



등록특허 10-2055798



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월13일
(11) 등록번호 10-2055798
(24) 등록일자 2019년12월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/353 (2006.01) *C07C 51/36* (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01) *C07C 57/03* (2006.01)
C11C 1/10 (2006.01) *C11C 3/12* (2006.01)
C11C 3/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 51/353 (2013.01)
C07C 51/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7013315
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월07일
심사청구일자 2018년04월12일
- (85) 번역문제출일자 2015년05월20일
- (65) 공개번호 10-2015-0074125
- (43) 공개일자 2015년07월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2013/052603
- (87) 국제공개번호 WO 2014/064418
국제공개일자 2014년05월01일
- (30) 우선권주장
1219224.1 2012년10월25일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌
WO2011136903 A1*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이윤혁

(54) 발명의 명칭 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법

(57) 요 약

이성질화 촉매인, 제올라이트, 바람직하게는 페리에라이트를 사용하여, C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6을 초과하는 조성물의 제조 방법. 제올라이트 촉매는 바람직하게는 유일하게 사용된 이성질화 촉매이다. 제올라이트 촉매는 반응 생성물로부터의 단순 분리 이후 재생될 필요 없이 여러 번 재사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 53/126 (2013.01)
C07C 57/03 (2013.01)
C11C 1/10 (2013.01)
C11C 3/12 (2013.01)
C11C 3/14 (2013.01)

(56) 선행기술조사문현

JP평성07309801 A
JP평성09176681 A
JP2004534095 A
US20040204598 A1
JP2003525922 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 불포화 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르를 이성질화하며, 이성질화 반응은 255 °C 내지 265 °C에서 수행되는 것인 단계,
- (ii) 중합체 지방산을 임의로 제거하는 단계,
- (iii) 단계 (i) 또는 (ii)의 반응 생성물을 수소화하는 단계, 및
- (iv) 단계 (i), (ii) 또는 (iii)의 반응 생성물로부터, C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6 초과 내지 100 미만인 조성물을 얻는 단계

를 포함하고,

상기 제올라이트는 페리에라이트(ferrierite)이며,

상기 조성물은 5 wt% 미만의 중합체 지방산을 포함하고,

상기 조성물 내 락톤(분지형, 선형 또는 둘 다)의 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 2

- (A) (i) 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 불포화 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르를 이성질화하며, 이성질화 반응은 255 °C 내지 265°C에서 수행되는 것인 단계,
- (ii) 사용된 제올라이트로부터 단계 (i)의 반응 생성물을 분리하는 단계,
- (iii) 중합체 지방산을 임의로 제거하는 단계,
- (iv) 단계 (ii) 또는 (iii)의 반응 생성물을 수소화하는 단계,
- (v) 단계 (ii), (iii) 또는 (iv)의 반응 생성물로부터, C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6 초과 내지 100 미만인 조성물을 얻는 단계, 및

(B) 이전 반응 사이클의 단계 (A)(ii)로부터 얻어지는 사용된 제올라이트를 포함하는 제올라이트를 사용하여, 방법 단계 (A)(i) 내지 (v)가 한 번을 초과하여 반복되는 단계

를 포함하고,

상기 제올라이트는 페리에라이트이며,

상기 조성물은 5 wt% 미만의 중합체 지방산을 포함하고,

상기 조성물 내 락톤(분지형, 선형 또는 둘 다)의 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이성질화 촉매가 페리에라이트로 이루어진 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 이성질화 반응 혼합물이 루이스 염기를 포함하지 않는 것인, 모노분지형 지방산 또

는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, $C_{10} - C_{26}$ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 $C_{10} - C_{26}$ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 12를 초과하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, $C_{10} - C_{26}$ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 $C_{10} - C_{26}$ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 14를 초과하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로, 65 중량% 초과의 $C_{10} - C_{26}$ 모노분지형 지방산, 8 중량% 미만의 $C_{10} - C_{26}$ 폴리분지형 지방산, 또는 둘 다를 포함하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 초과의 $C_{10} - C_{26}$ 모노분지형 지방산, 6 중량% 미만의 $C_{10} - C_{26}$ 폴리분지형 지방산, 또는 둘 다를 포함하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 미만의 선형 지방산을 포함하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 제올라이트가 재사용되는 단계 (B)가, 3 번 이상 일어나는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 사용된 제올라이트 촉매가 그의 활성의 90 % 이상을 유지하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 사용된 제올라이트 촉매가 그의 활성의 95 % 이상을 유지하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 조성물이 조성물의 총 중량을 기준으로 60 중량% 초과의 $C_{10} - C_{26}$ 모노분지형 지방산을 포함하는 것인, 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 제조 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고도의 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르, 및 특히 고농도의 모노분지형 지방산 및 저농도의 폴리분지형 지방산을 함유하는 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지방산은 윤활유, 중합체, 및 화장품 및 의료의 용매에 이르는 응용에서, 화학 산업의 많은 분야에서 사용되는 다용도의 구성 요소이다. 지방산은 보통 식물성 또는 동물성의 트리글리세리드의 가수분해로 얻어진다. 자연 발생적인 트리글리세리드는 글리세롤의 에스테르이고 일반적으로 직쇄(straight chain)로, 심지어 10 내지 24 탄소 원자에 이르는 카복실산이다. 가장 흔한 것은 12, 14, 16 또는 18 탄소 원자를 가진 지방산이다. 지방산은 포화되거나 또는 하나 이상의 불포화 탄소 결합을 함유할 수 있다.

[0003] 10 이상의 탄소 원자를 갖는 직쇄 포화 지방산은 상온에서 고체이고, 이는 그들을 몇 가지 용도로 가공하기 어렵게 만든다. 불포화된 긴 사슬 지방산, 예컨대, 올레산은, 상온에서 액체이고, 그래서 가공하기 쉽지만, 하나 이상의 이중 결합의 존재로 인해 불안정하다. 분지형 지방산은 많은 점에서 직쇄 불포화 지방산의 특성을 모방할 수 있다. 그러나, 그들은 불안정하게 되는 단점은 가지지 않는다. 따라서, 분지형 지방산은, 많은 용도에서, 직쇄 지방산보다 더 바람직하다. 분지형 지방산은, 예컨대, 메틸, 에틸 또는 프로필과 같이 보통 짧은 알킬 측기를 가지고, 임의의 위치에서 탄소 사슬 골격에 붙을 수 있다.

[0004] 이소스테아르산과 같이 상업적으로 이용가능한 분지형 지방산은, 불포화 직쇄 지방산의 촉매성 또는 열적 이량체화의 부산물로 얻어진다. 이소스테아르산은 이량체, 삼량체 및 더 큰 올리고머 산을 생성하기 위해, 촉매, 일반적으로 점토의 존재 하에 올레산을 가열함을 통해 생성된다. 그러나 중합 대신에, 올레산의 일부는 재배열하여 중류 및 수소화에 의해 단리될 수 있는 분지형, 단량체 지방산을 제공한다. 이 포화 분지형 단량체 지방산은 이소스테아르산으로 알려진, 다양한 선형 및 주로 분지형의, 모노분지형 및 폴리분지형 모두의, 포화 산의 혼합물이다.

[0005] 이소스테아르산은 올레산보다 산화에 대해 더 양호한 안정성을 나타내며, 윤활유 에스테르, 및 화장품 응용과 같은 광범위한 응용 분야에서 판매되는 매우 유용한 상품이다. 이소스테아르산은 또한 이소스테아릴 알코올을 만들기 위해 사용된다.

발명의 내용

[0006] 이량체화 방법은 오직 약 20 내지 40 중량%의 이소스테아르산을 생성하고, 따라서 더 효율적인 방법이 요구되어 왔다. 방법의 비용을 증가시키는 추가적인 단점은 점토 촉매가 재사용될 수 없다는 것이다.

[0007] EP-0683150은 선형 세공 구조를 가진 제올라이트 촉매를 이용한 분지형 지방산의 생성에 대한 대체 방법을 기재한다. 이 방법은 이량체 또는 올리고머 생성물보다 단량체에 더 높은 선택성을 갖는다.

[0008] WO-2011136903은 이량체 생성물보다 단량체에 훨씬 더 높은 선택성을 갖는 제올라이트 촉매 및 입체적으로 방해된 투이스 염기의 조합을 이용한 분지형 지방산의 생성에 대한 방법에 관한 것이다.

[0009] 모노분지형 지방산이 폴리분지형 지방산에 비해 상당한 이점을 가질 수 있음이 밝혀졌다. 전술한 선행 기술 문헌에서는 모노분지형 및 폴리분지형 지방산에 관한 개시는 없다. 이 선행 기술 문헌은 고도의 모노분지형 지방산이 생성될 수 있음을 개시하지 않는다. 따라서, 고도의 모노분지형 지방산, 즉, 고농도의 모노분지형 지방산 및 저농도의 폴리분지형 지방산을 함유하는 조성물의 제조 방법이 요구되어 왔다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이제 전술한 문제점 중 적어도 하나를 감소시키거나 실질적으로 극복한 모노분지형 지방산을 생성하는 방법이 밝혀졌다.

- [0011] 그에 따라, 본 발명은 하기를 포함한 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르를 생성하는 방법을 제공한다;
- [0012] (i) 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 불포화 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 이성질화,
- [0013] (ii) 중합체 지방산의 선택적인 제거,
- [0014] (iii) 단계 (i) 또는 (ii)의 반응 생성물의 선택적인 수소화, 및
- [0015] (iv) 단계 (i), (ii) 또는 (iii)의 반응 생성물로부터, C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6보다 큰 조성물의 입수.
- [0016] 본 발명은 또한 C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6보다 큰 조성물을 생성하기 위해, 불포화 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 이성질화에서 촉매로서 제올라이트의 사용을 제공한다.
- [0017] 본 발명은 하기를 포함하는 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르를 생성하는 방법을 더 제공한다;
- [0018] (A) (i) 제올라이트를 포함하는 촉매의 존재 하에 불포화 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 이성질화,
- [0019] (ii) 사용된 제올라이트로부터 단계 (i)의 반응 생성물의 분리,
- [0020] (iii) 중합체 지방산의 선택적인 제거,
- [0021] (iv) 단계 (ii) 또는 (iii)의 반응 생성물의 선택적인 수소화,
- [0022] (v) 단계 (ii), (iii) 또는 (iv)의 반응 생성물로부터, C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6보다 큰 조성물의 입수, 및
- [0023] (B) 이전의 반응 사이클의 단계 (A)(ii)에서 입수되었던 사용된 제올라이트를 포함하는 제올라이트를 사용하여 상기 방법 단계 (A) (i) 내지 (v)를 한 번을 초과하여 반복.
- [0024] 본 발명은 C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 6보다 큰 조성물 생성의 정상 상태 과정을 얻기 위해 제올라이트 촉매의 재사용 또한 추가적으로 제공한다.
- [0025] 본 발명에 사용된 불포화 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 원료는 바람직하게는 트리글리세리드 오일과 같은 자연 발생 물질이고, 동물성(예를 들면, 텔로(tallow)), 또는 바람직하게는 식물성일 수 있다. 적합한 지방산은 해바라기 지방산, 콩 지방산, 올리브 지방산, 평지씨(rapeseed) 지방산, 아마인(linseed) 지방산, 목화씨 지방산, 홍화(safflower) 지방산, 틀 유(tall oil) 지방산 및 텔로 올레인을 포함한다. 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 팔미톨레산, 에루크산(erucic acid), 및 엘라이드산과 같은 상대적으로 순수한 불포화 지방산이 단리되고 사용될 수 있으며, 또는 상대적으로 정제되지 않은 불포화 지방산 혼합물이 사용되었다. 불포화 지방산 성분은 고올레산 해바라기 지방산을 포함할 수 있다. 불포화 지방산 성분은 부분적으로 수소화될 수 있다. 예를 들어, 불포화 지방산 성분은 부분적으로 수소화된 올리브 오일 또는 올리브 지방산을 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 특징에 대한 언급은 본 발명의 방법 및/또는 사용에 적용될 수 있다. 본원에 기재된 지방산에 대한 언급은 또한 그것의 알킬 에스테르를 포함한다. 따라서, 총 10 내지 26의 탄소 갯수를 가지는 본원에 기재된 불포화 지방산의 알킬 에스테르는 출발 물질로서 사용될 수 있다. 비록 알킬 부분이 총 탄소 갯수의 반을 차지 할 수 있다하더라도, 보통 이는 1 내지 3개, 바람직하게는 1 개의 탄소 원자일 것이다. 알킬 에스테르의 구체적인 예는, 불포화 지방산의 메틸 에스테르, 에틸 에스테르 및 프로필 에스테르를 포함하고, 메틸 에스테르인 것이 바람직하다.
- [0027] 알킬 에스테르의 혼합물이 출발 물질로서 사용될 때, 혼합물은 본원에 기재된 불포화 지방산의 알킬 에스테르를 적어도 하나 함유한다. 구체적으로, 이는 하나 이상의 이런 불포화 지방산의 알킬 에스테르 혼합물, 또는 이런

불포화 지방산 및 포화 지방산의 알킬 에스테르를 적어도 하나 함유하는 혼합물이다. 혼합물의 경우, 본원에 기재된 불포화 지방산의 알킬 에스테르의 함량은 바람직하게는 50 중량% 초과, 더 바람직하게는 80 중량% 초과, 및 특히 90 중량% 초과이다.

[0028] 불포화 지방산 출발 물질은, C_{12} - C_{24} 지방산, 바람직하게는 C_{14} - C_{22} 지방산, 더 바람직하게는 C_{16} - C_{22} 지방산, 특별히 C_{18} 또는 C_{22} 지방산, 및 특히 C_{18} 지방산을 적절하게 포함한다. 지방산 출발 물질은, 존재하는 지방산의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 초과의, 바람직하게는 80 중량% 초과의, 더 바람직하게는 90 중량% 초과의, 특별히 95 중량% 초과의, 및 특히 97 중량% 초과의, 전술한 탄소 사슬 범위 또는 갯수의 범위에 들어가는 지방산을 적절하게 포함한다.

[0029] 불포화 지방산 출발 물질은, 존재하는 지방산의 총 중량을 기준으로, (i) 70 중량% 초과의, 바람직하게는 75 중량% 초과의, 더 바람직하게는 80 내지 99 중량% 범위에서의, 특별히 85 내지 97 중량%, 및 특히 90 내지 95 중량%의 불포화 지방산; 및/또는 (ii) 30 중량% 미만의, 바람직하게는 25 중량% 미만의, 더 바람직하게는 1 내지 20 중량% 범위에서의, 특별히 3 내지 15 중량%의, 및 특히 5 내지 10 중량%의 포화 지방산을 적절하게 포함한다.

[0030] 불포화 지방산 성분은 적어도 하나의 에틸렌 이중 결합을 포함하지만, 두 개 또는 심지어 세 개의 이중 결합을 포함할 수도 있다. 불포화 지방산 성분은 적절하게는 존재하는 불포화 지방산의 총 중량을 기준으로, (i) 50 중량% 초과의, 바람직하게는 60 중량% 초과의, 더 바람직하게는 80 내지 100 중량% 범위에서의, 특별히 85 내지 98 중량%의, 및 특히 90 내지 95 중량%의, 하나의 이중 결합을 갖는 지방산; 및/또는 (ii) 50 중량% 미만의, 바람직하게는 40 중량% 미만의, 더 바람직하게는 0 내지 20 중량% 범위에서의, 특별히 2 내지 15 중량%의, 및 특히 5 내지 10 중량%의, 2 또는 3, 바람직하게는 2 개의 이중 결합을 갖는 지방산을 포함한다.

[0031] 제올라이트 촉매는 지방산 출발 물질의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만의, 바람직하게는 5 중량% 미만의, 더 바람직하게는 0.1 내지 2 중량% 범위에서의, 특별히 0.3 내지 1.5 중량%의, 및 특히 0.5 내지 1 중량%의 농도에서 적절하게 사용된다.

[0032] 본 발명의 한 이점은 제올라이트가 재생을 거치지 않고서 여러 번 바로 재사용될 수 있다는 것이다. "재사용된 (reused)"은 재생을 거치지 않고서 한 번 이상의 반응 사이클 이후 촉매로서 다시 사용되는 것을 의미한다. "재생(regeneration)"은 용매로 세척(washing), 및/또는 예전대 공기 중 또는 불활성 기체 또는 산 용액에서의 가열 및 건조와 같은 처리가 뒤따르는 제올라이트의 단리를 의미한다.

[0033] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 제올라이트는, 예를 들면 여과 또는 원심분리에 의해 반응 생성물로부터의 간단한 분리 후 여러 번 재사용이 가능하도록 한다. 놀랍게도 재사용시 제올라이트 활성의 손실은 거의 발생하지 않는다. 따라서, 제올라이트는 1 번, 바람직하게는 2 번 이상, 더 바람직하게는 3 번 이상, 특히 4 번 이상, 및 특별히 5 번 이상 적절하게 재사용될 수 있다. 제올라이트의 2 번 재사용(세 번 반응 사이클) 이후 정상 상태가 효과적으로 달성될 수 있다는 놀라운 결과가 밝혀졌고, 이는 거의 무한정 또는 계속적인 재사용을 가능하게 하여, 즉, 배치(batch) 또는 계속적인 공정에서 사용될 수 있다. 정상 상태는 촉매 활성의 유지에 의해 나타난다.

[0034] 따라서, 제올라이트 촉매는, 세 번째 이후, 바람직하게는 네 번째, 더 바람직하게는 다섯 번째, 특별히 여섯 번째 후에, 및 특히 더 차후의 재사용 이후에 그의 활성의 적어도 90 %, 더 바람직하게는 적어도 95 %, 특별히 적어도 97 %, 및 특히 적어도 99 %를 바람직하게 유지한다.

[0035] 제올라이트 활성은 본원에 개시된 바와 같이 구해진다. 재사용된 제올라이트의 활성 손실은 제올라이트의 두 번째 재사용에 대해 얻어진 전환과 똑같은 정도를 달성하는데 요구되는 시간의 증가로 측정된다. 제올라이트 활성은 활성의 유지 퍼센트로 표현된다. 100 % 활성의 유지는 제올라이트의 두 번째 재사용에 대해 같은 시간 경과 동안 똑같은 정도의 전환이 발생했음을 의미한다.

[0036] 한 실시양태에서는, 제올라이트가 임의의, 또는 상당한 양의, 새로운(사용하지 않은) 또는 재생된 제올라이트의 첨가 없이 재사용된다. 따라서, 첫 번째 반응 사이클 이후, 사용된 제올라이트 촉매는 적절하게는 존재하는 제올라이트의 총 (건조) 중량을 기준으로, (i) 95 중량% 초과의, 바람직하게는 96 중량% 초과의, 더 바람직하게는 97 중량% 초과의, 특별히 98 중량% 초과의, 및 특히 99 중량% 초과의 사용된 촉매; 및/또는 (ii) 5 중량% 미만의, 바람직하게는 4 중량% 미만의, 더 바람직하게는 3 중량% 미만의, 특별히 2 중량% 미만의, 및 특히 1 중량% 미만의 새로운 또는 재생된 제올라이트를 포함한다.

- [0037] 일반 공정에서, 제올라이트 촉매의 일부는 회수 동안 손실될 것이고 따라서 제올라이트 농도를 유지하기 위해 일부 새로운 또는 재생된 제올라이트가 재사용된 촉매에 첨가될 필요가 있을 것이다. 따라서, 첫 번째 반응 사이클 이후, 사용된 제올라이트 촉매는 적절하게는 존재하는 제올라이트의 총 (건조) 중량을 기준으로, (i) 95 중량% 이하의, 바람직하게는 90 중량% 이하의, 더 바람직하게는 70 내지 86 중량% 범위에서의, 특별히 75 내지 84 중량%, 및 특히 78 내지 82 중량%의 사용된 촉매; 및/또는 (ii) 5 중량% 이상의, 바람직하게는 10 중량% 이상의, 더 바람직하게는 14 내지 30 중량% 범위에서의, 특별히 16 내지 25 중량%, 및 특히 18 내지 22 중량%의 새로운 또는 재생된 제올라이트를 포함한다.
- [0038] 한 실시양태에서는, 이성질화 반응은 적절하게는 0.5 내지 16 시간의, 바람직하게는 1 내지 12 시간, 더 바람직하게는 2 내지 10 시간, 특별히 3 내지 8 시간, 및 특히 4 내지 6 시간의 시간 기간에 거쳐 발생한다.
- [0039] 이성질화 반응은 150 내지 350 °C, 바람직하게는 200 내지 300 °C, 더 바람직하게는 225 내지 280 °C, 특별히 250 내지 270 °C, 및 특히 255 내지 265 °C에서 적절하게 수행된다. 반응은 계가 가압될 수 있는, 오토클레이브(autoclave)와 같은 닫힌 계에서 수행될 수 있다. 적절한 압력은 2 내지 50 kgf/cm²이다. 반응 혼합물은 질소 또는 수소와 같은 기체, 바람직하게는 질소로 가압되고, 셧팅질 수 있다. 닫힌 계의 이용은 물, 알코올 및 촉매에 함유된 임의의 것을 포함한, 계에서 임의의 다른 저비점 물질의 기화를 방지할 것이다.
- [0040] 본 발명에 사용된 제올라이트 이성질화 촉매는 바람직하게는 $M_{x/n}^{n+}[AlO_2]_x(SiO_2)_{y(y>x)} \cdot zH_2O$ 의 일반식을 갖는 결정성 알루미노실리케이트이고, 여기서 M은 IA(수소 포함) 또는 IIA 족의 금속 양이온이고, n은 금속의 원자가이다. 제올라이트는 공유 산소 원자를 통해 함께 연결된 SiO₄ 및 AlO₄ 사면체의 미세다공성 네트워크를 적절하게 포함한다. 알루미늄은 바람직하게는 3+ 원자가를 가져 AlO₄ 사면체에 과다한 음전하를 야기하고, 이는 H⁺ 또는 예를 들면, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺와 같은 다른 양이온에 의해 상쇄될 수 있다. M이 수소일 때, 물질은 브뢴스테드 산성이고, 반면에 M이, 예를 들어, 세슘일 때, 물질은 염기성이다. 가열을 통해, 브뢴스테드 산성 히드록시기는 응축하여 루이스 산 위치로 작용하는, 대등하게 불포화된 Al를 만든다. 산 세기, 산 위치 밀도 및 분포 및 브뢴스테드 대 루이스 산도는 알루미늄 골격의 단위에서 결정된다. 실리카/알루미나의 비는, 선택적으로 그 결과의 알루미늄 외부 골격의 추출이 뒤따르는, 증기의 존재 또는 부재 하에, 조절된 하소(calcination)에 의해, 또는 예를 들면, 암모늄 혼합물로 실리케이트를 사용하는 화학 처리에 의해, 제올라이트의 주어진 등급에 따라 달라질 수 있다. 다르게는, 비율은 반응물 화학량론의 변화에 의해 제조 단계에서 제한 내에서 조절된다. 본 발명에서 사용된 제올라이트는 바람직하게 3 내지 300, 더 바람직하게는 5 내지 200, 및 특별히 10 내지 100 범위에서의 실리카/알루미나 비의 촉매를 갖는다. 비율은 원자 흡수 분석장치에 의해 쉽게 측정될 수 있다.
- [0041] 한 실시양태에서는, 제올라이트 촉매가 "선형 세공 구조"를 가지고, 상기 세공은 적어도 선형 연속 경로, 및 세공과 촉매 표면 사이 전이에서의 세공 입구에 의해 형성된다. 게다가, 제올라이트는 바람직하게는 세공 구조 내에서 또는 세공 입구에서 이랑체화 및 코크 생성(coke formation)을 자연시킬 만큼 작고, 세공 및 세공 입구 밖으로 분지형 사슬 지방산 또는 그것의 에스테르를 분산시킬 수 있을 만큼 큰, 세공을 갖는다. 제올라이트의 가장 큰 채널(channel)의 평균 세공 크기는 바람직하게는 4 내지 9 옹스트롬, 및 더 바람직하게는 4 내지 7 옹스트롬 범위이다. 제올라이트는 바람직하게는 추가의 더 큰 캐비티를 가지지 않는다. 이러한 제올라이트는 "보통 또는 중간 세공 크기 제올라이트"에 속하고 예는 페리에라이트(ferrierite), 스틸바이트(stilbite), 모데나이트(mordenite) 및/또는 베타, L 유형 제올라이트를 포함한다. 페리에라이트 유형 제올라이트가 특히 바람직하고, 그것의 사용은 놀랍게도 고농도의 모노분지형 지방산 및 저농도의 폴리분지형 지방산의 생성을 야기할 수 있다.
- [0042] 세공 위상(topology)에 더하여, 제올라이트 물질의 형태(morphology) 및/또는 결정자(crystallite) 크기는 또한 중요할 수 있다. 결정자 형태는 결정자 직경 및 결정자 깊이, 예를 들면, 최대 결정자 직경(L) 및 최대 결정자 깊이(D)를 측정함을 통해 정확하게 정량화될 수 있다. 이는, 예를 들면 WO 91/06367에 기재되었듯이, 전자 주사 현미경(SEM) 및/또는 투과 전자 현미경(TEM)의 조합을 사용하여 측정될 수 있다. L/D 비(결정자 종횡비)는 바람직하게는 8 초과, 더 바람직하게는 10 초과, 특별히 15 내지 40 범위에서, 및 특히 20 내지 30이다.
- [0043] 페리에라이트 제올라이트의 한 가지 특별히 적합한 유형은 한 방향에서의 10-원 고리(10-MR)의 채널, 및 다른 방향에서의 채널을 가로지르는 9-원-이하 고리를 포함한다. 이러한 제올라이트 촉매에서는, 교차점에서 추가의 캐비티가 없다. 페리에라이트는 [010]에 평행한 8-MR 채널과 상호연결된 [001]에 평행한 10-MR 채널로 이루어

진 이차원 세공 시스템으로 특징지어진다. 게다가, 6-원 고리로 형성된 작은 채널이 존재한다. 10-MR 및 8-MR 채널 모두는, 각각 4.2×5.4 옹스트롬 및 3.5×4.8 옹스트롬의 크기의 타원형 모양이다(문헌[마이어, WM; 올슨, DH; 베로커, Ch, Atlas of Zeolite Structure Types, 제4 개정판; 엘스비어; 런던, 1996; p106] 참조). 특별히 바람직한 제올라이트 촉매는 CP914C(NH_4^+ 형태, 예를 들면 제올리스트(Zeolyst))이다. 본 발명에 따른 CP914C의 사용은 놀랍게도 매우 고농도의 모노분지형 지방산 및 매우 저농도의 폴리분지형 지방산의 생산을 초래할 수 있다.

[0044] 몇불여, 상기 바람직한 부류에 가까운 구조의 제올라이트는 통상의 기술자에게 공지된 방법을 사용하여 요망되는 세공 구조로 변환될 수 있다. 예를 들어, 더 작은 세공 크기의 채널을 갖는 제올라이트는 알칼리 (토)금속을 수소로 교환함을 통해 확대될 수 있고; 및 그렇지 않으면, 더 큰 세공 크기의 제올라이트는 알칼리 금속을 더 큰 알칼리성 토금속과 같이 더 큰 이온으로 치환함을 통해 축소될 수 있다.

[0045] 상기와 같은 제올라이트는 다양한 후처리를 사용한 합성 이후 변형될 수 있다. 대표적인 그러나 배타적이지 않은 방법은 실리케이션(예를 들면, 디-트리메틸실릴아민(문헌[Catalysis Letters 3 (1989) 49-52]) 또는 옥살산(문헌[Catalysis Letters 53 (1998) 125-129])으로의 처리에 의함)에 의한 겉 표면 안정화이다. 가장 적합한 것은 겉 표면을 비활성화시키는 이량체 형성을 감소시키는 방법이다(이는 제올라이트 표면의 Si/Al 비를 10 아래로 감소시킴).

[0046] 비록 촉매 활성의 관점에서 보았을 때 제올라이트 내 양이온이 양성자인 것이 바람직하지만, 칼륨, 암모늄 또는 비슷한 유형의 제올라이트는, 이온 교환 또는 하소와 같이 적합한 방법에 의해 부분적으로 또는 완전히 양성자 유형으로 변형된 후, 사용될 수 있다.

[0047] 본원에 기재된 제올라이트는 바람직하게는 이성질화 반응에 사용되는 유일한 촉매이고, 즉, 바람직하게는 공-촉매는 사용되지 않고 이성질화 촉매는 제올라이트, 바람직하게는 페리에라이트로 구성된다. 바람직하게는 본 발명의 방법 및/또는 사용에서, 이성질화 촉매가 제올라이트로 구성된다. 바람직하게는 본 발명의 방법 및/또는 사용에서, 제올라이트는 페리에라이트이다.

[0048] 특별히, 루이스 염기는 공-촉매로 사용되지 않으며 및/또는 이성질화 반응 혼합물에 존재하지 않는다. 바람직하게는 본 발명의 방법 및/또는 사용에서, 이성질화 반응 혼합물은 루이스 염기를 포함하지 않는다.

[0049] 만약 존재한다면, 루이스 염기는 입체적으로 방해된 루이스 염기일 수 있고, 즉, 제올라이트의 내부 세공 구조를 통과할 수 있는 충분한 크기이다. 루이스 염기는 질소, 인, 산소 또는 황 원자와 같은 적어도 하나의 헤테로원자, 더 바람직하게는 질소 또는 인 원자, 및 특별히 인 원자를 포함할 수 있다. 루이스 염기는 아민 또는 포스핀, 특별히 유기아민(organoamine) 또는 유기포스핀(organophosphine), 및 특히 트리페닐포스핀일 수 있다. 놀랍게도 본 발명에 따른 방법은 이량체 또는 올리고머 생성물보다 단량체에 더 높은 선택성을 보이고 및/또는 본원에 정의된 루이스 염기의 부재 하에, 고농도의 모노분지형 지방산 및 저농도의 폴리분지형 지방산을 생성한다.

[0050] 이성질화 반응은 물 또는 저급 알코올(lower alcohol)의 존재 하에 수행될 수 있다. 이는 출발 물질의 탈수 또는 탈알콜(dealcoholation)에 의한 산 무수물 형성을 억제하기 위함이다. 출발 물질이 불포화 지방산일 때는 물; 및 출발 물질이 불포화 지방산의 에스테르일 때는 알코올을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0051] 사용된 저급 알코올은 적절하게 1 내지 3 탄소 원자를 포함하고, 메탄올, 에탄올, 및 프로판올이 바람직하다. 저급 알코올은 바람직하게는 지방산 에스테르 출발 물질의 그것과 같은 알킬 기를 갖는다.

[0052] 이성질화 반응으로부터 얻어진 조성물은 고농도(적절하게는 60 wt% 초과, 바람직하게는 65 wt% 초과, 더 바람직하게는 70 wt% 초과)의 분지형 사슬 불포화 지방산, 또는 그것의 알킬 에스테르를 포함한다. 조성물은 또한 상대적으로 저농도(적절하게는 15 wt% 미만, 바람직하게는 10 wt% 미만, 더 바람직하게는 5 wt% 미만)의 이량체 산 및 삼량체 산과 같은 중합체 지방산을 포함하고, 이것들은, 예를 들면 230 °C까지와 같은 적절한 온도에서 진공 증류에 의해, 제거될 수 있다. 수소화 단계가 사용되는 경우, 중합체 지방산은 수소화 이후 제거될 수 있다.

[0053] 분지형 사슬 불포화 지방산은 모노분지형 불포화 지방산 및 폴리분지형 불포화 지방산 둘의 혼합물을 포함한다. 모노분지형 불포화 지방산 및 폴리분지형 불포화 지방산은 수소화에 의해 모노분지형 포화 지방산 및 폴리분지형 포화 지방산으로 전환될 수 있다.

[0054] 모노분지형(불포화 및/또는 포화) 지방산은 하나의 알킬 겉가지를 포함하는데, 반면 폴리분지형(불포화 및/또는

포화) 지방산은 2 이상의 알킬 결가지를 포함한다. 모노분지형 및/또는 폴리분지형 지방산의 알킬 결가지는 가장 긴 선형 사슬의 탄소 원자에 직접 붙고 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 또는 그것들의 혼합물이다. 바람직한 실시양태에서, (i) 결-가지 기의 75 초과, 더 바람직하게는 85 초과, 특별히 90 내지 98 범위에서, 및 특히 93 내지 96 몰%가 메틸 기; 및/또는 (ii) 결-가지 기의 25 미만, 더 바람직하게는 15 미만, 특별히 2 내지 10 범위에서, 및 특히 4 내지 7 몰%가 에틸 및/또는 프로필 기이다.

[0055] 모노분지형 및/또는 폴리분지형 지방산은 적절하게 C₁₂ - C₂₄, 바람직하게는 C₁₄ - C₂₂, 더 바람직하게는 C₁₆ - C₂₂, 특별히 C₁₈ 또는 C₂₂, 및 특히 C₁₈ 지방산을 포함한다. 모노분지형 및/또는 폴리분지형 지방산은 적절하게 존재하는 모노분지형 및/또는 폴리분지형 지방산의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 초과의, 바람직하게는 80 중량% 초과의, 더 바람직하게는 90 중량% 초과의, 특별히 93 중량% 초과의, 및 특히 95 중량% 초과의, 전술한 탄소 사슬 범위 내에 속하는 지방산을 포함한다.

[0056] 이성질화 반응으로부터 얻어진 조성물에서 폴리분지형 지방산에 대한 모노분지형 지방산의 중량비는 (i) 적절하게는 8 초과, 바람직하게는 10 초과, 더 바람직하게는 12 초과, 특별히 14 초과, 및 특히 15 초과, 및/또는 (ii) 적절하게는 100 미만, 바람직하게는 50 미만, 더 바람직하게는 40 미만, 특별히 30 미만, 및 특히 20 미만이다.

[0057] 조성물에 존재하는 모노분지형 및 폴리분지형 지방산 둘의 총 중량을 기준으로, 조성물 내 모노분지형 지방산의 농도는, (i) 적절하게는 85 중량% 이상, 바람직하게는 88 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 특별히 92 중량% 이상, 및 특히 94 중량% 이상이고, 및/또는 조성물에서 폴리분지형 지방산의 농도는 (ii) 적절하게는 15 중량% 이하, 바람직하게는 12 중량% 이하, 더 바람직하게는 10 중량% 이하, 특별히 8 중량% 이하, 및 특히 6 중량% 이하이다.

[0058] 전환율, 즉, 이성질화 반응에서 반응하는 불포화 지방산 출발 물질의 중량%는 적절하게는 75 중량% 초과, 바람직하게는 80 중량% 초과, 더 바람직하게는 85 중량% 초과, 특별히 88 내지 98 중량% 범위에서, 및 특히 90 내지 95 중량%이다.

[0059] 제올라이트 촉매는, 예를 들면 여과에 의해, 바람직하게는 카톤 깊이 필터(carton depth filter)가 있는 가압된 여과 장치를 사용하여, 이성질화 반응의 반응 생성물로부터 분리 및 바람직하게는 본원에 기재되었듯이 재사용될 수 있다.

[0060] 이성질화 반응의 반응 생성물은 예를 들면 오토클레이브에서 공기된 방법, 예를 들면 표준 수소화 촉매, 특별히 금속 수소화 촉매를 사용한 방법에 의해, 임의적으로 수소화된다. 수소화를 위한 촉매는 잘 알려졌으며 균일 또는 불균일(예를 들면, 기질과는 다른 상, 보통 고체상에서 존재)할 수 있다. 다른 유용한 수소화 촉매는 니켈, 구리, 팔라듐, 백금, 폴리브데넘, 철, 투테늄, 오스뮴, 로듐, 아리듐, 아연 또는 코발트, 및 특별히 아연을 포함한다. 촉매의 조합이 또한 사용될 수 있다. 바이메탈형(bimetallic) 촉매, 예를 들면, 팔라듐-구리, 팔라듐-납, 니켈-크로마이트가 사용될 수 있다.

[0061] 금속 수소화 촉매는 다른 금속일 수 있거나 아닐 수 있는 촉진제와 함께 사용될 수 있다. 촉진제와 일반적인 금속 촉매는, 예를 들면, 촉진제로서의 황 또는 구리와 니켈; 촉진제로서의 크로뮴 또는 아연과 구리; 촉진제로서의 크로뮴과 아연; 또는 촉진제로서의 은 또는 비스무트와 탄소 위 팔라듐을 포함한다.

[0062] 한 실시양태에서, 활성 상태로 수소로 화학적으로 환원된 니켈 촉매는 수소화 촉매로서 사용될 수 있다. 담지되는 니켈 수소화 촉매의 상업적인 예는 상품명 "니소팩트(Nysofact)," "니소셀(Nysosel)," 및 "NI 5248 D"(예를 들면, 엥겔하드 코포레이션(Engelhard Corporation)) 하에 입수가능한 것들을 포함한다. 다른 담지되는 니켈 수소화 촉매는 상품명 "프리켓(Pricat) 9910," "프리켓 9920," "프리켓 9908" 및 "프리켓 9936" (예를 들면, 존슨 매티(Johnson Matthey)) 하에 상업적으로 입수가능한 것들을 포함한다.

[0063] 금속 촉매는 수소화 반응에서 미세 분산물로서 사용될 수 있다(슬러리 상 환경). 예를 들면, 일부 실시양태에서, 담지되는 니켈 촉매의 입자는 경화된 트리글리세라이드, 식용유, 또는 텔로를 포함하는 보호용 매질에 분산된다. 담지되는 니켈 촉매는 약 22 wt% 니켈의 수준으로 보호용 매질에 분산될 수 있다.

[0064] 수소화 촉매는 고체 담지체 위에 함침될 수 있다. 일부 유용한 담지체는 탄소, 실리카, 알루미나, 마그네시아, 티타니아 및 지르코니아를 포함한다. 담지된 촉매의 예는 탄소 또는 알루미나 담지체 위 팔라듐, 백금, 로듐 또는 루테늄; 마그네시아, 알루미나 또는 지르코니아 담지체 위 니켈; 바륨 설페이트 담지체 위 팔라듐; 또는 실리카 담지체 위 구리를 포함한다.

- [0065] 수소화 촉매는 담지된 니켈 또는 스폰지 니켈 유형 촉매일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매는 담지체 상에 제공되는 활성 상태로 수소로 화학적으로 환원된 니켈(즉, 환원된 니켈)을 포함한다. 담지체는 다공성 실리카(예를 들면, 규조토(kieselguhr), 적충의(infusorial), 규조의(diatomaceous), 또는 규산질의(siliceous) 토양) 또는 알루미나를 포함할 수 있다. 이런 촉매는 니켈의 그램 당 높은 니켈 표면적에 의해 특징지어질 수 있다.
- [0066] 담지된 니켈 촉매는, 바람직하게 그램 당 45 내지 60 제곱미터의 안정화된 높은 니켈 표면적 및 그램 당 225 내지 300 제곱미터의 총 표면적을 갖는 고체 니켈-실리카를 포함하는, US-3351566에 기재된 유형일 수 있다. 이런 촉매는 니켈 하이드로실리케이트와 같은 용액으로부터의 니켈 및 실리케이트 이온을 다공성 실리카 입자 위에 활성화된 촉매가 바람직하게는 25 내지 50 wt% 니켈 및 30 내지 90 wt%의 전체 실리카 함량을 포함하도록 하는 비율로 침전시켜 제조할 수 있다. 입자는, 예를 들면 약 300 °C 내지 약 500 °C에서, 공기에서 하소된 다음 수소로 환원하여 활성화될 수 있다.
- [0067] EP-0168091에 높은 니켈 함량을 갖는 유용한 촉매가 기재되는데, 여기서 촉매는 니켈 화합물의 침전에 의해서 만들어진다. 침전이 완성되는 동안, 가용성 알루미늄 화합물은 침전된 니켈 화합물의 슬러리에 첨가된다. 그 결과로 생긴 촉매 전구체의 환원 이후, 환원된 촉매는 보통 총 니켈의 그램 당 대략 90 내지 150 제곱미터의 니켈 표면적을 갖는다. 촉매는 바람직하게는 2 내지 10의 범위의 니켈/알루미늄 원자 비율 및 약 66 중량% 초과의 총 니켈 함량을 갖는다.
- [0068] 유용한 높은 활성 니켈/알루미나/실리카 촉매는 EP-0167201에 기재되었다. 환원된 촉매는 촉매 내 총 니켈의 그램 당 높은 니켈 표면적을 갖는다.
- [0069] 유용한 니켈/실리카 촉매는 US-6846772에 기재된다. 촉매는 수성 니켈 아민 카보네이트 용액에서 적어도 200 분의 총 기간 동안 pH 7.5 이상에서 미립자 실리카(예를 들면, 규조토)의 슬러리를 가열한 후 이어서 여과, 세척, 건조, 및 임의로 하소에 의해 생성된다. 니켈/실리카 수소화 촉매는 개선된 여과 특성을 가진다고 보고된다. US-4490480는, 바람직하게는 5 중량% 내지 40 중량%의 총 니켈 함량을 갖는, 높은 표면적 니켈/알루미나 수소화 촉매를 기재한다.
- [0070] 수소화 촉매는 출발 물질의 중량을 기준으로, 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더 바람직하게는 3 중량% 미만, 특별히 0.5 내지 2 중량%의 범위의, 및 특히 0.8 내지 1.2 중량%의 농도에서 적절하게 사용된다.
- [0071] 본 발명의 방법에 따라 생성된 분지형 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 에스테르의 수득률은 적절하게는 65 중량% 초과, 바람직하게는 70 중량% 초과, 더 바람직하게는 75 내지 98 중량% 범위, 특별히 80 내지 95 중량%, 및 특히 85 내지 90 중량%이다.
- [0072] 본 발명에 따라 생성된 모노분지형 C₁₀ - C₂₆ 지방산 또는 그것의 에스테르의 수득률은 적절하게는 60 중량% 초과, 바람직하게는 65 중량% 초과, 더 바람직하게는 70 내지 95 중량% 범위, 특별히 75 내지 90 중량%, 및 특히 80 내지 85 중량%이다.
- [0073] 본 발명의 방법에 따라 생성된 조성물은, 적절하게 조성물의 총 중량을 기준으로, (i) 60 중량% 초과의, 바람직하게는 65 중량% 초과의, 더 바람직하게는 70 중량% 초과의, 특별히 73 내지 85 중량% 범위에서의, 및 특히 75 내지 80 중량%의 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형, 바람직하게는 불포화, 지방산, 및/또는 (ii) 10 중량% 미만의, 바람직하게는 8 중량% 미만의, 더 바람직하게는 6 중량% 미만의, 특별히 2 내지 5 중량% 범위에서의, 및 특히 3 내지 4 중량%의 C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형, 바람직하게는 포화, 지방산을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 방법 및/또는 용도는, 조성물의 총 중량을 기준으로, 65 중량% 초과의, 더 바람직하게는 70 중량% 초과의 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산을 포함하고, 및/또는 8 중량% 미만의, 더 바람직하게는 6 중량% 미만의 C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산을 포함하는 조성물을 생성한다.
- [0074] 조성물 내 폴리분지형 지방산에 대한 모노분지형 지방산의 중량비는 (i) 적절하게는 8 초과, 바람직하게는 10 초과, 더 바람직하게는 12 초과, 특별히 14 초과, 및 특히 16 초과, 및/또는 (ii) 적절하게는 100 미만, 바람직하게는 50 미만, 더 바람직하게는 40 미만, 특별히 30 미만, 및 특히 20 미만이다. 바람직하게는, 본 발명의 방법 및/또는 사용은 C₁₀ - C₂₆ 폴리분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르에 대한 C₁₀ - C₂₆ 모노분지형 지방산 또는 그것의 알킬 에스테르의 중량비가 12 초과, 더 바람직하게는 14 초과인 조성물을 생성한다.
- [0075] 조성물은 또한 바람직하게는, 조성물의 총 중량을 기준으로, (i) 20 중량% 미만의, 더 바람직하게는 15 중량%

미만의, 특별히 10 중량% 미만의, 및 특히 8 중량% 미만의 선형 지방산; 및/또는 (ii) 2 중량% 초과의, 더 바람직하게는 3 중량% 초과의, 특별히 4 중량% 초과의, 및 특히 5 중량% 초과의 선형 지방산을 포함한다.

[0076] 조성물 내 락톤(분지형 및/또는 선형)의 농도는, 조성물의 총 중량을 기준으로 적절하게는 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 더 바람직하게는 2 중량% 미만, 특별히 0.05 내지 1.5 중량% 범위, 및 특히 0.1 내지 1 중량%이다.

[0077] 바람직하게는, 본 발명의 방법 및/또는 사용은, 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 선형 지방산 및/또는 3 중량% 미만의 락톤을 포함하는 조성물을 생성한다.

[0078] 조성물은 바람직하게는 (i) 145 내지 210, 더 바람직하게는 160 내지 205, 특별히 175 내지 200, 및 특히 185 내지 195 mgKOH/g 범위의 산 값(acid value)(본원에 기재된 바와 같이 측정), 및/또는 (ii) 165 내지 220, 더 바람직하게는 175 내지 210, 특별히 185 내지 200, 및 특히 190 내지 195 mgKOH/g 범위의 비누화 값(saponification value)(본원에 기재된 바와 같이 측정)을 갖고, 및/또는 (iii) 10 미만의, 더 바람직하게는 5 미만의, 특별히 1.0 내지 3 범위의, 및 특히 1.5 내지 2 g/100 g의 비비누화 함량(unsaponifiable content)(본원에 기재된 바와 같이 측정), 및/또는 (iv) 3 미만의, 더 바람직하게는 1 미만의, 특별히 0.05 내지 0.5의, 및 특히 0.1 내지 0.2 g 아이오딘/100 g 범위의 아이오딘 값(본원에 기재된 바와 같이 측정)을 갖고, 및/또는 (v) 15 내지 35 °C, 더 바람직하게는 20 내지 30 °C, 특별히 25 내지 28 °C, 및 특히 26 내지 27 °C 범위의, 흐림점(cloud point)(본원에 기재된 바와 같이 측정)을 갖고, 및/또는 (vi) 20 내지 35 °C, 더 바람직하게는 25 내지 32 °C, 특별히 27 내지 30 °C, 및 특히 28 내지 29 °C 범위의 응고점(solidification point)(본원에 기재된 바와 같이 측정)을 갖고, 및/또는 (vii) 100 미만의, 더 바람직하게는 50 미만의, 특별히 40 미만의, 및 특히 25 하젠 단위(Hazen unit) 미만의 컬러(본원에 기재된 바와 같이 측정)를 갖는다.

[0079] 본 발명의 특정한 놀라운 특성은 상기 정의된 조성물이 (i) 이성질화, (ii) 이성질화 촉매의 분리, 및 제올라이트의 임의적인 재사용, (iii) 중합체 지방산의 제거, (iv) 수소화, 및 (v) 수소화 촉매의 분리를 포함하거나 이로 이루어지는 방법 단계들에 의해 얻어질 수 있다는 것이다. 전술한 단계의 상기 순서가 바람직하지만, 달라질 수도 있다.

[0080] 발명은 하기의 비-제한적인 실시예에 의해 설명된다.

[0081] 본 명세서에서 하기의 시험 방법이 사용된다.

[0082] (i) 산 값

[0083] 산 값을 A.O.C.S. 공정 방법 Te 1a-64(1997 재허가됨)을 사용하여 측정하였고, 샘플의 1 그램 내 자유 지방산을 중화시키기 위해 필요한 수산화 칼륨의 밀리그램 수로 나타내었다.

[0084] (ii) 비누화 값

[0085] 비누화 값을 A.O.C.S. 공정 방법 Tl 1a-64(1997)을 사용하여 측정하였고 미리 정해진 조건 하에 샘플의 1 그램과 반응하는 수산화 칼륨의 밀리그램 수로 정의하였다.

[0086] (iii) 비비누화 값

[0087] 비비누화 값을 A.O.C.S. 공정 방법, Ca6b-53(1989)을 사용하여 측정하였다.

[0088] (iv) 아이오딘 값

[0089] 아이오딘 값을 와이스 법(Wijs method)(A.O.C.S. 공정 방법 Tg 1-64(1993))에 의해 결정하였고 규정된 시험 조건 하에 샘플의 100 그램에 의해 흡수된 아이오딘의 그램 수로 나타내었다.

[0090] (v) 흐림점

[0091] 흐림점을 A.O.C.S. 공정 방법(Cc 6-25)에 따라 측정하였다.

[0092] (vi) 응고점

[0093] 응고점을 A.O.C.S. 공정 방법(Cc 12-59)에 따라 측정하였다.

[0094] (vii) 컬러

[0095] 컬러를 하Zen 단위(Pt-Co 규모), ISO 2211 (1973)로 컬러 결정의 방법(Method of Colour Determination)을 사용

하여 측정하였다.

[0096] (viii) 지방산 조성물

[0097] 지방산 조성물(사슬 길이, 포화/불포화, 선형/분지형)은, ISO 5508:1990(E) 동물 및 식물 지방 및 오일 - 지방산의 메틸 에스테르의 기체 크로마토그래피에 의한 분석을 사용한, 기체 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다.

[0098] (ix) 제올라이트 활성

[0099] i) 고온레산 해바라기 지방산 1000 g, 새로운 또는 재생된 제올라이트 50 g 및 물 10 g을 1.8 리터 오토클레이브에 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 질소로 1 바(bar)로 가압하였다. 반응 혼합물을 260 °C로 가열하였다. 4 시간 이후 반응 혼합물은 80 °C로 식히고 필터 종이를 사용하여 여과하였다. 그 결과의 여과액을 마이크로수소화 이후 분석하였고 전환율을 측정하였다.

[0100] ii) 여과에 의해 제1 반응 혼합물로부터 회수된 제올라이트가 사용되었던 것을 제외하고 i)의 절차를 반복하였다. 이 사용된 제올라이트를 단독으로 또는 일정 양, 예를 들면 총 제올라이트의, 20 중량%의 추가적인 새로운 또는 재생된 제올라이트와 함께 사용할 수 있다. 반응의 시간은 5 시간이었다.

[0101] iii) ii)의 반응 혼합물로부터 회수된 제올라이트가 사용되었던 것을 제외하고 ii)의 절차를 반복하였고 반응의 시간이 6 시간이었다.

[0102] iv) iii)와 같은 전환율(같은 중량%의 반응한 불포화 지방산 출발 물질)이 얻어지기까지의 총 y 시간 동안, iii)의 반응 혼합물로부터 회수된 제올라이트가 사용되었던 것을 제외하고 iii)의 절차를 반복하였다. 제올라이트 활성의 유지 % = $6/y \times 100$.

[0103] v) iv)의 절차를 이전의 단계로부터 회수된 제올라이트를 사용하여 여러 번 추가로 반복하였다.

[0104] <실시예>

[0105] <실시예 1>

[0106] 2.6 % C16:0, 2.6 % C18:0, 81.6 % C18:1 및 8.8 % C18:2를 포함하는 부분적으로 수소화된 올리브 오일 1000 g, H-페리에라이트(CP914C(예를 들면 제올리스트), 공기 중 500 °C에서 하소됨) 50 g 및 물 10 g을 1.8 리터 오토클레이브로 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 질소로 1 바로 가압하였다. 반응 혼합물을 260 °C로 가열하였다. 5.5 시간 이후 반응 혼합물을 80 °C로 식히고 필터 종이를 사용하여 여과하였다. 그 결과의 여과액을 분석하였고 이는 하기의 조성을 가졌다;

[0107] <표 1>

성분	중량%
C14 분지형	0.5
C16 분지형	0.6
C18 폴리분지형	4.5
C18 모노분지형	58.7
C20 분지형	2.1
C22 분지형	0.1
선형 C16	3.0
선형 C18	10.0
락톤 (분지형+선형)	6.2
탈카르복실화 이량체	1.3
이량체	9.9
삼량체	1.3

* 마이크로수소화 이후 분석됨.

[0108] 반응 생성물을 그 후 230 °C로 진공 증류하여 이량체/삼량체 분류물을 제거하였다.

[0109] <실시예 2>

[0111] 고올레산 해바라기 지방산 1000 g, H-페리에라이트(CP914C(예를 들면 제올리스트), 공기 중 500 °C에서 하소됨) 25 g 및 물 6.8 g을 1.8 리터 오토클레이브로 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 질소로 1 바로 가압하였다. 반응 혼합물을 260 °C로 가열하였다. 6 시간 이후, 반응 혼합물을 80 °C로 식히고 필터 종이를 사용하여 여과하였다. 그 결과의 여과액을 분석하였고 이는 하기의 조성을 가졌다;

[0112] <표 2>

성분	중량%
C14 분지형	0.5
C16 분지형	0.1
C18 폴리분지형	4.3
C18 모노분지형	65.1
C20 분지형	1.7
C22 분지형	0.1
선형 C16	1.7
선형 C18	11.0
선형 C20	0.2
C18:1	0.2
락톤 (분지형+ 선형)	6.3
탈카르복실화 이량체	0.6
이량체	7.0
삼량체	0.6

* 마이크로수소화 이후 분석됨.

[0114] 반응 생성물을 그 후 230 °C로 진공 증류하여 이량체/삼량체 분류물을 제거하였다.

[0115] <실시예 3>

[0116] 실시예 1로부터의 종류된 생성물 565 g 및 수소화 촉매 8.6 g을 2 리터 오토클레이브로 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 수소로 25 바로 가압하였다. 반응 혼합물을 230 °C로 가열하였다. 10 시간 이후 반응 혼합물을 80 °C로 식히고 임의로 실리카 겔 칼럼을 통해 여과하였다. 그 결과의 여과액을 분석하였고 이는 하기의 조성을 가졌다;

[0117] <표 3>

성분	중량%
C14 분지형	1.0
C16 분지형	0.8
C18 폴리분지형	6.0
C18 모노분지형	70.2
C20 분지형	0.2
C22 분지형	0.4
선형 C16	3.8
선형 C18	14.9

[0118]

[0119] <실시예 4>

[0120] 예루크 지방산 1000 g, H-페리에라이트(CP914C(예를 들면 제올리스트), 공기 중 500 °C에서 하소됨) 50 g 및 물 10 g을 1.8 리터 오토클레이브로 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 질소로 1 바로 가압하였다. 반응 혼합물을 260 °C로 가열하였다. 6 시간 이후, 반응 혼합물을 80 °C로 식히고 카톤 깊이 필터로 여과하였다. 그 결과의 여과액을 230 °C로 진공 증류하여 이량체/삼량체 분류물을 제거하였고, 분석하였고 이는 하기의 조성

을 가졌다;

[0121] <표 4>

성분	중량%
C16 분지형	0.5
C18 분지형	0.4
C20 분지형	6.4
C22 폴리분지형	3.2
C22 모노분지형	66.1
C24 분지형	2.1
선형 C18	0.1
선형 C20	1.9
선형 C22	11.6
락톤 (분지형+ 선형)	6.7

* 마이크로수소화 이후 분석됨.

[0123] <실시예 5>

[0124] 실시예 4로부터의 생성물 500 g 및 수소화 촉매 8.6 g을 2 리터 오토클레이브로 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 수소로 25 바로 가압하였다. 반응 혼합물을 230 °C로 가열하였다. 10 시간 이후, 반응 혼합물을 80 °C로 식히고 임의로 실리카겔 칼럼을 통해 여과하였다. 그 결과의 여과액을 분석하였고 이는 하기의 조성물을 가졌다;

[0125] <표 5>

성분	중량%
C16 분지형	0.5
C18 분지형	1.0
C20 분지형	7.4
C22 폴리분지형	3.7
C22 모노분지형	69.1
C24 분지형	1.5
선형 C16	0.4
선형 C18	0.4
선형 C20	2.3
선형 C22	12.7

[0126]

[0127] <실시예 6>

[0128] i) 고울레산 해바라기 지방산 1000 g, H-페리에라이트 15 g 및 물 10 g을 1.8 리터 오토클레이브로 충전하였다. 반응 혼합물을 질소로 3 번 씻고 질소로 1 바로 가압하였다. 반응 혼합물을 260 °C로 가열하였다. 4 시간 이후 반응 혼합물을 80 °C로 식히고 필터 종이를 사용하여 여과하였다.

[0129]

ii) 여과에 의해 제1 반응 혼합물로부터 회수된 H-페리에라이트 12 g 및 새로운 H-페리에라이트 3 g가 사용된 것을 제외하고 i)의 절차를 반복하였다. 반응의 시간은 5 시간이었다.

[0130]

iii) 여과에 의해 제2 반응 혼합물로부터 회수된 H-페리에라이트 12 g 및 새로운 H-페리에라이트 3 g가 사용된 것을 제외하고 ii)의 절차를 반복하였다. 반응의 시간은 7 시간이었다.

[0131]

iv) iii)의 절차를 이전의 반응 혼합물로부터 회수된 H-페리에라이트를 사용하여 여러 번 반복하였다. 반응의 시간은 6 시간이었다.

[0132] 그 결과의 여과액을 분석하였고 전환율을 측정하였다.

[0133] <표 6>

	<u>새로운 족매</u>	<u>제1 재사용</u>	<u>제2 재사용</u>	<u>제4 재사용</u>	<u>제6 재사용</u>	<u>제9 재사용</u>
반응의 시간	4 시간	5 시간	7 시간	6 시간	6 시간	6 시간
전환율 *	93%	91%	93%	89%	90%	87%

* 마이크로수소화 이후 분석됨.

[0134]

[0135] 상기 실시예는 본 발명에 따른 방법 및 사용의 개선된 성질을 보여준다.