(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0122001
(43) 공개일자 2014년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C10M 101/02* (2006.01) *C10M 105/42* (2006.01)
*C10M 105/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0038454
(22) 출원일자 2013년04월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**에스케이이노베이션 주식회사**
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
**에스케이루브리컨츠 주식회사**
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
**유재욱**
대전 유성구 유성대로 1741, 102동 1406호 (전민동, 세종아파트)
**김용운**
대전 유성구 관들5길 15-26, 306호 (관평동)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**청운특허법인**

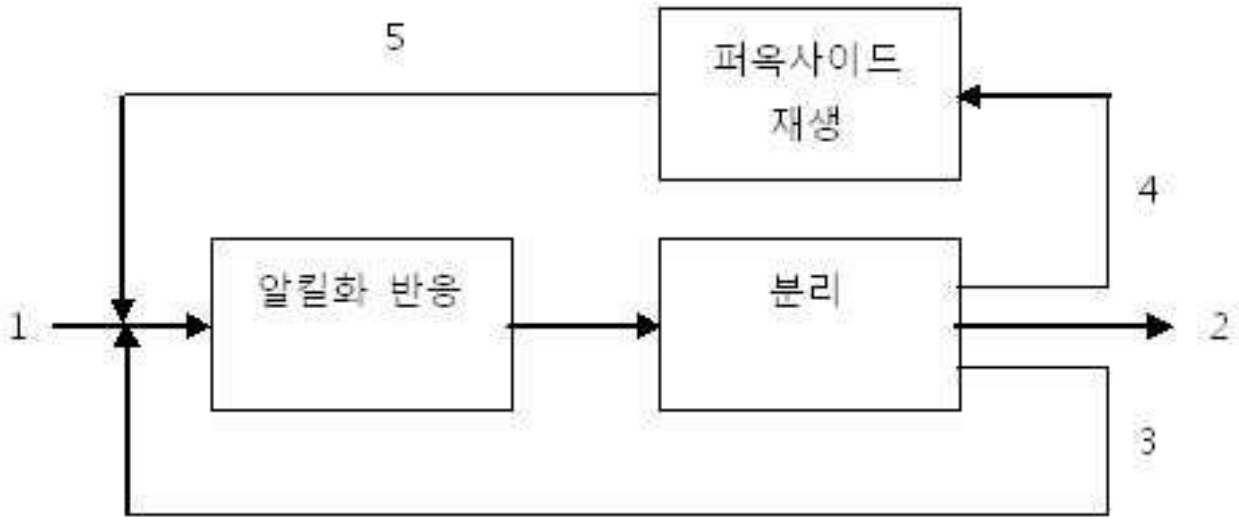
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **탄화수소의 알킬화 반응에 의한 윤활기유의 제조방법**

## *(57) 요 약*

본 발명에 따른 구체예에 따르면, 올레핀의 첨가 없이 이소파라핀-함유 공급원료를 알킬화 반응시킴으로써 고품질의 윤활기유를 제조하는 방법이 개시된다.

*대 표 도* - 도3



(72) 발명자

**김도완**

대전 유성구 배울2로 61, 1006동 1104호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

**노명한**

서울 서대문구 통일로39가길 57, 107동 109호 (홍제동, 현대아파트)

**권완섭**

대전 유성구 엑스포로 448, 204동 1104호 (전민동, 엑스포아파트)

**옥진희**

부산 북구 양달로9번길 21, 103동 206호 (화명동, 벽산강변타운)

**임진형**

충남 천안시 서북구 월봉로 131, 107동 1102호 (쌍용동, 용암마을아파트)

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

a) (i) 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분, (ii) 연료유 수첨분해공정(fuel hydrocracking)으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 그룹 II 또는 그룹 III 윤활기유 유분, (iii) 나프타 유분, (iv) 디젤 유분 및 (v) 그룹 I 윤활기유 유분으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택되는 이소파라핀-함유 공급원료를 제공하는 단계;

b) 상기 이소파라핀-함유 공급원료에 전체 반응물의 중량을 기준으로 퍼옥사이드 5 내지 35 중량%를 첨가하여 1 내지 100 bar의 압력 및 10 내지 200℃의 온도 조건 하에서 알킬화 반응시키는 단계; 및

c) 상기 알킬화 반응 생성물로부터 윤활기유를 회수하는 단계;

를 포함하며,

여기서, 상기 단계 b)는 올레핀의 첨가 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 2**

a1) (i) 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분, (ii) 연료유 수첨분해공정(fuel hydrocracking)으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 그룹 II 또는 그룹 III 윤활기유 유분, (iii) 나프타 유분, (iv) 디젤 유분 및 (v) 그룹 I 윤활기유 유분으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택되는 이소파라핀-함유 공급원료를 알킬화 반응 영역으로 연속적으로 도입하는 단계;

b1) 상기 이소파라핀-함유 공급원료에 전체 반응물의 중량을 기준으로 퍼옥사이드 5 내지 35 중량%를 첨가하여 1 내지 100 bar의 압력, 10 내지 200℃의 온도 및 0.2 내지 2 $hr^{-1}$의 공간속도(WHSV) 조건 하에서 알킬화 반응시키는 단계;

b2) 상기 알킬화 반응 생성 흐름으로부터 알킬레이트, 미반응 공급원료, 및 미반응 퍼옥사이드 또는 알코올을 각각 분리하는 단계,

c1) 상기 알킬레이트를 회수하는 단계; 및

c2) 상기 단계 c1)과 동시에 또는 순차적으로 상기 분리된 미반응 퍼옥사이드 또는 알코올을 퍼옥사이드 재생 영역으로 이송하여 퍼옥사이드로 재생하고, 이를 상기 알킬화 반응영역으로 리사이클하는 한편, 상기 분리된 미반응 공급원료를 상기 알킬화 반응영역으로 리사이클하는 단계;

를 포함하며,

여기서, 상기 단계 b1)은 올레핀의 첨가 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료가 (i)인 경우, 상기 윤활기유는 비점 300 내지 700℃, 점도지수 90 내지 150, 동점도 2 내지 30 cSt (100℃) 및 유동점 -36 내지 0℃를 나타내는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀의 탄소수는 5 내지 30인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료가 (ii)인 경우, 상기 윤활기유는 비점 400 내지 700℃, 점도지수 90 내지 150, 동점도 6 내지 60 cSt (100℃) 및 유동점 -40 내지 0℃를 나타내는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료 내 이소파라핀함량은 적어도 10 중량%인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료 (i)은 탄소수가 10 내지 25이고, 비점은 170 내지 400℃이며, 그리고 동점도(100℃)는 2 cSt 이하인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료 (ii)는 평균 탄소수가 14 내지 30이고, 비점이 260 내지 460℃이며, 그리고 동점도(100℃)가 8 cSt 이하인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 퍼옥사이드는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법:

[화학식 1]

ROOR'

여기서, R 및 R'는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 아세틸기임.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 퍼옥사이드는 디-t-부틸 퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 알킬화 반응은 회분식 모드에서 0.5 내지 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬화 반응의 전환율은 20 내지 50%인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 13**

제6항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료 내 이소파라핀함량은 적어도 50 중량%인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소파라핀-함유 공급원료 내 올레핀의 함량은 1 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 탄화수소의 알킬화 반응에 의한 윤활기유의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 올레핀의 첨가 없이 라디칼 개시제인 퍼옥사이드를 사용하여 이소파라핀-함유 탄화수소 공급원료를 알킬화 반응시킴으로써 고품질의 윤활기유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

[0002] 탄화수소, 구체적으로 석유 정제 과정 중 생성되는 유분 내에 함유된 이소파라핀(isoparaffins) 또는 분지된 파

라핀(branched chain paraffins)과 올레핀을 알킬화 반응시켜 고급 탄화수소 생성물을 제조하는 공정이 알려져 있다.

[0003] 이러한 알킬화 공정의 예로서, 올레핀-함유 공급원료를 이소파라핀-함유 공급원료와 알킬화시켜 얻어진 블렌딩 성분을 이용하여 가솔린의 옥탄가를 개선하는 기술정이 알려져 있다(예를 들면, 미국특허번호 제5,824,835호 및 제5,120,897호). 이때, 이소파라핀으로서 통상적으로 탄소수 4 내지 8의 이소파라핀(예를 들면, 이소부탄, 이소펜탄 등)이 사용되는 한편, 올레핀으로서 탄소수 2 내지 12의 올레핀(예를 들면, 부텐-2, 부텐-1, 프로필렌 등)이 사용될 수 있다. 또한, 상술한 알킬화 공정의 경우, 촉매로서 고상의 입자상 촉매, 구체적으로 제올라이트계 촉매가 사용될 수 있다.

[0004] 한편, 윤활기유 제조 분야에 있어서도 이소파라핀의 알킬화 반응을 통하여 고품질의 윤활기유를 제조하고자 하는 시도가 있었다. 상술한 선행기술의 경우, 이소파라핀-함유 유분(예를 들면, 중간유분 비점을 갖는 유분)을 올레핀-함유 탄화수소와 반응시켜 높은 점도지수(viscosity index) 및 낮은 유동점(pour point)을 갖는 윤활기유를 제조할 수 있다고 보고된 바 있다. 그러나, 긴 체인을 갖는 이소파라핀과 올레핀 간의 알킬화 반응은 극히 제한적일 뿐만 아니라, 이로부터 제조된 윤활기유는 점도지수 면에서는 일정 정도 개선이 이루어졌으나 상대적으로 낮은 점도를 갖기 때문에, 높은 점도 특성이 요구되는 분야(예를 들면, 자동차용 엔진오일, 기어오일 등; 산업용 유압유, 기어유, 기계유, 압축기유 등)에 적용하는데 한계가 존재한다.

[0005] 또한, 타겟 생성물인 알킬레이트의 회수를 위하여는 미반응 이소파라핀뿐만 아니라 미반응 올레핀의 분리가 추가적으로 이루어져야 하므로 공정 구성이 복잡하게 되어 연속 반응으로 조업하는데 곤란할 수 있고, 올레핀으로부터 유래하는 부반응도 배제할 수 없다.

[0006] 더 나아가, 상기 공정에 의하는 경우에도 최종적으로 수득되는 윤활기유의 점도지수는 대략 100 내외로서, 최근 요구되고 있는 높은 점도지수 사양을 충족하기 어려운 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 종래기술에 비하여 보다 개선되고 효율적으로 고품질의 윤활기유를 제조하는 공정에 대한 요구가 존재한다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0008] 전술한 바와 같이, 종래에 이소파라핀과 올레핀 간의 알킬화 반응 공정에 의한 윤활기유 제조공정이 알려져 있기는 하나, 올레핀을 사용하지 않고 긴 체인을 갖는 이소파라핀의 단독 알킬화 반응은 현재까지 보고된 바 없다.

[0009] 이에, 본 발명의 구체예에서는 올레핀의 첨가 없이 특정 라디칼 개시제(퍼옥사이드)를 이용하여 공급원료 내 긴 사슬(탄소수 5 이상)의 이소파라핀을 알킬화반응시킴으로써 높은 동점도 및 점도지수를 갖는 고부가가치의 윤활기유를 제조하는 방안을 제공하고자 한다.

### *과제의 해결 수단*

[0010] 본 발명의 제1 면에 따르면,

[0011] a) (i) 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분, (ii) 연료유 수첨분해공정(fuel_hydrocracking)으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 그룹 II 또는 그룹 III 윤활기유 유분, (iii) 나프타 유분, (iv) 디젤 유분 및 (v) 그룹 I 윤활기유 유분으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택되는 이소파라핀-함유 공급원료를 제공하는 단계;

[0012] b) 상기 이소파라핀-함유 공급원료에 전체 반응물의 중량을 기준으로 퍼옥사이드 5 내지 35 중량%를 첨가하여 1 내지 100 bar의 압력 및 10 내지 200℃의 온도 조건 하에서 알킬화 반응시키는 단계; 및

[0013] c) 상기 알킬화 반응 생성물로부터 윤활기유를 회수하는 단계;

[0014] 를 포함하며,

[0015] 여기서, 상기 단계 b)는 올레핀의 첨가 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법이 제공된다.

[0016] 예시적 구체예에 따르면, 상기 이소파라핀-함유 공급원료가 (i)인 경우, 상기 윤활기유는 비점 300 내지 700℃,

점도지수 90 내지 150, 동점도 2 내지 30 cSt (100℃) 및 유동점 -36 내지 0℃를 나타낼 수 있다.

[0017] 예시적 구체예에 따르면, 상기 이소파라핀-함유 공급원료가 (ii)인 경우, 상기 윤활기유는 비점 400 내지 700℃, 점도지수 90 내지 150, 동점도 6 내지 60 cSt (100℃) 및 유동점 -40 내지 0℃를 나타낼 수 있다.

[0018] 본 발명의 제2 면에 따르면,

[0019] a1) (i) 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분, (ii) 연료유 수첨분해공정(fuel hydrocracking)으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 그룹 II 또는 그룹 III 윤활기유 유분, (iii) 나프타 유분, (iv) 디젤 유분 및 (v) 그룹 I 윤활기유 유분으로 이루어진 군으로부터 1 또는 2 이상 선택되는 이소파라핀-함유 공급원료를 알킬화 반응 영역으로 연속적으로 도입하는 단계;

[0020] b1) 상기 이소파라핀-함유 공급원료에 전체 반응물의 중량을 기준으로 퍼옥사이드 5 내지 35 중량%를 첨가하여 1 내지 100 bar의 압력 및 10 내지 200℃의 온도 및 0.2 내지 2 $hr^{-1}$의 공간속도(WHSV) 조건 하에서 알킬화 반응시키는 단계;

[0021] b2) 상기 알킬화 반응 생성 흐름으로부터 알킬레이트, 미반응 공급원료, 및 미반응 퍼옥사이드 또는 알코올을 각각 분리하는 단계;

[0022] c1) 상기 알킬레이트를 회수하는 단계; 및

[0023] c2) 상기 단계 c1)과 동시에 또는 순차적으로 상기 분리된 미반응 퍼옥사이드 또는 알코올을 퍼옥사이드 재생 영역으로 이송하여 퍼옥사이드로 재생하고, 이를 상기 알킬화 반응영역으로 리사이클하는 한편, 상기 분리된 미반응 공급원료를 상기 알킬화 반응영역으로 리사이클하는 단계;

[0024] 를 포함하며,

[0025] 여기서, 상기 단계 b1)은 올레핀의 첨가 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 윤활기유의 제조방법이 제공된다.

## *발명의 효과*

[0026] 본 발명의 구체예에 따른 윤활기유 공정으로부터 수득된 윤활기유는 종래에 알려진 이소파라핀과 올레핀 간의 알킬화 공정으로부터 얻어지는 윤활기유에 비하여 높은 점도 및 점도지수를 갖고, 또한 단일의 탄화수소 공급원료를 사용함으로써 올레핀 사용시 야기될 수 있는 부반응을 사전에 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 공정의 분리 과정을 보다 단순화할 수 있기 때문에 상업화에 유리한 연속 공정을 용이하게 구현할 수 있는 장점을 갖는다.

## *도면의 간단한 설명*

[0027] 도 1은 본 발명의 구체예에 있어서, 알킬화 반응의 공급원료로서 바이오디젤을 얻는 예시적인 공정에 관한 개략적인 공정도이고;

도 2는 본 발명의 구체예에 있어서, 알킬화 반응의 공급원료로서, 연료유 수첨분해공정으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 윤활기유 유분을 얻는 예시적인 공정에 관한 개략적인 공정도이고;

도 3은 본 발명의 일 구체예에 따라 알킬화반응, 분리 및 퍼옥사이드 재생 단계가 연속적으로 이루어지는 공정을 예시적으로 도시하는 도면이고;

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 수득된 알킬레이트 생성물의 SIMDIS 그래프이고;

도 5는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따라 수득된 알킬레이트 생성물의 SIMDIS 그래프이고; 그리고

도 6은 본 발명의 실시예 3 및 비교예 2에 따라 수득된 알킬레이트 생성물의 SIMDIS 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0028] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 용어의 정의는 하기와 같다.

[0030] "알킬화 반응"은 광범위하게는 유기 분자에 알킬기가 부가되는 반응을 의미할 수 있으며, 본 발명의 구체예에서는 특히 공급원료 내 이소파라핀 간의 결합 반응을 의미할 수 있다.

[0031] "이소파라핀"은 적어도 탄소수 5(구체적으로는 탄소수 약 5 내지 30, 보다 구체적으로는 탄소수 약 10 내지 25)의 비직쇄, 즉 분지형 파라핀을 의미한다.

[0032] "이소파라핀-함유 공급원료"는 공급원료 내 이소파라핀의 함량이 적어도 약 10 중량%, 구체적으로 적어도 약 20 중량%, 보다 구체적으로 적어도 약 50 중량% 범위인 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 의미할 수 있다.

[0033] "윤활기유"는 전형적으로 약 300℃ 이상(구체적으로, 약 340 내지 700℃)의 비점 및 100℃에서 적어도 약 1 cSt의 점도를 갖는 탄화수소 유분을 의미할 수 있다.

[0034] "미전환유"는 감압가스오일(vacuum gas oil)의 연료유 수첨분해반응기로부터 전환된 연료유(가솔린, 등유 및 디젤)가 분리되고, 남은 미전환된 바닥 유분(unconverted bottom fraction)을 의미할 수 있다.

[0035] "바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분"은 광의로는 재생가능성(renewable) 생물학적 기원으로부터 제조된, 디젤과 동등한 임의의 연료로서, 보다 구체적으로 ASTM D6751에 따른 규격을 충족하는 연료를 의미할 수 있다. 특히, 바이오매스 내 트리글리세라이드 및/또는 지방산을 수첨탈산소 반응(수첨탈카르보닐화 반응 또는 수첨탈카르복시산 반응)에 의하여 파라핀으로 전환시켜 수득된 디젤 비점 범위의 유분을 이성화 반응시킨 유분을 의미할 수 있다.

[0036] 한편, 윤활기유는 하기 표 1과 같이 API에서 규정하는 기계적 및 화학적 물성 기준에 의하여 구분될 수 있다.

표 1

[0037]

| | 점도지수 | 황 함량(중량%) | 유동점(℃) | 포화물(중량%) |
|---|---|---|---|---|
| Group I | 80 내지 119 | >0.03 | -5 내지 15 | <90 |
| Group II | 80 내지 119 | ≤0.03 | -10 내지 -20 | ≥90 |
| Group III | ≥120 | ≤0.03 | -10 내지 -25 | ≥90 |
| Group IV | 135 내지 140 | - | -53 | - |
| Group V | 140 | - | -21 | - |

[0038]

[0039] 이소파라핀-함유 공급원료

[0040] 본 발명의 구체예에 있어서, 이소파라핀-함유 공급원료는 다양한 소스로부터 입수 가능하다. 대표적으로, (i) 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분 및 (ii) 연료유 수첨분해공정으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 그룹 II 또는 그룹 III 윤활기유 유분을 선정할 수 있으며, 상기 유분을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0041] 이때, 이소파라핀-함유 공급원료 내 올레핀의 함량은 약 1 중량% 미만, 구체적으로 약 0.1 중량% 미만, 보다 구체적으로는 실질적으로 올레핀을 함유하지 않는다. 만약, 올레핀 함량이 일정 수준 이상인 경우에는 공급원료 내 이소파라핀 간의 반응보다 이소파라핀과 올레핀 간의 반응 또는 올레핀 간의 반응이 증가하여 궁극적으로 최종 알킬화 생성물의 성상을 저하시키고, 부반응을 야기할 수 있다.

[0042] 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분의 제조에 사용되는 바이오매스로서 구체적으로 동물성 및 식물성 유지를 예시할 수 있는 바, 동물성 성분으로서 생선 오일(fish oil), 소 기름, 돼지 기름, 양 기름, 버터 등을 예시할 수 있으며, 식물성 성분의 예로는 해바라기씨유, 캐놀라유, 야자유, 옥수수유, 면실유, 평지자유, 아마인유, 홍화씨유, 귀리유, 올리브유, 팜유, 땅콩유, 살구씨유, 아몬드유, 아보카도유, 올리브유, 동백유, 미강유, 면실유, 땅콩유, 호두유, 유채유, 쌀겨유, 아마씨유, 참깨유, 대두유, 피마자유, 코코아버터, 팜핵유 등을 포함할 수 있으며, 상술한 성분을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 다만 본 발명이 상기 나열된 종류로 한정되는 것은 아니다.

[0043] 도 1은 알킬화 반응의 공급원료인 바이오디젤을 얻는 예시적인 공정을 도시한다.

[0044] 상기 도면에 따르면, 식물성 유지(fat) 원료로서 구체적으로 팜유를 수소와 함께 반응기(HBD 및 HDS 반응기)로 도입하여 수첨탈산소화 반응을 수행한다. 이때, 상기 반응에 의하여 전형적으로 원료 내 산소가 물 형태로 전환되며, 파라핀 성분이 얻어진다. 상기 생성된 물은 세퍼레이터의 하단 흐름으로 분리되는 한편, 상단 흐름으로서 부생성된 가스 성분이 배출될 수 있다. 배출된 가스 성분 중 일부(미반응 수소 함유)는 신규 수소와 조합되어 다시 반응기 내로 이송될 수 있다. 또한, 세퍼레이터에서 분리된 파라핀은 증류탑으로 이송되면서 왁스 성분이 분리되고 파라핀 성분(특히, 바이오디젤)이 수득된다. 상기 예시된 구체예에서, 반응 중 사용되는 촉매로서, 통상의 수소화 촉매, 예를 들면 무기산화물 지지체(알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코니아, 티타니아 등) 상에 VIB족 및/또는 VIII족 금속이 지지된 촉매, VIB족 및/또는 VIII족 금속의 포스파이드 촉매 등을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 생성된 파라핀 성분은 n-파라핀 및/또는 이소파라핀으로 이루어질 수 있는 바, 이소파라핀 함량이 일정 수준에 미치지 않은 경우, 추가적으로 이성화 반응을 수행하여 이소파라핀 형태로 전환시킬 수 있다(즉, 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분). 이때, 생성물 내 이소파라핀은 전형적으로 탄소수 10 내지 25, 보다 전형적으로 탄소수 15 내지 18을 가질 수 있고, 또한 예시적으로 비점은 약 170 내지 400℃, 보다 구체적으로 약 270 내지 320℃ 범위일 수 있고, 동점도(100℃)가 2 cSt 이하, 보다 구체적으로 약 1 내지 2 cSt 범위일 수 있다.

[0046] 한편, 도 2는 알킬화 반응의 공급원료로서, 연료유 수첨분해공정으로부터 유래하는 미전환유의 이성화 반응으로부터 생성된 윤활기유 유분을 얻는 예시적인 공정을 도시한다.

[0047] 일반적으로 연료유 수첨분해공정(fuel hydrocracker)은 상압잔사유, 즉 중질 탄화수소 혼합물을 감압증류하는 공정(V1)을 통하여 얻은 감압가스오일(VGO)을 수첨분해하는 공정으로서 주반응 공정인 수첨분해 반응공정(R2)의 촉매를 보호하기 위하여 먼저 감압가스오일에 포함된 불순물인 황, 질소, 산소 등이 함유된 헤테로화합물 및 금속 성분을 제거하는 전처리 공정인 수첨처리 반응공정(R1)을 거치게 된다. 그 다음 주반응 공정인 수첨분해 반응공정(R2)을 거치는데 감압가스오일 중의 방향족 화합물이나 올레핀화합물과 같은 불포화탄화수소는 수소가 첨가되어 포화탄화수소인 나프텐화합물이나 파라핀화합물로 전환되며 고리형 포화 탄화수소인 나프텐화합물의 일부는 고리가 열려 직쇄형 탄화수소인 파라핀 화합물로 전환되기도 한다. 또한, 이들 화합물들은 보다 작은 화합물로 분해되기도 하는데 이러한 일련의 과정을 수첨분해반응(hydrocracking)이라고 하며 수첨분해반응을 통해 경질탄화수소 혼합물, 즉 경질연료유분으로 전환된다.

[0048] 상기 2 단계의 반응공정을 거친 오일 및 수소는 분리기를 거쳐 수소를 제거하여 재순환시키고 제1 분별증류 공정(Fs1)을 통하여 전환된 각종 경질연료유분 및 가스를 분리하여 제품화한다. 이때, 중질유분인 감압가스오일이 경질연료유분으로 전환되는 전환율은 일반적으로 패스당 반응전환율(reactor per pass)로 약 50 내지 90% 정도로 설계되며, 패스당 전환율을 100%로 운전하는 것은 현실적으로 불가능하므로 마지막 분별증류 단계에서는 항상 미전환유(unconverted oil; UCO)가 생성된다. 미전환유는 그대로 탱크로 이송하는 일방향 모드(once-through mode) 또는 수소화분해 반응공정으로 재순환시켜 총괄전환율을 높이기 위한 리사이클 모드(recycle mode)에 의하여 처리된다. 이때, 수첨처리 및 수첨분해 반응은 전형적으로 높은 온도 및 수소 분압 하에서 촉매가 충진된 고정층 반응기 내에서 수행된다. 따라서, 공급원료인 감압가스오일에 함유된 대부분의 방향족 화합물과 황, 질소, 산소 원소를 포함하는 헤테로 고리화합물들이 수소에 의하여 포화되어 결과적으로 방향족 및 황, 질소, 산소화합물 함량이 매우 적어지게 된다. 수첨분해반응 과정에서 경질연료 유분으로 전환되지 않은 미전환유는 윤활기유에 바람직하지 않은 성분인 방향족 및 헤테로 화합물이 적은 것은 물론, 윤활기유로서 적합한 점도를 갖는 유분이다. 상술한 공정은 본 출원인에 의한 미국특허번호 제5,580,442호 등에서 상세히 언급되어 있으며, 상기 선행문헌은 본 발명의 참고자료로서 포함된다. 상기 미전환유의 예시적인 성상을 하기 표 2에 나타냈다.

*표 2*

[0049]

| | | 감압가스오일 | UCO |
|---|---|---|---|
| 비중 @ 15/4℃ | | 0.9242 | 0.8438 |
| 동점도 @40℃, cst | | 57.3 | 23.9 |
| 증류성상 (℃) | 초류점(IBP) | 263 | 335 |
| | 종류점(FBP) | 588 | 582 |
| 황 함량, wt%/ppm | | 2.79 | 1.0 |

[0050] 특히, 미전환유에 함유된 파라핀은 직쇄형 파라핀, 즉 n-파라핀이 다량 함유되어 있기 때문에 이성화 반응(isodewaxing; IDW)을 통하여 직쇄형 탄화수소를 분지형으로 전환하여 본 발명의 구체예에서 이소파라핀-함유 공급원료로 사용할 수 있다. 이성화 반응은 당업계에서 알려진 이성화 촉매, 예를 들면 중간포어 제올라이트(예를 들면, EU-1, ZSM-35, ZSM-11, ZSM-57, NU-87, ZSM-22, EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-23 또는 이의 조합) 상에 VIII족 금속(예를 들면, 백금, 팔라듐 등의 귀금속)을 단독으로 또는 조합하여 지지시킨 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 이때, 예시적인 이성화 반응 온도 및 압력은 각각 약 300 내지 400℃(구체적으로 약 310 내지 380℃) 및 약 50 내지 200 bar(구체적으로 약 80 내지 180bar) 범위일 수 있다.

[0051] 상기 이성화 처리된 미전환유는 선택적으로 수소화 마무리 반응을 통하여 유분 내에 존재하는 방향족 및/또는 올레핀 성분을 제거하여 안정성을 개선할 수도 있다(도시되지 않음). 한편, 상기 미전환유는 후속적으로 감압 증류 단계를 거쳐 점도 별로 분리 회수될 수 있으며(도시되지 않음), 이 경우 분리된 특정 점도 성상의 유분을 알킬화 반응의 공급원료로 사용할 수도 있다.

[0052] 본 구체예에 있어서, 알킬화 반응의 공급원료로서 미전환유-유래 윤활기유 유분의 비점은 약 260 내지 460℃, 보다 구체적으로 약 290 내지 430℃ 범위일 수 있고, 동점도(100℃)가 8 cSt 이하, 보다 구체적으로 약 2 내지 8 cSt 범위일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 미전환유-유래 윤활기유는 평균 탄소수가 약 14 내지 30(구체적으로, 약 16 내지 28) 범위이고, 또한 그룹 II 또는 III의 성상을 가질 수 있는 바, 이의 예시적 성상을 하기 표 3과 같이 나타낼 수 있다.

*표 3*

[0053]

| | |
|---|---|
| 비중(15℃/4℃) | 0.8353 |
| 점도@40℃, ㎟/s | 12.14 |
| 점도@100℃, ㎟/s | 3.018 |
| 점도지수 | 103 |
| 황 함량, mg/kg | 1.0 |
| 유동점, ℃ | -36 |
| 이소파라핀 함량(wt%) | >50% |

[0054] 예시적 구체예에 따르면, 전술한 유분이외의 정유 공정 중 다른 유분을 택일적으로 알킬화 반응의 공급원료로 사용할 수 있다. 이러한 유분으로서 예시적으로 나프타 유분, 디젤 유분 및/또는 그룹 I 윤활기유 유분을 사용할 수 있다.

[0055] 이와 관련하여, 비점 약 38 내지 140℃의 나프타 유분, 특히 상압증류탑으로부터 배출된 파라핀계 나프타 유분은 다량의 파라핀을 함유하고 있으며, 이중 이소파라핀도 상당 함량으로 포함하고 있다. 이러한 나프타 유분, 특히 전범위 나프타는, 예를 들면 파라핀(n-파라핀 및 이소파라핀) 함량이 약 60 내지 90 중량% 범위이고, 특히 이소파라핀 함량은 50 중량% 이상이다. 따라서, 별도의 처리 없이 알킬화 반응의 공급원료로 사용할 수도 있지만, 경우에 따라서는 선택적으로 후속 이성화 반응을 수행하여 원하는 수준의 이소파라핀 함량 수준을 충족시킬 수 있다.

[0056] 디젤 유분(또는 중간유분) 역시 전술한 바이오매스-유래 디젤 이성화 유분과 유사한 비점(예를 들면, 약 200 내지 380℃)을 갖고 있는 만큼, 일정 수준 이상의 이소파라핀을 함유하는 한, 알킬화 반응의 공급원료로서 사용 가능하다. 만약 이소파라핀의 함량이 원하는 수준 미만인 경우에는 이성화 단계를 거치도록 하여 이소파라핀 함량을 높일 수 있을 것이다.

[0057] 한편, 그룹 I 윤활기유는 전형적으로 탄화수소의 용매 정제(solvent refining) 공정, 용매 탈납(solvent dewaxing) 공정, 후처리(finishing) 공정 등으로부터 수득된 윤활기유로서, 상당량의 파라핀을 함유하고 있는 바, 본 구체예에서와 같이 일정 수준 이상의 이소파라핀 함량을 갖는 한, 알킬화 반응에 사용될 수 있으며, 또한 경우에 따라서는 이성화 반응을 선택적으로 수행하여 유분 내 이소파라핀 함량을 증가시킬 수도 있다.

[0058] 퍼옥사이드

[0059] 본 발명의 구체예에 있어서, 알킬화 반응시 사용되는 퍼옥사이드는 일종의 라디칼 개시제로서 전형적으로 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0060] [화학식 1]

[0061] ROOR'

[0062] 여기서, R 및 R'는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기(구체적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기), 또는 탄소수 1 내지 10의 아세틸기(구체적으로 탄소수 1 내지 6의 아세틸기)이다.

[0063] 상기 퍼옥사이드로서, 과산화수소, 디메틸퍼옥사이드, 디에틸퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등을 예시할 수 있으나, 반응물인 이소파라핀-함유 공급원료의 성상에 비추어 볼 때 디-t-부틸 퍼옥사이드를 사용하는 것이 특히 유리할 수 있다.

[0064] 상기 퍼옥사이드 화합물은 이소파라핀-함유 공급원료와 혼합하여 반응계 내로 도입할 수도 있고, 별도로 반응계 내로 도입될 수도 있는 바, 이때 퍼옥사이드의 사용량은 전체 반응물 기준으로 약 5 내지 35 중량%, 구체적으로 약 15 내지 30 중량%, 보다 구체적으로 약 20 내지 30 중량% 범위일 수 있다. 퍼옥사이드의 사용량이 증가할수록 알킬화 정도 역시 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나, 지나치게 많은 량의 퍼옥사이드를 사용할 경우에는 과도한 알킬화 반응으로 인하여 윤활기유로서 요구되는 동점도 기준을 초과할 수 있기 때문에 이소파라핀-함유 공급원료 내 파라핀의 성상을 고려하여 전술한 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 바람직하다.

[0065]

[0066] 알킬화 반응

[0067] 본 발명의 구체예에 따르면, 알킬화 반응은 퍼옥사이드 이외에는 별도의 촉매(예를 들면, 산성 촉매, 구체적으로 제올라이트계 촉매)의 사용 없이 수행될 수 있는 바, 전형적으로 약 10 내지 200℃, 구체적으로 약 120 내지 180℃, 보다 구체적으로 약 150 내지 180℃의 온도, 그리고 약 1 내지 100 bar, 구체적으로 약 3 내지 10 bar, 보다 구체적으로 약 3 내지 8 bar의 압력 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0068] 본 구체예에서 주목할 점은 상기 반응시 올레핀 성분은 의도적으로 첨가되지 않는다는 것이다. 올레핀을 사용할 경우, 궁극적으로 최종 윤활기유의 주요 성상지표인 점도지수를 그룹 III 규격과 같이 120 이상으로 높이는데 한계가 있고, 또한 고점도 윤활기유를 확보하기 어렵다. 특히, 올레핀의 사용시 생성물 내에 미반응 올레핀 성분이 어느 정도 함유될 수밖에 없는데(전환율이 100%에 미치지 않기 때문), 윤활기유 내에 존재하는 올레핀은 윤활기유의 안정성을 저해하기 때문에 후단에서 수소화마무리 단계가 필요하다. 또한, 알킬화 반응 중 올레핀 간의 반응으로 인하여 이량체 또는 그 이상의 올리고머가 형성될 수 있는 바, 이는 윤활기유의 성상을 악화시키는 요인으로 작용한다.

[0069] 일 구체예에 있어서, 상기 알킬화 반응은 회분식 또는 연속식 모드로 수행될 수 있는데, 회분식 모드에 있어서 반응시간은, 예를 들면 약 0.5 내지 5 시간, 구체적으로 약 0.5 내지 4 시간, 보다 구체적으로 약 1 내지 2 시간 범위일 수 있으며, 또한 연속식 모드의 경우 공간속도(WHSV)는 예를 들면 약 0.2 내지 2 $hr^{-1}$, 구체적으로 0.25 내지 2 $hr^{-1}$, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 1 $hr^{-1}$ 범위로 조절될 수 있다. 이외에도, 알킬화 반응 시 전환율은, 예를 들면 약 20 내지 50%, 구체적으로 약 30 내지 40% 범위이다.

[0070] 도 3은 알킬화반응, 분리 및 퍼옥사이드 재생 단계가 연속적으로 이루어지는 연속 공정을 예시적으로 도시한다.

[0071] 상기 도시된 구체예에 있어서, 이소파라핀-함유 공급원료는 라인(1)을 통하여 알킬화 반응 영역으로 도입되며, 이때 앞의 운전 시 재생되어 리사이클되는 퍼옥사이드가 라인(5)을 통하여 공급원료와 혼합되며, 또한 분리기(세퍼레이터)에서 분리된 미반응 공급원료는 라인(3)을 통하여 리사이클되어 공급원료와 혼합된다. 알킬화 반응 생성물 내에는 알킬레이트 생성물, 미반응 공급원료, 미반응 퍼옥사이드 및/또는 알코올(탄화수소와 퍼옥사이드 간의 부반응으로 인하여 생성된 알코올) 등이 함유되어 있는 바, 알킬화 반응이 종료된 후, 반응 생성물 흐름은 분리기로 이송된다. 이때, 예를 들면 부생성물인 알코올 등은 상 분리 방식으로 제거될 수 있으며(도시되지 않음), 알킬레이트 생성물은 상압 기준 약 200 내지 450℃에서 미반응 공급원료와 분리될 수 있다.

[0072] 또한, 상기 알코올은 다시 퍼옥사이드로 재생하기 위하여 라인(4)을 통하여 퍼옥사이드 재생 설비로 이송된다. 이때, 재생 방법으로서, 예들 들면, 디-t-부틸 퍼옥사이드를 사용한 경우, 이로부터 생성된 t-부틸 알코올은 산 촉매의 존재 하에서 과산화수소와 반응시켜 디-t-부틸 퍼옥사이드로 전환할 수 있다.

[0073] 알킬레이트 생성물(윤활기유)

[0074] 일 구체예에 따른 알킬화 공정으로부터 제조된 알킬레이트는 윤활기유의 기본적인 비점 요건을 충족할 뿐만 아니라 높은 점도지수 및 점도를 나타내므로 윤활기유로 유용하다.

[0075] 예시적으로, 바이오매스-유래 디젤의 이성화 유분을 공급원료로 사용한 경우, 윤활기유는 비점(ASTM D2887) 약 300 내지 700℃(구체적으로 약 320 내지 600 ℃), 점도지수 약 90 내지 150(구체적으로 약 100 내지 140), 동점도(100℃) 약 2 내지 30 cSt(구체적으로 약 3 내지 20 cSt), 그리고 유동점 -36 내지 0℃(구체적으로 약 -30 내지 -20℃)를 나타낼 수 있다.

[0076] 미전환유-유래의 이소파라핀-함유 공급원료를 사용할 경우, 윤활기유는 비점(ASTM D2887) 400 내지 700℃(구체적으로 약 440 내지 600 ℃), 점도지수 약 90 내지 150(구체적으로 약 100 내지 140), 동점도(100℃) 약 6 내지 60 cSt(구체적으로 약 6 내지 40 cSt), 그리고 유동점 -40 내지 0℃(구체적으로 약 -30 내지 -20℃)를 나타낼 수 있다.

[0077] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범주가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] **실시예**

[0079] 실시예에서 사용되는 이소파라핀의 물성을 하기 표 4에 나타내었다.

*표 4*

[0080]

| | 평균탄소수 17개인 이소헵타데칸($C_{15-18}$) | 이소옥타데칸 | 평균탄소수 23개인 이소트리코산 |
|---|---|---|---|
| 동점도 @40℃, cSt | 3.096 | 3.584 | 12.23 |
| 동점도 @100℃, cSt | 1.270 | 1.411 | 3.034 |
| 점도지수(VI) | - | - | 104 |
| 유동점, ℃ | -12 | - | -36 |

[0081] 실시예 1

[0082] 평균탄소수가 17개인 이소헵타데칸($C_{15-18}$)의 알킬화반응

[0083] 500 ml의 고압반응기(autoclave) 내부를 질소 분위기로 유지하였다. 평균탄소수가 17개인 이소헵타데칸($C_{15-18}$) 104.25 g 및 라디칼 개시제인 디-t-부틸 퍼옥사이드 26.06 g을 80 : 20의 중량비로 혼합하고, 질소를 이용하여 반응기 내부로 도입하였다. 상기 혼합물을 밀봉한 후, 5 기압(5.07 bar)의 압력 하에서 120분 동안 150℃에서 100 rpm으로 교반하면서 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 고압반응기를 상온까지 냉각시킨 다음, 대기압으로 감압하였고, 투명한 액상의 반응 생성물을 500 ml의 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다. 상기 액상 생성물로부터 알코올과 같은 부산물을 제거하기 위하여 에탄올 및 증류수로 세척한 다음, 분별깔때기를 이용하여 1일 동안 상 분리시켰다. 분리된 생성물로부터 잔류 퍼옥사이드 및 수분을 제거하기 위하여 50 ℃의 온도에서 감압하여 최종적으로 투명한 액상의 알킬레이트를 수득하였다.

[0084] 상기 알킬레이트의 물성을 하기 표 5에 기재하였으며, 이의 SIMDIS 그래프를 도 4에 나타내었다.

[0085] 실시예 2

[0086] 이소옥타데칸의 알킬화반응

[0087] 평균탄소수가 17개인 이소헵타데칸을 사용하는 것 대신에 이소옥타데칸 117 g 및 디-t-부틸 퍼옥사이드 29.13 g를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 의하여 투명한 액상의 알킬레이트를 수득하였다. 상기 알킬레이트의 물성을 하기 표 5에 기재하였으며, SIMDIS 그래프는 도 5에 나타내었다.

[0088] 실시예 3

[0089] 평균탄소수가 23개인 이소트리코산의 알킬화반응

[0090] 평균탄소수가 17개인 이소헵타데칸을 사용하는 것 대신에 평균탄소수가 23개인 이소트리코산 127.62 g 및 터셔리-부틸 퍼옥사이드 30.40 g를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 알킬화반응을 수행하였으며, 그 결과 노란색의 알킬레이트를 수득하였다. 상기 알킬레이트의 물성을 하기 표 5에 기재하였으며, SIMDIS 그래프는 도 6에 나타내었다.

[0091] 비교예 1

[0092] 이소옥타데칸과 2-펜텐의 알킬화반응

[0093] 500 ml의 고압반응기(autoclave) 내부를 질소분위기로 유지시켰다. 이소옥타데칸 42 g 및 올레핀으로 2-펜텐 14 g, 그리고 라디칼 개시제인 디-t-부틸 퍼옥사이드 14 g을 60:20:20의 중량비로 혼합하여, 질소를 이용하여 반응기 내부로 도입하였다. 상기 혼합물을 밀봉한 후, 5 기압(5.07 bar)의 압력 하에서 120분 동안 150 ℃에서 100 rpm으로 교반하면서 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 고압반응기를 상온까지 냉각시킨 다음, 대기압으로 감압하였고, 반응 생성물을 500 ml의 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다. 상기 반응 생성물 중 미반응 올레핀을 제거하기 위하여 상온에서 감압하여 투명한 액상 생성물을 수득하였다. 상기 수득된 액상 생성물로부터 알코올과 같은 부산물을 제거하기 위하여 에탄올 및 증류수로 세척하였으며, 이후 분별깔때기를 이용하여 1일 동안 상 분리시켰다. 상기 분리된 생성물로부터 잔류 퍼옥사이드 및 수분을 제거하기 위하여 50℃의 온도에서 감압하여 최종적으로 투명한 액상의 알킬레이트를 수득하였다. 상기 알킬레이트의 물성을 표 5에 기재하였으며, SIMDIS 그래프는 도 5에 나타내었다.

[0094] 비교예 2

[0095] 평균탄소수 23개인 이소트리코산과 2-펜텐의 알킬화반응

[0096] 이소옥타데칸 대신에 평균탄소수가 23개인 이소트리코산 42 g을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1에서와 동일한 방법에 의하여 알킬화 반응을 수행하였으며, 그 결과 노란색의 알킬레이트를 수득하였다. 상기 알킬레이트의 물성을 표 5에 기재하였으며, SIMDIS 그래프는 도 6에 나타내었다.

*표 5*

[0097]

| | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 동점도 @40℃, cSt | 6.403 | 8.629 | 41.22 | 5.36 | 33.72 |
| 동점도 @100℃, cSt | 2.137 | 2.627 | 6.855 | 1.788 | 5.835 |
| 점도지수(VI) | 150 | 150 | 124 | - | 116 |
| 유동점, ℃ | -12 | -30 | -39 | - | - |
| 담점, ℃ | -7 | -21 | -38 | - | - |

[0098] 상기 표에 기재된 바와 같이, 실시예에서는 긴 탄소수를 가지는 유분을 사용하여 올레핀의 첨가 없이 퍼옥사이드만을 공급하여 알킬화반응을 수행하였는 바, 이때 이소옥타데칸을 사용한 경우(실시예 2), 반응물과 비교하여

생성된 알킬레이트에서 동점도(100℃)는 186.2% 수준까지 상승하였으며, 평균탄소수 23개인 이소트리코산을 사용한 경우(실시예 3), 생성된 알킬레이트에서 동점도(100℃)가 225.9% 수준까지, 그리고 점도지수 값은 119.2% 수준까지 상승하였다.

[0099] 반면, 올레핀이 첨가된 알킬화 반응에서 이소옥타데칸을 사용한 경우(비교예 1), 동점도(100℃)는 126.7% 수준까지 증가되었다. 또한, 평균탄소수 23개인 이소트리코산을 사용한 경우(비교예 2), 동점도(100℃)는 192.3% 수준까지, 그리고 점도지수는 113.7% 수준까지 증가되었는 바, 단독 알킬화반응과 비하여 낮은 변화를 나타내었다.

[0100] 상술한 실험 결과로부터, 실시예에서와 같이 긴 탄소수를 갖는 이소파라핀을 사용하여 단독으로 알킬화반응을 진행할 경우, 올레핀이 첨가된 경우에 비하여 보다 높은 점도지수 및 점도지수를 갖는 윤활기유를 제조할 수 있는 것으로 판단되었다. 이는 긴 탄소수를 갖는 이소파라핀 간의 직접적인 알킬화 반응에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

[0101] 도 4의 SIMDIS 그래프에 따르면, 평균탄소수가 17개인 이소헵타데칸을 사용하여 얻은 알킬레이트로서 반응물의 영역이 탄소수 15 내지 18이라 할 때, 보다 높은 탄소수, 즉 탄소수 30 내지 40의 영역이 현저히 증가하였음을 확인할 수 있다. 이는 평균탄소수 17개인 이소헵타데칸 간의 단독 알킬화반응이 이루어졌음을 의미한다.

[0102] 도 5의 SIMDIS 그래프에 따르면, 알킬레이트 생성물은 반응물인 이소옥타데칸과 비교하여 실시예 2 및 비교예 1 모두 탄소수 18개 영역이 감소한 반면, 탄소수 20개 이상의 영역이 현저히 증가하였다. 그러나, 비교예 1의 경우에는 2-펜텐의 알킬화반응에 의하여 탄소수 20 내지 30개 영역이 증가하였으나, 실시예 1의 경우에는 탄소수 30 내지 40개 영역이 증가하였는 바, 이는 실시예에서 보다 큰 탄소수를 갖는 분자가 생성되었음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 2에 의하여 이소옥타데칸 단독의 알킬화 반응이 일어났고, 그 결과 보다 큰 탄소수를 갖는 분자가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0103] 한편, 도 6의 SIMDIS 그래프에 따르면, 알킬레이트 생성물은 반응물인 이소트리코산(평균탄소수 23개)에 비하여 실시예 3 및 비교예 2 모두 탄소수 23개 영역이 감소한 반면, 탄소수 30개 이상의 영역이 현저히 증가하였다. 그러나, 비교예 2의 경우에는 2-펜텐과의 알킬화반응으로 인하여 탄소수 30 내지 40개 영역이 크게 나타난 반면, 실시예 3에서는 탄소수 50 내지 70개의 영역이 보다 증가하였는 바, 이는 보다 큰 탄소수를 갖는 분자가 생성되었음을 의미한다. 상기 실험 결과로부터 의 이소트리코산 단독의 알킬화반응이 일어났고, 그 결과 보다 큰 탄소수를 갖는 분자가 생성되었음을 알 수 있다.

[0104] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

## *부호의 설명*

[0105] AR: 상압잔사유

VGO: 감압가스오일

VR: 감압잔사유

UCO: 미전환유

V1: 상압잔사유 감압증류공정

R1: VGO 수첨처리 반응공정

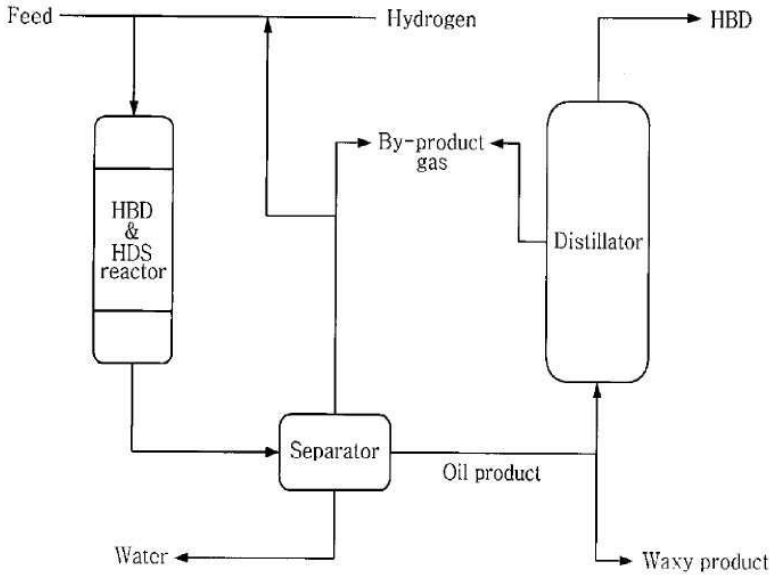
R2: VGO 수첨분해 반응공정

Fs1: 분별증류공정

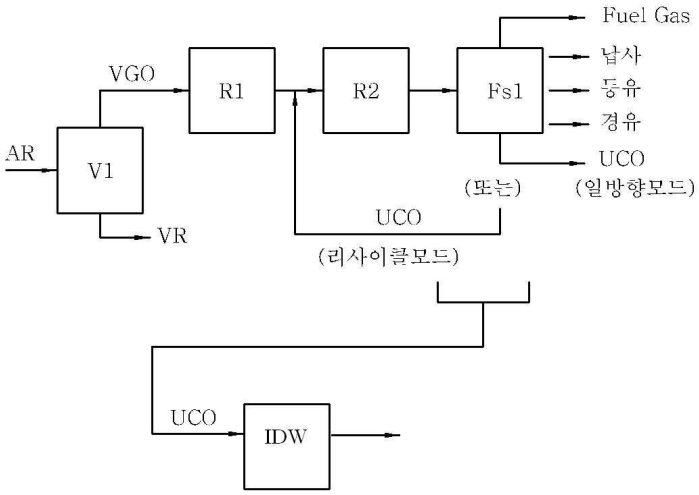
IDW: 이성화 공정

## 도면

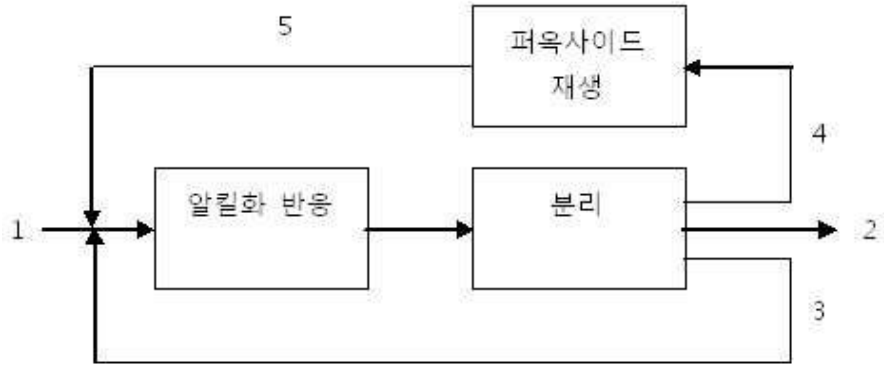
### 도면1


Feed
Hydrogen
HBD
By-product gas
HBD & HDS reactor
Distillator
Separator
Oil product
Water
Waxy product

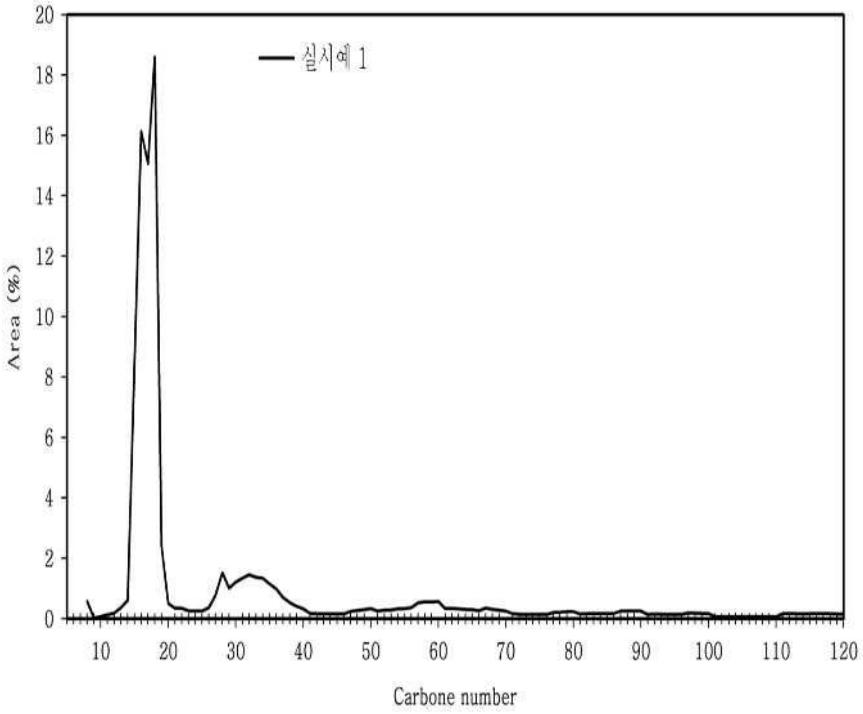
### 도면2


Fuel Gas
납사
등유
경유
VGO
R1
R2
Fs1
UCO
(일방향모드)
AR
V1
(또는)
UCO
(리사이클모드)
VR
UCO
IDW

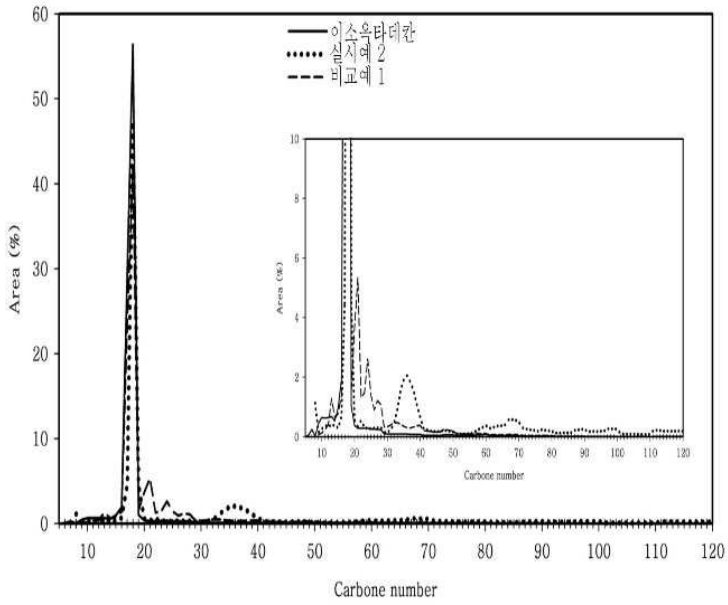
도면3


5
퍼옥사이드
재생
4
알킬화 반응
분리
1
2
3

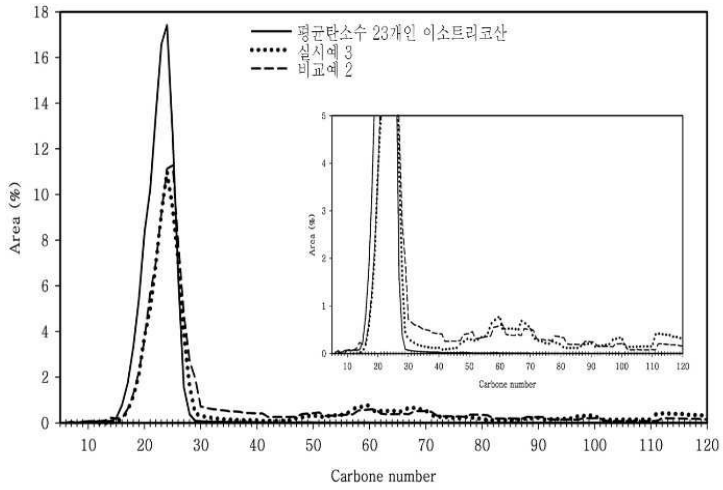
도면4


실시예 1
Area (%)
Carbone number
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120

도면5


이소옥타데칸
실시예 2
비교예 1
Area (%)
Carbone number

도면6


평균탄소수 23개인 이소트리코산
실시예 3
비교예 2
Area (%)
Carbone number