



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월10일
(11) 등록번호 10-1102878
(24) 등록일자 2011년12월29일

(51) Int. Cl.
C10M 105/06 (2006.01) C10G 69/04 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) C10N 20/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7016944
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년12월12일
심사청구일자 2008년09월25일
(85) 번역문제출일자 2008년07월11일
(65) 공개번호 10-2008-0081034
(43) 공개일자 2008년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2006/050549
(87) 국제공개번호 WO 2007/068796
국제공개일자 2007년06월21일
(30) 우선권주장
20055663 2005년12월12일 핀란드(FI)
60/749,034 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
모일라넨, 주하
핀란드, 에프아이-06100 포르부, 시니켈론쿠자 6
(74) 대리인
박경재

전체 청구항 수 : 총 16 항

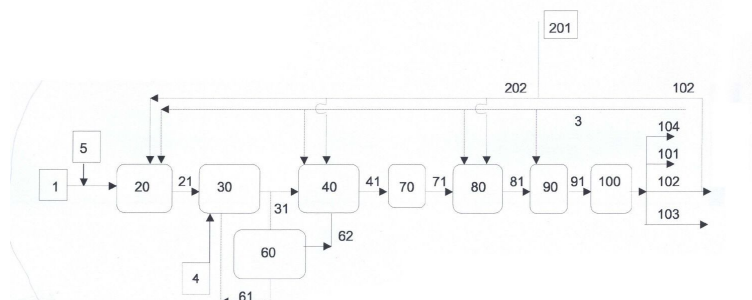
심사관 : 양경식

(54) 분지형 탄화수소 성분의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 생물학적 기원의 고 품질 탄화수소 베이스 오일을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 알콜 축합, 수첨탈산소반응 및 이성질체화 단계를 포함한다. 알콜, 바람직하게는 생물학적 기원의 지방 알콜이 원료로서 사용된다.

대표도



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 일차 및 이차, 포화 및 불포화된 C1-C40 모노하이드록시 알콜, 디올 및 폴리올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알콜을 포함하는데, 200-300℃ 범위의 온도로 염기성 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 알콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알콜을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 알콜이 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, 축합단계가 240-260℃ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 염기성 촉매가 알칼리 및 알칼린 토금속의 하이드록사이드 및 알콕사이드 및 금속 염을 포함하는 조-촉매와 조합한 금속 산화물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

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 12

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

청구항 13

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

청구항 14

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

청구항 15

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

청구항 16

제 15항에 있어서, 수소화 촉매가 원소 주기율표의 그룹 VIII 또는 VIA 또는 VIII와 VIA의 지지된 금속을 함유하고, 지지체는 활성화된 탄소 또는 알루미늄이나 또는 실리카 또는 알루미나와 실리카인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

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

청구항 18

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

청구항 19

제 12항에 있어서, 상기 촉매가 지지체 상에 Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo 또는 CoMo 금속을 함유하고, 상기 지지체는 활성화된 탄소 또는 알루미늄이나 또는 실리카 또는 알루미나와 실리카인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 14항에 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 21

제 16항에 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. 알콜의 축합, 수첨탈산소 반응(hydrodeoxygenation) 및 이성질체화(isomerization)를 포함하는 이 방법은 원료물질, 바람직하게는 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.

배경 기술

[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 가공유(metal working oil)로서 사용된다. 최종 윤활유는 두 개의 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 변화시킴으로써 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

[0006]

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.

[0008] 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.

[0009] 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. 일반적인 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.

[0010] 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. 윤활 베이스 오일은 100℃에서 약 3 cSt 이상의 동적 점성도(KV100); 약 -15℃ 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. 현재, 오늘날 제조된 베이스 오일의 작은 부분만이 이러한 요구 규격을 충족시킬 수 있다.

[0011] 통상적인 미네랄 오일로부터 대부분의 요구 자동차 제조자들의 규격과 부합하는 윤활유를 제조하는 것이 더 이상 가능하지 않다. 일반적으로, 미네랄 오일은 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.

[0012] 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 최소화 하는 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.

[0013] 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 황-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 입수가 가능하고 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.

[0014] 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.

[0015] 현재, 재생가능하고 생물 기원의 윤활유에 에스테르만이 사용된다. 에스테르의 사용은 냉장 콤프레서 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, 탄화수소로 이루어진 베이스 오일은 각각 다른 것과 부분적으로 상호 교환적이다. 또한, 에스테르와 관련된 약간의 기술적 문제도 있다. 극성 화합물로서 에스테르는 순수 탄화수소보다 큰 고무 팽윤(seal-swelling) 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.

[0016] 고 분자량을 갖는 분지형 이소알콜을 제공하기 위하여 염기성 조건 하에서 알콜을 축합하는 것이 1899년에 구어벳(Guerbet)에 의해서 설명되었다. 반응은 알콜의 탈수소반응을 통하여 진행되어 알데하이드를 생성하고, 그 후 알돌 축합이 재수소화되어 알파-분지형 알콜을 얻는다. 포화 알콜은 축합되어 단관능성 분지형 2-알킬-1-알칸올 또는 구어벳 알콜을 제공한다.

[0017] 구어벳 알콜을 제공하도록 200-300℃에서 금속 산화물 조촉매와 함께 알칼리 금속 또는 알칼린 토금속 하이드록사이드를 사용하여 알콜을 축합하기 위한 방법이 US 5,777,183에 기술되어 있다. 소듐과 포타슘 하이드록사이드 이외에 소듐 및 포타슘 알콕사이드, 니켈 및 납 염, 및 구리, 납, 아연, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 및 망간의 산화물과 같은 금속 산화물도 반응 촉매로서 사용될 수 있다.

[0018] 지방 알콜은 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르의 수소화에 의해 제조될 수 있다. 천연 지방 및 오일 및 이들의 유도체로부터 지방 알콜을 제조하기 위한 방법은 US 6,683,224에 기술되어 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℃에서 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.

- [0019] FI 100248은 중간 유분(middle distillate)이 카르복실 산 또는 상기 식물유의 트리글리세라이드의 수소화로 선형 일반 파라핀을 얻고 상기 n-파라핀의 이성질체화로 분지형 파라핀을 제공하므로서 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:liquid hourly space velocity)에서 수행된다. 이성질체화 단계는 200-500℃, 상승된 온도 및 0.1-10 l/h의 LHSV에서 수행된다.
- [0020] EP 209997은 조 오일로부터 유도된 왁스성 탄화수소의 이성질체화로 적은 양의 경량 프랙션을 형성하므로서 베이스 오일을 제조하기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 왁스성 수소화 분해 저유로부터 그룹 III의 베이스 오일을 제조하기 위한 경우에 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 수소이성질화되는, 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.
- DE 39 11004는 일반적으로 천연 지방 및 오일로부터 기인하는, 상업적으로 얻을 수 있는 구어벳(Guerbet) 알콜로부터 메틸 분지 탄화수소를 제조하는 것에 관한 것이다. 특히 설폰산 함유 촉매의 존재하에서 상기 알콜의 탈수반응에 이은 금속 촉매의 존재하에서 얻어진 올레핀의 수소화가 기술되어 있다.
- [0021] 생물학적 소스로부터 기인하는 출발물질은 많은 양의 산소를 함유한다. 가공시에 산소는 물, 일산화탄소 및 이산화탄소로 전환된다. 또한, 생물학적 기원의 출발 물질은 종종 촉매 오염물 및 귀금속 촉매의 억제체로서 알려진 질소, 황 및 인을 함유한다. 이들은 촉매의 서비스 수명을 감소시키고, 촉매의 재생 필요성을 빈번하게 한다. 귀금속 촉매는 이성질체화 공정에서 사용된다. 이들은 매우 고가이며 촉매 오염에 매우 민감하다.
- [0022] 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.
- [0023] 상기 교습을 기초로 선행 기술의 해결책과 관련된 문제들을 피하거나 적어도 실질적으로 감소시키는, 바람직하게는 생물학적 기원의 출발물질로부터 분지형 포화 탄화수소 성분을 제조하기 위한 대안 방법에 대한 명백한 필요성이 있다는 것을 알 수 있다.
- [0024] 또한, 고급 베이스 오일을 위한 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 재생 가능한 원료 물질을 절약하는 방법에 대한 필요성이 있다.
- [0025] 발명의 목적
- [0026] 본 발명의 목적은 탄화수소 성분을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 목적은 생물학적 기원의 출발물질을 사용하여 탄화수소 성분을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 목적은 베이스 오일을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 또 다른 목적은 생물학적 기원의 출발물질로부터, 헤테로원자를 함유하지 않는 새로운 형태의 분지형 파라핀 베이스 오일을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

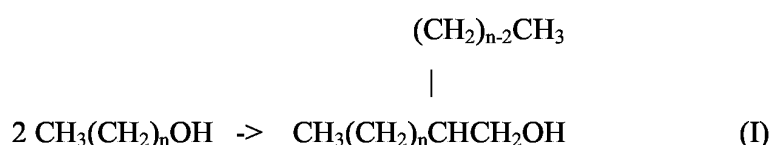
[0030] 본 발명의 목적은 API 그룹 III의 요건에 부합하는 베이스 오일을 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명의 방법 및 베이스 오일의 특징은 첨부된 특허청구범위에 제시되어 있다.

[0032] 본 발명의 일반적 설명

[0033] 본 발명의 방법은 알콜의 축합 단계를 포함한다. 알콜은 바람직하게는 지방산으로부터 유도된다. 축합 반응에서, 원료의 알콜 분자들은 서로 반응함으로써 얻어진 분지형 성분의 탄소쇄 길이를 증가시킨다. 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. 바람직하게는, 생물학적 기원의 출발물질이 기본적으로 원료로서 사용된다.

[0034] 구어벳 반응은 바람직하게는 탄화수소 생성물의 탄소 수를 증가시키기 위하여 사용되는데 상기 반응은 하기식 I에 따른 분지형 알콜을 제공하기 위한 알콜의 축합을 포함한다:



[0035]

[0036] 여기에서, 지방산은 C1 이상의 탄소 수를 갖는 생물학적 기원의 카르복실 산이다.

[0037] 여기에서, 지방산으로부터 유도된 알콜, (지방 알콜)은 생물학적 기원의 지방산 또는 트리글리세라이드로부터 얻어진 알콜이다.

[0038] 여기에서, 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(exothermic)이다. HDO 단계 후에 출발물질의 구조는 파라핀성이 된다.

[0039] 여기에서, 포화 베이스 오일은 포화 탄화수소이다. 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 화합물은 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.

[0040] 이와 관련하여 탄소 수 범위의 폭은 최종 생성물에서 가장 큰 분자와 가장 작은 분자 더하기 1의 탄소 수의 차이이다.

[0041] 이와 관련하여 압력은 일반 대기압과 관련한 게이지 압력이다.

[0042] 원소 주기율표의 분류는 IUPAC 분류이다.

[0043] 도면

[0044] 본 발명은 이하에서 도면의 구현으로 본 발명의 범위를 제한하길 원하지 않는 첨부 도면으로 설명된다. 도 1은 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예를 개략적으로 도시한 것이다.

[0045] 도 1에서, 지방 알콜 원료 스트림(1) 및 수소 스트림(3)은 임의적인 예비수소화 반응기(20)로 유입되는데 이 반응기는 희석제로서 재순환될 경량 생성물 프랙션(102)의 일부 또는 또 다른 탄화수소 스트림(201)을 임의적으로 수용한다. 희석제 스트림(202)은 재순환된 스트림(102) 또는 탄화수소 스트림(201) 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예비 수소화 반응기(20)으로부터, 생성물, (포화 알콜)은 알콜 축합 반응기(30)로 스트림(21)으로서 통과한다. 선택적으로, 합성적으로 제조된 알콜과 같은 다른 알콜(5) 및 두 개 또는 수 개의 알콜 기를 포함하는 디올 또는 폴리올(4)은 단독 또는 지방산으로부터 환원에 의해 유도된 상기 알콜과 조합되어 공정에 유입된다. 알콜 기에서 반응되어 알콜 축합 반응기(30)로부터 얻어진 생성물은 스트림(31)으로서 통과하고 수소는 스트림(3)으로서 HDO 반응기(40)로 통과된다. 스트림(31)에 존재하는, 알콜 축합 반응기(30)로부터의 비 축합된 성분은 예를 들면, 증류 유니트(60)에서의 증류에 이은 스트림(62)로서 알콜 축합 반응기(30)으로의 재순환에 의해

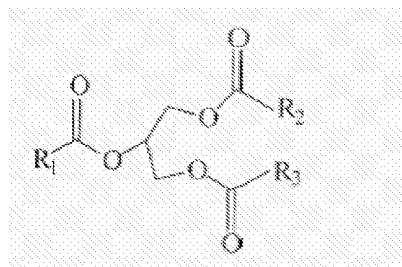
임의적으로 분리될 수 있다. 축합된 성분은 스트림(62)으로서 HDO 반응기(40)로 통과된다. HDO 단계로부터 얻어진 메틸 분지를 갖는 파라핀성 생성물은 스트림(41)으로서 원하지 않는 불순물을 제거하기 위한 스트립핑(70)으로 통과된다. 그 후, 파라핀성 생성물 스트림(71) 및 수소 스트림(3)은 파라핀의 수소이성질화(hydroisomerization) 반응기(80)로 유입되는데 상기 반응기도 희석제(202)를 임의적으로 수용한다. 수소 이성질화 반응(80)에 이어, 얻어진 분지형 파라핀(81)은 임의적으로 수소 스트림(3)으로 마감처리(90)하고 생성물을 스트림(91)으로서 증류 및/또는 분리 유니트(100)로 통과될 수 있다. 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

- [0046] 놀랍게도, 축합이 바람직하게는 구어벳 반응인, 헤테로원자를 함유하는 알콜의 축합, 이어지는 수첨탈산소 반응 및 이성질체화 반응을 포함하는 본 발명의 방법에 의해 분지형 고-품질의 베이스 오일이 얻어진다는 것이 발견되었다. 본 발명의 방법에 따라서, 알콜, 특히 생물학적 기원의 알콜의 축합반응은 포화 베이스 오일의 제조를 위한 새로운 방법에서 수첨탈산소 반응 및 이성질체화 반응과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 방법에서, 생물학적 또는 합성 기원의 원료에 있는 알콜의 탄화수소 쇄의 길이는 생성물의 축합 단계, 이어지는 수첨탈산소 반응 및 이성질체화 반응에서 증가된다. 또한, 본 방법은 임의적으로 예비 수소화 단계, 재순환 및 마감 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 기본 구조에서 탄소-탄소 결합만을 갖는 분자들을 얻기 위해서 알콜의 탄화수소 쇄의 길이를 증가시키는 것이 필요하다. 본 발명에 따라서, 이것은 일차 및/또는 이차 포화 또는 불포화 알콜, 바람직하게는 포화 알콜들을 서로 반응시켜 분자에서 탄소-탄소 결합을 생성시킴으로써 달성된다. 증가된 탄화수소 쇄 길이를 갖는, 얻어진 중간체의 구조에서, 알콜기는 긴 주 탄화수소 쇄의 중간에 있는 $-CH_2-$ 기에 부착된다. 원료의 알콜도 둘 또는 수 개의 하이드록실 기를 포함함으로써 생성물의 구조에서 수 개의 분지 부위를 얻을 수 있다. 알콜은 다른 관능기도 함유할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 방법에서, C1-C40의 탄소 수를 갖는, 일차 및/또는 이차 포화 또는 불포화 알콜, 바람직하게는 C4-C24의 탄소 수를 갖는 포화 알콜은 알콜 축합 단계에서 서로 반응한다. 이것은 원료의 탄화수소 쇄 길이가 베이스 오일용을 위해 요구되는 바와 같이 C18-C48 범위의 탄소 수를 달성하도록 증가될 수 있다는 것을 의미한다. 쇄를 길게 하기 위하여 보다 짧은 쇄를 갖는 알콜도 사용될 수 있고 따라서, C12-C24 범위의 일반적인 지방산 탄소 수보다 적은 탄소 수로 생성물의 분자량을 증가시킬 수 있는데 이것은 C12-C24의 탄소 수를 갖는 지방 알콜을 수득한다. 유사한 방법으로, 둘 이상의 관능 OH 기를 갖는 알콜이 쇄 길이를 증가시키는데 사용될 수 있다. 짧은 쇄를 갖는 알콜 및/또는 둘 이상의 관능기를 갖는 알콜은 합성 및/또는 지방산과 같은 천연 물질로부터 복분해(metathesis)를 통해 유도될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 방법에서, 헤테로원자는 수첨탈산소 단계에서 축합반응 생성물로부터 제거되고 따라서, 물의 형태에서 산소를 제거할 수 있다. 또한, 어떤 다른 산소, 질소 및 황 화합물이 동시에 제거된다. 쇄의 중간에 분지를 갖는 포화 탄화수소가 생성물로서 얻어진다.
- [0051] 수첨탈산소 단계에서 얻어진 포화 탄화수소는 수소이성질화 반응이 이루어진다. 수소이성질화 단계에서, 분자의 비-분지 탄화수소 쇄는 분자가 보다 짧은 분지를 함유하여 저온 특성을 개선하도록 이성질체화 된다. 수소이성질화 단계에 이어, 생성물의 산화 안정성은 임의적인 마감 처리에 의해 개선될 수 있다. 또한, 임의적인 탈 왁스(dewaxing)가 마감 전 또는 후에 수행될 수 있다.
- [0052] 디젤 및 가솔린 등급의 보다 짧은 쇄를 갖는 분지 파라핀은 부산물로서 공정에서 제조된다.
- [0053] 원료
- [0054] 공정의 원료는 일차 및 이차, 포화 및 불포화 C1-C40 모노하이드록시 알콜, 디올 및 폴리올 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 알콜을 포함한다. 알콜로는 합성 알콜 및 생물 기원의 알콜 모두를 포함하는데 바람직하게는 포화알콜을 포함하며, C4-C24 알콜이 바람직하게 사용된다. 짧은 쇄를 갖는 알콜 뿐만 아니라 둘 이상의 관능 OH 기를 갖는 알콜은 합성일 수 있고 및/또는 천연 물질로부터 제조될 수 있다. 선행 기술의 하나 또는 수개의 정제 및/또는 컨디셔닝 단계가 임의적으로 이루어진, 생물학적 원료 물질로부터 유도된 지방 알콜이 원료로서 바람직하게 사용된다. 컨디셔닝 단계로는 예를 들면, 지방산을 제조하기 위한 가수분해, 알콜 또는 산으로의 에스테르교환 반응 (transesterification), 지방산 알킬 에스테르를 제조하기 위한

에스테르화 반응, 알코올을 제공하기 위한 지방산 또는 지방산 알킬 에스테르의 환원뿐만 아니라 지방산의 복분해를 포함한다.

- [0055] 원료에 함유된 알코올은 바람직하게는 식물, 동물 및/또는 어류와 같은 생물학적 기원의 출발물질로부터 어떤 공지의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 해조류(algae) 및 곤충으로부터 유도된 상응하는 출발물질뿐만 아니라 카보하이드레이트로부터 제조된 알데하이드 및 케톤으로부터 유도된 출발 물질도 예상된다.
- [0056] 생물학적 기원의 출발 물질은 하기로 이루어진 그룹으로부터 적절히 선택된다:
- [0057] a) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스, 및
- [0058] b) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스로부터 가수분해, 산 에스테르교환반응 또는 열분해 반응에 의해 얻어진 유리 지방산 또는 지방산, 및
- [0059] c) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스로부터 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진 에스테르, 및
- [0060] d) 식물, 동물 및 어류 기원의 지방산으로 알코올의 에스테르화에 의해 얻어진 지방산 알킬 에스테르, 및
- [0061] e) 식물 지방, 식물유, 식물 왁스, 동물 지방, 동물유, 동물 왁스, 어류 지방, 어유, 어류 왁스로부터의 유리 지방산 또는 지방산의 환원 생성물로서 얻어진 알코올, 및
- [0062] f) 생물학적 기원의 왁스로부터의 가수분해, 에스테르교환 반응 및 열분해에 의해 얻어진 지방 알코올, 및
- [0063] g) 폐기 및 재순환된 식품 등급의 지방 및 오일, 그리고 유전적 가공(genetic engineering)에 의해 얻어진 지방, 오일 및 왁스, 및
- [0064] h) 상기 출발 물질들의 혼합물.
- [0065] 식물유 및 어유, 그리고 동물 지방은 일반적으로 하기 구조를 갖는, 지방산을 갖는 글리세롤의 트리에스테르를 포함한다:



- [0066]
- [0067] 여기에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 C4-C30 탄화수소 체를 나타낸다. 탄화수소 체와 관련하여, 상기 지방산은 장쇄를 갖는 비분지형 카르복실 산이다. 주 탄화수소 체 길이는 18 탄소(C18)이다. C18 지방산은 일반적으로 글리세롤의 중간 하이드록실 기에 결합된다. 두 개의 다른 하이드록실 기에 결합된 지방산은 일반적으로 짝수의 탄소 수, 일반적으로 C14-C22의 탄소 수를 갖는다.
- [0068] 생물학적 기원의 출발물질의 지방산 조성은 여러 소스로부터의 원료들 중에서 현저하게 변화할 수 있다. 몇 개의 이중 결합이 지방산에 존재할 수 있는 반면 이들은 비-콘จู게이트되지만 적어도 하나의 중간 $-CH_2-$ 유니트는 그들 사이에 있다. 구성과 관련하여 천연 지방산의 이중결합은 cis 형태로 이루어지고, 따라서 수소 원자는 보다 단단한 이중 결합의 동일 측에 위치된다. 이중 결합의 수가 증가할 때 이들은 일반적으로 체의 유리 말단 (free end)에 위치된다. 탄화수소 체의 길이 및 이중 결합의 수는 지방산의 소스로서 제공되는 다양한 식물 또는 동물 지방, 오일 또는 왁스에 좌우된다. 동물 지방은 일반적으로 불포화 지방산보다 더 포화된 지방산을 함유한다. 어유의 지방산은 많은 양의 이중 결합을 함유하고, 탄화수소 체의 평균 길이는 식물유 및 동물 지방의 지방산과 비교할 때 더 길다.
- [0069] 생물학적 기원의 출발물질의 지방산 조성은 원료의 내산화성, 열 안정성 및 저온 특성을 평가하는데 그리고 축합반응에 의해 얻어진 생성물의 형태를 조정하는데 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 가져온다.

- [0070] 왁스는 주로, 장쇄를 갖는 알콜로 에스테르화된 지방산이다. 또한, 왁스는 다양한 양의 파라핀(n-알칸), 케톤 및 디케톤, 일차 및 이차 알콜, 알데하이드, 알칸 산(지방산) 및 테르펜을 함유한다. 그러한 지방산 및 알콜 쇠의 탄소 수는 일반적으로 C12-C38이다.
- [0071] 적절한 생물학적 출발물질의 예는 발틱 청어유, 연어유, 청어유, 참치유, 멸치유, 정어리유 및 고등어유와 같은 어유; 평지씨유, 유채유, 캐놀라유, 톨유(tall oil), 해바라기 씨 유, 두유, 옥수수유, 삼씨유, 올리브유, 목화씨유, 겨자씨유, 팜유, 땅콩유, 피마자유, 자트로파 씨 유(jatropha seed oil), 팜핵유 및 코코넛유와 같은 식물유; 및 돼지기름, 우지와 같은 동물 지방 및 폐기 및 재생 식품등급 지방 및 오일뿐만 아니라 유전자공에 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), 칸데틸라 왁스(candelilla wax), 조조바 씨유(jojoba seed oil), 쌀겨유, 에스파르토 왁스(esparto wax) 및 일본 왁스와 같은 식물 왁스를 포함한다.
- [0072] 본 방법은 생물학적 및 합성 원료 및 필요한 경우 다른 공정에 의해 제조된 원료로부터 기원한 혼합물 원료를 처리하는데도 사용될 수 있다. 문제의 처리 단계에 적합한, 합성제조된 원료가 추가적인 원료로서 사용될 수 있다. 또한, 순수한 합성 원료가 예상되지만 이 경우에 생성물은 재생가능한 천연의 근원에 기초하지 않는다.
- [0073] 모노 알콜 이외에, 디올 및/또는 폴리올도 본 발명의 방법에서 원료로서 사용될 수 있다. 적절한 디올로는 예를 들면, 디카르복실 산, 지방 알콜의 이량체 및 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올(NPG)로부터 유도된 디올을 포함한다. 적절한 폴리올 알콜로는 예를 들면, 글리세롤, 2-에틸-2-하이드록시메틸 프로판-1,3-디올(TMP), 2-메틸-2-하이드록시메틸 프로판-1,3-디올(TME), 2-부틸-2-에틸-프로판-디올(BEPD) 및 2,2-비스(하이드록시메틸)-1,3-프로판-디올(PET)을 포함한다. 제조되는 베이스 오일의 열 안정성을 위해서는 삼급 탄소를 함유하지 않는 알콜이 바람직하게 사용된다.
- [0074] 특히, 저온 특성을 개선하고, 중질 베이스 오일을 제조하기 위해서는 베이스 오일의 분자구조에 있는 분지 부위를 얻도록 분지형의 추가적인 성분이 사용될 수 있다.
- [0075] 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℃, 일반적으로는 180-360℃이다.
- [0076] 공정
- [0077] 알콜 축합단계
- [0078] 탄화수소 생성물의 탄소 수를 실질적으로 증가시키기 위하여 일차 및/또는 이차의 포화 및/또는 불포화 C1-C40 알콜을 포함하는 원료를 축합시킨다. 포화 알콜이 원료로서 바람직하게 사용된다. 이 공정에서는 축합반응에서의 모노하이드록시 및 폴리하이드록시 알콜로부터 각각 분지형 단관능성 및 분지형 다관능성 알콜을 얻기 위하여 구어벳 반응이 바람직하게 사용된다. 알칼리 및 알칼린 토금속의 하이드록사이드 및 알콕사이드, 그리고 금속 산화물로부터 선택된, 구어벳 반응의 공지의 염기성 촉매는 금속염을 포함하는 조 촉매와 조합하여 반응 촉매로서 사용된다. 염기성 촉매의 양은 1-20 중량%, 바람직하게는 1.5-10중량%로 가변적이다. 적절한 조 촉매로는 크롬(III), 망간(II), 철(II), 코발트(II), 납(II) 및, 팔라듐의 염, 산화주석 및 산화아연을 포함하는데 상기 염들은 물 또는 알콜, 바람직하게는 설페이트 및 클로라이드에 용해성이다. 조 촉매는 0.05-1 중량%, 특히 바람직하게는 0.1-0.5 중량%의 양으로 사용된다. 알칼리 금속의 하이드록사이드 또는 알콕사이드(알콜레이트)는 조 촉매로서 제공되는 산화 아연 또는 염화 팔라듐과 함께 반응에서 바람직하게 사용된다. 알콜의 축합반응으로 쇠 길이를 길게하는 것은 200-300℃, 바람직하게는 240-260℃에서 수행되고 이 반응은 반응 혼합물에 존재하는 알콜에 의해 제공된 증기압 하에서 수행된다. 물은 반응에서 관여하지 않으며 상기 물은 계속하여 분리된다. 선택적으로, 쇠 길이 늘리는 반응이 예를 들면, 증류, 그리고 경량의 성분을 이 반응으로 재순환시킴으로써 이미 반응된 중질의 것으로부터 미반응 경량성분을 분리하면서 짧은 체류시간을 이용하여 수행될 수 있다. 수첨탈산소반응 단계
- [0079] 후속하는 HDO 단계에서, 알콜의 축합반응에서 얻어진 생성물의 헤테로 원자가 제거된다. HDO 단계에서는 축합 단계의 생성물과 수소 가스가 0.1-20 MPa, 바람직하게는 1-15 MPa 범위의 압력하에서 반응되는데 온도는 100-500℃, 바람직하게는 150-350℃이다. HDO 단계에서는 원소 주기율표의 그룹 VIII 및/또는 VIA의 금속을 함유하는 특수 촉매가 사용된다. HDO 촉매는 지지된 Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, NiMo 또는 CoMo 촉매가 바람직한데 지지체는

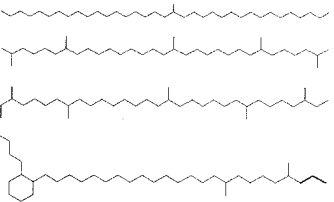
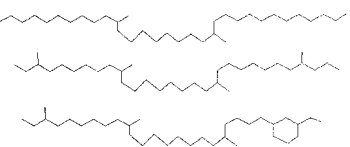
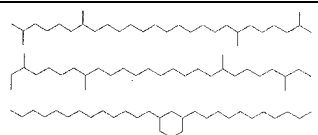
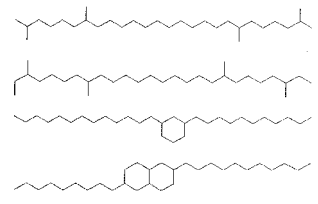
활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다.

- [0080] 바람직한 구현예에서, HDO 단계 후에 얻어진 반응 생성물은 예를 들면, 스티프 또는 경 탄화수소, 질소 및 수소와 같은 적절한 가스로 스트립핑함으로써 정제된다. 수소이성질화 단계 및 임의의 마감단계 전에 가능한 한 효율적으로 불순물 및 물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0081] 수소이성질화 단계
- [0082] HDO 및 임의적인 정제단계 후에, 이성질체화 촉매의 존재하에서 수소 가스, 이미 얻어진 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.
- [0083] 예비수소화 단계
- [0084] 알콜을 포함하는 원료는 불포화 알콜과 같은, 공급물에 있는 성분들의 가능한 이중결합을 수소화하고, 촉매활성이 주로 그 표면에 코일(coal)의 형성으로 인하여 상실되기 때문에 다음 처리 단계에서의 코크 형성을 감소시키기 위한 마일드한 조건하에서, 축합단계 전에 임의적으로 예비수소화 단계가 이루어질 수 있다. 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/또는 VIA의 금속을 함유한다. 예비수소화 촉매는 지지된 Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo 또는 CoMo 촉매가 바람직한데 지지체는 활성화된 탄소, 알루미늄 및/또는 실리카이다.
- [0085] 왁스제거 단계
- [0086] 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 적합하게 사용된다. 왁스제거 단계에서, 압력은 0.1-20 MPa 이고, 온도는 100-500℃ 사이이다.
- [0087] 용매-계 왁스제거에 있어서, 파라핀성 왁스는 용매들, 예를 들면 메틸에틸 케톤 및 톨루엔의 혼합물에 오일(이성질체화된 생성물)을 용해시킴으로써 분리된다. 이 공정에서, 용매와 공급물은 역류 방식으로 통과되어 혼합된다. 오일과 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.
- [0088] 마감처리 단계
- [0089] 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 Ni가 바람직한데 지지체는 알루미늄 및/또는 실리카이다. 마감처리는 클레이 또는 분자 시브와 같은 흡착물질을 사용하여 극성 물질을 제거함으로써 달성될 수도 있다.
- [0090] 얻어진 생성물은 여러 온도범위에 걸쳐 비등하고 및/또는 다른 적용으로 의도되는 생성물 성분을 분리하기 위하여 증류 및/또는 분리 유닛으로 통과된다.
- [0091] 원할 경우, 생성물로서 얻어진 탄화수소 성분 또는 다른 적합한 탄화수소가 전환 및/또는 선택성을 증가시키고 및/또는 반응의 발열특성을 조절하기 위하여 알콜 축합, HDO 및/또는 이성질체화 단계와 같은 본 발명 방법의 다양한 단계에서 희석제로서 사용될 수 있다.
- [0092] 고정 층 촉매(fixed bed catalyst) 반응기, 예를 들면 선행기술의 트릭클-베드 반응기가 예비수소화, HDO, 수소이성질화 및 수소마감 단계에서 바람직하게 사용된다.
- [0093] 생성물

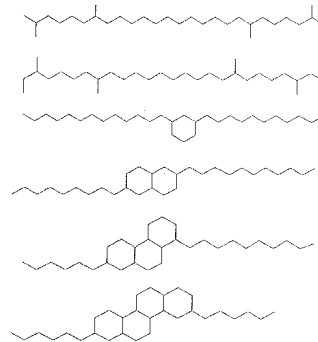
- [0094] 본 발명에 따른 방법은 베이스 오일로서 적합한, 새로운 형태의 고품질 분지형 및 파라핀성 탄화수소 성분을 얻는다. 베이스 오일 생성물은 우수한 점도 및 저온 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 디젤연료 풀(pool)로서 적합한 분지형 및 파라핀성 탄화수소 생성물을 부산물로서 얻는다. 디젤 성분은 일반적으로 약간 짧은 탄소-탄소 측 분지를 함유하여 예외적으로 낮은 흐림점(cloud point) 및 저온 필터막힘점(cold filter plugging point)을 가져오지만 아직 우수한 세탄 수를 갖는다. 또한, 용매, 가솔린 및/또는 가솔린의 일 성분으로서 적합한 탄화수소 성분이 부산물로서 얻어진다. 모든 이러한 생성물은 생물학적 기원인 것이 바람직하다.
- [0095] 원료, 특히 생물학적 출발 물질로부터 유도된 원료는 생성물의 조성 및 증류범위에 대하여 실질적인 영향을 갖는다. 예를 들면, 지방산으로부터 유도된 원료는 다양한 적용의 요구조건에 따라 맞추어지도록 좁은 탄소 수 범위를 갖는 프랙션을 제공하기 위하여 증류함으로써 프랙션화될 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 범위를 갖는 생성물 프랙션은 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.
- [0096] 본 발명 베이스 오일의 탄소 수 범위는 극히 좁은데 일반적으로 전형적인 C16/C18 원료에 있어서 5 탄소 이하이다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 베이스 오일(4-6 cSt/100℃의 운동학적 점도를 갖는)의 어떤 구조 및 탄소 수 범위를 표 2에 제시하였다. 탄소 수는 원료의 탄소 수에 의해 조정된다. 본 발명에 따른 베이스 오일의 탄화수소의 탄소 수는 적어도 C18, 바람직하게는 C26-C40 사이이다.
- [0097] 미네랄 오일로부터 유도되고, 동일한 점도 등급(약 4-6 cSt/100℃)에 속하는, 선행 기술의 합성 수소이성질화 탄화수소 베이스 오일 VHVI, GTL 및 슬랙 왁스(Slack Wax(SW)) 베이스 오일의 일반적인 구조 및 탄소 수 범위(C25-C35)도 표 2에 제시하였다. 나프텐의 구조는 이들 화합물의 일반적인 예이다.

[0098] [표 2]

[0099] 베이스 오일의 탄소 수 및 구조

베이스오일	탄소 수/% FIMS	구 조
1. 지방 알콜로부터 유도된	C32/C34/C36 비 고리성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
2. 지방 알콜 및 디올로부터 유도된	비 고리성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
3. GTL	C25-C35 비 고리성분 약 90% 모노나프텐 약 10%	
4. 슬랙왁스 (SW)	C25-C35 비 고리성분 약 70% 모노나프텐 약 25% 디나프텐 약 5%	

5. VHVI	C25-C35	
	비 고리성분 약 40%	
	모노나프텐 약 35%	
	디나프텐 약 15%	
	다른 나프텐 약 10%	



- [0101] 표 2에 도시된 베이스 오일은 하기와 같이 제조되었다:
- [0102] 1. C16 지방 알콜을 포함하는 공급물을 축합, 수소화 및 수소이성질화 함으로써 본 발명에 따른 베이스 오일을 얻었다.
- [0103] 2. C10 디올 및 C12 지방 알콜을 포함하는 공급물을 축합, 수소화 및 수소이성질화 함으로써 본 발명에 따른 베이스 오일을 얻었다.
- [0104] 3. GTL은 피셔-트롭쉬 왁스성 프랙션의 이성질체화 생성물이다.
- [0105] 4. SW는 미네랄 오일로부터 유도된 슬랙왁스 왁스성 프랙션의 이성질체화 생성물이다.
- [0106] 5. VHVI는 미네랄 오일로부터 유도된, 수소화 분해 및 이성질체화된 베이스 오일이다.
- [0107] 포화 탄화수소는 하기와 같은, 탄소 및 수소 원자에 따른, FIMS 법을 사용하는 장 이온화 질량 분석계(field ionization mass spectrometry)로 분류된다:
- [0108] 1. $C(n).H(2n+2)$ 파라핀
- [0109] 2. $C(n).H(2n)$ 모노나프텐
- [0110] 3. $C(n).H(2n-2)$ 디나프텐
- [0111] 4. $C(n).H(2n-4)$ 트리나프텐
- [0112] 5. $C(n).H(2n-6)$ 테트라나프텐
- [0113] 6. $C(n).H(2n-8)$ 펜타나프텐
- [0114] 표 2에서, 퍼센트(FIMS에 의한 %)는 상기 방법에 따라 측정된 화합물의 그룹을 일컫는다.
- [0115] 여러 탄화수소 쇄를 갖는 원료 및 알콜 축합반응을 사용하여, 생성물의 분자 량(molecular mass)은 여러 적용을 위해 요구되는 점도 범위에 도달하도록 증가될 수 있다. 따라서, 보다 짧은 쇄를 갖는 원료로부터 솔벤트, 가솔린 및 디젤 연료와 같은 경질 탄화수소 생성물 및 보다 긴 쇄를 갖는 원료로부터 베이스 오일을 제조하는 것이 가능하다.
- [0116] 분자 구조에 있어서, 본 발명의 베이스 오일 또는 베이스 오일 성분은 표 2에서 명백히 알 수 있는 바와 같이 선행기술의 생성물과 다르다. (표 2의 구조 1)에 따른 방법으로 얻어진 생성물은 탄화 수소 성분의 말단에서 메틸 분지 및 보다 적은 범위로는 탄화수소 쇄 내에 에틸 분지 그리고 또한 주 탄화수소 쇄의 중간에 메틸 분지 또는 분지들을 갖는다. 이 생성물은 일반적으로 쇄의 말단에만 분지를 갖는 선행기술의 GTL 및 SW 생성물(표 2의 구조 3 및 4)와 다르다. 탄화수소 쇄의 중간에 위치한 분지는 쇄의 말단에 있는 것들보다 현저히 유동점을 낮춘다. 분지의 위치 이외에, 그것의 수는 유동점에 영향을 미치는데 유동점은 분지를 증가시킴으로써 낮아지지 만 동시에 점도 지수도 감소된다. 따라서, 유동점 및 점도 지수를 바람직하게 하기 위하여 분지의 수가 제한되어야 한다.
- [0117] 몇 개의 분지만을 포함하는 주 탄화수소 쇄를 갖는 유동점 및 점도 지수 사이에 최적의 관계가 존재한다. 따라서, 유동점을 개선하기 위하여, 선행기술의 분지가 완전히 없는 파라핀성 왁스와 비교할 때 메틸 분지를 갖는 파라핀이 HDO 단계 후에 본 발명의 방법에서 보다 적은 이성질체화를 요구한다. 일반적으로, 본 발명의 중질 생

성물은 상대적으로 높은 비율의, 30 이상의 탄소 원자를 함유하는 이성질화 분자를 포함한다. 그러한 분지된 고 분자량 화합물은 또한 유동점이 -20°C 이하임에도 불구하고 높은 점도 지수(VI)를 나타낸다.

- [0118] 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 탄화수소를 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 모노나프텐을 포함한다. 이것은 또한 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량%이하, 그리고 특히 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 융합 디나프텐 및 폴리나프텐을 포함한다.
- [0119] 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.
- [0120] 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 생성물이 특정 범위 내의 탄소 수(5 탄소 이하, 등)를 갖는다.
- [0121] 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.
- [0122] 본 발명 베이스 오일의 황 성분은 300 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 그리고 특히 바람직하게는 1 ppm 이하(ASTM D 3120)이다.
- [0123] 본 발명 베이스 오일의 질소 성분은 100 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 그리고 특히 바람직하게는 1 ppm 이하(ASTM D 4629)이다.
- [0124] 3 cSt - 8 cSt의 KV100을 갖는, 본 발명 베이스 오일의 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.
- [0125] 생물학적 출발 물질에 기초한 본 발명 베이스 오일은 탄소 ^{14}C 동위 원소를 함유하는데 이것은 재생가능한 원료 물질 사용의 증거로서 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 비율은 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.
- [0126] 발명의 이점
- [0127] 본 발명의 방법은 특히 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 소스가 본 발명에 따라 제공된다. 또한, 온실효과에 기여하는 이산화 탄소의 방출도 비-재생가능한 것 대신에 재생가능한 원료물질 소스를 사용함으로써 감소될 수 있다.
- [0128] 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, 황 없는 탄화수소 성분은 본 발명 방법을 사용하여 HDO 단계에 있는 원료의 어떤 불순물의 헤테로 원자 및 산소를 제거함으로써 얻어진다.
- [0129] 이성질체화 단계에서, 탄소쇄는 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.
- [0130] 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 API 그룹 III 베이스 오일의 적용에 적절하게 사용될 수 있다.

- [0131] 탄소 수에 따른 프랙션을 제공하기 위하여 증류된 지방산과 지방산 알킬 에스테르로부터 유도된 지방 알콜이 원료로서 사용될 수 있다. 좁은 비등 범위와 다양한 물리적 특성을 갖는 분지형의 파라핀성 베이스 오일은 본 발명에 따른 이러한 프랙션으로부터 가공될 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 증류 범위는 좁다.
- [0132] 좁은 증류 범위는 생성물이 생성물의 감소된 휘발성으로서 알 수 있는 바와 같이 어떤 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)도 생성물에 함유되지 않는다. 이것은 생성물의 우수한 저온특성을 가져온다.
- [0133] 본 발명의 베이스 오일에 있어서, 탄소 수와 증류범위는 주로 원료 조성에 의해서 조정된다. 선행기술의 베이스 오일에 있어서는 증류범위가 원하는 운동 점도를 갖는 프랙션을 얻기 위하여 생성물을 증류함으로써 조정된다. 윤활유에 있어서는 좁은 탄소 수 범위 및 이에 따른 좁은 증류 범위를 갖는 베이스 오일을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따른 베이스 오일의 조성물은 여러 조건하에서 유사한 방법으로 작용하는 유사한 크기의 분자를 함유한다.
- [0134] 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.
- [0135] 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.
- [0136] 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.
- [0137] 본 발명의 베이스 오일은 보다 반응적인 에스테르에 기초한 생성물보다 화학적으로 더 안정하고, 이것의 내 산화성은 생물학적 기원의 불포화 지방산으로부터 제조된, 지방산 또는 지방 알콜 이량체에 기초한 베이스 오일 또는 에스테르에 기초한 베이스 오일보다 더 우수하다.
- [0138] 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.
- [0139] 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.
- [0140] 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.
- [0141] 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.
- [0142] 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.
- [0143] 임의적인 예비 수소화 단계에 의해 촉매에 대한 코울의 형성이 감소되고, 예비 수소화 반응은 베이스 오일 성분 생성물의 개선된 수율을 가져온다.

실시예

- [0144] 실시예 1
- [0145] 팜 오일로부터 유도된 C16 알콜의 축합 및 수첨탈산소 반응
- [0146] 200g의 일차 포화된 C16 지방 알콜(헥사데칸올), 팔라듐 클로라이드(5 ppm 팔라듐) 및 12g의 소듐 메톡실레이트를 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 알콜의 양이 GC 분석에서 안정화될 때까지 축합반응을 수행했다. 반응 후, 생성물을 염산으로 중성화시키고, 물로 세척한 다음 염화 칼슘으로 건조시켰다.
- [0147] 다음 HDO 단계에서, 상기에서 얻어진 축합 알콜을 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 고압 파르 반응기에서 수첨탈산소반응시켜 메틸 분지 파라핀을 제공했다. 알콜 피크가 FTIR (적외선) 스펙트럼에서 검출되지 않을 때까지 300 rpm에서 혼합하여 알콜을 5 MPa의 압력하에서 340℃로 수소화시켰다. 얻어진 메틸 분지 C32 파라핀 왁스의 유동점은 69℃였다. 다른 특성들은 표 3에 제시하였다.
- [0148] 실시예 2
- [0149] 팜핵유로부터 유도된 지방 알콜 및 디올의 축합
- [0150] C10 디올(1,10-데칸디올, 60g) 및 C12 일차 알콜(140g)을 1:3의 물 비로 칭량하여 파르(Parr) 반응기에 넣었다. 그 후, 팔라듐 클로라이드(5 ppm 팔라듐) 및 12g의 소듐 메톡실레이트를 반응기에 넣었다. 혼합을 250 rpm, 250℃의 온도 및 0.5 MPa의 압력으로 조정했다. 반응에서 해방되는 물을 없애기 위하여 약간의 질소 퍼지를 유지시켰다. 축합된 알콜의 양이 GC 분석에서 안정화될 때까지 축합반응을 수행했다. 반응 후, 생성물을 염산으로 중성화시키고, 물로 세척한 다음 염화 칼슘으로 건조시켰다.
- [0151] 다음 HDO 단계에서, 상기에서 얻어진 축합 알콜 혼합물을 건조되고 활성화된 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 고압 파르 반응기에서 수소화시켜 메틸 분지 파라핀을 제공했다. 알콜 피크가 FTIR 스펙트럼에서 검출되지 않을 때까지 300 rpm에서 혼합하여 알콜을 5 MPa의 압력하에서 340℃로 수소화시켰다. 생성 혼합물에 있는 성분들의 탄소 수는 두 개의 메틸 분지를 갖는 C12+C10+C12 = C34, 한 개의 메틸 분지를 갖는 C12+C12 = C24 및 C10+C10 = C20 및 세 개의 메틸 분지를 갖는 C12+C10+C10+C12 = C44였다. 연결 메틸 분지 파라핀 왁스의 유동점은 18℃였다. 다른 특성들은 표 3에 제시하였다.
- [0152] 실시예 3
- [0153] 수소이성질화
- [0154] 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. 축합, 수첨탈산소화 및 수소이성질화된 베이스오일의 특성을 표 3에 제시하였다.
- [0155] 냉각 특성을 개선시키기 위하여 알콜 축합반응 및 수첨탈산소화에 의해 제조된 탄화수소 화합물을 이성질체화시키는 것은 필수적이다. 높은 비율의 고 비등 화합물로 인하여 본 발명 생성물의 VI는 유동점이 -20℃ 이하임에도 불구하고 높다.
- [0156] [표 3]
- [0157] 실시예들에서 화합물의 탄소 수 및 특성

		실시예 1	실시예 2	실시예 3
FIMS	평균 MW	451	478	451
	파라핀	100	100	90.4
	모노나프텐	0		9.2
	디나프텐	0		0.4
	트리나프텐	0		0
	테트라나프텐	0		0
	펜타나프텐	0		0
	평균 C/분자	32		32

베이스오일 특성	PP °C (ASTM D 5950)	69	18	-26
	VI (ASTM D2270)	203		145
	KV100cst (ASTM D 445)	4.9		4.3
	노악 휘발성, wt%(DIN 51581-2)			11.1
	D10, °C			390
	D50, °C			444
	D90, °C			455

[0159] 고 품질의 베이스 오일이 고 점도 지수 및 저 유동점을 갖는 것은 필수적이다. 유동점은 분지를 증가시킴으로써 낮아지지만 동시에 점도지수도 감소된다. 표 3의 실시예 1 및 2에 도시된 바와 같이 베이스 오일에 있는 하나 또는 두 개의 분지는 -12°C 이하의 바람직한 영역으로 유동점(PP)을 낮추는데 충분하지 않다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 탄화수소 성분의 특성은 표 3에 도시된 바와 같이 우수하다. 이 생성물은 블렌딩 제한없이 베이스 오일로서 적합하고, 또한 윤활유 첨가제로서 적합하다. 그러나, 본 발명이 실시예에 기술된 구현예들 또는 이들의 조합으로 제한되지 않는다는 것은 명백하다. 본 발명은 또한 본 발명을 벗어나지 않고 다른 방법으로 수행될 수 있다.

[0160] 하기 표 4에는 선행기술 베이스 오일의 특성이 비교를 위해 도시되었다.

[0161] [표 4]

[0162] 베이스 오일의 특성.

[0163]

분석	API 그룹 III, HC-CDW	API 그룹 III, HC-CDW	API 그룹 III, SW	API 그룹 IV, PAO	방법
KV100(cst)	4.3	6.0	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
GC 증류(°C)					ASTM D2887
10%	395	412	394		
50%	421	459	421		
90%	456	513	459		
GC 노악, w-%	13.3	5.8	12.5		DIN 51581-2
분자량 분포, w-%					
방향족	0.0	0.0	0.0	0.0	ASTM D2549
파라핀	37.0	26.8	72.4	100	FIMS
모노나프텐	37.3	39.3	23.9	0	FIMS
디나프텐	16.1	20.3	3.5	0	FIMS
다른 나프텐	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

[0164] HC-CDW = 수소분해되고 촉매적으로 왁스제거된 베이스 오일

[0165] 실시예 4

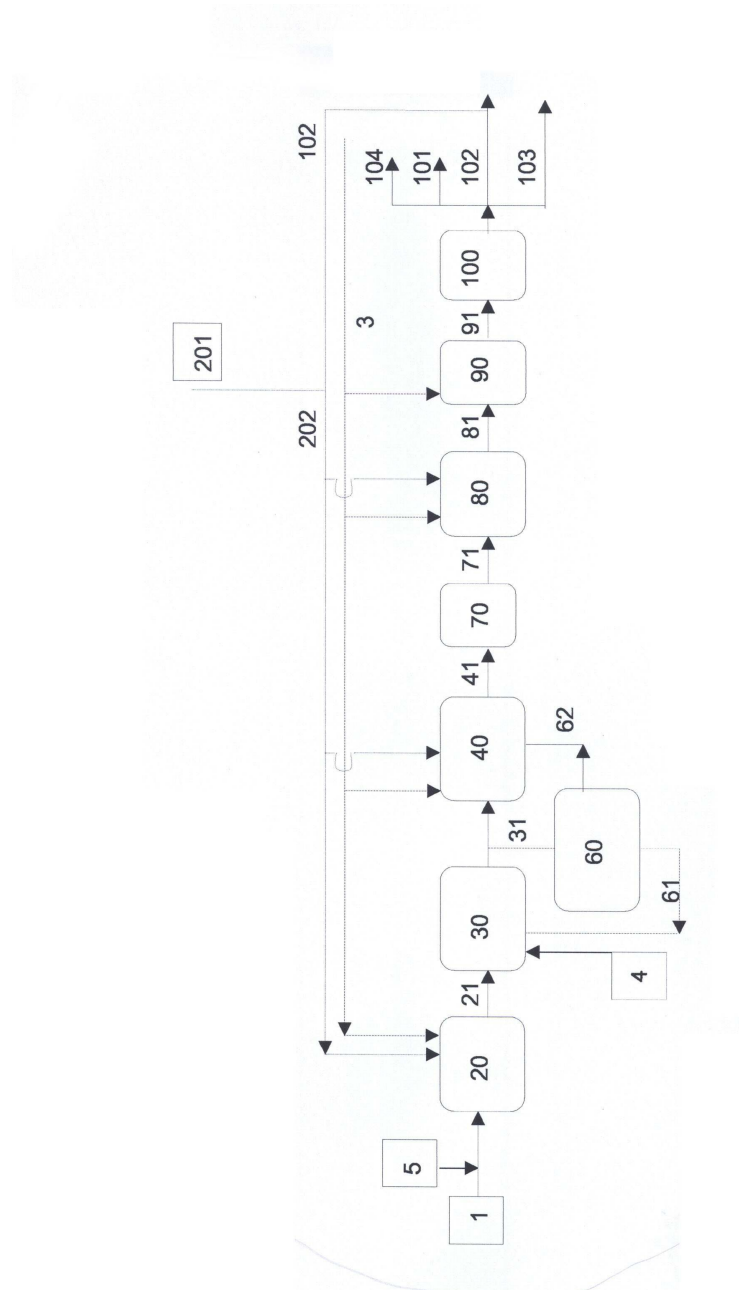
[0166] 탄소 수 분포

[0167] 베이스 오일 생성물의 좁은 탄소 수 분포의 비율은 증류에 좌우된다. 도 2에서는 VHVI의 FIMS(413-520°C 컷) 및 본 발명 베이스 오일(360-°C 컷)에 의한 탄소 수 분포를 도시하였다. 좁은 탄소 수 분포 이외에, 본 발명에 따른 베이스 오일의 탄소 수 분포는 증류가 C26 파라핀에 상응하는 >413°C에서 유사한 방법으로 컷되었을 때 통상적인 베이스 오일보다 더 좁다. 본 발명의 베이스 오일은 도 2에 도시된 바와 같이 동일 점도 범위(KV100 약 4 cSt)의 통상적인 생성물과 비교할 때 많은 양의 고 비등 프랙션을 함유한다. 도 2에서 탄소 수 <C31을 갖는 저

비등 성분은 이성질체화에서 크래킹 때문이다. 고 비등 화합물의 상대적으로 높은 비율은 최종 베이스 오일 생성물의 VI를 강화시킨다.

도면

도면1



도면2

