

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-504451

(P2015-504451A)

(43) 公表日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
C09K 5/06 (2006.01)	C09K	5/06	H	4H006
C07C 9/14 (2006.01)	C07C	9/14		
C07C 9/22 (2006.01)	C07C	9/22		
C07C 1/04 (2006.01)	C07C	1/04		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-539324 (P2014-539324)	(71) 出願人	390023685
(86) (22) 出願日	平成24年10月31日 (2012.10.31)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(85) 翻訳文提出日	平成26年5月26日 (2014.5.26)		・マーチャツピイ・ペー・ウイ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/071564		SHELL INTERNATIONAL
(87) 国際公開番号	W02013/064539		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開日	平成25年5月10日 (2013.5.10)		PPIJ BESLOTEN VENNO
(31) 優先権主張番号	11187378.2		OTSHAP
(32) 優先日	平成23年11月1日 (2011.11.1)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パラフィンワックス

(57) 【要約】

本発明は、9～24個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスを提供する。その他の形態において、本発明は、フ9～24個の炭素原子を有するパラフィンを含み、15～40の範囲の融点を有するフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスを含む、熱エネルギー貯蔵材料を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

9 ~ 24 個の炭素原子を有するパラフィンを含み、15 ~ 40 の範囲の融点を有する、フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックス。

【請求項 2】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの40における動粘度が、3.0 cStより高く、好ましくは4.0 cStより高く、より好ましくは4.5 cStより高い、請求項1に記載のパラフィンワックス。

【請求項 3】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの100における動粘度が、0.5 cStより高く、好ましくは1.0 cStより高く、より好ましくは1.5 cStより高い、請求項1または2に記載のパラフィンワックス。

10

【請求項 4】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの40における密度が、0.60 ~ 0.85 kg/m³、好ましくは0.70 ~ 0.80 kg/m³、より好ましくは0.75 ~ 0.77 kg/m³である、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載のパラフィンワックス。

【請求項 5】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの15における密度が、0.65 ~ 0.90 kg/m³、好ましくは0.70 ~ 0.85 kg/m³、より好ましくは0.75 ~ 0.80 kg/m³、最も好ましくは0.77 ~ 0.80 kg/m³である、請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載のパラフィンワックス。

20

【請求項 6】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの比熱容量が、2.15 ~ 2.35 J/g の範囲、好ましくは2.18 ~ 2.30 J/g の範囲である、請求項1 ~ 5のいずれか一項に記載のパラフィンワックス。

【請求項 7】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスが、150 ~ 220 J/g、好ましくは160 ~ 210 J/g、より好ましくは180 ~ 210 J/gの潜熱を有する、請求項1 ~ 6のいずれか一項に記載のパラフィンワックス。

30

【請求項 8】

前記16 ~ 18個の炭素原子を有するフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンの量が、14 ~ 20個の炭素原子を有するフィッシャー - トロブシュパラフィンの総量に対して、少なくとも85 wt%、好ましくは少なくとも90 wt%、より好ましくは少なくとも95 wt%である、請求項1 ~ 7のいずれか一項に記載のパラフィンワックス。

【請求項 9】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導ワックスが、20 ~ 24、好ましくは21 ~ 23の範囲の融点を有する、請求項8に記載のパラフィンワックス。

【請求項 10】

前記18 ~ 20個の炭素原子を有するフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンの量が、16 ~ 22個の炭素原子を有するフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンの総量に対して、少なくとも80 wt%、好ましくは少なくとも85 wt%、より好ましくは少なくとも90 wt%、最も好ましくは少なくとも95 wt%である、請求項1 ~ 7のいずれか一項に記載のパラフィンワックス。

40

【請求項 11】

前記フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスが、25 ~ 30、好ましくは26 ~ 28の範囲の融点を有する、請求項10に記載のパラフィンワックス。

【請求項 12】

請求項1 ~ 11のいずれか一項に記載のパラフィンワックスを含む熱エネルギー貯蔵材料。

50

【請求項 13】

前記材料が、少なくとも90wt%、好ましくは少なくとも95wt%、より好ましくは少なくとも98wt%の請求項1～11のいずれか一項に記載のパラフィンワックスを含む、請求項12に記載の材料。

【請求項 14】

熱エネルギー貯蔵用途における相変化材料としての請求項1～11のいずれか一項に記載のパラフィンワックスの使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フィッシャー-トロプシュパラフィンワックスと、このパラフィンワックスを含む熱エネルギー貯蔵材料を提供する。さらに、本発明は、熱エネルギー貯蔵用途における相変化材料としてのパラフィンワックスの使用を提供する。

【背景技術】**【0002】**

パラフィンワックスは、様々な方法により得ることができる。US 2,692,835は、原油からパラフィンワックスを誘導する方法を開示している。またパラフィンワックスは、いわゆるフィッシャー-トロプシュ法を用いても得ることができる。このような方法の例は、WO 2002/102941、EP 1498469、およびWO 2004/009739に開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】米国特許第2692835号明細書

【特許文献2】国際公開第2002/102941号

【特許文献3】欧州出願公開1498469号

【特許文献4】国際公開第2004/009739号

【発明の概要】**【0004】**

現在、驚くべきことに、特定のフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスは、熱エネルギー貯蔵材料において有利に使用できることが見出された。

【0005】

この目的を達成するために本発明は、9～24個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスであって、フィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスが、15～40の範囲の融点を有する、上記パラフィンワックスを提供する。

【0006】

本発明の利点は、パラフィンワックスが驚くほど高い潜熱を有する点にあり、この高い潜熱により、あらゆる特定の低温の熱エネルギー貯蔵用途のための貯蔵材料において必要となるパラフィンワックスの量を少なくすることができる。

【発明を実施するための形態】**【0007】**

本発明に係るフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスは、フィッシャー-トロプシュ法によって誘導される。フィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスは、当業界公知である。用語「フィッシャー-トロプシュ誘導」とは、パラフィンワックスが、フィッシャー-トロプシュ法の合成生成物であるか、あるいはフィッシャー-トロプシュ法の合成生成物から誘導されることを意味する。またフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスは、GTL(ガス・トゥ・リキッド)パラフィンワックスと称されることもある。フィッシャー-トロプシュ法の例は、WO 2002/102941、EP 1498469、およびWO 2004/009739で示されており、これらの教示は、参照

10

20

30

40

50

により本明細書に組み入れられる。

【0008】

フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィン、主として n - パラフィンである。好ましくは、以下で述べられるように、本発明に係るフィッシャー - トロブシュ誘導ワックスは、90 wt % より多くの n - パラフィン、好ましくは 95 wt % より多くの n - パラフィンを含む。

【0009】

本発明によれば、フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスは、9 ~ 24 個の炭素原子を有するパラフィンを含む。フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスは、フィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンの総量に基づいて、好ましくは 9 ~ 30 個の炭素原子を有するフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンの総量に基づいて、好ましくは少なくとも 70 wt %、より好ましくは少なくとも 85 wt %、より好ましくは少なくとも 90 wt %、より好ましくは少なくとも 95 wt %、最も好ましくは少なくとも 98 wt % の、9 ~ 24 個の炭素原子を有するフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンを含む。

10

【0010】

本発明に係るフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの 40 における動粘度は (ASTM D445 に従って)、適切には 3.0 cSt より高く、好ましくは 4.0 cSt より高く、より好ましくは 4.5 cSt より高い。本発明に係るフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの 40 における動粘度は (ASTM D445 に従って)、典型的には 20 cSt 未満、好ましくは 15 cSt 未満、より好ましくは 10 cSt 未満である。

20

【0011】

また、本パラフィンワックスの 100 における動粘度は (ASTM D445 に従って)、0.5 cSt より高く、好ましくは 1.0 cSt より高く、より好ましくは 1.5 cSt より高い。本パラフィンワックスの 100 における動粘度は (ASTM D445 に従って)、典型的には 15 cSt 未満、好ましくは 10 cSt 未満、より好ましくは 5 cSt 未満である。

【0012】

さらに、本パラフィンワックスの 40 における密度は (ASTM D1298 に従って)、好ましくは 0.60 ~ 0.85 kg/m³、より好ましくは 0.70 ~ 0.80 kg/m³、最も好ましくは 0.75 ~ 0.77 kg/m³ である。

30

【0013】

本パラフィンワックスの 15 における密度は (ASTM D1298 に従って)、好ましくは 0.65 ~ 0.90 kg/m³、より好ましくは 0.70 ~ 0.85、より好ましくは 0.75 ~ 0.80、最も好ましくは 0.77 ~ 0.80 kg/m³ である。

【0014】

本発明に係るフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの比熱容量は (ASTM E1269 - 05 に従って)、好ましくは 2.10 ~ 2.40 J/g の範囲、より好ましくは 2.15 ~ 2.40 J/g の範囲、より好ましくは 2.15 ~ 2.35 J/g の範囲、最も好ましくは 2.18 ~ 2.30 J/g の範囲である。フィッシャー - トロブシュ誘導ワックスのこの比較的高い比熱容量は、温度 1 度あたりに高い熱量を吸収および貯蔵可能ということなので、有利である。

40

【0015】

特に好ましくは、本発明に係るフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの潜熱は (メトラ - トレド (Mettler Toledo) の示差走査熱量測定 (DSC) を用いた ASTM E793 に従って)、150 ~ 220 J/g、好ましくは 160 ~ 210 J/g、より好ましくは 180 ~ 210 J/g である。本発明に係るフィッシャー - トロブシュ誘導パラフィンワックスの潜熱は驚くほど高いため、このワックスは、以下で述べられるように、熱エネルギー貯蔵用途で相変化材料として有利に用いられる可能性がある。

50

【0016】

第一の実施態様において、本発明に係るフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスの主成分(すなわち50wt%より多く)は、14~20個、好ましくは16~18個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンを含む。16~18個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュパラフィンの量は、9~24個の炭素原子、好ましくは14~20個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュパラフィンの総量に対して、好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも75wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、より好ましくは少なくとも85wt%、より好ましくは少なくとも90wt%、最も好ましくは少なくとも95wt%である。

【0017】

9~24個の炭素原子、好ましくは14~20個の炭素原子、より好ましくは16~18個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンを含むフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスの融点は(ASTM E794に従って)、適切には10~50の範囲、好ましくは15~40の範囲、より好ましくは15~32の範囲、より好ましくは15~30の範囲、より好ましくは20~30の範囲、より好ましくは20~25の範囲、より好ましくは20~24の範囲、最も好ましくは21~23の範囲である。

【0018】

好ましくは、本発明の第一の実施態様において、フィッシャー-トロブシュから誘導された9~24個の炭素原子、好ましくは14~20個の炭素原子を有するパラフィンの総量に対して少なくとも85wt%の16~18個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスの融点は(ASTM E794に従って)、21~23の範囲である。また、9~24個の炭素原子、好ましくは14~20個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンの総量に対して少なくとも85wt%の16~18個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスの潜熱は、180~210J/gである。

【0019】

第二の実施態様において、本発明に係るフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスの主成分(すなわち50wt%より多く)は、16~22、好ましくは18~20個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンを含む。18~20個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンの量は、9~24個の炭素原子、好ましくは16~22個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンの総量に対して、好ましくは少なくとも65wt%、より好ましくは少なくとも70wt%、より好ましくは少なくとも75wt%、より好ましくは少なくとも80wt%、より好ましくは少なくとも85wt%、より好ましくは少なくとも90wt%、最も好ましくは少なくとも95wt%である。

【0020】

16~22個、好ましくは18~20個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンを含むフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスの融点は(ASTM E794に従って)、適切には10~50の範囲、好ましくは15~40の範囲、より好ましくは15~32の範囲、より好ましくは15~30の範囲、より好ましくは20~30の範囲、より好ましくは25~30の範囲、最も好ましくは26~28の範囲である。

【0021】

好ましくは、本発明の第二の実施態様において、9~24個の炭素原子、好ましくは16~22個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンの総量に対して少なくとも80wt%の18~20個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックスは、26~28の範囲の融点を有する。また、9~24個の炭素原子、好ましくは16~22個の炭素原子を有するフィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンの総量に対して少なくとも80wt%の18~20個の炭素原子を有

10

20

30

40

50

するパラフィンを含むフィッシャー - トロプシュ誘導パラフィンワックスの潜熱は、180 ~ 210 J / g である。

【0022】

フィッシャー - トロプシュ法が行われる温度および圧力は、合成ガスから炭化水素への変換の程度に作用し、パラフィンの分岐化のレベル（従ってイソパラフィンの量）に影響を与えることが当業者公知である。典型的には、フィッシャー - トロプシュ誘導ワックスの製造方法は、25 bar a より高い圧力で行ってもよい。フィッシャー - トロプシュ法は、好ましくは35 bar a より高い圧力、より好ましくは45 bar a より高い圧力、最も好ましくは55 bar a より高い圧力で行われる。フィッシャー - トロプシュ法における実用上の上限は200 bar a であり、本方法は、好ましくは120 bar a 未満、より好ましくは100 bar a 未満の圧力で行われる。

10

【0023】

フィッシャー - トロプシュ法は、適切には170 ~ 290 の温度、好ましくは180 ~ 270 の温度、より好ましくは200 ~ 250 の温度で行われる低温プロセスである。

【0024】

イソパラフィンの量は、9 ~ 24 個の炭素原子を有するパラフィンの総量に対して、適切には20 wt % 未満、好ましくは10 wt % 未満、より好ましくは7 wt % 未満、最も好ましくは4 wt % 未満である。

【0025】

本発明に係るフィッシャー - トロプシュ誘導パラフィンワックスは、適切には90 wt % より多くの n - パラフィン、好ましくは95 wt % より多くの n - パラフィンを含む。さらに、本パラフィンワックスは、イソパラフィン、シクロアルカン、およびアルキルベンゼンを含んでもよい。

20

【0026】

本発明に係るフィッシャー - トロプシュ誘導ワックスを製造するためのフィッシャー - トロプシュ法は、スラリー・フィッシャー - トロプシュ法、沸騰床 (ebullated bed)、または固定床・フィッシャー - トロプシュ法であってもよく、特に多管式の固定床であってもよい。フィッシャー - トロプシュ法の生成物ストリームは、通常は、水のストリームと、未変換の合成ガス、二酸化炭素、不活性ガスを含むガスストリームと、C1 ~ C3、およびC4 + ストリームとに分けられる。

30

【0027】

完全なフィッシャー - トロプシュ炭化水素系生成物は、適切にはC1 ~ C200 画分、好ましくはC3 ~ C200 画分、より好ましくはC4 ~ C150 画分を含む。

【0028】

本発明に係るフィッシャー - トロプシュ誘導パラフィンワックスは、フィッシャー - トロプシュによる炭化水素系生成物から蒸留により得ることが適切である。市販の装置を用いてもよい。蒸留は大気圧で行ってもよいが、減圧が用いられる場合もある。

【0029】

C3 ~ C200 画分、好ましくはC4 ~ C150 画分を含むフィッシャー - トロプシュ法の炭化水素系生成物ストリームは、酸化物 (oxygenates) とオレフィンを除去するために、蒸留前に水素化されることが好ましい。さらに、このような水素化生成物ストリームは、より安定であり、腐蝕性が低く、輸送および / または貯蔵をより容易にする。

40

【0030】

水素化工程は、適切には150 ~ 325 、好ましくは200 ~ 275 の温度で、5 ~ 120 bar、好ましくは20 ~ 70 bar の圧力で行われる。

【0031】

適切にはC3 ~ C8 画分、好ましくはC4 ~ C7 画分を含むフィッシャー - トロプシュ生成物の軽質画分を、蒸留によりフィッシャー - トロプシュ生成物から分離して、適切にはC9 ~ C200 画分を含む第一のフィッシャー - トロプシュ生成物を得る。

50

【0032】

その後、適切にはC9～C24画分を含む第二のフィッシャー-トロプシュ生成物を、第一のフィッシャー-トロプシュ生成物から蒸留により重質画分を分離することにより得るが、ここで重質画分は、適切にはC25～C200画分、好ましくはC25～C150画分を含む。適切には、蒸留は、塔の頂部で、50～70mbara圧力および125～145の温度で行われる。

【0033】

その後、適切にはC9～C13画分を含む軽質画分を、第二のフィッシャー-トロプシュ生成物から蒸留により分離して、適切にはC14～C24画分を含む第三のフィッシャー-トロプシュ生成物を得る。蒸留は、塔底部の回収部(stripping section)で、500～700mbaraの圧力および230～250の温度で行われることが好ましい。

10

【0034】

その後、本発明に係るフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスを、第三のフィッシャー-トロプシュ生成物から分離する。適切には、蒸留は、塔の精留部(rectifying section)で200～250mbaraの圧力で、さらに塔の回収部で450～500mbaraの圧力で行われる。また蒸留は、好ましくは塔の精留部で200～250の温度で行われる。

【0035】

第三のフィッシャー-トロプシュ生成物から、14～20個の炭素原子、好ましくは16～18個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスを得るために好ましくは、蒸留塔の温度は、220～230である。

20

【0036】

第三のフィッシャー-トロプシュ生成物から、16～22個の炭素原子、好ましくは18～20個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィン系ワックスを得るために好ましくは、塔の温度は、225～240である。

【0037】

その他の実施態様において、本発明に係る方法は、全ての炭化水素系生成物の蒸留により得られた比較的分子量の画分の水素化を含む。蒸留後に水素化することにより、大量のフィッシャー-トロプシュ生成物を水素化しなくてもよくなる。例えば、適切にはC9～C24画分を含む第二のフィッシャー-トロプシュ生成物を、蒸留により、14～24個の炭素原子、好ましくは14～20個の炭素原子、より好ましくは16～18個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックス、または16～22個の炭素原子、好ましくは18～20個の炭素原子を有するパラフィンを含むフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスとする前に、1またはそれより多くの別々の画分で水素化する。

30

【0038】

さらなる形態において、本発明は、本発明に係るフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスを含む熱エネルギー貯蔵材料を提供する。典型的には、熱エネルギー貯蔵材料は、例えば流体を運搬するラインまたはパイプの断熱材として、建築資材として、服飾用の布として、などの多くの領域で用いることができる。また、熱エネルギー貯蔵材料は、相変化材料(PCM)をベースとしていてもよい。

40

【0039】

PCMは、高い潜熱を有し、特定の温度範囲で溶融および固化する化合物であることから、PCMは、大量のエネルギー(熱)を貯蔵または放出することができる。固体から液相への変化(溶融プロセス)は吸熱性プロセスであり、それによりエネルギーの吸収が起こる。このような材料は、相変化温度に達したら溶融し始める。この溶融プロセス中、溶融が終わるまで温度はほぼ一定に保たれる。溶融中に貯蔵された熱が、潜熱である。同様に、相変化プロセスが反転すると(液体から固相)、貯蔵された潜熱はほぼ一定温度で再度放出される。さらに、熱貯蔵装置の物理的なサイズを最小化するために、潜熱は、可能な限り高くあるべきであり、さらに固体と液体との密度差も可能な限り小さくあるべきで

50

ある。

【0040】

熱エネルギー貯蔵材料でPCMとして本パラフィンワックスを使用する利点は、熱エネルギー貯蔵材料が、驚くほど高い潜熱を有する点にある。それにより、熱エネルギー貯蔵に必要な材料の量を実質的に減らすことができる。

【0041】

適切には、熱エネルギー貯蔵材料におけるPCMとしての本発明に係るパラフィンワックスの量は、熱貯蔵材料の総量に対して、好ましくは最大で100wt%、好ましくは少なくとも90wt%、より好ましくは少なくとも95wt%、最も好ましくは少なくとも98wt%である。さらに、熱貯蔵材料は、PCMとしてのフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスに加えて、核形成剤、抗酸化剤もしくは抗菌剤、腐食抑制剤もしくは安定性を改善するように設計された不溶性の充填剤、または粘度を制御するように設計された溶媒などの添加剤を適宜含んでいてもよい。

10

【0042】

従って、本発明は、熱エネルギー貯蔵用途における、相変化材料としての本発明に係るパラフィンワックスの使用を提供する。

【0043】

当業者であれば当然のことながら、熱エネルギー貯蔵材料でPCMとして用いられるパラフィンワックスの量が、熱エネルギー貯蔵材料の総量に対して最大で100wt%、少なくとも90wt%、好ましくは少なくとも95wt%、最も好ましくは少なくとも98wt%である場合、その熱エネルギー貯蔵材料は、本発明に係るパラフィンワックスと類似の動粘度、密度、比熱容量、潜熱、および融点を有する。

20

【0044】

ここで以下の実施例を参照しながら本発明を説明するが、これらは、いかようにも本発明の範囲を限定しないものとする。

【実施例】

【0045】

フィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスの製造

2種のフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックス(パラフィンワックス1およびパラフィンワックス2)をフィッシャー-トロプシュ法を用いて得た。この目的を達成するために、WO-A-9934917の実施例IIIに記載の触媒を用いて実施例VIIで得られたようなフィッシャー-トロプシュ生成物を200~275の温度および20~70barの圧力で水素化した。得られたフィッシャー-トロプシュ生成物は、C4~C150画分を含んでいた。水素化後、フィッシャー-トロプシュ生成物のC4~C7画分を含む軽質画分を蒸留によりフィッシャー-トロプシュ生成物から分離し、第一のフィッシャー-トロプシュ生成物を得た。

30

【0046】

その後、塔頂部で50~70mbaraの圧力および140の温度で蒸留することにより、第一のフィッシャー-トロプシュ生成物から、C25~C150画分を含む重質画分を分離して第二のフィッシャー-トロプシュ生成物を得た。

40

【0047】

その後、500~700mbaraの圧力および230の温度で蒸留することにより、第二のフィッシャー-トロプシュ生成物からC9~C13画分を含む軽質画分を分離し、C14~C24画分を含む第三のフィッシャー-トロプシュ生成物を得た。

【0048】

蒸留塔の受取部(receiving section)において221.4の温度および200~250mbaraの圧力で、塔の回収部(stripping section)において450~500mbaraの圧力で、パラフィンワックス1を第三のフィッシャー-トロプシュ生成物から分離した。表1に得られたパラフィンワックス1の特性を列挙する。

【0049】

50

蒸留塔の受取部において227.9の温度および200~250mbaraの圧力で、塔の回収部において450~500mbaraの圧力で、パラフィンワックス2を第三のフィッシャー-トロプシュ生成物から分離した。表1に得られたパラフィンワックス2の特性を列挙する。

【0050】

【表1】

表1

	パラフィンワックス1	パラフィンワックス2
炭素数の範囲	C14~C20	C16~C22
C16~C18の量[wt%]	92 ^a	45 ^a
C18~C20の量[wt%]	45 ^a	84 ^a
ASTM E794による融点[°C]	22.3	26.7
ASTM D1298による15°Cにおける密度[kg/m ³]	0.782	0.786
ASTM D1298による40°Cにおける密度[kg/m ³]	0.769	0.770
ASTM D445による40°Cにおける動粘度[cSt]	4.0	3.6
ASTM E 1269-05による比熱容量[J/g°C]	n. d.	2.27

^a パラフィンワックス1および2における[C16~C18]と[C18~C20]との量の合計は、両方の炭素範囲にパラフィンC18の量が含まれるために100wt%を超える。

【0051】

潜熱の決定

DSC潜熱測定のためのサンプル製造

DSC潜熱測定のために、以下の工程を含む方法によりパラフィンワックス1および2を製造した：

- パラフィンワックスのサンプルを、サンプルが十分に融解するまでオープン中または熱水の槽中で維持し、
- 空の平鍋を秤の上に置き、ゼロに合わせ、
- 均一化した融解サンプルを、パストゥールピペットを用いてサンプル用の平鍋に入れ、0.01mgの重量を記録し、
- サンプル用平鍋上に蓋を載せてサンプル用平鍋を密封し、
- 解析の前にサンプル用平鍋、蓋、およびサンプルの総重量を記録した。

【0052】

ASTM E793に従ってDSCにより潜熱を決定した。パラフィンワックス1（実施例1）およびパラフィンワックス2（実施例2）の潜熱を、ユラボ（Julabo）イントラクーラーFT100チラーを備えたメトラー・トレドのDSCで、10 / 分の加熱および冷却速度で測定した。

【0053】

パラフィンワックスの融点をASTM E794に従って決定した。

【0054】

表2にパラフィンワックス1（実施例1）および2（実施例2）の潜熱および融点を示す。

【0055】

本発明に係るフィッシャー-トロプシュ誘導パラフィンワックスの潜熱の上昇を示すために、比較例として以下の市販の相変化材料を用いた：

- Rubitherm (登録商標) 20 (RT20; デュボン (DuPont)、メイラン、スイスから入手可能; 比較例 A)
- Rubitherm (登録商標) 27 (RT27; デュボン、メイラン、スイスから入手可能; 比較例 B)
- Astorphase (登録商標) 20B (AP20B; インターナショナルワックス社 (International Waxes Inc.)、ペンシルベニア州、米国から入手可能; 比較例 C)
- Astorphase (登録商標) 25 (AP25; インターナショナルワックス社、ペンシルベニア州、米国から入手可能; 比較例 D)。

【0056】

【表2】

10

表2

	比較例 A	比較例 C	実施例 1	比較例 B	比較例 D	実施例 2
炭素数の範囲	C13~C22	n. d.	C14~C20	C17~C20	n. d.	C16~C22
融点 [°C]	23.2	19.7	22.3	28.5	23.4	26.7
潜熱 [J/g]	113.41	110.48	197.10	131.33	127.46	207.0
n-パラフィン [wt%]	98.8	n. d.	93.9	99.8	n. d.	94.2

20

【0057】

考察

表2に記載の結果から、フィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックス1 (実施例1) を用いた場合、いずれもパラフィンワックス1と類似の融点を有するRT20 (比較例A) およびAP20B (比較例C) と比較してより高い潜熱が達成されたことが示される。

【0058】

フィッシャー-トロブシュ誘導パラフィンワックス2 (実施例2) でも類似の結果が得られ、RT27 (比較例B) およびAP25 (比較例D) の潜熱と比較してより高い潜熱が達成された。

30

【0059】

これらの観察から、同じ潜熱を得るのに必要な熱エネルギー貯蔵材料におけるパラフィンワックス1およびパラフィンワックス2の量は、RT20、RT27、AP20B、およびAP25の量と比較してより少ないことが示される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/071564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C10G2/00	C07C9/14
		C07C9/22
		C09K5/06
		F28D20/02
ADD.		
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)		
C10G C07C C09K F28D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/145114 A1 (ABHARI RAMIN [US] ET AL) 10 June 2010 (2010-06-10) paragraph [0004] - paragraph [0012] table 1	1-14
X	----- MOLEFI J A ET AL: "Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft FischerTropsch paraffin wax", THERMOCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 500, no. 1-2, 10 March 2010 (2010-03-10), pages 88-92, XP026927982, ISSN: 0040-6031, DOI: 10.1016/J.TCA.2010.01.002 [retrieved on 2010-01-13] paragraph [0002] table 1 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
15 January 2013		22/01/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bernet, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/071564

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010145114 A1	10-06-2010	US 2010145114 A1	10-06-2010
		US 2012238791 A1	20-09-2012

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100101373

弁理士 竹内 茂雄

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100141265

弁理士 小笠原 有紀

(72)発明者 バウ, アーリーン・マルセリナ

オランダ国 エンエル - 3 0 1 2 セーエム ロッテルダム, ウェーナ 7 0

(72)発明者 ロッツ, パスカル・エツォ・アーミン

マレーシア国 5 0 0 8 8 クアラルンプール, ペトロナス・ツイン・タワー, タワー 2, レベル 1 9

(72)発明者 ローベルス, アントニウス・アドリアヌス・マリア

シンガポール国 9 0 3 8 0 8 シンガポール, リミテッド・ブルア・ブコム, ケア・オブ シェル・イースタン・ペロレウム(プライベート)

(72)発明者 クエー, リップ・ピアン

マレーシア国 9 7 0 0 8 サワラク, ピントウル, タンジョン・キデュロン・2 2 ケーエム, シェル・エムディーエス・スンディリアン・ブルハド

(72)発明者 シーツマ, イエレ・ルドルフ・アンネ

オランダ国 エンエル - 1 0 3 1 ハーウェー, アムステルダム, グラスヴェーク 3 1

(72)発明者 テオ・ジン・リ, アイリス

マレーシア国 5 0 0 8 8 クアラルンプール, ペトロナス・ツイン・タワー, タワー 2, レベル 1 9

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB99