



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월25일
(11) 등록번호 10-1016643
(24) 등록일자 2011년02월15일

(51) Int. Cl.

C10G 3/00 (2006.01) *C10L 1/32* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7016895

(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월12일

심사청구일자 2008년09월22일

(85) 번역문제출일자 2008년07월11일

(65) 공개번호 10-2008-0078889

(43) 공개일자 2008년08월28일

(86) 국제출원번호 PCT/FI2006/050551

(87) 국제공개번호 WO 2007/068798

국제공개일자 2007년06월21일

(30) 우선권주장

05028780.4 2005년12월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

60/749,581 2005년12월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP1396531 A

전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 김재중

(54) 탄화수소의 제조방법

(57) 요약

재생 자원으로부터 유래된 공급원료를 골격 이성질화 및, 수소화탈산소화에 의해 수행되거나, 또는 함해진 탈카복실화 및 탈카보닐화 반응에 의해 수행됨으로써 수소 소모량이 감소되는 탈산소화에 의해 디젤 연료 범위에 있는 헤테로원자 비함유 촉매 및 포화 탄화수소로 전환시킨다.

특허청구의 범위

청구항 1

불포화 지방산 또는 C_1-C_5 알콜과의 불포화 지방산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 골격 이성질화 단계 후, 탈산소화 단계에 적용하는 것을 특징으로 하는 분지형 포화 탄화수소 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 공급원료가 20중량% 이상의 불포화 지방산 또는 C_1-C_5 알콜과의 불포화 지방산 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 공급원료가 50중량% 이상의 불포화 지방산 또는 C_1-C_5 알콜과의 불포화 지방산 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 공급원료로서 사용되는 불포화 지방산 또는 C_1-C_5 알콜과의 불포화 지방산 에스테르가 8 내지 26의 총 탄소수를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 공급원료로서 사용되는 불포화 지방산 또는 C_1-C_5 알콜과의 불포화 지방산 에스테르가 12 내지 20의 총 탄소수를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 공급원료가 식물, 채소, 동물 및 어류의 오일 및 지방으로부터 유래되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 골격 이성질화 단계가 150 내지 400℃의 온도 및 0 내지 5MPa의 게이지 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 골격 이성질화 단계가 200 내지 350℃의 온도 및 0.1 내지 5MPa 게이지 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 골격 이성질화 단계가 실리코 알루미늄 인산염 및 제올라이트로부터 선택된 산성 촉매의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 골격 이성질화 단계가 포저사이트, 오퍼레타이트, 몬모릴로나이트 및 모테나이트로부터 선택된 산성 촉매의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 총 반응 혼합물을 기준으로 하여 0초과 8이하 중량%의 물 또는 C_1-C_5 알콜을 공급원료에 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 총 반응 혼합물을 기준으로 하여 1 내지 3중량%의 물 또는 C₁-C₆ 알콜을 공급원료에 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 공급원료가 지방산을 포함하는 경우에는 물을 가하고, 공급원료가 지방산 에스테르를 포함하는 경우에는 알콜을 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 골격 이성질화 단계 이후, 수소화 단계가 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 수소화 단계가 VIII족 금속, VIA족 금속, 또는 이들 모두를 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 50 내지 400℃의 온도와 0.1 내지 20MPa의 수소압하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 수소화 단계가 VIII족 금속, VIA족 금속, 또는 이들 모두를 포함하는 수소화 촉매의 존재하에 150 내지 250℃의 온도와 1 내지 10MPa의 수소압하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 공급원료가 지방산 에스테르를 포함하는 경우, 수소화 단계가 금속 촉매의 존재하에 200 내지 230℃의 온도와 25 내지 30MPa의 수소압하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 공급원료가 지방산 에스테르를 포함하는 경우, 수소화 단계가 구리-크로마이트 촉매, 크롬, 철 또는 로듐 활성화된 니켈 촉매의 존재하에 200 내지 230℃의 온도와 25 내지 30MPa의 수소압하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 골격 이성질화 또는 수소화 단계로부터 수득된 생성물이 탈카복실화 및 탈카보닐화, 탈카복실화, 탈카보닐화, 또는 수소화탈산소화에 의해 수행되는 탈산소화 단계에 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 탈카복실화 단계, 탈카보닐화 단계, 또는 이들 모두에서, 생성물 또는 생성물의 혼합물 및 하나 이상의 용매를 VIII족 금속, VIA족 금속, 또는 이들 모두를 포함하는 지지된 촉매로부터 선택된 불균질 탈카복실화 촉매, 탈카보닐화 촉매, 또는 이들 모두와 100 내지 400℃의 온도 및 대기압 내지 20MPa의 불활성 기체 및 수소 혼합물 게이지 압력하에서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 탈카복실화 단계, 탈카보닐화 단계, 또는 이들 모두에서, 생성물 또는 생성물의 혼합물 및 하나 이상의 용매를 VIII족 금속, VIA족 금속, 또는 이들 모두를 포함하는 지지된 촉매로부터 선택된 불균질 탈카복실화 촉매, 탈카보닐화 촉매, 또는 이들 모두와 250 내지 350℃의 온도 및 0.1 내지 5MPa의 불활성 기체 및 수소 혼합물 게이지 압력하에서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 불균질 탈카복실화 촉매, 탈카보닐화 촉매, 또는 이들 모두가 탄소 상의 Pd 또는 알루미늄 상의 황화 NiMo인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 수소화탈산소화 단계에서, 생성물 또는 생성물의 혼합물 및 하나 이상의 용매를 VIII족 금속,

VIA족 금속, 또는 이들 모두를 포함하는 수소화 촉매와 200 내지 500℃의 온도 및 1 내지 20MPa의 게이지 압력 하에서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제18항에 있어서, 수소화탈산소화 단계에서, 생성물 또는 생성물의 혼합물 및 하나 이상의 용매를 VIII족 금속, VIA족 금속, 또는 이들 모두를 포함하는 수소화 촉매와 250 내지 350℃의 온도 및 2 내지 10MPa의 게이지 압력 하에서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제22항에 있어서, 수소화탈산소화 촉매가 지지된 Pd, Pt, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매이고, 지지체가 알루미늄, 실리카, 또는 이들 모두인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제22항에 있어서, 수소화탈산소화 촉매가 NiMo/Al₂O₃ 또는 CoMo/Al₂O₃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제18항에 있어서, 탈카복실화 및 탈카보닐화, 탈카복실화, 탈카보닐화, 또는 수소화탈산소화 단계에서, 용매가 탄화수소, 탄화수소 함유 재순환 공정 스트림 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제18항에 있어서, 탈카복실화 및 탈카보닐화, 탈카복실화, 탈카보닐화, 또는 수소화탈산소화 단계에서, 용매가 파라핀, 이소파라핀, 나프텐 및 비등 범위가 150 내지 350℃인 방향족 탄화수소로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제1항에 따른 방법으로 수득 가능한 분지형 포화 탄화수소.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄화수소의 제조방법, 특히 재생 자원으로부터의 분지형 탄화수소의 제조방법 및 디젤 연료 저장조에 적합한 탄화수소의 제조방법에 관한 것이다. 당해 방법은 골격 이성질화(isomerisation) 단계 및 탈카복실화(decarboxylation)/탈카보닐화(decarbonylation) 또는 수소화탈산소화(hydrodeoxygenation)에 의해 수행되는 탈산소화 단계를 포함한다.

배경기술

[0002] 지방산은 화학 산업에서 각종 용도로, 통상적으로 윤활제, 중합체, 연료 및 용매로부터 향장품에 이르는 제품의 제조에서 원료로서 사용되어 왔다. 지방산은 일반적으로 목재 펄프화 공정으로부터 수득되거나 식물 또는 동물 유래의 트리글리세라이드의 가수분해에 의해 수득된다. 물론 발생하는 트리글리세라이드는 통상적으로 글리세롤과 직쇄, 탄소수가 10 내지 26의 심지어 다수의 카복실 산(carboxylic acids)의 에스테르이다. 가장 흔한 지방산은 탄소수가 16, 18, 20 또는 22이다. 지방산은 포화될 수 있거나, 하나 이상의 불포화 결합을 함유할 수 있다. 불포화 지방산은 종종 cis 배위를 갖는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 올레핀성이다. 불포화 중심은 탄소쇄의 바람직한 위치에서 출현한다. 가장 흔한 위치는 올레산(C18:1) 및 에룩산(C22:1)에서와 같이 ω9이다. 다중불포화 산은 일반적으로 cis-올레핀성 이중 결합의 메틸렌 차단된 배열을 갖는다.

[0003] 포화된 긴 직쇄 지방산(C10:0 이상)은 실온에서 고형이어서, 다수의 용도에서 이의 가공 및 사용이 어렵다. 예를 들면, 올레산과 같은 불포화 장쇄 지방산은 실온에서 쉽게 가공 가능한 액체이지만, 이들은 이중 결합(들)으로 인해 불안정하다.

[0004] 분지형 지방산은 직쇄 불포화 지방산의 특성과 많은 면에서 유사하지만, 이들은 보다 안정하다. 예를 들면, 이

소스테아르산으로 알려진 분지형 C18:0 지방산은 실온에서 액체이지만, C18:1만큼 불안정하지 않은데, 왜냐하면 불포화 결합이 분지형 C18:0에 존재하지 않기 때문이다. 따라서, 분지형 지방산은 다수의 용도에서 직쇄 지방산보다 바람직하다.

[0005] 생물학적 재료를 기본으로 하는 디젤 연료는 일반적으로 바이오디젤이라고 한다. "바이오디젤"에 대한 정의는 기초 설비 제조자(Original Equipment Manufacture; OEM) 지침서에는 다음과 같이 제공되어 있다: 바이오디젤은 식물유 또는 동물 지방으로부터 유도된 장쇄 지방산의 모노알킬 에스테르이고, 이는 다음 표 1에 기재된 바와 같이 디젤 엔진에 사용하기 위한 ASTM D6751 또는 EN14214 명세에 따른다. 바이오디젤은 디젤 연료(B100)과 블렌딩하기 전의 순수한 연료를 가리킨다.

[0006] [표 1]

[0007] 바이오디젤에 대한 명세(B100, 100%)

특성	ASTM D6751	EN 14214	단위
15℃에서의 밀도		860-900	kg/m ³
인화점(밀폐 컵)	130	≥ 120	℃
물 및 침전물	≤ 0.050	≤ 0.050	%
역학 점도, 40℃	1.9-6.0	3.5-5.0	mm ² /s
황산화 회(灰)	≤ 0.020	≤ 0.020	질량%
황	≤ 0.05	≤ 0.001	질량%
세탄수	≥ 47	≤ 51	
탄소 잔류물	≥ 0.050 ≥ 51		질량%
탄소 잔류물 10% 증류 바닥		≤ 0.3	질량%
산가	≤ 0.80	≤ 0.5	mg KOH/g
유리 글리세롤	≤ 0.020	≤ 0.02	질량%
총 글리세롤	≤ 0.240	≤ 0.25	질량%
인 함량	≤ 0.001	≤ 0.001	질량%

[0009] 높은 세탄가, 적합한 점도 범위 및 우수한 저온 특성이 우수한 디젤 연료에 요구된다. 세탄가(CN)는 디젤 연료 및 이의 성분의 점화 품질을 설명하기 위해서 확립되었다. 분지형 및 쇠 길이는 CN에 영향을 미치는데, 쇠 길이가 감소하고 분지가 증가할수록 CN은 감소한다. 헥사데칸 C₁₆H₃₄는 CN이 100이고, 2,2,4,4,6,8,8-헵타메틸노난 C₁₆H₃₄는 CN이 15이다. 구조 특성으로부터 이중 결합이 또한 CN을 감소시킨다. 또한, 불포화를 갖는 화합물은 엔진에 부착될 수 있다.

[0010] CN 이외에, 화합물의 총 연소열(HG)이 디젤 연료로서 사용될 화합물의 적합성을 제공하는 데 필수적이다. 비교를 위해서, 파라핀계 바이오디젤과 에스테르 바이오디젤의 HG는 다음과 같다: 헥사데칸의 HG는 20℃에서 2559kg cal/mol이고, 메틸 팔미테이트(C16:0)의 HG는 2550kg cal/mol이다.

[0011] 흐림점(cloud point)은 석유 제품이 표준 ASTM D2500에 기재된 바와 같은 표준 시험 조건하에 냉각될 때 왁스 결정의 흐림 또는 탁함을 나타내는 온도를 가리킨다. 흐림점은 연료가 차가운 날씨에 필터 및 공급 라인을 막지 않으면서 사용되는 능력의 척도이다.

[0012] 유동점(pour point)은 연료가 표준 ASTM D97에 기재된 조건하에 시험될 때 유동하는 최저 온도이다. 엔진 제조업자들은 흐림점이 사용 온도 미만이고 유동점보다 6℃ 이하로 높아야 한다고 권장한다. 분지형, 포화 및 쇠 길이는 흐림점 및 유동점에도 영향을 미치고, 이들은 쇠 길이가 감소하고 불포화도가 증가하고 분지가 증가할수록 감소한다.

[0013] 식물유의 점도는 통상적인 디젤 연료의 점도보다 대략 1 배 정도의 크기가 더 크다. 높은 점도는 연소 챔버에서 불량한 분무를 야기하고, 이에 따라 노즐의 코킹(coking) 및 침착물을 야기한다.

[0014] 바이오디젤은 재생 자원으로부터 생산된 대안 연료이고, 이는 석유를 함유하지 않는다. 이는 석유 디젤과 미량으로 블렌딩되어 바이오디젤 블렌드를 생성시킬 수 있고, 이는 또한 비독성이고 본질적으로 황 및 방향족류가 없다. 이는 변화가 거의 없거나 전혀 없는 압축 점화(디젤) 엔진에서 사용될 수 있다.

[0015] 생물학적 재료를 기본으로 하는 디젤 연료가 감소된 지구 온난화 효과, 감소된 방출, 증가된 에너지 비의존성

및 농업에 대한 긍정적인 효과로 인해 상당한 환경적 이점이 있는 것으로 입증되었다.

- [0016] 생물학적 재료를 기본으로 하는 디젤 연료를 사용함으로써 이산화탄소 방출물을 상당히 감소시킬 수 있는 것으로 입증되었다. 미국 에너지부 및 미국 농림부에 의해 공동 지원된 1998년의 바이오디젤 라이프스타일 연구는 바이오디젤이 석유 디젤에 비해 순 CO₂ 방출물을 78%까지 감소시키는 것으로 결론지었다. 이는 바이오디젤의 폐쇄된 탄소 사이클로 인한 것이다. 바이오디젤을 연소시킬 때 대기중으로 방출되는 CO₂는 식물을 성장시킴으로써 재순화되고, 이는 이후에 연료로 가공된다. 이와 같이, 식물성 재료를 기본으로 하는 디젤 연료의 사용의 증가는 교토 협정(Kyoto agreement)하에 동의된 방출물 감소 목표를 충족시키는 중요한 단계를 나타낸다. 또한, 사람의 건강 문제를 완화시키는 이산화질소와 같은 입상물 방출 및 기타 유해한 방출이 감소된다.
- [0017] 장쇄 산의 메틸 에스테르는 상응하는 트리글리세라이드 및 통상적인 디젤 연료보다 높은 흐림점 및 유동점을 갖는다. 흐림점 및 유동점은 보다 저온 환경에서 엔진을 작동시키는 경우에 중요한 특성이다.
- [0018] 이러한 에스테르교환반응, 회석, 미세유화 및 조용매 블렌딩 뿐만 아니라 열분해와 같은 수 개의 접근법이 식물 유 및 기타 트리아실글리세롤계 공급원료로부터 디젤 연료를 획득하기 위해서 제안되었다. 상기 접근법의 목적은 심각한 작동 문제 및 연료의 부적합한 분무화를 야기할 수 있는 순수한 식물유의 높은 역학 점도를 감소시키는 것이다.
- [0019] 에스테르교환반응에서, 식물유의 주요 성분을 형성하는 트리글리세라이드를 촉매의 존재하에 알콜을 사용하여 상응하는 에스테르로 전환시킨다. 메탄올이 이의 낮은 가격 및 생성된 메틸 에스테르와 글리세롤 상으로부터의 용이한 분리로 인해 가장 흔히 사용되는 알콜이다.
- [0020] 식물유 0 내지 34%를 통상적인 디젤 연료로 희석시킴으로써 적합한 분무화를 이루지만, 순수한 식물유로 인한 엔진 문제와 유사한 엔진 문제가 야기된다.
- [0021] 미세 유화 연료는 통상적인 디젤 연료 및/또는 식물유, 단순한 알콜, 계면활성제와 같은 양친매성 화합물 및 세탄 향상제로 구성된다. 미량의 물이 통상적으로 미세유액의 형성에 필요하다.
- [0022] 식물유, 이의 메틸 에스테르 및 동물성 지방과 같은 생물질의 열분해 방법, 콜베(Kolbe) 전기분해 및 열 및 접촉 분해는 알칸, 알켄, 방향족류 및 카복실산과 같은 광범위한 생성물을 생성시킨다. 반응은 일반적으로 비선택적이고, 덜 유용한 부산물을 또한 형성시킨다.
- [0023] 액체 분획에 존재하는 불포화 및 방향족 탄화수소는 상기 방법에 의해 수득된 생성물이 디젤 저장조에 덜 유리하도록 한다. 생성물의 불량한 저온 특성은 저온 기후 조건을 갖는 지역에서 바이오디젤로서의 이의 보다 넓은 용도를 제한한다. 또한, 에테르 속에 산소가 존재함으로써 통상적인 디젤 연료에 비해 바람직하지 않은 높은 산화질소(NO_x) 방출을 일으킨다.
- [0024] 황이 없는 연료가 현대 자동차에서의 새롭고 효율적인 오염방지 기술의 완전한 효과를 얻고 산화질소, 휘발성 탄화수소 및 입자의 방출을 차단할 뿐만 아니라 배기 가스 중의 이산화황의 직접적인 감소를 달성하기 위해서 요구된다. 유럽 연합은 이들 생성물이 2005년부터 시장으로 입수되어야 하고 2009년부터 판매되는 유일한 형태여야 한다고 정했다. 이러한 새로운 요건은 자동차 연료로부터 연간 황 방출량을 감소시킬 것이다.
- [0025] 분지형 지방산 및 지방산 에스테르, 주로 메틸 및 에틸 에스테르는 미국 특허 제5,856,539호에 기재되어 있는 바와 같이, 상응하는 쇠 길이를 갖는 직쇄, 불포화 지방산 및 지방산 에스테르의 이성질화에 의해 수득된다. 예를 들면, 분지형 C18:0 산은 직쇄 C18:1 산으로부터 제조되거나 C18:2 산으로부터 제조되기도 한다.
- [0026] 카복실산을 불균질 촉매와 접촉시킴으로써 카복실산을 탄화수소로 탈카복실화하는 것이 문헌[참조: Maier, W. F. et al; *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-12]에 제안되어 있다 Ni/Al₂O₃ 및 Pd/SiO₂ 촉매를 몇몇 카복시산의 탈카복실화에 대해 시험하였다. 반응 동안, 반응물의 증기가 180℃ 및 0.1MPa에서 수소와 함께 촉매층을 통과하였다. 헥산이 헵탄산의 탈카복실화의 주요 생성물을 나타냈다. 질소를 수소 대신에 사용하는 경우, 탈카복실화가 관찰되지 않았다.
- [0027] 미국 특허 제4,554,397호에는 납, 주석 및 게르마늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속과 니켈로 구성된 촉매 시스템을 사용하여 탈카복실화에 의해 포화 지방산 또는 에스테르로부터 선형 올레핀을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 첨가제가 상기한 촉매에 포함될 수 있고, 예를 들면, 황 유도체가 니켈 수소화 공률(power)을 감소시키고 반응을 올레핀 형성 반응에 보다 선택적하도록 하기 위해서 첨가될 수 있다. 촉매의 활성을 유지시키기 위해서 수소의 존재가 필요하였다. 반응은 300 내지 380℃의 온도에서 수행되었고, 압력은

대기압 이상이였다.

[0028] 옥소 화합물의 수소화와 동반된 탈카복실화가 문헌[참조: Laurent, E., Delmon, B.: *Applied catalysis, A: General* (1994), 109(1), 77-96 and 97-115]에 기재되어 있고, 여기서, 황화 CoMo/Al₂O₃ 및 NiMo/Al₂O₃ 촉매 상에서의 바이오매스(biomass) 유도된 열분해 오일의 수소화탈산소화가 연구되었다. 수소화 처리 조건은 260 내지 300℃ 및 수소 7MPa였다. 황화수소의 존재는 특히 NiMo 촉매가 사용되는 경우에 탈카복실화를 촉진시켰다.

[0029] 상기한 공정에서 부반응으로 생성된 불포화 및 방향족 탄화수소는 수득된 생성물이 디젤 저장조에 유리하지 않도록 한다. 또한, 비분지형 및 고도의 포화 구조는 불량한 저온 특성을 야기한다.

[0030] FI 100248에는 시판되는 황 방출된 촉매(NiMo 및 CoMo)를 사용하여 식물유의 지방산 또는 트리글리세라이드를 수소화하여 n-파라핀을 수득한 후, 금속 함유 분자체 또는 제올라이트를 사용하여 당해 n-파라핀을 이성질화하여 측쇄 파라핀을 수득함으로써 식물유로부터 중간 증류물을 제조하는 2단계 방법이 기재되어 있다. 수소화 처리는 330 내지 450℃의 반응 온도에서 수행되었다.

[0031] 상기한 바에 근거하여 재생 자원으로부터 고품질의 바이오디젤로서 적합한 포화 및 측쇄 탄화수소를 제조하기 위한 신규 대체 방법이 필요함을 알 수 있다.

[0032] 발명의 목적

[0033] 본 발명의 목적은 재생 자원으로부터 분지형 포화 탄화수소를 제조하는 방법이다.

[0034] 본 발명의 또 다른 목적은 디젤 연료 저장조에 적합한 분지형 포화 탄화수소의 제조방법이다.

[0035] 본 발명에 따르는 방법의 특징적인 특성은 청구범위에 제공되어 있다.

[0036] 정의

[0037] 골격 이성질화는 화합물의 탄소수는 변화시키지 않으면서 탄소 주쇄에 분지를 형성시키는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0038] 탈산소화는 지방산 또는 지방산 에스테르 산소와 같은 카복실 산소의 제거를 의미하는 것으로 이해된다. 탈산소화는 수소화탈산소화(HDO) 또는 탈카복실화/탈카보닐화에 의해 수행될 수 있다.

[0039] 탈카복실화/탈카보닐화는 CO₂를 통해(탈카복실화) 및/또는 CO를 통해(탈카보닐화) 카복실 산소를 제거하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0040] 수소화탈산소화(HDO)는 수소를 사용하여 물로서의 산소를 제거하는 것을 의미한다.

[0041] 본 명세서에서, 용어 "분지형 지방산"은 탄소쇄의 어떠한 위치에도 부착될 수 있는 하나 이상의 알킬 사이드 그룹을 함유하는 지방산을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 알킬 그룹은 일반적으로 C₁-C₄ 알킬 쇠이다.

[0042] 여기서, 압력은 대기압을 초과하는 과압을 의미하는 것으로 이해된다.

[0043] 발명의 개요

[0044] 본 발명은 식물, 채소, 동물 및 어류의 지방 및 오일 및 지방산과 같은 재생 자원으로부터 디젤 연료 저장조에 적합한 분지형 포화 탄화수소의 촉매 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 지방산 또는 저급 알콜과의 지방산 에스테르를 포함하는 공급원료를 산성 촉매를 사용하여 분지형 지방산 또는 지방산 에스테르로 변환시킨 후, 수득된 분지형 지방산 또는 지방산 에스테르를 불균질 탈카복실화/탈카보닐화 촉매와 접촉시키거나 수소화탈산소화 촉매와 접촉시킴으로써 분지형 탄화수소로 전환시키는 것에 관한 것이다.

[0045] 탈카복실화/탈수소화 반응을 통해 형성된 분지형 탄화수소 생성물은 초기 지방산보다 하나 적은 탄소원자를 갖고, 수소화탈산소화 반응을 통해 형성된 분지형 탄화수소는 초기 지방산과 동일한 수의 탄소원자를 갖는다.

[0046] 우수한 저온 특성과 높은 세탄가를 갖는 고품질 탄화수소 생성물이 당해 방법으로 최소량의 수소를 사용하여 수

득된다.

발명의 상세한 설명

- [0047] 본 발명에 이르러, 놀랍게도 바이오디젤 연료에 적합한 포화 및 분지형 탄화수소가 골격 이성질화 후, 탈카복실화/탈카보닐화 또는 수소화탈산소화에 의해 수행된 탈산소화를 이용한 산소의 제거에 의해 재생 자원으로부터 유래된 산소 함유 공급원료로부터 수득될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0048] 제1 단계에서, 불포화 지방산 또는 저급 알콜 지방산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 포함하는 공급원료를 골격 이성질화에 적용하고, 여기서, 이들은 탄소쇄에서 짧은 알킬 분지를 함유하는 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르로 이성질화된다. 후속 공정 단계에서, 분지형 생성물을 탈산소화한다. 탈산소화는 산소가 CO 및 CO₂의 형태로 제거되는 탈카복실화/탈카보닐화에 의해 수행되거나, 산소가 이성질화된 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르로부터 H₂O의 형태로 제거되는 수소화탈산소화에 의해 수행된다. 당해 방법은 골격 이성질화 후 불포화를 제거하고 수소화탈산소화시 저급 알콜을 제거하기 위해서, 탈산소화 단계 이전에 임의의 수소화 단계를 또한 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따르는 방법은 지방산 또는 저급 알콜과의 지방산 에스테르로부터 분지형 탄화수소의 편리한 제조방식을 제공한다. 지방산 및 지방산 에스테르는 식물, 채소, 동물 및 어류의 오일 및 지방과 같은 생물학적 공급원료로부터 유래한다.
- [0050] **공급원료**
- [0051] 공급원료는 지방산 또는 C₁-C₅, 바람직하게는 C₁-C₃ 알콜과의 지방산 에스테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 공급원료는 바람직하게는 식물, 채소, 동물 및 어류의 오일 및 지방과 같은 생물학적 원료로부터 유래한다. 생물학적 원료는 공급원료로서 유용한 지방산 또는 지방산 에스테르를 수득하기 위해 당해 분야에 알려져 있는 모든 예비처리 또는 정제 방법, 예를 들면, 가수분해 등을 사용하여 처리할 수 있다. 공급원료는 불포화 지방산 또는 지방산 에스테르를 20중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 바람직하게는 80중량% 포함한다. 공급원료는 또한, 지방산 및 지방산 에스테르의 혼합물을 포함할 수 있지만, 지방산 및 지방산 에스테르 중의 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0052] 공급원료로서 사용되는 불포화 지방산은 불포화 결합을 갖고 총 탄소수가 8 내지 26, 바람직하게는 12 내지 20, 특히 바람직하게는 12 내지 18인 지방산이다. 불포화도, 즉 불포화 탄소-탄소 결합의 수에 있어서, 하나 이상의 불포화 탄소-탄소가 분자에 존재하는 한, 어떠한 불포화 지방산도 사용될 수 있다.
- [0053] 공급원료는 상기한 불포화 지방산에 상응하는 총 탄소수가 8 내지 26, 바람직하게는 12 내지 20, 특히 바람직하게는 12 내지 18인 불포화 지방산의 C₁-C₅, 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬 에스테르를 포함할 수 있다. 적합한 알킬 에스테르의 예로는 상기 불포화 지방산의 메틸 에스테르, 에틸 에스테르 및 프로필 에스테르가 있고, 메틸 에스테르가 바람직하다.
- [0054] 통상적으로, 공급원료의 불포화 결합수는 1 내지 3이다. 바람직하게는, 공급원료는 단일불포화(monounsaturated) 지방산 또는 지방산 에스테르를 40중량% 이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상 포함한다. 공급원료는 또한 다중불포화 지방산 또는 지방산 에스테르를 포함할 수 있다. 분자내에 불포화 결합이 존재함으로써 중간체로서 양이온을 형성시켜 골격 이성질화 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0055] **골격 이성질화**
- [0056] 본 발명에 따르는 방법의 제1 단계에서, 촉매 지방산 또는 지방산의 알킬 에스테르를 제조한다. 위에서 기재한 공급원료를 골격 이성질화 단계에 적용한다. 골격 이성질화는 0 내지 5MPa의 게이지 압력하에 150 내지 400℃의 온도에서, 바람직하게는 0.1 내지 5MPa의 게이지 압력하에 200 내지 350℃의 온도에서, 특히 바람직하게는 0.1 내지 2MPa의 게이지 압력하에 220 내지 300℃의 온도에서 산성 촉매를 사용하여 수행된다. 적합한 산성 촉매는 실리코 알루미노 인산염 및 제올라이트, 바람직하게는 포저사이트(faujasite), 오퍼레타이트(offretite), 몬모릴로나이트(montmorillonite) 및 모데나이트(mordenite)이다. 특히 바람직하게는, 촉매는 모데나이트이다.

- [0057] 탈수 또는 탈알콜화로 인한 산 무수물 형성을 억제하기 위해 물 또는 저급 알콜을 공급원료에 가할 수 있다. 공급원료가 불포화 지방산을 포함하는 경우는 물을 가하는 것이 바람직하고, 공급원료가 불포화 지방산의 에스테르를 포함하는 경우에는 알콜을 가하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 물 또는 저급 알콜의 첨가량은 총 반응 혼합물을 기준으로 하여 0 내지 8중량%, 바람직하게는 1 내지 3중량%이다. 저급 알콜은 C_1-C_5 알콜이고, 바람직한 알콜은 메탄올, 에탄올 및 프로판올이며, 이성질화될 개시 지방산 에스테르의 알킬 그룹과 동일한 알킬 그룹을 갖는 것들이 보다 바람직하다. 과량의 물(10% 초과)은 에스테라이드 형성을 방지하기 위해서 피해야 한다. 골격 이성질화 단계는 또한 물 또는 저급 알콜의 부재하에 수행될 수 있다.
- [0058] 골격 이성질화 단계는 반응 압력하에 밀폐된 배치 반응기에서 수행될 수 있다. 이는 물, 알콜 및, 촉매에 함유된 저비점 물질을 포함하여 시스템 내의 기타 저비점 물질의 기화를 방지하는 것이다. 반응 시간은 바람직하게는 24시간 이하, 보다 바람직하게는 12시간 이하, 가장 바람직하게는 30분 이하이다.
- [0059] 일반적으로, 공정에 사용되는 촉매의 양은 총 반응 혼합물에 기초하여 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 사용되는 촉매의 양은 1 내지 10중량%이다.
- [0060] 연속 유동 반응기가 사용되는 경우, 공간 속도 WHSV는 0.1 내지 100 l/h, 보다 바람직하게는 0.1 내지 50 l/h, 가장 바람직하게는 1 내지 10 l/h이다.
- [0061] 골격 이성질화 단계로부터의 생성물은 포화 측쇄 지방산 또는 지방산의 에스테르 뿐만 아니라 불포화 측쇄 지방산 또는 지방산의 에스테르를 함유한다. 공급원료가 불포화 지방산의 에스테르를 포함하는 경우, 가능한 부산물은 사이클릭 산 및 중합체성 지방산, 예를 들면, 이량체 산 및 중합체성 지방산 에스테르이다. 수득된 측쇄 화합물은 통상적으로 탄소수 1 내지 4의 길이를 갖는 짧은 알킬 결사슬(side chain)이고, 이들은 상이한 분지 위치를 갖는 다수의 이성질의 혼합물로서 수득된다.
- [0062] 바람직하게는, 수득된 측쇄 지방산 또는 지방산 에스테르는, 예를 들면, 증류에 의해 이량체 산으로부터 분리되고, 이들의 불포화 결합은 수소화된 후, 직쇄, 포화 알킬 지방산 또는 이들의 에스테르로부터 용매 분획화에 의해 분리된다. 증류, 수소화 및 분획화의 순서는 변화시킬 수 있다. 증류 및 용매 분획화 단계는 또한 탈산소화 후 공정의 말기에 수행될 수 있다.
- [0063] 골격 이성질화 생성물은 후속 촉매작용 단계에서 촉매 표면에서의 코크스의 형성을 야기할 수 있는 불포화를 제거하기 위해서 임의로 수소화될 수 있다. 수소화는 수소화 촉매의 존재하에 50 내지 400℃의 온도에서 수소압 0.1 내지 20MPa 하에, 바람직하게는 150 내지 250℃의 온도에서 수소압 1 내지 10MPa 하에 수행된다. 불균질 수소화 촉매는 하나 이상의 VIII족 및/또는 VIA족 금속을 함유한다. 바람직하게는, 수소화 촉매는 알루미늄 및/또는 규소 산화물 지지체 상의 Pd-, Pt-, Ni-, NiMo- 또는 CoMo-촉매이다.
- [0064] 지방산 에스테르가 이성질화 단계에서 공급원료로서 사용되는 경우, 골격 이성질화로부터의 분지형 생성물은 이중 결합을 포화시키고 에스테르화에 사용된 저급 알콜을 제거하기 위해서 최종 탈산소화 단계 이전에 임의로 수소화될 수 있다. 지방산 알킬 에스테르는 수소화탈산소화를 위해서 지방 알콜로 전환된다. 유리된 저급 알콜은 증류 후 재순환시킬 수 있다. 지방산 알킬 에스테르는 금속 촉매를 사용하여 25 내지 30MPa 수소압 및 200 내지 230℃의 온도에서 수소화된다. 금속 촉매는 바람직하게는 구리-크로메이트 촉매 또는 크롬, 철 또는 로듐 활성화 니켈 촉매이다.
- [0065] **탈산소화**
- [0066] 골격 이성질화 단계로부터 수득된 분지형 생성물은 이어서 탈카복실화/탈카보닐화 또는 수소화탈산소화에 의해 수행되는 탈산소화에 적용한다.
- [0067] 제1 양태로서, 포화 및 분지형 지방산 또는 지방산의 에스테르 및 임의로 용매 또는 용매들의 혼합물을 주기율표의 VIII족 및/또는 VIA족 금속을 하나 이상 함유하는 지지된 촉매로부터 선택된 불균질 탈카복실화/탈카보닐화 촉매와 접촉시킨다. 바람직하게는, 탈카복실화/탈카보닐화 촉매는 지지된 Pd, Pt, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매이고, 지지체는 알루미나 및/또는 실리카 및/또는 탄소이다. 특히 바람직하게는, 탄소 상의 Pd 및 알루미나 상의 황화 NiMo가 사용된다. 수소를 임의로 사용할 수 있다. 탈카복실화/탈카보닐화 반응 조건은 사용되는 공급원료에 따라서 달라질 수 있다. 반응은 액상으로 수행된다. 탈카복실화/탈카보닐화 반응은 100 내지 400℃, 바람직하게는 250 내지 350℃의 온도에서 수행된다. 반응은 대기압하에 수행될 수 있다. 그러나, 반응물을 액상으로 유지시키기 위해서 주어진 반응 온도에서 공급원료의 포화 증기압보다 높은 압력을 사용하는 것이 바람

직하고, 따라서 반응 압력(게이지 압력)의 범위는 대기압 내지 20MPa, 바람직하게는 0.1 내지 5MPa의 불활성 가스/수소 혼합물이다. 당해 양태로부터 수득되는 생성물은 탄화수소의 혼합물이고, 바람직하게는 180 내지 350 °C의 범위 내에서 비등하고 디젤 연료 범위이고 초기 지방산 쇄보다 하나 적은 탄소수를 갖는 분지형 파라핀이다.

[0068] 제2 양태로서, 수소화탈산소화 단계에서, 골격 이성질화 단계로부터 수득한 분지형 지방산 또는 이의 에스테르 또는 임의의 수소화 단계에 의해 수득된 지방 알콜, 및 임의로 용매 또는 용매들의 혼합물을 수소화탈산소화용으로 당해 분야에 알려진 주기율표의 VIII족 및/또는 VIA족으로부터의 금속을 함유하는 임의로 예비처리된 불균질 수소화 촉매와 접촉시킨다. 바람직하게는, 수소화탈산소화 촉매는 지지된 Pd, Pt, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매이고, 지지체는 알루미늄 및/또는 실리카이다. 특히 바람직하게는 NiMo/Al₂O₃ 및 CoMo/Al₂O₃ 촉매가 사용된다. 수소화탈산소화 단계에서, 게이지 압력 범위는 1 내지 20MPa, 바람직하게는 2 내지 10MPa에서 달라질 수 있고, 온도는 200 내지 500°C, 바람직하게는 250 내지 350°C이다.

[0069] 각각의 탈산소화 양태에서의 임의의 용매는 탄화수소, 예를 들면, 파라핀, 이소파라핀, 나프텐 및 150 내지 350 °C의 범위에서 비등하는 방향족 탄화수소, 및 탄화수소를 함유하는 재순환 공정 스트림, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 본 발명에 따르는 공정으로부터 수득되는 재순환 생성물 스트림이 사용된다.

[0070] 생성물

[0071] 본 발명에 따르는 방법은 디젤 연료 저장조에 적합한 분지형 파라핀계 탄화수소 생성물을 제공한다. 생성물은 통상적으로 약간의 짧은 탄소-탄소 사이드 측쇄를 함유하고, 이는 예외적으로 낮은 흐림점 및 저온 필터 플러깅점(plugging point)을 야기하지만, 알려진 방법으로 수득되는 생성물에 비해 여전히 우수한 세탄가를 나타낸다. 표 2에서, 본 발명에 따르는 방법으로 제조된 생성물의 특성(1)을 현 기술에 따르는 방법으로 수득된 생성물의 특성(2 내지 6)과 비교한다. 모든 생성물은 100%(B100) 디젤 성분이다.

[0072] [표 2]

특성	생성물 1	생성물 2	생성물 3	생성물 4	생성물 5	생성물 6
kV40 mm ² /s	2.4 - 4.4	2.9 - 3.5	4.5	3.2 - 4.5	2.0 - 4.5	1.2 - 4.0
흐림점 °C	-29 - -42	-5 - -30	-5	0 - -25		-10 - -34
인화점 PMcc, °C	67 - 141	52 - 65			≥ 55	
저온 필터 플러깅점, °C	-31 - -45	-15 - -19			≤ +5 - -20	≤ -20 - -44
IQT 세탄가	60 - 93	84 - 99	51	73 - 81	≥ 51	≥ 51
황 ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
15°C에서의 밀도 kg/m ³	799 - 811	775 - 785	885	770 - 785	820 - 845	800 - 840
중류 10%	195 - 286	260 - 270	340	260		180
90%	301 - 337	295 - 300	355	325 - 330		
95%	312 - 443				360	340

[0074] 표 2의 생성물은 다음과 같이 제조된다:

[0075] (1)은 본 발명에 따르는 방법으로 지방산의 골격 이성질화 및 탈산소화에 의해 제조된다.

[0076] (2)는 트리글리세라이드의 수소화탈산소화 및 수소화이성질화에 의해 제조된다.

[0077] (3)은 평지씨유의 에스테르교환반응에 의해 제조된 지방산 메틸 에스테르이다.

[0078] (4)는 기체 내지 액체 및 수소화이성질화 방법에 의해 제조된 천연 가스계 디젤 연료이다.

[0079] (5) 및 (6)은 극한 조건에서 사용하기 위해 상이한 명세를 갖는 미네랄유계 디젤 연료이다.

[0080] 본 발명에 따르는 방법을 사용하여 수득되는 분지형, 포화 탄화수소 생성물의 구조는, 예를 들면, C16-C22 정상

파라핀을 수소화이성질화하는 경우에 수득되는 것과 상이하다. 당해 경우에 분지는 분지의 원인이 되는 통상적인 ω 9 올레핀성 불포화 위치로 인해 주로 긴 탄소쇄의 중간에 위치한다. 수소화이성질화된 이소파라핀에서, 분지는 주로 탄소 주쇄의 말단 근처에 위치한다. 본 발명의 탄화수소 생성물의 탄소수는 C13-C22, 통상적으로 C15-C18이고, 생성물의 탄소수는 수소화탈산소화 및/또는 탈카복실화/탈카보닐화 반응 조건을 변경시킴으로써 조절할 수 있다.

- [0081] 분지형 포화 탄화수소 생성물은 파라핀을 80용적% 이상, 통상적으로 99용적% 이상 함유한다.
- [0082] 분지형 포화 탄화수소 생성물은 n-파라핀을 30중량% 이하, 통상적으로 15중량% 이하로 함유한다.
- [0083] 분지형 포화 탄화수소 생성물은 방향족류를 방법 IP-391에 따라서 20용적% 이하, 통상적으로 10용적% 이하로 함유한다.
- [0084] 바이오디젤 성분은 또한 연료의 바이오 기원의 증거로서 사용될 수 있는 ^{14}C -동위원소를 함유한다. 분지형 포화 탄화수소 생성물의 통상적인 ^{14}C 함량은 1950년에 공기의 방사성 탄소 함량에 비해 방사성 탄소 함량을 기준으로 하여 100% 이상이다.
- [0085] 본 발명에 따르는 방법은 몇 가지 이점을 갖는다. 본 발명의 방법에 따라서, 촉매를 포함하고 디젤 연료 저장조에 적합한 분지형 포화 탄화수소 생성물이 재생 자원으로부터 수득된다. 탄화수소 생성물에 불포화가 함유되지 않음으로써 산화 안정성이 우수하고, 중합 경향이 통상적인 지방산 메틸 에스테르계 바이오디젤 화합물에 비해 낮다.
- [0086] 파라핀계 탄소에서의 분지는 흐림점, 유동점 및 저온 필터 플러깅점과 같은 저온 특성을 향상시킨다. 지극히 우수한 저온 특성은 분지형 포화 탄화수소 생성물을 극한 연료에서도 디젤 연료 또는 디젤 연료 성분으로서 사용할 수 있도록 한다.
- [0087] 본 발명에 따라서 제조된 분지형 포화 탄화수소 생성물은 압축 인화 엔진에서 사용하기 위해서 고안되고, 여기서, 공기는 디젤 연료의 자동 인화 온도 이상으로 가열될 때까지 압축된 후, 연료를 고압 분무로서 주입하고 디젤의 가연성 한계 내에서 연료-공기 혼합물을 유지시킨다. 인화 공급원이 없기 때문에 디젤 연료는 높은 세탄가와 낮은 자동 점화 온도를 가질 필요가 있다.
- [0088] 포화 및 긴 파라핀계 쇄 길이로 인해, 분지형 포화 탄화수소 생성물의 세탄가는 높고, 이에 따라 생성물은 세탄가 향상제로서 적합하게 된다. 세탄가는 디젤 연료가 압축되는 경우에 쉽게 자동 인화하는 척도이다. 세탄가가 높을수록 쉬운 자가 인화 및 우수한 엔진 작동을 나타낸다.
- [0089] 분지형 포화 탄화수소 생성물의 높은 인화점은 주로 연료 취급 견지에서 중요하다. 에탄올/미네랄유 디젤 또는 에탄올/식물유 디젤 미세유액에서, 인화점은 현저히 낮다. 너무 낮은 인화점은 연료가 화재 위험물로 되도록 하는데, 인화되고, 연속 점화 및 폭발 가능성이 있다. 또한, 낮은 인화점은 보다 많은 휘발성 및 폭발성 연료, 예를 들면, 가솔린에 의한 오염을 나타낼 수 있다.
- [0090] 천연 지방산계 원료로 인해, 분지형 포화 탄화수소 생성물은 황을 함유하지 않는다. 따라서, 배기 가스의 예비처리시, 촉매 및 입상 필터는 본 발명에 따라서 황 비함유 탄화수소 화합물로 쉽게 조절될 수 있다. 촉매 중독(poisoning)이 감소되고 촉매 유효 수명이 상당히 연장된다.
- [0091] 분지형 포화 탄화수소 생성물이 천연 지방산계 원료로부터 생성되지만, 이는 산소를 함유하지 않고, 따라서 산화질소(NO_x) 방출이 통상적인 바이오디젤 연료의 방출보다 훨씬 낮다.
- [0092] 본 발명에 따라서 생성된 분지형 포화 탄화수소 생성물의 조성은 통상적인 디젤 연료의 조성과 매우 유사하고, 따라서 이는 변형없이 압축 점화(디젤) 엔진에 사용될 수 있지만, 지방산 메틸 에스테르계 바이오디젤 화합물을 사용하는 경우에는 그렇지 못하다.
- [0093] 또한, 어떠한 산소 함유 화합물이 없는 순수한 파라핀계 조성으로 인해, 연료 전달 시스템에 검(gum)이 형성되지 않는다. 엔진 부품은 지방산 메틸 에스테르계 바이오디젤 화합물을 사용하는 경우와 같이 탄소 부착물에 의해 오염되지 않는다.
- [0094] 분지형 포화 탄화수소 생성물을 석유 디젤과 임의의 수준으로 블렌딩하거나 지방산 메틸 에스테르계 바이오디젤 화합물과 임의의 수준으로 블렌딩할 수 있다. 생성물의 윤활성을 향상시킬 필요가 있는 경우에는 후자가 유리할 수 있다.

[0095] 특히, 방법이 탈카복실화/탈카보닐화 경로를 사용하여 수행되는 경우, 수소의 소모량은 상당히 감소된다. 탈카복실화/탈카보닐화 반응은 수소 소모량을 20 내지 40% 감소시킨다.

[0096] 본 발명은 본 발명의 일부 바람직한 양태를 나타내는 다음 실시예로 예시된다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들 실시예로만 제한되는 것을 의미하지 않는다는 것은 당해 분야의 숙련가에게 자명하다.

실시예

[0097] 실시예 1

[0098] **톨유 지방산의 골격 이성질화 및 탈산소화**

[0099] 증류된 톨유 지방산을 파르(Parr) 고압 반응기 속에서 모테나이트계 제올라이트를 사용하여 이성질화하였다. 총 반응 혼합물의 계산된 톨유 지방산, 5중량%의 촉매 및 3중량%의 물을 반응기에 넣고, 질소를 퍼징하면서 공기를 오토클레이브로부터 제거하였다. 혼합물을 300rpm으로 교반하였다. 반응기를 280℃로 가열하였고, 6시간 동안 1.8MPa(게이지 압력)의 질소 대기하에 유지시켰다. 냉각시킨 후, 수득된 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 취하였고, 제올라이트를 여과하였다. 여액을 감압하에 증류시켜 단량체성 산을 수득하였다.

[0100] 이렇게 수득한 단량체성 산을 오토클레이브에 넣고, 탄소 상의 5중량% Pd를 함유하는 촉매를 사용하여 150℃에서 3시간 동안 2MPa(게이지 압력)의 수소 대기 하에 반응이 완료될 때까지 이중 결합을 수소화하였다. 촉매량은 단량체성 산의 2중량%였다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각시켰고, 촉매를 여과하였다.

[0101] 수득된 미정제 촉매 지방산을 통상적인 용매 분획화 공정에 적용하여 이성질화된 지방산을 수득하였다. 미정제 촉매 지방산에 중량으로 약 2배량의 헥산을 가하였다. 당해 혼합물을 -15℃로 냉각시킨 후, 생성된 결정을 여과하였다. 이어서, 헥산을 여액으로부터 증류하여 정제된 이성질화 지방산을 수득하였다.

[0102] 수소화탈산소화에 의해 수행된 후속 탈산소화 단계에서, 이성질화 지방산을 파르 고압 반응기 속에서 건조되고 황화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 수소압 3.3MPa 및 340℃ 온도에서 상응하는 파라핀으로 수소화탈산소화하였다. 촉매량은 지방산 2.5중량%였다.

[0103] 생성물은 표 II에 나타난 특성을 갖는 분지형, 주로 파라핀계 탄화수소 혼합물이었다. 생성물의 색상은 담황색이고, 이는 배치 수소화탈산소화에 사용된 HDO 촉매로부터 유래된 황을 <10ppm 함유하였다.

[0104] 실시예 2

[0105] **저온에서의 톨유 지방산의 골격 이성질화 및 탈산소화**

[0106] 수소화탈산소화시 반응기 온도가 낮은 325℃임을 제외하고는 실시예 1에서와 같은 방식으로, 증류된 톨유 지방산을 이성질화하였고, 이중 결합을 수소화하였고, 분지형 포화 지방산을 수소화탈산소화하였다.

[0107] 표 3에 나타난 수정같이 맑은 생성물을 수득하였다.

[0108] 실시예 3

[0109] **물을 사용하지 않는 톨유 지방산의 골격 이성질화, 저온에서의 탈산소화, 및 최종 생성물의 저온 여과**

[0110] 골격 이성질화 단계에서, 톨유 지방산과 5중량% 모테나이트계 제올라이트 촉매를 혼합하고, 공기를 파르 고압 오토클레이브로부터 질소를 퍼징하여 제거하였다. 혼합물을 300rpm으로 교반하였다. 반응기를 275℃로 가열하였고, 질소 대기 0.1MPa(게이지 압력)에서 6시간 동안 유지시켰다. 냉각시킨 후, 수득된 반응 혼합물을 오토클레이브로부터 취하고, 제올라이트를 여과하였다. 여액을 감압하에 증류시켜 단량체성 산을 수득하였다.

[0111] 이렇게 수득된 단량체성 산의 이중 결합을 실시예 1에서와 같이 수소화하였다.

[0112] 탈산소화 단계에서, 이성질화된 지방산을 파르 고압 반응기 속에서 건조 황화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 수소압 3.3MPa 및 325℃ 온도에서 파라핀으로 수소화탈산소화하였다. 촉매량은 지방산 2.5중량%이었다. 혼합물을 -15℃로 냉각시키고, 생성된 결정을 여과하였다.

[0113] 생성물은 표 3에 나타난 특성을 갖는 분지형, 주로 파라핀계 탄화수소 혼합물이었다. 생성물의 색상은 수정같이

맑다.

실시예 4

물을 사용하지 않는 톨유 지방산의 골격 이성질화 및 탈카복실화/탈카보닐화에 의한 탈산소화

실시예 3에서와 같이 톨유 지방산을 이성질화하고 수소화하였다. 탈카복실화/탈카보닐화에 의해 수행된 탈산소화 단계에서, 이성질화된 지방산을 파르 고압 반응기에 부하하고, 카복실기를 건조 황화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 제거하였다.

이성질화된 지방산을 기체 압력 0.3MPa(게이지 압력) 및 335℃ 온도에서 파라핀으로 탈카복실화/탈카보닐화하였다. 촉매의 양은 지방산의 2.5중량%였다. 가스는 질소 중의 10% 수소로 구성되었다.

생성물은 수소화탈산소화에서보다 통상적으로 탄소수가 하나 적은 탄소쇄 길이를 갖고 표 3에 나타난 특성을 갖는 분지형, 주로 파라핀계 탄화수소 혼합물이었다. 생성물의 색상은 투명한 결정이었다.

[표 3]

탄화수소 생성물의 특성

방법	분석	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
ASTM D 4052	15℃에서의 밀도, kg/m ³	811	809	799	800
ASTM D2887	중류 개시, ℃	245	219	225	117
	5%, ℃	277	281	270	170
	10%, ℃	283	286	280	195
	30%, ℃	294	293	294	262
	50%, ℃	300	296	300	271
	70%, ℃	309	310	309	283
	90%, ℃	326	337	323	301
	95%, ℃	362	443	357	312
	중결, ℃	486	507	481	355
ASTM D445	kV40, cSt	4.0	4.4	3.8	2.4
	n-파라핀 GC 중량%	6	15	7	11
	파라핀계 C IR 중량%	>70		>70	70
	나프텐계 C IR 중량%				24
	방향족 C IR 중량%	14		7	6
ASTM D3120	S, mg/kg	9		<1	
ASTM D4629	N, mg/kg	<1		<1	
EN 22719	인화점 PMcc, ℃	141	138	139	67
	IQT 세탄가	93	78	93	60
EN 116	저온 필터 플러깅점, ℃	-39	-31	-35	-45
ASTM D5773 D5771	흐림점, ℃	-32	-29	-29	-42
IP 391	방향족류 %(주로 모노)	16.1		7.8	5.8