



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월10일
(11) 등록번호 10-1102879
(24) 등록일자 2011년12월29일

(51) Int. Cl.
C10M 105/02 (2006.01) C10M 105/04 (2006.01)
C10G 69/04 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7016961
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월12일
심사청구일자 2008년09월25일
(85) 번역문제출일자 2008년07월11일
(65) 공개번호 10-2008-0079310
(43) 공개일자 2008년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2006/050550
(87) 국제공개번호 WO 2007/068797
국제공개일자 2007년06월21일
(30) 우선권주장
20055665 2005년12월12일 핀란드(FI)
60/749,035 2005년12월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성01056792 A
US4026960 A
US4317948 A
US20040230085 A1

(73) 특허권자
네스테 오일 오와이제이
핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
(72) 발명자
코이부살미, 에이자
핀란드, 에프아이-06830 쿨룬킬레, 타라메엔티에 31
킬펠레이넨, 일카
핀란드, 에프아이-06830 쿨룬킬레, 타라메엔티에 31
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박경재

전체 청구항 수 : 총 15 항

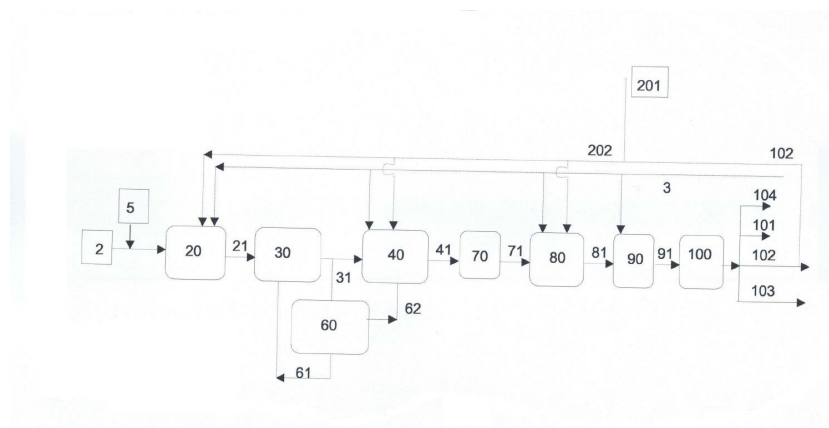
심사관 : 양경식

(54) 분지형 탄화수소 성분의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 생물학적 기원의 고 품질 탄화수소 베이스 오일을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 알돌 축합, 수첨탈산소반응 및 이성질체화 단계를 포함한다. 바람직하게는 생물학적 기원의 알데하이드 및/또는 케톤이 원료로서 사용된다.

대표도



(72) 발명자

카르후넨, 피르코

핀란드, 에프아이-02210 에스푸, 케스키원티에 13
지

마티카이넨, 조르마

핀란드, 에프아이-00430 헬싱키, 카렐란티에 19

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

베이스 오일을 제조하기 위한 방법에 있어서, 원료가 C1-C40 알데하이드, C3-C79 케톤, C2-C40 하이드록시 알데하이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는데, 80-400℃ 범위의 온도로 알칼리 또는 알칼린 토금속 하이드록사이드인 알돌 축합 촉매의 존재하에서 축합되고, 축합 생성물은 100-500℃ 범위 온도의 0.1-20 MPa의 수소 압력하에서, 수첨탈산소화 촉매의 존재하에 수첨탈산소반응되고, 100-500℃ 범위 온도의 0.1-20 MPa의 수소 압력하에서, 이성질체화 촉매의 존재하에 수소이성질화 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 원료가 포화 C4-C24 지방 알데하이드, C3-C47 케톤 및 C4-C24 하이드록시 알데하이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 공급물 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 공급물 성분이 식물유, 식물 왁스 및 식물 지방; 동물유, 동물 지방 및 동물 왁스; 어유, 어류 지방 및 어류 왁스; 재생 식품등급 지방 및 오일; 유전적 가공에 의해 얻어진 지방, 오일 및 왁스; 해조류 및 곤충으로부터 유도된 오일 및 지방; 산 가수분해 공정에 의해 카보하이드레이트로부터 제조된 알데하이드 및 케톤, 및 상기 출발물질들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된, 생물학적 기원의 출발물질로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 수첨탈산소 반응이 150-350℃의 온도에서 1-15 MPa 범위의 수소 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 수첨탈산소화 촉매가 지지체 및 원소 주기율표의 그룹 VIII 또는 그룹 VIA의 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 수소이성질화가 200-400℃의 온도에서 1-15 MPa 범위의 수소 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 수소이성질화 촉매가 원소 주기율표의 그룹 VIII의 금속, 분자 시브 또는 지지체 또는 분자 시브와 지지체를 함유하며, 지지체는 알루미나 또는 실리카 또는 알루미나와 실리카인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 축합 전에 예비수소화가 예비수소화 촉매의 존재하에서 50-400℃, 0.1-20 MPa 범위의 수소 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 예비수소화 촉매가 원소 주기율표의 그룹 VIII 또는 VIA또는 VIII과 VIA의 지지된 금속을 함유하고, 지지체는 활성화된 탄소 또는 알루미나 또는 실리카 또는 알루미나와 실리카인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 또는 탄화수소의 혼합물이 원료에 첨가되거나, 처리 단계들에 회석제로서 첨가되거나, 원료에 첨가되고 처리 단계들에 회석제로서 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 디젤 성분 및 가솔린이 부산물로서 생성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 10항에 있어서, 상기 촉매가 Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo 또는 CoMo 금속 및 지지체를 함유하고, 상기 지지체는 활성화된 탄소 또는 알루미나 또는 실리카 또는 알루미나와 실리카인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 12항에 있어서, 상기 촉매가 분자 시브 및; Pd, Pt 또는 Ni 금속, 또는 지지체, 또는 Pd, Pt 또는 Ni 금속과 지지체를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 13항에 있어서, 축합 전에 예비수소화가 예비수소화 촉매의 존재하에서 150-300℃의 온도로 1-10 MPa 범위의 수소 압력하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 14항에 있어서, 상기 촉매가 지지된 Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo 또는 CoMo촉매를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 성분을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로서, 특히 새로운 형태의 베이스 오일(base oil)로서 사용하기 위한, 생물 기원의 고품질 분지형 포화 탄화수소 성분을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 알돌 축합, 수첨탈산소 반응(hydrodeoxygenation) 및 이성질체화(isomerization) 단계를 포함하는 이 방법은 식물유, 동물 지방, 천연 왁스 및 카보하이드레이트로부터 유도된, 생물 기원의 원재료로부터 기인하는 원료물질을 이용한다. 또한, 이에 상응하는 합성 물질 및 이들의 조합이 원료물질로서 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 베이스 오일은 일반적으로 자동차용 윤활유, 산업용 윤활유 및 윤활 그리스와 같은 윤활유의 제조에 사용될 수

있다. 이들은 또한, 프로세스 유(process oil), 화이트 오일(white oil) 및 금속 가공유로서 사용된다. 최종 윤활유는 두 개의 일반적인 성분, 윤활 베이스 오일 및 첨가제로 이루어진다. 윤활 베이스 오일은 이 최종 윤활유에서 주성분이고 최종 윤활유의 특성에 매우 영향을 미친다. 일반적으로, 몇몇 윤활 베이스 오일은 개별적인 윤활 베이스 오일 및 개별적인 첨가제의 혼합을 변화시키므로서 다양한 최종 윤활유를 제조하는데 사용된다.

[0003] 미국 석유 협회(American Petroleum Institute (API)) 분류의 그룹 III 또는 IV에 따른 베이스 오일은 고급 윤활유에 사용된다. API 베이스 오일 분류는 하기 표 1에 도시되어 있다.

[0004] [표 1]

[0005] API 베이스 오일 분류

그룹	포화 탄화수소, wt% (ASTM D 2007)	황, wt% (ASTM D 1552/D 2622/D 3120 /D 4294/D 4927)	점도지수(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
IV	모든 폴리알파올레핀(PAO)		
V	그룹 I-IV에 속하지 않는 모든 다른 베이스 오일		

[0007] 그룹 III의 오일은 수소화 분해(hydrocracking)에 의해 조 오일로부터 현대적 방법에 의해 그리고 이어서 분지형 파라핀을 제공하도록 왁스성 선형 파라핀의 이성질체화에 의해 제조된, 매우 높은 점도 지수(VHVI)를 갖는 베이스 오일이다. 그룹 III의 오일로는 또한 미네랄 오일로부터의 슬랙 왁스(Slack Wax) 파라핀으로부터, 그리고 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성에 의해 얻어진 왁스(GTL 왁스)로부터, 즉 상응하는 이성질체화 기술을 사용하여 석탄 또는 천연가스로부터 제조된 베이스 오일을 포함한다. 그룹 IV의 오일은 합성 폴리알파올레핀(PAO)이다. 유사한 분류도 ATIEL(Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants, 또는 Technical Association of the European Lubricants Industry)에 의해 사용되는데 상기 분류도 그룹 VI: 폴리인터날-올레핀(PIO)를 포함한다. 공식적인 분류 이외에 그룹 II+도 이 분야에서 일반적으로 사용되는데 이 그룹은 110 이상이지만 120 이하인 점도 지수를 갖는 포화 및 비-유황 베이스 오일을 포함한다. 이 분류에서, 포화된 탄화수소로는 방향족류가 아닌 파라핀성 및 나프텐성 화합물을 포함한다.

[0008] 또한, API 1509에 따른 다음과 같은 베이스 원료를 위한 정의가 이용가능하다: "베이스 원료는 동일한 규격으로 단일 제조자에 의해 제조된 윤활유 성분이다(원료 원 또는 제조자의 위치와는 별도로); 이것은 동일한 제조자의 규격을 충족한다; 그리고 이것은 독특한 공식, 제품 확인 번호 또는 둘 모두에 의해 확인된다. 베이스 원료는 다양한 여러 공정을 사용하여 제조될 수 있다." 베이스 오일은 API-허여 오일에 사용된 베이스 원료 또는 베이스 원료의 블렌드이다. 베이스 원료 형태는 1) 미네랄 오일(파라핀성, 나프텐성, 방향족성), 2) 합성(폴리알파올레핀, 알킬화 방향족, 디에스테르, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 포스페이트 에스테르 및 실리콘) 및 3) 식물유이다.

[0009] 이미 오랫동안, 특히 자동차 산업은 윤활유를 요구하고 따라서 개선된 기술 특성을 갖는 베이스 오일을 요구한다. 최종 윤활유를 위한 규격은 우수한 저온 특성, 고 산화 안정성 및 저 휘발성을 갖는 제품의 요구가 증가하고 있다. 일반적으로, 윤활 베이스 오일은 100℃에서 약 3 cSt 이상의 동적 점성도(KV100); 약 -12℃ 이하의 유동점(PP); 및 약 100 이상의 점도지수(VI)를 갖는 베이스 오일이다. 일반적으로, 윤활 베이스 오일은 현재 통상적인 그룹 I 또는 그룹 II 경질 중성유보다 크지 않은 노악 휘발성(Noack volatility)을 가져야 한다.

[0010] 통상적인 미네랄 오일로부터 대부분의 요구 자동차 제조자들의 규격과 부합하는 윤활유를 제조하는 것이 더 이상 가능하지 않다. 일반적으로, 미네랄 오일은 종종 너무 높은 농도의 방향족, 황 및 질소 화합물을 함유하고, 또한 이들은 높은 휘발성 및 적절한 점도 지수, 즉 점도-온도 의존성을 갖는다. 또한, 항산화 첨가제에 대한 미네랄 오일의 응답은 종종 낮다. 합성 및 소위 반-합성 베이스 오일은 엔진 및 기어 오일에서와 같이 특히 자동차 윤활유에서 중요한 역할이 증가하고 있다. 유사한 개발이 산업용 윤활유에 대해서도 알 수 있다. 윤활유의 서비스 수명은 가능한 한 길고 따라서, 사용자에게 의한 빈번한 오일 교환을 피하고, 상업적 운송에 있어서 자동차의 유지 기간을 연장할 수 있는 것이 바람직하다. 과거 수십 년 동안, 승용차를 위한 엔진 오일 교환 간격이 최고 50,000 km로 5 배 증가했다. 중장비 차에 있어서는 엔진 오일 교환 간격은 현재 이미 100,000 km 수준에 있다.

- [0011] 윤활유의 제조는 환경, 건강 및 제품의 안전 요인과 관련된 일반적인 "라이프 사이클 접근(LCA)"에 의해 영향을 받는다. LCA가 목표로 하는 것은 제품의 서비스 수명 연장 및 제품의 제조, 사용, 취급 및 처리와 관련한 환경에 대한 결점을 최소화하는 것이다. 고급 베이스 오일의 보다 긴 오일 교환 간격은 비-재생가능한 미네랄 조 오일 계 원료 물질의 감소된 소비 및 보다 적은 량의 해로운 폐 오일 제품을 가져온다.
- [0012] 엔진 기술 및 베이스 오일 제조를 위한 요구 이외에 제한된 환경 요건도 산업이 보다 정교한 베이스 오일을 만들게 한다. 황 없는 연료 및 베이스 오일은 현대 자동차에서 새롭고 효율적인 항-오염 기술의 충분한 효과를 얻고 산화 질소, 휘발성 탄화수소 및 입자의 방출을 막을 뿐만 아니라 배기 가스에서 이산화 황의 직접적인 감소를 달성하기 위하여 요구된다. 유럽 연합은 이러한 연료가 2005년부터 시장에서 입수가능하고 2009년부터 판매 형태로만 되어야 한다고 결정했다. 통상적인 미네랄 오일 베이스 오일은 황, 질소, 방향족 화합물 및 전형적으로 휘발성 화합물을 함유한다. 이들은 새로운 엔진에 덜 적합하고 따라서, 보다 새로운 황 및 방향족류 없는 베이스 오일보다 환경적으로 더 유해하다.
- [0013] 오늘날, 윤활유의 제조에서 재생 오일 및 재생가능한 원료 물질의 사용은 자주 관심 대상이 된다. 탄화수소 성분을 제조하기 위해서 비-재생가능한 화석 원료 물질 대신에 생물 기원의 재생가능한 원료물질의 사용이 바람직 한데 이것은 화석 원료물질이 소모성이고 환경에 대한 영향이 유해하기 때문이다. 재생 오일과 관련된 문제들로는 고 품질을 갖는 베이스 오일을 얻기 위한 복잡한 정제 및 재처리 단계를 포함한다. 또한, 기능적이고 연장된 순환 물류 시스템의 개발은 고가이다.
- [0014] 현재, 에스테르만이 재생가능하면서 생물 기원인 윤활유에 사용된다. 상기 에스테르의 사용은 냉장 콤프레셔 윤활유용 오일, 바이오-유압 작동 유 및 금속 작업용 오일과 같은 몇몇 특정 적용으로 제한된다. 일반적인 자동차 및 산업용 윤활유에서, 이들은 주로 첨가제 규모로 사용된다. 고가 역시 에스테르의 사용을 제한한다. 또한, 엔진 오일 제형에 사용된 에스테르는 대체 에스테르의 화학적 조성이 기본적으로 유사한 경우에도 새로운 엔진 테스트를 수행하지 않고는 다른 에스테르와 상호 교환적이지 않다. 대신에, 순수한 탄화수소 구조로 이루어진 베이스 오일은 각각 다른 것과 부분적으로 상호 교환적이다. 또한, 에스테르와 관련된 약간의 기술적 문제도 있다. 극성 화합물로서 에스테르는 순수 탄화수소보다 큰 고무 팽윤 경향을 갖는다. 이것은 유압 적용에서 엘라스토머와 관련한 많은 문제들을 생성했다. 또한, 에스테르 베이스 오일은 가수분해되어 보다 쉽게 산을 생성하는데 이것은 윤활 시스템에서 부식을 야기한다. 또한, 에스테르의 보다 큰 단점은 비-극성 탄화수소 베이스 오일을 위해 개발된 첨가제가 에스테르 베이스 오일을 위해 효과적이지 않다는 것이다.
- [0015] 보다 긴 탄화수소 쇄를 갖는 불포화 및 분지형 알데하이드를 제조하기 위한 방법은 알돌 축합반응을 사용하여 알데하이드 및 케톤으로부터 출발하는 것이 이용가능하다. 반응은 알돌 축합을 진행하여 하이드록시 알데하이드 또는 하이드록시 케톤을 제공하고 이어서 공급물에 따라 불포화 알데하이드 또는 불포화 케톤을 생산하는 물의 분할(cleavage)을 진행한다. 반응에서, 일반적으로 염기성인 촉매는 80-400℃의 온도에서 사용된다. NaOH 및 Ca(OH)₂와 같은 염기성의 균질 촉매 및 Na/SiO₂와 같은 지지된 알칼리 금속은 Kelly, G.J. 등의, Green Chemistry, 2002, 4, 392-399에 기술된 바와 같이 이중 촉매로서 기술될 수 있다. 사급 암모늄 기를 함유하는 이온교환 수지는 저 탄소수 공급물이 축합될 때만 촉매로서 사용될 수 있는데 이는 수지가 고온에서 사용될 수 없기 때문이다.
- [0016] 지방 알콜은 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르의 수소화에 의해 제조될 수 있다. 알킬 에스테르로부터 알콜을 제조하기 위한 수소화 유니트의 세 가지 형태는 상업적 용도이다: 가스 상 수소화, 트리클-베드(trickle-bed) 수소화 및 현탁 수소화. 물론, 처음 두 가지는 고정 층 촉매(fixed bed catalyst)를 포함한다. 모든 공정에서, 구리 크로마이트를 함유하는 촉매는 20-30 MPa의 압력하의 200-250℃의 온도에서 사용된다. 불포화 지방 알콜은 크롬을 함유하지 않는 구리-아연 촉매를 사용하여 제조된다. 또한, 포화 알콜은 크롬, 철 또는 로듐으로 활성화된 니켈 촉매를 사용하여 약 20 MPa의 압력하의 200-230℃에서 제조될 수 있다.
- [0017] 지방 알데하이드는 탈수소 반응에서 수소를 제거함으로써 지방 알콜로부터 제조될 수 있다. 이 반응은 알콜의 수소화 반응과 반대이고, 따라서 흡열적이다. 탈수소화 반응에서는 상응하는 수소화 촉매를 사용하지만 온도가 더 높으며, 따라서 크래킹, 이성질체화, 고리화 및 중합과 같은 부 반응이 가능하다. 지지된 구리 크로마이트는 일반적으로 알콜로부터 알데하이드를 제조하는데 사용된다. 가스상 탈수소화에 있어서, 일반적으로 250-400℃의 온도 및 0.1-0.5 MPa의 압력이 사용된다. 또한, 일반적으로 상응하는 알데하이드가 촉매로서 알루미늄, 실리카-알루미늄, 하프늄 옥사이드 및 지르코늄 옥사이드를 사용하여 알콜로부터 제조될 수 있다. 이 공정의 생성물은 공정 온도를 변화시킴으로써 조절된다. 저온에서는 에테르가 얻어지고, 고온에서 알데하이드가 제공되는 반면에 올레핀은 일반적으로 300-350℃에서 얻어진다.

- [0018] 케톤을 제조하기 위한 방법은 공급물 분자의 관능기가 서로 반응하여 케톤을 형성하는 것으로 본 기술에서 알려져 있다. 형성된 케톤의 탄소 수는 반응된 공급물 분자의 탄소 수의 합과 비교할 때 하나 감소된다. 금속 또는 알칼린 토 금속의 산화물이 촉매로서 사용된다. EP 591297은 마그네슘 옥사이드 촉매를 사용하여 열분해 반응시킴으로써 지방산으로부터 케톤을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다. EP 0457665는 산화 철을 함유하는 보크사이트(bauxite) 촉매를 사용하여 트리글리세라이드, 지방산, 지방산 에스테르, 지방산 염 및 지방산 안하이드라이드로부터 케톤을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다.
- [0019] 지방산 원(fatty acid origin) 이외의 알데하이드 및 케톤은 바이오매스의 산 가수분해에 의한 카보하이드레이트로부터 제조될 수 있다. 헤미셀룰로오스로 이루어진 바이오매스의 주 구성성분은 펜토산(C5 카보하이드레이트)이고 셀룰로오스로 이루어진 바이오매스의 주 구성성분은 가수분해할 때 C5 당(펜토오스) 및 C6 당(헥소스)을 생산하는 헥소산(C6 카보하이드레이트)이다. 당에 있는 카르보닐 기는 주로 알데하이드이고 약간만 케톤이다. 5-탄당은 6-탄당보다 쉽게 감성이 되고, 산 가수분해에서 당 감성(sugar degradation)을 감소시키기 위한 하나의 방법은 두 단계 공정을 갖는 것이다. 첫 번째 단계는 5-탄당을 회복하기 위하여 마일드한 공정 조건 하에서 수행되는 반면에 두 번째 단계는 6-탄당을 회복하기 위하여 보다 가혹한 조건하에서 수행된다. 당은 미네랄 산 촉매의 존재하에서 더 반응되어 상응하는 알데하이드 또는 케톤을 생산한다. 두 개의 기본적인 형태의 산 공정이 있다: 각 공정의 변형과 함께, 회석 산 및 농축 산. 회석산 공정은 160-300℃의 고온 및 압력 하에서 수행되고, 계속되는 공정을 용이하게 하는, 수 초 또는 수 분 범위의 반응시간을 갖는다.
- [0020] FI 100248은 중간 유분(middle distillate)이 카르복실 산 또는 상기 식물유의 트리글리세라이드의 수소화로 선행 일반 파라핀을 얻고 상기 n-파라핀의 이성질체화로 분지형 파라핀을 제공함으로써 식물유로부터 얻어지는 두 단계의 공정을 제시하고 있다. 수소화는 330-450℃의 온도, 3 MPa 이상의 압력 및 0.5-5 l/h의 액체 시공 속도(LHSV)에서 수행된다. 이성질체화 단계는 200-500℃, 상승된 온도 및 0.1-10 l/h의 LHSV에서 수행된다.
- [0021] EP 209997은 조 오일로부터 유도된 왁스성 탄화수소의 이성질체화로 적은 양의 경량 프랙션만을 제조함으로써 베이스 오일을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 예를 들면 왁스성 수소화 분해 저유로부터 그룹 III의 베이스 오일을 제조하기 위해 사용된다.
- JP 01 056 792는 고분자량 폴리부텐 또는 폴리이소부틸렌과 조합한, 고 분지 구조를 갖는 $C_{30}H_{62}$ 의 분자식을 갖는 분지형 탄화수소인 스쿠알렌을 포함하는 식품가공 윤활유를 기술하고 있다. 서류 S.T. Gui, P.T. Cummings, H.D. Cochran, J.D. Moore, S.A. Gupta의 "Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of the Rheology of Linear and Branched Alkanes", International Journal of Thermophysics, 449-459쪽은 선형 및 분지형 탄화수소 유동학의 NEMD 시뮬레이션을 일컫는다. 특히, C10 (n-데칸, 용융 $T_m = -30^\circ C$), C16 (n-헥사데칸, $T_m = 18^\circ C$), C24 (n-테트라코산 $T_m = 52^\circ C$), C25 (10-n-헥실노나데칸) 및 C30 스쿠알렌이 연구되었다. US 4 026 960은 스쿠알렌과 매우 유사한 특성을 갖는 정밀 기계(크로노미터)용 윤활유로서 유용한 탄화수소 화합물 2,7,10,15,18,23-헥사메틸테트라코산을 기술하고 있다.
- US 4,317,948은 복분해 반응에 의해 알파- 및 내부 올레핀으로부터 윤활유를 제조하기 위한 방법을 제시한다.
- US 2004/230085는 수첨탈산소화되고 이어서 수소가성질화되는, 지방산 또는 지방산 에스테르와 같은, 생물학적 기원으로부터의 디젤 범위 탄화수소의 제조에 관한 것이다.
- US 3,501,546은 티타니아 촉매 상에 Pd를 사용함으로써 24 이하의 탄소 원자를 갖는 알콜 또는 알데하이드로부터 왁스성 파라핀 및 올레핀을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다. 상기 방법에서는 반응 공급 분자들 중 하나의 탄소가 없어지고 제한된 분지를 갖는 생성물이 얻어진다.
- [0022] 생물학적 원(sources)으로부터 기인하는 출발물질은 많은 양의 산소를 함유한다. 가공시에 산소는 물, 일산화탄소 및 이산화 탄소로 전환된다. 또한, 생물학적 기원의 출발 물질은 종종 촉매 오염물 및 귀금속 촉매의 억제제로서 알려진 질소, 황 및 인을 함유한다. 이들은 촉매의 서비스 수명을 감소시키고, 촉매의 재생 필요성을 빈번하게 한다. 베이스 오일 가공시에, 일반적인 파라핀들이 탄화수소 쉐에 분지를 얻기 위해 종종 이성질체화되고, 상기 분지는 저온 특성을 개선하다. 귀금속 촉매는 이성질체화 공정에서 사용된다. 이들은 매우 고가이며 촉매 오염에 매우 민감하다.
- [0023] 고급 베이스 오일을 제조하기 위한, 임의적으로 열 및/또는 화학적 및/또는 물리적 및/또는 기계적 전-처리 단계가 행해진, 헤테로원자를 함유하는 생물학적 기원의 출발물질 또는 중간체를 사용하는 방법이 기술된 것은 현재까지 없다.

[0024] 상기 교습을 기초로 선행 기술의 해결책과 관련된 문제들을 회피하거나 적어도 실질적으로 감소시키는 데 기여하는, 바람직하게는 생물학적 기원의 출발물질로부터 분지형 포화 탄화수소 성분을 제조하기 위한 대안 방법에 대한 명백한 필요성이 있다는 것을 알 수 있다.

[0025] 또한, 고급 베이스 오일을 위한 품질 요건에 부합하는 분지형, 비-극성 파라핀성 베이스 오일에 대한 명백한 필요성이 있는데, 상기 베이스 오일은 바람직하게는 생물학적 기원이고 통상적인 미네랄 베이스 오일보다 환경에 있어서 그리고 최종 사용자에게 있어서 보다 유리한 영향을 갖는다. 또한, 재생 가능한 원료를 사용하여 비 재생가능한 원료 물질을 절약하는 방법에 대한 필요성이 있다.

[0026] 발명의 목적

[0027] 본 발명의 목적은 탄화수소 성분을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0028] 본 발명의 또 다른 목적은 생물학적 기원의 출발물질을 사용하여 탄화수소 성분을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 또 다른 목적은 베이스 오일을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

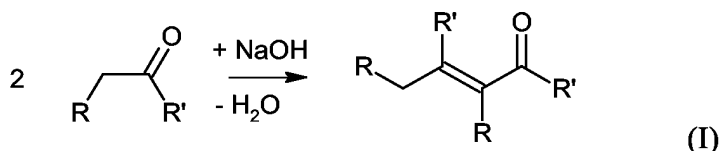
[0030] 본 발명의 또 다른 목적은 생물학적 기원의 출발물질로부터, 헤테로원자를 함유하지 않는 새로운 형태의 분지형 파라핀 베이스 오일을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명의 목적은 API 그룹 III의 요건에 부합하는 베이스 오일을 제공하는 것이다.

[0032] 본 발명 방법 및 베이스 오일의 특징은 첨부된 특허청구범위에 제시되어 있다.

[0033] 본 발명의 일반적 설명

[0034] 본 발명의 방법은 알데하이드와 케톤의 축합단계를 포함한다. 바람직하게는, 알데하이드 및 케톤은 지방산 또는 카보하이드레이트로부터 유도된다. 이 반응은 원료의 분자들이 서로 반응하여 얻어진 분지형 성분의 탄소쇄 길이를 증가시키는하기 구성 I에 제시되어 있다. 또한, 본 발명의 방법은 축합 생성물로부터 헤테로원자를 제거하기 위한 후속 수첨탈산소반응 단계 및 마지막으로 분자 구조에 분지를 만들고 파라핀성 생성물의 저온 특성을 개선시키기 위한 이성질체화 단계를 포함한다.



[0035] 여기서, R' = H (알데하이드), 또는 C3 - C23 (케톤); 및

[0037] R = C2 - C22.

[0038] 바람직하게는, 생물학적 기원의 출발물질로부터 비롯되는 원료가 기본적으로 사용된다. 또한, 이 방법은 임의적인 예비수소화, 마감처리 및 생성물 재순환 단계를 포함할 수 있다.

[0039] 알돌 축합반응은 공급물 스트림의 탄화수소쇄 길이를 증가시켜 생성물을 얻는데 사용되는데 이 생성물은 불포화 분지형 단관능성 카르보닐 화합물이다.

[0040] 여기서, 카르보닐 화합물은 알데하이드 또는 케톤의 카르보닐 관능성을 함유하는 화합물을 일컫는다.

[0041] 여기서, 지방산은 C1 이상의 탄소 수를 갖는 생물학적 기원의 카르복실산을 일컫는다.

[0042] 지방산으로부터 유도된 알데하이드 및 케톤; 및 지방 알데하이드 및 지방 케톤은 생물학적 기원의 지방산 또는 트리글리세라이드로부터 얻어진 알데하이드 및 케톤을 일컫는다.

[0043] 여기서, 수첨탈산소반응(HDO)은 수소에 의해 화합물로부터 산소를 제거하는 것이다. 물은 반응에서 해방되며 동시에 올레핀성 이중 결합이 수소화되고 어떤 황 및 질소 화합물이 제거된다. HDO 단계의 반응은 발열성(exothermal)이다. HDO 단계 후에 출발물질의 구조는 파라핀성이 된다.

[0044] 여기서, 포화 베이스 오일은 포화 탄화수소를 포함한다. 용어 "포화 탄화수소"는 파라핀성 및 나프텐성 화합물로서 방향족류가 아니다. 파라핀성 화합물은 분지형 또는 선형일 수 있다. 나프텐성 화합물은 일반적으로 사이클로펜탄 또는 사이클로헥산으로부터 유도된 사이클로파라핀 또는 사이클릭 포화 탄화수소이다. 나프텐성 화

합물은 단일 고리 구조(모노나프텐) 또는 두 개의 분리된 고리 구조(분리된 디나프텐), 또는 두 개의 융합 고리 구조(융합 디나프텐) 또는 셋 이상의 융합 고리 구조(폴리사이클릭 나프텐 또는 폴리나프텐)를 포함한다.

[0045] 이와 관련하여 탄소 수 범위의 폭은 최종 생성물에서 가장 큰 분자 와 가장 작은 분자 더하기 1의 탄소 수의 차이이다.

[0046] 이와 관련하여 압력은 일반 대기압과 관련한 게이지 압력이다.

[0047] 원소 주기율표의 분류는 IUPAC 분류이다.

[0048] 도면

[0049] 본 발명은 이하에서 도면의 구현예로 본 발명의 범위를 제한하길 원하지 않는 첨부된 도 1로 설명된다.

[0050] 도 1에서, 지방산 또는 카르보하이드레이트 및 수소 스트림(3)으로부터 유도된 알데하이드 및/또는 케톤을 포함하는 원료 스트림(2)은 이중 결합의 임의적인 예비수소화를 위한 예비수소화 반응기(20)로 도입된다. 예비수소화 반응기(20)에는 임의적으로 재순환될 경질 생성물 프랙션(102)의 일부 또는 공급물을 회석하기 위한 또 다른 탄화수소 스트림(201)이 첨가된다. 회석제 스트림(202)은 재순환된 스트림(102) 또는 탄화수소 스트림(201) 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 예비수소화 반응기(20)로부터, 포화된 알데하이드 및/또는 케톤 생성물이 스트림(21)으로서 알돌 축합 반응기(30)로 통과된다. 선택적으로, 합성적으로 제조된 알데하이드와 같은 다른 알데하이드(5)는 단독 또는 상기 알데하이드와 조합하여 공정에 도입될 수 있다. 알돌 축합 반응기(30)로부터 생성물로서 얻어진 하이드록시 카르보닐 화합물 또는 바람직하게는 알파, 베타-불포화 카르보닐 화합물은 스트림(31)으로서 통과되는 반면에 수소는 스트림(3)으로서 H₂O 반응기(40)로 통과된다. 선택적으로, 여전히 스트림(31)에 존재하는, 축합 반응에서 축합되지 않은 성분들은 예를 들면 증류 유니트(60)에서 증류에 의해, 이어서 스트림(61)으로서 알돌 축합 반응기(30)로의 재순환에 의해 분리될 수 있다. 축합된 성분들은 스트림(62)으로서 H₂O 반응기(40)로 통과된다. H₂O 단계로부터의 분지형 파라핀 생성물은 스트림(41)으로서 원하지 않는 불순물을 제거하기 위하여 스트림핑(70)으로 통과된다. 그 후, 파라핀 생성물 스트림(71) 및 수소 스트림(3)은 수소이성질화 반응기(80)로 도입되는데 상기 반응기도 임의적으로 회석제(202)를 수용한다. 수소이성질화(80)에 이어서, 분지형 파라핀(81)은 수소 스트림(3)을 사용하여 임의적으로 마감처리(90)되고, 이어서 스트림(91)으로서 생성물을 증류 및/또는 분리 유니트(100)로 통과된다. 상기 증류 및/또는 분리 유니트(100)에서, 여러 온도 범위에서 비등하고 및/또는 특수 적용을 위해 설계된 생성물 성분, 가스(104), 가솔린(101), 디젤(102) 및 베이스 오일(103)이 분리된다.

발명의 상세한 설명

[0051] 놀랍게도, 헤테로원자를 함유하는 알데하이드 및/또는 케톤의 알돌 축합반응, 수첨탈산소 반응 및 이성질체화 반응을 포함하는 본 발명의 방법에 의해 분지형 포화된 고-품질의 베이스 오일이 얻어진다는 것이 발견되었다. 본 발명의 방법에 따라서, 특히 생물학적 기원의 알데하이드 및 케톤의 알돌 축합반응은 포화 베이스 오일의 제조를 위한 새로운 방법에서 수첨탈산소 반응 및 이성질체화 반응과 조합하여 사용될 수 있다.

[0052] 알돌 축합 반응 단계에서, 원료의 탄화수소 쇄의 길이는 탄소-탄소 결합만이 분자의 기본 구조에 남아 있도록 증가된다. 그러한 알데하이드 또는 케톤 분자는 베이스 오일에 있어서 적합하지 않으며, 따라서 카르보닐 기에 존재하는 산소는 제거되어야 하고 저온 특성이 예를 들면 분자 구조에 짧은 분지를 만듦으로써 개선될 수 있다. 또한, 이 방법은 임의적으로 생성물의 예비수소화 단계, 재순환 및 마감단계를 포함한다.

[0053] 생물학적 기원의 알데하이드 및/또는 케톤이 베이스 오일을 제조하기 위한 원료로서 사용되는 경우에는 기본 구조에서 탄소-탄소 결합만을 갖는 분자를 얻기 위하여 그 탄화수소 쇄의 길이를 증가시키는 것이 필요하다. 본 발명에 따라서, 이것은 알데하이드 또는 케톤을 서로 반응시키고 따라서 분자에서 탄소-탄소 결합을 생성시킴으로써 달성된다. 증가된 탄화수소 쇄 길이를 갖는 본 발명 생성물의 구조에서 알데하이드 기는 긴 주 탄화수소 쇄의 중간에서 -CH₂-기에 부착된다. 동일한 축합반응에서의 공급물로서 케톤이 사용되면 구성 (I)에 도시된 바와 같은 분자들 중 하나에는 네 개의 보다 긴 탄화수소 및 케톤기가 있다. 두 개의 기술된 반응들의 조합도 가능하다. 원료의 알데하이드 및 케톤은 두 개 또는 수 개의 관능성 카르보닐 기를 포함하고, 따라서 생성물의 구조에서 수 개의 분지 부위를 얻을 수 있다.

[0054] 본 발명의 방법에서, C₁-C₄₀의 탄소 수를 갖는 알데하이드, 바람직하게는 일차 포화 알데하이드, 및/또는 C₃-C₇₉의 탄소 수를 갖는 케톤은 축합단계에서 서로 반응된다. 이것은 원료의 탄화수소 쇄 길이가 증가될 수 있고 베이스 오일의 탄소 수에 도달한다는 것을 의미한다. 보다 짧은 쇄를 갖는 알데하이드 및/또는 케톤도 사용될

수 있어서 베이스 오일 화합물보다 경량인 화합물을 제조할 수 있는, C12-C24 범위의 지방 알데하이드의 일반적인 탄소 수 또는 C23-C47 범위의 케톤에 대한 일반적인 탄소 수에 의한 것보다 낮은 탄소 수에 의해 생성물의 분자량을 증가시킬 수 있다. 유사한 방법으로, 두 개 이상의 관능성 카르보닐 기를 갖는 일테하이드 및/또는 케톤은 탄화수소쇄의 길이를 길게 하는데 사용될 수 있다. 단쇄 및/또는 두 개 이상의 관능기를 갖는 상기 알데하이드는 합성되거나 및/또는 천연 물질로부터 유도될 수 있다.

[0055] 본 발명의 방법에서, 헤테로 원자는 수첨탈산소반응 단계에서 알돌 축합반응의 생성물로부터 제거되어 물 형태의 카르보닐 산소를 없앤다. 또한, 어떤 다른 산소, 질소 및 황 화합물이 동시에 제거된다.쇄의 중간에 분지를 갖는 포화된 분지형 탄화수소가 생성물로서 얻어진다.

[0056] 수첨탈산소반응 단계에서 얻어진 생성물(주로 파라핀)은 수소이성질화 된다. 수소이성질화에서, 분자의 비-분지형의 탄화수소쇄는 저온 특성을 개선시키기 위하여 약간의 보다 짧은 분지를 함유하도록 이성질체화된다. 수소이성질화 단계에 이어, 생성물의 산화안정성은 임의적인 마감처리에 의해 개선될 수 있다. 또한, 임의적인 탈옥싱이 마감처리 전 또는 후에 수행될 수 있다.

[0057] 디젤 등급의 보다 짧은쇄를 갖는 분지형 파라핀이 공정에서 부산물로서 제조될 수 있다.

[0058] 원료

[0059] 본 방법의 원료는 C1-C40 알데하이드, C3-C79 케톤 및 C2-C40 하이드록시 알데하이드, 그리고 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알데하이드 또는 케톤을 포함한다. 합성 및 생물학적 기원 둘 모두의 알데하이드 및 케톤이 원료로서 사용될 수 있다. 선행 기술의 하나 이상의 정제 및/또는 컨디셔닝 단계(들)가 임의적으로 수행된, 바람직하게는 생물학적 기원의 C4-C24 지방 알데하이드, C3-C47 케톤 및 C4-C24 하이드록시 알데하이드가 바람직하게 사용된다. 컨디셔닝 단계로는 예를 들면, 지방산을 제조하기 위한 가수분해, 알콜 또는 산으로의 에스테르 교환, 지방산 알킬 에스테르를 제조하기 위한 에스테르화, 알콜을 제공하기 위한 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르의 환원뿐만 아니라 알데하이드를 제공하기 위한 알콜의 환원 또는 케톤을 제공하기 위한 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르의 케톤화를 포함한다.

[0060] 알데하이드 및 케톤은 선행 기술에서 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 알데하이드 및 케톤은 식물유, 식물 왁스, 식물 지방, 동물유, 동물 지방, 동물 왁스, 어유, 어 지방, 어류 왁스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 식물, 동물 및 어류로부터 유도된, 생물학적 기원의 출발 물질로부터 바람직하게 제조된다. 해조류 및 곤충으로부터 유도된 상응하는 출발 물질뿐만 아니라 카보하이드레이트로부터 제조된 알데하이드 및 케톤으로부터 유도된 출발물질도 예상될 수 있다.

[0061] 생물학적 기원의 출발 물질은 하기로 이루어진 그룹으로부터 적절히 선택된다:

[0062] a) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스, 및

[0063] b) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스로부터 가수분해, 산 에스테르 교환반응 또는 열분해 반응에 의해 얻어진 유리 지방산 또는 지방산, 및

[0064] c) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스로부터 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진 에스테르, 및

[0065] d) 식물, 동물 및 어류 기원의 지방산으로 알콜의 에스테르화에 의해 얻어진 지방산 알킬 에스테르, 및

[0066] e) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스로부터의 유리 지방산 또는 지방산의 환원 또는 수소첨가분해 (hydrogenolysis) 생성물로서 얻어진 알콜 및 알데하이드, 및

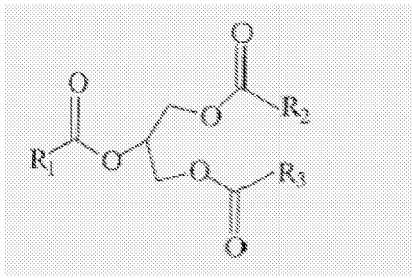
[0067] f) 식물 지방, 식물 유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어 지방, 어유, 어류 왁스로부터 얻어진 유리 지방산, 에스테르, 알콜 또는 알데하이드의 케톤화 반응에 의해 얻어진 케톤; 및

[0068] g) 생물학적 기원의 왁스로부터의 가수분해, 에스테르교환 반응 및 열분해에 의해 얻어진 지방 알콜, 및

[0069] h) 폐기 및 재순환된 식품 등급의 지방 및 오일, 그리고 유전적 가공에 의해 얻어진 지방, 오일 및 왁스, 및

[0070] i) 상기 출발 물질들의 혼합물.

[0071] 식물유 및 어유 그리고 동물 지방의 일반적인 기본 구조 유닛은 트리글리세라이드이다. 트리글리세라이드는 하기 구조를 갖는 세 개의 지방산 분자를 갖는 글리세롤의 에스테르이다:



[0072]

[0073]

여기에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 C4-C30 탄화수소쇄를 나타낸다. 탄화수소쇄와 관련하여, 상기 지방산은 장쇄를 갖는 비분지형 카르복실산이다. 주 탄화수소쇄 길이는 18 탄소(C18)이다. C18 지방산은 일반적으로 글리세롤의 중간 하이드록실기에 결합된다. 두 개의 다른 하이드록실기에 결합된 지방산은 일반적으로 짝수의 탄소수, 일반적으로 C14-C22의 탄소수를 갖는다.

[0074]

생물학적 기원의 출발물질의 지방산 조성은 여러 원(sources)으로부터의 원료들 중에서 현저하게 변화할 수 있다. 몇 개의 이중결합이 지방산에 존재할 수 있는 반면 이들은 비-콘주게이트되지만 적어도 하나의 중간 -CH₂-유니트는 그들 사이에 있다. 형태와 관련하여 천연 지방산의 이중결합은 cis 형태로 이루어지고, 따라서 수소 원자는 보다 단단한 이중결합의 동일 측에 위치된다. 이중결합의 수가 증가할 때 이들은 일반적으로쇄의 유리 말단에 위치된다. 탄화수소쇄의 길이 및 이중결합의 수는 지방산의 원으로서 제공되는 다양한 식물 또는 동물 지방, 오일 또는 왁스에 좌우된다. 동물 지방은 일반적으로 불포화 지방산보다 더 포화된 지방산을 함유한다. 어유의 지방산은 많은 양의 이중결합을 함유하고, 탄화수소쇄의 평균 길이는 식물유 및 동물 지방의 지방산과 비교할 때 더 길다.

[0075]

생물학적 기원의 출발물질의 지방산 조성은 원료의 내산화성, 열 안정성 및 저온 특성을 평가하는데 그리고 알돌 축합반응에 의해 얻어진 생성물의 형태를 결정하는데 중요한 역할을 한다. 원료에 존재할 수 있는 불포화 성분은 쉽게 올리고머화되어 고리 구조를 갖는 화합물을 형성하고, 수소화에 이어 최종 생성물에 고리 구조를 갖는 올리고머성 탄화수소 및 탄화수소를 더 많이 가져온다.

[0076]

왁스는 주로, 장쇄를 갖는 알콜로 에스테르화된 지방산이다. 또한, 왁스는 다양한 양의 파라핀(n-알칸), 케톤 및 디케톤, 일차 및 이차 알콜, 알데하이드, 알칸산(지방산) 및 테르펜을 함유한다. 그러한 지방산 및 알콜쇄의 탄소수는 일반적으로 C12-C38이다.

[0077]

적절한 생물학적 출발물질의 예는 발틱 청어유, 연어유, 청어유, 참치유, 멸치유, 정어리유 및 고등어유와 같은 어유; 평지씨유, 유채유, 캐놀라유, 툴유(tall oil), 해바라기 씨유, 두유, 옥수수유, 삼씨유, 올리브유, 목화씨유, 겨자씨유, 팜유, 땅콩유, 피마자유, 자트로파 씨유(jatropha seed oil), 팜핵유 및 코코넛유와 같은 식물유; 및 돼지기름, 우지와 같은 동물 지방 및 폐기 및 재생 식품등급 지방 및 오일뿐만 아니라 유전가공에 의해 제조된 지방, 왁스 및 오일을 포함한다. 지방과 오일 이외에, 생물학적 기원의 적절한 출발물질로는 꿀벌 왁스, 중국 왁스(곤충 왁스), 셀락 왁스(shellac wax) 및 라놀린(면유)와 같은 동물 왁스뿐만 아니라 카나버 팜 왁스(carnauba palm wax), 오우리코우리 팜 왁스(ouricouri palm wax), 조조바 오일(jojoba seed oil), 칸데릴라 왁스(candelilla wax), 에스파르토 왁스(esparto wax), 일본 왁스 및 쌀겨유와 같은 식물 왁스를 포함한다.

[0078]

본 방법은 생물학적 및 합성 물질로부터 기인하는 공급물의 혼합물을 처리하는데 사용될 수 있으며, 필요한 경우 다른 공정에 의해 제조된 원료 또는 문제의 처리 단계에 적합한 합성 제조된 원료가 추가적인 원료로서 사용될 수 있다. 또한, 순수한 합성 원료가 예상되지만 이 경우에 생성물은 재생가능한 천연의 근원에 기초하지 않는다.

[0079]

지방 알데하이드 이외에, 합성 하이드록시 알데하이드 또는 생물학적 기원의 출발물질로부터 유도된 하이드록시 알데하이드도 본 발명의 방법에서 원료로서 사용될 수 있다. 제조될 베이스 오일의 열 안정성을 위해서는 사급 탄소가 없는 알데하이드 및 케톤이 바람직하게 사용된다. 특히, 저온 특성을 개선하기 위하여 그리고 중질 베이스 오일을 제조하기 위하여, 베이스 오일의 구조에서 분지 부위를 얻기 위한 추가의 성분이 사용될 수 있다.

[0080]

바람직하게는 생물학적 기원의, 희석제로서 제공되는 탄화수소, 예를 들면 디젤 등급의 탄화수소가 다른 공정 단계에서 원료에 임의적으로 첨가될 수 있다. 디젤 등급 탄화수소의 비등 범위는 150-400°C, 일반적으로는 180-360°C이다.

- [0081] 공정
- [0082] 축합 단계
- [0083] C1-C40 알데하이드, C3-C79 케톤, C2-C40 하이드록시 알데하이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하는 원료가 축합반응 된다. 알데하이드 및/또는 케톤은 탄화수소 스트림의 탄소 수를 실질적으로 증가시키기 위하여 축합된다. 포화 알데하이드 및 케톤이 원료로서 바람직하게 사용된다. 본 방법에서는 알돌 축합반응이 바람직하게 사용되고, 따라서, 분지형의 포화된 알데하이드 또는 케톤이 얻어진다. 축합에서는 균질 또는 이종의 알돌 축합 촉매가 사용될 수 있다. Na/SiO₂와 같은 지지된 알칼리 금속 촉매가 이종 촉매로서 거론될 수 있다. 균일 촉매는 바람직하게는 알칼리 또는 알칼린 토 금속 하이드록사이드, 예를 들면 NaOH, KOH 또는 Ca(OH)₂ 이다. 반응 온도는 80-400℃이고, 바람직하게는 저 분자량 공급물과 함께 보다 낮은 온도가 사용되고, 고 분자량 공급물과 함께 보다 높은 온도가 사용된다. 임의적으로 알콜과 같은 용매가 사용될 수 있다. 반응에서 사용될 균일 촉매의 양은 1-20 중량%, 바람직하게는 1.5-19 중량%로 다양하다. 선택적으로, 알돌 축합의 반응 조건은 반응 생성물로서 알돌과 같은 하이드록시 알데하이드를 생산하도록 조정될 수 있어서 이중 결합의 반응에 기초한 올리고머화를 최소화시킬 수 있다. 이 경우에, 하이드록실 기도 다음 HDO 단계에서 물로서 제거되도록 해야한다.
- [0084] 수첨탈산소반응 단계
- [0085] 후속하는 HDO 단계에서, 알돌 축합반응에서 얻어진 생성물의 헥제로 원자가 제거된다. 본 발명의 방법에 따른 HDO 단계에서는 알돌 축합의 생성물과 수소 가스가 0.1-20 MPa, 바람직하게는 1-15 MPa 범위의 압력하에서 반응 되는데 온도는 100-500℃, 바람직하게는 150-350℃이다. HDO 단계에서는 원소 주기율표의 그룹 VIII 및/또는 VIA의 금속을 함유하는 특수 촉매, 및 알루미늄 및/또는 실리카가 사용될 수 있다. HDO 촉매는 지지된 Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매가 바람직한데 지지체는 활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다.
- [0086] 바람직한 구현예에서, HDO 단계 후에 얻어진 반응 생성물은 예를 들면, 스티프 또는 경 탄화수소, 질소 및 수소와 같은 적절한 가스로 스트리핑함으로써 정제된다. 본 방법에 있어서는 수소이성질화 단계 및/또는 마감단계 전에 가능한 한 효율적으로 불순물 및 물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0087] 수소이성질화 단계
- [0088] HDO 및 임의적인 정제단계 후에, 이성질체화 촉매의 존재하에서 수소 가스, 수소화 성분 및 임의적인 파라핀성 추가 공급물을 반응시킴으로써 수소이성질화 반응이 수행된다. 수소이성질화 단계에서, 압력은 0.1-20 MPa, 바람직하게는 1-15 MPa 범위이다. 온도는 100-500℃, 바람직하게는 200-400℃이다. 수소이성질화 단계에서, 원소 주기율표의 그룹 VIII의 금속, 예를 들면 Ni, Pt 및 Pd 및 분자 시브(molecular sieves)를 함유하는 특수 촉매가 사용될 수 있다. 알루미늄 및/또는 실리카가 지지체로서 사용될 수 있다.
- [0089] 예비수소화 단계
- [0090] 원료뿐만 아니라 알돌 축합반응으로부터의 생성물은 가능한 이중 결합을 수소화하고, 촉매 활성이 주로 그 표면에 코일 형성으로 인하여 없어지기 때문에 다음 공정 단계에서 코크 형성을 감소시키기 위하여 마일드한 조건 하에서 임의적인 예비수소화가 이루어진다. 예비수소화는 0.1-20 MPa 범위의 수소압력하에서 50-400℃의 온도로, 바람직하게는 1-10 MPa 범위의 수소압력하에서 150-300℃의 온도로 수소화 촉매의 존재하에서 수행된다. 예비수소화 촉매로는 원소 주기율표의 그룹 VIII 및/또는VIA의 금속을 함유한다. 예비수소화 촉매는 지지된 Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo 또는 CoMo 촉매가 바람직한데 지지체는 활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다.
- [0091] 왁스제거 단계
- [0092] 수소이성질화 단계에 이어서, 임의적인 왁스제거 단계가 촉매적으로 또는 용매-계 왁스제거로서 수행될 수 있다. 촉매적인 왁스제거에 있어서, 이성질체화될 성분 및 수소 가스뿐만 아니라 임의적인 파라핀성 추가 공급물도 왁스제거 촉매의 존재하에서 반응한다. Ni, Pt 또는 Pd와 같은, 원소 주기율표의 그룹 VIII의 금속을 포함하는 제올라이트 촉매가 사용된다. 왁스제거 단계에서, 압력은 0.1-20 MPa 이고, 온도는 100-500℃ 사이이다.
- [0093] 용매-계 왁스제거에 있어서, 파라핀성 왁스는 용매들, 예를 들면 메틸에틸 케톤 및 톨루엔의 혼합물에 오일을 용해시킴으로써 분리된다. 이 공정에서, 용매와 공급물은 역류 방식으로 통과되어 혼합된다. 오일(이성질체화된 생성물)과 용매의 혼합물은 냉각 유닛으로 유입된다. 냉각은 파라핀성 왁스의 결정화를 가져온다. 냉각 온도는

생성물의 원하는 저온 특성에 좌우된다. 왁스 결정은 혼합물로부터 여과되고, 추가 처리를 위해 수집되며, 용매는 베이스 오일로부터 증발시킴으로써 분리된다.

[0094] 마감처리 단계

[0095] 상기에서 얻어진 생성물은 임의적으로 어떤 이중 결합 및 방향족류를 제거하기 위하여 마감처리될 수 있다. 상기 마감 처리가 촉매의 존재하에서 수소를 사용하여 수행되는 경우에 수소마감처리(hydrofinishing)라 불리는데, 이때 압력은 1-20 MPa 범위, 바람직하게는 2-15 MPa의 범위이고 온도는 50-500℃의 범위, 바람직하게는 200-400℃ 사이의 범위이다. 수소마감처리에 있어서, 원소 주기율표의 그룹 VIII의 금속, 및 알루미늄 및/또는 실리카를 함유하는 특수 촉매가 사용될 수 있다. 수소마감처리 촉매로는 지지된 Pd, Pt 또는 Ni 촉매가 바람직하게 지지체는 알루미늄 및/또는 실리카이다. 마감처리는 클레이 또는 분자 시브와 같은 흡착물질을 사용하여 극성 물질을 제거함으로써 달성될 수도 있다.

[0096] 임의적인 마감처리에 이어, 생성물은 여러 온도범위에 걸쳐 비등하고 및/또는 다른 적용으로 의도되는 생성물 성분을 분리하기 위하여 증류 및/또는 분리 유니트로 통과된다.

[0097] 원할 경우, 생성물로서 얻어진 탄화수소 성분 또는 다른 적합한 탄화수소가 전환 및/또는 선택성을 증가시키고 및/또는 반응의 발열특성을 조절하기 위하여 알돌 축합, HDO 및/또는 이성질체화 단계와 같은 본 발명 방법의 다양한 단계에서 희석제로서 사용될 수 있다.

[0098] 고정 촉매층 반응기, 예를 들면 선행기술의 트릭클-베드 반응기가 예비수소화, HDO, 수소이성질화 및 수소마감 단계에서 바람직하게 사용된다.

[0099] 생성물

[0100] 본 발명에 따른 방법은 베이스 오일로서 적합한, 고품질 분지형 및 포화된 탄화수소 성분을 얻는다. 베이스 오일 생성물은 우수한 점도 및 저온 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 디젤연료 풀(pool)로서 적합한 파라핀성 탄화수소 생성물을 부산물로서 얻는다. 디젤 성분은 일반적으로 약간 짧은 탄소-탄소 측 분지를 함유하여 예외적으로 낮은 흐림점(cloud point) 및 저온 필터막힘점(cold filter plugging point)을 가져오지만 아직 우수한 세탄 수를 갖는다. 또한, 용매, 가솔린 및/또는 가솔린의 일 성분으로서 적합한 탄화수소 성분이 부산물로서 얻어진다. 모든 이러한 생성물은 생물학적 기원인 것이 바람직하다.

[0101] 원료, 바람직하게는 생물학적 출발 물질로부터 유도된 원료는 생성물의 조성 및 증류범위에 대하여 실질적인 영향을 갖는다. 예를 들면, 지방산으로부터 유도된 원료의 성분들은 다양한 적용의 요구에 따라 맞추어지도록 좁은 탄소 수 범위를 갖는 프рак션을 제공하기 위하여 증류함으로써 프락션화될 수 있다. C16, C18, C20 및 C22의 탄화수소 쇄를 갖는 원료에 있어서, 생성물의 일반적인 탄소 수는 각각 C32, C36, C40 및 C44이다. 좁은 탄소 수 범위 및 증류 범위를 갖는 생성물 프рак션은 생성물의 증류 범위가 주로 원료의 탄화수소 쇄의 길이에 좌우되기 때문에 얻어진다. 좁은 증류 범위를 갖는, 본 발명에 따라 얻어진 베이스 오일은 선행기술의 상응하는 생성물과 비교했을 때 극히 낮은 휘발성을 갖는다.

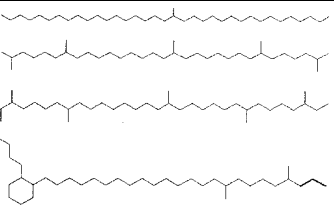
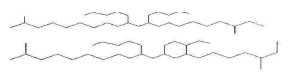
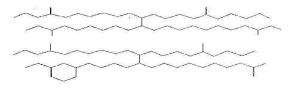
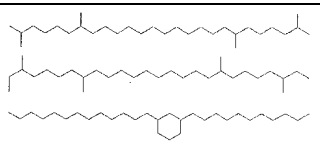
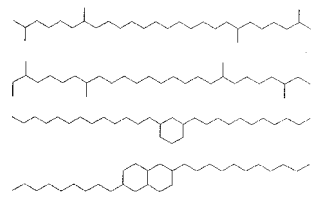
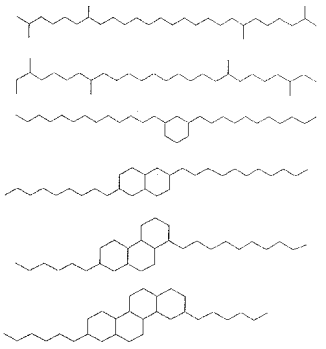
[0102] 본 발명 베이스 오일의 탄소 수 범위는 극히 좁은데 일반적으로 C12/C14, C14/C16 및 C16/C18 원료에 대하여 5 이하의 탄소 폭이다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 베이스 오일(4-6 cSt/100 °C의 동적 점도를 갖는)의 가장 일반적인 구조 및 탄소 수 범위는 표 2에 제시되어 있다. 탄소 수는 원료의 탄소 수에 의해 조정된다. 가장 일반적인 탄소 수는 진하게 나타냈다. 미네랄 오일로부터 유도되고, 동일한 점도 등급(약 4-6 cSt/100℃)에 속하는, 선행 기술의 합성 수소이성질화 탄화수소 베이스 오일 VHV1, GTL 및 슬랙 왁스(Slack Wax(SW)) 베이스 오일의 일반적인 구조 및 탄소 수 범위(C25-C35)도 표 2에 제시하였다.

[0103] [표 2]

[0104]

베이스 오일의 탄소 수 및 구조

[0105]

베이스오일	탄소 수/% FIMS	구 조
1. 알데하이드로부터 유도된	C32/C34/ C36 비 고리성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
2. 알데하이드 및 케톤으로부터 유도된	C33 /C37/C41/C45 비 고리성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
3. 케톤으로부터 유도된	C46 /C54/C62/C70 비고리 성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
4. GTL	C25-C35 비 고리성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
5. 슬랙왁스 (SW)	C25-C35 비 고리성분 약 70% 모노나프텐 약 25% 디나프텐 약 5%	
6. VHVI	C25-C35 비 고리성분 약 40% 모노나프텐 약 35% 디나프텐 약 15% 다른 나프텐 약 10%	

[0106]

표 2에 도시된 베이스 오일은 하기와 같이 제조되었다:

[0107]

1. 본 발명의 베이스 오일은 C18 알데하이드를 포함하는 공급물을 알돌 축합, 수소화 및 수소이성질화 함으로써 얻어진다.

[0108]

2. 본 발명의 베이스 오일은 C23 케톤 및 C5 알데하이드를 포함하는 공급물을 알돌 축합, 수소화 및 수소이성질

화 함으로써 얻어진다.

- [0109] 3. 본 발명의 베이스 오일은 C23 케톤을 포함하는 공급물을 알돌 축합, 수소화 및 수소이성질화 함으로써 얻어진다.
- [0110] 4. GTL은 피셔-트롭쉬 왁스성 프랙션의 이성질체화 생성물이다.
- [0111] 5. SW는 미네랄 오일로부터 유도된 슬랙왁스 왁스성 프랙션의 이성질체화 생성물이다.
- [0112] 6. VHVI는 미네랄 오일로부터 유도된, 수소화 분해 및 이성질체화된 베이스 오일이다.
- [0113] 포화 탄화수소는 하기와 같은, 장 이온화 질량 분석계(field ionization mass spectrometry)(FIMS) 법에 의해 탄소 및 수소 원자에 따라서 분류된다:
- [0114] 1. $C(n).H(2n+2)$ 파라핀
- [0115] 2. $C(n).H(2n)$ 모노나프텐
- [0116] 3. $C(n).H(2n-2)$ 디나프텐
- [0117] 4. $C(n).H(2n-4)$ 트리나프텐
- [0118] 5. $C(n).H(2n-6)$ 테트라나프텐
- [0119] 6. $C(n).H(2n-8)$ 펜타나프텐
- [0120] 표 2에서, 퍼센트(FIMS에 의한 %)는 상기 방법에 따라 측정된 화합물의 그룹을 일컫는다.
- [0121] 여러 탄화수소 쇠 길이를 갖는 원료 및 알돌 축합반응을 사용하여, 생성물의 분자 크기가 여러 적용을 위해 요구되는 점도 범위에 도달하도록 증가될 수 있다. 축합반응에서, 원료의 탄화수소 쇠의 길이는 증가한다. 따라서, 보다 짧은 쇠를 갖는 원료로부터 솔벤트, 가솔린 및 디젤 연료와 같은 경질 탄화수소 생성물 및 보다 긴 쇠를 갖는 원료로부터 베이스 오일을 제조하는 것이 가능하다.
- [0122] 분자 구조에 있어서, 본 발명의 베이스 오일은 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 선행기술의 생성물과 다르다. 공급 화합물로서 알데하이드를 사용하는 본 발명에 따른 방법으로 얻어진 생성물은 주 탄화수소 쇠의 중간에 메틸 분지를 포함한다(표 2의 구조 1). 이 생성물은 일반적으로 쇠의 말단에만 분지를 갖는 선행기술의 GTL 및 SW 이성질체화 생성물(표 2의 구조 4 및 5)과 다르다. 공급 화합물로서 알데하이드와 케톤이 사용될 경우에 본 발명의 방법으로 얻어진 생성물은 선행기술의 생성물(표 2의 구조 4 및 5)과 비교할 때 현저하게 더 긴 측쇄를 갖는다. 마지막으로, 공급 화합물로서 케톤이 사용될 경우에는 본 발명 방법으로 얻어진 생성물이 선행 기술의 생성물(표 2의 구조 4 및 5)과 비교할 때 훨씬 더 긴 측쇄를 갖는다.
- [0123] 탄화 수소 쇠의 중간에 위치된 분지는 쇠의 말단에 있는 것들보다 유동점을 현저하게 낮춘다. 분지의 위치 이외에, 이들의 수 또한 유동점에 영향을 미치고, 분지를 증가시킴으로써 유동점이 낮아지지만 동시에 점도 지수도 감소된다. 따라서, 유동점과 점도 지수 모두에 대하여 바람직하기 위해서는 분지의 수가 제한되어야한다. 알돌 축합반응으로부터의 파라핀성 왁스의 이성질체화에 의해서 얻어진 생성물(표 2의 구조 1-3)은 탄화 수소 성분의 단부에 메틸 분지, 더 좁은 범위로는 탄화 수소 쇠내에 에틸 분지 및 또한, 주 탄화 수소 쇠 중간에 하나의 분지 또는 분지들을 갖는다.
- [0124] 몇 개의 분지만을 포함하는 주 탄화수소 쇠에 있어서 유동점 및 점도 지수 사이에 최적의 관계가 존재한다. 따라서, 유동점을 개선하기 위하여, 선행기술의 분지가 완전히 없는 파라핀성 왁스와 비교할 때 약간의 분지를 갖는 파라핀이 HDO 단계 후에 본 발명의 방법에서 보다 적은 이성질체화를 요구한다. 일반적으로, 본발명의 생성물은 상대적으로 높은 비율의, 30 이상의 탄소 원자를 함유하는 이성질화 분자를 포함한다. 그러한 분지된 고분자량 화합물은 또한 유동점이 -20°C 이하임에도 불구하고 높은 점도 지수(VI)를 나타낸다
- [0125] 본 발명에 따른 베이스 오일은 적어도 C18의 탄소 수를 갖는 분지된 탄화수소를 포함하고, 적어도 90 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량% 그리고 특히 바람직하게는 적어도 97 중량%의 포화 탄화수소(GC)를 포함한다. 바람직하게는, 베이스 오일이 생물학적 기원으로 이루어지고 생물학적 기원의 출발물질로부터 제조된다. 이것은 15 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하 그리고 특히 바람직하게는 5 중량% 이하의 모노나프텐(FIMS)을 포함한다. 이것은 또한 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 그리고 특히 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 융합 디나프텐 및 폴리나프텐(FIMS)을 포함한다.

- [0126] 본 발명에 따른 베이스 오일에 있어서, 점도지수는 120 이상, 바람직하게는 적어도 130 이상, 특히 바람직하게는 적어도 140 이상(ASTM D 2270)이다. 유동점은 -9°C 이하, 바람직하게는 -12°C 이하, 그리고 특히 바람직하게는 -15°C 이하(ASTM D 5950)이다.
- [0127] 본 발명 베이스 오일의 탄소 수 범위의 폭은 5 탄소 이하, 바람직하게는 3 탄소 이하, 그리고 특히 바람직하게는 1 탄소 이하(FIMS)이다. 적어도 60 중량%, 바람직하게는 적어도 75 중량%, 그리고 특히 바람직하게는 적어도 90 중량%의 포화 탄화수소가 특정 탄소 수 범위(5 탄소 이하, 등) 내에 있다.
- [0128] 본 발명 베이스 오일의 증류 범위는 150°C 이하, 바람직하게는 100°C 이하, 특히 바람직하게는 70°C 이하(ASTM D 2887, 증류점 D10 및 D90의 방법으로 측정했을 때)이다.
- [0129] 본 발명 베이스 오일의 황 성분은 300 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 그리고 특히 바람직하게는 1 ppm 이하(ASTM D 3120)이다.
- [0130] 본 발명 베이스 오일의 질소 성분은 100 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 그리고 특히 바람직하게는 1 ppm 이하(ASTM D 4629)이다.
- [0131] 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분에 있어서, 3 cSt - 8 cSt의 KV100을 갖는, 본 발명 베이스 생성물의 휘발성은 DIN 51581-2의 방법(ASTM D 2887 GC 증류에 기초한 수학적 노악 법(Mathematical Noack method))으로 측정했을 때 $2271.2 \cdot (\text{KV100})^{-3.5373}$ 중량% 이하이다.
- [0132] 생물학적 출발 물질에 기초한 본 발명 베이스 오일은 탄소 ^{14}C 동위 원소를 함유하는데 이것은 재생가능한 원료 물질 사용의 표시로서 간주될 수 있다. 완전한 생물학적 기원인 생성물에서 총 탄소 함량 중 전형적인 ^{14}C 동위 원소 함량(비율)은 적어도 100%이다. 탄소 ^{14}C 동위 원소 함량은 1950년대 대기의 방사 활성 탄소(탄소 ^{14}C 동위 원소) 함량을 기초로 측정된다(ASTM D 6866). 본 발명에 따른 베이스 오일의 ^{14}C 동위 원소 함량은 생물학적 성분 이외의 다른 성분들이 생성물의 처리에 사용되는 경우에서 더 낮지만 상기 함량은 50% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 99% 이상이다. 이러한 방법으로 적은 양의 생물학적 기원 베이스 오일도 다른 형태의 탄화수소 베이스 오일에서 검출될 수 있다.
- [0133] 발명의 이점
- [0134] 본 발명의 방법은 특히 재생가능한 천연자원으로부터 유도된 베이스 오일뿐만 아니라 부산물로서 디젤 및 가솔린 성분을 제조하기 위하여 헤테로 원자를 함유하는, 생물학적 기원의 재생가능한 출발물질 사용을 허용한다. 통상적인 조 오일 이외에, 고-품질의 분지형 파라핀성 베이스 오일을 위한, 완전히 새로운 원료 물질 원이 본 발명에 따라 제공된다. 또한, 온실효과에 기여하는 이산화 탄소의 방출도 비-재생가능한 것 대신에 재생가능한 원료물질 원을 사용함으로써 감소될 수 있다.
- [0135] 본 발명에 따라서, 탄소 및 수소만을 함유하는 베이스 오일이 얻어지는데 습한 조건에서 상기 베이스 오일의 안정성은 에스테르 또는 다른 헤테로 원자를 함유하는 베이스 오일보다 높다. 파라핀성 탄화수소 성분은 부식 산을 형성하는 에스테르 만큼 쉽게 분해하지 않는다. 비-극성 및 충분히 포화된 분지된, 황 없는 탄화수소 성분은 본 발명 방법을 사용하여 얻어진다. 원료의 어떤 불순물의 헤테로 원자 및 산소는 HDO 단계에서 제거된다.
- [0136] 이성질체화 단계에서, 탄소 쇄는 분지형으로서 저온 특성을 개선시키는데, 즉 유동점이 낮아지고 저온에서 여과 가능성이 개선된다. 왁스는 어떤 블렌딩 제한없이 베이스 오일에 대하여 매우 적합한 점도 지수(점도-온도-의존성)를 갖는 오일성 탄화수소로 전환되고, 이것도 충분히 윤활유 첨가제와 조화를 이룬다.
- [0137] 고 수소 부분 압력 및 저 수준의 불순물이 전체 공정에 걸쳐 유지될 수 있다. 따라서, 일산화 탄소, 이산화 탄소 및 물 함량은 HDO 단계에서 또는 개별 가스/액체 분리 용기에서의 팽 스트립핑이 이성질체화 전에 잔류 불순물을 제거하기에 충분한 정도로 저하된다. 임의적인 예비수소화 단계에 의하여 수율이 개선될 수 있고, 부반응, 예를 들면, 촉매 표면상에 코크 형성 및 작동 시간의 감소를 가져오는 탄화수소 쇄의 이중 결합의 방향족화, 중합, 고리 형성이 감소될 수 있다. 또한, 베이스 오일의 점도 특성이 고리형성 및 중합에 의해 변화될 수 있다.
- [0138] 본 발명의 방법으로 고-품질의 포화된, 낮은 유동점을 갖는 베이스 오일이 제조될 수 있는데 상기 베이스 오일은 저온 조건에서 매우 유용하다. 생성물은 일반적으로 황이 없으며, 이것의 점도 지수는 바람직하게는 적어도 120이고, 따라서, 이것은 그룹 III 베이스 오일의 적용에 적절하게 사용될 수 있다.

- [0139] 탄소 수에 따라 프랙션으로 분류되는, 지방산으로부터 유도되는 지방 알데하이드 및 케톤이 원료로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따라서, 좁은 비등 범위와 다양한 물리적 특성을 갖는 분지형의 파라핀성 베이스 오일은 이러한 프랙션으로부터 처리될 수 있다. 생성물 성분의 일반적인 탄소 수 범위는 하기와 같다: 가스 C1-C4, 가솔린 C5-C10, 디젤 C11-C26, 베이스 오일 적어도 C18. 단일 탄소 수를 갖는 원료로부터 제조된 베이스 오일의 분류 범위는 좁다.
- [0140] 좁은 분류 범위는 생성물이 생성물의 감소된 휘발성으로서 알 수 있는 바와 같이 어떤 초기 경량 프랙션(평균보다 현저히 가벼운 분자를 의미하는)도 함유하지 않아서 실제 적용에 있어서 윤활유의 감소된 사용 및 감소된 방출을 가져온다는 것을 나타낸다. 어떤 중질 성분(평균보다 현저히 무거운 분자를 의미하는)으로 이루어진 "테일(tail)"도 생성물에 함유되지 않아서 생성물의 우수한 저온특성을 가져온다.
- [0141] 본 발명의 베이스 오일에 있어서, 탄소 수와 분류범위는 주로 원료 조성에 의해서 조정된다. 선행기술의 베이스 오일에 있어서는 분류범위가 원하는 운동 점도를 갖는 프랙션을 얻기 위하여 생성물을 증류함으로써 조정된다. 윤활유에 있어서는 좁은 탄소 수 범위 및 이에 따른 좁은 분류 범위를 갖는 베이스 오일을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따른 베이스 오일의 조성물은 여러 조건하에서 유사한 방법으로 작용하는 유사한 크기의 분자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0142] 본 발명에 따른 베이스 오일은 높은 점도지수를 갖는데 이것은 높은 가격의 점도지수 개선제(VII) 또는 다른 용어로 점도 개질제(VI)의 필요성을 현저히 감소시킨다. VII가 차량엔진에서 가장 많은 양의 침전을 야기하는 첨가제라는 것은 일반적으로 알려져 있다. 또한, VII 양의 감소는 비용의 현저한 절감을 가져온다.
- [0143] 또한, 베이스 오일은 비-독성이고 통상적인 미네랄 오일계 생성물에 일반적으로 존재하는 황, 질소 또는 방향족 화합물을 함유하지 않기 때문에 최종 사용자가 오일 또는 오일 스프레이에 노출되는 적용에서 보다 안전하게 사용될 수 있다.
- [0144] 또한, 본 발명에 따른 베이스 오일의 응답은 항산화제 및 유동점 억제제에 대하여 극히 높고 따라서, 윤활유의 수명이 더 길고 통상적인 베이스 오일에 기초한 윤활유보다 더 추운 환경에서 사용될 수 있다.
- [0145] 본 발명의 베이스 오일은 보다 반응적인 에스테르에 기초한 생성물보다 화학적으로 더 안정하고, 이것의 내 산 화성은 생물학적 기원의 불포화 지방산으로부터 제조된, 지방산 또는 지방산 알콜 이량체에 기초한 베이스 오일 또는 에스테르에 기초한 베이스 오일보다 더 우수하다.
- [0146] 에스테르와 비교할 때 본 발명의 베이스 오일은 조 오일로부터 유도된 통상적인 베이스 오일, 피셔-트롭쉬 방법으로 얻어진 베이스 오일 및 탄화수소 베이스 오일뿐만 아니라 윤활유 첨가제와 더 조화된다. 또한, 이것은 엘라스토머와 조화되고 따라서, 개질없이 현대의 자동차 엔진에 사용될 수 있다.
- [0147] 본 발명에 따른 베이스 오일의 추가 이점은 API 그룹 III 베이스 오일 사양을 충족시킨다는 것이다. 따라서, 새로운 엔진 테스트를 수행할 필요없이 동일한 상호 교환 법칙을 따르는 다른 그룹 III 베이스 오일같이 엔진오일 제형에 사용될 수 있다.
- [0148] 본 발명의 베이스 오일은 바람직하게는 재생가능한 천연자원에 기초한다. 본 발명 방법의 출발 물질은 전 세계에 걸쳐서 입수가능하고, 또한, 본 발명 방법의 이용은 예를 들면 GTL 기술과는 달리 심각한 초기 투자에 의해 제한되지 않는다.
- [0149] 본 발명 방법의 생성물은 그것의 사용 및 처리와 관련하여 이산화 탄소 중성인데, 즉 이들은 화석 출발 물질로부터 유도된 생성물과 달리 대기에서 이산화탄소 부담을 증가시키지 않는다.
- [0150] 본 발명 방법에 의해 제조된 탄화수소 성분에 있는 주 탄화수소 쇄의 중간에서 적어도 하나의 메틸 분지가 발견되었다. C5-C13 원료로부터 제조된, 디젤 등급의 적어도 하나의 메틸 분지를 갖는, 그러한 C11-C26 탄화수소는 보다 우수한 저온특성을 갖는데, 즉 이들은 저온에서도 액체이고, 흐림점이 낮다. 반대로, 중질 C26-C40 탄화수소 성분 및 베이스 오일 적용에 있어서는 하나 이상의 분지가 필요한데, 상기 분지들은 주로 수소이성질화에 의해서 얻어진다.
- [0151] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 탄화수소 성분의 특성은 우수하다. 이 생성물은 블렌딩 제한 없이 베이스 오일로서 적합하고, 또한, 이 생성물은 윤활유 첨가제와도 조화된다.

실시예

- [0152] 본 발명은 이하에서 하기 실시예로 보다 상세히 설명된다. 그러나, 본 발명이 실시예에 기술된 구현예로 제한되지 않는다는 것은 명백하다. 본 발명은 또한 본 발명을 벗어나지 않고 다른 방법으로 수행될 수 있다.
- [0153] 실시예 1
- [0154] C16 알데하이드로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0155] 알돌 축합반응에서, 팜 오일로부터 유도된 200g의 C16 지방 알데하이드 및 100g의 물에 용해된 20% NaOH를 파르 반응기에 넣었다. 혼합을 250 rpm, 250℃의 온도 및 0.5 MPa의 압력으로 조정했다. 반응에서 해방되는 물을 없애기 위하여 약간의 질소 퍼지를 유지시켰다. 축합된 알데하이드의 양이 GC 분석에서 안정화될 때까지 반응을 수행했다. 반응 후, 생성물을 염산으로 중성화시키고, 물로 세척한 다음 염화 칼슘으로 건조시켰다.
- [0156] 다음 HDO 단계에서, 상기에서 얻어진 축합 알데하이드를 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 고압 파르 반응기에서 수소화시켜 메틸 분지 파라핀을 제공했다. 알데하이드 피크가 FTIR 스펙트럼에서 검출되지 않을 때까지 300 rpm에서 혼합하여 알데하이드를 5 MPa의 압력하에서 340℃로 수소화시켰다. 얻어진 메틸 분지 C32 파라핀 왁스의 유동점은 69℃였다.
- [0157] 실시예 2
- [0158] C23 케톤 및 푸르푸랄(furfural)로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0159] 알돌 축합 단계에서, 14.6g의 라우론(laurone)(팜 핵유로부터 유도된 C23 케톤), 150ml의 이소프로판올 및 15ml의 물에 있는 10% NaOH를 혼합하고 둥근 바닥 플라스크에서 20분 동안 80℃에서 환류시켰다. 15g의 푸르푸랄(알도헥소스 당으로부터 유도된 알데하이드)을 첨가하고 환류하에서 5 시간 동안 가열을 계속했다. 냉각 후, 알콜을 회전 증발기에서 증발시켰다. 반응을 반복하여 두 합성으로부터의 잔류물을 에틸 아세테이트에 용해시키고 얼음에서 냉각시킨 다음 미반응된 라우론을 찬 용액으로부터 여과했다.
- [0160] 다음 HDO 단계에서, 상기에서 얻어진 축합 생성물을 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 고압 파르 반응기에서 수소화시켜 메틸 분지 파라핀을 제공했다. 알데하이드를 5 시간 동안 300 rpm에서 혼합하여 5 MPa의 압력하에서 320℃로 수소화시켰다. 얻어진 펜틸 분지 왁스의 유동점은 11℃였다.
- [0161] 실시예 3
- [0162] 식물유로부터 유도된 케톤으로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0163] 알돌 축합 단계에서, 팜유 지방산으로부터 유도된 10g의 C31/C33/C35 케톤 혼합물 및 2g의 NaOH를 혼합하에서 30분 동안 400℃로 둥근 바닥 플라스크에서 가열했다. 냉각 후, 합성 생성물을 50ml의 에틸 아세테이트에 용해시키고, 여과시킨 다음 회석제를 증발시켰다.
- [0164] 다음 HDO 단계에서, 상기에서 얻어진 축합 생성물을 실시예 2에서와 같이 수소화시켰다. 분지된 왁스의 유동점은 35℃였다.
- [0165] 실시예 4
- [0166] 수소이성질화
- [0167] 환원된 Pt 분자 시브/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 실시예 1에서 얻어진 C32 파라핀 왁스를 파르 반응기에서 이성질체화하여 베이스 오일 등급의 분지 파라핀을 제공하였다. -15℃ 이하의 유동점이 얻어질 때까지 예비가열된 파라핀을 3 MPa의 수소 압력 및 340℃에서 이성질체화 시켰다. 마지막으로, 경량 프랙션을 감압하에서 생성물로부터 증류했다.
- [0168] 실시예 4에서 얻어진 베이스오일의 특성뿐만 아니라 선행 기술 생성물들의 특성을 표 3에 제시하였다.
- [0169] [표 3]
- [0170] 실시예 4 및 선행기술 생성물에 따른 베이스 오일
- [0171]

	실시예 4	API 그룹 III VHVI	API 그룹 III SW	API 그룹 III GTL
--	-------	--------------------	------------------	-------------------

필름	평균 MW	451	400	397	410
	파라핀	90	37	72	95
	모노나프텐	9.5	37	24	5
	디나프텐	0.5	16	3.5	0
	다른 나프텐	0	10	0.5	0
베이스 오일 특 성	PP °C (ASTM D5950)	-26	-18	-21	-21
	VI (ASTM D2270)	145	122	140	139
GC 증류 ASTM D2887	KV100cst (ASTM D445)	4.3	4.3	4.0	4.1
	D10, °C	390	395	394	
	D50, °C	444	421	421	
노악 휘발성 wt-%	D90, °C	455	456	459	
	(DIN 51581-2)	11.1	13.3	12.5	

[0172] C1-C40 알데하이드 및/또는 C3-C79 케톤, C2-C40 하이드록시 알데하이드 및 이들의 혼합물이 원료로서 적합하다. 합성 및 생물학적 기원 둘 모두의 알데하이드 및/또는 케톤이 사용될 수 있다. 임의적으로, 선행기술의 하나 이상의 정제 및/또는 컨디셔닝 단계(들)이 수행된, 생물학적 기원의 C4-C24 지방 알데하이드 및/또는 C7-C47 케톤이 바람직하게 사용된다.

도면

도면1

