



(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 121425 B**

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

15.11.2010

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C10G 3/00 (2006.01)
C07C 9/16 (2006.01)
C07C 2/04 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20065404

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

14.06.2006

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

14.06.2006

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

15.12.2007

(73) Haltija - Innehavare

1 • Neste Oil Oyj, Keilaranta 21, 00095 NESTE OIL, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Koivusalmi, Eija, Kulloonkylä, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Forssén & Salomaa Oy, Lautatarhankatu 8 B, 00580 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Prosessi perusöljyn valmistamiseksi

Process för framställning av basolje

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 49670332 A, US 4386229 A, US 2004/249229 A1, US 2006/182681 A1, US 6204424 B1, Hayes, PC, et al., Characterizing petroleum- and shale-derived jet fuel distillates via temperature-programmed Koväts indices, Journal of Chromatography 253 (1982) 179-198, Wagner Helena, et al., Lubricant base fluids based on renewable raw materials, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 429-442

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Uudistuvista lähteistä peräisin oleva syöttöaine muutetaan perusöljyjen tislausalueella oleviksi haarottuneiksi ja tyydyttyneiksi hiilivedyiksi, joissa ei ole heteroatomeja, muuttamalla rasvahapot olefieneiksi, jotka sen jälkeen oligomeroidaan.

En inmatning härstammande från förnyelsebara källor omvandlas till förgrenade och mättade kolväten utan heteroatomer i basoljedestilleringsområdet genom omvandling av fettsyror till olefiner, som därefter oligomeriseras.

PROSESSI PERUSÖLJYN VALMISTAMISEKSI

5 **Keksinnön alue**

Esillä oleva keksintö liittyy prosessiin hiilivetyjen valmistamiseksi, erityisesti haaroittuneiden tyydyttyneiden hiilivetyjen valmistamiseksi uudistuvista lähteistä, ja menetelmään perusöljyyn sopivien hiilivetyjen valmistamiseksi, ja erityisesti 10 polyalfaolefiinien valmistamiseksi. Prosessi käsittää olefiinin valmistusvaiheen, jota seuraa olefiinin oligomerointivaihe ja vedytysvaihe.

Keksinnön tausta

15 Perusöljyjä käytetään valmistettaessa autoja varten voiteluöljyjä, kuten koneöljyjä ja vaihteistoöljyjä, ja teolliseen käyttöön, kuten vahat, prosessiöljyt, valkoöljyt ja metallintyöstö-öljyt. Voiteluaineet ovat perusöljyformulaatioita, jotka sisältävät tyypillisesti lisäainetta parantamaan niiden ominaisuuksia tiettyjä sovellutuksia varten. Tavallisimpia voiteluaineformulaatioissa käytettyjä lisäaineita ovat 20 hapetuksenestoaineet, ruosteenestoaineet, metallin passivaattorit, kulutuksenestoaineet, suurpainelisäaineet, jähmepistettä alentavat aineet, detergentit ja dispergoivat aineet, viskositeetti-indeksiä parantavat aineet, vaahdonestoaineet ja vastaavat. Perusöljy on pääasiallinen komponentti voiteluainetuotteissa ja vaikuttaa merkittävästi lopullisen voiteluainetuotteen 25 ominaisuuksiin.

Yritykset parantaa voiteluaineiden tehokkuutta tuottamalla hiilivetyperusöljyjä, joilla on parantuneet tekniset ominaisuudet, ovat olleet tutkimus- ja kehitystyön kohteena öljyteollisuudessa useiden vuosien ajan. Tämä siksi, että uudet 30 moottoriteknologiat vaativat kestävämpiä voiteluaineita kuin tavanomaisiin mineraaliöljyihin perustuvat voiteluaineet. Mitä tulee voiteluaineeseen ja siten

perusöljyn ominaisuuden parantamiseen, teollinen tutkimus on kohdistettu fluideihin, joilla on käyttökelpoiset viskositeetit laajemmalla lämpötila-alueella, toisin sanoen parantunut viskositeetti-indeksi (VI), samalla kun niillä on samanlainen tai parempi voitelevuus, lämpö- ja hapetusstabiilisuus ja jäähmepiste
5 kuin mineraaliöljyllä. Näillä synteettisillä voiteluaineilla on alhaisemmat kitkaominaisuudet ja niiden avulla pystytään sen vuoksi lisäämään erityyppisten laitteiden mekaanista tehokkuutta, mukaan lukien moottorit, vaihteistot, kierukkapyörät, vetolaitteet laajemmilla käyttöalueilla kuin tavanomaiset mineraaliöljyvoiteluaineet.

10

Moottoriteknologian lisäksi myös ankarat ympäristövaatimukset ohjaavat teollisuutta kehittämään parempia perusöljyjä. Rikittömiä polttoaineita ja perusöljyjä vaaditaan, jotta aikaansaadaan uusien ja tehokkaiden ympäristömyönteisten teknologioiden täysi teho moderneissa kulkuneuvoissa ja
15 poistetaan typen oksidien, haihtuvien hiilivetyjen ja hiukkasten emissiot sekä aikaansaadaan rikkidioksidin suora väheneminen pakokaasuissa. Euroopan unioni on määrännyt, että näiden polttoaineiden tulee olla markkinoilla vuodesta 2005 alkaen ja niiden on oltava ainoa myytävä muoto vuodesta 2009. Tavanomaiset mineraaliöljyperusöljyt sisältävät rikkiä, typpeä, aromaattisia yhdisteitä ja
20 tyypillisesti myös haihtuvia yhdisteitä. Ne ovat vähemmän sopivia uusiin moottoreihin ja siten myös ympäristöllisesti haitallisempia kuin uudemmat rikittömät, ei-aromaattiset perusöljyt.

Voidaan olettaa, että biologisiin raaka-aineisiin perustuvien perusöljyjen käyttö
25 johtaa hiilidioksidiemissioiden merkittävän vähenemisen. Tämä johtuu uudistuvan perusöljyn suljetusta hiilikierrosta. CO₂, joka vapautuu ilmakehään poltettaessa perusöljyä niiden elinkaaren lopussa tai johtuen öljyn häviöstä poltettaessa moottorin sisällä, kierrätetään kasvattamalla kasveja, jotka myöhemmin prosessoidaan perusöljyksi. Sellaisenaan biologiseen materiaaliin perustuvien
30 perusöljyjen lisääntynyt käyttö edustaa tärkeää askelta täytettäessä emission vähentämisen tavoitetta, kuten on sovittu Kioton sopimuksessa.

- Korkean suorituskyvyn voiteluaineiden kasvava tarve vaatii erityisesti korkealaatuisia perusöljyjä. American Petroleum Institute (API) luokittelee perusöljyt taulukossa 1 esitettyjen ominaisuuksien mukaisesti. Samanlaista luokitusta käyttää myös Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants (tai Technical Association of the European Lubricants Industry, ATIEL) sisältäen myös ryhmän VI, polyinternaaliolefiinit (polyinternalolefins, PIO). Luokituksessa termi ”tyydyttyneet” sisältää sekä parafiiniset että nafteeniset yhdisteet, mutta ei aromaattisia yhdisteitä.
- 5
- 10 Ryhmän III öljyt ovat erittäin korkean viskositeetti-indeksin (VHVI) perusöljyjä, jotka valmistetaan raakaöljystä vetykrakkauksella ja katalyyttisellä vahanpoistolla tai liuotin- vahanpoistolla. Ryhmän III perusöljyt voidaan valmistaa myös raakaöljyn jalostuksesta peräisin olevien puristettujen vahojen katalyyttisellä vahanpoistolla tai maakaasun tai hiileen perustuvien raaka-aineiden Fischer-
- 15 Tropsch-synteesisistä peräisin olevien vahojen katalyyttisellä vahan poistolla. Ryhmän IV perusöljyt ovat polyalfaolefiini (PAO) perusöljyjä.

Taulukko 1. Perusöljyjen API-luokitus

Ryhmä	Tyydyttyneet p-% (ASTM D 007)	Rikki / p-% (ASTM D 1552/D 2622 / D3120 / D4294/D4927)	Viskositeetti-indeksi (VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 ja/tai	> 0,03	$80 \leq VI < 120$
II	≥ 90	$\leq 0,03$	$80 \leq VI < 120$
III	≥ 90	$\leq 0,03$	$120 \leq VI$
IV	Kaikki polyalfaolefiinit (PAO)		
V	Kaikki muut perusöljyt, jotka eivät kuulu ryhmiin I - IV		

- 20 Rasvahappoja on käytetty raaka-aineina erilaisissa sovellutuksissa kemianteollisuudessa, tyypillisesti valmistettaessa tuotteita, joita ovat voiteluaineet, polymeerit, polttoaineet ja liuottimet kosmeettisia aineita varten. Rasvahappoja saadaan yleisesti selluprosesseista tai hydrolysoimalla kasvi- tai

eläinalkuperää olevia triglyseridejä. Luonnossa esiintyvät triglyseridit ovat tavallisesti glyserolin ja suoraketjuisten parillisen määrän 10 – 26 hiiliatomeja sisältävien karboksyylihappojen estereitä. Yleisimmät rasvahapot sisältävät 16, 18, 20 tai 22 hiiliatomia. Rasvahapot voivat olla joko tyydyttyneitä tai ne voivat sisältää yhden tai useampia tyydyttymättömiä sidoksia. Tyydyttymättömät rasvahapot ovat usein olefiinisia, joilla on hiili-hiili-kaksoissidoksia, joilla on *cis*-konfiguraatio. Tyydyttymättömät keskukset esiintyvät edullisissa kohdissa hiiliketjussa. Yleisin kohta on ω_9 , kuten öljyhapossa (C18:1) ja erukahapossa (C22:1). Monityydyttymättömillä hapoilla on yleensä *cis*-olefiinisten kaksoissidosten metyleenillä katkaistu järjestely.

Biologista alkuperää olevat tavanomaiset perusöljyt käsittävät estereitä ja niiden käyttö rajoittuu spesifisiin sovellutuksiin, kuten jääkaappikompressorin voiteluaineisiin, biohydrauliikkaöljyihin ja metallintyöstö-öljyihin. Polaarisisina yhdisteinä estereillä on moottoriöljyinä käytettyinä suurempi tiivisteiden paisumistaipumus kuin hiilivedyllä. Hydraulisisissa sovellutuksissa esterit eivät ole sopivia käytettäväksi yhdessä letkujen elastomeerien kanssa. Lisäksi moottoriöljyformulaatioissa käytettävät esterit eivät ole korvattavissa muilla estereillä suorittamatta uusia moottorikokeita. Sen sijaan perusöljyt, jotka sisältävät puhtaan hiilivetyrakenteen ovat osittain korvattavissa keskenään. Esteriperusöljyt hydrolysoituvat helposti tuottaen happoja, jotka aiheuttavat korroosiota voitelusysteemeissä moottoriöljyinä käytettäessä. Edelleen, jopa suurempi esterien epäkohta on, että ei-polaarisille hiilivetyperusöljyille kehitetyt lisäaineet eivät ole tehokkaita esteriperusöljyille. Synteettisten esterien toinen suuri epäkohta on, että ne ovat usein kalliimpia kuin korkealuokkaiset mineraaliperusöljyt.

Korkealaatuisten perusöljyjen tarve on johtanut lukuisten polyalfaolefiiniin perustuvien synteettisten voiteluaineiden esittelemiseen, jotka on valmistettu alfaolefiinien (1-alkeenien) oligomeroinnilla. Polyalfaolefiinit, jotka ovat käyttökelpoisia synteettisinä perusöljyinä, voidaan syntetisoida homogeenisellä

Friedel-Crafts-katalyytillä, kuten BF_3 tai AlCl_3 , jonka jälkeen suoritetaan vedytys oligomeerin stabiloimiseksi hapettumista ja hajoamista vastaan. Tyypillisessä polyalfaolefiinin valmistusmenetelmässä käytetään lähtöaineena 1-dekeenä. 1-dekeenin ja 1-dekeenin ja 1-okteenin ja/tai 1-dodekeenin seosten polymeerit antavat yleensä tulokseksi perusöljyjä, joilla on korkea viskositeetti-indeksi (VI) ja alhainen jähmepiste. Polyalfaolefiinit ovat käyttökelpoisia perusöljyinä voiteluaineita, vaihteistoöljyjä ja muuntajafluideja varten.

Tyypillisesti korkeasti tyydyttyneet polyalfaolefiiniperusöljyt sisältävät erittäin alhaisia määriä sykloparafiineja ja korkeasti tyydyttyneet VHVI-perusöljyt sisältävät korkeita multisykloparafiinien määriä. Tietty määrä monosykloparafiineja on toivottava perusöljyissä riittävän lisäaineiden liukoisuuden ja elastomeerien yhteensopivuuden aikaansaamiseksi. Multisykloparafiinit ovat vähemmän toivottavia kuin monosykloparafiinit johtuen niiden huonommasta viskositeetti-indeksistä, alhaisemmasta hapettumisstabiilisuudesta ja lisääntyneestä Noack-haihtuvuudesta.

Noin 5 – noin 20 hiiliatomia sisältäviä olefiineja valmistetaan monilla menetelmillä mukaan lukien öljyjakeiden lämpö- ja katalyyttinen krakkaus, parafiinivahan lämpökrakkaus, monokloorattujen parafiinisten hiilivetyjen dehydroklooraus, alhaisen molekyylipainon olefiinien polymerointi Ziegler-prosessilla, rasvahappojen vedytys alkoholeiksi ja sen jälkeinen alkoholien dehydratointi olefiineiksi ja rasvahappoesterien tai triglyseridien vedytys parafiineiksi ja sen jälkeen parafiinien dehydrogenointi olefiineiksi.

Rasva-alkoholeja voidaan valmistaa kaupallisessa mittakaavassa hydrogenolyysillä tai toisin sanoen rasvahappoesterien, rasvahappojen tai triglyseridien vedytyksellä. Rasvahappoesterimenetelmässä käytetään välituotteena metyyliesteriä tai parafiiniesteriä. US 5,608,122 esittää menetelmän vahaesterien (tai rasvahappoesterien) valmistamiseksi ja sen jälkeen vahaesterien vedytyksen rasva-alkoholeiksi. Esteröintivaiheessa rasvahapot ja rasva-alkoholit

esteröidään lämpötilassa 120 – 320 °C ylimääräisen rasva-alkoholin kiertäessä ilman katalyyttiä. Välituote vahaesteri vedytetään lämpötilassa 100 – 300 °C paineessa 20 – 40 MPa käyttäen tavanomaisia kupari-kromiitti- tai kuparikatalyyttejä rasva-alkoholin valmistamiseksi.

5

Rasvahappojen suora vedytys rasva-alkoholien valmistamiseksi ei ole niin laajasti käytetty johtuen korkeampien reaktiolämpötilojen tarpeesta, jolloin tuloksena on alhaisemmat saannot sekä johtuen rasvahappojen katalyyttiä turmelevista vaikutuksista. Triglyseridien suorassa vedytysprosessissa rasva-alkoholeiksi
10 saadaan rasva-alkoholien ja glyserolin lisäksi myös propanidiolia ja propanolia glyserolin ylipelkistymistuotteina.

US 6,683,224 kuvaa menetelmän rasva-alkoholien jatkuvaksi valmistamiseksi luonnossa esiintyvien rasvojen, öljyjen ja rasvajohdannaisten vedytyksellä
15 kiintopetireaktorissa lämpötilassa 160 – 320 °C ja 5 – 30 MPa paineessa vähintään stökiometrisen vetymäärän läsnä ollessa. Menetelmässä sekä esteriryhmät että myös hiilen kaksoissidokset vedytetään kuparia sisältävällä katalyytillä, jolloin muodostuu tyydyttyneitä rasva-alkoholeja, jopa tapauksissa, joissa käytetään tyydyttymättömiä estereitä syöttöaineena.

20

Alkoholien dehydratointi olefiinien muodostamiseksi on yksi vanhimmista katalyyttisistä reaktioista ja lukuisat oksidit ovat sopivia katalyyttejä tähän reaktioon. Aktivoitu alumiinioksidi on ensisijainen teollinen katalyytti, jolloin tyypilliset olosuhteet ovat ilmakehän paine, 250 -400 °C lämpötila ja 1 – 5 m³
25 nestettä h/m³ katalyyttiä. DE 3,915,493 esittää menetelmän rasva-alkoholien dehydratoimiseksi normaalipaineessa ja 280 – 300 °C lämpötilassa höyryfaasissa. WO 01/44145 kuvaa dehydratointiprosessin C4 – C40 alkoholien muuttamiseksi olefiineiksi zirkoniumoksidilla alumiinioksidikatalyytillä.

30 US 4,554,397 esittää menetelmän lineaaristen olefiinien valmistamiseksi tyydyttyneistä rasvahappoestereistä tai estereistä dekarboksylaatiolla käyttäen

katalyyttisysteemiä, joka muodostuu nikkelistä ja ainakin yhdestä metallista, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluu lyijy, tina ja germanium. Yllämainittuihin katalyytteihin voidaan lisätä lisäaineita ja esimerkiksi rikkijohdannaisia voidaan lisätä vähentämään nikkelin vedytystehoa ja parantamaan selektiivisyyttä olefiinin muodostumisreaktiolle. Vedyn läsnäolo on välttämätön ylläpitämään katalyytin aktiivisuutta. Reaktio suoritetaan lämpötilassa 300 – 380 °C ja ilmakehän tai korkeammassa paineessa. Tämä reaktio on käyttökelpoinen erityisesti tyydyttyneille lineaarisille karboksyylihapoille, joilla on 6 – 30 hiiliatomia sekä estereille, jotka muodostuvat sanotuista hapoista ja mono- tai polyhydrisistä alkoholeista.

US 5,597,944 esittää menetelmän n-olefiinien valmistamiseksi C5 – noin C20 – n-parafiineista mangaanioksidi-oktahedraalimolekyyliseulan läsnä ollessa. Vedyn läsnäolo on välttämätöntä katalyytin koksautumisen estämiseksi. Reaktiolämpötilat n-parafiinihiilivetyjen katalyyttiselle dehydrogenoinnille ovat alueella noin 100 °C – noin 750 °C. Koska dehydrogenointireaktio on endoterminen, lämpöä täytyy koko ajan lisätä reaktioon reaktion ylläpitämiseksi.

Tavanomainen reitti 1-dekeenin ja muiden lineaaristen alfaolefiinien valmistamiseksi on eteenin oligomeroinnin kautta käyttäen alkyloitua metallikatalyyttiä, jolloin tuloksena on laaja spektri tuotteita, joilla on parilliset hiiliketjun pituudet. Eteenin polymerointi tuottaa tavallisesti laajan määrän alfaolefiineja 1-buteenista 1 – C20 ja korkeampiin alfaolefiineihin, jolloin tuotejakaumaa hallitsee polymerointiaste. Korkeampia alfaolefiineja, kuten C14 tai korkeampia, ei yleensä käytetä lähtöaineina polyalfaolefiinien valmistuksessa, koska tuloksena oleville polymeereillä on ei-toivottuja ominaisuuksia, kuten korkea jäähmepiste ja suuri haihtuvuus, mikä tekee ne sopimattomaksi käytettäväksi korkean suorituskyvyn perusöljyinä.

US 4,218,330 esittää menetelmän korkeampien olefiinien, kuten C12 – C18, oligomeroimiseksi homogeenisilla kationisilla katalyyteillä, kuten

booritrifluoridilla, voiteluainetuotteiden muodostamiseksi. Polyalfaolefiiniprosessit, jotka käyttävät homogeenisiä katalyyttejä, sisältävät aina monimutkaisen ja ikävän katalyytin erotusvaiheen.

- 5 US 3,322,848 esittää menetelmän voiteluaineöljyjen valmistamiseksi C10 – C18 alfaolefiineista käyttäen mikrohuokoista katalyyttiainetta, joka on valmistettu emäksen avulla ioninvaihtamalla kiteinen alkalimetallialumiinisilikaatti, jolla on tasaiset huokosaukot 6 – 15 Ångström-yksikköä, ionisoituvan metalliyhdisteen, kuten harvinaisten maametallien, kanssa. Tämä menetelmän tuloksena saadaan
- 10 yleensä alhaiset voiteluainesaannot ja merkittävä määrä koksenmuodostusta. Lisäksi 1-dodekeenistä tai 1-tetradekenistä tehdyillä tuotteilla oli suhteellisen korkeat jähmepisteet.

- US 5,453,556 esittää oligomerointimenetelmän, jossa käytetään katalyyttiä, joka
- 15 käsittää happaman kiintoaineen, joka käsittää ryhmän IV metallin, kuten zirkoniumin, oksidin, joka on modifioitu ryhmän VI metallin, kuten volframin oksianionilla. C6 – C20 alfaolefiinisyöttöaine saatetaan kosketukseen oligomeroitinkatalyytin kanssa reaktiolämpötilassa 20 ° - 250 °C.

- 20 US 6,703,356 esittää korkeampien olefiinien konversion käyttäen korkea-aktiivisia kiteisiä zeoliittikatalyyttejä, joilla on laajasti avoimet rakenteet ja joilla on korkea polymerointiaktiivisuus. Lisäksi sekaoksidikatalyyttejä, kuten WO_x/ZrO_2 , ja happosavikatalyyttejä voidaan käyttää. Menetelmien mukaisesti valmistetuilla polymeereillä on alhaiset viskositeetti-, haihtuvuus- ja
- 25 jähmepisteominaisuudet verrattaessa tavanomaisiin C8 – C12-olefiineista muodostettuihin polyalfaolefiineihin.

- Yllä olevaan perustuen voidaan nähdä, että on olemassa tarve uudelle vaihtoehdoiselle menetelmälle korkealaatuisiksi perusöljyiksi sopivien
- 30 tyydyttyneiden ja haaroittuneiden hiilivetyjen valmistamiselle uudistuvista lähteistä.

Keksinnön kohde

Eräs keksinnön kohde on vaihtoehtoinen prosessi haaroittuneiden tyydyttyneiden hiilivetyjen valmistamiseksi uudistuvista lähteistä.

5

Toinen keksinnön kohde on vaihtoehtoinen prosessi haaroittuneiden tyydyttyneiden hiilivetyjen valmistamiseksi, jotka sopivat ryhmän IV perusöljyiksi.

10 Vielä toinen keksinnön kohde on vaihtoehtoinen prosessi polyalfaolefiinien valmistamiseksi.

Vielä toinen keksinnön kohde on polyalfaolefiinituote, joka voidaan aikaansaada keksinnönmukaisella menetelmällä.

15

Keksinnönmukaisen menetelmän ja polyalfaolefiinituotteen tunnusomaiset piirteet esitetään patenttivaatimuksissa.

Keksinnön yhteenveto

20

Esilläoleva keksintö liittyy prosessiin haaroittuneiden tyydyttyneiden hiilivetyjen valmistamiseksi, jotka ovat sopivia perusöljyihin tai perusöljykomponentteihin. Esilläolevan keksinnön mukaisesti on keksitty uusi vaihtoehtoinen menetelmä valmistaa polyalfaolefiineja olefiineista ja erityisesti alfaolefiineista, jotka on saatu korkeammista rasvahapoista, kuten C12 ja korkeammista. Olefiineja käytetään tässä menetelmässä välituotteina oligomeerin valmistuksessa, siten helpottaen kalliin 1-dekeenin ja muiden raakaöljyyn tai synteetisikaasuun perustuvien olefiinien tarvetta raaka-aineena. Edullisessa suoritusmuodossa keksinnön mukainen prosessi hyödyntää uudistuvia raaka-aineita lähteenä olefiinin valmistukseen ja heterogeenisiä happamia mikrohuokoisia tai mesohuokoisia katalyyttejä näiden olefiinien oligomerointiin. Sopivasti syöttöaine

30

käsittää rasvahappoja, jotka on saatu uudistuvista lähteistä, kuten kasveista, vihanneksista, eläin- ja kalarasvoista ja -öljyistä. Tuloksena saaduilla oligomeereilla on erinomaiset jähmepiste-, haihtuvuus- ja viskositeettiominaisuudet sekä lisäaineen liukoisuusominaisuudet.

5

Keksinnön mukainen prosessi käsittää vaiheet, joissa ensimmäisessä vaiheessa rasvahappoja käsittävä syöttöaine muutetaan estereiksi, toisessa vaiheessa esterit muutetaan rasva-alkoholeiksi, kolmannessa vaiheessa rasva-alkoholit puolestaan konvertoidaan alfaolefiineiksi, neljännessä vaiheessa saadut alfaolefiinit konvertoidaan haaroittuneiksi hiilivedyiksi saattamalla ne yhteen joko
10 homogeenisen tai heterogeenisen oligomeroantikatalyytin kanssa ja viidennessä vaiheessa saadut oligomeerit vedytetään termisesti stabiilien perusöljyjen tai perusöljykomponenttien valmistamiseksi.

15 Käyttämällä biologista alkuperää olevaa heteroatomeja käsittävää syöttöainetta aikaansaadaan korkealaatuinen hiilivetytuote, jolla on hyvät alhaisen lämpötilan ominaisuudet ja korkea viskositeetti-indeksi.

Keksinnön mukaisen prosessin eräs edullinen suoritusmuoto esitetään kuviossa 1.

20

Kuvio 1

Kuviossa 1 lämmitetty rasvahapposyöttö 1 ja 1 – 2-kertainen molaarisen ylimäärä kierrätettyä rasva-alkoholia 21 syötetään yhdessä esteröintireaktoriin 10 muodostaen vahaesterin 11. Reaktio suoritetaan suunnilleen ilmakehän paineessa ja 150 – 250 °C lämpötilassa ilman katalyyttiä. Reaktiossa vapautunut vesi 12 poistetaan suihkuttamalla inerttiä kaasua 2, kuten typpeä. vahaesteri 11 ja vety 3 syötetään vedytysreaktoriin 20, jossa esterit vedytetään rasva-alkoholeiksi 21. Vedytysreaktio suoritetaan 20 – 30 MPa paineessa ja 150 – 250 °C lämpötilassa
30 kuparikromiittikatalyytillä. Reaktorin poistotuote jäähdytetään (ei esitetty kuviossa) ja erotetaan kierrätetyksi vedyksi 3 ja nestemäiseksi raakarasva-

alkoholiraakatuotteeksi 21. Osa rasva-alkoholista 21 johdetaan dehydratointireaktoriin 30 prosessoitavaksi alfaolefiineiksi 31 ja osa rasva-alkoholista 21 kierrätetään esteröintireaktoriin 10. Dehydratointireaktio suoritetaan suunnilleen ilmakehän paineessa ja 280 – 330 °C lämpötilassa katalyytillä, joka käsittää zirkoniumoksidia gamma-alumiinioksidilla. Alfaolefiinit 5 31 syötetään oligomerointireaktoriin 40, missä ne oligomeroidaan. Reaktio suoritetaan noin 0,01 – noin 2 MPa paineessa ja lämpötilassa 50 – 200 °C. Tarvittava paine voidaan ylläpitää inertin kaasun avulla paineistamisella, edullisesti typpellä. Katalyytit oligomeroinnissa ovat edullisesti mesohuukoisia materiaaleja, zeoliitteja tai niiden seoksia. Reagoimattomat monomeerit 10 41 poistetaan oligomeeriseoksesta ja kierrätetään oligomerointireaktoriin 40. Monomeerien poistamisen jälkeen polyalfaolefiiniseos 42 käsittää dimeerejä, trimeerejä, tetrameerejä ja muita korkeampia oligomeerejä. Polyalfaolefiiniseos 42 ja vety 3 syötetään vedytysreaktoriin 50 ja polyalfaolefiiniseos 42 vedytetään 15 hydrogenointikatalyytin läsnä ollessa, kuten palladium hiilikatalyytillä tai nikkeli-silikageenikatalyytti. Reaktio suoritetaan lämpötilassa noin 150 – 200 °C ja vetyaineessa 1 – 3 MPa. Vedytetty polyalfaolefiinituote 51 syötetään tislauksyksikköön 60 ja se voidaan tislata fraktioihin, jotka sisältävät pääasiassa dimeerejä 61, trimeerejä 62 ja/tai korkeampia oligomeerejä 63.

20

Määritelmät

Rasvahapot tarkoittavat biologisesta raaka-aineesta saatuja karboksyylihappoja, joilla on hiililuku korkeampi kuin C1.

25

Tyydyttynyt perusöljy tai perusöljykomponentti käsittää tyydyttyneitä hiilivetyjä. Tyydyttyneet hiilivedyt käsittävät parafiiniset ja nafteeniset yhdisteet, mutta eivät aromaattisia. Parafiiniset yhdisteet voivat olla haaroittuneita tai lineaarisia yhdisteitä. Nafteeniset yhdisteet ovat sykliisiä tyydyttyneitä hiilivetyjä, tunnettuja 30 myös sykloparafiineina. Nafteeniset yhdisteet voivat sisältää yhden

rengasrakenteen (monosykloparafiinit) tai kaksi rengasta (disykloparafiinit) tai useita renkaita (multisykloparafiinit).

Olefiinit määritellään tässä ryhmänä tyydyttymättömiä alifaattisia hiilivetyjä, joilla on yksi tai useampia kaksoissidoksia. Nämä olefiinit voivat olla suoraketjuisia tai haaroittuneen ketjun omaavia olefiineja. Olefiinit voivat olla alfaolefiineja, sisäisiä olefiineja, vinylideeniolefiineja tai niiden seoksia. Keksinnön mukaisella prosessilla valmistetut olefiinit ovat edullisesti alfaolefiineja, jotka on saatu biologisista raaka-aineista.

10

Hiililukualueen leveys tarkoittaa tässä suurimman ja pienimmän molekyylin hiililuvun eroa lisättynä yhdellä.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

15

Yllättäen havaittiin, että perusöljyihin tai perusöljykomponentteihin sopivia tyydyttyneitä ja haaroittuneita hiilivetyjä voidaan saada heteroatomeja sisältävistä syöttöaincista, jotka ovat peräisin uudistuvista lähteistä, totuttamalla syötön yhdisteille rakenteellinen reformaatio olefiinisiksi yhdisteiksi ja sen jälkeen oligomerointi.

20

Nyt on aikaansaatu uusi prosessi tyydyttyneiden ja haaroittuneiden polyalfaolefiinihiilivetyjen valmistamiseksi, jotka ovat peräisin korkeammista rasvahapoista, kuten ainakin C12 rasvahapoista saaduista olefiineista. Syöttöaine konvertoidaan olefiineiksi dekarboksylaation avulla tai vedytetään parafiineiksi ja sen jälkeen dehydrogenoidaan parafiini olefiiniksi. Edullisesti syöttöaine konvertoidaan rasva-alkoholeiksi, joiden ketjun pituus on rasvahapposyöttöaineen hiililuvun mukainen, ja jotka dehydratoidaan edelleen alfaolefiineiksi. Edullisesti käytetään biologista alkuperää olevia uudistuvia raaka-aineita lähteenä olefiinituotannossa. Alfaolefiinit oligomeroidaan ja vedytetään haaroittuneiden hiilivetyperusöljyjen valmistamiseksi, jolloin olefiinien oligomerointi suoritetaan

25
30

homogeenisen tai heterogeenisen oligomeroitokatalyytin läsnä ollessa. Edullisesti käytetään heterogeenisiä happamia mikrohuokoisia tai mesohuokoisia katalyyttejä. Tuloksina saaduilla polyalfaolefiineilla on erinomaiset jäähmepiste-, haihtuvuus- ja viskositeettiominaisuudet sekä lisäaineen liuotusominaisuudet.

5

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää vaiheet, joissa ensimmäisessä vaiheessa vähintään yhtä rasvahappoa käsittävä syöttöaine esteröidään vähintään yhdellä rasva-alkoholilla, toisessa vaiheessa saadut esterit vedytetään rasva-alkoholeiksi, kolmannessa vaiheessa rasva-alkoholit puolestaan dehydratoidaan alfaolefiineiksi, 10 neljännessä vaiheessa saadut alfaolefiinit oligomeroidaan haaroittuneiksi hiilivedyiksi saattamalla ne kosketuksiin joko homogeenisen tai heterogeenisen oligomeroitokatalyytin kanssa ja viidennessä vaiheessa näin saadut oligomeerit vedytetään termisesti stabiilien perusöljyjen tai perusöljykomponenttien, erityisesti polyalfaolefiinien, valmistamiseksi.

15

Syöttöaine

Syöttöaine käsittää ainakin yhden rasvahapon tai rasvahappojen seoksen. Syöttöaine on edullisesti peräisin biologisista raaka-aineista, kuten kasvi-, 20 vihannes-, eläin- ja kalaöljyistä tai -rasvoista, jotka voivat olla myös peräisin kierrätetyistä ja käytetyistä elintarvikeöljyistä ja -rasvoista ja niiden yhdistelmistä. Biologinen materiaali voidaan käsitellä käyttäen mitä tahansa alalla tunnettua esikäsitelyä tai puhdistusmenetelmää, jotta saadaan lähtöaineena käyttökelpoisia rasvahappoja, kuten hydrolyysiä korkeapaineisella rasvan lohkaisemisella, 25 tislauksella ja fraktioinnilla.

Syöttöaineena käyttökelpoisilla rasvahapoilla on kokonaishiililuku 8 – 26, edullisesti 12 – 20 ja erityisen edullisesti 12 – 18. Sekä tyydyttyneitä että tyydyttymättömiä rasvahappoja voidaan käyttää. Nämä rasvahapot voivat olla 30 suoraketjuisia tai haaroittuneen ketjun rasvahappoja. Oligomeerit voidaan valmistaa yksittäisestä rasvahaposta tai kahden tai useamman rasvahapon

seoksesta. Esimerkiksi C16 rasvahappo on itsessään sopiva lähtöaine, kuten myös C14, C16, C18 ja/tai C12 – C18 rasvahappojen seokset minä tahansa osuuksina. Yleisesti pienimmistä rasvahapoista valmistetut oligomeerit, joilla on enemmän kuin noin 26 hiiliatomia, ovat edullisia oligomeroituotteita ja niillä on hyvät
5 haihtuvuus- ja viskositeettiominaisuudet.

Prosessi

Keksinnönmukainen prosessi käsittää viisi vaihetta. Prosessin ensimmäisessä
10 vaiheessa vähintään yhtä rasvahappoa käsittävä syöttöaine lämmitetään ja esteröidään 1 – 2 kertaisen molaarisen ylimäärän kanssa kierrätettyä rasva-alkoholia, jonka kokonaishiililuku 8 – 26, edullisesti 12 – 20, joka on saatu seuraavasta vedytysprosessista reaktorisysteemissä vahaesterin muodostamiseksi. Esteröinti tapahtuu 0 – 0,1 MPa paineessa ilman katalyyttiä, lämpötilassa 120 –
15 320 °C, edullisesti 150 – 250 °C. Esteröintireaktiossa vapautuva vesi poistetaan suihkuttamalla inerttiä kaasua, kuten typpeä.

Toisessa vaiheessa ensimmäisessä vaiheessa saatu vahaesteri vedytetään panos-
tai kiintopetivedytysreaktorissa kuparikatalyyteistä ja kupari-kromiittikatalyyteistä
20 valitun katalyytin ja vedyn läsnä ollessa 100 – 350 °C, edullisesti 150 – 250 °C lämpötilassa ja 10 – 40 MPa, edullisesti 20 – 30 MPa paineessa rasva-alkoholien aikaansaamiseksi. Reaktorin poistotuote jäädytetään ja erotetaan, jolloin saadaan kierrätettyä vetyä ja nestemäistä raakatuotetta rasva-alkoholia. Osa rasva-alkoholista kierrätetään edelliseen esteröintireaktiovaiheeseen.

25 Kolmannessa vaiheessa alfaolefiinit valmistetaan rasva-alkoholeista endotermisellä dehydratointireaktiolla. Toisessa vaiheessa saadut rasva-alkoholit dehydratoidaan alfaolefiineiksi reaktorissa 0 – 10, edullisesti 0,01 – 0,5 MPa paineessa ja lämpötilassa 250 – 400 °C, edullisesti 280 – 330 °C katalyytin läsnä
30 ollessa, joka valitaan aktivoituista alumiinioksidikatalyyteistä, gamma-alumiinioksidikatalyyteistä, theta-alumiinioksidi-katalyyteistä ja katalyyteistä,

jotka käsittävät zirkoniumoksidia alumiinioksidilla. Edullisesti katalyytti on zirkoniumoksidi gamma-alumiinioksidilla. Alumiinioksidi-katalyytit voivat lisäksi käsittää alkalimetalleja tai maa-alkalimetalleja alfaolefiinisaannon lisäämiseksi. Dehydratointireaktori on joko panosreaktori tai kiintopetireaktori, edullisesti kiintopetireaktori. Kiintopetireaktorissa tilavuusnopeus nestefaasin systeemille (liquid hourly space velocity, LHSV) on $0,5 - 5 \text{ m}^3$ nestettä per h/m^3 katalyyttiä, edullisesti $0,5 - 2 \text{ h}^{-1}$. Kolmannen vaiheen tuote on pääasiallisesti alfaolefiinia, jolla on rasva-alkoholisyyttöaineen ketjunpituuden jakauman mukainen hiililuku.

10

Neljännessä vaiheessa kolmannelta vaiheesta saadut alfaolefiinit oligomeroidaan reaktorissa $25 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ja edullisesti $50 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ reaktiolämpötilassa ja noin $0,01 - 10 \text{ MPa}$ paineessa, edullisesti noin $0,01 - 2 \text{ MPa}$ oligomerointikatalyytin läsnä ollessa, joka käsittää heterogeenisen tai homogeenisen katalyytin. Tarvittava paine voidaan ylläpitää paineistamalla inerttiä kaasua, edullisesti tyyppeä. Korkeammat oligomerointilämpötilat tuottavat tyypillisesti alemman viskositeetin oligomeerituotteita, kun taas alemmat lämpötilat ovat taipuvaisia tuottamaan korkeamman viskositeetin tuotteita. Täten oligomeerituotteen viskositeetti riippuu oligomerointiprosessissa käytetystä lämpötilasta.

20

Oligomerointireaktio voidaan suorittaa lietereaktorissa (slurry reactor) katalyyttipanostuksella, joka vaihtelee välillä $0,1 - 15 \text{ p-}\%$ reaktioseoksesta. Alhaisempi katalyytin syötön seurauksena voi olla pitemmät reaktioajat ja suurempi katalyytin syöttö voi olla epätaloudellista ja aiheuttaa suodattimen tukkeutumista katalyytin poiston aikana. Edullisesti katalyytin syöttö on noin $0,2 - \text{noin } 10 \text{ p-}\%$. Tyypilliset reaktioajat panosreaktorissa ovat noin $0,5 - \text{noin } 100$ tuntia, edullisesti noin $1 - \text{noin } 50$ tuntia. Reaktioaika on riippuvainen lämpötilasta ja prosessissa käytetyn katalyytin määrästä. Yleisesti korkeammat reaktiolämpötilat ja korkeampi katalyytin syöttö edistävät nopeampia reaktionopeuksia. Ajon lopussa tuote eristetään suodattamalla katalyytin poistamiseksi.

30

Oligomeroitireaktio voidaan suorittaa myös kiintopetireaktorissa, jossa katalyytti on joko pelletti- ja ekstrudoidussa muodossa ja pakattuna putkimaiseen reaktoriin, joka on lämmitetty haluttuun lämpötilaan. Kiintopetityyppisessä toiminnossa syöttö voidaan lisätä nopeudella noin 0,1 g/g katalyyttiä/h – noin 20 g/g katalyyttiä/h. Edulliset nopeudet ovat 0,2 g/g katalyyttiä/h – noin 10 g/g katalyyttiä/h. Lisäksi käytetty katalyytti voidaan käyttää uudelleen. Jos katalyytti on vanhentunut esim. reaktion aikaisella koksen muodostuksella, se voidaan regeneroida lämpökäsittelyllä ilmassa tai työssä 500 °C lämpötilassa tai enemmän.

10

Heterogeeninen katalyytti käsittää happaman mikrohuokoisen tai mesohuokoisen katalyyttimateriaalin, joka on sopiva olefiinin oligomerointiin. Edullisesti katalyyttimateriaali valitaan mesohuokoisista materiaaleista, zeoliiteista ja niiden seoksista, erityisen edullisesti mesohuokoisista materiaaleista.

15

Mikrohuukoiset materiaalit voivat olla zeoliitteja, joilla on huokosten halkaisija yli 0,5 nm, joilla on ominaispinta-ala välillä 200 – 600 m²/g. Esimerkkeinä esillä olevassa keksinnössä käyttökohteista zeoliiteista ovat ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-38, ZSM-50, mordeniitti, Y-zeoliitti ja beta-zeoliitti. Edullisesti zeoliitit ovat suurihuokoisia zeoliitteja, erityisen edullisia suurihuokoisten zeoliittien ryhmässä ovat Y- tai beta-zeoliitit. Lisäksi esilläolevassa keksinnössä voidaan myös käyttää kerrostettuja zeoliitteja, joissa huokosaukot muodostuvat 10-jäsenisistä happirenkaista. Esimerkkeinä näistä zeoliiteista voidaan mainita MCM-36, MCM-22, MCM-49 ja MCM-56.

25

Mesohuukoiset katalyyttimateriaalit voivat olla amorfisia materiaaleja, joilla on säännöllisesti järjestäytyneet, yhdenmukaiset mesohuukokset (halkaisijaltaan 2 nm – 50 nm). Mesohuukoisilla katalyyttimateriaaleilla voi olla myös epäsäännöllinen mesohuukoinen runko. Niillä on ominaispinta-ala yli 300 m²/g. Esimerkkeihin esilläolevassa keksinnössä käytettävistä happamista mesohuukoisista materiaaleista, joilla on säännöllisesti järjestäytyneet mesohuukokset, kuuluu

30

MCM-41. Esimerkkeihin happamista mesohuukoista materiaaleista, joilla on epäsäännölliset mesohuukokset, kuuluu piidioksidi-alumiinioksidi. Mesohuukoinen materiaali voi olla myös hapan savi. Esimerkki happamasta savesta on kalsiummontmorilloniitti.

5

Katalyytit ovat tyypillisesti protonimuodossa. Katalyytit voidaan konvertoida protonimuotoon erilaisilla tavanomaisilla menetelmillä, kuten ammoniumioninvaihdolla ja kalsinoinnilla tai happamalla pesulla. Katalyytit voivat myös käsittää kantoaineen lisäämään materiaalien mekaanista stabiilisuutta ja muovattavuutta. Kantoaine on tyypillisesti epäorgaaninen oksidi, kuten alumiinioksidi tai piidioksidi, edullisesti kantoaine on alumiinioksidi.

Myös homogeenisiä kationisia katalyyttejä, kuten BF_3 tai AlCl_3 , voidaan käyttää alfaolefiinien oligomeroinnissa $-10 - 150\text{ }^\circ\text{C}$, edullisesti $40 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa. On edullista käyttää kiinteää ja regeneroitavaa katalyyttiä, joka voidaan erottaa helposti tuotteesta ja regeneroida uudelleen käytettäväksi.

Rcagoimattomat monomeerit poistetaan tyypillisesti oligomeeriseoksesta, sopivasti tislamalla ja ne voidaan kierrättää tai käyttää uudelleen oligomeroituvaiheessa. Monomeerien poistamisen jälkeen, esimerkiksi strippaamalla, oligomeeriseos käsittää lähtöolefiinin tai olefiiniseoksen dimeerejä, trimeerejä, tetrameerejä ja muita korkeampia oligomeerejä. Riippuen polyalfaolefiinien halutusta sovellutuksesta tietyt polyalfaolefiinit, kuten dimeerit voivat olla edullisia ja ne voidaan eristää tislamalla. Oligomeroitiosuhteissa melkein kaikki syöttömonomeerit konvertoidaan haaroittuneiksi monomeeriyhdisteiksi, joita voidaan käyttää seuraavan vedytysvaiheen jälkeen dieselpolttoainekomponentteina, mikä antaa siten keksinnön menetelmälle lisää taloudellista arvoa.

Viidennessä vaiheessa neljännessä vaiheesta saadut oligomeerit vedytetään panostyyppisessä vedytysreaktorissa käyttäen tavanomaisia vedytysmenetelmiä

vedytyskatalyytin kuten palladium-hiilikatalyyttien, nikkeli-silikageelikatalyyttien tai muiden tunnettujen vetyviimeistelykatalyyttien läsnä ollessa. Vedytysosuhteisiin kuuluvat noin 25 °C – noin 400 °C lämpötilat. Edullisesti käytetään nikkeli-silikageeli-katalyyttejä noin 150 °C – noin 200 °C lämpötiloissa ja palladium-hiili-katalyyttiä noin 100 °C – noin 200 °C lämpötiloissa. Molemmissa tapauksissa käytetään vetypainetta noin 0,001 – noin 10 MPa, edullisesti 1 – 3 MPa.

Tuote

10

Esilläolevan keksinnön mukaisella prosessilla aikaansaadaan tuote, jossa vedytetyn dimeerin kemiallinen rakenne on:

$R'-CH(R_a)-CH(R_b)-R''$, missä kukin R' , R'' , R_a ja R_b on alkyyliryhmä, jossa on noin 1 – noin 28 hiiliatomia, tyypillisesti 1 – noin 16 hiiliatomia. Alkyyliryhmä voi olla joko lineaarinen tai haaroittunut.

Alan ammattimies havaitsi, että hiilien kokonaismäärä dimeerissä tai kodimeerissä on kaksinkertainen verrattuna lähtömonomeerin tai monomeerien hiiliatomien määrään.

Vertailuna tekniikan tason mukaiset prosessit tuottavat oligomeerisia tuotteita, joissa vedytetyn dimeerin kemiallinen rakenne on joko:

- 25 A) $R'-CH(CH_3)-R''$ valmistettaessa kationisella oligomeroinnilla käyttäen perinteistä karbokationimekanismia, jolloin R' ja R'' on alkyyliryhmä, jossa on noin 7 – noin 27 hiiliatomia (US 4282392); tai
- B) $R'-CH(R_a)-(CH_2)_z-CH(R_b)-R''$ tuotettaessa kiteisellä happamalla katalyytillä, jolloin kukin R' , R'' , R_a ja R_b on alkyyliryhmä, jossa on noin 1 – noin 28 hiiliatomia, tyypillisesti 1 – noin 16 hiiliatomia; ja z on kokonaisluku noin 1 – noin 10 (US 6703356).

Rakenteella A) on korkea jähmepiste, jos käytetään monomeereja, joilla on hiililuku 12 tai enemmän. Rakenne B) on haaroittuneempi ja jähmepiste on sen vuoksi alempi.

- 5 Esilläolevan keksinnön mukaisessa prosessissa kiinteä hapan oligomeroitokatalyytti aikaansaa alfaolefiinisyötön kaksoissidoksen isomeroitumisen, jolloin muodostuu eräänlaisia sisäisiä olefiineja. Oligomeroinnissa muodostuneet sisäiset olefiinit muodostavat edullisen haaroittuneen rakenteen, joka puolestaan johtaa alhaisiin jähmepisteisiin. Lisäksi
10 muodostuu joitakin monosykloparafiinisia rakenteita sekä haaroittuneen ketjun rakenteita.

- Näin saadaan oligomeerinen nestemäinen polyalfaolefiinituote, joka sisältää dimeerejä ja/tai ko-dimeerejä enemmän kuin 50 p-% ja edullisesti enemmän kuin
15 80 p-%.

- Oligomeerinen nestemäinen polyalfaolefiinituote voi käsittää myös korkeampia oligomeerejä (tai ko-oligomeerejä), kuten lähtöolefiinien trimerejä, tyypillisesti noin 10 – noin 30 % trimeerejä ja noin 0 – noin 10 p-% tetrameerejä tai
20 korkeampia.

- Oligomeerinen nestemäinen tuote käsittää tyypillisesti C26 – C50 hiilivetyjä ja sen jähmepiste on alle – 15 °C. Tuotteen viskositeetti-indeksi on korkeampi kuin 120. Erityisesti oligomeerituotteilla, joilla on korkeat dimeeri- ja/tai
25 trimeeripitoisuudet, on tyypillisesti alhaiset viskositeetit ja niitä voidaan käyttää formulaatioissa laajan luokitusalueen moottorivoiteluaineisiin.

- Toisaalta oligomeerituotteilla, joilla on korkeat tetrameeri- ja/tai pentameeripitoisuudet, on tyypillisesti korkeampi viskositeetti ja niitä voidaan
30 käyttää sekä teollisuusöljyissä että moottoriöljyissä.

Tyydyttyneiden hiilivetyjen, kuten n-parafiinien, isoparafiinien ja sykloparafiinien, jakauma tämän keksinnön perusöljyissä määritetään kenttäionisaatiomassaspektroskopian avulla (FIMS, field ionisation mass spectroscopy). FIMS luokittelee tyydyttyneet hiilivedyt niiden hiili- ja vetyatomien mukaisesti seuraaviin ryhmiin:

- | | | |
|----|-------------------|----------------------|
| | 1. $C(n).H(2n+2)$ | parafiinit |
| | 2. $C(n).H(2n)$ | monosykloparafiinit |
| | 3. $C(n).H(2n-2)$ | disykloparafiinit |
| 10 | 4. $C(n).H(2n-4)$ | trisykloparafiinit |
| | 5. $C(n).H(2n-6)$ | tetrasykloparafiinit |
| | 6. $C(n).H(2n-8)$ | pentasykloparafiinit |

Tuote käsittää riittävästi haaroittumista ja monosykloparafiineja alhaisten jähme- ja samepisteiden aikaansaamiseksi, mutta myös riittävästi lineaarista parafiinista luonnetta suhteellisen korkean viskositeetti-indeksin ylläpitämiseksi. Tuotetta voidaan myös käyttää epätavallisena perusöljynä, jolla on viskositeetti-indeksit paljon korkeampia kuin tavanomaisesti tcollisuudessa käytettävillä tuotteilla.

20 Keksinnön mukaisilla oligomeereillä on erinomaiset viskositeetti-indeksit yli 120, edullisesti yli 130 (ASTM D445). Tyypillisesti viskositeetti-indeksit ovat välillä noin 120 – noin 140.

25 Tyypillisesti esillä olevan keksinnön oligomeereillä on 100 °C lämpötilassa viskositeetit (ASTM D445) välillä noin 3 mm²/s – noin 8 mm²/s, edullisesti noin 4 mm²/s – noin 8 mm²/s.

30 Kuten taulukossa 2 ja esimerkeissä kuvataan, oligomeerit myös säilyttävät alhaisen haihtuvuuden verrattuna tekniikan tason oligomeereihin samalla viskositeettialueella. Tyypillisesti tekniikan tason polyalfaolefiineilla on Noack-haihtuvuus alueella noin 2 – noin 25 p-%. Haihtuvuus on sidottu kinemaattiseen

viskositeettiin: Mitä alempi viskositeetti, sitä korkeampi haihtuvuus. Esilläolevan keksinnön oligomeerillä on tyypillisesti Noack-haihtuvuus alle noin 15 p-%, edullisemmin alle noin 10 p-%.

- 5 Esillä olevan keksinnön mukainen haaroittunut, tyydyttynyt hiilivetytuote sisältää parafiineja enemmän kuin 80 til-%, tyypillisesti enemmän kuin 99 til-%.

Esilläolevan keksinnön mukainen haaroittunut, tyydyttynyt hiilivetytuote sisältää sykloparafiineja, toisin sanoen nafteeneja: tyypillisesti mononafteeneja noin 10 –
10 40 p-% ja dinafteeneja noin 1 – 10 p-%, edullisesti nafteenit eivät ole multisykloparafiineja.

Haaroittunut, tyydyttynyt hiilivetytuote sisältää aromaatteja vähemmän kuin 1 til-%, tyypillisesti vähemmän kuin 0,2 til-% menetelmän IP-391 mukaisesti.

- 15 Keksinnön mukainen perusöljy tai perusöljykomponentti, joka on valmistettu uudistuvista lähteistä, sisältää ^{14}C -isotooppia, jota voidaan käyttää todisteena perusöljyn bio-alkuperästä. Haaroittuncen, tyydyttynen hiilivetytuotteen tyypillinen ^{14}C -pitoisuus on 100 %, perustuen radiohiilipitoisuuteen verrattuna
20 ilman radiohiilipitoisuuteen vuonna 1950.

Lähtöaineen, reaktio-olosuhteiden ja katalyyttien huolellisella valinnalla voidaan säätää tuloksena olevien oligomeerien ominaisuuksia. On myös edullista säätää välituoteolefiinien molekyylikoko siten, että kevyimmillä dimeereillä on
25 lopputuotteessa enemmän kuin noin 26 hiiliatomeja. Välituoteolefiinien koolla on myös vaikutusta oligomeroitujen dimeerien, trimeerien ja niin edelleen kinemaattiseen viskositeettiin. Korkeamman hiililuvun monomeereilla on taipumusta oligomeroitua korkeamman viskositeetin tuotteiksi ja matalan hiililuvun monomeerit matalan viskositeetin tuotteiksi.

Tuloksena oleva tuote käsittää hiilivetyjä voiteluperusaineen alueella, jotka voidaan valinnaisesti prosessoida edelleen. Tuote voidaan yhdistää erilaisten alalla tunnettujen lisäaineiden kanssa lopullisen voiteluöljykoostumuksen aikaansaamiseksi. Vedytettyjä oligomeerejä voidaan käyttää ainoana perusaineena tai sekoitettuna muiden perusaineiden kanssa. Tuloksena olevia vedytettyjä oligomeerejä voidaan käyttää korkean suorituskyvyn funktionaalisina fluideina, kuten auton kampikammion voiteluaineina, erilaisina moottorivoiteluaineina ja teollisina voiteluaineina.

10 Edut

Keksinnön mukaisella prosessilla useita etuja. Prosessilla saadaan haaroittunut, tyydyttynyt perusöljyyn sopiva hiilivetytuote uudistuvista lähteistä, mikä voidaan määrittää sen ^{14}C isotooppipitoisuudesta. Sellaisilla biologisesta materiaalista peräisin olevilla perusöljyillä on merkittäviä etuja ympäristön kannalta ilmaistuna pienentyneenä maapallon lämpenemisvaikutuksina, vähentyneinä emissioina ja myönteisenä vaikutuksena maanviljelyyn.

Henkilöautojen moottoriöljyjen käytössä pääasiallinen suuntaus on öljynvaihtovälien pidentyminen. Siten on olemassa tarve alhaisen viskositeetin PAO-tuotteille, joilla on alhainen Noack-haihtuvuus moottoriöljyn hävikin pienentämiseksi käytön aikana. Tekniikan tason mukaisissa prosesseissa 1-dekeeni tai 1-dodekeeni tai niiden seokset oligomeroidaan, sen jälkeen reaktioseos tislataan reagoimattomien monomeeristen ja dimeeristen aineiden poistamiseksi. Tuloksena oleva tuote vedytetään sitten oligomeerien tyydyttymistä varten ja saadaan vedyetty tuote, jolla on viskositeetti noin $5 \text{ mm}^2/\text{s}$. Tuote tislataan, jotta aikaansaadaan eri viskositeettiasteiden PAO-tuotteita. $4 \text{ mm}^2/\text{s}$ PAO käsittää enimmäkseen trimeerejä ja tetrimeerejä, kun taas $6 \text{ mm}^2/\text{s}$ tuote käsittää trimeerejä, tetrimeerejä ja pentameerejä.

Tietyn PAO-ryhmän ominaisuudet ovat suuresti riippuvaisia tuotteen tekemisessä käytetystä alfaolefiinista. Tyypilliset tuotteet käsittävät PAO 2, PAO 4, PAO 6 ja PAO 8 perustuen C₁₀ alfaolefiineihin ja PAO 2,5, PAO 5, PAO 7 ja PAO 9 perustuen C₁₂ alfaolefiineihin. Yleisesti, korkeamman hiililuvun alfaolefiinit antavat tulokseksi alhaisemman Noack-haihtuvuuden ja tuotteen korkeamman jähmepisteen. PAO-tuotteet, joilla on viskositeetti 4 mm²/s, on tyypillisesti tehty 1-dekeenistä ja niillä on Noack-haihtuvuus 13 – 14 % ja jähmepiste < -60 °C. PAO-tuotteet, joilla on viskositeetti 6 mm²/s, on tyypillisesti tehty 1-dekeenistä tai α-olefiinien seoksesta ja niillä on Noack-haihtuvuus noin 7 % ja jähmepiste noin -60 °C.

Kuten taulukossa 2 alla esitetään, esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistetuilla PAO-tuotteilla on alhaisemmat tai samat Noack-haihtuvuudet verrattuna tunnetuilla tekniikoilla valmistettuihin PAO-tuotteisiin. Lisäksi keksinnön mukaisella prosessilla voidaan aikaansaada perusöljyjä, joilla on alhainen, noin 4 mm²/s kinemaattinen viskositeetti, kun taas tunnetuilla menetelmillä noin 5 mm²/s PAO-oligomeerit voidaan valmistaa C16 alfaolefiinista ja noin 4 mm²/s PIO-oligomeerit voidaan valmistaa C16 sisäisistä olefiineista.

20

Taulukko 2. Ryhmän IV ja ryhmän VI perusöljyjen tyypilliset ominaisuudet

Perusöljy	Syöttö-%* ja C-luku**	KV100 mm ² /s	VI	Noack-haihtuvuus p-%	Jähmepiste °C
Vertailu 1	100 C10	3,9	124	13,0	-73
Vertailu 2	100 C10	4,10	122	13,5	<-60
Vertailu 3	100 C10	4,0	123	13,5	-69
Vertailu 4	50C10:50C12	4,15	134	9,9	-60
Vertailu 5	PIO	4,3	121	13,4	-48
Keksintö 1	100 C16	4,3	121	9,3	-39

Vertailu 5	100 C10	5,05	135	8,9	<-56
Vertailu 6	50C10:50C12	5,00	140	6,4	-
Vertailu 7	100 C12	5,25	148	4,8	-45
Vertailu 8	100 C12	5,20	145	5,5	-50
Vertailu 9	100 C16	4,47	123	7,5	-35
Vertailu 10	100 C16	5,33	130	8,3	-37
Vertailu 11	100 C16	5,57	129	6,9	-36
Vertailu 12	100 C10	5,9	138	6,8	-59
Vertailu 13	100 C10	5,8	135	6,5	-61
Vertailu 14	100 C10	5,8	138	6,5	-63
Vertailu 15	50C10:50C12	5,86	143	4,3	-
Vertailu 16	100 C12	6,2	146	4,0	-42
Vertailu 17	100 C12	7,0	145	2,3	-43
Vertailu 18	PIO	5,8	132	9,2	-45
Keksintö 2	100 C16	6,7	139	3,7	-30
Vertailu 19	100:0	7,9	137	3,2	-60
Vertailu 20	100:0	7,8	138	3,0	-60

* = syöttö-% tarkoittaa syöttöolefiinin prosenttiosuutta prosessissa

** = C-luku tarkoittaa syöttöolefiinin hiililukua

5 Keksintö 1 ja 2 ovat tuotteita, jotka on saatu esimerkissä 4 kuvatulla menetelmällä. Vertailutuotteet 1 – 20 eri viskositeettialueilla ovat kaupallisesti saatavia PAO ja PIO perusöljytuotteita.

10 Keksinnön perusöljyllä tai perusöljykomponentilla on korkea viskositeetti-indeksi, mikä johtaa merkittävästi alentuneeseen kalliin viskositeetti-indeksin parantajan (VII) tai toisin sanoen viskositeetin muuntajan (VM) tarpeeseen.

Tiedetään yleisesti, että VII on lisäaine, joka aiheuttaa eniten karstaa ajoneuvojen moottoreissa.

5 Haaroittunut, tyydyttynyt hiilivetytuote ei sisällä rikkiä. Siten poistokaasujen esikäsitelystä yhteydessä katalyytit ja hiukkassuodattimet voidaan helposti säätää sopiviksi rikittömälle polttoaineelle ja voiteluöljylle, joka on valmistettu käyttäen keksinnön mukaisesti tuotettua hiilivety-yhdistettä. Katalyytin myrkyttyminen vähenee ja katalyytin käyttöikä on selvästi pidentynyt. Lisäksi, koska perusöljy tai perusöljykomponentti on myrkytön eikä sisällä rikkiä, typpeä tai aromaattisia yhdisteitä, joita ovat tyypillisesti läsnä tavanomaisissa mineraaliöljyyn 10 perustuvissa tuotteissa, sitä voidaan turvallisesti käyttää sovellutuksissa, joissa loppukäyttäjä altistuu öljylle tai öljysuihkulle.

Saatu perusöljy tai perusöljykomponentti ei sisällä petroolia. Perusöljyn 15 polaarittomasta luonteesta johtuen se voidaan sekoittaa muiden hiilivetyperusöljyjen kanssa. Lisäksi se on yhteensopiva elastomeerien kanssa ja siten sitä voidaan käyttää moderneissa kulkuvälineiden moottoreissa ilman modifikaatioita.

20 Keksinnönmukaisen perusöljyn tai perusöljykomponentin antioksidanti- ja jähmepisteen alentajavaste on erittäin korkea ja siten voiteluöljyjen kestoajat ovat pidempiä ja niitä voidaan käyttää kylmemmässä ympäristössä kuin tavanomaisiin perusöljyihin perustuvia voiteluaineita.

25 Haaroittuminen parafiinisessä hiiliketjussa parantaa alhaisen lämpötilan ominaisuuksia, kuten jähmepistettä, kylmäsuodatuksen tukkeutumispistettä ja viskometrisiä ominaisuuksia alhaisessa lämpötilassa sekä korkean leikkausvoiman tai toisin sanoen alhaisen lämpötilan käynnistysviskositeettia. Erittäin hyvät alhaisen lämpötilan ominaisuudet tekevät mahdolliseksi käyttää haaroittunutta, 30 tyydyttynyttä hiilivetytuotetta perusöljynä tai perusöljykomponenttina myös arktisissa olosuhteissa.

Keksinnön mukaisella prosessilla aikaansaadut sykloparafiinit perusöljyssä tai perusöljykomponentissa ovat monosykloparafiineja, toisin sanoen mononafteeneja. On yleisesti tunnettua, että mononafteenit ovat suhteellisen hyviä perusöljy-yhdisteitä johtuen niiden alhaisesta jähmepisteestä ja hyvästä viskositeetti-indeksistä. Lisäksi monosykloparafiiniset rakenteet perusöljyssä parantavat lisäaineiden liukoisuutta. Tämä on edullista, koska lopullisiin voiteluaineisiin voidaan lisätä useita lisäaineita, kuten viskositeetin muuntajia, detergenttejä, dispersioaineita, ruosteenestoaineita, kulumisenestoaineita, antioksidantteja, äärimmäisen paineen lisäaineita, kitkanmuuntajia, jähmepisteen tai samepisteen alentajia, demulgaattoreita, korroosionestoaineita ja vaahdonestoaineita parantamaan edelleen tuotteen tehokkuutta.

Vaikka haaroittunut, tyydyttynyt hiilivetytuote on valmistettu tyydyttyneistä ja tyydyttymättömistä luonnollisista rasvahapoista, se ei sisällä happea ja siten sen hydrolyyttinen stabiilisuus on paljon parempi kuin synteettisillä esteriperusöljyillä. Esterisidosten puuttumisen johdosta myös happamien hajoamistuotteiden muodostuminen on minimoitu. Lisäksi tyydyttyneen perusöljyn tai perusöljykomponentin hapettumisstabiilitetti on korkeampi kuin esteriperusöljyn, joka sisältää tyydyttymättömiä perusöljyn tai perusöljykomponentin rakenneyksiköitä.

Lisäksi tämän keksinnön mukaisen perusöljyn tai perusöljykomponentin etu on, että se täyttää API ryhmän IV perusöljyn laatuvaatimukset. Sen vuoksi sitä voidaan käyttää moottoriöljyformulaatioissa samoin kuin muita ryhmän IV perusöljyjä samojen korvaussääntöjen mukaisesti ilman tarvetta suorittaa uusia moottoritestejä.

Voiteluperusöljyjen valmistuslaitokset on tyypillisesti integroitu raakaöljyn jalostamoihin tai Fischer-Tropsh-synteetilaitoksiin, jotka tuottavat parafiinivahaa syöttöön. Sen sijaan nyt ei ole tarvetta integroida tämän keksinnön mukaisia valmistuslaitoksia jalostamoihin perinteisellä tavalla siten helpottaen 1-dekeenin

ja muiden raakaöljyyn perustuvien olefiinien tarvetta raaka-aineena ja mahdollistaen bioalkuperää olevien korkeampien olefiinien käytön uusina lähtöaineina polyolefiinin valmistuksessa. Lisäksi biologisten raaka-aineiden hinnat ovat merkittävästi alhaisempia kuin synteettisten syöttöaineiden.

5

Seuraavat esimerkit valaisevat esillä olevan keksinnön mukaista prosessia eräiden edullisten suoritusmuotojen avulla ja esittävät tyypillisten tuotteiden fysikaaliset ominaisuudet. Esimerkit esittävät myös keksinnön mukaisen prosessin käyttämisen etuja valmistettaessa perusainetta, jolla on korkea VI, alhainen 10 jähmepiste ja alhainen haihtuvuus, biologista alkuperää olevista alfaolefiineista. Alan ammattimiehelle on kuitenkin ilmeistä, että keksinnön piiriä ei ole tarkoitettu rajoitettavaksi näihin esimerkkeihin.

Esimerkit

15

Esimerkki 1

Alfaolefiinien valmistus rasvahapoista

Valmistettiin alfaolefiineja tislatusista C16 rasvahapposyötöstä. Alfaolefiinit 20 valmistettiin syöttämällä 200 g rasvahappoja yhdessä 1,5-kertaisen molaarisen ylimäärän kanssa C16-rasva-alkoholia autoklaaviin sekoittamalla, jolloin muodostuu vaha(parafiini)esteriä esteröintireaktiolla. Esteröinti tapahtui ilmakehän paineessa lämpötilassa 250 °C. Reaktioaika oli 3 tuntia. Katalyyttiä ei käytetty. Reaktiossa vapautunut vesi poistettiin typpivirtauksella 6 l/h.

25

Saatu vahaesteri ja vety syötettiin sen jälkeen kiintopetivedytysreaktoriin, jossa ne 30 saatettiin koskettuksiin kuparikromiittikatalyytin kanssa lämpötilassa 230 °C ja paineessa 30 MPa, jolloin muodostui C16-rasva-alkoholeja. Tuote jäähdytettiin ja nestemäinen raakatuote rasva-alkoholi erotettiin. Osa tästä valmistetusta rasva-alkoholista käytettiin esteröinnissä.

Yllä saatu rasva-alkoholi dehydratoitiin virtausreaktorissa zirkoniumoksidi/gamma-alumiinioksidikatalyytillä, jossa zirkoniumoksidi oli valmistettu zirkoniumtetrakloridista ja vedestä alumiinioksidilla atomikerrosepitaksiamenetelmällä. Rasva-alkoholi syötettiin reaktoriin, jota pidettiin 300 °C lämpötilassa, painotilavuusnopeudella noin 6 l/h 1-heksadekeenin valmistamiseksi.

Yllä valmistettua alfaolefiinia voidaan käyttää syöttöaineena oligomeroinnissa.

10 Esimerkki 2

Alfaolefiinien oligomerointi panosreaktorissa

50 g 1-heksadekeeniiä ja 2 g katalyyttiä sekoitettiin autoklaavireaktorissa. Käytetyt katalyytit esitetään alla taulukossa 3. Seosta lämmitettiin lämpötilaan 200 °C 24 tunnin ajan tyypiatmosfäärissä. Paine oli 2,0 MPa. Reaktiion konversio laskettiin kaikille muille tuotteille kuin C16.

Taulukko 3. 1-heksadekeenin oligomerointi

Katalyytti	Beeta 1	Beeta 2	Y	H-MCM-41
C16 konversio (%)	62	77	77	74
<u>Tuotejakauma (p-%):</u>				
<C16	11	11	1	3
haaroittunut C16=	33	20	9	23
n-C16=	5	3	14	3
C17-C31	17	18	3	6
C32	28	39	61	42
C48	5	8	11	20
>C48	1	2	1	3

Tässä käytetyt katalyytit olivat Y-zeoliitti (TOSOH Co.), beta-zeoliitti 1 (TOSOH Co.) ja beta-zeoliitti 2 (TOSOH Co.) ja mesohuokoinen materiaali MCM-41 valmistettiin julkaisun Catalysis Letters 36 (1996) 103 mukaisesti.

- 5 Kuten taulukosta 3 nähdään, aikaansaatii korkean saannon C32 dimeeri ja C48 trimeeri. C16 monomeerijäännös on enimmäkseen haaroittunut olefiini ja vedytyksen jälkeen sitä voidaan sopivasti käyttää dieselpolttoaineena.

Esimerkki 3

10 Oligomerointi kiintopetireaktorissa

- 1-heksadekeeni syötettiin kiintopetiputkireaktoriin, jossa oli piikarbidilla suhteessa 1:3 laimennettua katalyyttiä 5 g. Käytetty katalyytti oli mesohuokoista materiaalia MCM-41, joka kuvataan esimerkissä 2, jonka alumiinipitoisuus oli 2,5 p-%, happamien kohtien määrä 150 $\mu\text{mol/g}$ ja mesohuokosten pinta-ala $> 800 \text{ m}^2$.
15 Reaktorin lämpötila oli 200 °C, paine oli 2,0 MPa ja syöttönopeus oli 10 g/h. Reaktiota seurattiin kaasukromatografia-analyysin avulla.

- 20 Taulukossa 4 esitetään konversio ja oligomerointituotteen koostumus virtauksen eri vaiheissa.

Taulukko 4. 1-heksadekeenin oligomerointi kiintopetireaktorissa

TOS (h) (virtauksen aika)	6	24	30	48	54	72	78	96
C16 konversio (%)	78	71	68	64	61	54	52	47
<u>Tuotejakauma</u> <u>(p-%):</u>								
<C16	3	2	2	1	1	1	1	1
haaroittunut C16=	20	24	24	24	23	24	23	21
n-C16=	2	5	8	12	16	22	25	32

C17-C31	5	2	1	1	1	1	1	1
C32	43	51	51	50	49	45	44	40
C48	21	15	14	11	10	7	6	5
>C48	6	1	0	1	0	0	0	0

Esimerkki 4

Oligomeerituotteen vedytys ja perusöljykomponentin ominaisuudet

- 5 Oligomeerituote kiintopetioliigomeroinnista esimerkissä 3 tislattiin monomeerifraktion, heksadekeenidimeerifraktion ja korkeampien oligomeerien osuuden eristämiseksi. Dimeeri ja raskaammat fraktiot vedyttiin sen jälkeen erillisissä panoksissa lämpötilassa 200 °C ja 5 MPa vetyaineessa käyttäen heterogeenista nikkelioksidikatalyyttiä. Reaktioaika oli 2 tuntia. Saatujen
- 10 tuotteiden ominaisuudet esitetään yhteenvedona taulukossa 5. Aikaansatiin perusöljyjä, joilla oli erinomaisen alhainen Noack-haihtuvuus, jähmepisteet ja hyvät viskositeetti-indeksit.

Taulukko 5. Keksinnön mukaisten perusöljyjen ominaisuudet

Analyysi	C16 dimeeri	C16>dimeeri	Menetelmä
KV100 (mm²/s)	4,3	6,7	ASTM D445
KV40 (mm²/s)	20,2	37,2	ASTM D445
VI	121	139	ASTM D2270
Jähmepiste (°C)	-39	-30	ASTM D97
Noack-haihtuvuus (p-%)	9,3	3,7	CECL-40-93-B
Molekyylijakauma (p-%)			
Aromaatit	<0,02	0,18	ASTM D2549
Parafiinit	63,6	50,0	FI-MS
Mononafteenit	33,3	36,6	FI-MS
Dinafteenit	3,3	9,5	FI-MS
Muut nafteenit	0,4	5,0	FI-MS

Patenttivaatimukset

1. Prosessi haaroittuneiden, tyydyttyneiden hiilivetyjen ja polyolefiiniperusöljyn tai -perusöljykomponentin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että ensimmäisessä vaiheessa syöttöaine, joka käsittää ainakin yhtä rasvahappoa, jolla tarkoitetaan karboksyylihappoa, jonka hiililuku on korkeampi kuin C1, esteröidään 0-0,1 MPa paineessa ja 120-320 °C lämpötilassa yhdessä 1 – 2-kertaisen molaarisen ylimäärän kanssa ainakin yhtä rasva-alkoholia, jonka kokonaishiililuku on 8 – 26, esterien muodostamiseksi, toisessa vaiheessa aikaansaadut esterit vedytetään rasva-alkoholeiksi, kolmannessa vaiheessa aikaansaadut rasva-alkoholit dehydratoidaan alfaolefiineiksi, neljännessä vaiheessa alfaolefiinit oligomeroidaan oligomeereiksi ja viidennessä vaiheessa oligomeerit vedytetään.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että rasvahapon kokonaishiililuku on 8 – 26.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että rasvahapon kokonaishiililuku on 12 - 20.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 3 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että syöttöaine on peräisin biologisista raaka-aineista.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että ensimmäisessä vaiheessa ainakin yksi rasvahappo esteröidään rasva-alkoholin kanssa, jonka kokonaishiililuku on 12 – 20.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 5 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että toisessa vaiheessa esterit tai esterit vedytetään rasva-alkoholiksi tai rasva-

alkoholeiksi vedyn läsnä ollessa lämpötilassa 100 – 350 °C ja paineessa 10 – 40 MPa vedytyskatalyytin läsnä ollessa, joka valitaan kuparikatalyyteistä ja kupari-kromiittikatalyyteistä.

- 5 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 6 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että
osa toisessa vaiheessa aikaansaaduista rasva-alkoholeista kierrätetään
ensimmäiseen vaiheeseen.
- 10 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 7 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että
kolmannessa vaiheessa toisessa vaiheessa aikaansaadut rasva-alkoholit
dehydratoidaan alfaolefiineiksi katalyytin läsnä ollessa, joka valitaan
aktivoituista alumiinioksidikatalyyteistä, gamma-
alumiinioksidikatalyyteistä, theta-alumiinioksidikatalyyteistä ja
katalyyteistä, jotka käsittävät zirkoniumoksidia alumiinioksidilla,
15 paineessa 0 – 10 MPa ja lämpötilassa 250 – 400 °C.
- 20 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 8 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että
neljännessä vaiheessa alfaolefiinit oligomeroitetaan lämpötilassa 25 – 300
°C ja paineessa noin 0,01 – noin 10 MPa oligomeroitinkatalyytin läsnä
25 ollessa, joka käsittää heterogeenista tai homogeenista katalyyttiä.
- 30 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että
oligomeroitinkatalyytti on hapan mikrohuokoinen tai mesohuokoinen
katalyytti.
- 30 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 10 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että
viidennessä vaiheessa oligomeerit vedytetään vedytyskatalyytin läsnä
ollessa, joka valitaan palladium hiilellä-katalyyteistä, nikkeli silikageelillä-
katalyyteistä ja vetyviimeistelykatalyyteistä, lämpötilassa 25 – 400 °C ja
vetypaineessa 0,01 – 10 MPa.

Patentkrav

- 5 1. Process för framställning av förgrenade mättade kolväten och polyolefinisk basolja eller basoljekomponent, **kännetecknad** därav, att i ett första steg en inmatning omfattande åtminstone en fettsyra, som avser karboxylsyra med kolantal högre än C1, förestras under ett tryck på 0-0,1 MPa och vid en temperatur av 120-320 °C tillsammans med 1-2 molärt
10 överskott av åtminstone en fettalkohol som har ett totalt kolantal på 8 till 26 för att bilda estrar, i ett andra steg de erhållna estrarna hydrogeneras till fettalkoholer, i ett tredje steg de erhållna fettalkoholerna dehydreras till alfaolefiner, i ett fjärde steg alfaolefinerna oligomeriseras till oligomerer, och i ett femte steg oligomererna hydrogeneras.
- 15 2. Process enligt patentkravet 1, **kännetecknad** därav, att fettsyran har ett totalt kolantal på 8 till 26.
3. Process enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** därav, att fettsyran har ett totalt kolantal på 12 till 20.
20
4. Process enligt något av patentkraven 1 – 3, **kännetecknad** därav, att inmatningen härstammar från biologiska råmaterial.
5. Process enligt något av patentkraven 1 – 4, **kännetecknad** därav, att i det
25 första steget åtminstone en fettsyra är tillsammans med fettalkohol som har ett totalt kolantal på 12 till 20.
6. Process enligt något av patentkraven 1 – 5, **kännetecknad** därav, att i det
30 andra steget estern eller estrarna hydrogeneras till en fettalkohol eller fettalkoholer i närvaro av väte vid en temperatur av 100-350 °C och under

ett tryck på 10-40 MPa, i närvaro av en hydrogeneringskatalysator vald från kopparkatalysatorer eller koppar-kromitkatalysatorer.

- 5 7. Process enligt något av patentkraven 1 – 6, **kännetecknad** därav, att en del av fettalkoholerna som erhålls i det andra steget återförs till det första steget.
- 10 8. Process enligt något av patentkraven 1 - 7, **kännetecknad** därav, att i det tredje steget fettalkoholer som erhålls i det andra steget dehydreras till alfaolefiner i närvaro av en katalysator vald från aktiverade aluminiumoxidkatalysatorer, gamma-aluminiumoxidkatalysatorer, tetra-aluminiumoxidkatalysatorer och katalysatorer omfattande zirkoniumoxid på aluminiumoxid, under ett tryck på 0-10 MPa och vid en temperatur av 250-400 °C.
- 15 9. Process enligt något av patentkraven 1 - 8, **kännetecknad** därav, att i det fjärde steget alfaolefinerna oligomeriseras vid en temperatur av 25-300 °C och under ett tryck från ungefär 0,01 till ungefär 10 MPa i närvaro av en oligomeriseringskatalysator omfattande en heterogen eller homogen katalysator.
- 20 10. Process enligt patentkravet 9, **kännetecknad** därav, att oligomeriseringskatalysatorn är en sur mikroporös eller mesoporös katalysator.
- 25 11. Process enligt något av patentkraven 1 - 10, **kännetecknad** därav, att i det femte steget oligomererna hydrogeneras i närvaro av en hydrogeneringskatalysator vald från palladium-på-kol-katalysatorer, nickel-på-kiselgur-katalysatorer och hydrofinishing-katalysatorer, vid en
- 30 temperatur av 25-400 °C och under ett vätetryck på 0,01 – 10 MPa.

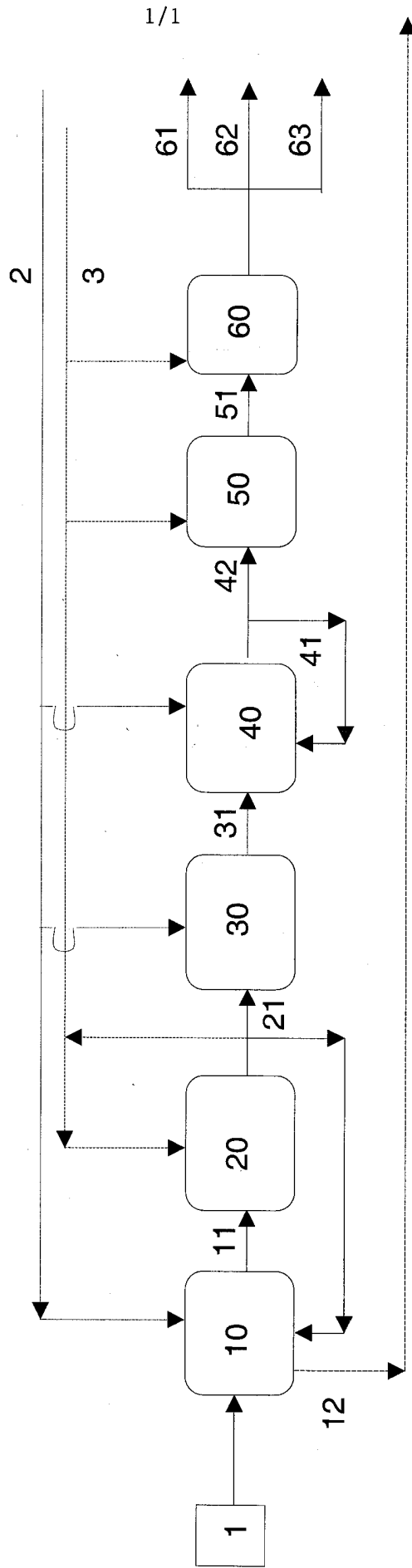


Figure 1