



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월04일
(11) 등록번호 10-2790332
(24) 등록일자 2025년03월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 50/02 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/12 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01) C10G 67/02 (2006.01)
C10G 69/12 (2006.01) C10M 105/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 50/02 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7034651
(22) 출원일자(국제) 2019년04월30일
심사청구일자 2022년02월17일
(85) 번역문제출일자 2020년12월01일
(65) 공개번호 10-2021-0056950
(43) 공개일자 2021년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/029873
(87) 국제공개번호 WO 2020/060590
국제공개일자 2020년03월26일
- (30) 우선권주장
62/733,698 2018년09월20일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20070123659 A1
JP2006211581 A
US20060211581 A1

- (73) 특허권자
노브비, 엘엘씨
미국 캘리포니아 94608 에머리빌 스위트 100 홀리스 스트리트 5885
세브런 유.에스.에이.인크.
미국 94583 캘리포니아주 샌 레몬 이그제큐티브 파크웨이 5001
- (72) 발명자
바랄트, 에두아르두
미국 캘리포니아주 94608 에머리빌 스위트 100 홀리스 스트리트 5885 노브비 엘엘씨
첸, 룡-안
미국 캘리포니아주 94583 샌레몬 볼링거 캐년 로드 6001 세브런 유.에스.에이.인크.
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 16 항

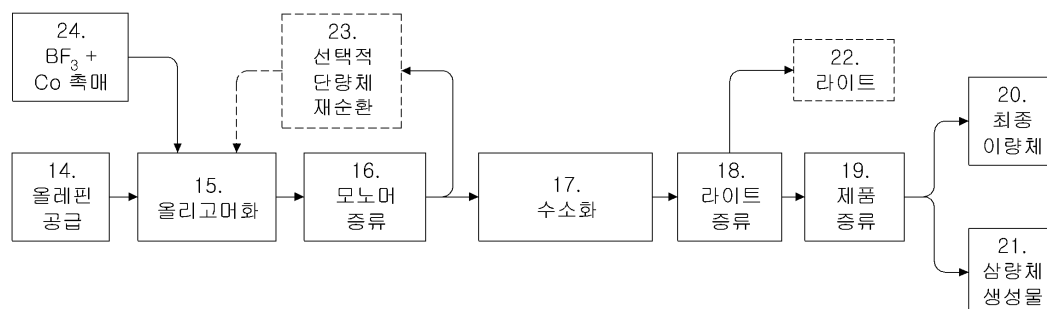
심사관 : 손연미

(54) 발명의 명칭 고유한 분기 구조를 보여주는 탄화수소 혼합물의 공정

(57) 요약

본 발명은 자동차 엔진 오일에 대한 더 엄격한 환경 및 연비 규정에 따른 성능 요구 사항을 해결하는 잘 제어된 구조적 특성을 가진 포화 탄화수소 혼합물을 준비하는 고유한 공정을 제공하는 것이다. 상기 공정은 탄화수소 분자의 분지 특성을 제어하여 -35 내지 5329에서 놀라운 CCS 점도 및 Noack 휘발성(ASTM D5800)관계를 갖는 조성물을 일관되게 제공하도록 한다. 상기 공정은 특정 올레핀 공급 원료를 제공하고, BF₃ 촉매의 존재하에 올리고머화하며, 귀금속 함침 된 10 멤버 고리 제올라이트 촉매의 존재하에 수소화 이성질체화를 포함하는 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 27/12 (2013.01)
B01J 29/7461 (2013.01)
B01J 29/7492 (2013.01)
C10G 45/64 (2013.01)
C10G 67/02 (2013.01)
C10G 69/126 (2013.01)
C10M 105/04 (2013.01)
C10G 2300/1088 (2013.01)
C10G 2400/22 (2013.01)

(72) 발명자

하오, 알린

미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드
 6001 셰브런 유.에스.에이. 인크.

호, 리웬니

미국 캘리포니아주 94608 에머리빌 스위트 100 홀
 리스 스트리트 5885 노브비 엘엘씨

호, 월비

미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드
 6001 셰브런 유.에스.에이. 인크.

프라드한, 아짓

미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드
 6001 셰브런 유.에스.에이. 인크.

로살리, 제이슨

미국 캘리포니아주 94608 에머리빌 스위트 100 홀
 리스 스트리트 5885 노브비 엘엘씨

토마스, 벤튼

미국 캘리포니아주 94608 에머리빌 스위트 100 홀
 리스 스트리트 5885 노브비 엘엘씨

웰스, 제이슨

미국 캘리포니아주 94608 에머리빌 스위트 100 홀
 리스 스트리트 5885 노브비 엘엘씨

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 베이스 스톱을 제조하는 공정으로서,

(i) C14 내지 C20 올레핀을 포함하는 올레핀 공급 원료를 제공하는 단계로서, 상기 C14 내지 C20 올레핀은 40 중량% 미만의 분지형 올레핀 및 40 중량% 초과인 알파 올레핀을 포함하는 단계;

(ii) 수소화 이성질체화 없이 포화될 때 중간체의 이량체 분획이 27 내지 35의 분지 근접성을 갖는 포화 이량체를 생성하도록 20 내지 60°C 범위의 반응 온도 및 60 내지 400분의 평균 체류 시간을 포함하는 반응 조건을 제어함으로써, 삼불화 붕소 촉매를 사용하여 올레핀 공급 원료를 올리고머화하여 이량체 분획을 갖는 중간체를 획득하는 단계; 및

(iii) 금속 함침 1차원, 10 멤버 고리 제올라이트 촉매를 사용하여 단계 (ii)에서 얻은 중간체의 적어도 일부를 수소화 이성질체화하여 $BP/BI \geq -0.6037 * (\text{분자 당 내부 알킬 분지}) + 2.0$ 및 분자 당 5번째 또는 그 이상의 위치에서 평균 0.3 내지 1.5 메틸 분지를 갖는 C28+ 생성물을 수득하는 단계를 포함하는, 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 올레핀 공급 원료는 50 중량% 초과인 알파 올레핀을 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 올레핀 공급 원료는 8 중량% 미만의 분지형 올레핀을 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 올레핀 공급 원료는 70 중량% 초과인 알파 올레핀을 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (ii)의 올리고머화에서 사용된 삼불화 붕소 촉매는 알코올 촉진제 및 에스테르 촉진제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 6

제1항에 있어서, 올리고머화 반응을 위한 체류 시간이 60 내지 180분 범위 인 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 7

제2항에 있어서, 단계 (iii) 이전에 상기 중간체를 회수하는 단계, 상기 중간체로부터 미반응 단량체를 제거하는 단계 및 상기 미반응 단량체가 제거된 중간체를 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 제거된 미반응 단량체는 단계 (i)의 상기 올레핀 공급 원료로 재순환되는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 미반응 단량체가 제거된 중간체를 수소화하여 수소화된 중간체를 생성하고, 이어서 상기 수소화된 중간체가 단계 (iii)의 수소화 이성질체화 처리되는 단계; 및

수소화 이성질체화로부터 생성물을 회수하고, 최대 탄소수가 40 인 95 중량% 초과인 이량체를 포함하는 분획 및 최소 탄소수 42를 갖는 95 중량% 초과인 삼량체 및 더 높은 올리고머를 포함하는 분획으로 상기 수소화 이성질체화로부터의 생성물을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 미반응 단량체가 제거된 중간체는 최대 탄소수가 40인 95 중량% 초과인 이량체를 포함하는 분획 및 42의 최소 탄소수를 갖는 95% 초과인 삼량체 및 더 높은 올리고머를 포함하는 분획으로 분리되는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 11

제10항에 있어서, 각각의 분획을 개별적으로 수소화 이성질체화하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 미반응 단량체가 제거된 중간체가 추가로 수소화되어 수소화된 중간체를 생성하고, 상기 수소화된 중간체는 최대 탄소 수가 40이고 분지 근접성이 28 내지 32인 이량체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 13

제2항에 있어서, 수소화 이성질체화는 100 내지 800 psig의 압력; 290 내지 350℃ 범위의 온도 및 500 내지 3500 scf/bbl의 수소 유속하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 14

제2항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 베이스 스톱의 제조 공정으로서,

단계 (i)에서 8 중량% 미만의 분지형 단량체 올레핀 및 50 중량% 초과인 단량체 알파 올레핀을 포함하는 올레핀 공급 원료를 제공하고, 단량체 올레핀은 C14-C20 범위의 탄소수를 갖는 단계;

BF₃ 촉매 및 BuOH 및 BuAc 공동-촉매를 통해 세미-배치 또는 연속 교반 탱크 반응기에서 60 내지 180분의 반응 체류 시간으로 단계 (i)의 올레핀 공급 원료와 단계 (ii)에서의 올리고머화 반응을 수행하는 단계;

단계 (ii)에서의 올리고머화 반응으로부터 상기 중간체를 회수하고, 증류에 의해 미반응 단량체를 제거하며, 상기 증류에 의해 미반응 단량체가 제거된 중간체를 회수하고, 상기 증류에 의해 미반응 단량체가 제거된 중간체를 수소화하는 단계;

상기 수소화로부터 수소화 생성물을 회수하고 수소화 이성질체화된 생성물을 생성하기 위하여 100 내지 800 psig 범위의 압력; 290-350℃ 범위의 온도; 및 500-3500 scf/bbl의 수소 유속에서 10 멤버 고리를 갖는 금속

함침된 1차원 제올라이트상에서 상기 수소화 생성물을 수소화 이성질체화하는 단계;

상기 증류에서 제거된 미반응 단량체를 단계 (i)에서의 올레핀 공급 원료로 재순환하는 단계; 및

상기 수소화 이성질체화된 생성물로부터 이량체 분획 및 삼량체 및 더 높은 올리고머 분획을 분리하는 단계를 추가로 포함하되, 상기 이량체 분획은 최대 탄소수 40을 갖는 95 중량% 이상의 이량체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 15

제2항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 베이스 스톱의 제조 공정으로서,

단계 (i)에서 8 중량% 미만의 분지형 단량체 올레핀 및 50 중량% 초과 단량체 알파 올레핀을 포함하는 올레핀 공급 원료를 제공하고, 상기 단량체 올레핀은 C14-C20 범위의 탄소수를 갖는 단계;

BF₃ 촉매 및 BuOH 및 BuAc 공동-촉매를 통해 세미-배치 또는 연속 교반 탱크 반응기에서 60 내지 180분의 반응 체류 시간으로 단계 (i)의 올레핀 공급 원료와 단계 (ii)에서의 올리고머화 반응을 수행하는 단계;

단계 (ii)에서의 올리고머화 반응으로부터 상기 중간체를 회수하고, 증류에 의해 미반응 단량체를 제거하는 단계;

증류로부터 바닥 생성물을 회수하고 100 내지 800 psig 범위의 압력; 290 내지 350℃ 범위의 온도; 및 500-3500 scf/bbl의 수소 유속;에서 10 멤버 고리를 갖는 금속 함침 1차원 제올라이트상에서 상기 바닥 생성물을 수소화 이성질체화하는 단계;

상기 증류에서 제거된 미반응 단량체를 단계 (i)에서의 올레핀 공급 원료로 재순환하는 단계; 및

수소이성질체화로부터 수소이성질체화 생성물을 회수하고 C28-C40 범위의 탄소수를 갖는 이량체를 포함하는 이량체 분획 및 탄소수 42 이상을 갖는 화합물을 포함하는 삼량체 및 더 높은 올리고머 분획으로 상기 수소이성질체화 생성물을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 16

제2항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 베이스 스톱의 제조 공정으로서,

단계 (i)에서 8 중량% 미만의 분지형 단량체 올레핀 및 50 중량% 초과 단량체 알파 올레핀을 포함하는 올레핀 공급 원료를 제공하고, 상기 단량체 올레핀은 C14-C20 범위의 탄소수를 갖는 단계;

BF₃ 촉매 및 BuOH 및 BuAc 공동-촉매를 통해 세미-배치 또는 연속 교반 탱크 반응기에서 60 내지 180분의 반응 체류 시간으로 단계 (i)의 올레핀 공급 원료와 단계 (ii)에서의 올리고머화 반응을 수행하는 단계;

단계 (ii)에서의 올리고머화 반응으로부터 상기 중간체를 회수하고, 증류에 의해 미반응 단량체를 제거하며, 바닥 증류 생성물을 회수하는 단계;

상기 바닥 증류 생성물로부터 이량체 분획 및 삼량체 및 더 높은 올리고머 분획을 분리하고, 상기 이량체 분획은 최대 탄소수가 40인 95% 이상의 화합물을 포함하며, 상기 삼량체 및 더 높은 올리고머 분획은 탄소수가 42 이상인 화합물을 포함하는 단계; 및

100-800 psig 범위의 압력; 290-350℃ 범위의 온도; 및 500-3500 scf/bbl의 수소 유속에서 10 멤버 고리를 가진 금속 함침 1차원 제올라이트 상에 상기 이량체 분획 및 삼량체 및 더 높은 올리고머 분획 각각을 개별적으로 수소화 이성질체화하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 독특한 조성 특성을 갖고 우수한 저온 및 휘발성 특성을 나타내는 고성능 탄화수소 혼합물을 제조하기 위한 공정이 개발되었다.

배경 기술

[0002] 베이스 스톡은 자동차용 윤활유, 산업용 오일, 터빈 유, 그리스, 금속 작동유 등 다양한 윤활유를 생산하기 위해 일반적으로 사용되며, 공정유, 백유, 열전달 유체로도 사용된다. 완성된 윤활유는 일반적으로 기유와 첨가제의 두 가지 성분으로 구성된다. 베이스 스톡의 하나 또는 혼합물일 수 있는 베이스 오일은 이러한 완성된 윤활유의 주요 구성 요소이며 점도 및 점도 지수, 휘발성, 안정성 및 저온 성능과 같은 성능에 크게 기여한다. 일반적으로 몇 가지 기본 스톡은 개별 기본 스톡과 개별 첨가제의 혼합물을 다양화하여 다양한 완성된 윤활유를 제조하는 데 사용된다.

[0003] American Petroleum Institute (API)는 포화 탄화수소 함량, 황 수준 및 점도 지수 (아래 표 1: API 기유 분류 (API 1509 부록 E))를 기준으로 기본 스톡을 5개의 그룹으로 분류한다. 그룹 I, II 및 III 기본 스톡은 주로 그룹 I의 용매 정제 및 그룹 II 및 그룹 III의 수소 처리와 같은 광범위한 공정을 통해 원유에서 파생된다. 특정 그룹 III 베이스 스톡은 가스-액체 공정 (GTL)을 통해 합성 탄화수소 액체로도 생산할 수 있으며 천연 가스, 석탄 또는 기타 화석 자원에서 얻을 수 있다. 그룹 IV 베이스 스톡인 폴리 알파올레핀(PAO)은 1-데센과 같은 알파올레핀의 올리고머화에 의해 생산된다. 그룹 V 베이스 스톡에는 나프텐베이스 스톡, 폴리알킬렌글리콜(PAG) 및 에스테르와 같이 그룹 I-IV에 속하지 않는 모든 것이 포함된다. 대규모 기본 스톡 제조를 위한 대부분의 공급원료는 재생이 불가능하다.

표 1

API 그룹	점도지수 (ASTM D2270)	ASTM D2007에 의한 포화	황, %	방식
I	80 - 119	< 90%	>.03%	종래의 기준방식 (용제 정제)
II	80 - 119	≥90%	≤.03%	수소처리
III	≥120	≥90%	≤.03%	Severe 수소처리
IV				폴리알파올레핀(PAO)
V				위에 포함되지 않은 기타 모든 기본 스톡(예: 에스테르)

[0005] 자동차 엔진 오일은 기본 스톡의 가장 큰 시장이다. 자동차 산업은 배기 가스 배출 감소, 긴 배출 간격 및 더 나은 연비에 대한 요구 사항으로 인해 엔진 오일에 더 엄격한 성능 사양을 적용하고 있다. 특히 자동차 OEM (Original Equipment Manufacturer)은 마찰 손실을 줄이고 연비를 개선하기 위해 0W-20에서 0W-8과 같은 저점도 엔진 오일의 채택을 추진하고 있다. 그룹 II의 사용은 이들과 혼합된 포물레이션이 0W-xx 엔진 오일의 성능 사양을 충족할 수 없기 때문에 그룹 III 및 그룹 IV 기본 스톡에 대한 수요가 증가하게 되어 매우 제한적이다. 그룹 III 베이스 스톡은 대부분 수소화분해 및 촉매 탈랍(catalytic dewaxing) (예: 수소화 이성질체화)를 통해 진공 가스 오일(VGOs)로부터 제조된다. 그룹 III 베이스 스톡은 또한 용매 정제에서 유래한 슬랙 왁스의 촉매 탈랍(catalytic dewaxing) 또는 GTL (Gas to Liquids base oils)이라고도 알려진 천연 가스 또는 석탄 기반 원료로부터 Fischer-Tropsch 합성에서 유래된 왁스의 촉매 탈랍으로 제조할 수 있다.

[0006] VGOs로부터의 그룹 III 베이스 스톡의 제조 공정은 미국 특허 번호 5,993,644 및 6,974,535에서 논의된다. 그룹 III 베이스 스톡의 끓는점 분포는 일반적으로 동일한 점도의 PAOs와 비교할 때 더 높기 때문에 PAOs보다 더 높은 휘발성을 갖는다. 또한, 그룹 III 기본 스톡은 일반적으로 동등한 점도에서 그룹 IV 기본 스톡보다 더 높은 콜드 크랭크 점도 (즉, ASTM D5293, CCS에 따른 동적 점도)를 갖는다.

[0007] GTL 기본 스톡 공정은 미국 특허 번호 6,420,618 및 7,282,134 및 미국 특허 출원 공개 2008/0156697에 설명되어 있다. 예를 들어, 후자의 간행물은 Fischer-Tropsch 합성 제품에서 기본 스톡을 준비하는 프로세스를 설명하며, 적절한 비등 범위(boiling ranges)를 가진 분획은 GTL 기본 스톡을 생성하기 위해 수소 이성질화(hydroisomerization) 처리된다.

[0008] GTL 베이스 스톡의 이러한 구조 및 특성은 예를 들어, 미국 특허 번호 6,090,989 및 7,083,713 및 미국 특허 출원 공개 2005/0077208에 설명되어 있다. 미국 특허 출원 공개 2005/0077208에는 최적화된 분지가 있는 윤활제 기본 스톡이 설명되어 있으며, 이는 기본 스톡의 저온 유동 특성을 개선하기 위해 분자의 중심을 향해 집중된

알킬 가치를 가지고 있다. 그럼에도 불구하고, GTL 베이스 스톱의 유동점은 일반적으로 PAO 또는 기타 합성 탄화수소 베이스 스톱보다 좋지 않다.

[0009] GTL 베이스 스톱에 대한 또 다른 우려는 새로운 GTL 제조 시설에 대해 엄청나게 큰 자본 요구 사항으로 인해 상업적 공급이 심각하게 제한된다는 것이다. GTL 베이스 스톱을 수익성 있게 생산하려면 저렴한 천연 가스에 대한 접근도 필요하다. 추가적으로 GTL 베이스 스톱은 일반적으로 넓은 비등점 분포를 가진 이성질화된 오일에서 증류되므로, 이 공정은 일반적인 PAO 공정과 비교할 때 원하는 점도를 가진 베이스 스톱에 대한 상대적으로 낮은 수율을 초래하게 된다. 이러한 통화 및 수율 제약으로 인해 현재 그룹 III + GTL 베이스 스톱의 단일 제조 공장만 존재하며, GTL을 사용하는 공식을 공급망 및 가격 변동 위험에 노출시키게 된다.

[0010] 폴리알파올레핀(PAOs), 또는 그룹 IV 기유는, $AlCl_3$, BF_3 또는 BF_3 복합체와 같은 Friedel Crafts 촉매의 존재하에 알파 올레핀의 중합에 의해 생성된다. 예를 들어, 1-옥텐, 1-데센 및 1-도데센은 저 분자량 및 100°C에서 약 2cSt의 저점도에서 고 분자량까지, 100°C에서 100cSt를 초과하는 점도를 갖는 다양한 점성 물질을 갖는 PAOs를 제조하는 데 사용되었다. 중합 반응은 일반적으로 수소가 없는 상태에서 수행된다; 윤활유 범위 제품군은 그 후에 잔류 불포화를 줄이기 위해 연마되거나 수소화된다. PAO 기반 윤활제를 생산하는 방법은 예를 들어 미국 특허 번호 3,382,291; 4,172,855; 3,742,082; 3,780,128; 3,149,178; 4,956,122; 5,082,986; 7,456,329; 7,544,850; 및 미국 특허 출원 공개 2014/0323665에 기재되어 있다.

[0011] 점점 더 엄격해지는 자동차 엔진 오일 및 기타 최신 윤활유의 성능 요구 사항을 충족하기 위해 1-데센에서 파생된 저점도 폴리알파올레핀 베이스 스톱이 특히 선호되어진다. 이들은 단독으로 또는 윤활제 배합에 다른 미네랄 베이스 스톱과 혼합하여 사용된다. 그러나 1-데센 기반 폴리 알파 올레핀은 1-데센의 제한된 공급으로 인해 엄청나게 비쌀 수 있다. 1-데센의 가용성 제약을 극복하려는 시도는 C8에서 C12 혼합 알파-올레핀 공급물까지 PAO를 생산하여 특성을 부여하는데 필요한 1-데센의 양을 줄였다. 그러나 성능 요구 사항으로 인해 주요 올레핀 공급 원료로 1-데센을 제공하기 위한 요구 사항을 완전히 제거하지는 못한다.

[0012] 또는, C14 내지 C20 범위의 선형 알파올레핀으로 만든 PAO는 허용할 수 없을 정도로 높은 유동점을 가지며, 이는 0W-xx 엔진 오일을 비롯한 다양한 윤활유에 사용하기에 적합하지 않다.

[0013] 따라서, 점도, Noack 휘발성 및 저온 유동성 중 하나 이상을 포함하는 이러한 특성과 함께 가장 엄격한 자동차 및 기타 윤활제 응용 분야에서 사용하기 위한 우수한 특성을 갖는 베이스 스톱 조성물을 생성하는 비용 효율적인 제조 공정에 대한 필요성이 남아 있다.

[0014] 자동차 산업에 대한 기술적 요구 외에도 환경 인식 및 규제에 의해 제조업체는 기본 재고 및 윤활유 생산에 재생 가능한 공급 원료와 원료를 사용하게 되었다. 재생 가능한 공급 원료의 사용을 활용하면서 원하는 기본 재고를 제공할 수 있는 프로세스는 매우 환영될 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 자동차 엔진 오일에 대한 보다 엄격한 환경 및 연비 규정에 따른 성능 요구 사항을 해결하는 잘 제어된 구조적 특성을 갖는 포화 탄화수소 혼합물을 제조하는 특색있는 공정에 관한 것이다. 상기 공정의 탄화수소 분자의 분지 특성은 -35°C (ASTM D5329) 및 oack olatility (ASTM D5800) 상승에서 놀라운 CCS 점도를 갖는 조성물을 지속적으로 제공하도록 제어하는 것에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 한 측면에서, 본 공정은 40 중량% 미만의 분지형 올레핀 및 50% 초과 알파올레핀을 갖는 C14 내지 C20 올레핀의 올레핀 공급 원료를 제공하는 것을 포함하는 것이다. 공급 원료는 20 내지 60°C 범위의 반응 온도에서 삼불화 붕소 촉매의 존재하에 올리고머화 된다. 이어서 올리고머화된 생성물은 귀금속(noble-metal) 함침된 10 멤버 고리 제올라이트 촉매의 존재하에 수소화 이성질체화 되는 것이다.

[0017] 생성된 생성물은 FIMS에 따라 탄소수가 짝수인 분자의 80% 이상을 갖는 포화 탄화수소 혼합물이다. 탄화수소 혼합물을 탄소 NMR로 분석하면, BP/BI ≥ -0.6037 (분자 당 내부 알킬 분지) + 2.0의 분지 특성을 나타내며 분자 당 평균 0.3 내지 1.5 5+ 메틸 분지가 개시되는 것이다.

[0018] 또 다른 측면에서, 공정은 올리고머화로부터 생성물을 회수하고 수소화 이성질체 화 전에 올레핀으로서 생성물

로부터 미반응 단량체를 제거하는 것을 추가로 포함한다. 미반응 단량체가 제거된 회수된 생성물은 2개의 생성물 분획으로 분리되며, 하나의 분획은 최대 탄소수가 40인 95 중량% 이상의 이량체를 포함하고, 생성물 분획은 42의 최소 탄소수를 갖는 95% 이상의 삼량체 및 더 높은 올리고머화된 화합물을 포함한다. 두 분획은 각각 수소화 이성질체화 된다. 또 다른 일 구현예에서, 95 중량% 초과 이량체를 포함하는 분리된 이량체 분획은 수소화의 조화없이 수소화되는 경우 27 내지 35의 분지 근접성을 갖는다.

[0019] 또 다른 측면은 8 중량% 미만의 분지형 단량체 올레핀 및 90 중량% 초과 이량체 알파올레핀을 포함하는 올레핀 공급 원료를 제공하고, 단량체 올레핀은 C14 내지 C20 범위의 탄소수를 갖는 공정을 제공한다. 올리고머화 반응은 20 내지 60°C 범위의 온도에서 BF₃ 및 BuOH/BuAc 공동-촉매의 존재하에 60 내지 180분의 반응 체류 시간으로 세미-배치 또는 연속 교반 탱크 반응기에서 올레핀 공급 원료와 함께 수행된다. 올리고머화 반응에서 생성물이 회수되고 미반응 올레핀 단량체는 증류에 의해 제거된다. 하부 생성물은 증류로부터 회수되고 생성물은 100 내지 800 psig 범위의 압력; 290-350°C 범위의 온도; 및 500-3500 scf/bbl의 수소 유속에서 10 멤버 고리를 갖는 귀금속 함침 1차원 제올라이트상에서 수소화 이성질체화 된다. 하이드로 이성화 후 생성물은 2개의 분획으로 증류된다. 대략 95 중량% 초과 이량체를 포함하는 하나의 분획 및 대략 95 중량% 초과 삼량체 및 더 높은 올리고머를 포함하는 제2 분획인 것이다. 또 다른 측면에서, 올리고머화로부터 회수된 생성물은 증류에 의해 제거된 미반응 단량체 올레핀을 가지며, 바닥은 최종 생산 증류 전에 수소화되고 수소화 이성질체화 되는 것이다.

발명의 효과

[0020] 본원에 기재된 탄화수소 혼합물은 올레핀의 올리고머화 및 후속 수소화 이성질체화의 생성물인 것으로, C14 내지 C20 올레핀은 올리고머화되어 미반응 단량체, 이량체 (C28-C40), 삼량체 및 더 높은 올리고머 (≥C42)로 구성된 올리고머 분포를 형성한다. 미반응 단량체는 후속 올리고머화에서 재사용이 가능하도록 증류되고, 나머지 올리고머는 이어서 하이드로 이성화되어 놀랍게도 cold crank simulated 점도 (CCS) 대 Noack 휘발성 관계를 일관되게 부여하는 본원에 기재된 최종 분지 구조를 달성하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 1-데센 및 1-도데센으로 제조된 저점도 PAO, GTL 기유 및 하이드로 이성질화 헥사데센 올리고머를 포함하여 다양한 탄화수소에 대한 BP/BI와 분자당 내부 알킬 분기간의 관계를 보여준다. 플롯의 직선은 BP/BI = -0.6037 (분자당 내부 알킬 분지) + 2.0의 방정식을 나타낸다.

도 2는 1-데센 및 1-도데센으로 제조된 저점도 PAO, GTL 기유 및 하이드로 이성질화 헥사데센 올리고머를 포함하여 다양한 탄화수소에 대한 BP/BI 및 분자당 5+ 메틸 분기간의 관계를 보여준다. 이는 본 특허에 개시된 탄화수소 혼합물에 대한 분자당 5개 이상의 메틸 분지가 0.3-1.5의 고유한 범위에 속함을 보여주는 것이다.

도 3은 1-데센 및 1-도데센으로 제조된 저점도 PAO, GTL 기유, 그룹 III 기유 및 하이드로 이성화 헥사데센 올리고머를 포함한 다양한 탄화수소에 대해 -35°C에서 NOACK 휘발성과 CCS 간의 관계를 보여준다. 실선과 점선은 현재 고유한 탄화수소 혼합물이 나타내는 -35°C에서 Noack 대 CCS의 상한 및 하한을 나타내는 것으로, 각각 $NOACK = 2,750 (-35^{\circ}C에서 CCS)^{(-0.8)} + 2$ 및 $NOACK = 2,750 (CCS at -35^{\circ}C)^{(-0.8)} - 2$ 일 때를 나타낸다.

도 4는 이량체 생성물 및 삼량체 생성물이 수소화 이성질체화 후에 분리되는 본 공정의 한 일 구현예를 나타내는 것이다. 올리고머는 또한 수소화 이성질체화 전에 수소화된다.

도 5는 이량체 생성물 및 삼량체 생성물이 수소화 이성질체화 후에 분리되는 본 공정의 또 다른 실시 양태를 묘사한다. 올리고머는 수소화 이성질체화 단계 전에 포화되지 않는다.

도 6은 이량체 생성물 및 타이머 + 생성물이 수소화 이성질체화 전에 포화되고 분리되는 본 공정의 일 구현예를 나타내는 것이다. 그런 다음 각 제품을 개별적으로 수소화 이성질체화 한다.

도 7은 도 6의 공정의 변형을 보여주며, 여기서 올리고머는 분리 및 수소화 이성질체화 전에 수소화되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서에는 고품질 합성베이스 스톱으로 사용하기에 적합하도록 하는 NMR을 특징으로 하는 독특한 분지 구조를 갖는 포화 탄화수소 혼합물의 제조 공정이 개시되어 있다. 이 공정은 C14 에서 C20 올레핀을 올리고머화하여

미반응 단량체, 이량체(C28 - C40), 삼량체 및 더 높은 올리고머($\geq C42$)로 구성된 올리고머 생성물을 형성하는 것을 포함한다. 미반응 단량체는 후속 올리고머화에서 가능한 재사용을 위해 증류될 수 있다. 나머지 올리고머는 고유한 분지 구조를 갖는 최종 탄화수소 혼합물을 얻기 위해 수소화 이성질체화 된다.

[0023] 구체적으로 말하면, 혼합물은 FIMS에 따라 탄소수가 짝수인 분자의 80 % 이상을 구성하는 것이다. NMR에 의한 탄화수소 혼합물의 분지 특성은 ≥ -0.6037 (분자 당 내부 알킬 분지) + 2.0 범위의 BP/BI를 포함하는 것이다. 더욱이, 평균적으로 내부 메틸 분지 중 최소 0.3 내지 1.5 개가 말단 탄소에서 4개 이상 떨어진 곳에 위치한다. 이 고유한 분지 구조를 가진 포화 탄화수소는 저점도 자동차 엔진 오일을 혼합하는 데 도움이 되는 놀라운 cold crank simulated 점도 (CCS) 대 Noack 휘발성 관계를 나타낸다.

[0024] 관련된 유익한 특성을 갖는 독특한 분지 구조를 포함하는 탄화수소 혼합물을 제조하는 공정 또는 방법이 본원에 제공된다. 탄화수소 혼합물은 올레핀 올리고머화를 통해 합성하여 원하는 탄소 사슬 길이를 달성한 다음 하이드로이성질화를 통해 유동점 및 CCS 등과 같은 냉유동 특성을 개선할 수 있다.

[0025] 일 구현예에서, 길이가 14 내지 20개의 탄소를 갖는 올레핀은 삼불소화 붕소 산 촉매의 존재하에 올리고머화되어 올리고머 혼합물을 형성한다. 올레핀은 원유 또는 가스 기반 올레핀과 같은 자연 발생 분자 또는 에틸렌 중합으로부터 공급될 수 있다. 일부 변형에서, 본원에 기술된 올레핀 공급 원료의 약 100%의 탄소 원자는 재생 가능한 탄소 공급원으로부터 유래 할 수 있다. 예를 들어, 알파-올레핀 단량체는 재생 가능한 탄소원으로부터 생성된 에탄올의 탈수로부터 유도된 에틸렌의 올리고머화에 의해 생성될 수 있다. 일부 변형에서, 알파-올레핀 단량체는 재생 가능한 탄소 공급원으로부터 생성되는 에탄올 이외의 1 차 알코올의 탈수에 의해 생성될 수 있다. 상기 재생 가능한 알코올은 감마 알루미니나 또는 황산을 사용하여 올레핀으로 탈수 될 수 있다. 일부 일 구현예에서, 재생 가능 자원으로부터 유래된 개질되거나 부분적으로 수소화된 테르펜 공급 원료는 재생 가능 자원으로부터 유래 된 하나 이상의 올레핀과 결합된다.

[0026] 올레핀 공급 원료를 생성하기 위한 C14 내지 C20 올레핀의 혼합물은 1-테트라 데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-에이코센(및/또는 선택적으로 분지형 구조로 구성된 그룹에서 이들 올레핀의 이성질체) 및/또는 선형 내부 또는 분지형 내부 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센 및 에이코센으로부터 유도된 내부 올레핀으로부터 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 공급 혼합물의 올레핀 단량체는 불포화, 선형 알파-올레핀, 불포화, 선형 내부 올레핀, 분지형 알파 올레핀, 분지형 내부 올레핀 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택 될 수있다. 또 다른 일 구현예에서, 공급 혼합물의 올레핀 단량체는 선형 알파 올레핀 및/또는 선형 내부 올레핀의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 일 구현예에 따르면, C14 내지 C20 올레핀으로부터 생성된 더 긴 선형 파라핀 분지는 VI를 증가시키고 올리고머의 CCS를 감소시키는 반면, 올리고머의 유동점은 이량체의 이성질화를 통한 분지의 도입에 의해 감소될 수있다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에서, 올레핀 공급 원료는 40 중량% 미만의 분지 함량을 포함하는 14 내지 20 탄소 길이의 올레핀으로 구성된다. 본 발명의 또 다른 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 30% 미만의 분지 함량을 갖는 올레핀으로 구성된다. 또 다른 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 분지된 함량이 20% 미만인 올레핀으로 구성된다. 또 다른 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 8% 미만의 분지 함량을 갖는 올레핀으로 구성된다. 바람직한 실시양태에서 올레핀 공급 원료는 3중량% 미만의 분지 함량을 포함한다. 올레핀에서 분지는 올리고머화 반응에서 생성된 올리고머의 선형성을 감소시킨다. 분지형 올레핀을 통해 올리고머에 부여된 분지는 유동점 및 CCS와 같은 저온 유동 특성을 충분히 감소시키지 않으면서 점도 지수를 감소시킨다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 50% 이상의 알파 올레핀을 함유한다. 또 다른 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 70% 이상의 알파 올레핀을 함유한다. 또 다른 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 적어도 80% 알파 올레핀을 함유한다. 바람직한 일 구현예에서 올레핀 공급 원료는 90% 이상의 알파 올레핀을 함유한다. 충분한 알파 올레핀의 함량이 없는 올레핀 공급 원료의 올리고머화는 올리고머의 선형성을 감소시킨다. 단량체 공급 원료의 탄소 사슬에서 이중 결합 위치에 따라, 올리고머의 분지 근접성은 사슬 길이가 동등한 알파 올레핀으로 만든 올리고머에 비해 감소될 수 있다. 긴 사슬 분지의 존재는 유동점을 감소시킬 것이지만 원하지 않는 점도 지수의 감소와 CCS의 증가로 이어질 것이다.

[0029] 올레핀 공급 원료 외에도 올리고머화 조건은 올리고머 제품의 구조 및 특성에 강한 영향을 미친다. 일 구현예에서, C14 에서 C20 사이의 올레핀 단량체는 60 내지 400분의 평균 체류 시간으로 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에서 선형 알코올 및 알킬 아세테이트 에스테르와 같은 알코올 및/또는 에스테르의 혼합물로 촉진된 BF_3 및/또는 BF_3 의 존재하에 올리고머화 되는 것이다. 다른 일 구현예에서, C14 내지 C20 올레핀 단량체는 90 내지 300 분의

평균 체류 시간으로 CSTR에서 BF₃ 및/또는 촉진 된 BF₃의 존재하에 올리고머화된다. 다른 일 구현예에서, C14 내지 C20의 올레핀 단량체는 BF₃의 존재하에 올리고머화 되고/되거나 CSTR에서 촉진된 BF₃는 120 내지 240분의 평균 체류 시간으로 이루어진다. 또 다른 일 구현예에서, 올리고머화 반응의 온도는 10℃ 내지 90℃의 범위일 수 있다. 그러나 바람직한 일 구현예에서 온도는 반응 기간 동안 15 내지 75℃, 가장 바람직하게는 20℃ 내지 60℃ 범위에서 유지된다. 반응 온도는 올리고머화 과정에서 일어나는 이성질화 정도에 강한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 더 높은 온도 올리고머화는 이성질체화를 증가시키고 더 많은 분지형 올리고머 생성물로 이어질 것이며, 이는 포화된 이량체 중간체에 대한 분지 근접성의 감소에 의해 입증된다. 포화 이량체 중간체가 올리고머화 이량체로 정의되는 경우, 그것은 <5 % 삼량체 또는 그 이상의 올리고머로 증류에 의해 분리되고 이성질화 없이 수소화된다. 이러한 분지형 이량체는 분자 당 5+ 메틸 분지화와 같은 원하는 구조를 갖지 않는다. 또한 이상적인 수소화 이성질체화 공급물로 사용되는 데 필요한 선형성을 제공하지 않는다. 즉, 너무 높은 온도에서 생성된 올리고머는 수소화 이성질체화 후 낮은 점도 지수 및 높은 Noack 휘발성과 같은 바람직하지 않은 물리적 특성을 생성한다. 동일한 유동점으로부터 선형적인 이량체 분획의 수소화 이성질체화. 올리고머화 반응 온도의 직접적인 효과는 실시예 14-16에 예시되어 있다.

[0030] 올리고머화 생성물의 이량체 부분(C28-C40)이 25 내지 35, 바람직하게는 27 내지 35, 보다 바람직하게는 27 내지 33, 가장 바람직하게는 28 내지 32 사이인 것으로, 이량체 부분이 100 mg Br₂/100g (ASTM D2710) 미만의 Br 지수로 포화되는 경우의 분지 근접도(BP)를 갖도록 CSTR 내에서의 올리고머화 반응 온도 및 체류 시간의 적절한 제어가 필요하다. 수소화 이성질체화 이전에 너무 낮은 분지 근접성은 도면 1의 실선 아래에 있는 이성질체화된 탄화수소 혼합물로 이어지며 주어진 Noack 휘발성에 대해 -35℃ 값에서 덜 바람직하게 더 높은 CCS 점도가 범위는 도면 3에 나와 있다. 반대로, 분기 근접도가 너무 높으면 허용 가능한 유동점에 도달하기 위해 더 큰 이성질화가 필요하므로 -35℃에서 Noack 휘발성과 CCS가 동시에 증가한다.

[0031] 일 구현예에서, 불포화 올리고머 생성물은 올레핀으로서 미반응 단량체를 제거하기 위해 증류된다. 일례로, 미반응 단량체는 예를 들어 증류를 통해 올리고머 생성물로부터 분리될 수 있고, 올리고머화를 위해 올레핀 공급원료로 다시 재순환 될 수 있다.

[0032] 올리고머 생성물은 이상적인 분지 특성을 달성하는 데 필요한 추가 분지를 제공하기 위하여 수소화이성질화 된다. 일 구현예에서, 이량체(C28-C40) 및 더 무거운 올리고머(≥ 42)를 모두 포함하는 전체 올리고머 생성물은 증류에 의한 분리 전에 수소화 이성질체화 된다. 수소이성질체화된 생성물은 증류에 의해 최종 탄화수소 생성물로 분리된다. 또 다른 일 구현예에서, 이량체 및 더 무거운 올리고머는 개별적으로 분별되고 수소화이성질체화 된다.

[0033] 본 발명에 유용한 수소화 이성질체화 촉매는 일반적으로 형태-선택 분자 체, 수소화를 위해 촉 적으로 활성인 금속 또는 금속 혼합물, 및 내화 산화물 지지체를 포함한다. 수소 첨가 성분이 있으면 제품 안정성이 향상된다. 전형적인 촉매 활성 수소화 금속은 크롬, 몰리브덴, 니켈, 바나듐, 코발트, 텅스텐, 아연, 백금 및 팔라듐을 포함한다. 백금과 팔라듐이 특히 바람직하며 백금이 가장 선호된다. 백금 및/또는 팔라듐이 사용되는 경우, 금속 함량은 일반적으로 총 촉매의 0.1 내지 5 중량% 범위, 일반적으로 0.1 내지 2 중량%, 10 중량%를 초과하지 않는다. 수소 이성체화 촉매는 예를 들어 미국 특허 번호 7,390,763 및 9,616,419 및 미국 특허 출원 공개 2011/0192766 및 2017/0183583에서 개시되었다.

[0034] 수소이성질화 조건은 위에서 설명한대로 특정 분지화 특성을 가진 이성질화된 탄화수소 혼합물을 얻기 위해 조정되며, 따라서 사용되는 공급물의 특성에 따라 달라진다. 반응 온도는 일반적으로 약 0.5시간⁻¹ 및 약 5 시간⁻¹ 사이의 액체 시간당 공간 속도(LHSV)에서 일반적으로 약 200℃ 내지 400℃, 바람직하게는 260℃ 내지 370℃, 가장 바람직하게는 288℃ 내지 345℃이다. 압력은 전형적으로 약 15 psig 내지 약 2500 psig, 바람직하게는 약 50 psig 내지 약 2000 psig, 더 바람직하게는 약 100 psig 내지 약 1500 psig, 가장 바람직하게는 100 내지 800 psig이다. 저압은 향상된 이성질화 선택성을 제공하여 더 많은 이성질화와 공급물의 크래킹을 줄임으로써 베이스 스톱 비등 범위에서 탄화수소 혼합물의 수율을 증가시킨다.

[0035] 수소는 수소이성질화 공정 동안 반응 구역에 존재하며, 일반적으로 수소 대 공급 비율은 약 0.1 내지 10 MSCF/bbl (배럴당 천 표준 입방 피트), 바람직하게는 약 0.3 내지 약 5 MSCF/bbl이다. 수소는 생성물에서 분리되어 반응 구역으로 재순환 될 수 있다.

[0036] 일 구현예에서, 하류의 수소화 이성질체화 촉매를 보호하기 위해 수소화 이성질체 화 전에 수소화 단계가 추가된다. 또 다른 일 구현예에서, 탄화수소 혼합물의 포화 및 안정성을 추가로 개선하기 위해 수소화 또는 수소화

마무리의 추가 단계가 수소화 이성질체화 후에 첨가된다.

- [0037] 수소화 이성질체화된 탄화수소 혼합물은 C28 내지 C40 범위의 탄소수를 갖는 이량 체 및 C42 이상의 탄소수를 갖는 삼량체+의 혼합물로 구성된다. 각 탄화수소 혼합물은 분자당 ≥ -0.6037 (내부 알킬 분지) ± 2.0 범위의 BP/BI를 나타내며, 분자 당 5번째 또는 그 이상의 위치에서 평균 0.3 내지 1.5 메틸 분지를 나타낸다. 중요한 것은, 각 구성에 있는 분자의 최소 80%가 FIMS에 의해 결정된 짝수 탄소수를 가지고 있다는 것이다. 또 다른 일 구현예에서, 각각의 탄화수소 조성물은 또한 Noack이 2750 (CCS at -35°C)^(-0.8) ± 2 가 되도록 -35°C 에서 Noack 및 CCS 관계를 나타낼 것이다. 이러한 특성은 저점도 엔진 오일 및 기타 많은 고성능 윤활유 제품의 제형화를 가능하게 한다.
- [0038] 일 구현예에서, C16 올레핀은 올리고머화 반응을 위한 공급물로 사용된다. C16 올레핀을 공급물로 사용할 때, 수소화 이성질체화된 이량체 생성물은 일반적으로 $<8\%$ Noack 손실과 함께 4.3 cSt의 KV100과 -35°C 에서 약 1,700 cP의 CCS를 나타낸다. Noack 변동성이 매우 낮은 것은 다른 3.9 내지 4.4cSt 합성 베이스 스톱과 비교할 때 높은 초기 비등점과 좁은 비등점 분포 때문이다. 이로 인해 다이어 제품은 엄격한 휘발성 요구 사항을 가진 저점도 엔진 오일에 사용하기에 이상적이다. 우수한 CCS 및 유동점 특성은 상기에서 설명한 분기 특성 때문이다. 일 구현예에서, 이량 체 생성물은 유동점이 $\leq -40^{\circ}\text{C}$ 이다. 이는 Mini-Rotary Viscosity (ASTM D4684) 및 Scanning Brookfield Viscosity (ASTM D2983) 사양을 포함한 OW 공식에 대한 중요한 엔진 오일 공식 요구 사항을 통과하는 데 필요하다.
- [0039] 본 공정의 다른 일 구현예는 도면 4 내지 7의 블록 다이어그램에 묘사되어 있다.
- [0040] 도 4는 길이가 14 내지 20개 탄소의 혼합물 또는 단일 올레핀(1)을 사용하는 올레핀 공급물의 선택을 포함하는 바람직한 일 구현예를 묘사한다. 세미-배치 또는 CSTR 모드(2)에서 BF_3 - 및 촉진제(13)의 존재하에 상기 올레핀을 올리고머화하는 단계를 보여주는 것이다. 그 후, 증류에 의해 미반응 단량체 올레핀을 제거한다(3). 선택적으로, 미반응 단량체는 올리고머화 반응기(12)로 다시 재순환될 수 있다. 이량체 및 고급 올리고머는 동시에 포화되고(4) 수소 이성질화 된다(5). 하이드로이성질화 과정에서 형성된 크래킹 라이트 생성물(11)은 증류(6)에 의해 제거된다. 나머지 올리고머는 증류(7)를 통해 최종 이량체(9) 및 삼량체+ 생성물(10)로 분리된다.
- [0041] 도 5는 길이 14 내지 20개 탄소의 혼합물 또는 단일 올레핀을 사용하는 올레핀 공급물의 선택을 포함하는 실시예를 도시하는 것이다(14). 세미-배치 또는 CSTR 모드(15)에서 BF_3 - 및 프로모터(24)의 존재하에 상기 올레핀을 올리고머화하는 단계를 보여주는 것이다. 이어서 증류에 의해 미반응 단량체를 제거한다(16). 선택적으로 미반응 올레핀 단량체는 올리고머화 반응기(23)로 다시 재순환 될 수 있다. 이합체와 더 높은 올리고머는 수소이성질체화된다(17). 이성질체화된 올리고머의 완전한 포화는 수소화 이성질체화 과정 중에 달성된다(17). 하이드로 이성질체화 과정에서 형성된 깨지는 가벼운 생성물(22)이 제거된다(18). 나머지 올리고머는 증류(19)를 통해 최종 이량체(20) 및 삼량체+ 생성물(21)로 분리된다.
- [0042] 도 6은 올리고머화 생성물이 수소화 이성질체화 전에 포화되고(28) 증류(29)되는 공정의 변화를 나타낸 것이다. 비이성질화 수소화 이량체(30)는 27-35 사이의 분지 근접성을 갖는다. 이어서 비이성체화 이량체(30) 및 삼량체+(35) 생성물을 개별적으로 수소화 이성체화(31, 36)하고 생성되고 분해된 경질 스트림(34, 39)을 증류 (32, 37)를 통해 제거하여 최종 이량체(33) 및 삼량체+(38) 생성물을 생성한다.
- [0043] 도 7은 삼량체 + 올리고머(46, 51)로부터 비이성체화 이량체를 분리하기 위한 올리고머 증류(45)가 수소화 이성질체화 전에 수행되는 공정의 변화를 묘사한다. 이량 체 및 삼량체+ 분획 모두의 완전 포화는 수소화 이성질체화 과정 중에 달성된다(47, 52). 크래킹된 라이트(50, 55)는 증류(48, 53)에 의해 하이드로 이성화 이량 체 및 삼량체에서 제거되어 최종 이량체(49) 및 삼량체+ (54) 생성물을 생성한다.
- [0044] 언급한 바와 같이, 본 공정에서 얻은 탄화수소 혼합물은 매우 낮은 휘발성, 우수한 저온 특성 등을 포함한 뛰어난 특성을 가지고 있으며 이는 고품질 베이스 스톱의 중요한 성능 특성인 것이다. 구체적으로 말하면, 혼합물은 FIMS에 따라 탄소수가 짝수인 분자의 80% 이상을 구성한다. NMR에 의한 탄화수소 혼합물의 분지 특성은 ≥ -0.6037 (분자 당 내부 알킬 분지) $+ 2.0$ 범위의 BP/BI를 나타낸다. 더욱이, 평균적으로 내부 메틸 분지 중 최소 0.3 내지 1.5개가 말단 탄소에서 4개 이상 떨어진 곳에 위치한다. 이러한 특성은 도면 1 내지 3에 설명되어 있다. 이 고유한 분기 구조를 가진 포화 탄화수소는 저점도 자동차 엔진 오일을 혼합하는데 도움이 되는 놀라운 콜드 크랭크 시뮬레이션 점도(CCS) 대 Noack 휘발성 관계(도면 3)를 나타낸다. 다음 정의는 현재 공정에 의해 달성된 탄화수소 혼합물 제품의 고유성을 더 잘 이해하기 위해 제공되는 것이다.

- [0045] **탄화수소 특성에 대한 정의**
- [0046] 다음 특성은 새로운 포화 탄화수소 혼합물을 설명하는 데 사용된다:
- [0047] **점도**는 기본 스톡의 유동성을 측정하는 물리적 특성이다. 점도는 온도의 강력한 기능이다. 일반적으로 사용되는 두 가지 점도 측정은 동적 점도와 동점도이다. 동적 점도는 유체의 흐름에 대한 내부 저항을 측정한다. 엔진 오일에 대한 -35°C 에서의 Cold cranking simulator (CCS) 점도는 동적 점도 측정의 예이다. 동적 점도의 SI 단위는 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이다. 사용되는 전통적인 단위는 센티포이즈(cP)로 $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 또는 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 와 동일하다. 업계는 서서히 SI 단위로 이동하고 있다. 동점도는 동적 점도 대 밀도의 비율이다. 동점도의 SI 단위는 mm^2/s 이다. 산업에서 일반적으로 사용되는 다른 단위는 40°C (KV40) 및 100°C (KV100)에서 센티스토크(centistokes) (cSt) 및 100°F 및 210°F 에서 Saybolt Universal Second (SUS)이다. 편리하게도 $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 는 1cSt와 같다. ASTM D5293 및 D445는 CCS 및 동점도 측정을 위한 각각의 방법이다.
- [0048] **점도 지수(VI)**는 온도 함수로서 기본 스톡의 동점도 변화를 측정하는 데 사용되는 경험적 수치이다. VI가 높을수록, 온도에 따른 점도의 상대적 변화가 적다. 높은 VI 기본 스톡은 대부분의 윤활유 응용 분야, 특히 작동 온도 변화가 큰 다등급 자동차 엔진 오일 및 기타 자동차 윤활유에 적합하다. ASTM D2270은 VI를 결정하는 데 일반적으로 사용되는 방법이다.
- [0049] **유동점(Pour point)**은 시험편(test specimen)의 움직임이 관찰되는 최저 온도이다. 대부분의 윤활유는 액상에서 작동하도록 설계 되었기 때문에 기본 스톡의 가장 중요한 특성 중 하나이다. 낮은 유동점은 일반적으로 특히 추운 날씨 윤활에서 바람직하다. ASTM D97은 유동점을 측정하는 표준 수동 방법이다. ASTM D5950 및 ASTM D6749와 같은 자동 방법으로 점차 대체되고 있다. 1°C 시험 간격을 갖는 ASTM D5950은 이 특허의 실시예에 대한 유동점 측정에 사용된다.
- [0050] **휘발성**은 고온에서 증발로 인한 오일 손실을 측정한다. 배출 및 작동 수명 문제, 특히 가벼운 등급 기본 스톡의 경우 매우 중요한 사양이 되었다. 휘발성은 특히 끓는점 곡선의 앞쪽 끝에서 오일의 분자 구성에 따라 달라진다. Noack (ASTM D5800)은 자동차 윤활유의 휘발성 측정에 일반적으로 사용되는 방법이다. Noack 테스트 방법 자체는 작동중인 내연 기관과 같은 고온 서비스에서 증발 손실을 시뮬레이션한다.
- [0051] 끓는점 분포는 5% 및 95% 물질이 증발하는 TBP (True Boiling Point)로 정의되는 끓는점 범위이다. 여기서 ASTM D2887에 의해 측정된다.
- [0052] **NMR 분기(분지) 분석**
- [0053] 모든 분지 매개 변수는 $<1000 \text{ Br}$ 지수 $\text{mg Br}/100\text{g}$ 을 갖는 탄화수소에서 측정되어야 한다. 탄화수소 특성화를 위해 NMR 분광법으로 측정된 분기 매개 변수는 다음을 포함한다:
- [0054] **분기 지수(BI)**: 이소파라핀계 탄화수소에서 1H NMR 화학 범위 0.5 내지 2.1 ppm 에 나타나는 모든 수소 중 0.5 내지 1.05 ppm 의 화학 이동 범위에 나타나는 메틸 수소의 비율이다.
- [0055] **분기 근접성 (Branching Proximity, BP)**: ^{13}C NMR 화학적 이동 29.8 ppm 에서 나타나는 말단기 또는 가지에서 제거된 탄소 원자 수가 4개 이상인 반복 메틸렌 탄소의 백분율이다.
- [0056] **내부 알킬 탄소**: 3- 메틸, 4- 메틸, 5+ 메틸, 인접 메틸, 내부 에틸, n- 프로필을 포함하는 말단 메틸 탄소에서 제거된 3 개 이상의 탄소인 메틸, 에틸 또는 프로필 탄소의 수이다. 여기서, ^{13}C NMR 화학적 이동 0.5 ppm 과 22.0 ppm 사이에서 나타나는 미지 메틸, 단 13.8 ppm 에서 나타나는 말단 메틸 탄소를 제외한 것이다.
- [0057] **5+ 메틸 카본**: 평균 이소 파라핀 분자에서 ^{13}C NMR 화학적 이동 19.6 ppm 으로 나타나는 말단 탄소에서 4개 이상의 탄소가 떨어져 있는 메틸 탄소에 부착된 메틸 탄소의 수를 나타낸 것이다.
- [0058] 공급 원료는 알파, 분지형 및 내부 올레핀으로 정의할 수 있다.
- [0059] 촉매 정의 : 부탄올 및 부틸 아세테이트는 n-부탄올로, 부틸 아세테이트는 n-부틸-아세테이트로 설명한다.
- [0060] 알파-올레핀: 1차 또는 알파 위치에 이중 결합이 있고 선형 탄화수소 사슬을 갖는 것으로 구별되는 화학식 CH_2x 의 불포화 탄화수소이다.
- [0061] 분지형 올레핀: 탄소 구조가 하나 이상의 3차 탄소를 갖는 올레핀이다.

- [0062] 내부 올레핀: 불포화가 말단 위치에 있지 않은 올레핀이다.
- [0063] NMR 스펙트럼은 5mm BBI 프로브를 사용하는 Bruker AVANCE 500 분광계를 사용하여 수집되었다. 각 샘플은 CDCl_3 와 1 : 1 (wt : wt) 혼합되었다. ^1H NMR은 500.11 MHz에서 기록되었으며 각 스펙트럼에 대해 64 개의 스캔이 함께 추가된 4초 간격으로 적용된 $9.0\mu\text{s}(30^\circ)$ 펄스를 사용했다. ^{13}C NMR은 $7.0\mu\text{s}$ 펄스를 사용하고 역 게이트 디커플링을 사용하여 125.75 MHz에서 기록되었으며, 각 스펙트럼에 대해 4096 스캔이 함께 추가된 6초 간격으로 적용되었다. 이완제로 소량의 0.1M Cr (acac)₃를 첨가하고 내부 표준 물질로 TMS를 사용하였다.
- [0064] 본 발명의 윤활제 베이스 스톱 샘플의 분지 특성은 다음의 6단계 공정에 따라 결정된다. 절차는 US 20050077208 A1에 상세하게 제공되며, 이는 전체가 여기에 통합되는 것이다. 다음 절차는 현재 샘플 세트를 특성화하기 위해 약간 수정된다:
- [0065] 1) DEPT 펄스 시퀀스 (Doddrell, D. T. ; D. T. Pegg; M. R. Bendall, Journal of Magnetic Resonance 1982, 48, 323ff.)를 사용하여 CH 분기 센터(branch centers) 및 CH₃ 분기 종료 지점(branch termination points)을 식별한다.
- [0066] 2) APT 펄스 시퀀스(Patt, S.L. ; J.N. Shoolery, Journal of Magnetic Resonance 1982, 46, 535ff.)를 사용하여 여러 가지(4차 탄소)를 시작(initiating multiple branches)하는 탄소가 없는지 확인한다.
- [0067] 3) 표와 계산된 값을 사용하여 특정 분기 위치 및 길이에 다양한 분기 탄소 공명을 배정한다 (Lindeman, LP, Journal of Qualitative Analytical Chemistry 43, 1971 1245ff; Netzel, DA, et. al., Fuel, 60, 1981, 307ff.).
- [0068] 분기(Branch) NMR 화학적 이동(ppm)
- [0069] 하기 표 2는 탄소 NMR에 의한 알킬 분지의 ppm 이동을 나타내는 것이다.

표 2

분기(Branch)	NMR 화학적 이동(ppm)
2-메틸	22.5
3-메틸	19.1 or 11.4
4-메틸	14.0
5+ 메틸	19.6
내부의 에틸	10.8
n-프로필	14.4
인접한 메틸	16.7

- [0071]
- [0072] 4) 말단 메틸 탄소의 통합 강도를 단일 탄소의 강도(총 적분/혼합물에서 분자 당 탄소 수)와 비교하여 다른 탄소 위치에서 분기 발생의 상대 빈도를 정량화한다. 예를 들어, 분자 당 5개 이상의 메틸 분기의 수는 단일 탄소의 강도에 대한 19.6 ppm의 화학적 이동시 신호 강도에서 계산되는 것이다.
- [0073] 말단과 분기 메틸이 동일한 공명 위치에서 발생하는 2-메틸 분기의 독특한 경우에 대하여 분기 발생 빈도 계산을 수행하기 전에 강도를 2로 나눈 것이다.
- [0074] 4-메틸 분지 분율을 계산하고 표로 만들면 이중 계수를 피하기 위해 5+ 메틸에 대한 기여도를 빼야한다.
- [0075] 알려지지 않은 메틸 분기는 5.0 ppm에서 22.5 ppm 사이에 나타나는 신호의 기여로 계산되지만 표 2에 보고된 분기는 포함되지 않는다.
- [0076] 5) 미국 특허 제 6,090,989 호는 그 전체가 본원에 참고로 포함되는 것으로, 미국 특허 제 6,090,989 호에 설명된 계산을 사용하여 분기 지수(BI) 및 분기 근접성(BP)을 계산한다.
- [0077] 6) 2-메틸 가지를 제외하고 3 단계와 4 단계에서 찾은 가지를 더하여 분자 당 총 내부 알킬 가지를 계산한다. 이러한 가지에는 3- 메틸, 4- 메틸, 5+ 메틸, 내부 에틸, n- 프로필, 인접 메틸 및 미지(unknown) 메틸이 포함된다.

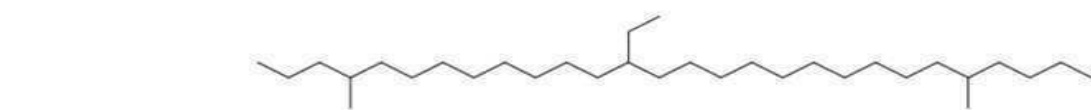
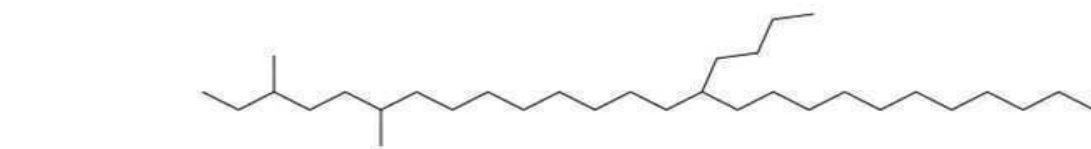
[0078] FIMS 분석: 본 발명의 탄화수소 분포는 FIMS(field ionization mass spectroscopy)에 의해 결정된다. FIMS 스펙트럼은 Waters GCT-TOF 질량 분석기에서 얻었다. 샘플은 분당 50℃의 속도로 약 40℃에서 500℃로 가열되는 고체 프로브를 통해 도입되었다. 질량 분석기는 10년당 5초의 속도로 m/z 40 에서 m/z 1000까지 스캔되었다. 획득한 질량 스펙트럼을 합하여 최대 6개의 고리를 포함하는 파라핀 및 시클로파라핀(cycloparaffins)의 탄소수 분포를 제공하는 하나의 평균 스펙트럼을 생성했다.

[0079] **탄화수소 구조 및 특성**

[0080] 본원에 개시된 탄화수소 혼합물의 구조는 FIMS 및 NMR을 특징으로 한다. FIMS 분석은 탄화수소 혼합물의 분자 중 80 % 이상이 탄소수가 짝수임을 보여준다.

[0081] 본원에 개시된 탄화수소 혼합물의 독특한 분지 구조는 BP, BI, 내부 알킬 분지 및 5+ 메틸과 같은 NMR 매개 변수를 특징으로 한다. 탄화수소 혼합물의 BP/BI는 ≥ -0.6037 (분자 당 내부 알킬 분지) + 2.0 범위이다. 탄화수소 혼합물의 5+ 메틸은 분자 당 평균 0.3 내지 1.5이다.

[0082] 탄화수소 혼합물은 탄소수 분포, C28 내지 C40 탄소 및 C42 이상에 따라 두 가지 탄소 범위로 분류할 수 있다. 일반적으로, 각 탄화수소 혼합물에 존재하는 분자의 약 95% 이상은 지정된 범위 내의 탄소 수를 가지고 있다. C28 내지 C40 범위의 대표적인 분자 구조는 NMR 및 FIMS 분석을 기반으로 제안될 수 있다. 하나의 특정 이론에 얽매이지 않고, 올레핀의 올리고머화 및 수소화 이성질체화에 의해 만들어진 구조는 구조 전체에 분포된 메틸, 에틸, 부틸 분지를 가지며 분지 지수 및 분지 근접성은 놀랍도록 우수한 제품의 저온 특성에 기여한다고 믿어진다. 본 탄화수소 혼합물의 예시적인 구조는 다음과 같다:



[0086] 탄화수소 혼합물의 독특한 분지 구조와 좁은 탄소 분포는 특히 저점도 엔진 오일 응용 분야에서 고품질 합성 기유로 사용하기에 적합하다. 탄화수소 혼합물은 다음을 나타낸다:

[0087] · ● 3.0 내지 10.0 cSt 범위의 KV100;

[0088] · ● -20 내지 -55 ℃ 범위의 유동점(Pour point); 및

[0089] · ● Noack 및 CCS -35 ℃의 관계에서 상기 Noack은 $2750 (CCS)^{(-0.8)} \pm 2$ 사이;

[0090] 탄화수소 혼합물에 대한 Noack 및 CCS 관계는 도면 3과 4에 나와있다. 각 그림에서 상단선은 $Noack = 2750 (CCS \text{ at } -35^\circ C)^{(-0.8)} + 2$ 를 나타내고 하단 그래프 선은 $Noack = 2750 (CCS \text{ at } -35^\circ C)^{(-0.8)} - 2$ 를 나타낸다. 더 바람직하게는 탄화수소 혼합물은 Noack이 -35℃ 에서 Noack와 CCS 관계를 가지는 것으로 Noack이 $Noack = 2750 (-35^\circ C \text{ 에서 } CCS)^{(-0.8)} + 0.5$ 및 $Noack = 2750 (CCS \text{ at } -35^\circ C)^{(-0.8)} - 2$ 인 것일 수 있다. 도면 3과 4의 원점에 가까운 탄화수소 혼합물은 -35℃에서 휘발성 및 감소된 점도인 낮은 점도로 인해 저점도 엔진 오일에 더 유리한 것으로 나타났다.

- [0091] C28 내지 C40 범위의 탄소수 및 다른 실시예에서 C28 내지 C36 범위의 탄소수, 또는 다른 실시예에서 C32의 탄소수를 갖는 분자는 본 발명에 따른 탄화수소 혼합물로 일반적으로 BP/BI를 따르고, 분자 당 내부 알킬 분지, 분자 당 5개 이상의 메틸 분지 및 상기에 설명된 Noack/CCS 관계의 특성 외에도 다음과 같은 특징이 있다:
- [0092] $\bullet \bullet \bullet$ 3.0 내지 6.0 cSt 범위의 KV100;
- [0093] $\bullet \bullet \bullet$ $11 \ln(\text{BP/BI}) + 135$ 내지 $11 \ln(\text{BP/BI}) + 145$ 범위의 VI; 및
- [0094] $\bullet \bullet \bullet$ $33 \ln(\text{BP/BI}) - 45$ 내지 $33 \ln(\text{BP/BI}) - 35$ 범위의 유동점(Pour point).
- [0095] 일 구현예에서, C28 내지 C40 탄화수소 혼합물에 대한 KV100은 3.2 내지 5.5 cSt 범위이고; 다른 일 구현예에서 KV100은 4.0 내지 5.2 cSt 범위이며; 및 다른 일 구현예에서 4.1 내지 4.5 cSt인 것일 수 있다.
- [0096] C28 내지 C40 탄화수소 혼합물에 대한 VI는 일 구현예에서 125 내지 155 범위이고 다른 일 구현예에서 135 내지 145 범위인 것일 수 있다.
- [0097] 탄화수소 혼합물의 유동점(Pour point)은 일 구현예에서 25 내지 -55°C 범위이고 다른 일 구현예에서 35 내지 -45°C 인 것이다.
- [0098] 일 구현예에서 C28 내지 C40 탄화수소 혼합물의 비등점(boiling point) 범위는 ASTM D2887에 의해 측정된 125°C (TBP 95% 내지 TBP 5%) 이하이며; 다른 일 구현예에서 100°C 이하; 일 구현예에서 75°C 이하; 다른 구현예에서 50°C 이하; 일 구현예에서 30°C 이하인 것이다. 바람직한 일 구현예에서, 비등점 범위가 50°C 이하, 더욱 바람직하게는 30°C 이하인 것은 주어진 KV100에 대해 놀랍도록 낮은 Noack 휘발성 (ASTM D5800)을 제공한다.
- [0099] 일 구현예에서 C28 내지 C40 탄화수소 혼합물은 14 내지 30 범위의 분지 근접성(Branching Proximity, BP)을 가지고 15 내지 25 범위의 분지 지수(Branching Index, BI)를 가지며; 및 또 다른 일 구현예에서 15 내지 28 범위의 BP 및 16 내지 24 범위의 BI를 가지는 것이다.
- [0100] C28 내지 C40 탄화수소 혼합물의 Noack 휘발성 (ASTM D5800)은 일 구현예에서 16 중량% 미만이고; 일 구현예에서 12 중량% 미만; 일 구현예에서 10 중량% 미만; 일 구현예에서 8 중량% 미만 및 일 구현예에서 7 중량% 미만인 것이다. 일 구현예에서 C28 내지 C40 탄화수소 혼합물은 또한 -35°C 에서 2700 cP 미만의 CCS 점도를 가지며; 다른 일 구현예에서 2000 cP 미만; 일 구현예에서 1700 cP 미만; 일 구현예에서 1500 cP 미만인 것이다.
- [0101] 탄소수 범위가 C42 이상인 탄화수소 혼합물은 일반적으로 BP/BI를 따르고, 분자 당 내부 알킬 분지, 분자 당 5+ 메틸 분지, 및 상기에서 설명한 -35°C 관계에서 Noack 및 CCS의 특성 외에도 다음과 같은 특성을 나타낸다:
- [0102] $\bullet \bullet$ 6.0 내지 10.0 cSt 범위의 KV100;
- [0103] $\bullet \bullet$ $11 \ln(\text{BP/BI}) + 145$ 내지 $11 \ln(\text{BP/BI}) + 160$ 범위의 VI; 및
- [0104] $\bullet \bullet$ $33 \ln(\text{BP/BI}) - 40$ 내지 $33 \ln(\text{BP/BI}) - 25$ 범위의 유동점(Pour point).
- [0105] 일 구현예에서 C42 탄소 이상을 포함하는 탄화수소 혼합물은 KV100이 8.0 내지 10.0 cSt이고, 다른 일 구현예에서 8.5 내지 9.5 cSt이다.
- [0106] ≥ 42 개의 탄소를 갖는 탄화수소 혼합물의 VI는 일 구현예에서 140 내지 170이고; 및 다른 일 구현예에서 150 내지 160이다.
- [0107] 일 구현예에서 유동점은 -15 내지 -50°C 범위이고; 및, 다른 일 구현예에서 -20 내지 -40°C 범위이다.
- [0108] 일 구현예에서, ≥ 42 개의 탄소를 포함하는 탄화수소 혼합물은 16 내지 30 범위의 BP를 가지며 17 내지 23 범위의 BI를 갖는다. 다른 일 구현예에서, 탄화수소 혼합물은 18 내지 28 범위의 BP를 가지고, 15 내지 25 범위의 BI를 가지는 것이다.
- [0109] 일반적으로 상기에 개시된 두 탄화수소 혼합물은 다음과 같은 특성을 나타낸다:
- [0110] $\bullet \bullet$ FIMS에 따르면 분자의 80 % 이상이 짝수 탄소수를 가진다;
- [0111] $\bullet$ 3.0 내지 10.0 cSt 범위의 KV100;

[0112] · ● -20 ~ -55℃ 범위의 유동점(pour point);

[0113] · ● Noack 및 CCS @ -35 ℃의 관계에서 상기 Noack은 $2750 (-35 \text{ }^{\circ}\text{C에서 CCS})^{(-0.8)} \pm 2$ 사이;

[0114] · ● · ≥ -0.6037 (분자 당 내부 알킬 분지) + 2.0 범위의 BP/BI; 및

[0115] · ● · 분자 당 평균 0.3 내지 1.5 5+ 메틸 분지.

[0116] **윤활유 제형**

[0117] 본 명세서에 개시된 공정으로 제조된 탄화수소 혼합물은 첨가제를 포함하는 최종 윤활제 제품을 제조하기 위한 윤활베이스 스톡으로 사용될 수 있다. 특정 변형에서, 본원에 기술된 방법에 따라 제조된 베이스 스톡은 하나 이상의 추가베이스 스톡, 예를 들어 하나 이상의 시판되는 PAO, 기체-액체 (GTL) 베이스 스톡, 하나 이상의 미네랄베이스 스톡, 식물성 오일 베이스 스톡, 조류 유래 베이스 스톡, 본원에 기술된 제2베이스 스톡, 또는 임의의 다른 유형의 재생 가능한 베이스 스톡이다. 임의의 유효량의 추가 베이스 스톡을 첨가하여 원하는 특성을 갖는 블렌딩베이스 오일에 도달할 수 있다.

[0118] 본 발명은 제한하려는 의도가 아닌 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 것이다.

[0119] **실시예**

[0120] **실시예 1 - 6 (C28 - C40 탄화수소 혼합물)**

[0121] 실시예 1

[0122] 8% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 1-헥사 데센은 부탄올 및 부틸 아세테이트의 공동-축매 조성으로 BF₃하에서 올리고머화 되었다. 반응은 올레핀과 공동-축매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 20℃에서 유지되었다. 체류 시간은 90분이었다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 그 다음 이량체는 5% 미만의 삼량체가 이량체 절단에 남아있는 상태에서 증류에 의해 삼량 체+로부터 분리되었다.

[0123] 그런 다음 이량체를 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 축매의 귀금속 함침 알루미늄 노실리케이트로 수소화 이성질체화하였다. 반응은 500 psig 및 307℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성화 C16 이량체로부터 분리되었다.

[0124] 실시예 2

[0125] 올리고머화 및 올리고머 증류는 실시예 1과 동일하게 수행되었다. 그런 다음 이량체는 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 축매의 귀금속 함침 알루미늄노실리케이트로 수소화이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 313℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로이성질화된 C16 이량체로부터 분리되었다.

[0126] 실시예 3

[0127] 올리고머화 및 올리고머 증류는 실시예 1과 동일하게 수행되었다. 그런 다음 이량체는 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 축매의 귀금속 함침 알루미늄노실리케이트로 수소화이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 324℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성질화된 C16 이량체로부터 분리되었다.

[0128] 실시예 4

[0129] 올리고머화 및 올리고머 증류는 실시예 1과 동일하게 수행되었다. 그 다음, 이량체는 알루미늄과 결합된 MTT 구조 유형 축매의 귀금속 함침 알루미늄노실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 316℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성질화된 C16 이량체로부터 분리되었다.

[0130] 실시예 5

[0131] 올리고머화 및 올리고머 증류는 실시예 1과 동일하게 수행되었다. 그 다음, 이량체는 알루미늄과 결합된 MTT 구조 유형 축매의 귀금속 함침 알루미늄노실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 321℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성질화 된 C16 이량체로부터

터 분리되었다.

[0132] 실시예 6

[0133] 올리고머화 및 올리고머 증류는 실시예 1과 동일하게 수행되었다. 그 다음, 이량체는 알루미늄과 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 332℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성질화된 C16 이량체로부터 분리되었다.

[0134] 실시예 7 - 12 (C≥42 탄화수소 혼합물)

[0135] 실시예 7

[0136] 8% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 1-헥사 데센은 부탄올 및 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF₃하에서 올리고머화 되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 20℃에서 유지되었다. 체류 시간은 90분이었다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 삼량체 및 더 높은 올리고머로부터 이량체를 분리했으며, 생성된 이량체는 5% 미만의 삼량체를 가진다. 삼량체 및 더 높은 올리고머(삼량체+) 절단은 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 313℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성화 C16 삼량체+에서 분리되었다.

[0137] 실시예 8

[0138] 올리고머화 및 후속 증류는 실시예 7과 동일하게 수행되었다. 삼량체+ 컷은 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 318℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로이성질화 C16 삼량체+에서 분리되었다.

[0139] 실시예 9

[0140] 올리고머화 및 후속 증류는 실시예 7과 동일하게 수행되었다. 삼량체+ 컷은 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화되었다. 반응은 500 psig 및 324℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로이성질화 C16 삼량체+에서 분리되었다.

[0141] 실시예 10

[0142] 올리고머화 및 후속 증류는 실시예 7과 동일하게 수행되었다. 트리머+ 컷은 알루미늄과 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화되었다. 반응은 500 psig 및 321℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로이성질화 C16 삼량체+에서 분리되었다.

[0143] 실시예 11

[0144] 올리고머화 및 후속 증류는 실시예 7과 동일하게 수행되었다. 트리머+ 컷은 알루미늄과 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 327℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로이성질화 C16 삼량체+에서 분리되었다.

[0145] 실시예 12

[0146] 올리고머화 및 후속 증류는 실시예 7과 동일하게 수행되었다. 트리머+ 컷은 알루미늄과 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄실리케이트로 수소화 이성질화 되었다. 반응은 500 psig 및 332℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로이성질화 C16 삼량체+에서 분리되었다.

[0147] 실시예 13 내지 14

[0148] 75% 알파 올레핀과 8% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사데센을 BF₃ 하에서 부탄올 및 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 올리고머화했다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반-연속적으로 첨가하는 동안 50℃에서 유지되었다. 체류 시간은 90분이었다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다.

[0149] 이량체 및 고급 올리고머는 알루미늄과 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미늄 실리케이트로 수소화 이성질화되었다. 반응은 350 psig 및 300℃의 고정층 반응기에서 수행되었다. 크래킹된 분자는 온라인 스트리퍼를 사용하여 하이드로 이성화 C16 이량체로부터 분리되었다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량체+로부터 이량체를 분리하였다. 삼량체+를 포함하는 증류 분획을 검사하고 실시예 14와 같이 반영한다.

[0150] 실시예 1 내지 14에서 얻은 탄화수소 혼합물에 대한 검사 결과는 하기 표 3에 요약되어있다.

표 3

실시예	BP/BI	내부알킬	5+ 메틸	KV40, cSt	KV100, cSt	VI	Noack, wt%	유동점 (°C)	CCS at -35 °C, cP
No. 1	1.42	1.36	0.32	18.57	4.306	144	6.9	-27	1809
No. 2	1.19	1.67	0.50	18.67	4.297	142	NM*	-36	1384
No. 3	0.80	2.24	0.95	19.01	4.290	136	7.9	-51	1581
No. 4	1.28	1.46	0.42	18.76	4.324	143	7.0	-29	1480
No. 5	1.06	2.20	0.60	18.85	4.313	141	NM*	-38	1430
No. 6	0.75	2.21	0.88	18.99	4.303	138	8.0	-48	1558
No. 7	1.55	2.14	0.76	49.66	8.764	156	1.6	-19	26272
No. 8	1.30	2.57	1.17	49.99	8.744	154	1.6	-24	11278
No. 9	0.94	3.56	1.37	50.76	8.730	151	1.7	-34	10769
No. 10	1.41	2.75	1.14	48.93	8.642	156	1.9	-22	124967
No. 11	1.18	3.03	1.18	49.09	8.597	154	2.3	-28	18252
No. 12	0.95	2.94	1.29	49.44	8.533	150	2.2	-35	8589
No. 13	0.77	2.46	0.92	19.71	4.386	135	7.22	-46	1737
No. 14	1.14	3.15	1.14	27.45	5.567	146	2.0	-30	11105

[0152] *NM: 측정되지 않음

[0153] 도면 1과 2에서, 분자 당 BP/BI와 내부 알킬 분지, 분자 당 5개 이상의 메틸 분지 사이의 관계가 현재 공정에 의해 달성된 탄화수소 혼합물에 대해 입증되었다. 도면 3은 얻은 탄화수소 제품에 대해 -35℃에서 NOACK 휘발성과 CCS 간의 관계를 그래프로 보여준다. 표 3의 데이터는 이러한 고유한 관계와 특성을 확인한다.

[0154] 실시예 15-21

[0155] 봉소 트리플로라이드 올리고머화 반응 온도가 올리고머 구조 및 특성에 미치는 영향을 연구했다. 더 높은 반응 온도는 올리고머화 동안 일어나는 이성질체화를 증가시키는 것으로 밝혀졌다. NMR에 의해 이 효과를 직접 관찰하기 위하여 올리고머 생성물을 포화시키고 증류하여 이량체 및 삼량체+ 분획으로 만들었다. 각 이량체 분획에 대한 분기 근접도를 측정했다. 결과는 실시예 15 내지 21에 대한 하기 표 4에 제시되어 있다.

표 4

실시예#	반응온도 (°C)	%알파 올레핀	분지 근접성	분지 지수	5+ 메틸	KV100	VI	PP(°C)
실시예#15	30	93	30.6	17.4	0.06	4.29	151	-15
실시예#16	50	93	28.7	19.5	0.08	4.33	148	-18
실시예#17	80	93	26.5	20.5	0.27	4.35	143	-18
실시예#18	50	75	29.3	19.2	0.23	4.28	145	-18
실시예#19	50	60	31.6	18.69	0.1	4.33	144	-18
실시예#20	30	60	30.5	19.1	0.12	4.31	147	-18
실시예#21	50	45	29.9	19.5	0.18	4.33	144	-21

[0157] 데이터에서 반응 온도가 증가함에 따라 분지 근접성에 의해 측정된 분획의 선형성이 감소함을 알 수 있다. 이것은 탄소 골격을 따라 가지 수가 증가했음을 나타낸다. 고온 올리고머화 동안 발생하는 증가된 분지화는 바람직한 유동점을 얻기 위해 필요한 분자 당 5+ 메틸 분지화가 필요한 이량체 분획을 제공하지 않는다. 원하는 5+ 메틸 분지화는 올리고머 생성물의 하이드로 이성화를 통해 달성된다. 올리고머화 중 메틸 분지의 증가는 잘못된 분

지 및 비이상적인 물리적 특성을 갖는 수소화 이성화 제품을 초래한다. 수소화 이성체화 전에 수소화된 이량체의 27-35 사이의 분자 근접성이 필요하다.

[0158] 실시예 15

[0159] 93% 알파 올레핀과 8% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센은 부탄올과 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF_3 하에서 올리고머화되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 30℃에서 유지되었다. 체류 시간은 90분이었다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성 질화없이 수소화되었다.

[0160] 실시예 16

[0161] 93% 알파 올레핀과 8% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센은 부탄올과 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF_3 하에서 올리고머화되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 50℃에서 유지되었다. 체류 시간은 90분이었다. 미 반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성 질화 없이 수소화되었다.

[0162] 실시예 17

[0163] 93% 알파 올레핀과 8% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센은 부탄올과 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF_3 하에서 올리고머화되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 80℃에서 유지되었다. 체류 시간은 90분이었다. 미 반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성질화 없이 수소화되었다.

[0164] 실시예 18

[0165] 75% 알파 올레핀과 1% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센을 BF_3 하에서 부탄올과 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 올리고머화했다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 50℃에서 유지되었다. 체류 시간은 120 분이였다. 미 반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량 체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성질화 없이 수소화되었다.

[0166] 실시예 19

[0167] 60% 알파 올레핀과 1% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센은 부탄올 및 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF_3 하에서 올리고머화되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 50℃에서 유지되었다. 체류 시간은 120분이였다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량 체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성질화 없이 수소화되었다.

[0168] 실시예 20

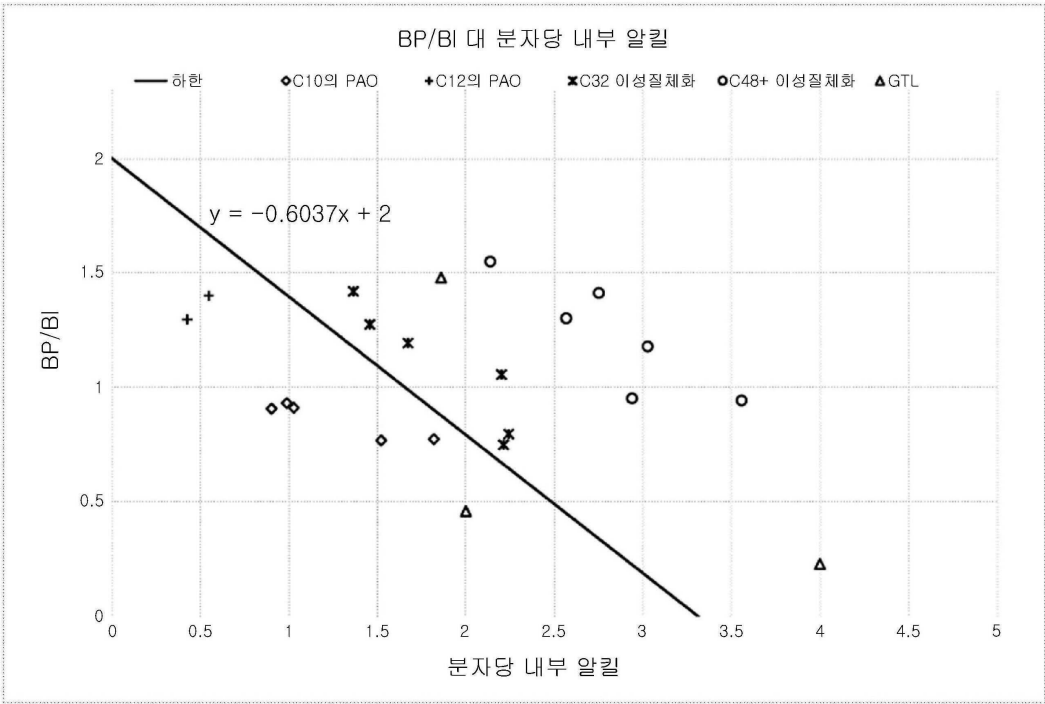
[0169] 60% 알파 올레핀과 1% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센은 부탄올 및 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF_3 하에서 올리고머화되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 30℃에서 유지되었다. 체류 시간은 120분이였다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량 체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성질화 없이 수소화되었다.

[0170] 실시예 21

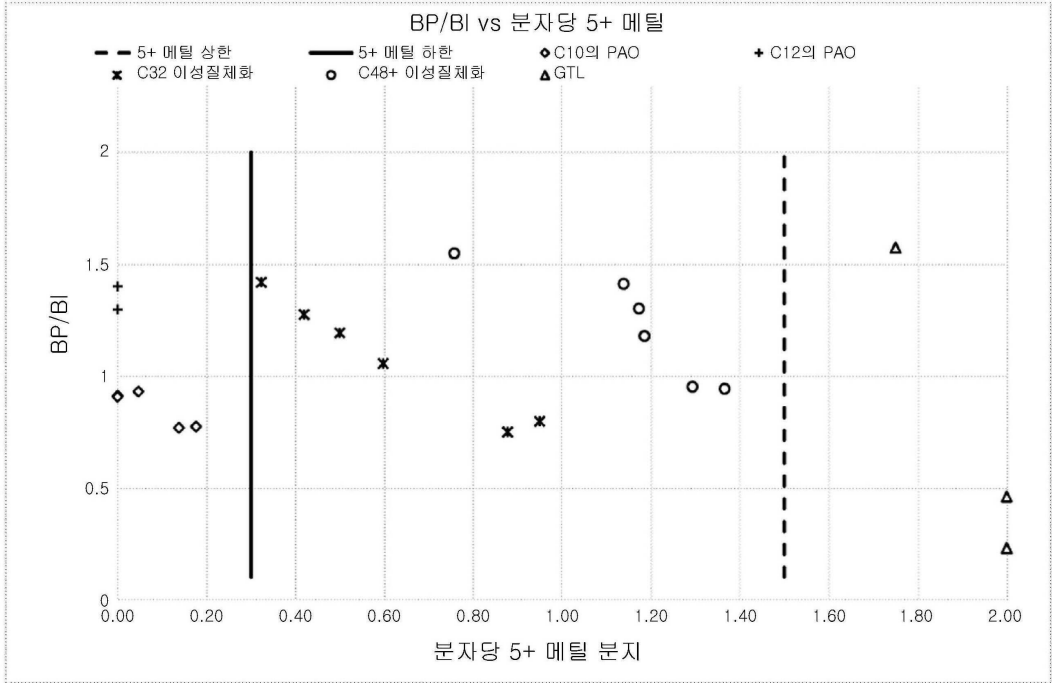
[0171] 45% 알파 올레핀과 1% 미만의 분지형 및 내부 올레핀을 포함하는 헥사 데센은 부탄올과 부틸 아세테이트의 공동-촉매 조성으로 BF_3 하에서 올리고머화되었다. 반응은 올레핀과 공동-촉매를 반 연속적으로 첨가하는 동안 50℃에서 유지되었다. 체류 시간은 120분이였다. 미반응 단량체를 증류하여 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥을 남겼다. 후속 증류를 수행하여 이량체 절단에 5% 미만의 삼량체가 남아있는 삼량체+로부터 이량체를 분리하였다. 이량체 절단은 이후 이성질화 없이 수소화되었다.

도면

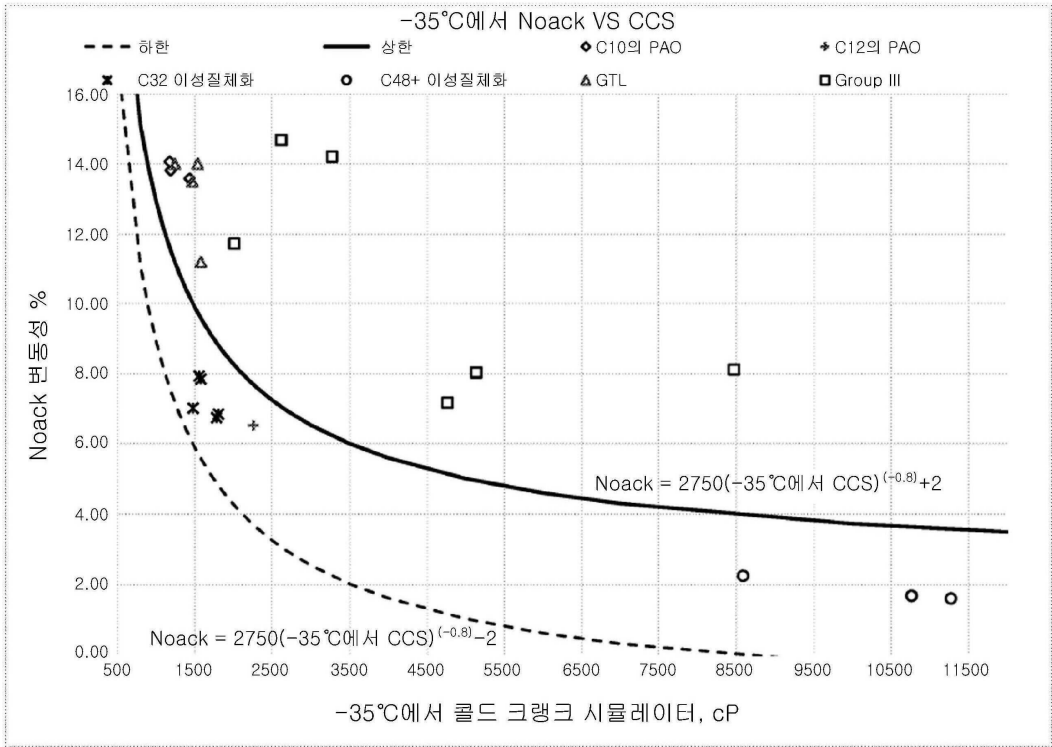
도면1



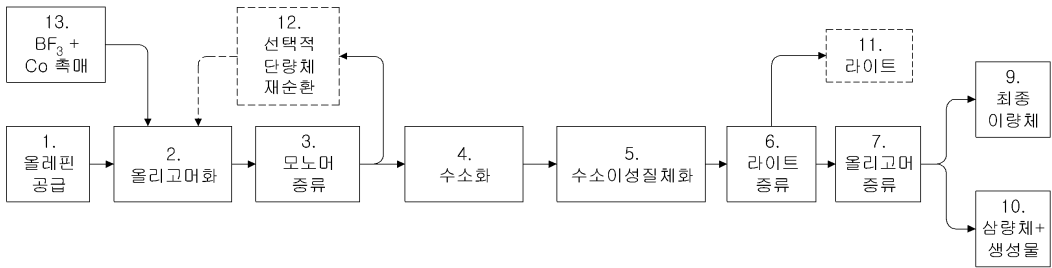
도면2



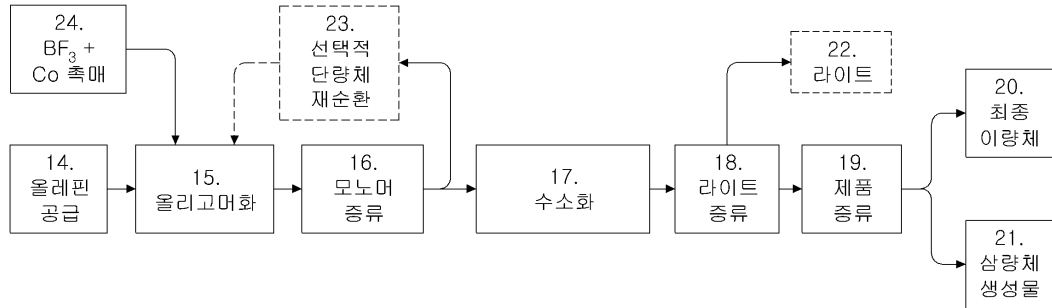
도면3



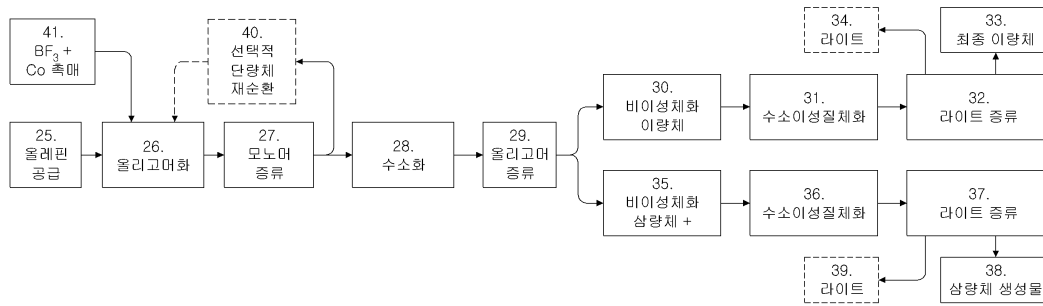
도면4



도면5



도면6



도면7

