



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월08일
(11) 등록번호 10-1090930
(24) 등록일자 2011년12월01일

(51) Int. Cl.

C10M 105/06 (2006.01) C10G 45/04 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01) C10N 20/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7016904

(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월12일

심사청구일자 2008년09월22일

(85) 번역문제출일자 2008년07월11일

(65) 공개번호 10-2008-0081033

(43) 공개일자 2008년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/FI2006/050548

(87) 국제공개번호 WO 2007/068795

국제공개일자 2007년06월21일

(30) 우선권주장

20055666 2005년12월12일 핀란드(FI)

60/749,036 2005년12월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20040230085 A1

FR0579601 A1

US20050241990 A1

전체 청구항 수 : 총 33 항

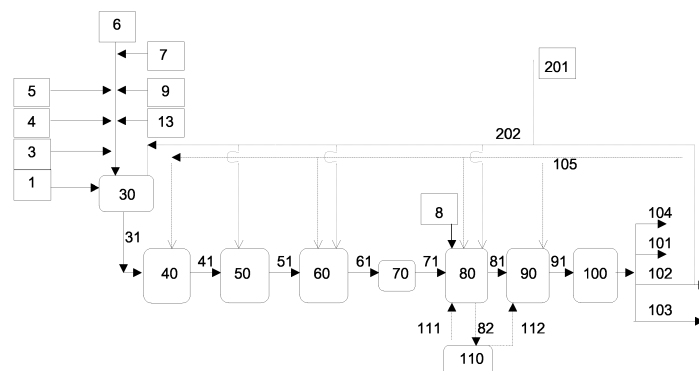
심사관 : 김정민

(54) 탄화수소 성분의 생산 공정

(57) 요약

본 발명은 생물학적 기원의 새로운 유형의 양질의 탄화수소 베이스 오일의 생산 공정에 관한 것이다. 본 발명의 공정은 케톤화, 수소화탈산소화, 및 이성질화 단계들을 포함한다. 생물학적 원료 물질에 기초한 지방산들 및/또는 지방산 에스테르들이 바람직하게는 피드스톡으로서 사용된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

알토, 페카

핀란드, 에프아이-06400 포르부, 에멜린티에 2

코이부살미, 에이자

핀란드, 에프아이-06830 쿨룬킬레, 타라메엔티에
31

모일라넨, 주하

핀란드, 에프아이-06100 포르부, 시니켈론쿠자 6

셀린, 요한-프레드릭

핀란드, 에프아이-00980 헬싱키, 이손마스톤티에
15 디

특허청구의 범위

청구항 1

베이스 오일은 C18 또는 그 이상의 탄소수를 갖는 분지된 탄화수소들을 포함하고, 그것은 90중량% 또는 그 이상의 포화 탄화수소를 함유하고, 모노나프텐류 5% 초과 및 1중량% 미만의 용합 디나프텐류 및 폴리나프텐류를 함유하고, 포화 탄화수소들의 50중량% 또는 그 이상이 9 이하의 탄소수 범위 폭을 갖고, 베이스 오일의 증류 범위는 70℃ 이하인 베이스 오일.

청구항 2

제1항에 있어서, 베이스 오일은 95중량% 또는 그 이상의 포화 탄화수소들을 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 포화 탄화수소들의 75중량% 또는 그 이상이 9 이하의 탄소수 범위의 폭을 갖는 베이스 오일.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 베이스 오일이 97중량% 또는 그 이상의 포화 탄화수소들을 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 포화 탄화수소들의 50중량% 또는 그 이상이 7 이하의 탄소수 범위의 폭을 갖는 것인 베이스 오일.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일의 점도 지수는 115 이상인 베이스 오일.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 베이스 오일 중의 전체 탄소 함량 중 ^{14}C 동위 원소 함량은 ASTM D 6866에 따라 1950년의 대기 중의 방사활성 탄소 함량에 기초하여 50% 또는 그 이상인 베이스 오일.

청구항 8

트리글리세리드들, 탄소수 C1-C38을 갖는 카르복실산들, C1-C38 카르복실산과 C-C11 알콜들의 에스테르들, C1-C38 알콜들, C1-C38 알데히드들, C1-C38 카르복실산 무수물들, 및 C1-C38 카르복실산들의 금속염들, C1-C38 카르복실산들과 C12-C38 알콜들의 에스테르들, 천연 왁스들, 디카르복실산들 및 폴리올들로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 피드스톡을 사용하는 케톤화, 수소화탈산소화, 및 이성질화 단계들을 포함하고, 케톤화는 0 내지 10 MPa의 압력 및 100 내지 500℃ 범위의 온도에서 산화 금속 촉매의 존재 하에 수행되고, 케톤화 생성물은 0.1 내지 20 MPa 범위의 수소압 하에 100 내지 500℃ 범위의 온도에서 원소 주기계의 VIII 족 또는 VIA 족의 금속들 및 지지체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하는 수소화탈산소화 촉매의 존재 하에 수소화탈산소화되고, 이성질화는 0 내지 20 MPa 범위의 수소압 하에 100 내지 500℃ 범위의 온도에서 원소의 주기계의 VIII족의 금속들 또는 지지체 또는 원소의 주기계의 VIII족의 금속들과지지체로 구성된 이성질화 촉매의 존재 하에 수행되는 것인, 제1항 또는 제2항에 따른 베이스 오일의 생산 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 피드스톡은 생물학적 기원의 출발 물질로부터 유도된 C4-C24 지방산들, C4-C24 지방산 알킬 에스테르들, C4-C24 지방산 금속 염들, C4-C24 지방 알콜들, C4-C24 지방 알데히드들, C12-C24 지방산들과 C4-C24 지방 알콜들의 에스테르들 및 C4-C24 지방산 무수물들, 및 이들의 혼합물들로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것인 공정.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 생물학적 기원의 출발 물질은 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및

- a. 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 가수분해, 산 에스테르교환, 또는 열분해 반응들에 의해 얻어진 유리 지방산들 또는 지방산들, 및
- b. 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 에스테르 교환에 의해 얻어진 에스테르들, 및
- c. 식물, 동물 및 어류 기원의 지방산들과 알코올들의 에스테르화에 의해 얻어진 지방산 알킬 에스테르들, 및
- d. 유리 지방산들, 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들의 비누화에 의해 얻어진 지방산 금속염들, 및
- e. 유리 지방산들, 또는 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 지방산들의 환원 또는 가수소 분해 생성물들로서 얻어진 알코올 및 알데히드들, 및
- f. 생물학적 기원의 왁스들로부터 가수분해, 에스테르 교환 및 열분해에 의해 얻어진 지방 알코올들, 및
- g. 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 지방산들의 무수물들, 및
- h. 폐기물 및 재순환된 식품 등급 지방들 및 오일들, 및 유전 공학에 의해 얻어진 지방들, 오일들 및 왁스들, 및
- i. 상기 물질들의 혼합물들로 구성된 군으로부터 선택된 것인 공정.

청구항 11

제8항에 있어서, 탄화수소 또는 탄화수소들의 혼합물이 피드스톡에 부가되거나, 또는 공정 단계들에 대한 희석제로서 부가되거나, 또는 탄화수소 또는 탄화수소들의 혼합물이 피드스톡에 부가되고 공정 단계들에 대한 희석제로서 부가되는 것인 공정.

청구항 12

제8항에 있어서, 케톤화는 0.1 내지 5 MPa의 압력 및 100 내지 400℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 공정.

청구항 13

제8항에 있어서, 금속 산화물 촉매는 Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, 또는 지지체 상의 또는 지지체 없는 희토류 금속 산화물 촉매인 공정.

청구항 14

제13항에 있어서, 지지체는 라테라이트, 보크사이트, 이산화티탄, 실리카, 산화알루미늄 또는 실리카와산화알루미늄인 공정.

청구항 15

제8항에 있어서, 수소화탈산소화는 1 내지 15 MPa 범위의 수소압 하에 150 내지 400℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 공정.

청구항 16

제8항에 있어서, 수소화탈산소화 촉매는 Pd, Pt, Ni, NiMo 또는 CoMo 금속들, 활성 탄소 지지체, 알루미늄 지지체, 실리카 지지체 및 알루미늄과실리카 지지체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하는 것인 공정.

청구항 17

제8항에 있어서, 수소화탈산소화 후, 하이드로 이성질화는 1 내지 150 MPa 범위의 수소압 하에 200 내지 400℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 공정.

청구항 18

제17항에 있어서, 하이드로 이성질화 단계의 촉매는 분자체 및 Pd, Pt, 또는 Ni 금속 또는 지지체 또는 Ni금속 과지지체를 함유하고, 상기 지지체는 알루미나, 실리카 또는 알루미나와실리카인 공정.

청구항 19

제8항에 있어서, 이성질화는 케톤화 이전에 피드로서 카르복실산 또는 카르복실산 알킬 에스테르를 사용하여 150 내지 350℃의 온도 및 0 내지 5 MPa의 압력에서 이성질화 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 공정.

청구항 20

제19항에 있어서, 이성질화는 산성 촉매의 존재 하에 수행되는 공정.

청구항 21

제19항에 있어서, 물 또는 알콜 0 내지 8%가 피드스트림에 부가되는 것인 공정.

청구항 22

제19항에 있어서, 케톤화 이전에 예비수소화는 0.1 내지 20 MPa의 수소압 및 50 내지 400℃의 온도에서 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 공정.

청구항 23

제22항에 있어서, 촉매는 원소 주기계의 VIII 족 또는 VIA 족의 금속들, 및 지지체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하는 공정.

청구항 24

제8항에 있어서, 부산물로서 디젤 성분 또는 가솔린이 생산되는 공정.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 포화 탄화수소들의 50중량% 또는 그 이상이 5 이하의 탄소수 범위의 폭을 갖는 것인 베이스 오일.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일의 점도 지수는 120 이상인 베이스 오일.

청구항 27

제1항 또는 제2항에 있어서, 베이스 오일 중의 전체 탄소 함량 중 ^{14}C 동위 원소 함량은 ASTM D 6866에 따라 1950년의 대기 중의 방사활성 탄소 함량에 기초하여 90% 또는 그 이상인 베이스 오일.

청구항 28

제8항에 있어서, 금속 산화물 촉매는 Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, 또는 지지체 상의 또는 지지체 없는 희토류 금속 산화물 촉매이고, 금속 산화물이 폴리브덴, 망간, 마그네슘 또는 망간과마그네슘 산화물인 공정.

청구항 29

제8항에 있어서, 이성질화는 케톤화 이전에 피드로서 카르복실산 또는 카르복실산 알킬 에스테르를 사용하여 200 내지 290℃의 온도 및 0.1 내지 2 MPa의 압력에서 이성질화 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 공정.

청구항 30

제19항에 있어서, 이성질화는 산성 촉매의 존재 하에 수행되고, 촉매는 펜타실 또는 모테나이트 타입의 제올라이트인 공정.

청구항 31

제19항에 있어서, 물 또는 알콜 1 내지 3%가 피드스트류에 추가되는 것인 공정.

청구항 32

제19항에 있어서, 케톤화 이전에 예비수소화는 1 내지 15 MPa의 수소압 및 100 내지 300℃의 온도에서 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 공정.

청구항 33

제22항에 있어서, 촉매는 원소 주기계의 VIII 족 또는 VIA 족의 금속들, 및 지지체로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하고, 촉매는 지지된 Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, NiMo 또는 CoMo 촉매이고, 상기 지지체는 활성 탄소, 알루미늄, 실리카 또는 알리미나와실리카인 공정.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 성분의 생산 공정, 특히 새로운 종류의 베이스 오일로서 사용되어야 할 생물학적 기원의 양질의 분지된 포화 탄화수소 성분을 생산하는 공정에 관한 것이다. 케톤화, 수소화탈산소화(hydrodeoxygenation), 및 이성질화(isomerization) 단계들을 포함하는 공정은 결과적으로 식물 오일류, 동물 지방류, 천연 왁스류 및 탄수화물류로부터 유도된 생물학적 기원의 원료 물질을 피드스트류로서 이용한다. 또한, 대응하는 합성 물질들 및 이들의 조합물들이 피드스트류로서 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 베이스 오일들은 통상적으로 윤활제들, 예를 들면 자동차용 윤활 오일들, 공업용 윤활제들 및 윤활 그리스들의 생산을 위해 사용된다. 이들은 또한 프로세스 오일들, 화이트 오일들 및 금속 가공 오일들로서 사용된다. 마감 윤활제들은 2가지 일반 성분들, 즉 윤활 베이스 오일 및 첨가제들로 구성되어 있다. 윤활 베이스 오일은 이들 마감 윤활제들의 주성분이고 마감 윤활제의 특성에 현저히 기여한다. 일반적으로, 몇몇 윤활 베이스 오일들이 개개의 윤활 베이스 오일들 및 개별 부가제들의 혼합물들을 변화시킴으로써 광범위한 마감 윤활제들을 제조하기 위해 사용된다.

[0003] 미국 석유 연구소(API: American Petroleum Institute) 그룹 III 또는 IV의 분류에 따른 베이스 오일들이 양질의 윤활제들 중에 사용된다. API 베이스 오일 분류는 표 1에 나타난다.

[0004] 표 1. API 베이스 오일 분류

그룹	포화 탄화수소류, 중량% (ASTM D 2007)	황, 중량% (ASTM D 1552/D 2622/ D 3120/D 4294/D 4927)	점도 지수(VI) (ASTM D 2270)
I	<90 및/또는	>0.03	80 ≤ VI < 120
II	≥90	≤0.03	80 ≤ VI < 120
III	≥90	≤0.03	120 ≥ 90
IV	모든 폴리알파올레핀류(PAO)		
V	모든 다른 베이스 오일들은 그룹 I-IV에 속하지 않음		

[0006] 그룹 III의 오일들은 분지된 파라핀들을 제공하는 왁스질 선형 파라핀들의 하이드로 크래킹에 이어, 이성질화에 의해 원유로부터 현대의 방법들에 의해 생산된 매우 높은 점성 지수(VHVI)를 갖는 베이스 오일들이다. 그룹 III의 오일들은 또한 광유들로부터 Slack Wax 파라핀스자로부터, 및 상응하는 이성질화 기술들을 사용하여 예를 들면 석탄 또는 천연 가스로부터 Fischer-Tropsch 합성(GTL 왁스들)에 의해 얻은 왁스들로부터 생산된 베이스 오일들을 포함한다. 그룹 IV의 오일들은 합성 폴리알파-올레핀류(PAO)이다. 유사한 분류가 또한 ATIEL

(Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants, or Technical Association of the European Lubricants Industry)에 의해 사용되고, 상기 분류는 그룹 VI: 폴리인터널올레핀류(PIO)를 포함하기도 한다. 공식적인 분류 외에, 그룹 II+가 또한 이 분야에 공통으로 사용되고, 이 그룹은 110 초과, 120 미만의 점성 물을 갖는 포화된 비-황 베이스 오일들을 포함한다. 이들 분류에서 포화된 탄화수소류는 파라핀계 및 나프텐계 화합물들을 포함하지만, 방향족들은 포함하지 않는다.

[0007] 다음과 같이 API 1509에 따른 베이스 스톱들에 대한 정의가 유효할 수도 있다: "베이스 스톱은 동일한 규격(피드 소스 또는 제조자 소재지와 무관)에 맞게 단일 제조자에 의해 생산된 윤활제 성분이고; 이것은 동일한 제조자의 규격에 부합하고; 그것은 독특한 포물라, 제품 식별 번호, 또는 이 둘에 의해 확인된다. 베이스 스톱은 각종 상이한 공정들을 사용하여 제조될 수 있다." 베이스 오일은 API-라이센스 오일에 사용된 베이스 스톱 또는 베이스 스톱들의 혼합물이다. 공지된 베이스 스톱 유형들은 1) 광유(파라핀계, 나프탈렌계, 방향족), 2) 합성 (폴리알파올레핀들, 알킬화된 방향족들, 디에스테르들, 폴리올 에스테르들, 폴리알킬렌 글리콜들, 포스페이트 에스테르들, 실리콘들), 및 3) 식물 오일이다.

[0008] 이미 오랫동안, 특히 자동차업계는 윤활제를 요구해 왔고, 따라서 개선된 기술적 특성들을 갖는 베이스 오일들을 요구해 왔다. 더욱 더, 마감 윤활제들에 대한 규격들은 우수한 저온 특성, 높은 산화 안정성 및 낮은 휘발성을 갖는 생성물들을 요구한다. 일반적으로, 윤활제 베이스 오일들은 100°C(KV100)에서 약 3 cSt 이상의 운동학적 점도; 약 -12°C 이하의 유동점; 및 약 120 이상의 점성률(VI)을 갖는 베이스 오일들이다. 낮은 유동점 외에 다중-등급 엔진 오일들의 저온 유동성은 추운 기후에서 엔진이 용이하게 시동되는 것을 보장하는데 요구된다. 저온 유동성은 -5 내지 -40°C 온도에서 차가운 크랭킹 시뮬레이터(CCS)에서 명백한 점도로 나타낸다. 약 4 cSt의 KV100을 갖는 윤활 베이스 오일들은 전형적으로 -30°C에서 1800 cP보다 낮은 CCS 점도(CCS-30)를 가져야 하고, 약 5 cSt의 KV100을 갖는 오일들은 2700 cP보다 낮은 CCS-30을 가져야 한다. 그 값이 낮을수록 더 좋다. 일반적으로, 윤활 베이스 오일들은 종래 그룹 I 또는 그룹 II의 경질 중성 오일들보다 크지 않은 Noack 휘발성을 가져야 한다. 현재, 오늘날 제조된 베이스 오일들 중의 적은 분획만이 최근의 가장 요구되는 윤활제 규격에 부합하는 제형들에 사용될 수 있다.

[0009] 종래의 광유들로부터 가장 요구되는 차 제조업자들의 규격에 따르는 윤활제들을 생산하는 것이 더 이상 가능하지 않다. 전형적으로, 광유들은 종종 너무 큰 농도의 방향족, 황, 및 질소 화합물들을 함유하고, 더욱이, 이들은 큰 휘발성, 및 완전한 점성률, 즉, 점성-온도 차이를 갖는다. 더욱이, 항산화제 부가제들에 대한 광유들의 반응은 종종 낮다. 합성 및 이른바 반합성 베이스 오일들은 자동차 윤활제들, 예를 들면 엔진 및 기어 오일들에서 특히 점점 더 중요한 역할을 한다. 유사한 발전이 공업용 윤활제들에 대해 나타날 수 있다. 윤활제들의 수명은 바람직하게는 가능한 한 길고, 따라서 사용자에게 의한 빈번한 오일 교환을 피하게 되고, 더 나아가 예를 들면 상용 수송에서 차량들의 연장된 보수 기간을 허용한다. 지난 십년간, 승용차에 대한 엔진 오일 교환 간격은 최고 50,000 km로 5배 증가하였다. 튼튼한 차량들에 대해, 엔진 오일 교환 간격들은 현재 이미 100,000 km의 수준에 있다.

[0010] 윤활제들의 생산은 환경에 관련하여 점점 더 통상적인 "라이프 주기 접근"(LCA), 건강 및 제품의 안전성 인자들에 의해 영향받는다. LCA가 목표하는 것은 제품의 연장된 수명이고, 제품의 생산, 사용 가공 및 폐기와 연관된 환경들에 대한 최소 결점이다. 양질의 베이스 오일들의 오일 교환 간격이 더 길어짐으로써 원료 물질들에 기초한 재생 가능하지 않은 원료 광유의 소비 감소를 초래하고, 위험한 폐기 오일 제품들의 양이 더 적어진다.

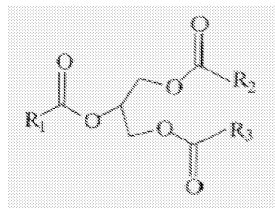
[0011] 엔진 기술 및 베이스 오일 생산에 대한 수요 외에, 엄격한 환경 요건들은 당업계가 보다 정교한 베이스 오일들을 개발하도록 지향한다. 무황 연료들 및 베이스 오일들은 배기 가스들 중의 이산화황의 직접적인 감소를 달성하기 위해서 뿐만 아니라 현대의 차량들에서 신규하고 효율적인 오염 방지 기술들의 완전한 효과를 얻고, 질소 산화물들, 휘발성 탄화수소들 및 입자들의 방출을 줄이기 위해 요구된다. 유럽 연합은 이들 연료들이 2005년부터 시장에서 입수될 수 있고, 이들은 2009년부터 판매되는 유일한 형태임을 결정하였다. 종래의 광유 베이스 오일들은 황, 질소, 방향족 화합물들, 및 전형적으로 휘발성 화합물들을 함유한다. 이들은 새로운 엔진들에 거의 적합하지 않고, 따라서 더욱 새로운 황 및 베이스 오일이 없는 방향족보다 환경적으로 더욱 해롭다.

[0012] 오늘날, 윤활제들의 생산에 있어서 재순환된 오일들 및 재생 가능한 원료 물질들의 사용은 빈번히 관심의 대상이다. 탄화수소 성분들을 생산하기 위해 재생 가능하지 않은 화석 원료 물질 대신에 생물학적 기원의 재생 가능한 원료 물질들을 사용하는 것이 바람직하고, 그 이유는 화석 원료 물질들이 고갈될 수 있고, 환경에 대한 이들의 효과가 해롭기 때문이다. 재순환된 오일들과 연관된 문제점들은 양질의 베이스 오일들을 얻기 위해 복합 정제 및 재처리 단계들을 포함한다. 더욱이, 기능성의 포괄적인 재순환 논리 시스템의 개발은 그 비용이 고가이

다.

- [0013] 지금으로서는, 에스테르류만이 재생 가능한 생물학적 기원의 윤활제들에 사용된다. 상기 에스테르들의 사용은 몇몇 특별한 용도, 예를 들면 냉장 컴프레서 윤활제용 오일들, 바이오-유압(bio-hydraulic) 오일들 및 금속 가공 오일들로 제한된다. 통상의 자동차 및 공업용 윤활제들에서, 이들은 주로 첨가제 규모로 사용된다. 높은 가격 또한 에스테르들의 사용을 제한한다. 또한, 엔진 오일 제형들에 사용된 에스테르들은 치환되는 에스테르의 화학적 조성이 원칙적으로 유사한 경우들조차, 엔진 오일 제형들 내에 사용된 에스테르들은 새로운 엔진 시험들을 수행하지 않고 다른 에스테르들과 상호 교환될 수 있다. 대신에, 순수한 탄화수소 구조물들로 구성된 베이스 오일들은 부분적으로 상호 교환될 수 있다. 또한, 에스테르들과 연관된 일부 기술적 문제점들이 있다. 극성 화합물들로서, 에스테르들은 순수한 탄화수소들보다 더 큰 밀봉-팽윤 경향을 겪는다. 이것은 수력 용도들에서 엘라스토머에 관련한 많은 문제점들을 생성한다. 또한, 에스테르 베이스 오일들은 가수분해되어 보다 용이하게 산들을 생산하고, 이는 다시 윤활 시스템들에 대한 마모를 유발한다. 또한, 에스테르들의 훨씬 더 큰 단점은 비극성 탄화수소 베이스 오일들에 대해 개발된 첨가제들이 에스테르 베이스 오일들에 대해 효과적이지 않다는 것이다.
- [0014] 케톤들은 통상적으로 인쇄 잉크들의 성분들 뿐만 아니라 발포 방지제, 몰드 방출제, 및 파라핀과의 혼합물들 중에서 금속 코팅들로서 사용된다. 케톤들을 생산하는 공정들은 당업계에 공지되어 있고, 피드 분자들의 관능기들은 서로 반응하여 케톤을 형성한다. 형성된 케톤의 탄소수는 반응된 피드 분자들의 탄소수들의 합에 비교하여 1만큼 감소된다. 금속들 또는 알칼리 토금속들의 산화물들은 촉매들로서 사용된다. EP 591297은 산화마그네슘 촉매를 사용하는 열분해 반응에 의해 지방산들로부터 케톤을 생산하는 방법을 개시한다. EP 0457665는 산화철을 함유하는 보크사이트 촉매를 사용하여 트리글리세리드들, 지방산들, 지방산 에스테르들, 지방산염들, 및 지방산 무수물들로부터 케톤들을 생산하는 방법을 개시한다.
- [0015] 케톤들은 볼프-키쉬너(Wolff-Kishner) 환원을 사용하여 파라핀류로 환원될 수 있다. 이 반응은 케톤을 대응하는 히드라존(H_2NNH_2)을 변환시키는 단계 및 약 200°C에서 염기의 존재 하에 이러한 중간체를 분해시켜 환원된 알킬 유도체 및 질소를 생성하는 단계를 포함한다. 케톤은 보편적으로 100-200°C 온도에서 히드라진 하이드레이트 및 수산화나트륨과 함께 가열된다. 디에틸렌 글리콜 또는 디메틸 설펍사이드는 용매로서 사용된다. 대안으로, 메틸렌기를 제공하는 카르보닐기의 직접 환원은 아말감 아연 및 염산에 의해 촉매되는 클레멘센(Clemmensen) 환원 반응에 의해 수행될 수 있다. 또한, 0.1 내지 0.5 MPa의 수소압 하에 50-150°C의 온도에서 탄소상 팔라듐 촉매에 의한 촉매 수소 첨가 반응에 의해 케톤들을 환원시키는 방법은 공지되어 있다. 비귀금속, 예를 들면 니켈에 의해, 거의 200°C의 높은 온도, 및 30 MPa의 수소압은 문헌(*Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie*, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 13, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1983, Hydrierung 140페이지)에 개시된 바와 같이 사용되어야 한다.
- [0016] FI 100248는 2 단계 공정을 나타내고, 여기서 중간 증류물은 상기 식물성 오일의 카르복실산 또는 트리글리세리드들의 수소 첨가 반응에 의해 선형의 통상의 파라핀들을 생성하고, 이어서 상기 n-파라핀들의 이성질화(isomerization)에 의해 분지된 파라핀들을 제공함에 의해 식물 오일로부터 생산된다. 수소 첨가 반응은 3 MPa를 초과하는 압력 하에 0.5 내지 5 l/h인 액체 시간 공간 속도(LHSV)로 330 내지 450°C 범위의 온도에서 수행되었다. 이성질화 단계는 증압 하에 0.1 내지 10 l/h인 LHSV로 200 내지 500°C 온도에서 수행되었다.
- [0017] EP 774451은 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르들의 이성질화를 위한 공정을 개시한다. 불포화 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르들의 이성질화는 점토 또는 다른 양이온성 촉매를 사용하여 수행된다. 주생성물 외에, 피드 스트림 다이머들이 얻어진다. 증류 후, 불포화된 분지형 지방산들 또는 지방산 알킬 에스테르들이 생성물로서 얻어진다.
- [0018] GB 1 524 781은 식물 오일로부터 탄화수소들을 생산하는 공정을 개시한다. 이 공정에서, 식물 오일 피드는 300 - 700°C의 온도에서 촉매의 존재 하에 3개의 구역들에서 피롤화된다. 이 공정에서 가스, 가솔린 및 디젤 등급의 탄화수소들이 얻어진다. 이들은 분리되고 정제된다.
- [0019] 생물학적 소스들로부터 기원하는 출발 물질들은 많은 양의 산소를 함유한다. 프로세싱 중에, 산소는 물, 일산화탄소 및 이산화탄소로 전환된다. 또한, 생물학적 기원의 출발 물질들은 종종 촉매 활성억제제들 및 귀금속 촉매들의 억제제들로 공지된 질소, 황 및 인을 함유한다. 이들은 촉매의 수명 감소를 유발하고, 필요에 따라 촉매들을 빈번히 재생한다. 귀금속 촉매들은 이성질화 공정들에 사용된다. 이들은 매우 고가이고, 촉매 활성억제제들에 대해 고도로 민감하다.

[0020] 식물 및 어류 오일들 및 동물 지방들의 전형적인 기본 구조 단위는 트리글리세리드이다. 트리글리세리드는 아래 구조식을 갖는 3개의 지방산 분자들과 글리세롤의 에스테르이다:



[0021]

[0022] 여기서, R_1 , R_2 및 R_3 은 C4-C26 탄화수소 쇄들을 나타낸다. 탄화수소 쇄의 길이는 주로 18 탄소(C18)이다. C18 지방산들은 전형적으로 글리세롤의 중간 히드록실기에 결합된다. 2개의 다른 히드록실기들에 링크된 지방산들의 전형적인 탄소수들은 일반적으로 C14 내지 C22로 균일하다.

[0023] 프로세싱 전에, 생물학적 기원의 출발 물질들은 열적으로, 기계적으로, 예를 들면 전단력에 의해, 화학적으로, 예를 들면 산들 또는 염기들에 의해, 또는 물리적으로 복사, 증류, 냉각 또는 여과에 의해 적절한 공지된 방법들에 의해 전처리된다. 화학적 및 물리적 전처리의 목적은 공정을 방해하거나 또는 촉매의 활성을 억제하는 불순물들을 제거하고, 원치않는 부반응들을 감소시키는 것이다.

[0024] 전처리된 생물학적 원료 물질은 종종 가수분해, 에스테르 교환 반응, 환원 또는 비누화 등의 공지된 방법을 사용하여 전처리된다. 지방산들은 열 분해 처리에 의해 트리글리세리드들로부터 생산될 수 있다. 가수분해 반응에서, 오일들 및 지방들은 물과 반응하여 생성물로서 유리지방산들 및 글리세롤을 생성한다. 지방산들의 공업적 생산을 위한 3가지 주된 공정들: 즉, 높은 압력 하의 트리글리세리드들의 증기 분리, 기본 가수분해, 및 효소 가수분해이다. 증기 분리 공정에서, 스팀을 사용하는 트리글리세리드들의 가수분해는 1-10MPa의 압력 하에, 100 내지 300℃의 온도에서, 바람직하게는 250 내지 260℃, 4 내지 5.5 MPa의 조건에서 수행된다. 산화아연과 같은 금속 산화물들은 반응을 가속화시키기 위한 촉매로서 부가될 수 있다. 고온 및 고압은 물속에서 지방들의 용해에 기여한다.

[0025] 트리글리세리드들과 같은 지방산 에스테르들은 지방산 알킬 에스테르들을 얻기 위해 알콜과 에스테르 교환될 수 있다. 에스테르 교환 반응에서, 트리글리세리드 구조는 분해되고, 카르복실산은 알콜과 함께 에스테르를 생성하는 반면, 트리글리세리드의 글리세롤 모이어티는 유리된다. 전형적으로, 메탄올은 알콜로서 사용되지만, 다른 C1-C11 알콜들도 사용될 수 있다. 메탄올 중에 과량으로 용해된 나트륨 및 칼륨 수산화물들은 촉매로서 사용된다. 에스테르 교환 반응을 위한 전형적인 조건들은 다음과 같다: 60 내지 70℃의 온도, 0.1 내지 2 MPa의 압력. 유리카르복실산과 알콜의 에스테르화는 고온 및 고압(예, 240℃ 및 9MPa) 또는 산성 조건들을 요구한다. 이러한 이유로, 에스테르 교환 피드에 존재하는 유리 지방산들은 제거되어야 한다. 대안으로, 이들은 예를 들면 에스테르 교환 반응 전후에 황산 촉매를 사용하여 개별적으로 에스테르화될 수 있다.

[0026] 지방산들의 산성 기들은 수소화 알루미늄 리튬에 의해 알콜들로 직접적으로 환원될 수 있고, 이중 결합들은 알콜들 중에 남겨지거나, 또는 에스테르 교환 반응에 의해 생산된 지방산 알킬 에스테르들의 수소 첨가 반응에 의해 공업적 규모로 사용된 방식으로 포화 알콜들로 될 수 있다. 수소 첨가 반응에서, 에스테르 교환 반응을 위해 사용된 알콜 모이어티는 유리되고, 재순환될 수 있다. 지방산 알킬 에스테르들은 25 내지 30 MPa의 수소압 하에 210℃에서 금속 촉매로, 전형적으로 아크로산 구리에 의해 환원된다. 반응에서 유리된 C1-C3 알콜은 중질 지방 알콜로부터 분리된다. 또한, 크롬, 철 또는 바람직하게는 로듐 활성화된 니켈 촉매들은 200 내지 230℃에서 25 MPa의 수소압 하에 사용될 수 있다. 불포화 알콜들은 구리-아연 촉매가 사용되는 경우에 얻어진다.

[0027] 지방 알데히드들은 탈수소화 반응에서 수소를 제거함으로써 지방 알콜들로부터 생산될 수 있다. 이 반응은 알콜들의 수소 첨가 반응과 반대이고, 따라서 흡열성이다. 탈수소화 반응에서, 대응하는 수소화 촉매들이 사용되지만, 온도는 더 높고, 따라서 크래킹, 이성질화, 고리화 및 중합과 같은 부반응들이 가능하다. 지지된 아크로산 구리 촉매들은 전형적으로 알콜들로부터 알데히드들을 생산하기 위해 사용된다. 가스상 탈수소화 반응에서, 전형적으로 250 내지 400℃의 온도 및 0.1 내지 0.5 MPa의 압력이 사용된다. 더욱이, 대응하는 알데히드들이 촉매로서 알루미늄, 실리카-알루미나, 산화 하프늄 및 산화 지르코늄을 사용하여 알콜들로부터 생산될 수 있음은 일반적으로 공지되어 있다. 공정의 생성물들은 공정 온도 변화들에 의해 조절된다. 낮은 온도들에서, 에테르들이 얻어지고, 고온은 알데히드들을 제공하는 반면에, 올레핀들은 전형적으로 300-350℃에서 얻어진다.

[0028] 오일들, 지방들 및 유리 지방산들은 금속 수산화물들, 예를 들면 지방산들의 금속 염들을 생성하는 알칼리금속

수산화물들과 글리세롤의 반응에 의해 수용액들 중에서 비누화될 수 있다. 수산화나트륨 외에, 예를 들면 수산화칼륨 또는 산화아연이 사용될 수 있다. 이 경우, 형성된 비누는 물에서 불량한 용해도를 갖고, 물에 용해성인 글리세롤로부터 용이하게 분리된다. 전통적인 비누화 공정에서, 트리글리세리드들의 기본적인 가수분해는 정상압 하에 약 100℃에서 수행된다. 양질의 포화 베이스 오일들을 생산하는 공정에서 생물학적 기원의 출발 물질들을 함유하는 헥테로 원자의 사용이 개시되어 있지 않을 뿐만 아니라, 양질의 포화 베이스 오일들을 생산하는 공정에서 임의로 열적으로 및/또는 화학적으로 및/또는 물리적으로 및/또는 기계적으로 처리된 생물학적 기원의 중간체 물질들을 함유하는 헥테로 원자의 사용에 관한 어떠한 보고서들도 없다.

[0029] 상기 교시에 근거하여, 생물학적 기원의 출발 물질들로부터 분리된 포화 탄화수소 성분들을 생산하기 위한 대체 공정에 대한 명확한 필요성이 있음을 알 수 있다. 또한, 바람직하게는 생물학적 기원이고, 환경에 대한 더욱 바람직한 효과를 갖는 것인 양질의 베이스 오일들에 대해서 및 전통적인 무기 베이스 오일들보다 최종 사용자들에 대한 품질 요건들에 부합하는 비극성 포화 베이스 오일들에 대한 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

[0030] 본 발명의 목적은 탄화수소 성분의 생산 공정이다.

[0031] 본 발명의 다른 목적은 생물학적 기원의 출발 물질들을 사용하는 탄화수소 성분의 생산 공정이다.

[0032] 본 발명의 또 다른 목적은 새로운 유형의 베이스 오일의 생산 공정이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 목적은 디젤 성분의 생산 공정이다.

[0034] 더욱이, 본 발명의 다른 목적은 가솔린 성분의 생산 공정이다.

[0035] 본 발명의 다른 목적은 생물학적 기원의 출발 물질들로부터 포화 베이스 오일 및 디젤 성분을 생산하는 공정이고, 상기 생성물들은 주로 헥테로 원자들을 함유하지 않는다.

[0036] 본 발명의 하나의 목적은 더 나아가 API 그룹 III의 요건에 부합하는 베이스 오일이다.

[0037] 본 발명에 공정 및 베이스 오일들의 특징적인 특성들은 첨부된 특허 청구의 범위에 제공된다.

[0038] 발명의 일반적 설명

[0039] 탄화수소 성분, 특히 생물학적 기원의 양질의 포화 탄화수소 베이스 오일을 생산하는 본 발명의 공정은 케톤화 단계, 수소화탈산소화 단계 및 이성질화 단계를 포함한다. 여기서 이성질화 단계는 불포화 카르복실산과 카르복실산의 알킬 에스테르들, 특히 불포화 지방산 및 지방산 알킬 에스테르들의 이성질화 및 파라핀류의 이성질화에 관한 것이다. 지방산들 및 지방산 알킬 에스테르들의 이성질화는 케톤화 단계 이전에 수행되는 반면, 파라핀류의 이성질화는 케톤화 및 HDO 단계들에 따라 수행된다.

[0040] 카르복실산들, 및 이들의 유도체들 또는 배합물들, 바람직하게는 지방산들, 지방산 에스테르들, 지방 알콜들, 지방산의 알데히드들, 지방산의 무수물들, 또는 생물학적 기원의 지방산들의 금속염들은 공정의 피드스톡으로서 사용된다. 생물학적 기원의 상기 출발 물질들은 필요에 따라 전처리되고(되거나) 공지된 방법들을 사용하여 전가공될 수 있다.

[0041] 여기서, 포화 베이스 오일은 포화 탄화수소들을 포함한다. "포화 탄화수소들"이라는 용어는 파라핀계 및 나프텐계 화합물들을 의미하지만, 방향족들을 의미하지 않는다. 파라핀계 화합물들은 분리되거나 또는 선형일 수 있다. 나프텐계 화합물들은 환식 포화 탄화수소들, 또는 전형적으로 시클로펜탄 또는 시클로헥산으로부터 유도된 시클로파라핀들이다. 나프텐계 화합물은 단일 고리 구조물(모노나프텐) 또는 2개의 분리된 고리 구조물들(분리된 디나프텐), 또는 2개의 융합된 고리 구조물들(융합된 디나프텐) 또는 3개 이상의 융합된 고리 구조물들(다중 환식 나프텐들 또는 폴리나프텐들)을 포함한다.

[0042] 여기서, 케톤화는 카르복실산들 및 그의 유도체들, 특히 지방산들, 대응하는 에스테르들, 알콜들, 알데히드들, 무수물들 및 금속염들의 케톤화 반응에 관한 것이다. 반응에서, 피드스톡의 관능기들은 각각의 다른 생성되는 케톤들과 반응한다. 2개의 카르복실산들의 케톤화 반응은 무수물 중간체를 통해 진행되어 케톤, 물 및 반응에서 유리되는 이산화탄소를 제공한다. 무수물들과 금속염들의 열분해성 케톤화 반응에서, 이산화탄소가 유리된다. 알콜들 및 에스테르들에 대해, 케톤화 반응은 알데히드들을 통해 진행되어 티쉬첸코(Tishchenko) 에스테르 및 추가로 케톤들을 제공하고, 알데히드들에 대해 티쉬첸코(Tishchenko) 에스테르를 통해 케톤들을 제공한다. 이들 2개의 최종 반응들에서 일산화탄소 및 수소가 유리된다.

- [0043] 지방산들은 여기서 C1보다 큰 탄소수를 갖는 생물학적 기원의 카르복실산들을 의미한다.
- [0044] 지방산 에스테르들은 여기서 모두 생물학적 기원의 트리글리세리드들, 지방산 알킬 에스테르들, 지방산과 지방 알콜들의 에스테르들, 및 천연 왁스들을 의미한다.
- [0045] 이 문맥에서, 폴리올이라는 용어는 2개 이상의 히드록실기들을 갖는 알콜들을 의미한다.
- [0046] 여기서, 수소화탈산소화(HDO)는 수소에 의해 화합물로부터 산소를 제거하는 것을 의미한다. 물이 반응에서 유리되고, 동시에 올리핀계 이중 결합들은 수소 첨가되고, 임의의 황 및 질소 화합물들이 제거된다. HDO 단계의 반응들은 발열성이다. HDO 단계 후, 출발 물질의 구조물은 파라핀계로 되고 있다.
- [0047] 이 문맥에서, 이성질화는 카르복실산들 및 이들의 알킬 에스테르들의 이성질화, 및 하이드로이성질화 모두를 의미한다.
- [0048] 불포화 카르복실산들 또는 카르복실산들의 알킬 에스테르들, 특히 지방산들 또는 지방산 에스테르들의 이성질화는 여기서 이들이 이들의 탄소수를 변경시키지 않고 분지된 화합물들로 전환되는 것을 의미한다.
- [0049] 하이드로이성질화는 분지된 파라핀들을 제공하는 선형 파라핀들의 이성질화를 의미한다.
- [0050] 이 문맥에서, 탄소수 범위는 최종 생성물에서 최고 분자들과 최저 분자들의 탄소수들의 차이에 1을 더한 것을 의미한다.
- [0051] 이 문맥에서, 압력들은 정상 대기압에 상대적인 게이지 압력들이다.
- [0052] 원소들의 주기계의 분류는 IUPAC 분류이다.
- [0053] 이하, 본 발명은 본 발명의 범위를 상기 도면의 구체예들로 제한하지 않고 첨부된 도 1 및 2에 의해 예시된다.
- [0054] [도면]
- [0055] 도 1은 케톤화가 수소화탈산소화 및 이성질화 이전에 수행되는 공정을 위한 본 발명의 바람직한 구체예를 개략적으로 보여주는 도면.
- [0056] 도 2는 지방산들이 케톤화 및 수소화탈산소화 단계들 이전에 이성질화되는 공정을 위한 본 발명의 다른 바람직한 구체예들을 개략적으로 보여주는 도면.
- [0057] 도 1에서, 다음 출발 물질들 중의 적어도 하나는 개별 성분들로서 또는 혼합물들로서: 즉, 지방산들(4), 지방산 에스테르들(9), 알데히드들(5), 알콜들(6) 또는 산 무수물들(7)로서 피드 탱크(30)에 도입되고, 디카르복실산 피드(3) 또는 폴리올들(13)은 임의의 추가의 피드스톡으로서 도입된다. 더 가벼운 재순환된 생성물 분획(예를 들면 102) 또는 다른 탄화수소 스트림(201) 부분은 회석액으로서 피드 탱크(30)에 임의로 부가될 수 있다. 회석액 스트림(202)은 재순환된 스트림(102) 또는 탄화수소 스트림(201) 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 피드 탱크(30)로부터, 피드스톡 스트림(31) 및 수소 스트림(105)은 임의의 예비 수소 첨가 반응기(40)로 통과되고, 이어 예비 수소 첨가된 스트림(41)이 케톤화 반응기(50)로 통과되고, 임의로 또한 회석액(202)을 수용한다. 케톤화 반응기(50)로부터, 케톤 생성물(51) 및 수소 스트림(105)은 수소화탈산소화 반응기(60)로 통과되고, 임의로 또한 회석액(202)을 수용한다. 수소화탈산소화 반응기(60)로부터 파라핀계 생성물(61)은 스트리핑(70)으로 통과되고, 여기서 원치 않는 불순물들이 제거된다. 이후, 파라핀계 생성물 스트림(71) 및 수소 스트림(105)은 수소 이성질화 반응기(80)로 통과되고, 임의로 또한 분탄 왁스 및 Fisher-Tropsch 왁스들 또는 생체 적합 물질의 가스화 (생체 적합 물질이 액체들로, BTL)(8)에 의해 생산된 왁스들과 같은 추가의 파라핀계 피드스톡들, 및 회석액(202)을 수용한다. 수소 이성질화(80) 이후, 분지된 파라핀들(81)은 수소 스트림(105)을 사용하여 임의의 수가공화 반응기(90)에 적용될 수 있고, 이어서 스트림(91)으로서 생성물이 증류 및 분리 유닛(100)으로 통과된다. 분지된 파라핀들(82)은 임의로 이성질화 반응기(80)로부터 밀랍 제거기(110)로 통과되고, 여기서 선형 파라핀들이 용매들에 의해서 또는 공지된 방식으로 촉매적으로 제거된다. 분리된 선형 파라핀들은 스트림(11)으로서 파라핀들에 대해 수소 이성질화 반응기(80)로 재순환되는 한편, 분지된 파라핀들은 스트림(112)으로서 하이드로피니싱 반응기(90)로 통과된다. 증류 및/또는 분리 유닛(110)에서, 상이한 온도 범위들에서 및/또는 특수 용도들을 위해 비등하는 생성물 성분들; 가스들(104), 가솔린(101), 디젤(102), 및 베이스 오일(103)이 분리된다.
- [0058] 도 2에서, 불포화 유리 지방산(3) 및 지방산 알킬 에스테르 피드(21)는 별개의 성분들 또는 혼합물들로서 피드 탱크(30) 내로 도입된다. 재순환되어야 하는 더 가벼운 생성물 분획(예를 들면 102) 또는 다른 탄화수소(201)

의 일부는 회석액으로서 피드 탱크(30)로 통과될 수 있다. 회석액 스트림(202)은 재순환된 스트림(102) 또는 탄화수소 스트림(201) 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 피드 탱크(30)로부터, 지방산들 및/또는 지방산 알킬 에스테르들을 함유하는 피드스톡 스트림(31)은 성분들을 분지시키기 위해 이성질화 반응기(40) 내로 통과된다. 이성질화 이후, 케톤화 이전에, 임의의 예비 수소 첨가 반응이 수행될 수 있고, 여기서 분지된 지방산 및/또는 지방산 알킬 에스테르 성분들은 스트림(41)으로서 이중 결합 예비 수소 첨가 반응 반응기(50)로 통과되고, 수소 스트림(6) 및 임의의 회석액(202)을 수용한다. 이후, 완전히 포화된 분지된 지방산 및/또는 지방산 알킬 에스테르 피드스톡(51)은 케톤화 반응기(60)에 도입되고, 임의로 디카르복실산 피드(5) 및 임의의 회석액(202)을 수용한다. 케톤화(60)에 이어, 케톤 생성물(61) 및 수소 스트림(6)은 수소화탈산소화 반응기(70)로 통과되어 임의로 회석액(202)을 수용하기도 한다. 수소화탈산소화(70)에 이어, 분지된 파라핀 생성물 스트림(71) 및 수소 스트림(6)은 임의로 수가공화 반응기(80)로 통과된다. 하이드로피니싱 반응기(80)로부터, 얻어진 분지된 파라핀계 생성물은 스트림(81)으로서 증류 및 분리 유닛(90)에 통과되고, 여기서 상이한 온도 범위들에서 및/또는 특수 용도들을 위해 비등하는 생성물 성분들; 가스(100), 디젤(102), 및 베이스 오일(103)이 분리된다.

[0059] 발명의 상세한 설명

[0060] 오늘날 놀랍게도 양질의 베이스 오일들로서 적절하고, 해제로 원자들을 함유하지 않는 분지된 포화 탄화수소 성분들이 본 발명의 공정에 의해 얻어질 수 있는 것으로 밝혀졌다. 카르복실산들 및/또는 이들의 유도체들, 바람직하게는 지방산들, 지방산들의 에스테르들, 지방 알콜들, 지방 알데히드들, 지방산들의 무수물들, 및 생물학적 또는 합성 기원의 지방산들의 금속염들, 또는 이들의 조합물들로부터 선택된 피드가 공정에 사용될 수 있다. 본 발명의 공정에서, 케톤화, 수소 첨가 반응, 및 이성질화 반응들이 이용된다. 분지된 포화 탄화수소 성분들은 생성물로서 얻어진다.

[0061] 케톤화 반응에서, 피드스톡의 탄화수소 쇄의 길이는 분자의 기본 구조물 내에 탄소-탄소 결합들만이 남겨지도록 증가된다. 그러한 케톤은 베이스 오일로서 적절하지 않다. 케톤기에 존재하는 산소는 제거되어야 하고, 저온 특성들은 예를 들면 분자 구조물에 대해 짧은 분지들을 만들므로써 개선되어야 한다.

[0062] 본 발명의 공정에서, 피드스톡은 케톤화, 수소화탈산소화, 및 이성질화에 적용된다. 불포화 카르복실산들 및/또는 불포화 카르복실산들의 에스테르들, 바람직하게는 지방산들 및/또는 지방산 알킬 에스테르들이 피드스톡으로서 사용되는 경우, 이성질화는 케톤화 이전, 수소화탈산소화 이후에 수행될 수 있고, 그렇지 않으면 이성질화는 케톤화 및 수소화탈산소화 단계들 이후에 수행된다.

[0063] 카르복실산들 및 이들의 유도체들, 바람직하게는 지방산들, 지방산들의 에스테르들, 지방 알콜들, 지방 알데히드들, 지방산들의 무수물들, 및 생물학적 기원의 지방산들의 금속염들, 또는 이들의 조합물들로부터 선택된 피드가 공정에서 케톤화된다. 이 수단에 의해, 피드스톡의 탄화수소 쇄 길이는 증가될 수 있고, 그것은 바람직하게는 베이스 오일의 탄소수에 도달한다. 케톤화 단계에서, 지방산들에 기초한 것들과 상이한 피드스톡들을 이용할 수 있다. 그러한 성분들은 예를 들면 디카르복실산 또는 폴리올들이다. 이들 피드스톡들은 모든 관능기들에서 케톤화되고, 따라서 단지 2개의 지방산들로 형성된 케톤들에 비해 생성물의 분자량을 증가시킨다. 이 경우, 폴리케톤 분자가 형성되고, 상기 폴리케톤은 모노케톤들과 유사한 방식으로 처리되는 것이다. 필요할 경우, 생물학적 출발 물질은 케톤화 반응 전에 피드스톡의 제조를 위해 선행 기술의 1개 이상의 전처리 또는 정제 단계들에 적용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 공정의 수소화탈산소화 단계에서, 케톤은 수소에 의해 처리되어 파라핀들을 제공한다. 케톤에 존재하는 산소는 물로서 유리되고, 임의의 다른 산소, 질소, 및 황 함유 화합물들은 역시 수소 첨가되어 파라핀들로 된다. 또한, 올레핀 결합들이 수소 첨가된다. 수소화탈산소화 후에, 가벼운 탄화수소들이 가스들로서 제거된다.

[0065] 수소화탈산소화 단계로부터 얻어진 탄화수소 성분은 분지된 탄화수소 쇄들을 제공하는 하이드로 이성질화에 적용될 수 있다. 하이드로 이성질화 단계에 이어, 생성물의 산화 안정성은 임의의 마무리 처리를 사용하여 개선될 수 있다. 또한, 임의의 왁스 제거는 마무리 전후에 수행될 수 있다.

[0066] 지방산들 및/또는 지방산 알킬 에스테르들과 같은 불포화 카르복실산들 또는 에스테르들이 피드스톡으로서 사용되는 경우, 이성질화는 케톤화 전에 수행될 수 있고, 이어서 이성질화된 생성물의 케톤화가 이어지고, HDO 단계는 공정의 최종 단계로 수행된다. 상기 이성질화에서, 분지들은 화합물의 구조물 내에 형성되고, 따라서 이성질화된 성분들의 혼합물을 제공하고, 더 적은 정도까지 피드스톡 성분들의 삼량체들이 부산물들로서 얻어진다.

[0067] 본 발명의 공정의 단계들은 바람직하게는 케톤화, 수소화탈산소화, 및 최종 단계로서 이성질화의 순서로 수행된

다.

- [0068] 이 공정은 생물학적 출발 물질들 및 합성 피드스톡들로부터 기원하는 혼합물 피드들의 가공을 위해 사용될 수도 있고, 여기서 추가의 합성 피드스톡들 또는 다른 공정들에 의해 생산된 피드스톡들이 사용될 수 있다.
- [0069] 또한, 순수한 합성 피드들이 사용될 수 있지만, 생성물들은 재생 가능한 천연 자원들에 기재하지 않는다. 공정에서, 본 발명의 공정에서 얻어진 파라핀들 또는 생체 적합 물질의 가스화 공정들에서 생산된 BTL 파라핀들과 같은 생물학적 기원의 파라핀들 외에, 원료 오일로부터 용매 왁스 제거에 의해 얻어진 Fischer-Tropsch 왁스들 및/또는 분탄 왁스들이 하이드로 이성질화에서 추가의 피드스톡들로서 사용될 수 있다. 합성 공정들 중에서, 옥소-공정 및 Fischer-Tropsch 합성은 예를 들면 석탄 또는 천연 가스로부터 탄소 및 수소를 함유하는 출발 물질들로부터 액체 생성물들을 생산하는 공지된 공정들 중의 단계들이다.
- [0070] 피드스톡
- [0071] 피드는 트리글리세리드들, 탄소수 C1-C38을 갖는 카르복실산들, C1-C38 카르복실산과 C-C11 알코올들의 에스테르들, C1-C38 알코올들, C1-C38 알데히드들, C1-C38 카르복실산 무수물들, 및 C1-C38 카르복실산들의 금속염들로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함한다. 바람직한 피드스톡들은 생물학적 기원의 C4-C24 지방산들, 및/또는 이들의 유도체들, 상기한 것들, 또는 이들의 조합물들이다. 피드스톡의 바람직한 성분들은 C4-C24 지방산들, C4-C24 지방산 알킬 에스테르들, 예를 들면 메틸 에스테르들, 및 지방산들과 긴 쇠들을 갖는 C12-C18알코올들과의 에스테르들, 천연 왁스들, 지방산들로부터 환원된 C4-C24 지방 알코올들, 지방산들로부터 환원된 C4-C24 알데히드들, C4-C24 지방산 무수물들 및 C4-C24 지방산들의 금속염들이다. 디카르복실산, 폴리올들, 트리글리세리드들, 및 상기 피드스톡들과 이들의 혼합물들은 또한 피드 성분들로서 사용될 수 있다.
- [0072] 피드 성분들은 임의의 공지된 방법들을 사용하여, 바람직하게는 생물학적 기원의 출발 물질들, 예를 들면 식물 오일들, 식물 왁스들, 식물 지방들, 동물 오일들, 동물 지방들, 동물 왁스들, 어류 오일들, 어류 지방들, 어류 왁스들로부터 선택된 식물들, 동물들 및 어류들로부터 유래하는 물질들로부터 생산된다. 조류 및 곤충들로부터 유도된 대응하는 출발 물질들은 또한 탄화수소들로부터 제조된 알데히드들 및 케톤들로부터 유도된 출발 물질들 역시 예상된다. C1-C38 및 바람직하게는 C4-C24 지방산들, 또는 대응하는 히드록시산들 또는 알코올들은 생물학적 기원의 적절한 출발 물질들 중에서 구조적 유닛들로서 작용한다. 지방산들의 프로세싱에서, 촉매의 수명은 전형적으로 짧기 때문에, 에스테르들 및 알코올들은 임의로 촉매 상에 코우크를 거의 형성하지 않는 피드스톡들로서 사용될 수 있다.
- [0073] 생물학적 기원의 출발 물질들은 다음:
- [0074] a. 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스, 및
- [0075] b. 유리 지방산들, 또는 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 가수분해, 산 에스테르 교환 반응 또는 열분해 반응에 의해 얻어진 지방산들, 및
- [0076] c. 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진 에스테르들, 및
- [0077] d. 식물, 동물 및 어류 기원의 지방산들과 알코올들의 에스테르화에 의해 얻어진 지방산 알킬 에스테르들, 및
- [0078] e. 유리 지방산들, 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들의 비누화에 의해 얻어진 지방산 금속염들, 및
- [0079] f. 유리 지방산들, 또는 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 지방산들의 환원 또는 가수소 분해 생성물들로서 얻어진 알코올들 및 알데히드들, 및
- [0080] g. 생물학적 기원의 왁스들로부터 가수분해, 에스테르 교환 및 열분해에 의해 얻어진 지방 알코올들, 및
- [0081] h. 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들로부터 지방산들의 무수물들, 및
- [0082] i. 폐기물 및 재순환된 식품 등급 지방들 및 오일들, 및 유전 공학에 의해 얻어진 지방들, 오일들 및 왁스들,

및

- [0083] j. 상기 출발 물질들의 혼합물들로 이루어진 군으로부터 적절히 선택된다.
- [0084] 금속염들은 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속염들, 바람직하게는 Ca, Zn, Mg, Al 또는 Na 염들이다. 천연 왁스들은 긴 탄화수소쇄들을 갖는 알콜들에 의해 에스테르화된 지방산들이다. 지방산 및 알콜 탄화수소쇄들의 탄소수는 전형적으로 C12 내지 C38이다.
- [0085] 생물학적 기원의 출발 물질은 또한 트리글리세리드, 에스테르, 지방산, 알콜 또는 알데히드 이외의 것들, 또는 생물학적 출발 물질의 탄화수소쇄 길이가 적절하거나 또는 디젤 및 베이스 오일 용도들에 요구되는 레벨에 적절하게 처리될 수 있는 경우의 상기 출발 물질들의 혼합물일 수도 있다.
- [0086] 필요할 경우, 생물학적 기원의 출발 물질은 상기한 바의 적절히 공지된 방법들에 의해 전처리 또는 정제될 수 있다. 예를 들면, 그것은 보다 적은 비등점 범위들 또는 탄소수 분포들 또는 범위들을 갖는 분획들로 증류될 수 있다. 더욱이, 피드스톡 또는 최종 생성물의 특성에 해로운 불순물들은 적절한 여가 보조제들을 통해 여과에 의해 제거될 수 있다.
- [0087] 상기 화합물 유형들 외에, 상기 화합물 유형들과 합성 화합물들의 혼합물들 뿐만 아니라 전체적 또는 부분적 합성 화합물들이 또한 적절한 피드스톡들이다.
- [0088] 적절한 생물학적 출발 물질들의 예들은 어류 오일들, 예를 들면 발트해 청어 오일, 연어 오일, 청어 오일, 참치 오일, 멸치 오일, 정어리 오일, 및 고등어 오일; 식물 오일들, 예를 들면 팽지씨 오일, 팽지 기름, 캐놀라 오일, 톨유, 해바라기씨 오일, 대두유, 옥수수 오일, 삼씨유, 올리브유, 아마인유, 겨자 오일, 팜유, 땅콩 기름, 피마자유, 야트로파씨 오일, 야자 커넬 오일, 및 코코넛 오일; 및 그 이상을 포함하고, 적절하게는 또한 동물 지방들, 예를 들면, 돼지 기름, 쇠기름 및 폐기물 및 재순환된 식품 등급 지방 및 오일들 뿐만 아니라 유전자 조작에 의해 생산된 지방들, 왁스들, 및 오일들을 포함한다. 지방들 및 오일들 외에, 생물학적 기원의 적절한 출발 물질들은 동물 왁스들, 예를 들면 벌 왁스, 중국 왁스(곤충 왁스), 셀락 왁스, 및 라놀린(울 왁스) 뿐만 아니라 식물 왁스들, 예를 들면 카나우바 야자 왁스, 오우리코우리 야자 왁스, 호호바씨 오일, 칸데틸라 왁스, 에스파르토 왁스, 일본 왁스, 및 쌀겨 오일을 포함한다.
- [0089] 본 발명의 공정들 중의 케톤화 단계에서, 유리 카르복실산들 또는 이들의 에스테르들은 임의로 피드스톡들로서 사용될 수 있다. 이들 선형 또는 분지된 모노 및/또는 디카르복실산들은 석유 화학 공정들 또는 옥소 공정들에 의해 생산될 수 있다. 적절한 모노카르복실산들은 예를 들면 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 2-메틸 부타노산, 2-에틸 부타노산, 발레르산, 이소발레르산, 카프로산, 헵타노산, 카프릴산, 펠라르곤산, 이소노나노산, 카프린산, 라우르산, 미리스트산, 미리스톨레산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 리놀산, 리놀레산, 아라키돈산, 베헨산, 및 리그닌산을 포함한다. 적절한 디카르복실산들은 예를 들면 다음: 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피렐산, 수베린산, 아젤라익산, 및 세바스산을 포함한다.
- [0090] 알콜들이 본 발명의 공정에서 케톤화되는 경우, 디올들 및/또는 폴리올들 또한 지방 알콜들에 덧붙여 피드스톡으로서 사용될 수 있다. 적절한 디올들은 예를 들면 디카르복실산들로부터 유도된 디올들, 지방 알콜들의 이량체들, 및 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(NPG)을 포함한다. 적절한 다가 알콜들의 예들은 글리세롤, 2-에틸-2-히드록시메틸-프로판-1,3-디올(TMP), 2-메틸-2-히드록시메틸-프로판-1,3-디올(TME), 2-부틸-2-에틸-프로판디올(BEPD), 및 2,2-비스-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올(PET)을 포함한다. 바람직하게는 3급 탄소들을 함유하는 알콜들은 생산되어야 할 베이스 오일의 열적 안정성이 양호해야 할 때 사용되지 않는다.
- [0091] 불포화 카르복실산들, 또는 불포화 카르복실산들의 알킬 에스테르들의 이성질화에; 특히 불포화 지방산들, 또는 지방산 에스테르들의 이성질화에 사용된 피드스톡들은 이중 결합을 갖는 화합물들을 적어도 20중량%, 바람직하게는 적어도 50중량%, 특히 바람직하게는 적어도 80중량% 함유한다. 피드스톡은 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 알킬 에스테르들의 혼합물일 수도 있다. 전형적으로, 피드스톡의 화합물들 중의 불포화 결합들의 수는 1 내지 3이다. 바람직하게는, 피드스톡은 모노불포화 지방산들 또는 지방산 에스테르들을 적어도 40중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 70중량% 포함한다. 피드스톡은 다중 불포화 지방산들 또는 지방산 에스테르들을 포함할 수도 있다. 분자 내의 불포화 결합의 존재는 중간체로서 양이온의 형성을 유발함으로써, 골격을 이루는 이성질화 반응을 고무시킨다.
- [0092] 탄화수소는 임의로 희석제로서 피드스톡 및/또는 여러 공정 단계들에 부가될 수 있고, 그러한 희석제는 예를 들면 중간 증류물 디젤 등급 탄화수소일 수 있다. 디젤 등급 탄화수소의 비등점 범위들은 150 내지 400℃, 전형

적으로 180 내지 360℃이다.

[0093]

공정

[0094]

본 발명에 따른 공정에서, 피드스톡은 케톤화, 수소화탈산소화, 및 이성질화에 적용된다.

[0095]

불포화 카르복실산들 및/또는 에스테르들의 이성질화 단계

[0096]

이성질화는 피드스톡이 불포화 카르복실산들 및/또는 불포화 카르복실산들의 알킬 에스테르들, 바람직하게는 불포화 지방산들 및/또는 불포화 지방산 알킬 에스테르들을 포함하는 경우에 케톤화 단계 이전에 수행될 수 있다. 산성 촉매 물질들은 촉매로서 사용된다. 바람직한 이성질화 촉매들은 알루미늄 포스페이트들, 실리카 알루미늄 포스페이트들 및 제올라이트들이고, 이 촉매는 바람직하게는 펜타실 또는 모르데나이트 유형의 제올라이트이다. 반응 온도는 150 내지 350℃, 바람직하게는 200 내지 290℃ 범위이고, 반응 압력은 0 내지 5 MPa, 바람직하게는 0.1 내지 2 MPa이다. 압력은 더 가벼운 성분들이 증발되는 것을 방지하기 위해 사용된다. 물 또는 저급 알콜은 탈수 또는 탈알콜화로 인한 산무수물 형성을 억제하기 위해 피드스톡에 추가될 수 있다. 피드스톡이 불포화 지방산들 또는 알콜을 포함할 때 또는 피드스톡이 불포화 지방산들의 에스테르들을 포함할 때 물을 추가하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 추가된 물 또는 저급 알콜의 양은 전체 반응 혼합물에 기초하여 0-8중량%, 바람직하게는 1-3중량%이다. 저급 알콜은 C1-C5 알콜이고, 바람직한 알콜들은 메탄올, 에탄올 및 프로판올이고, 이성질화되어야 하는 출발 지방산 에스테르와 동일한 알킬기를 갖는 것들이 더 선호된다. 과량의 물(10% 이상)은 에스테리드 형성을 방지하기 위해 피해야 한다. 이러한 골격 이성질화 단계는 물 또는 저급 알콜의 부재 하에 수행될 수도 있다. 반응이 배치 반응으로서 수행되는 경우, 촉매의 양은 전체 반응 혼합물의 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량% 범위이다. 배치 반응기에서, 반응 시간은 16시간 미만, 바람직하게는 8시간 미만, 특히 바람직하게는 4시간 미만이다. 고정층 반응기가 사용된 경우, 피드 중량 시간 공간 속도(WHSV)는 0.1 - 100 l/h이고, 여기서 피드스톡의 양은 그램당 시간당 촉매의 그램으로 표현된다.

[0097]

예비 수소 첨가 반응 단계

[0098]

앞서 얻은 이성질화 생성물 또는 비-이성질화된 피드스톡은 이중 결합들에 의해 유발되는 부반응들을 감소시키기 위해 케톤화 단계 전에 임의의 예비 수소 첨가 반응에 적용될 수 있다. 예비 수소 첨가 반응은 완전한 조건들 하에 별개의 공정으로서 수행된다. 예비 수소 첨가 반응은 50 내지 400℃의 온도에서 0.1 내지 20 MPa 범위의 수소압 하에 예비 수소 첨가 반응 촉매의 존재 하에 수행되고, 피드 플로우 속도(WHSV)는 0.1 내지 10 l/h이고, 그 조건들은 100 내지 300℃의 온도, 1 내지 15 MPa 범위의 수소압, 0.5 내지 5 l/h인 WHSV를 포함하고, 특히 바람직한 조건들은 150 내지 280℃의 온도, 2 내지 10 MPa 범위의 압력, 1 내지 3 l/h인 WHSV를 포함한다. 예비 수소 첨가 반응 촉매는 원소들의 주기계의 VIII 및/또는 VIA족의 금속들을 함유할 수 있다. 예비 수소 첨가 반응 촉매는 바람직하게는 지지된 Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, NiMo 또는 CoMo 촉매들이고, 지지체는 활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다.

[0099]

지방산들 및/또는 지방산 알킬 에스테르의 이성질화로부터 임의로 예비 수소 첨가된 생성물, 또는 임의로 예비 수소 첨가된 피드스톡은 케톤화 단계로 통과되어 생성물로서 증가된 탄화수소쇄 길이를 갖는 케톤을 생성한다. 얻어진 케톤은 HDO 단계에서 수소 첨가되어 포화 탄화수소들을 제공한다.

[0100]

케톤화 단계

[0101]

케톤화 단계에서, 압력은 0 내지 10 MPa, 바람직하게는 0.1 내지 5 MPa, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 MPa 범위인 한편, 온도는 100 내지 500℃, 바람직하게는 100 내지 400℃, 특히 바람직하게는 300 내지 400℃ 범위이고, 피드 플로우 속도 WHSV는 0.1 내지 10 l/h, 바람직하게는 0.3 내지 5 l/h, 특히 바람직하게는 0.3 내지 3 l/h이다. 케톤화 단계에서, 금속 산화물 촉매들이 사용될 수 있다. 전형적인 금속들은 Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, 및 희토류 금속들을 포함한다. 이들 금속 산화물들은 지지체 상에 존재할 수 있고, 전형적인 지지체들은 라테라이트, 보크사이트, 이산화티탄, 실리카 및/또는 산화 알루미늄이다. 금속은 바람직하게는 몰리브덴, 망간, 마그네슘, 철 및/또는 카드뮴이고, 지지체는 실리카 및/또는 알루미늄이다. 특히 바람직하게는 금속은 지지체 없이 촉매 중의 산화물로서 몰리브덴, 망간 및/또는 마그네슘이다. 비누 속에 존재하는 금속은 케톤화 반응을 고무시키기 때문에, 지방산들(비누들)의 금속염들의 케톤화를 위해 어떠한 특별한 촉매들도 요구되지 않는다.

[0102]

수소화탈산소화(Hydrodeoxygenation)

[0103]

본 발명의 HDO 단계에서, 케톤 및 수소 가스는 0.1 내지 20 MPa, 바람직하게는 1 내지 15 MPa, 특히 바람직하게

는 2 내지 10 MPa 범위의 압력 하에, 100 내지 500℃, 바람직하게는 150 내지 400℃, 특히 바람직하게는 200 내지 350℃ 범위의 온도, 0.1 내지 10 l/h로 변화하는 플로우 속도 WHSV, 바람직하게는 1 내지 5 l/h의 WHSV, 특히 바람직하게는 1 내지 3 l/h의 WHSV에서 반응한다. HDO 단계에서, 지지체 상에, 원소들의 주기계의 VIII 및/또는 VIA족 금속을 함유하는 특별한 촉매들이 사용될 수 있다. HDO 촉매는 바람직하게는 지지된 Pd, Pt, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매이고, 지지체는 활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다.

[0104] 바람직한 구체예에서, HDO 단계 후에 얻어진 반응 생성물은 예를 들면 스팀으로 또는 경질 탄화수소들, 질소 또는 수소 등의 적절한 가스로 벗겨냄으로써 정제된다. 공정은 하이드로 이성질화 단계 및/또는 마감 단계 이전에 가능한 한 효율적으로 불순물들 및 물을 제거하는 것이 바람직하다.

[0105] 피드스톡이 지방산들 및/또는 지방산 알킬 에스테르들의 이성질화에 이미 적용된 경우에, 임의의 마무리 및 분리 단계들 만이 HDO 및 임의의 정제 단계들 후에 수행된다.

[0106] 하이드로 이성질화로서 이성질화 단계

[0107] 카르복실산들 및/또는 카르복실산 알킬 에스테르들의 이성질화가 수행되지 않은 경우, 하이드로 이성질화 단계는 케톤화, HDO 및 임의의 정제 단계들 후에 수행된다. 이 경우에 케톤화에 이어 수소화탈산소화로부터 얻어진 수소 첨가된 생성물 및 임의의 파라핀계 추가 피드는 하이드로 이성질화 반응 반응기로 통과되어 이성질화 촉매의 존재 하에 수소 가스와 반응한다. 하이드로 이성질화 단계에서, 압력은 0 내지 20 MPa, 바람직하게는 1 내지 15 MPa, 특히 바람직하게는 4 내지 10 MPa 범위이다. 온도는 100 내지 500℃, 바람직하게는 200 내지 400℃, 특히 바람직하게는 250 내지 370℃ 범위이다. 플로우 속도 WHSV는 0.1 내지 10 l/h, 바람직하게는 1 내지 5 l/h, 특히 바람직하게는 1 내지 3 l/h 범위이다. 하이드로 이성질화 단계에서, 분자체들 및 원소들의 주기계의 VIII 족의 금속들, 예를 들면 Ni, Pt, 및 Pd를 함유하는 특수 이성질화 촉매들이 사용될 수 있다. 알루미늄 및/또는 실리카가 지지체들로서 사용될 수 있다.

[0108] 왁스 제거 단계

[0109] 피드스톡의 케톤화, HDO 및 하이드로 이성질화 단계들 후에, 임의의 왁스 제거는 촉매적으로 또는 용매-베이스드 왁스 제거에 의해 수행될 수 있다. 임의의 왁스 제거는 불포화 지방산 및/또는 지방산 알킬 에스테르 피드스톡의 이성질화, 케톤화 및 HDO 단계들 후에 수행될 수도 있다.

[0110] 촉매적 왁스 제거에서, 임의의 파라핀계 추가의 피드 뿐만 아니라 수소 가스와 수소 첨가된 성분은 왁스 제거 촉매의 존재 하에 반응한다. 원소들의 주기계의 VIII 족 금속들, 예를 들면 Ni, Pt 또는 Pd를 포함하는 제올라이트 촉매들이 왁스 제거 촉매들로서 사용된다. 왁스 제거 단계에서, 압력은 0.1 내지 20 MPa로 변화하고, 온도는 100 내지 500℃이다.

[0111] 용매-베이스드 왁스 제거에서, 선형 파라핀계 왁스들은 용매들, 예를 들면 메틸에틸케톤 및 톨루엔의 혼합물 중에 오일(탄화수소 생성물)을 용해시킴으로써 분리된다. 공정에서, 용매 및 피드는 카운터 전류 방식으로 통과되고, 그에 따라 혼합된다. 오일 및 용매의 혼합물은 냉각 유닛으로 도입된다. 냉각은 선형 파라핀계 왁스들의 결정화를 초래하는 한편, 분지된 파라핀들은 유상 액체들로 남아있다. 사용된 온도는 생성물의 타겟 저온 특성들에 의존하고, 최종 생성물의 유동점은 왁스 제거 단계의 온도가 감소됨에 따라 감소한다. 왁스 결정들은 혼합물로부터 여과되고, 추가의 처리를 위해 수집되고, 용매는 베이스 오일로부터 증발에 의해 분리된다. 용매-베이스드 왁스 제거는 또한 이중 결합들의 이성질화 및 예비 수소 첨가 반응 후에 지방산들 및/또는 선형 지방산 알킬 에스테르들에 대해 적절하다. 선형 지방산들 및/또는 지방산 알킬 에스테르들은 예를 들면 헥산 중에 피드를 용해시키고, 상기한 바와 같이 냉각시킴으로써 분지된 비-결정성 화합물들의 혼합물들로부터 분리된다.

[0112] 마감 단계

[0113] 앞서 얻어진 임의의 왁스 제거된 생성물은 임의의 이중 결합들 및 방향족들을 제거하기 위해 임의로 마무리될 수 있다. 하이드로피니싱에서, 마무리는 촉매의 존재하에 1 내지 20 MPa, 바람직하게는 2 내지 15 MPa, 특히 바람직하게는 3 내지 10 MPa의 압력, 및 50 내지 500℃, 바람직하게는 200 내지 400℃, 특히 바람직하게는 200 내지 300℃의 온도에서 수소를 사용하여 수행된다. 하이드로피니싱에서, 원소들의 주기계의 VIII족 금속들을 함유하는 특수 촉매들 및 지지체가 사용될 수 있다. 하이드로피니싱 촉매는 바람직하게는 지지된 Pd, Pt 또는 Ni 촉매이고, 지지체는 알루미늄 및/또는 실리카이다. 마무리는 또한 흡착 물질들, 예를 들면 점토 또는 분자체들을 사용하여 극성 성분들을 제거함으로써 달성될 수도 있다.

[0114] 임의의 마무리에 이어, 생성물은 증류 및/또는 분리 유닛으로 통과되고, 여기서 상이한 온도 범위에 걸쳐 비등

하는 생성물 성분들 및/또는 상이한 용도들에 대해 의도된 생성물 성분들이 상호 분리된다.

[0115] 바람직한 경우, 생성물로서 얻어진 탄화수소 성분, 또는 다른 적절한 탄화수소가 본 발명의 공정의 다양한 단계들에서, 예를 들면 케톤화, HDO 및/또는 이성질화 단계에서 전환을 및/또는 선택성을 증가시키기 위해서 및/또는 반응의 발열 특성을 조절하기 위해 희석제로서 사용될 수 있다.

[0116] 고정층 반응기, 예를 들면 선행 기술의 세류층 반응기가 바람직하게는 예비 수소 첨가 반응, HDO, 수소 이성질화, 및 하이드로피니싱 단계들에 사용된다.

[0117] 생성물

[0118] 본 발명에 따른 공정은 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분으로서 적절한 양질의 분지된 파라핀계 탄화수소 성분을 생성한다. 베이스 오일 생성물은 우수한 점성 및 저온 특성들을 갖는다. 본 발명에 따른 공정은 또한 전형적으로 부산물로서 디젤 연료 저장소에 적절한 분지된 파라핀계 탄화수소 생성물을 생성한다. 디젤 성분은 전형적으로 일부 짧은 탄소-탄소 측면 분지들을 함유하여, 예외적으로 낮은 흐림점 및 저온 필터 막히점(plugging point)을 초래하지만, 여전히 양호한 세탄가를 갖는다. 또한, 용매로서 사용되기 적절한 탄화수소 성분, 가솔린 및/또는 가솔린의 성분이 부산물로 얻어진다. 모든 생성물들은 바람직하게는 생물학적 기원이다.

[0119] 분지된 포화 파라핀계 탄화수소 성분은 본 발명에 따른 공정의 주된 생성물이고, 특히 케톤화 및 수소화탈산소화 단계들이 이성질화 전에 수행될 때 그러하다. 다량의 시클로파라핀들을 함유하는 분지된 포화 파라핀계 탄화수소 성분은 카르복실(지방) 산들이 케톤화 및 수소화탈산소화 단계들 이전에 이성질화될 때 얻어진다.

[0120] 바람직하게는 생물학적 출발 물질들로부터 유도되는 피드스톡들은 생성물의 조성 및 종류 범위에 대한 실질적인 효과를 갖는다. 예를 들면, 지방산들로 구성된 피드스톡들은 종류에 의해 분획화되어 여러 용도들로 맞춤되어야 할 좁은 분획들을 제공한다. C16, C18, C20 및 C22의 탄화수소 쇄들을 갖는 피드스톡들에 대해, 생성물들의 전형적인 탄소수는 각각 C31, C35, C39 및 C43이다. 좁은 생성물 분획들은 생성물의 종류 범위가 주로 피드스톡의 탄화수소 쇄의 길이에 의존하기 때문에 얻어진다. 본 발명에 따라 얻어진 좁은 종류 범위를 갖는 베이스 오일들은 선행 기술의 대응하는 생성물들에 비교할 때 극히 낮은 휘발성을 갖는다.

[0121] 본 발명의 베이스 오일의 탄소수 범위는 극히 좁고, 전형적으로 5 미만의 탄소 폭이다. 본 발명의 공정(4-6 cSt/100°C)에 의해 생산된 베이스 오일들(1 및 2)의 대부분의 전형적인 구조물들 및 탄소수 범위(C31 - C35)는 표 2에 제공된다. 탄소수는 피드스톡의 탄소수에 의존한다. 대부분의 전형적인 탄소수들은 볼드체로 나타낸다.

[0122] 표 2. 본 발명의 베이스 오일들의 탄소수 및 구조물들

베이스 오일	탄소수 %, FIMS에 의해	구조
1	C31/ C33 /C35 아크릴계 성분 약 90% 모노나프텐들 약 10%	
2	C31/C33/ C35 아크릴계 성분 약 25% 모노나프텐들 약 50% 디나프텐들 약 25%	

[0124] 표 2에 나타난 생물학적 기원의 베이스 오일들은 다음과 같이 생산된다:

[0125] 1. 스테아르산 분획은 케톤화되고, 수소화탈산소화, 및 하이드로 이성질화된다.

[0126] 2. 불포화 지방산은 이성질화되고, 케톤화되고, 수소화탈산소화된다.

[0127] 상이한 탄화수소 쇄들을 갖는 피드스톡들을 사용함으로써, 생성물들의 분자 질량들은 케톤화 반응에 의해 상이

한 용도들에 필요한 점도 범위에 도달하도록 증가될 수 있다. 본 발명의 공정에 의해, 용매들, 가솔린, 및 디젤 연료들과 같은 경질 탄화수소 생성물들은 더 짧은 탄화수소 체들의 피드스톡들로부터 생산될 수 있다.

[0128] 포화된 탄화수소들은 다음과 같이 펴드 이온화 질량 분광계(FIMS)에 의해 탄소 및 수소 원자들에 따라 분류된다:

- [0129] 1 $C(n).H(2n+2)$ 파라핀들
- [0130] 2 $C(n).H(2n)$ 모노나프텐들
- [0131] 3 $C(n).H(2n-2)$ 디나프텐들
- [0132] 4 $C(n).H(2n-4)$ 트리나프텐들
- [0133] 5 $C(n).H(2n-6)$ 테트라나프텐들
- [0134] 6 $C(n).H(2n-8)$ 펜타나프텐들

[0135] 표 2 및 3에서, 백분율(%), FIMS에 의해)은 상기 방법에 따라 결정된 화합물들의 그룹을 의미한다.

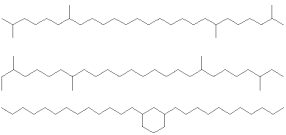
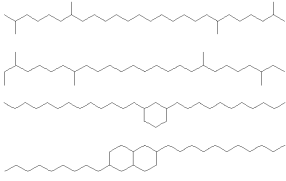
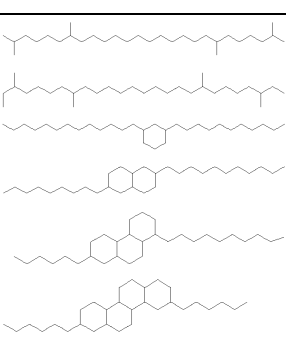
[0136] 표 3에 100℃에서 측정된 약 4 - 6 cSt의 동일한 점도 등급에 속하는 합성(GTL) 및 광유(VHVI 및 분탄 왁스) 베이스 오일들의 전형적인 탄소수 범위(C25-C35) 및 조성이 제공된다. 나프텐들의 구조물들은 상이한 화합물 유형들의 예이다. 평균 탄소수는 볼드체로 나타낸다.

[0137] 표 3에 나타낸 생성물들은 다음과 같이 생산된다:

- [0138] 1. GTL은 천연 가스로부터 유도된 하이드로 이성질화된 Fischer-Tropsch 왁스 분획이다.
- [0139] 2. 분탄 왁스는 원료 오일로부터 유도된 하이드로 이성질화된 분탄 왁스 분획이다.
- [0140] 3. VHVI는 원료 오일로부터 유도된 하이드로크랙되고 하이드로 이성질화된 베이스 오일이다.

[0141] 표 3

[0142] 원료 오일로부터 유도된 합성 베이스 오일들 및 베이스 오일들의 탄소수 및 예상되는 전형적인 구조들

[0143] 베이스 오일	탄소수 %, FIMS에 의해	구조
1 GTL	C25 - C35, C29 아크릴계 성분 약 90% 모노나프텐들 약 10%	
2 분탄 왁스	C25 - C35, C28 파라핀계 성분 약 70% 모노나프텐들 약 25% 융합된 디나프텐들 약 5%	
3 VHVI	C25 - C35, C29 파라핀계 성분 약 40% 모노나프텐들 약 35% 융합된 디나프텐들 약 15% 융합된 트리나프텐들 약 5% 융합된 테트라/펜타나프텐들 약 2-5%	

- [0144] 탄소수 및 분자 구조에 관하여, 본 발명의 베이스 오일들은 표 2 및 3에 분명히 나타낼 수 있는 바와 같이, 선행 기술의 생성물들과 상이하다. 이성질화가 C18 지방산 골격의 이중 결합들에 기초하는 경우(표 1에서 구조물 2), 본 발명에 따른 공정을 사용하여 얻은 분지된 포화 탄화수소 생성물의 구조는 예를 들면 분탄 및 GTL 왁스들 중의 C25-C35 파라핀들을 하이드로 이성질화할 때 얻어진 것과 상이하다. 이 경우, 분지들은 주로 분지화에 책임이 있는 공통 ω 9 올레핀계 불포화 위치들로 인해 긴 탄화수소 쇄 중간에 존재한다. 분탄 및 GTL 왁스들(표 3에서 구조물들 1 및 2)에서, 분지들은 주로 탄화수소 주 쇄의 단부들 근처에 있다. 전형적으로 생성물의 탄화수소 쇄들 내에는 탄소수 1-4를 갖는 알킬 분지들이 존재한다. 분지화 부위에 관하여, 분지된 성분들은 상이한 이성질체들의 혼합물들이다. 탄화수소 쇄 중간에 더 많은 분지들은 쇄의 단부들에 있는 것들보다 유동점을 더 저하시킨다.
- [0145] 분지들의 위치에 덧붙여, 분지들의 수는 유동점에 영향을 미친다. 유동점은 증가하는 수의 분지들에 의해 저하되는 것이지만, 동시에 점도 지수가 감소된다. 점도 지수와 유동점 간의 최적의 상관 관계는 주된 탄화수소 쇄에 존재하는 몇몇 분지들에 의해서만 달성된다. 이성질화가 C18 지방산 골격의 이중 결합들에 기초하는 본 발명의 공정에서, 분지들의 수는 피드스톡 내의 이중 결합들의 수에 의해 제한되고, 따라서 베이스 오일은 VI가 거의 하위 한계로 감소되도록 너무 많이 분지화될 수는 없다. 유사한 방식으로, 유동점을 저하시키는 것은 피드스톡 내의 이중 결합들의 수에 의해 제한된다.
- [0146] 이성질화가 수소화탈산소화된 케톤(표 1에서 구조물 1)의 C31/C33/C35 왁스 등의 하이드로 이성질화에 기초하는 경우, 본 발명에 따른 공정을 사용하여 얻은 분지된 포화 탄화수소 생성물의 구조물은 SW 및 GTL 왁스에 C25-C35 파라핀들을 하이드로 이성질화시켜 얻은 것들과 유사하다. 본 발명의 현 케이스들 모두에서, 탄화수소 쇄의 길이는 기술적으로 공지된 베이스 오일들의 그것들보다 C31 내지 C35로 더 길지만, 더 좁다. 비교적 긴 탄화수소 주 쇄 및 분지화의 조절된 레벨로 인해, 본 발명의 생성물의 점도 및 저온 특성들은 매우 양호하고: 유동점은 거의 -20°C 로 감소되더라도, 운동학적 점도(KV100)는 약 5 cSt이고 VI는 150을 초과한다.
- [0147] 본 발명의 최종 생성물중 나프텐들은 모노나프텐들 및 비융합된 디나프텐들이다. 선행 기술의 분탄 왁스 및 VHVI 생성물들에서, 디나프텐들이 주로 융합된다. 융합된 나프텐들의 VI는 비융합된 나프텐들의 그것보다 불량하다. 또한, 비융합된 나프텐 고리들은 이들의 VI가 상당히 높지만, 유동점이 낮기 때문에 베이스 오일들의 성분들로서 바람직한 것은 공지되어 있다. 선행 기술의 VHVI 생성물들(표 3에서 구조물 3)에서, 모노나프텐들 외에, 전형적으로 본 발명의 생성물 중에 존재하지 않는 3 - 5개의 고리들을 갖는 폴리시클릭 나프텐들이 존재한다. 이들은 크래킹 및 무기 원유 기반 피드의 나프텐들과 방향족 화합물들의 수소 첨가 반응의 결과로서 형성된다.
- [0148] 유동점 및 점도 지수에 덧붙여, 이소파라핀들과 1-2 고리 나프텐들 내지 3-6 고리 나프텐들의 관계는 저온 크래킹에서 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 너무 많은 양의 다중 고리 나프텐들이 존재하는 경우, 이들은 극히 점성인 액체로서 존재하기 때문에 더 높은 CCS-30 값들을 제공한다. 더욱이, 통상의 파라핀들이 하이드로 이성질화 후에 존재하는 경우, 이들은 결정화에 의해 높은 CCS-30 값들을 제공하고, 따라서 액체가 유동되는 것을 억제한다.
- [0149] 본 발명에 따른 생물학적 기원의 베이스 오일은 생물학적 기원의 출발 물질들로부터 생산된 생성물을 포함한다. 베이스 오일은 적어도 C18의 탄소수를 갖는 분지된 탄화수소들을 포함한다. 상기 생성물은 선행 파라핀들을 20 중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 특히 바람직하게는 5중량% 이하, 가장 바람직하게는 1중량% 미만, 및 포화 탄화수소를 적어도 90중량%, 바람직하게는 적어도 95중량%, 특히 바람직하게는 적어도 97중량%, 가장 바람직하게는 99중량% 함유한다.
- [0150] 본 발명의 베이스 오일들은 모노 및 디나프텐들을 포함하지만, 어떠한 폴리시클릭 나프텐들도 포함하지 않고, 그의 디나프텐들은 비융합성이다. FIMS 분석에 기초하여, 본 발명의 생성물은 5% 이상, 바람직하게는 5-20%, 특히 바람직하게는 5-15%, 가장 바람직하게는 5-10%의 모노나프텐들; 및 FIMS에 의해 측정된 1.0% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 특히 바람직하게는 0.1% 미만의 폴리시클릭 나프텐들을 함유한다.
- [0151] $4 - 7 \text{ mm}^2/\text{s}$ 의 운동학적 점도 KV100를 갖는 본 발명의 베이스 오일들에 대해, 점도 지수는 적어도 115, 바람직하게는 적어도 120, 특히 바람직하게는 적어도 150, 가장 바람직하게는 적어도 160(ASTM D 2270)이고, 유동점은

-9℃ 미만, 바람직하게는 -12℃ 미만, 특히 바람직하게는 -15℃ 미만(ASTM D 97/5950)이다.

- [0152] 베이스 오일에 대한 저온 다이내믹 점도, CCS-30는 $29.797^*(KV100)^{2.7848}$ cP 이하, 바람직하게는 $34.066^*(KV100)^{2.3967}$ cP 이하이고; CCS-35는 방법 ASTM D 5293에 측정된 바 $36.108^*(KV100)^{3.069}$ cP 이하, 바람직하게는 $50.501^*(KV100)^{2.4918}$ cP 이하이고; 유동점은 -9℃ 을 초과하지 않으며, 바람직하게는 -12℃ 초과하지 않으며, 특히 바람직하게는 -15℃ 초과하지 않는(ASTM D 97/5950)다.
- [0153] 본 발명의 베이스 오일에 대해, 3 cSt 내지 8 cSt의 KV100을 갖는 생성물의 휘발성은 DIN 51581-2의 방법에 의해 측정된 바 $2271.2^*(KV100)^{-3.5373}$ 중량% 미만이다(ASTM D 2887 GC 증류에 기초한 수학적 Noack 방법).
- [0154] 본 발명의 베이스 오일들의 탄소수 범위의 폭은 9 탄소 이하, 바람직하게는 7 탄소 이하, 특히 바람직하게는 5 탄소 이하, 가장 바람직하게는 3 탄소 이하이다(FIMS). 약 50중량% 이상, 바람직하게는 75중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상의 베이스 오일은 이렇게 좁은 탄소수 범위에 속하는 탄화수소들을 함유한다.
- [0155] 본 발명의 베이스 오일들의 증류 범위는 155℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하, 특히 바람직하게는 70℃ 이하, 가장 바람직하게는 50℃ 이하이다 (ASTM D 2887 방법에 의해 측정됨, 증류점들 D10 및 D90).
- [0156] 본 발명의 상기 베이스 오일의 황 함량은 300 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 특히 바람직하게는 1 ppm 미만이다 (ASTM D 3120).
- [0157] 본 발명의 상기 베이스 오일의 질소 함량은 100 ppm 미만, 바람직하게는 10 ppm 미만, 특히 바람직하게는 1 ppm 미만이다 (ASTM D 4629).
- [0158] 생물학적 출발 물질들에 기초하여 본 발명의 베이스 오일들은 재생 가능한 원료 물질들의 지시자로서 고려될 수 있는 탄소 ^{14}C 동위 원소를 함유한다. 완전히 생물학적 기원인 생성물 내의 전체 탄소 함량 중 전형적인 ^{14}C 동위 원소 함량(비율)은 적어도 100%이다. 탄소 ^{14}C 동위 원소 함량은 1950년의 대기중 방사활성 탄소 (탄소 ^{14}C 동위 원소) 함량에 기초하여 측정된다(ASTM D 6866). 본 발명에 따른 베이스 오일의 ^{14}C 동위 원소 함량은 생물학적 성분들 외의 다른 성분들이 생성물의 처리에 사용된 경우들에서 더 낮아지지만, 상기 비율은 50% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 99%를 이상이다. 이러한 방식으로, 훨씬 적은 양의 생물학적 기원의 베이스 오일이 다른 유형의 탄화수소 베이스 오일들에서 검출될 수 있다. 본 발명의 공정에 의해 얻어진 디젤 생성물의 세탄가는 40 이상, 바람직하게는 55 이상, 특히 바람직하게는 70이상이다. 그것은 IP-391 방법에 기초하여 파라핀들 60 부피% 이상, 바람직하게는 99부피% 이상, 및 방향족들 30부피% 미만, 바람직하게는 1부피% 미만을 포함한다. 이 생성물은 선형 n-파라핀들을 40중량% 미만, 바람직하게는 10중량% 미만 포함한다. 디젤 성분의 흐림점은 0℃ 미만, 바람직하게는 -15℃ 미만, 특히 바람직하게는 -30℃ 미만이다. 전형적으로, 얻어진 디젤 생성물은 전체적으로 생물학적 기원이다. 본 발명의 생성물에서, 탄소-탄소 결합들에 의해 형성된 분지들이 존재하고, 이러한 구조는 매우 낮은 흐림점을 초래한다.
- [0159] 본 발명의 장점들
- [0160] 본 발명의 공정은 특히 베이스 오일들을 생산하기 위해 헤테로 원자들뿐만 아니라 디젤 및 가솔린 성분들을 함유하는 생물학적 기원의 재생 가능한 출발 물질들의 사용을 허용한다. 전통적인 원유 외에, 양질의 분지된 파라핀계 베이스 오일들을 위한 완전히 새로운 원료 물질 소스가 본 발명에 따라 제공된다. 또한, 온실 효과에 기여하는 이산화탄소 방출은 비재생성 소스들 대신에 재생성 원료 물질 소스들을 사용함으로써 감소될 수 있다.
- [0161] 본 발명의 공정에 따라, 탄소 및 수소만을 함유하는 베이스 오일이 얻어지고, 습한 환경에서 상기 베이스 오일의 안정성은 헤테로 원자들을 함유하는 에스테르들 또는 다른 베이스 오일들의 그것보다 큰 것이다. 파라핀계 탄화수소 성분은 부식성 산들을 형성하는 에스테르들 만큼 용이하게 분해되지 않는다. 황이 없는 비극성의 완전히 포화된 탄화수소 성분은 케톤들의 산소, 및 HDO 단계에서 피드스톡의 임의의 불순물들 중의 헤테로원자들을 제거함으로써 본 발명의 공정을 사용하여 얻어진다. 이성질화 단계에서, 탄소 쇄가 분지화되고, 따라서 저온 특성들을 개선시키고, 즉 유동점이 낮아지고, 저온 유동성이 증진되고, 저온에서 여과성이 개선된다, 고체 왁스는 혼합 제한 없이 탑-타이어 베이스 오일들에 매우 적절한 점성률(점도-온도-의존도)을 갖는 유상 탄화수소로 전환되고, 더욱이, 그것은 윤활제 부가제들과 호환될 수 있다.
- [0162] 본 발명의 공정에 의해, 낮은 유동점을 갖는 양질의 포화 베이스 오일이 생산될 수 있고, 상기 베이스 오일은 또한 낮은 온도 조건들에서 유용하다. 이 생성물은 전형적으로 황이 없고, 그의 점성률은 바람직하게는 적어도

120이고, 따라서 그것은 그룹 III 베이스 오일들의 용도에 적절히 사용될 수 있다.

- [0163] 생성물의 조성, 특성 및 비등 범위는 생물학적 기원의 출발 물질에 의해 크게 영향을 받기도 한다. 이 출발 물질은 탄소수에 따른 분획들로 분류될 수 있다. 본 발명에 따라, 좁은 비등 범위 및 상이한 물리적 특성들을 갖는 분지된 파라핀계 베이스 오일은 이들 분획들로부터 처리될 수 있다. 생성물 성분들의 전형적인 탄소수 범위들은 다음과 같다: 가스 C1-C4, 가솔린 C5-C10, 디젤 C11-C26, 및 적어도 C18의 탄소수를 갖는 베이스 오일. 단일 탄소수를 갖는 피드스톡으로부터 생산된 베이스 오일의 종류 범위가 가장 좁다.
- [0164] 좁은 종류 범위는 생성물이 초기의 가벼운 분획을 함유하지 않음을 나타내고, 이는 평균보다 상당히 가벼운 분자들을 의미하고, 이는 생성물의 휘발성이 낮아짐에 따라 나타날 수 있고, 실제 용도에서 윤활제의 감소된 방출 및 감소된 사용을 초래한다. 평균보다 상당히 무거운 분자들을 의미하는 더 무거운 성분들로 구성된 "꼬리"는 생성물로부터 누락되기도 한다. 이는 생성물의 우수한 저온 특성들을 초래한다.
- [0165] 본 발명의 베이스 오일을 위해, 탄소수 및 종류 범위는 피드스톡 조성물에 의해 통제된다. 선행기술의 베이스 오일들을 위해, 종류 범위는 목적하는 운동학적 점도를 갖는 분획을 얻기 위해 생성물을 종류함으로써 조절된다. 윤활제는 좁은 탄소수 분포를 갖고, 따라서 좁은 종류 범위를 갖는 베이스 오일을 가짐으로써, 윤활제 오일들은 유사한 조건들 하에 유사한 방식으로 행동하는 상이한 크기의 분자들을 함유한다.
- [0166] 본 발명에 따른 베이스 오일은 높은 점성률을 갖고, 이는 높은 가격의 점성률 개선기(VII) 또는 다른 용어로 점성 변형기(VM)의 현저히 감소된 수율을 유도한다. VII가 차량 엔진들에서 최고량의 침착물들을 유발하는 첨가제인 것은 통상적으로 공지되어 있다. 또한, VII의 양의 감소는 비용의 현저한 절감을 초래한다. 또한, 베이스 오일이 무독성이기 때문에 종래의 광유 기재 생성물들에 전형적으로 존재하는 황, 질소 또는 방향족 화합물들을 함유하지 않으며, 그것은 최종 사용자가 오일 또는 오일 분무제에 노출된 용도들에 더욱 안전하게 사용될 수 있다.
- [0167] 더욱이, 본 발명에 따른 베이스 오일의 응답은 항산화제들 및 유동점 강하제들에 대해 극히 크고, 따라서 윤활제 오일들의 수명은 더 길어지고, 이들은 종래의 베이스 오일들에 기초한 윤활제들보다 추운 환경에서 사용될 수 있다.
- [0168] 분지된 포화 탄화수소 생성물이 포화 및 불포화 천연 지방산들로부터 생산되더라도, 그것은 어떠한 산소도 함유하지 않고, 따라서 그의 가수분해 안정성은 합성 에스테르 베이스 오일들의 그것보다 훨씬 더 크다. 에스테르 결합들의 부족으로 인해, 산성의 분해 생성물들의 형성이 최소화된다. 또한, 포화된 베이스 오일의 산화 안정성은 불포화 지방산 구조적 유닛들을 함유하는 에스테르 베이스 오일의 그것보다 더 크다.
- [0169] 에스테르들에 비교한 바, 본 발명의 베이스 오일은 원유로부터 유도된 종래의 베이스 오일들, Fischer-Tropsch 공정으로부터 얻어진 베이스 오일들, 및 탄화수소 베이스 오일들과 더 잘 호환되고, 마찬가지로 윤활제 부가제들과 잘 호환된다. 더욱이, 그것은 엘라스토머들과 호환되고, 따라서 그것은 변형 없이 현대 차량용 엔진들에 사용될 수 있다.
- [0170] 본 발명에 따른 베이스 오일의 추가의 장점은 그것이 API 그룹 III 베이스 오일 규격들을 충족시킨다는 것이다. 따라서, 그것은 새로운 엔진 시험을 수행할 필요 없이 동일한 상호 교환 규칙들에 따라 다른 그룹 III 베이스 오일들과 같은 엔진 오일 제형들에 사용될 수 있다.
- [0171] 본 발명의 베이스 오일은 바람직하게는 재생 가능한 천연 자원들에 기초한다. 본 발명의 공정의 출발 물질들은 전세계적으로 입수할 수 있고, 더욱이, 그 공정의 이용은 예를 들면 GTL 기술과 대조적으로 현저한 초기 투자에 의해 제한되지 않는다.
- [0172] 진보적인 공정의 생성물들은 그의 사용 및 폐기에 관하여 중성인 이산화탄소이고, 즉, 이들은 화석 출발 물질로부터 유도된 생성물들과 대조적인 분위기로 부하되는 이산화탄소를 증가시키지 않을 것이다.
- [0173] 본 발명의 추가의 장점은 선행 기술의 해결책의 그것들에 비교하여 우수한 저온 특성들 및 세탄가를 갖는, 생물학적 기원의 디젤 연료 성분에 관한 것으로, 여기서 지방산 메틸 에스테르들에 기초한 성분들이 사용된다. 저온 특성들과 연관된 문제점들은 지방산들로부터 유도된 왁스상 n-파라핀들을 이성질화시켜 이소파라핀들을 제공함으로써 피하게 된다.
- [0174] 얻어진 중간 종류물 디젤 연료 성분은 디젤 연료용 성분으로서, 이소파라핀 용매로서 및 램프 오일로서 특히 적절한 생물학적 기원의 양질의 탄화수소 성분이고, 그의 세탄가는 70을 훨씬 초과하는 것이고, 흐름점은 -30°C 만큼 낮다. 엔진의 오염(fouling)은 당업계에 이미 공지된 생물학적 기원의 연료들에 비교하여 감소될 것으로

예상될 수 있고, 상기 연료들은 불완전 연소되는 에스테르 성분들을 함유한다. 더욱이, 조성물의 밀도는 낮아진다. 조성물은 자동차 기술이나 논리의 어떠한 변화도 요구하지 않는다. 에스테르들에 기초한 생성물들에 비교하여 단위 부피당 생물학적 성분의 더 큰 에너지 함량은 장점으로 언급될 수도 있다.

[0175] 임의의 예비 수소 첨가 단계에 의해, 탄화수소 쇄들의 이중 결합들의 부반응들이 감소될 수 있다. 중합, 고리 형성 및 방향족화와 같은 부반응들은 촉매 상에 코우크 형성을 유발하고, 그에 따라 그의 수명을 감소시킨다. 고리 형성 및 중합 반응은 탄화수소 성분들의 점성을 변화시키기도 한다. 더욱이, 상기 예비 수소첨가 반응은 최종 베이스 오일 생성물의 개선된 수율을 초래한다.

[0176] 탄화수소 쇄 연장 외에, 산소는 수소 소비를 최소화하기 위한 공정에 선호되는 케톤화 반응에 의해 이산화탄소로서 피드스톡으로부터 제거될 수 있다. 이성질화에 의해, 생성물의 저온 특성들은 점성 특성들에 의한 간섭 없이 개선될 수 있다.

[0177] 본 발명의 용액에 의해, 높은 수소 부분압이 전체 공정 전반에 유지될 수 있고, 불순물 레벨들을 낮게 유지한다. 일산화탄소, 이산화탄소 및 물 함량은 HD0 단계에서 또는 별개의 가스/액체 분리 용기에서 가벼운 스트리핑이 이성질화 이전에 잔류 불순물들을 제거하기에 충분한 정도까지 낮아질 수 있다.

[0178] 본 발명의 장점들은 또한 이성질화 촉매의 보호를 포함하고, 따라서 그의 불활성화를 방지한다.

[0179] 본 발명에 따른 공정에 의해 생산된 탄화수소 성분들의 특성은 우수하고, 또한 특정 탄소수를 갖는 지방산들로부터 생산된 생성물들의 종류 범위들은 VHVI 베이스 오일들의 그것보다 상당히 좁다. 이 생성물들은 혼합 제한 없이 베이스 오일들로서 적합하고, 더욱이, 이 생성물들은 윤활제 부가제들과 잘 호환된다.

실시예

[0180] 본 발명은 본 발명의 범위를 제한하려는 의도 없이 다음 실시예들에 의해 예시된다. 실시예들에서 제조된 탄화수소 성분들의 특성들이 표 4에 예시된다. 마찬가지로, 선행 기술의 베이스 오일들의 일부의 특성들이 표 5에 도시된다. 그러나 본 발명은 실시예들에 개시된 구체예들로 제한되지 않음이 명백하다.

[0181] 실시예 1.

[0182] 스테아르산 분획($C_{17}H_{35}COOH$)으로부터 탄화수소 성분의 제조

[0183] 식물 오일들(아마인유, 대두유, 및 평지씨 오일)의 혼합물을 가수분해 및 증류에 의해 전처리하여 탄소수에 따른 지방산 분획들을 얻었다. 이렇게 얻어진 C18 산 분획은 피드로서 사용되었고, 이 분획은 생물학적 기원의 파라핀계 디젤 연료에 의해 희석되는 것이다. 이렇게 얻어진 피드스톡의 C18 산 함량은 31중량%였다. 피드스톡의 이중 결합들은 선택적으로 예비 수소 첨가되고, 스테아르산은 MnO_2 촉매를 사용하는 관형 반응기 내에서 대기압에서 연속적으로 케톤화되었다. 반응기의 온도는 $370^{\circ}C$ 였고, 전체 피드의 WHSV는 3 l/h였다. 희석제 중에서는 22중량%의 18-펜타트리아콘탄, 또는 스테아론이 케톤화 생성물로서 얻어졌다.

[0184] 다음 단계에서, 앞서 얻어진 스테아론/희석제 혼합물은 건조 및 활성화된 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매를 사용하는 고압 Parr 반응기 내에서 수소화탈산소화되어 선형 파라핀들을 제공하였다. 케톤은 5MPa의 압력 하에 $330^{\circ}C$ 에서 수소 첨가되었고, 어떠한 케톤 피크도 FTIR 스펙트럼에서 검출되지 않을 때까지 300 rpm으로 혼합된다. 71중량%의 선형 C35 파라핀이 스테아르산으로부터 얻어졌다.

[0185] 앞서 얻은 파라핀 왁스는 Parr 반응기 중에서 이성질화되어 감소된 Pt 분자체/ Al_2O_3 촉매를 사용하여 베이스 오일 등급의 분지된 파라핀을 제공한다. 파라핀/희석제의 예열된 혼합물은 $-6^{\circ}C$ 의 유동점이 얻어질 때까지 $340^{\circ}C$ 에서 3 MPa의 수소압 하에 이성질화되었다. 마지막으로, 가벼운 분획들은 감소된 압력에서 생성물로부터 증류되었고, 이어서 구조토를 통해 여과시킴으로써 파라핀계 생성물의 마무리 가공이 이어졌다. 탄화수소 성분들은 다른 지방산들 및 디카르복실산들과 유사한 방식으로 생산될 수 있다.

[0186] 실시예 2

[0187] 야자유로부터 유도된 지방산들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0188] 야자유가 가수분해되었다. 야자유로부터 유도된 지방산들이 상기 지방산들의 이중 결합들의 선택적인 예비 수소 첨가 반응에 이어 피드스톡으로서 사용되었다. 수소 첨가 반응 후, 지방산 조성물은 다음과 같다: C14 1%, C16 44%, C18 54%, 및 C20 1%, 모든 백분율은 중량 단위이다. 지방산들은 실시예 1에서와 같이 케톤화되었다.

케톤화 이후, 용매가 증류되어 다음 조성을 갖는 생성물을 생성한다: C15COC15 케톤 10.4중량%, C15COC17 케톤 42.1중량%, 및 C17COC17 케톤 43.6중량%.

[0189] 케톤화 단계에서 얻어진 케톤 혼합물은 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 Parr 반응기에서 수소화 탈산소화되어 선형 파라핀들을 제공한다. 수소화탈산소화는 3.3MPa의 압력 하에 330℃에서 수행되었고, 300 rpm으로 혼합된다. 다음 조성: 즉, C33 쇠 41.8중량%, C34 쇠 2.1 중량%, 및 C35 쇠 43.8중량%를 갖는 선형 파라핀이 야자유로부터 얻어졌다.

[0190] HD0 단계에서 얻어진 선형 파라핀 왁스는 Parr 반응기에서 이성질화되어 환원된 Pt 분자체/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 베이스 오일 등급의 분지된 파라핀들을 제공한다. 이성질화는 생성물의 유동점이 -15℃ 미만이 될 때까지 3MPa의 수소압 하에 340℃에서 수행되었다. 마지막으로, 가벼운 분획들은 감압 하에 완전히 증류되었다.

[0191] 야자유는 C16 및 C18 지방산들을 함유하고, 따라서 탄화수소 성분은 실시예 1의 생성물에 비해 더 큰 증류 범위 및 더 낮은 운동학적 점도를 갖는다. 탄화수소 성분들은 또한 다른 식물 및 어류 오일들 및 동물 지방들과 유사한 방식으로 생산될 수도 있다.

[0192] 실시예 3

[0193] 동물 지방들로부터 유도된 지방산들의 메틸 에스테르들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0194] 정제된 동물 지방은 소듐 메톡시드 촉매의 존재 하에 0.1MPa의 압력 하에 70℃에서 메탄올에 의해 기본적인 조건들 하에 2단계로 에스테르 교환되고, 따라서 지방산들의 메틸 에스테르들을 생산한다. 반응 혼합물은 산 및 물로 세척함으로써 정제되었고, 지방산 메틸 에스테르들의 혼합물이 건조되었다. 동물 지방으로부터 유도된 메틸 에스테르들의 혼합물의 지방산 조성은 다음과 같았다: C14:0 2중량%; C16:0 23중량%, C16:1 3중량%, C18:0 13중량%, C18:1 40중량%, C18:2 11중량%, C18:3 1중량%,

[0195] 앞서 얻어진 지방산 메틸 에스테르들의 혼합물은 공정의 피드스톡으로서 사용되었고, 생물학적 기원의 파라핀계 디젤에 의해 희석되었다. 피드스톡의 지방산 메틸 에스테르 함량은 30중량%였고, 피드스톡은 실시예 1에 개시된 바와 같이 관형 반응기 내에서 연속적으로 케톤화되는 것이다. 포화 케톤들 및 불포화 케톤들 모두 생성물로서 얻어졌다. 이들의 탄소수는 다음과 같았다: C21-C28 케톤들 10중량%, C29 케톤들 3중량%, C31 케톤들 10중량%, C33 케톤들 33중량%, 및 C35 케톤들 20중량%.

[0196] 케톤 혼합물은 먼저 실시예 2에 개시된 바와 같이 Parr 반응기에서 수소화탈산소화되었고, 실시예 2에 따른 이성질화가 이어졌다. 탄화수소 성분들은 또한 식물 및 어류 오일로부터 유도된 메틸 에스테르들로부터 유사한 방식으로 생산될 수 있다. 케톤화 촉매의 수명은 지방산들 대신에 부식성이 적은 메틸 에스테르들을 사용함으로써 연장될 수 있다.

[0197] 실시예 4

[0198] 금속 스테아레이트들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0199] 금속 스테아레이트 (CH₃(CH₂)₁₆COO)₂Mg가 340℃에서 Parr 반응기에서 대기압 하에 300 rpm의 혼합 속도로 케톤화되었다. 생성물로서 얻어진 스테아론 또는 C35 케톤은 실시예 1에 개시된 바와 같이 수소화탈산소화 및 이성질화되었다. 이렇게 얻어진 생성물은 실시예 1의 생성물에 대응한다. 탄화수소 성분들은 또한 식물 및 어류 오일들 또는 동물 지방들의 비누화에 의해 얻어진 지방산들의 금속염들 뿐만 아니라 식물 오일들, 동물 지방들 및 어류 오일들로부터 유도된 지방산들의 다른 금속 염들로부터 유사한 방식으로 생산될 수도 있다. 금속 염들이 사용되는 경우에 케톤화에 어떠한 특수 촉매도 요구되지 않는다.

[0200] 실시예 5

[0201] 톨유 중의 카르복실산들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0202] 증류된 톨유 지방산들이 모르데나이트 타입 제올라이트에 의해 Parr 고압 반응기에서 이성질화되었다. 전체 반응 혼합물로 계산된 톨유 지방산들, 5중량%의 촉매 및 3중량%의 물이 반응기에 놓이고, 공기는 질소를 퍼지하면서 오토클레이브로부터 제거되었다. 혼합물은 300 rpm으로 교반되었다. 반응기는 280℃로 가열되고, 1.8 MPa의 질소 분위기 하에 6시간 동안 유지되었다. 냉각 후, 얻어진 반응 혼합물은 오토클레이브로부터 취해지고, 제올라이트가 여과되었다. 여액은 감압 하에 증류되어 단량체성 산들을 생성한다.

[0203] 이렇게 얻어진 단량체성 산들은 오토클레이브에 놓이고, 이중 결합은 반응이 완료될 때까지 2MPa의 수소 분위기

하에 탄소상 Pd 5중량%를 함유하는 촉매에 의해 150℃에서 수소 첨가되었다. 촉매량은 단량체성 산 2중량%였다. 이어서, 반응 혼합물이 냉각되고, 촉매가 여과되었다.

[0204] 얻어진 조악한 분지쇄 지방산들은 종래 용매 분획화 공정에 적용되어 이성질화된 지방산들을 생성한다. 조악한 분지쇄 지방산들에, 헥산의 중량의 2배량이 부가되었다. 이 혼합물이 -15℃로 냉각되었고, 비이성질화된 지방산들의 결과의 결정들이 여과되었다. 이어서, 헥산은 여액으로부터 증류되어 정제된 이성질화된 지방산들을 생성한다.

[0205] 이소스테아르산은 30/70 중량% 비율로 생물학적 기원의 파라핀계 디젤에 의해 희석되었다. 이렇게 얻어진 혼합물은 MnO₂ 촉매를 사용하여 관형 반응기 내의 대기압에서 연속적으로 케톤화되었다. 반응기의 온도는 370℃이고, WHSV는 1.7A이고, 이성질화된 케톤들의 혼합물이 생성물로서 얻어졌다.

[0206] 이성질화된 케톤들의 혼합물은 실시예 2에서와 같이 Parr 반응기에서 HDO 단계에서 수소 첨가되었다. 용매들은 감압 하에 최종 생성물로부터 증류되었다. 이후, 생성물은 용매 왁스 제거에 적용되어 선형 파라핀들을 제거하였고, 마지막으로 파라핀계 생성물은 규조토를 통해 여과시킴으로써 마무리되었다. 주로 분지된 파라핀들은 최종 생성물로서 얻어졌다. 탄화수소 성분들은 다른 이성질화된 지방산들로부터 또는 식물, 동물 및 어류 기원의 지방산들의 이성질화된 메틸 에스테르들로부터 유사한 방식으로 생산될 수도 있다.

[0207] 실시예 6

[0208] 톨유 지방산들 및 카르복실산들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0209] 톨유로부터 지방산들의 증류된 혼합물은 실시예 5에 개시된 바와 같이 이성질화되고 예비 수소 첨가되었다. 이렇게 얻어진 이소스테아르산 분획 및 C6 디카르복실산(아디프산)이 1:3의 몰비로 혼합되었고, 혼합물은 300 rpm의 혼합속도로 340℃에서 MgO 촉매를 사용하여 Parr 반응기 중에서 대기압 하에 케톤화되었다.

[0210] 케톤 혼합물은 실시예 1에서와 같이 Parr 반응기에서 HDO 단계에서 수소 첨가되었고, 가벼운 분획들은 감압 하에 최종 생성물로부터 증류에 의해 분리되었다. 다른 실시예들과 비교한 바, 더 긴 쇠들을 갖는 분지된 파라핀들이 생성물들로서 얻어졌다. 탄화수소 성분들은 식물, 동물 및 어류 기원의 다른 지방산들 또는 지방산 메틸 에스테르들 및 디카르복실산들로부터 유사한 방식으로 생산될 수도 있다. 케톤화 및 수소화탈산소화 후에 얻어진 지방산들 또는 대안으로 왁스들이 이성질화에 적용될 수 있다.

[0211] 표 4

[0212] 실시예 1-6에서 생산된 생성물들의 특성들

[0213]

분석	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 5	실시예 6	방법
KV100(mm ² /s)	5,2	4,3	5,8	6,5	16,4	ASTM D445
KV40(mm ² /s)	23,0	18,3	27,7	34,0	150,5	ASTM D445
VI,0	164	153	159	148	115	ASTM D2270
유동점(℃)	-6	-21	-18	-12	-12	ASTM D5950
GC-증류(℃)						ASTM D2887
10%	419	375		455		
50%	475	457		481		
90%	486	474		497		
GC-Noack 휘발성, 중량%	5,8	12,5		4,2		DIN 51581-2
분자 분포, 중량%						
n-파라핀들	<1			<1		GC
i-파라핀들	88			31		FIMS
모노나프텐들	12			49		FIMS
디나프텐들	0			20		FIMS
기타 나프텐들	0			0		FIMS
황, ppm	<1			1		ASTM D3120/D4294
질소, ppm	<1			<1		ASTM D4629

[0214] 표 5

[0215] 선행 기술의 베이스 오일들의 특성들

[0216]

분석	API GpIII, HC-CDW	API GpIII, HC-CDW	API GpIII, SW	API GpIV, PAO	방법
KV100(cSt)	4.29	6.00	4.0	5.7	ASTM D445
KV40(cSt)	20.0	33.1	16.8	30	ASTM D445
VI	122	128	140	135	ASTM D2270
유동점(℃)	-18	-12	-21	< -63	ASTM D5950
-30℃에서 CCS(cP)	1750	4100		2300	ASTM D5293
-35℃에서 CCS(cP)	3100	7800	1560	3850	ASTM D5293
GC-중류(℃)					ASTM D2887
10%	395	412	394		
50%	421	459	421		
90%	456	513	459		
GC-Noack, 중량%	13.3	5.8	12.5		DIN 51581-2
분자 분포, 중량%					
방향족들	0.0	0.0	0.0	0.0	ASTM D2549
파라핀들	37.0	26.8	72.4	100	FIMS
모노나프텐들	37.3	39.3	23.9	0	FIMS
디나프텐들	16.1	20.3	3.5	0	FIMS
기타 나프텐들	9.8	13.6	0.2	0	FIMS
황, ppm	<0.2	<0.2		<1	ASTM D3120/ D4294
질소, ppm	<1	<1		<1	ASTM D4629

[0217] HC-CDW = 하이드로 크랙된 촉매적으로 왁스 제거된 베이스 오일

[0218] 실시예 7

[0219] 야자유로부터 유도된 지방산들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0220] 야자유가 가수분해되었다. 야자유로부터 유도된 지방산들이 상기 지방산들의 이중 결합들의 선택적인 예비 수소 첨가 반응에 이어 피드스톡으로서 사용되었다. 지방산들은 별개의 기화기 유닛 중에서 질소 퍼지에 의해 기화되었고, 촉매로서 MnO_2 를 사용하는 관형 반응기 중에서 대기압에서 연속적으로 케톤화되었다. 반응기 온도는 380℃였고, 피드의 WHSV는 1 l/h-1이었다.

[0221] 케톤화 단계에서 얻어진 C31, C33, C35 케톤 혼합물은 건조되고 활성화된 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매를 사용하는 관형 고정층 반응기에서 연속적으로 수소화탈산소화되어 선형 파라핀들을 제공한다. 수소화탈산소화는 4MPa(40 바)의 압력 하에 270℃에서 1 l/h의 WHSV로 수행되었다.

[0222] HDO 단계에서 얻어진 선형 파라핀 왁스는 환원된 Pt 분자체/ Al_2O_3 촉매를 사용하여 관형 고정층 반응기에서 연속적으로 이성질화되어 환원된 Pt 분자체/ Al_2O_3 촉매를 사용하는 분지된 파라핀들을 제공한다. 이성질화는 생성물의 유동점이 -15℃ 미만인 될 때까지 4MPa의 수소압 하에 340℃에서 수행되었다. 마지막으로, 가벼운 분획들은 감압 하에 증류되고 분리되었다.

[0223] 탄화수소 성분들은 또한 다른 식물 및 어류 오일들 및 동물 지방들과 유사한 방식으로 생산될 수도 있다.

[0224] 표 6

[0225] 실시예 7에서 생성물들의 특성들

[0226]

방법	분석	베이스오일 >413℃	베이스오일 356-413℃	베이스오일 170-356℃
ASTM D 4052	밀도@15℃, kg/m ³	821.8	810.1	775.3
ASTM D 5950	유동점, °C	-23	-32	
ASTM D 5771	흐림점, °C	-6.8	024.7	< -50
EN 116	저온 필터 막힘점, °C			< -45
ENISO 2719	플래쉬점 PMcc, °C			84.0
	IQT 세탄가			73
ASTM D 5293	CCS-30, mPas	1780		
	CCS-35, mPas	2920	690	
ASTM D 445	kV40, cSt	25.7	10.9	2.4
ASTM D 445	kV100, cSt	5.4	2.9	
ASTM D 2270	VI	153	126	
ASTM D 2887	0.5%, °C			171
	10%, °C	431	355	199
	50%, °C	453	384	267
	90%, °C	497	415	339
	99.5%, °C			361
DIN 51581-2	GC Noack	4.4	33.1	
FIMS	파라핀들	90.5		
	모노나프텐들	9.5		
	디나프텐들	0		
	기타 나프텐들	0		
EN12916	모노아로마틱스 %			0.2
	디아로마틱스 %			<0.1
	트리아로마틱스 %			<0.02
ASTM D 3120	S, mg/kg	0	0	1.1
ASTM D 4629	N, mg/kg	0	0	<1
ENISO 12205	산화 안정성 (g/m ³) 최대			1

[0227] 실시예 8

[0228] 탄화수소 성분의 생물학적 기원의 결정

[0229] 생물학적 기원의 탄화수소 성분이 그룹 III 베이스 오일 기원의 광유 내로 칭량되고, 철저히 혼합되었다. 제1 시료에 대해, 생물학적 기원의 탄화수소 성분 0.5014g이 칭량되었고, 그룹 III의 베이스 오일 성분이 10.0000 g의 전체 중량을 얻는 양으로 부가되었고; 제2 시료에 대해, 생물학적 기원의 탄화수소 성분 1.0137g이 칭량되었고, 그룹 III의 베이스 오일 성분이 10.0232g의 전체 중량을 얻는 양으로 부가되었다. 측정된 결과들은 아래 표 7에 요약된다. 방사선 활성 탄소(¹⁴C 동위 원소)의 함량은 1950년의 대기 중의 방사선 활성 탄소 함량에 기초하여 "현재 탄소 백분율(percent modern carbon)"로 표현된다. 현재, 대기 중의 방사선 활성 탄소의 함량은 약 107%이다. δ ¹³C 값은 안정한 탄소 동위 원소들 ¹³C/¹²C의 비율을 보여준다. 이 값에 의해, 우리의 공정에서 발견된 동위 원소 분획화가 정정될 수 있다. 실제 결과들은 최종 컬럼에 나타난다.

[0230] 표 7

[0231] 방사선 활성 탄소의 함량

[0232] 시료	¹⁴ C 함량, %	δ ¹³ C	바이오 비율, %
광유	0.1±0.07	-29.4	0
바이오 오일	106.7±0.4	-28.9	100
광유 + 바이오 오일, 5중량%	5.0±0.3	-29.3	4.60±0.28
광유 + 바이오 오일, 10중량%	10.8±0.3	-26.9	10.04±0.29

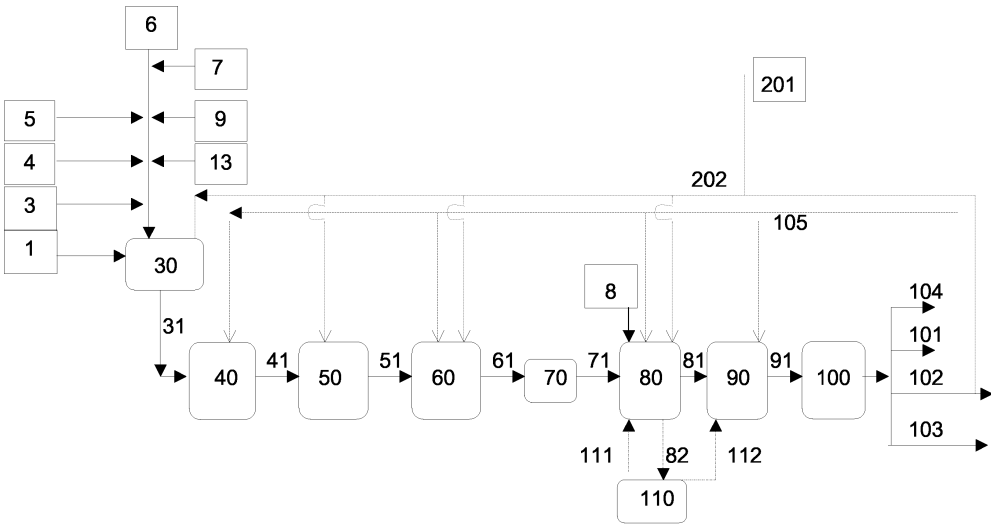
[0233] 실시예 8

[0234] 탄소수 분포

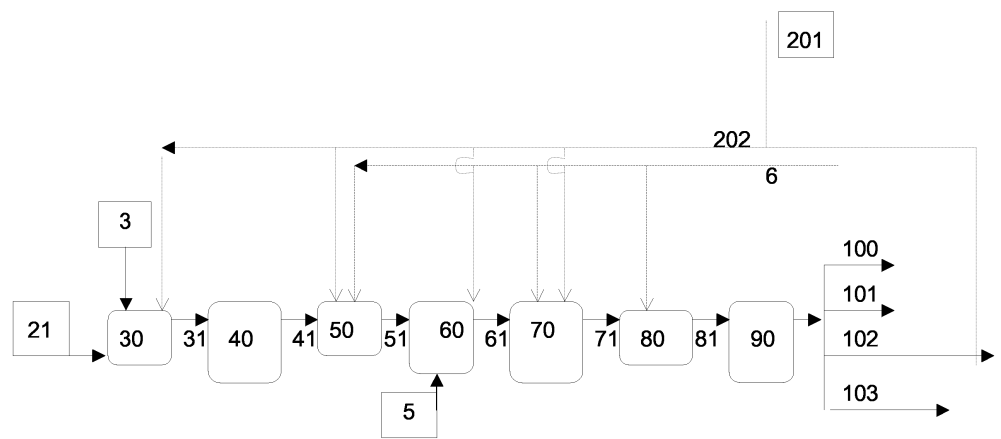
[0235] 베이스 오일 생성물의 특정 탄소수 범위 중의 탄화수소의 비율은 증류에 의존한다. 도 3에서, 본 발명의 베이스 오일들(360℃ 자름) 및 VHVI(413-520℃ 자름)의 탄소수 분포가 도시된다. 본 발명에 따른 베이스 오일들의 탄소수 분포는 증류가 C26 파라핀에 대응하여 > 413℃에서 유사한 방식으로 잘릴 때 종래의 베이스 오일들의 그것보다 좁다. 좁은 탄소수 분포 외에, 본 발명의 베이스오일들은 도 3에 나타낸 바와 같이, 동일한 점도 범위(KV100 약 4 cSt)의 종래 생성물에 비교하여 더 많은 양의 더 큰 비등점 분획들을 함유하기도 한다. < C31의 탄소수를 갖는 더 낮은 비등점 성분들은 이성질화 중의 크래킹에 기인한다. 더 높은 비등점의 화합물들은 VI를 증진시킨다.

도면

도면1



도면2



도면3

