



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월08일
 (11) 등록번호 10-1090939
 (24) 등록일자 2011년12월01일

(51) Int. Cl.
C10M 105/02 (2006.01) *C10M 105/04* (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01) *C10N 40/20* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7016917
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월12일
 심사청구일자 2008년09월23일
 (85) 번역문제출일자 2008년07월11일
 (65) 공개번호 10-2008-0079308
 (43) 공개일자 2008년08월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/FI2006/050552
 (87) 국제공개번호 WO 2007/068799
 국제공개일자 2007년06월21일
 (30) 우선권주장
 20055662 2005년12월12일 핀란드(FI)
 60/749,037 2005년12월12일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP평성01056792 A
 US4026960 A
 US20040230085 A1
 US4317948 A

(73) 특허권자
네스테 오일 오와이제이
 핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
 (72) 발명자
알토, 페카
 핀란드, 에프아이-06400 포르부, 에멜린티에 2
모일라넨, 주하
 핀란드, 에프아이-06100 포르부, 시니켈론쿠자 6
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박경제

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 김경민

(54) 베이스 오일

(57) 요약

본 발명은 신규 베이스 스톱 물질에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 분지된 포화 탄화수소 조성물, 특히 높은 점성률 및 양호한 저온 특성들을 갖는 베이스 오일의 생산에 있어서 양질의 베이스 오일로서 또는 일 성분으로서 사용되기 적절한 생물학적 원료 물질들에 기재한 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 분지된 포화 탄화수소들을 함유하고, 좁은 탄소수 범위를 갖는다.

(72) 발명자

조키넨, 자네

핀란드, 에프아이-02660 에스푸, 티칸콜로 4 씨 12

코이부살미, 에이자

핀란드, 에프아이-06830 쿨룬킬레, 타라메엔티에 31

밀리요자, 주카

핀란드, 에프아이-01710 반타, 라마스티에 14 씨 12

자쿨라, 주하

핀란드, 에프아이-04200 케라바, 과시키벤카투 14 에이 12

니에미, 베사

핀란드, 에프아이-06400 포르부, 오희라티에 2

특허청구의 범위

청구항 1

베이스 오일에 있어서 C18 또는 그 이상의 탄소수를 갖는 분지된 탄화수소들을 포함하고, 베이스 오일 중의 전체 탄소 함량중 ^{14}C 동위 원소 함량은 탄소 ^{14}C 동위 원소 함량은 ASTM D 6866로 측정된 1950년의 대기중 탄소 ^{14}C 동위 원소 함량에 기초하여 대기중 탄소 ^{14}C 동위 원소레벨의 50% 또는 그 이상이고, 그것은 90중량% 또는 그 이상의 포화 탄화수소를 함유하고, 선형 파라핀류 10중량% 미만 및 0.1중량% 이하의 융합 폴리나프텐류를 함유하고 모노나프텐들은 5-50%, 포화 탄화수소들의 50중량% 또는 그 이상이 9 이하의 탄소수 범위 및 100°C에서 약 3 cSt 내지 8 cSt의 운동학적 점도를 갖는 베이스 오일.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 ^{14}C 동위 원소 함량은 90% 이상인 베이스 오일.

청구항 3

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

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소수 범위의 폭이 7 탄소 이하인 베이스 오일.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 포화 탄화수소들을 95중량% 또는 그 이상 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 선형 파라핀들을 5중량% 미만 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 모노나프텐들을 5-30% 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, API 그룹 III의 분류에 따른 베이스 오일들에 대한 요건에 따르는 베이스 오일.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일에 대한 CCS-30 점도는 $29.797^*(\text{KV}100)^{2.7848}$ cP 이하이고; CCS-35 점도는 $36.108^*(\text{KV}100)^{3.069}$ cP 이하이고; 유동점은 -9°C를 초과하지 않는 베이스 오일.

청구항 10

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

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 베이스 오일의 휘발성은 $2271.2^*(\text{KV}100)^{-3.5373}$ cP 중량% 이하인 베이스 오일.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일은 다음:

a) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및

- b) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물로부터 가수분해, 산 에스테르교환, 또는 열분해 반응들에 의해 얻어진 지방산들 또는 유리 지방산들, 및
- c) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 에스테르 교환에 의해 얻어진 에스테르들, 및
- d) 유리 지방산들, 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 비누화에 의해 얻어진 지방산 금속염들, 및
- e) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 지방산들의 무수물들, 및
- f) 식물, 동물 및 어류 기원의 유리 지방산들과 알코올들의 에스테르화에 의해 얻어진 에스테르들, 및
- g) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 지방산들의 환원 생성물들로서 얻어진 지방 알코올들 또는 알데히드들, 및
- h) 재순환된 식품 등급 지방들 및 오일들, 및 유전 공학에 의해 얻어진 지방들, 오일들 및 왁스들, 및
- i) 상기 출발 물질들의 혼합물들로 구성된 군으로부터 선택된 생물학적 기원의 출발 물질로부터 유도된 것인 베이스 오일.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 탄소를 10중량% 미만 함유하는 것인 베이스 오일.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 그의 황 함량은 300 ppm 미만인 베이스 오일.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 그의 질소 함량은 100 ppm 미만인 베이스 오일.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일의 증류 범위는 150℃ 이하(증류점 D10 및 D20)인 베이스 오일.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 ¹⁴C 동위 원소 함량은 99% 이상인 베이스 오일.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소수 범위의 폭이 3 탄소 이하인 베이스 오일.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 포화 탄화수소들을 99중량% 또는 그 이상 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 선형 파라핀들을 1중량% 미만 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 모노나프텐들을 5-15% 포함하는 것인 베이스 오일.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일에 대한 CCS-30 점도는 $34.066^* (KV100)^{2.3967}$ cP 이하이고; CCS-35

점도는 $50.501^*(KV100)^{2.4918}$ cP 이하이고; 유동점은 -15°C 를 초과하지 않는 베이스 오일.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일의 점성률은 150 이상인 베이스 오일.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 탄소를 1중량% 미만 함유하는 것인 베이스 오일.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 그의 황 함량은 1 ppm 미만인 베이스 오일.

청구항 26

제1항 또는 제2항에 있어서, 그의 질소 함량은 1 ppm 미만인 베이스 오일.

청구항 27

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 베이스 오일의 증류 범위는 50°C 이하(증류점 D10 및 D20)인 베이스 오일.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규 베이스 스톱 물질에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 분지된 포화 탄화수소 조성물, 특히 높은 점성률 및 양호한 저온 특성들을 갖는 베이스 오일의 생산에 있어서 양질의 베이스 오일로서 또는 일 성분으로서 사용되기 적절한 생물학적 원료 물질들에 기재한 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 분지된 포화 탄화수소들을 함유하고, 좁은 탄소수 범위를 갖는다.

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. 베이스 오일은 마감 윤활제들의 주성분이고, 이들은 마감 윤활제의 특성에 현저히 기여한다. 일반적으로, 몇몇 베이스 오일들은 개개의 베이스 오일들 및 개별 부가제들의 혼합물들을 변화시킴으로써 광범위한 마감 윤활제들을 제조하기 위해 사용된다. 미국 석유 연구소(API: American Petroleum Institute) 베이스 오일 분류는 표 1에 나타낸다. 오늘날, API 그룹 III 및 IV 베이스 오일들이 양질의 윤활제들 중에 사용된다.

[0003] 표 1. API 베이스 오일 분류

그룹	포화 탄화수소류, 중량% (ASTM D 2007)	황, 중량% (ASTM D 1552/D 2622 /D 3120/D4294/D 4927)	점도 지수 (VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 및/또는	> 0.03	$80 \leq VI < 120$
II	≥ 90	≤ 0.03	$80 \leq VI < 120$
III	≥ 90	≤ 0.03	≥ 120
IV	모든 폴리알파올레핀류 (PAO)		
V	모든 다른 베이스 오일들은 그룹 I-IV 에 속하지 않음		

[0004]

[0005] 그룹 III의 오일들은 분지된 파라핀들을 제공하는 왁스질 선형 파라핀들의 하이드로 크래킹에 이어, 이성질화(isomerization)에 의해 원유로부터 현대의 방법들에 의해 생산된 매우 높은 점성 지수(VHVI)를 갖는 베이스 오일들이다. 그룹 III의 오일들은 또한 광유들로부터 Slack Wax(SW) 파라핀스사로부터 생산된 베이스 오일들을 포함한다. 상응하는 이성질화 기술들을 사용하여 예를 들면 석탄 또는 천연 가스로부터 Fischer-Tropsch(FT)

합성에 의해 얻은 왁스들(GTL 왁스들)로부터 제조되는, 현재는 입수할 수 없는 장래의 생성물은 마찬가지로 장래에 이 그룹에 속한다. 그룹 IV의 오일들은 합성 폴리알파-올레핀류(PAO)이다. 그룹 V에 속하는 에스테르 베이스 오일들은 지방산들 및 알콜들로부터 생산된다. 상기 지방산들은 천연 또는 합성 모노- 또는 디카르복실산들이다. 생산되어야 할 에스테르에 따라, 알콜은 폴리올 또는 1가 알콜이다. 에스테르 베이스 오일들은 전형적으로 모노에스테르, 디에스테르, 폴리올 에스테르들 또는 이량체 에스테르들이다. 유사한 분류가 또한 ATIEL (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 무황 베이스 오일들을 포함한다. 이들 분류에서 포화된 탄화수소류는 파라핀계 및 나프텐계 화합물들을 포함하지만, 방향족들은 포함하지 않는다.

[0006] 다음과 같이 API 1509에 따른 베이스 오일들(베이스 스톱들)에 대한 정의가 유효할 수도 있다: "베이스 스톱은 동일한 규격(피드 소스 또는 제조자 소재지와 무관)에 맞게 단일 제조자에 의해 생산된 유회제 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.

[0007] 이미 오랫동안, 특히 자동차업계는 유회제를 요구해 왔고, 따라서 개선된 기술적 특성들을 갖는 베이스 오일들을 요구해 왔다. 더욱 더, 마감 최고층 유회제들에 대한 규격들은 우수한 저온 특성 및 적절한 점성 레벨과 함께 낮은 휘발성을 갖는 생성물들을 요구한다. 일반적으로, 최고층 유회제 베이스 오일들은 100°C(KV100)에서 약 3 cSt 이상의 운동학적 점도; 약 -12°C 이하의 유동점(PP); 및 약 120 이상의 점성률(VI)을 갖는 베이스 오일들이다. 낮은 유동점(PP) 외에 다중-등급 엔진 오일들의 저온 유동성은 엔진이 저온 상태에서 용이하게 시동되는 것을 보장하는데 요구된다. 저온 유동성은 -5 내지 -40°C 온도에서 차가운 크랭킹 시뮬레이션(CCS) 시험에서 명백한 점도로 나타낸다. 약 4 cSt의 KV100을 갖는 현대적인 최고층 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 하고; 그 값이 낮을수록 더 좋다. 일반적으로, 유회 베이스 오일들은 종래 그룹 I 또는 그룹 II의 경질 중성 오일들보다 크지 않은 Noack 휘발성을 가져야 한다. 현재, 제조된 베이스 오일들 중의 적은 분획만이 최근의 가장 요구되는 유회제 규격에 부합하는 제형들에 사용될 수 있다.

[0008] 종래의 미네랄 베이스 오일들 (API 그룹 I, 또한 일부 경우에 그룹 II)로부터 가장 요구되는 차 제조업자들의 규격에 따르는 유회제들을 생산하는 것이 더 이상 가능하지 않다. 전형적으로, 상기 오일들은 종종 너무 큰 농도의 방향족, 황, 및 질소 화합물들을 함유하고, 더욱이, 이들은 큰 휘발성, 및 불량한 점성률을 갖는다. 더욱이, 항산화제 부가제들에 대한 광유들의 반응은 종종 적당하다. 합성(PAO; API 그룹 IV) 및 이른바 반합성 베이스 오일들(VHVI; API 그룹 III)은 자동차 유회제들, 예를 들면 엔진 및 기어 오일들에서 특히 점점 더 중요한 역할을 한다. 유회제들의 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. 유사한 "더 긴 수명" 개발이 공업용 유회제들에서 나타날 수 있다.

[0009] 합성 PAO 타입 베이스 오일들은 알파-올레핀 단량체들을 올리고머화하고, 이어 수소 첨가하여 완전히 포화된 파라핀계 베이스 오일을 달성함으로써 제조된다. PAO 베이스 오일들은 비교적 큰 VI 값들을 갖고 동시에 우수한 저온 특성을 갖고, PP는 심지어 -60°C 미만이다. 정확한 생성물 증류로 인해, 생성물들의 휘발성들은 낮고, 인화점은 높다. PAO 베이스 오일들의 생산 및 사용은 고가의 원료 물질인 알파-올레핀들의 제한된 유효성으로 인해 오히려 제한된다.

[0010] VHVI 유형의 엄격히 정제된 베이스 오일들은 원치 않는 화합물들을 제거함으로써 원유로부터 생산된다. 가장 중요한 단계는 왁스 제거이고, 이는 고품질 파라핀들의 제거 또는 현대 기술에 의해 상기 n-파라핀들을 액체 파라핀들로 변환시키는 것을 의미한다. GTL 베이스 오일은 합성 FT 왁스를 촉매적으로 이성질화함으로써 이루어진다. 광유와 비교하여, VHVI 베이스 오일 생성물들은 더욱 더 파라핀계이고 더 좁은 증류 범위를 갖고, 따라서 상당히 높은 VI, 더 낮은 휘발성 및 분명히 더 양호한 저온 특성을 갖는다. 상기 오일들의 방향족 함량은 극히 낮고, 더욱이, 이들은 기본적으로 황 및 질소가 없다.

- [0011] 차량 엔진 기술에 대한 기술적 수요 외에, 엄격한 환경 요건들은 당업계가 보다 불순물이 섞인 베이스 오일들을 개발하도록 지향한다. 무황 연료들 및 베이스 오일들은 배기 가스들 중의 이산화황의 직접적인 감소를 달성하기 위해서 뿐만 아니라 현대의 차량들에서 신규 촉매 기술들의 완전한 효과를 얻고, 질소 산화물들, 휘발성 탄화수소들 및 입자들의 방출을 줄이기 위해 요구된다. 종래의 광유들은 황, 질소, 방향족 화합물들을 함유하고, 전형적으로 더 휘발성이고, 따라서 신규한 무황 베이스 오일들보다 환경에 더 해롭다. 또한, 광유들은 민감한 촉매 물질들에 의해 신규 엔진들에 적절하지 않다.
- [0012] 베이스 오일들의 생산 역시 점점 더 통상적인 "라이프 주기 평가"(LCA) 시도의 영향을 받는다. LCA의 목표는 "요람에서 무덤까지" 제품의 환경적 부하를 구하는 것이다. LCA는 최고의 요점을 찾고, 제품의 연장된 수명, 제품의 생산, 사용, 가공 및 폐기와 연관된 환경들에 대한 최소 결점 쪽으로 변화시킬 수 있는 도구이다. 양질의 베이스 오일들의 오일 교환 간격이 더 길어짐으로써 재생 가능하지 않은 원료 오일의 소비 감소를 초래하고, 위험한 폐기 오일의 양이 더 적어진다.
- [0013] 오늘날, 윤활제들의 생산에 있어서 재순환된 오일들 및 재생 가능한 원료 물질들의 사용은 빈번히 관심의 대상이다. 탄화수소 성분들을 생산하는데 있어서 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 온실 가스(GHG) 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 고가이다.
- [0014] 지금까지, 에스테르들이 윤활제들에 사용된 재생 가능한 생물학적 기원의 유일한 베이스 오일 유형이었다. 상기 에스테르들의 사용은 몇몇 특별한 용도, 예를 들면 전기톱 오일들, 바이오-하이드롤릭 오일들 및 금속 가공 오일들로 제한된다. 통상의 자동차 및 공업용 윤활제들에서, 이들은 주로 첨가제로 사용된다. 높은 가격 또한 에스테르들의 사용을 제한한다. 또한, 엔진 오일 제형들에 사용된 에스테르들은 치환되는 에스테르의 화학적 조성이 원칙적으로 완전히 유사한 경우들조차, 고가의 엔진 시험들을 재실행하지 않고는 다른 에스테르들과 상호 교환될 수 없다. 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 차례로 윤활 시스템들에 대한 부식을 유발한다. 또한, 에스테르들의 훨씬 더 큰 단점은 비극성 탄화수소 베이스 오일들을 위해 개발된 첨가제들이 극성 에스테르 베이스 오일들에 대해 효과적이지 않다는 것이다.
- [0015] 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 이성질화에 의해 분지된 파라핀들을 제공함에 의해 식물 오일로부터 생산된다. 수소 첨가 반응은 30bar를 초과하는 압력 하에 0.5 내지 5 l/h인 액체 시간 공간 속도(LHSV)로 330 내지 450℃ 범위의 온도에서 수행되었다. 이성질화 단계는 승압 하에 0.1 내지 10 l/h인 LHSV로 200 내지 500℃ 온도에서 수행되었다.
- [0016] 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, 이량체 피드스톡(공급 원료)이 얻어진다. 증류 후, 불포화된 분지형 지방산들 또는 지방산 알킬 에스테르들이 생성물로서 얻어진다.
- [0017] GB 1 524 781은 식물 오일로부터 탄화수소들을 생산하는 공정을 개시한다. 이 공정에서, 식물 오일 피드는 300 - 700℃의 온도에서 촉매의 존재 하에 3개의 구역들에서 피롤화된다. 이 공정에서 가스, 가솔린 및 디젤 등급의 탄화수소들이 얻어진다. 이들은 분리되고 정제된다.
- [0018] EP 209997은 원료 오일에 기초하는 왁스질 탄화수소들의 이성질화를 포함하고, 단지 소량의 가벼운 분획들을 제거하게 되는 베이스 오일들의 생산 공정을 개시한다. 이 공정은 예를 들면 하이드로크래킹의 왁스질 바닥으로부터 그룹 III에 속하는 베이스 오일들의 생산을 위해 사용된다.
- [0019] PAO 공정들은 많은 특허들에 개시되어 있다. US 6,703,356은 전형적으로 원료 오일 기재 에틸렌으로부터 생산되는 1-알켄 단량체들로부터 PAO 베이스 오일의 생산에 매우 큰 공극의 결정질 촉매를 사용하는 공정을 개시한다. 이 특허는 출발 물질로서 전형적으로 사용되는 C10(1-데센) 또는 C8-C12 α-올레핀 혼합물 대신에 고급 α-올레핀 단량체들, 바람직하게는 C14 내지 C18를 사용하는 것을 개시한다. α-올레핀의 올리고머화는 생성물을

목적하는 점도 분획들로 증류시키고, 이어 포화된 "별-형상" 파라핀들을 제공하는 수소 첨가 반응에 의해 이루어진다.

[0020] US 2005/0133408은 15를 초과하는 폴리시클로파라핀들에 대한 모노시클로파라핀들의 비율을 갖는 시클로파라핀들 10중량% 초과량을 함유하고, 추가로 방향족 화합물들 0.3중량% 미만을 함유하는 베이스 오일 조성물을 개시한다. 조성물은 Fischer-Tropsch 합성으로 얻어진 단리된 파라핀 왁스들을 하이드로 이성질화에 의해 왁스 제거하고 마지막으로 수가공시킴으로써 얻어진다.

[0021] FI 66899는 윤활제용 베이스 오일로서 지방산 트리글리세리드들 및 이들의 중합체들을 개시한다. 최종 생성물의 이중 및 에스테르 결합은 산화 및 가수분해성 크래킹으로 인해 불안정하다. 상기 공개 문헌에 따른 베이스 오일은 불포화 에스테르들을 포함한다.

[0022] EP 03396078은 생체 적합 성분들을 함유하는 디젤 연료 조성물을 제공하고, 상기 조성물은 식물, 동물 또는 어류 기원의 생물학적 원료 물질로부터 생산된 적어도 하나의 성분, Fischer-Tropsch 공정으로부터 원유(crude oil) 및/또는 분획들에 기초한 디젤 성분들, 및 임의로 산소 함유 성분들을 포함한다.

JP 01 056 792는 고분자량 폴리부텐 또는 폴리리소부틸렌과 조합한, 고 분자 구조를 갖는 C₃₀H₆₂의 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°C), C16 (n-헥사데칸, T_m = 18°C), C24 (n-테트라코산 T_m = 52°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 2004/230085는 수소화탈산소화되고 이어서 수소 이성질화되는, 지방산 또는 지방산 에스테르와 같은, 생물학적 기원으로부터의 디젤 범위 탄화수소의 제조에 관한 것이다.

US 4,317,948은 복분해 반응에 의해 알파 및 내부 올레핀으로부터 윤활유를 제조하기 위한 방법을 제시한다.

[0023] 생물학적 기원의 출발 물질들을 함유하는 헤테로 원자의 사용은 지금까지 양질의 포화 베이스 오일들 또는 베이스 오일 성분들에 대해 보고되지 않았다.

[0024] 상기 교시에 근거하여, 생물학적 기원의 베이스 오일 및 베이스 오일 성분에 대한 명확한 필요성이 있음을 알 수 있고, 상기 오일은 분지된 포화 파라핀들을 함유하고, 추가로 베이스 오일들에 대한 최고 품질의 조건들을 충족시키고, 최종 사용자들을 위해서 및 재생 가능하지 않은 원료 물질들을 절감할 목적으로 환경에 대한 상기 오일들의 영향은 종래의 미네랄 베이스 오일들에 비교하여 더욱 선호되고, 상기 베이스 오일은 기술적으로 현재 선행 기술 제품들에 능가한다.

발명의 상세한 설명

[0025] 본 발명의 목적은 새로운 유형의 포화 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분을 제공하는 것이다.

[0026] 본 발명의 다른 목적은 생물학적 기원의 원료 물질들에 기초한 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들이다.

[0027] 본 발명의 다른 목적은 생물학적 기원의 출발 물질들에 기초한 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들이고, 상기 베이스 오일들 또는 성분들은 API 그룹 II+, 바람직하게는 그룹 III의 베이스 오일들에 대한 품질 요건들에 부합한다.

[0028] 본 발명의 다른 목적은 생물학적 기원의 원료 물질에 기초한 포화 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분을 제공하는 것이고, 상기 오일들 또는 성분들의 환경에 대한 영향은 최종 사용자들을 위해서 및 재생 가능하지 않은 원료 물질들을 절감할 목적으로 원유에 기초한 종래 베이스 오일들에 비해 더욱 바람직하다.

[0029] 본 발명에 따른 생물학적 기원의 원료 물질들에 기초한 베이스 원료 또는 베이스 오일 성분의 특징적 특성들이 첨부된 특허 청구의 범위에 제공된다.

[0030] 발명의 일반적 설명

[0031] 본 발명에 따른 생물학적 기원의 원료 물질들에 기초한 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 주로 전통적인 방

법들에 의해 얻어지는 생성 증류물들의 범위보다 더 좁은 탄소수 범위를 갖는 포화 분지 탄화수소들을 포함한다. 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 API 그룹 II+, 바람직하게는 그룹 III의 품질 요건들에 부합한다.

[0032] "포화 탄화수소들"이라는 용어는 파라핀계 및 나프텐계 화합물들을 의미하지만, 방향족들을 의미하지 않는다. 파라핀계 화합물들은 분지되거나 또는 선형일 수 있다. 나프텐계 화합물들은 환식 포화 탄화수소들, 즉 시클로 파라핀들이다. 환식 구조를 갖는 그러한 탄화수소는 전형적으로 시클로펜탄 또는 시클로헥산의 유도체이다. 나프텐계 화합물은 단일 고리 구조물(모노나프텐) 또는 2개의 단리된 고리 구조물들(단리된 디나프텐), 또는 2개의 융합된 고리 구조물들(융합된 디나프텐) 또는 3개 이상의 융합된 고리 구조물들(다중 환식 나프텐들 또는 폴리나프텐들)을 포함한다.

[0033] 이 문맥에서, 폴리올이라는 용어는 2개 이상의 히드록실기들을 갖는 알콜들을 의미한다.

[0034] 이 문맥에서, 탄소수 범위의 폭은 최종 생성물에서 최고 분자들과 최저 분자들의 탄소수들의 차이에 1을 더한 것을 의미한다.

[0035] 이 문맥에서, 지방산들은 C1보다 큰 탄소수를 갖는 생물학적 기원의 카르복실산들을 의미한다.

[0036] 이 문맥에서, 압력들은 정상 대기압에 상대적인 게이지 압력들이다.

[0037] 발명의 상세한 설명

[0038] 놀랍게도, 적어도 C18의 탄소수를 갖고, 좁은 탄소수 범위를 갖는 분지된 포화 탄화수소들을 포함하는 포화된 양질의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분이 생물학적 기원의 출발 물질들로부터 생산될 수 있다는 것이 밝혀졌고, 상기 오일들 또는 성분들은 API 그룹 II+, 바람직하게는 그룹 III의 베이스 오일들에 정성적으로 대응한다. 본 발명에 따른 생물학적 기원의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분의 증류 범위(ASTM D 2887)는 250°C 이상에서 시작하고, 탄소수 범위 및 비등점 범위는 극히 좁고, 추가로 짐성물은 극히 크고, 동시에 저온 특성이 양호하다. 본 발명에 따른 생물학적 기원의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 포화 탄화수소 적어도 90중량%를 함유하고, 선형 파라핀들의 비율은 10중량 미만이다.

[0039] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분의 탄소수 범위의 폭은 전형적으로 9 탄소 미만이다. 본 발명의 베이스 오일들의 전형적인 탄소수 범위 및 전형적인 구조물들은 아래 표 2에 제공되고, 가장 전형적인 탄소수는 볼드체로 주어진다.

[0040] 본 발명의 베이스 오일들 또는 베이스 오일 성분들의 탄소수들 및 탄소수 범위들은 피드스톡으로서 사용된 생물학적 출발 물질에 의존하고, 추가로 생산 공정들에 의존한다. 표 2의 구조적 실시예들에서, 케톤화에 의해 C16/C18 피드로부터 생산된 베이스 오일 성분들 1 및 2의 탄소수 범위는 전형적으로 C31 내지 C35이고, 축합에 의해 C16/C18로부터 생산된 베이스 오일 성분 3의 탄소수 범위는 전형적으로 C32 내지 C36이다. 이들 둘은 5개의 탄소 원자들의 가장 통상적인 탄소수 분포를 나타낸다. 단일 지방산 쇠 길이를 포함하는 피드스톡은 극히 좁은 탄소수 범위를 초래한다.

[0041] 표 2에 제공된 본 발명의 생물학적 베이스 오일 성분들은 아래 개시된 공정들에 의해 생산된다.

[0042] 1. 분지된 생성물을 제공하기 위한 톨유 지방산의 이성질화, 케톤화 및 최종적으로 수소 첨가 반응이 이어짐.

[0043] 2. 팜유 산 분획물의 케톤화, 수소 첨가 반응 및 최종적으로 이성질화가 이어짐.

[0044] 3. 팜유 C16 지방산 증류물의 축합, 수소 첨가 반응 및 최종적으로 이성질화가 이어짐.

[0045] 표 2. 본 발명의 베이스 오일들의 탄소수 및 구조물들

베이스 오일	탄소수 %, FIMS 에 의해	구조
1	C31/C33/C35 비환식 성분 약 25 % 모노나프텐들 약 50 % 디나프텐들 약 25 %	
2	C31/C33/C35 비환식 성분 약 90 % 모노나프텐들 약 10 %	
3	C32/C34/C36 비환식 성분 약 90 % 모노나프텐들 약 10 %	

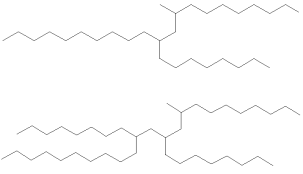
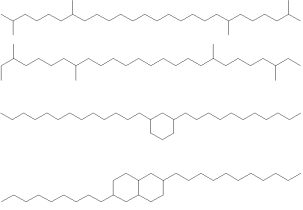
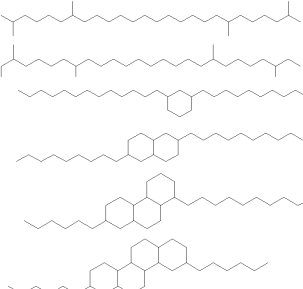
[0046]

[0047] 표 3에서, 유사한 점도 레벨을 갖는 미네랄 베이스의 공지된 합성 탄화수소 베이스 오일들의 탄소수 및 가정된 전형적인 구조물들이 도시된다.

[0048] 탄소수 범위는 FIMS 분석에 의해 결정된다. 나프텐들의 구조들은 화합물들의 그룹의 전형적인 예들이다.

[0049] 표 3

[0050] 공지된 베이스 오일들의 전형적인 구조들

베이스 오일	탄소수 % FIMS 에 의해	구조
1 PAO C10	C30 약 80 % + C40 약 20 %	
2 분탄 왁스 (SW)	C25-C35 비환식 약 70 % 모노나프텐들 약 25 % 디나프텐들 약 5 %	
3 VHVI	C25-C35 비환식 약 40 % 모노나프텐들 약 35 % C25-C35 디나프텐들 약 15 % 기타 나프텐들 약 10 %	

[0051]

표 3의 생성물들은 전형적으로 다음이 같이 생산된다:

[0052]

[0053]

1. PAO C10은 균질한 촉매를 사용하여 올리고머화에 의해 1-데센으로부터 생산된다.

[0054]

2. SW는 미네랄 오일 베이스의 Slack Wax 분획의 이성질화 생성물이다.

[0055]

3. VHVI는 광유로부터 유도된 하이드로 크랙되고 이성질화된 베이스 오일이다.

[0056]

포화된 탄화수소들은 다음과 같이 FIMS 방법 (field ionization mass spectrometry)를 사용하여 탄소 및 수소 원자들에 따라 분류된다:

[0057]

1 C(n).H(2n+2) 파라핀들

[0058]

2 C(n).H(2n) 모노나프텐들

[0059]

3 C(n).H(2n-2) 디나프텐들

[0060]

4 C(n).H(2n-4) 트리나프텐들

[0061]

5 C(n).H(2n-6) 테트라나프텐들

[0062]

6 C(n).H(2n-8) 펜타나프텐들

[0063]

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

[0064]

분자 구조물들에 관하여, 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들은 표 2 및 3에 나타낸 바와 같이, 선행 기술의 생성물들과 상이하다. 선행 기술의 PAO 베이스 오일은 주로 긴(> 4 탄소) 알킬 분지들을 포함한다 (표 3에서 구조 1). 선행 기술의 SW 이성질화 생성물들(표 3에서 구조물 2)에서, 짧은 분지들은 전형적으로 탄화수소 골격의 단부에 존재한다. 표 2에서 구조물들 2 및 3으로서 나타낸 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들은 SW 베이스 오일들과 매우 유사하지만, SW 베이스 오일은 상당히 많은 양의 모노나프텐들 및 또한 융합된 디나프텐들을 함유한다.

- [0065] 이성질화가 지방산 골격의 이중 결합들에 기초하여 행해질 때(표 2에서 구조물 1), 전형적으로 생성물의 탄화수소쇄들 내에는 1 내지 4개의 탄소 알킬 분지들이 존재한다. 분지된 성분들은 분지화 부위에 관하여 상이한 이성질들의 혼합물들이다.
- [0066] 탄화수소쇄 내의 분지들은 쇠의 단부들에 있는 것들보다 유동점을 상당히 더 저하시킨다. 분지들의 위치 외에, 그의 수는 유동점에 영향을 미친다. 유동점은 증가하는 수의 측쇄들에 의해 감소되고, 동시에 점성질의 감소를 초래한다. 본 발명의 생성물들에서, 비교적 높은 비율의 이성질화된 분자들은 30 이상의 탄소 원자를 함유한다. 유동점(PP)이 -20℃ 미만으로 낮아지더라도 그러한 고분자량 화합물들은 전형적으로 높은 VI를 나타낸다.
- [0067] 다중 고리 방향족 화합물들의 크래킹 및 수소 첨가 반응의 결과로서, 선행 기술의 VHVI 생성물들에 3-5 고리들을 갖는 용해된 폴리나프텐들이 존재하지만(표 3에서 구조물 3), 본 발명의 생성물에는 존재하지 않는다. 용해된 나프텐들은 PP-VI 관계가 알킬 분지들보다 불량하게 한다. 최상의 PP-VI 상관 관계는 적절한 위치들에 있는 최적의 수의 분지들에 의해 달성될 수 있다.
- [0068] 수소화탈산소화(hydrodeoxygenate)된 케톤들(표 2에서 구조물 2)로부터 파라핀 왁스의 이성질화에 의해 얻어진 본 발명의 생성물은 탄화수소쇄의 단부들에서 보다 적은 양의 메틸 분지들을 갖고, 탄화수소 골격 내에 더 많은 메틸 또는 에틸 분지들을 갖는 분지된 생성물이다. 상기 베이스 오일은 전형적으로 일부 모노나프텐들을 포함하지만, 어떠한 용해된 디나프텐들이나 또는 폴리나프텐들도 포함하지 않는다. 상기 모노나프텐들은 지방산 탄소쇄의 이중결합의 반응 결과들로서 또는 이성질화 반응에서 형성되고, 따라서 방향족들의 수소 첨가 반응 및 광유 내의 폴리나프텐들의 크래킹에 의해 얻어진 나프텐들로부터 이들의 구조에 관하여 차별화된다.
- [0069] 알돌 축합, 알콜 축합(Guerbet 반응) 또는 라디칼 공정과 함께 축합 반응을 사용하여 얻은 생성물은 주요 탄화수소쇄(표 2에서 구조물 3) 중간에 메틸 분지를 포함한다. 생성물은 선행 기술의 VHVI 및 SW 이성질화 생성물들(표 3에서 구조물들 3 및 2)과 상이하고, 상기 오일들은 전형적으로 쇠들의 단부들에 주로 분지들을 갖는다.
- [0070] 본 발명에 따른 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 가스 크로마토그래피(GC) 분석에 의해 측정된 바, 선형 파라핀들 10중량% 미만, 바람직하게는 5중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만; 포화 탄화수소들 적어도 90중량%, 바람직하게는 적어도 95중량%, 특히 바람직하게는 적어도 97중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99중량% 함유한다.
- [0071] 본 발명의 생성물은 FIMS 방법으로 측정된 바, FIMS로 5-50, 바람직하게는 5-30, 특히 바람직하게는 5-15, 가장 바람직하게는 5-10%의 모노나프텐들; 및 FIMS로 0.1% 미만의 폴리나프텐들을 함유한다.
- [0072] 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분에 대해, VI는 ASTM D 2270 방법에 의해 측정된 바, 115이상, 바람직하게는 130이상, 특히 바람직하게는 140이상, 가장 바람직하게는 적어도 150이상 이고, 그와 더불어 유동점은 -9℃를 초과하지 않으며, 바람직하게는 -12℃를 초과하지 않으며, 특히 바람직하게는 -15℃를 초과하지 않는다(ASTM D 5950).
- [0073] 상기 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℃ 이하, 바람직하게는 -12℃ 이하, 특히 바람직하게는 -15℃ 이하(ASTM D 5950)이다.
- [0074] 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분에 대해, 3 cSt 내지 8 cSt의 KV100을 갖는 생성물의 휘발성은 DIN 51581-2의 방법에 의해 측정된 바 $2271.2^*(KV100)^{-3.5373}$ cP 중량% 이하이다(ASTM D 2887 GC 증류에 기초한 수학적 Noack 방법).
- [0075] 본 발명의 베이스 오일들 또는 베이스 오일 성분들의 탄소수 범위는 FIMS 방법에 의해 측정된 바, 9 탄소 이하, 바람직하게는 7 탄소 이하, 특히 바람직하게는 5 탄소 이하, 가장 바람직하게는 3 탄소 이하이다. 약 50중량% 이상, 바람직하게는 75중량% 이상, 특히 바람직하게는 90중량% 이상의 베이스 오일은 이렇게 좁은 탄소수 범위에 속하는 탄화수소들을 함유한다.
- [0076] 본 발명의 베이스 오일들 또는 베이스 오일 성분들의 증류 범위는 150℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하, 특히 바람직하게는 70℃ 이하, 가장 바람직하게는 50℃ 이하이다(ASTM D 2887 방법에 의해 측정된, 증류점들 D10 및

D90).

- [0077] 본 발명의 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들의 황 함량은 ASTM D 3120 방법에 의해 측정된 바, 300 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 특히 바람직하게는 10 ppm 미만, 가장 바람직하게는 1 ppm 미만이다.
- [0078] 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들의 질소 함량은 ASTM D 4629 방법으로 측정된 바, 100 ppm 미만, 바람직하게는 10 ppm 미만, 특히 바람직하게는 1 ppm 미만이다.
- [0079] 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 재생 가능한 원료 물질들의 사용의 지시자로서 고려될 수 있는 탄소 ¹⁴C 동위 원소를 함유한다. 완전히 생물학적 기원인 생성물 내의 전체 탄소 함량 중 전형적인 ¹⁴C 동위 원소 함량(비율)은 적어도 100%이다. 탄소 ¹⁴C 동위 원소 함량은 1950년에 분위기에서 방사능 활성 탄소 (탄소 ¹⁴C 동위 원소) 함량에 기초하여 측정된다(ASTM D 6866). 본 발명에 따른 베이스 오일의 ¹⁴C 동위 원소 함량은 생물학적 성분들 외의 다른 성분들이 생성물의 처리에 사용된 경우들에서 더 낮아지지만, 상기 비율은 50% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 99% 이상이다. 이러한 방식으로, 훨씬 적은 양의 생물학적 기원의 베이스 오일이 다른 유형의 탄화수소 베이스 오일들에서 검출될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 본 명세서에서 생물학적 출발 물질이라 칭하는 생물학적 출발 물질로부터 기원하는 피드스톡으로부터 제조될 수 있다. 생물학적 출발 물질은 다음:
- [0081] a) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들, 및
- [0082] b) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물로부터 가수분해, 산 에스테르교환, 또는 열분해 반응들에 의해 얻어진 지방산들 또는 유리 지방산들, 및
- [0083] c) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 에스테르 교환에 의해 얻어진 에스테르들, 및
- [0084] d) 유리 지방산들, 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 비누화에 의해 얻어진 지방산 금속염들, 및
- [0085] e) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 지방산들의 무수물들, 및
- [0086] f) 식물, 동물 및 어류 기원의 유리 지방산들과 알코올들의 에스테르화에 의해 얻어진 에스테르들, 및
- [0087] g) 식물 지방들, 식물 오일들, 식물 왁스들, 동물 지방들, 동물 오일들, 동물 왁스들, 어류 지방들, 어류 오일들, 어류 왁스들 및 이들의 혼합물들로부터 지방산들의 환원 생성물들로서 얻어진 지방 알코올들 또는 알데히드들, 및
- [0088] h) 재순환된 식품 등급 지방들 및 오일들, 및 유전 공학에 의해 얻어진 지방들, 오일들 및 왁스들, 및
- [0089] i) 상기 출발 물질들의 혼합물들로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0090] 생물학적 출발 물질들은 또한 탄화수소들로부터 제조된 알데히드들 및 케톤들로부터 유도된 출발 물질들 뿐만 아니라, 조류 및 곤충들로부터 유도된 대응하는 출발 물질들을 포함한다.
- [0091] 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 평지씨 오일, 평지 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 지방들 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.
- [0092] 생물학적 출발 물질은 유리 지방산들 및/또는 지방산 에스테르들 및/또는 이들의 금속염들, 또는 생물학적 출발

물질의 가교된 생성물들을 함유할 수도 있다. 상기 금속 염들은 전형적으로 알칼리 토금속염 또는 알칼리 금속 염이다.

[0093] 전형적으로 적어도 18 탄소수를 갖는 탄화수소들을 포함하는 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 출발 물질 분자들의 탄소쇄를 베이스 오일들에 필요한 레벨(> C18)로 길이 확장을 초래하는 방법들에 의해 생물학적 출발 물질로부터 생산될 수 있다. 적절한 방법들은 축합 반응들에 기초한 공정들을 포함하고, 이는 다음: 환원, 에스테르 교환 반응, 가수분해, 치환, 탈카르복실화, 탈카르보닐화, 이성질화, 왁스 제거, 수소 첨가 반응 및 마무리 공정 또는 반응 중의 적어도 하나와 조합하여, 피드 분자들의 기능성에 기초하는 반응들을 의미한다. 축합 반응은 예를 들면 탈카르복실 축합(케톤화), 알돌 축합, 알콜 축합(Guerbet 반응), 및 이량체화, 삼량체화, 올리고머화 및 라디칼 반응들을 포함하는 이중 결합들 상의 반응들을 포함한다. 탄화수소들, 바람직하게는 포화 탄화수소들은 생물학적 출발 물질들의 프로세싱에 의해 생성물로서 얻어지고, 이어서 필요할 때, 증류에 의해 상기 탄화수소의 분획화에 의해 최종 생성물들을 얻는다.

[0094] 케톤화 반응들에 기초한 방법에서, 지방산들의 산기들은 서로 반응하여 케톤을 제공한다. 케톤화는 지방산 에스테르들, 지방산 무수물들, 지방 알콜들, 지방 알데히드들, 천연 왁스들 및 지방산들의 금속염들에 의해 수행될 수도 있다. 얻어진 케톤은 환원되어 파라핀을 제공하고, 이어 이성질화가 이어져 최종 생성물의 저온 특성들을 개선시킨다. 이성질화는 분지된 피드 스톱이 케톤화에 적용되는 경우에 임의적이다. 케톤화 단계에서, 이카르복실산들 또는 디올들을 포함하는 폴리올들은 지방산들 단독에 의해서보다 더 길어진쇄 길이 연장을 허용하는 출발 물질로서 사용될 수 있다. 이 경우, 폴리케톤계 분자들이 얻어지고, 모노케톤과 유사한 방식으로 처리되어야 한다. 케톤화 반응에서, 압력은 0 내지 10 MPa이고, 온도는 10 내지 500°C이고, 더욱이 지지된 금속 산화물 촉매가 사용되고, 금속은 바람직하게는 몰리브덴, 니켈-몰리브덴, 망간, 마그네슘, 칼슘, 또는 카드뮴이고; 지지체로서 실리카 및/또는 알루미늄이 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 금속 산화물 중의 금속은 지지체 없이 촉매 중의 몰리브덴, 망간 및/또는 마그네슘이다.

[0095] 알돌 축합 반응에서, 알데히드들 및/또는 케톤들은 축합되어 탄화수소 스트림의 탄소수를 실질적으로 증가시킨다. 포화 알데히드들은 바람직하게는 피드스톱으로서 사용된다. 이 공정에서 분지된 불포화 알데히드들 또는 케톤들이 얻어진다. 촉매는 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물, 예를 들면 NaOH, KOH 또는 Ca(OH)₂이고, 온도는 80 내지 400°C이고, 바람직하게는 저온이 저분자량 피드에 의해 사용되고, 고온은 고분자량 피드에 사용된다. 균질한 반응에 사용되어야 할 촉매의 양은 1 내지 20중량%, 바람직하게는 1.5 내지 19중량%로 변화한다.

[0096] 알돌 축합 반응, 특히 Guerbet 반응에서, 알콜들은 축합되어 탄화수소 스트림의 탄소수를 실질적으로 증가시키고, 그에 따라 알콜들의 축합 반응에서 모노히드록시 및 폴리히드록시 알콜들로부터 각각 분지된 일관성 및 분지된 다관성 알콜들을 얻는다. 포화 알콜들은 바람직하게는 피드스톱으로서 사용된다. Guerbet 반응의 공지된 촉매들, 예를 들면 공-촉매와 조합된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 수산화물 및 알콕시드들 또는 금속 산화물들이 반응 촉매들로서 사용될 수 있다. 반응에 사용되어야 할 촉매의 양은 1 내지 20중량%, 바람직하게는 1.5 내지 19중량%로 변화한다. 적절한 공-촉매들은 크롬(III), 망간(II), 철(II), 코발트(II) 또는 납(II)의 염들 또는 주석 산화물 또는 아연 산화물을 포함하고, 이 염은 물 또는 알콜들에 용해될 수 있는 염들, 바람직하게는 황산염들이다. 공-촉매는 0.05 내지 1중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%로 변화하는 양으로 사용된다. 공-촉매로서 작용하는 아연 산화물과 함께 알칼리 금속들의 수산화물들이 반응에 사용되는 것이 바람직하다. 알콜들의 축합 반응에 의한쇄 연장은 200 내지 300°C, 바람직하게는 240 내지 260°C에서 수행되고, 반응은 반응 혼합물에 존재하는 알콜들에 의해 제공된 증기압 하에 수행되는 것이다. 물은 반응 중에 유리되고, 상기 물은 연속적으로 분리된다.

[0097] 라디칼 반응에서, 포화 카르복실산들의 탄소쇄들은 알파 올레핀들에 의해 연장된다. 라디칼 반응 단계에서, 1:1의 몰비로 포화 카르복실산 및 알파 올레핀들을 포함하는 피드스톱은 알킬 과산화물, 퍼옥시에스테르, 디아실퍼옥사이드 또는 퍼옥시케탈 촉매의 존재 하에 반응 혼합물에 의해 제공된 증기압 하에 100 내지 300°C, 바람직하게는 200 내지 300°C에서 반응된다. 3차 부틸 퍼옥사이드 촉매와 같은 알킬 퍼옥사이드들이 사용되는 것이 바람직하다. 반응에 사용된 촉매의 양은 1 내지 20중량%, 바람직하게는 1.5 내지 10중량%이다. 분지된 카르복실산은 반응생성물로서 얻어진다.

[0098] 전기-화학적 합성에서, 카르복실산들, 특히 식물 오일들에서 지방산들이 먼저 추출되고, 이어서 카르복실산들을 중화시키기 위해 수산화칼륨 10 - 20중량%를 함유하는 메탄올 또는 수성 메탄올 용액 내로 카르복실산을 용해시킴으로써 그의 염을 형성하여 전기-화학적 산화를 위한 전해질 용액을 형성한다. 염들은 Kolbe 합성으로서 공

지된 반응에 의해 장쇄 탄화수소들로 변형된다. 얻어진 생성물의 탄소수는 케톤화 반응을 사용하여 얻어진 것보다 1개의 탄소만큼 적다.

- [0099] 쇠-연장 단계로부터 얻어진 생성물을 탄화수소들(파라핀)로 환원시키는 것은 수소 첨가에 의해 수행되고, 따라서 산소 원자들로 인한 극성을 제거하고, 추가로, 산화 안정성은 임의의 이중 결합들을 포화시킴으로써 개선된다. 수소 첨가 반응에서, 쇠 연장 반응의 생성물 및 수소 가스는 전형적으로 1 내지 15 MPa의 압력, 150 내지 400°C의 온도에서 수소 첨가 반응기로 통과된다. 수소 첨가 반응 단계에서, 지지체 상의 원소들의 주기계의 VIII 및/또는 VIA족의 금속들을 함유할 수 있는 특수 촉매들이 사용될 수 있다. 수소 첨가 촉매는 전형적으로 지지된 Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매들이고, 지지체는 활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다. 환원 후, 메틸 분지된 파라핀계 왁스는 분지되지 않은 피드 성분들의 케톤화가 아닌 다른 피드들로부터 얻어진다.
- [0100] 생성물의 저온 특성들은 이성질화에 의해 개선될 수 있다. 이성질화에서, 선형 탄화수소들은 분지된 것들로 전환되고, 고체 파라핀들이 액체로 된다. 이성질화에서, 수소 가스 및 파라핀 성분들은 이성질화 촉매의 존재 하에 반응한다. 이성질화 단계에서, 압력은 전형적으로 1 내지 15 MPa이고, 온도는 전형적으로 200 내지 400°C이다. 분자체들 및 원소들의 주기계의 VIII 족의 금속들, 예를 들면 Ni, Pt, 및 Pd를 함유하는 특수 촉매들이 사용될 수 있다. 알루미늄 및/또는 실리카가 지지체들로서 사용될 수 있다. 이성질화는 분지된 구조물들이 쇠 연장 반응으로부터 얻어지는 경우, 및 생성물의 유동점이 충분히 낮은 경우 필요치 않다.
- [0101] 상기 방법들을 사용하는 생물학적 출발 물질들로부터 생산된 생성물들은 주로 포화 탄화수소들 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 이들은 베이스 오일의 목적하는 특성들에 따라 베이스 오일들을 생산하는 성분들로서 및 베이스 오일들로서 사용될 수 있다. API 그룹 II+, 바람직하게는 그룹 III의 양질의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분이 생성물로서 얻어지고, 상기 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 특히 양질의 윤활제들, 화이트 오일들, 프로세스 오일들, 및 금속 가공 유체용 오일들의 생산에 적절하다.
- [0102] 본 발명의 장점들
- [0103] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 대응하는 점성 등급의 종래의 탄화수소 오일들에 비해 우수한 기술적 특성들을 부여받는다. 좁은 비등점 범위는 생성물이 생성물의 감소된 휘발성에 의해 도시되는 임의의 초기 경질 분획(평균보다 상당히 가벼운 분자들을 의미함)을 함유하는 것을 지시한다. 이는 실질적인 용도들에서 더 적은 오일 소비 및 감소된 방출을 초래한다. 더 무거운 성분들(평균보다 상당히 무거운 분자들을 의미함)로 구성된 "꼬리"는 누락되기도 한다. 이는 생성물의 우수한 저온 특성들을 초래한다.
- [0104] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분을 위해, 탄소수 및 비등점 범위는 피드스톡 조성물의 선택에 의해 목적하는 범위로 조절될 수 있다. 선행 기술의 베이스 오일들에 대해, 비등점 범위는 목적하는 운동학적 점도를 갖는 분획을 얻기 위해 생성물을 회석함으로써 조절된다. 윤활제들은 좁은 탄소수 범위들 및 그에 따라 좁은 비등점 범위들을 갖는 베이스 오일들을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 베이스 오일은 유사한 방식으로 상이한 조건들 하에 작용하는 유사한 크기의 분자들을 함유한다.
- [0105] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 주로 이성질화된 파라핀들로 구성되고, 나머지는 모노나프텐들이고, 더 적은 정도까지 비융합 디나프텐들이다. 모노나프텐계 화합물들 및 또한 비융합 디나프텐들은 이소파라핀들과 유사한 물성을 갖는 것은 공지되어 있다. 선행 기술의 생성물들 중의 융합 나프텐들은 불량한 산화 안정성 뿐만 아니라 더 낮은 VI 및 불량한 온도 점도 특성들을 갖는다.
- [0106] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분에 대해, 생성물의 높은 VI는 실제로 오일 조성물들을 윤활시키는 데 전형적으로 사용되는 점성물 개선기인 VII가 환원될 수 있음을 의미한다. 일반적으로, 예를 들면 엔진 오일들에서, VII 성분은 엔진 내의 침착물들에 대한 주요 원인임은 공지되어 있다. 또한, VII의 양의 감소는 제형 단가의 현저한 절감을 초래한다.
- [0107] 원유로부터 유도된 종래 생성물들과 반대로, 어떠한 황이나, 질소, 또는 방향족 화합물들도 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분에 존재하지 않으므로, 최종 사용자가 오일 또는 오일 연무에 노출되는 용도들에서 이들의 안전한 사용을 허용한다. 더욱이, 본 발명의 생성물의 항산화제들 및 유동점 강하제들(PPD)에 대한 응답은 우수하고, 따라서 저온에서 이들의 용도 뿐만 아니라 상기 베이스 오일로부터 제조된 윤활제들의 수명의 연장을 허용한다.
- [0108] 헤테로 원자들을 함유하는 에스테르들 또는 다른 베이스 오일들에 비교하여, 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 가수분해에 관련하여 더 안정하고, 습한 조건들 하에 부식성 산들을 방출하는 것을 용이하게 분

해하지 않을 것이다. 본 발명의 베이스 오일은 더 반응성인 에스테르 베이스 오일보다 화학적으로 더 안정하고, 더욱이, 그의 산화 저항은 생물학적 기원의 불포화 지방산으로부터 유도된 에스테르 베이스 오일에 비교하여 개선된다.

- [0109] 에스테르들에 비교하여, 본 발명의 비극성 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 윤활제 부가제들 뿐만 아니라 Fischer-Tropsch 공정으로부터 얻어진 베이스 오일들, 원료로부터 유도된 중래의 탄화수소 베이스 오일 성분들과 더 잘 호환될 수 있다. 더욱이, 에스테르들이 직면하는 바의 실런트 물질들과 같이 엘라스토머들에 의한 어떠한 문제점들도 없다.
- [0110] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분의 장점들은 그것이 API 그룹 II+, 바람직하게는 그룹 III에 따라 베이스 오일들에 대한 요건들에 부합하고, 동일한 베이스 오일 교환 규칙에 따라 API 분류의 다른 베이스 오일들과 마찬가지로 자동차 엔진 오일 조성물들에 사용될 수 있다는 사실들을 포함한다.
- [0111] 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 생성물의 ¹⁴C 동위 원소 함량으로부터 분석될 수 있는 바와 같이, 재생될 수 있는 천연 자원들로부터 유도된다.
- [0112] 본 발명에 따라 재생 가능한 생물학적 원료 물질들은 양질의 포화 탄화수소 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분을 위한 출발 물질들의 완전한 신규 자원을 만든다. 또한 온실 효과에 기여하는 이산화탄소 방출은 재생가능하지 않은 자원들 대신에 재생 가능한 원료 물질을 사용함으로써 감소될 수 있다.
- [0113] 본 발명은 이하 그의 범위를 제한하려는 의도 없이 다음 실시예들에 의해 예시된다.

실시예

- [0114] 실시예 1 내지 5에서, 장쇄를 갖는 파라핀계 탄화수소들은 케톤화에 기초한 공정에 의해 산소를 함유하는 생물학적 출발 물질들로부터 생산된다. 이 생성물들은 혼합 제한 없이 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분들로서 적합하고, 더욱이, 생성물들은 윤활제 부가제들과 호환될 수도 있다. 실시예 6에서, 전통적인 미네랄 베이스 오일 중의 생물학적 기원의 베이스 오일의 비율의 검출이 도시된다. 표 4는 생물학적 출발 물질들로부터 실시예 1 내지 5에서 제조된 베이스 오일 성분들의 특성들을 보여주고, 표 5는 선행 기술의 생성물들의 특성들을 보여준다.
- [0115] 실시예 1.
- [0116] 스테아르산 분획으로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0117] 식물 오일들(아마인유, 대두유, 해바라기 오일 및 평지씨 오일)의 혼합물을 가수분해하고, 지방산들을 증류시켜 탄소수에 따른 생성물 분획들을 얻었다. 피드로서 사용된 지방산 분획의 이중 결합들은 선택적으로 예비 수소 첨가된다. 이렇게 얻어진 스테아르산 분획(C₁₇H₃₅COOH)은 생물학적 원료 물질에 기초한 파라핀 디젤 연료에 의해 희석되었다. 혼합물의 스테아르산 함량은 31중량%였다. 피드스톡은 MnO₂ 촉매를 사용하는 연속 튜브 반응기 내에서 케톤화되었다. 반응기의 온도는 370°C였고, WHSV는 3이었다. 18-펜타트리아콘타논, 즉, 희석제 중의 스테아론이 생성물로서 얻어졌다.
- [0118] 수소화(hydrogenation)단계에서, 얻어진 상기 스테아론/희석제 혼합물은 건조 및 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 고압 Parr 반응기 내에서 수소화되어 선형 파라핀들을 제공하였다. 케톤은 어떠한 케톤 피크도 IR 스펙트럼에 존재하지 않을 때까지 5MPa의 압력 하에 330°C에서 수소화되었고, 혼합 속도는 300 rpm이었다. 스테아르산은 선형 C35 파라핀을 초래하였다.
- [0119] 케톤으로부터 얻은 선형 파라핀 왁스는 Parr 반응기 중에서 이성질화되어 감소된 Pt 분자체/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 베이스 오일 등급의 분지된 파라핀을 제공한다. 위에서 얻은 예열된 파라핀/희석제 혼합물은 -6°C의 PP가 얻어질 때까지 340°C에서 3 MPa의 수소압 하에 이성질화되었다. 마지막으로, 가벼운 분획들은 진공 하에 증류되었고, 이어서 규조토를 통해 여과시킴으로써 파라핀계 생성물의 마무리 가공이 이어졌다.
- [0120] 실시예 2
- [0121] 야자유로부터 유도된 지방산들로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0122] 야자유가 가수분해되었고, 이중 결합들은 선택적으로 수소 첨가되었다. 수소 첨가 후, 지방산 조성물은 다음과 같다: C14 1%, C16 44%, C18 54%, 및 C20 1%, 모든 백분율은 중량 단위이다. 지방산들은 실시예 1에서와 같이

케톤화되었고, 케톤화에는 증류에 의한 용매의 제거가 이어진다.

- [0123] 수소 첨가 단계에서, 앞서 얻은 케톤 혼합물은 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 Parr 반응기에서 수소 첨가되어 선형 파라핀들을 제공한다. 케톤 혼합물은 3.3MPa의 압력 하에 340℃에서 수소 첨가되었고, 혼합 속도는 300 rpm이다. 야자유는 선형 파라핀을 초래한다.
- [0124] 케톤 혼합물로부터 얻어진 N-파라핀 왁스는 수소 첨가에 의해 PP 점이 -15℃ 미만일 때까지 환원된 Pt 분자체/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 3MPa의 수소압 하에 340℃에서 Parr 반응기에서 이성질화되어 베이스 오일 등급의 분지된 파라핀들을 제공한다. 마지막으로, 가벼운 분획들은 감압 하에 완전히 증류되었다.
- [0125] 실시예 3
- [0126] 지방산 메틸 에스테르들로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0127] 정제된 동물 지방은 0.1MPa의 압력 하에 70℃에서 알칼리 조건 하에 메탄올에 의해 2단계로 에스테르 교환되고, 따라서 지방산 메틸 에스테르들을 생산한다. 나트륨 메톡시드는 촉매로 작용하였다. 반응 혼합물은 산 및 물로 세척함으로써 정제되었다. 마지막으로, 지방산 메틸 에스테르들의 혼합물이 건조되었다.
- [0128] 지방산 메틸 에스테르들의 혼합물은 생물학적 기원의 파라핀계 디젤 연료에 의해 희석되었다. 얻어진 피드스톡의 지방산 메틸 에스테르 함량은 30중량%였고, 피드스톡은 실시예 1에 개시된 바와 같이 연속 튜브 반응기 내에서 케톤화되었다. 포화 케톤들 및 불포화 케톤들 모두 생성물로서 얻어졌다.
- [0129] 수소 첨가 단계에서, 위에서 얻은 케톤 혼합물은 실시예 2에서와 같이 Parr 반응기에서 수소 첨가되었다. 또한, 이성질화가 실시예 2에서와 같이 수행되었다.
- [0130] 실시예 4
- [0131] 톨유 기재된 이성질화된 지방산들로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0132] 증류된 톨유로부터 지방산들의 혼합물은 모데나이트 제올라이트를 사용하여 Parr 반응기에서 이성질화되었다. H 모데나이트 제올라이트는 촉매로서 작용하고, 물은 반응 혼합물의 전체 질량의 3 중량%의 양으로 사용하였다.
- [0133] 혼합물은 질소로 퍼지되었다. 이성질화 온도는 280℃였고, 질소 압력은 2.0 MPa였고, 혼합 속도는 300 rpm이었다. 촉매는 여과되었고, 감압 하에 생성물로부터 단량체성 산들의 증류가 이어진다.
- [0134] 단량체성 산들의 이중 결합은 Pd/C 촉매를 사용하여 Parr 반응기에서 선택적으로 수소 첨가되었다. 수소 첨가는 1.8MPa의 수소압 하에 150℃에서 수행되었다. 선형 지방산들은 이중량의 핵산을 부가하고, 이어서 혼합물을 -15℃로 냉각시키고, 형성된 결정들을 여과시킴으로써 혼합물로부터 제거되었다. 마지막으로, 용매는 이소스테아르산 분획으로부터 증류되었다.
- [0135] 이소-스테아르산 분획은 30 내지 70 중량% 비율로 생물학적 기원의 파라핀계 디젤 연료에 의해 희석되었다. 피드스톡은 MnO₂ 촉매를 사용하여 연속 튜브 반응기에서 케톤화되었다. 반응기의 온도는 370℃이고, WHSV는 1.7이다. 이성질화된 케톤들의 혼합물이 생성물로서 얻어졌다.
- [0136] 수소화 단계에서, 이와 같이 얻어진 케톤 혼합물은 실시예 2에서와 같이 Parr 반응기에서 수소화되었다. 용매들은 감압 하에 최종 생성물로부터 증류되었다. 이후, n-파라핀들은 용매 왁스 제거 방법에 의해 생성물로부터 추출되었고, 파라핀 생성물은 규조토를 통해 여과시킴으로써 마무리되었다. 주로 분지된 파라핀들은 최종 생성물로서 얻어졌다.
- [0137] 실시예 5
- [0138] 톨유 기재된 이성질화된 지방산들 및 디카르복실산들로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0139] 실시예 4에 따라 제조된 이소스테아르산 분획 및 C6 디카르복실산(아디프산)이 1:3의 몰비로 혼합되었다. 피드 혼합물은 MgO 촉매를 사용하여 Parr 반응기 중에서 케톤화되었다. 산 혼합물은 300 rpm의 혼합 속도를 사용하여 340℃에서 케톤화되었다.
- [0140] 수소화 단계에서, 이렇게 얻어진 케톤 혼합물은 실시예 1에서와 같이 Parr 반응기에서 수소화되었고, 가벼운 분획들은 감압 하에 최종 생성물로부터 증류되었다. 생성물로서, 다른 실시예들과 비교한 바, 더 긴 쇠들을 갖는

분지된 파라핀들이 얻어졌다.

- [0141] 실시예 1-5의 요약
- [0142] 실시예 1-5에서와 같이 진행된 베이스 오일 성분들은 다른 식물, 어류, 동물, 또는 재순환된 식품 지방들 및 오일들(예, 딥-프라이 오일) 또는 상기 지방들 및 오일들의 지방산들로부터 유도된 에스테르들 또는 비누들로부터, 또는 대응하는 알콜들 및 유리 지방산들로부터 생산될 수 있다. 탄화수소 성분들은 유사한 방식으로 진행됨으로써 지방산들 및 알콜들로 구성된 천연 왁스들로부터 생산될 수도 있다. 다른 한편, 대응하는 알콜들은 예를 들면 Ru/C 촉매를 사용하여 지방산들로부터 제조될 수 있고, 상기 알콜들은 전통적으로 지방산들에 의해 에스테르화될 수 있다. 탄소수 C36의 에스테르들은 케톤화를 위해 얻어지는 한편, 천연 왁스들은 전형적으로 C38-C46 에스테르들이다.
- [0143] 실시예 6
- [0144] 식물 오일로부터 유도된 C16 알콜로부터 탄화수소 성분의 제조
- [0145] 축합 반응을 위해, C16 지방 알콜 200g, 염화 팔라듐(5 ppm 팔라듐) 및 메톡실화 나트륨 12g을 Parr 반응기에서 칭량하였다. 혼합은 250 rpm로 조절되었고, 온도는 250℃로, 압력은 0.5 MPa로 조절되었다. 반응에서 유리된 물을 뺏아내기 위해 약간의 질소 퍼지가 유지되었다. 반응은 축합된 알콜의 양이 GC 분석에서 안정화될 때까지 수행되었다. 반응 후, 생성물은 염산에 의해 중화되고, 물로 세척되고, 염화 칼슘으로 건조되었다.
- [0146] 다음 HDO 단계에서, 앞서 얻은 축합 알콜은 건조된 활성화 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 고압 Parr 반응기에서 수소 첨가되어 메틸 분지된 파라핀을 제공한다. 알데히드는 5 MPa의 압력 하에 340℃에서 수소화탈산소화되고, 어떠한 알콜 피크도 FTIR 스펙트럼에서 검출되지 않을 때까지 300 rpm으로 혼합되었다. 메틸 분지된 왁스의 유동점은 69℃였다.
- [0147] 상기 얻어진 C32 파라핀 왁스는 Parr 반응기에서 이성질화되어 감소된 Pt 분자체/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 베이스 오일 등급의 분지된 파라핀을 제공한다. 예열된 파라핀은 -15℃ 미만의 유동점이 얻어질 때까지 3 MPa의 수소 압 하에 340℃에서 이성질화되었다. 마지막으로, 가벼운 분획들이 감압에서 생성물로부터 증류되었다. 축합되고, 수소화탈산소화되고 수소 이성질화된 베이스오일의 특성들이 표 3에 주어진다.
- [0148] 유사한 탄화수소 화합물들이 다른 축합 반응들에 의해서 및 유사한 방식으로 라디칼 반응들에서 생산될 수 있다.
- [0149] 표 4

[0150] 실시예 1-6에서 생산된 생성물들의 특성들

분석	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	방법
KV100 (cSt)	5.2	4.3	5.8	6.5	16.4	4.3	ASTM D445
KV40 (cSt)	23.0	18.3	27.7	34.0	150.5	18.2	ASTM D445
VI	164	153	159	148	115	145	ASTM D2270
유동점 (°C)	-6	-21	-18	-12	-12	-26	ASTM D5950
GC - 종류 (°C)							ASTM D2887
10 %	419	375		455		390	
50 %	475	457		481		444	
90 %	486	474		497		455	
GC-Noack.(중량 %)	5.8	12.5		4.2		11.1	DIN 51581-2
분자 분포(중량 %)							
방향족들	0			0			ASTM D2549
파라핀들	88			31		90.4	FIMS
모노나프텐들	12			49		9.2	FIMS
디나프텐들	0			20		0.4	FIMS
기타 나프텐들	0			0		0	FIMS
황, ppm	<1			<1			ASTM D3120 / D 4294
질소, ppm	<1			<1			ASTM D4629

[0151]

[0152] 표 5

[0153] 선행 기술의 베이스 오일들의 특성들

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 (°C)	-18	-12	-21	<-63	ASTM D5950
-30°C에서 CCS(cP)	1750	4100		2300	ASTM D5293
-35°C에서 CCS(cP)	3100	7800	1560	3850	ASTM D5293
GC - 종류 (°C)					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 / D 4294
질소, ppm	<1	<1		<1	ASTM D4629

[0154]

[0155] HC-CDW = 하이드로 크랙된 촉매적으로 왁스 제거된 베이스 오일

[0156] 실시예 7

[0157] 야자유로부터 유도된 지방산들로부터 탄화수소 성분의 제조

[0158] 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 MnO₂를 사용하는 관형 반응기 중에서 대기압에서 연속적으로 케톤화되었다. 반응기 온도는 380°C였고, 피드의 WHSV는 1 l/h-1이었다.

[0159] 케톤화 단계에서 얻어진 C31, C33, C35 케톤 혼합물은 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 관형 고정층 반응기에서 연속적으로 수소화탈산소화되어 선형 파라핀들을 제공한다. 수소화 탈산소 반응은 4MPa(40 바)의 압력 하에 270°C에서 1 l/h의 WHSV로 수행되었다.

[0160] HD0 단계에서 얻어진 선형 파라핀 왁스는 환원된 Pt 분자체/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 관형 고정층 반응기에서 연속적으로 이성질화되어 환원된 Pt 분자체/Al₂O₃ 촉매를 사용하는 분지된 파라핀들을 제공한다. 이성질화는 생성물의 유동점이 -15°C 미만이 될 때까지 4MPa의 수소압 하에 340°C에서 수행되었다. 마지막으로, 가벼운 분획들은 감압 하에 증류되고 분리되었다.

[0161] 탄화수소 성분들은 또한 다른 식물 및 어류 오일들 및 동물 지방들과 유사한 방식으로 생산될 수도 있다.

[0162] 표 6

[0163] 실시예 7에서 생성물들의 특성들

방법	분석	베이스 오일 >413 °C	베이스 오일 356-413 °C
ASTM D 4052	밀도@15°C, kg/m ³	821.8	810.1
ASTM D 5950	유동점, °C	-23	-32
ASTM D 5771	흐림점, °C	-6.8	-24.7
ASTM D 5293	CCS-30, mPas	1780	
	CCS-35, mPas	2920	690
ASTM D 445	kV40, cSt	25.7	10.9
ASTM D 445	kV100, cSt	5.4	2.9
ASTM D 2270	VI	153	126
ASTM D 2887	10 %, °C	431	355
	50 %, °C	453	384
	90 %, °C	497	415
DIN 51581-2	GC Noack	4.4	33.1
FIMS	파라핀들	90.5	
	모노나프텐들	9.5	
	디나프텐들	0	
	기타 나프텐들	0	
ASTM D 3120	S, mg/kg	0	0
ASTM D 4629	N, mg/kg	0	0

[0164]

[0165] 실시예 8

[0166] 탄화수소 성분의 생물학적 기원의 결정

[0167] 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 ¹³ C 값은 안정한 탄소 동위 원소들 ¹³C/¹²C의 비율을 보여준다. 이 값에 의해, 우리의 공정에

서 발견된 동위 원소 분획화가 정정될 수 있다. 실제 결과들은 최종 컬럼에 나타난다.

[0168] 표 7

[0169] 방사선 활성 탄소의 함량

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

[0170]

[0171] 실시예 8

[0172] 탄소수 분포

[0173] 베이스 오일 생성물의 좁은 탄소수 분포의 비율은 증류에 의존한다. 도 1에서, 본 발명의 베이스오일들(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. 본 발명의 베이스오일들은 탄소수 분포를 갖는 도 1에 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

