상변화물질의 안정성을 평가하기 위해서 위와 동일한 실험을 10회 반복 실시하였다.

[101] 도 2의 결과를 보면, 팜유로부터 얻어진 옥타데칸(C18)은 온도 상승의 경우에 27.7도부터 용융을 시작하여 주로 30도 부근에서 용융이 진행되었으며 이 때

흡수한 잠열량은 212.6 J/g 이었다. 반면에, 온도 하강의 경우에는 26.6도부터 응고를 시작하여 주로 26도 부근에서 응고가 진행되었으며 이 때 방출한 잠열량은 212.3 J/g 이었다. 10회 반복 평가에서도 녹는점, 어는점 및 그 때의 잠열량은 변화가 없었다.

- [102] 이 상에서 팜유로부터 제조, 분리한 상변화물질은 좁은 온도 영역에서의 상변화, 높은 잠열량 및 높은 안정성 등과 같이 상변화물질에 적합한 물성들을 지니고 있다는 것을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 동식물유의 수소화처리 반응을 통한 유기 상변화물질의 제조 시, 촉매의 존재 하에, 반응 온도, 반응 압력 및 촉매의 담체를 제어하여 하기식 1에 의해 규정되는 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.

(1)

$$R_{o/e} = \frac{m_{(n)}}{m_{(n+1)}}$$

식1에서, 상기 n은 13 내지 21의 홀수이며, $m_{(n)}$ 은 탄소수가 n인 유기 상변화물질의 중량이며 $m_{(n+1)}$ 은 탄소수가 (n+1)인 유기 상변화물질의 중량이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 촉매의 담체가 지르코늄을 포함하며 상기 반응 온도(T, °C) 및 반응 압력(P, bar)을 제어하여 하기 식2를 만족하는 경우, 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.

$$P < (704.3) * e^{-0.008T} \quad (2)$$

$$250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 410^{\circ}\text{C} \quad 10\text{bar} \leq P \leq 150\text{bar}$$

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 촉매의 담체가 티타늄을 포함하며 상기 반응 온도(T, °C) 및 반응 압력(P, bar)을 제어하여 하기 식3을 만족하는 경우, 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.

$$P < (30070) * e^{-0.023T} \quad (3)$$

$$250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 410^{\circ}\text{C} \quad 10\text{bar} \leq P \leq 150\text{bar}$$

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 촉매의 담체가 알루미늄을 포함하며 상기 반응 온도(T, °C) 및 반응 압력(P, bar)을 제어하여 하기 식4를 만족하는 경우, 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/e}$ 이 1보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.

$$P < (927.9) * e^{-0.009T} \quad (4)$$

$$250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 410^{\circ}\text{C} \quad 10\text{bar} \leq P \leq 150\text{bar}$$

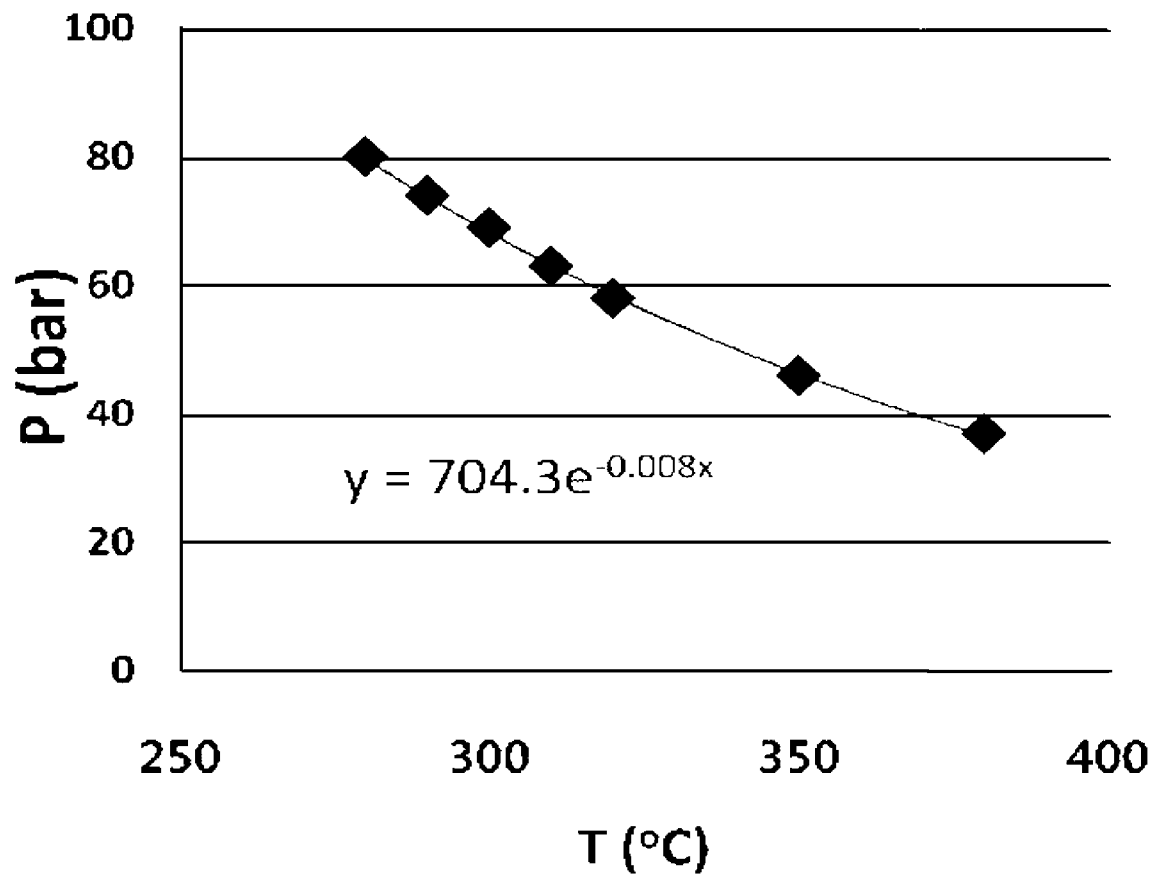
[청구항 5] 제2항에 있어서, 지르코늄은 지르코늄 산화물 또는 지르코늄 포스페이트인 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.

- [청구항 6] 제3항에 있어서,
티타늄은 티타늄 산화물 또는 티타늄 포스페이트인 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
알루미늄은 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 포스페이트인 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 담체에 활성성분으로 VIB, VIIB, VIIB, VIII, IB 또는 IIB족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 금속 VIB족은 Mo 또는 W이며, 금속 VIII족은 Ni, Pd, 또는 Pt이며, 금속 VIIB족은 Fe, Co, Ru, Rh, 또는 Ir인 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 담체에 대하여 Ni이 0.1~60 중량%로 포함되고 Mo이 담체에 대하여 0.1~70 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 촉매의 활성성분은 Ni과 Mo의 혼합물이며 촉매의 담체는 지르코늄 산화물이며 하기식 2에 의해 규정되는 유기 상변화물질의 중량비인 $R_{o/c}$ 이 1보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 상변화물질의 제조방법.

$$P < (704.3) * e^{-0.008T} \quad (2)$$

$$280^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C} \quad 20\text{bar} \leq P \leq 80\text{bar}$$
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 동식물유는 코코넛유, 옥수수유, 면실유, 땅콩류, 올리브유, 팜유, 팜엑유, 유채유, 캐놀라유, 참깨유, 대두유, 해바라기유, 피마자유, 아마인유, 홍화유, 자트로파유, 어유, 우지, 돈지, 가금지방 및 이들의 지방산 또는 폐유로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 상변화물질의 제조방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

