



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월04일
(11) 등록번호 10-2393304
(24) 등록일자 2022년04월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/02 (2006.01) C10M 101/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 69/02 (2013.01)
C10M 101/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7031606
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월27일
심사청구일자 2020년03월10일
- (85) 번역문제출일자 2018년10월31일
- (65) 공개번호 10-2018-0132101
- (43) 공개일자 2018년12월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/024236
- (87) 국제공개번호 WO 2017/172572
국제공개일자 2017년10월05일
- (30) 우선권주장
62/315,808 2016년03월31일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020130038351 A
US20130264246 A1

- (73) 특허권자
엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어넨테일 피.오. 박스
900 루트 22 이스트 1545
- (72) 발명자
파타레 리그베드 피
캐나다 온타리오주 엔7에스 오에이5 사르니아 카
말 드라이브 49
에 리사 아이-칭
미국 뉴저지주 08053 말톤 덴버 로드 14
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 조민환

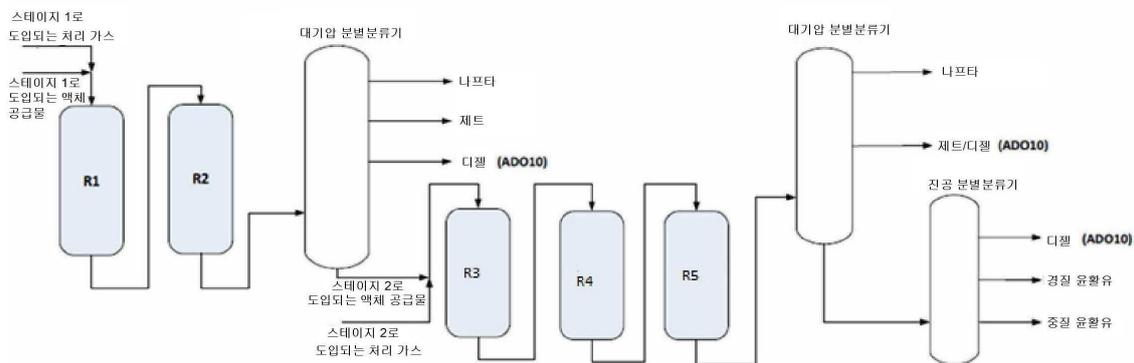
(54) 발명의 명칭 베이스 스톱 및 이를 함유하는 윤활제 조성물

(57) 요약

본 발명은 90 중량% 이상의 포화물; 및 자외선(UV) 분광법에 의해 측정되는 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하는 베이스 스톱으로서, 280 내지 320 nm에서 0.015 l/gm-cm 미만의 흡수율; 및 80 내지 120의 점도 지수(VI)를 포함하고, 약 1.05 초과의 사이클로파라핀 성능 비 및 100°C에서 4 내지 6 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톱에

(뒷면에 계속)

대표도



관한 것이다. 또한, 본 발명은 90 중량% 이상의 포화물; 및 자외선(UV) 분광법에 의해 측정되는 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하는 베이스 스톱으로서, 280 내지 320 nm에서 0.020 l/gm-cm 미만의 흡수율; 및 80 내지 120의 점도 지수(VI)를 포함하고, 약 1.05 초과의 사이클로파라핀 성능 비 및 100℃에서 10 내지 14 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톱에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 주성분으로서의 베이스 스톱 및 부성분으로서의 하나 이상의 첨가제를 갖는 윤활유에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 조성이 유리한 베이스 스톱을 통해 제형화된 윤활제 조성물의 산화 성능 및 저온 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

- C10G 2300/202 (2013.01)
- C10G 2300/302 (2013.01)
- C10G 2400/10 (2013.01)
- C10M 2203/1006 (2013.01)
- C10M 2203/1025 (2013.01)
- C10M 2203/1045 (2013.01)
- C10M 2203/1065 (2013.01)
- C10N 2020/02 (2020.05)
- C10N 2020/065 (2020.05)

(30) 우선권주장

- 62/356,749 2016년06월30일 미국(US)
- 15/468,380 2017년03월24일 미국(US)
- 15/468,406 2017년03월24일 미국(US)

(72) 발명자

슈클라 요기 브이

미국 뉴저지주 08003 체리 힐 매도우 레인 7

베이커 찰스 엘 주니어

미국 펜실베이니아주 19373 토론티 메델 드라이브 21

하기 브라이언 이

미국 뉴저지주 08619 해밀턴 뉴 콜로니 드라이브 58

시진 데브라 에이

미국 뉴저지주 08831 먼로 로라일 웨이 11

프루체이 켈달 에스

미국 펜실베이니아주 18045 이스턴 제프리 레인 1416

명세서

청구범위

청구항 1

5 내지 95 중량%의 제 1 베이스 스톡 및 5 내지 95 중량%의 제 2 베이스 스톡을 포함하는 베이스 스톡 블렌드 (base stock blend)로서,

상기 제 1 베이스 스톡이, 90 중량% 이상의 포화물; 및 자외선(UV) 분광법에 의해 측정될 때 일정 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하고, 280 내지 320 nm에서 0.015 l/g-cm 미만의 흡수율; 275 nm에서 0.011 l/g-cm 미만의 흡수율; 302 nm에서 0.013 l/g-cm 미만의 흡수율; 및 325 nm에서 0.0008 l/g-cm 미만의 흡수율; 80 내지 120의 점도 지수(VI); 및 100°C에서 4 내지 6 cSt의 동점도(kinematic viscosity)를 포함하고,

상기 제 2 베이스 스톡이, 90 중량% 이상의 포화물; 및 자외선(UV) 분광법에 의해 측정될 때 일정 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하고, 280 내지 320 nm에서 0.015 l/g-cm 미만의 흡수율; 80 내지 120의 점도 지수(VI); 및 100°C에서 10 내지 14 cSt의 동점도를 포함하고,

상기 포화물이 사이클로파라핀계 종들(species)을 포함하고 상기 방향족 화합물이 -4 X-클래스의 나프테노방향족 종들을 포함하고, 상기 사이클로파라핀계 종들 및 상기 나프테노방향족 종들의 3+ 고리 종들이 모든 포화물 및 방향족 화합물의 총 중량%를 기준으로 10.8 중량% 미만이고,

상기 포화물이 사이클로파라핀계 종들을 포함하고 상기 방향족 화합물이 -6 X-클래스의 나프테노방향족 종들을 포함하고, 상기 사이클로파라핀계 종들 및 상기 나프테노방향족 종들의 4+ 고리 종들이 모든 포화물 및 방향족 화합물의 총 중량%를 기준으로 3.2 중량% 미만인, 베이스 스톡 블렌드.

청구항 2

제 1 항의 베이스 스톡 블렌드; 및

소량의, 내마모 첨가제, 점도 개질제, 산화방지제, 세정제, 분산제, 유동점 강하제, 부식 억제제, 금속 불활성 화제, 씰(seal) 상용성화제, 해유화제(demulsifying agent), 소포제, 억제제, 방청 첨가제, 및 이들의 조합물 중에서 선택된 하나 이상의 첨가제

를 포함하는 윤활유.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 베이스 스톱, 베이스 스톱의 블렌드, 베이스 스톱을 함유하는 배제형화된 윤활제 조성물 및 베이스 스톱의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 조성이 유리한 베이스 스톱을 통해 제형화된 윤활제 조성물의 산화 성능 및 저온 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 엔진 오일은 자동차 엔진 및 디젤 엔진에서의 사용을 목적으로 하는 완제품 크랭크케이스 윤활제이며, 2개의 일반적인 구성요소, 즉 베이스 스톱 또는 베이스 오일(하나의 베이스 스톱 또는 베이스 스톱의 혼합물) 및 첨가제로 구성된다. 베이스 오일은 완제품 윤활제의 주요 구성성분이며 엔진 오일의 특성에 크게 기여한다. 일반적으로, 몇 개의 윤활화 베이스 오일은 개별 윤활화 베이스 오일과 개별 첨가제의 혼합물을 변화시킴으로써 다양한 엔진 오일을 제조하는 데 사용된다.

[0003] 정부 기관(예를 들어, 미국석유회(American Petroleum Institute))은 엔진 오일의 사양을 정의하는 데 도움을 준다. 점차적으로, 엔진 오일의 사양은 우수한 저온 특성과 높은 산화 안정성을 가진 제품을 요구하고 있다. 현재, 엔진 오일에 블렌딩된 베이스 오일의 일부분만이 가장 까다로운 엔진 오일 사양을 충족시킬 수 있다. 현재, 제형화기는 그룹 I, II, III, IV 및 V를 포함한 다양한 범위의 베이스 스톱을 사용하여 제품을 제형화한다.

[0004] 베이스 오일은 일반적으로 진공 증류 조작으로부터 회수된 고비점 분획들로부터 회수된다. 이들은 석유-유도된 또는 합성원유(syncrude)-유도된 공급물 스톱으로부터 제조될 수 있다. 첨가제는 완제품 윤활제의 특정 특성들을 향상시키기 위해 첨가되는 화학 물질로 완제품 윤활유의 등급에 대한 최소 성능 기준을 충족시킨다. 예를 들어, 엔진 오일에 첨가된 첨가제는 윤활제의 안정성을 향상시키고, 점도를 증가시키며, 점도 지수를 높이고, 침착물을 제어하는 데 사용될 수 있다. 첨가제는 값비싸고 완제품 윤활제에 혼화성 문제를 일으킬 수 있다. 이러한 이유로, 엔진 오일의 첨가제 함량을 적절한 요건을 충족시키는 데 필요한 최소량으로 낮추는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0005] 제형은 증가된 품질 요구로 인해 변형된다. 뛰어난 저온 특성과 산화 안정성이 요구되는 엔진 오일에서 변화가 나타나며 새로운 엔진 오일 카테고리가 개발됨에 따라 이러한 변화가 계속되며, 산업용 오일은 또한 산화 안정성, 청결, 계면 특성 및 침착물 제어의 품질 향상을 위해 압박을 받고 있다.

[0006] 윤활화 베이스 오일 및 윤활유 제형 기술의 발전에도 불구하고, 제형화된 오일의 산화 성능(예를 들어, 엔진 오일 및 보다 긴 수명을 갖는 산업용 오일) 및 제형화된 오일의 저온 성능을 개선할 필요가 있다. 특히, 보다 많은 첨가제를 윤활유 제제에 첨가하지 않고도 제형화된 오일의 산화 성능 및 저온 성능을 개선시킬 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 베이스 스톱 및 베이스 스톱을 함유하는 제형화된 윤활제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 조성이 유리한 베이스 스톱을 통해 제형화된 윤활제 조성물의 산화 성능 및 저온 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다.

[0008] 본 발명은 부분적으로 100°C에서 약 4 내지 약 6 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톱에 관한 것이다. 이러한 베이스 스톱은 또한 본원에서 저점도 베이스 스톱, 저점도 윤활유 베이스 스톱 또는 저점도 제품으로 지칭된다. 베이스 스톱은 90 중량% 이상의 포화물; 및 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는, 자외선(UV) 분광법에 의해 측정되는 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하고; 약 1.05 이상의 사이클로파라핀 성능 비 및 약 4 내지 약 6 cSt의 100°C에서의 동점도를 갖는다.

[0009] 본 발명은 부분적으로 100°C에서 약 5 내지 약 6 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톱에 관한 것이다. 이러한 베이스 스톱은 또한 본원에서 저점도 베이스 스톱, 저점도 윤활유 베이스 스톱 또는 저점도 제품으로 지칭된다. 상기 베이스 스톱은 약 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는, 자외선(UV) 분광법에 의해 측정되는 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하고; 100 초과 또는 바람직하게는 110 초과의 점도 지수를 가지며, 약 1.05 초과의 사이클로파라핀 성능 비 및 약 5 내지 약 6 cSt의 100°C에서의 동점도를 갖는다.

- [0010] 본 발명은 또한 주성분으로서 베이스 스톡 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물을 갖는 윤활유에 관한 것이다. 베이스 스톡은 100℃에서 약 4 내지 약 6 cSt의 동점도를 가지며, 약 90 중량% 이상의 포화물; 및 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족 화합물을 포함하고, 약 1.05보다 큰 사이클로파라핀 성능 비를 갖는다.
- [0011] 일 실시양태에서, 본 발명의 약 4 내지 약 6 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는 베이스 스톡을 포함하는 윤활유는, ASTM D2272에 의한 회전 압력 용기 산화 시험(RVPOT)에 의해 측정시, 본 발명의 베이스 스톡 이외의 다른 베이스 스톡을 함유하는 윤활유의 산화 성능에 비해 개선된 산화 성능을 갖는다.
- [0012] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 약 4 내지 약 6 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는 베이스 스톡을 포함하는 윤활유는, B10 산화 시험으로 측정시, 본 발명의 베이스 스톡 이외의 다른 베이스 스톡을 함유하는 윤활유의 산화 안정성에 비해 개선된 산화 안정성을 갖는다.
- [0013] 추가의 실시양태에서, 본 발명의 약 4 내지 약 6 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는 베이스 스톡을 포함하는 윤활유는, ASTM D4684에 의한 소형-회전 점도계(MRV)에 의해 측정시, 본 발명의 베이스 스톡 이외의 다른 베이스 스톡을 함유하는 윤활유의 저온 성능에 비해 개선된 저온 성능을 갖는다.
- [0014] 본 발명은 또한 부분적으로 ASTM D2272에 의해 회전 압력 용기 산화 시험(RPVOT)에 의해 측정된 윤활유의 산화 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는 주성분으로서 100℃에서 약 4 내지 약 6 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톡; 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 베이스 스톡은 90 중량% 이상의 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과와 사이클로파라핀 성능 비를 갖는다. 상기 방법은 약 1.1 초과와 비를 달성하도록 사이클로파라핀 성능 비를 제어하는 것을 포함한다.
- [0015] 본 발명은 또한 부분적으로 ASTM D4684에 의해 소형-회전 점도계(MRV)에 의해 측정되는 윤활유의 저온 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는 주성분으로서 100℃에서 약 4 내지 약 6 cSt의 동점도 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 갖는 베이스 스톡을 포함한다. 베이스 스톡은 90 중량% 이상의 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05보다 큰 사이클로파라핀 성능 비를 갖는다. 상기 방법은 약 1.1보다 큰 비율을 달성하도록 사이클로파라핀 성능 비를 제어하는 단계; 모노사이클로파라핀계 중을 모든 포화물 및 방향족의 전체 중량%를 기준으로 약 41 중량% 초과로 제어하는 단계; 및/또는 이소파라핀계 중을 모든 포화물 및 방향족의 총 중량%를 기준으로 약 21 중량% 초과로 제어하는 단계를 포함한다.
- [0016] 본 발명은 부분적으로 100℃에서 약 10 내지 약 14 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톡에 관한 것이다. 이러한 베이스 스톡은 또한 본원에서 고점도 베이스 스톡, 고점도 윤활유 베이스 스톡 또는 고점도 제품으로 지칭된다. 상기 베이스 스톡은, 약 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과와 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과와 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다.
- [0017] 본 발명은 부분적으로 100℃에서의 동점도가 약 10 내지 약 14 cSt이며, 점도 지수(VI)가 약 80 내지 약 120이고, 바람직하게는 약 100 내지 120이고, 유동점은 약 -12℃ 미만이다. 베이스 스톡은, 약 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과와 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과와 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다.
- [0018] 본 발명은 또한 주성분으로서 베이스 스톡 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물을 갖는 윤활유에 관한 것이다. 베이스 스톡은 100℃에서 약 10 내지 약 14 cSt의 동점도를 가지며, 약 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과와 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05보다 큰 사이클로파라핀 성능 비를 갖는다.
- [0019] 본 발명은 또한 주성분으로서 베이스 스톡 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물을 갖는 윤활유에 관한 것이다. 베이스 스톡은 100℃에서 약 10 내지 약 14 cSt의 동점도, 약 80 내지 약 120의 점도 지수

(VI) 및 약 -12℃ 미만의 유동점을 가지며, 약 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05보다 큰 사이클로파라핀 성능 비를 갖는다.

[0020] 일 실시양태에서, 본 발명의 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는 베이스 스톱을 포함하는 윤활유는, ASTM D2272에 의한 회전 압력 용기 산화 시험(RPVOT)에 의해 측정된 바와 같이, 본 발명의 베이스 스톱 이외의 베이스 스톱을 함유하는 윤활유의 산화 성능과 비교하여 개선된 산화 성능을 갖는다.

[0021] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는 베이스 스톱을 포함하는 윤활유는 B10 산화 시험에 의해 측정시 본 발명의 베이스 스톱 이외의 베이스 스톱을 함유하는 윤활유의 산화 안정성과 비교하여 개선된 산화 안정성을 갖는다.

[0022] 추가의 실시양태에서, 본 발명의 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는 베이스 스톱을 포함하는 윤활유는 ASTM D4684에 의해 소형-회전 점도계(MRV)에 의해 측정시 본 발명의 베이스 스톱 이외의 베이스 스톱을 함유하는 윤활유의 저온 성능에 비해 개선된 저온 성능을 갖는다.

[0023] 추가의 실시양태에서, 5 내지 95 중량%의 제 1 베이스 스톱 및 5 내지 95 중량%의 제 2 베이스 스톱을 포함하는 베이스 스톱 블렌드가 제공된다. 제 1 베이스 스톱은, 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.1보다 큰 사이클로파라핀 성능 비 및 약 4 내지 약 6 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다. 제 2 베이스 스톱은, 약 90 중량% 이상의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과 포화물 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다.

[0024] 본 발명은 또한 ASTM D2272에 의해 회전 압력 용기 산화 시험(RPVOT)에 의해 측정된 윤활유의 산화 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는 주성분으로서 100℃에서 약 10 내지 약 14 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톱; 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 베이스 스톱은 적어도 약 90 중량%의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과 포화물 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다. 상기 방법은 약 1.05 초과 포화물 사이클로파라핀 성능 비를 달성하도록 사이클로파라핀 성능 비를 제어하는 단계를 포함한다.

[0025] 본 발명은 또한 ASTM D2272에 의해 회전 압력 용기 산화 시험(RPVOT)에 의해 측정된 윤활유의 산화 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는, 주성분으로서 약 10 내지 약 14 cSt의 100℃에서의 동점도, 약 80 내지 약 120의 점도 지수(VI) 및 약 -12℃ 미만의 유동점을 갖는 베이스 스톱; 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 베이스 스톱은 적어도 약 90 중량%의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.3보다 큰 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다. 상기 방법은 약 1.05 초과 포화물 사이클로파라핀 성능 비를 달성하도록 사이클로파라핀 성능 비를 제어하는 단계를 포함한다.

[0026] 본 발명은 또한 부분적으로는 ASTM D4684에 의해 소형-회전 점도계(MRV)에 의해 측정되는 윤활유의 저온 성능을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는 주 성분으로서 100℃에서 약 10 내지 약 14 cSt의 동점도를 갖는 베이스 스톱 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 베이스 스톱은 적어도 약 90 중량%의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과 포화물 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다. 상기 방법은 약 1.05 초과 포화물 사이클로파라핀 성능 비를 달성하도록 사이클로파라핀 성능 비를 제어하는 단계; 모노사이클로 파라핀 중을 모든 포화물과 방향족의 전체 중량%를 기준으로 약 39 중량% 초과로 제어하는 단계; 및/또는 이소파라핀 중을 모든 포화물과 방향족의 전체 중량%를 기준으로 약 25 중량% 초과로 제어하는 단계를 포함한다.

[0027] 본 발명은 또한 부분적으로 ASTM D4684에 의해 소형-회전 점도계(MRV)에 의해 측정되는 윤활유의 저온 성능을

개선시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는 주성분으로서 약 10 내지 약 14 cSt의 100℃에서의 동점도, 약 80 내지 약 120의 점도 지수(VI) 및 약 -12℃ 미만의 유동점을 갖는 베이스 스톱 및 부성분으로서 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 베이스 스톱은 적어도 약 90 중량%의 포화물, 바람직하게는 98 중량% 초과인 포화물; 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 포함하는 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 바와 같은 양과 분포의 방향족을 포함하고; 약 1.05 초과인 사이클로파라핀 성능 비 및 약 10 내지 약 14 cSt 사이의 100℃에서의 동점도를 갖는다. 상기 방법은 약 1.05 초과인 비를 달성하도록 사이클로파라핀 성능 비를 제어하는 단계; 모노사이클로파라핀계 종을 모든 포화물과 방향족의 전체 중량%를 기준으로 약 39 중량% 초과로 제어하는 단계; 이소파라핀 종을 모든 포화물과 방향족의 전체 중량%를 기준으로 약 25 중량% 초과로 제어하는 단계를 포함한다.

[0028] 놀랍게도, 본 발명에 따르면, 제형화된 오일의 산화 성능은 총 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 함량 또는 제형화된 오일을 혼합하는 데 사용되는 베이스 오일 중의 다중-고리 사이클로파라핀계 종 및 나프테노방향족 종의 상대적 양을 조절함으로써 개선될 수 있음이 밝혀졌다. 또한, 본 발명에 따르면, 놀랍게도, 제형화된 오일의 저온 성능은 이소파라핀 및 모노사이클로파라핀계 종의 양을 증가시키고/시키거나 제형화된 오일을 혼합하는 데 사용되는 베이스 오일 중의 이소파라핀 종을 개선시킴으로써 개선될 수 있음이 밝혀졌다.

[0029] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 이하의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 멀티-스테이지 반응 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른 멀티-스테이지 반응 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.
- 도 3은 제 1 반응 스테이지에 대한 촉매 배열의 예를 개략적으로 도시한다.
- 도 4는 제 2 반응 스테이지에 대한 촉매 배열의 예를 개략적으로 도시한다.
- 도 5는 본 발명의 다른 실시양태에 따른 3-스테이지 반응 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.
- 도 6은 본 발명의 다른 실시양태에 따른 4-스테이지 반응 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.
- 도 7은 본 발명의 다른 실시양태에 따른 또 다른 3-스테이지 반응 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.
- 도 8은 본 발명의 실시양태에 따른 X-클래스 및 Z-클래스의 예시적인 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물을 도시한다.
- 도 9는 참조예 저점도 베이스 스톱의 조성 및 비교된 본 발명의 예시적인 저점도 베이스 스톱의 조성 및 특성을 도시한다.
- 도 10은 참조예 고점도 베이스 스톱의 조성 및 비교된 본 발명의 예시적인 고점도 베이스 스톱의 조성 및 특성을 도시한다.
- 도 11은 본 발명의 고점도 베이스 스톱 및 전형적인 상업용 베이스 스톱 샘플에 대한 시차 주사 열량계(DSC) 가열 곡선을 도시한다.
- 도 12는 본 발명의 베이스 스톱 및 참조예 베이스 스톱을 사용하여 제형화된 20W-50 엔진 오일에 대한 유동점대 ASTM D4684에 의해 측정된 소형-회전 점도계(MRV) 겉보기 점도를 도시한다.
- 도 13은 품질 차이를 나타내기 위해 유사한 품질의 경쟁적인 고점도 베이스 스톱에 대한 본 발명의 고점도 그룹 II 베이스 스톱을 갖는 터빈 오일 제형에 대해 ASTM D2272에 의해 측정된 비교용 RPVOT 시간을 그래프로 도시한다.
- 도 14는 품질 차이를 나타내기 위해 유사한 품질의 경쟁적인 저점도 베이스 스톱에 대한 본 발명의 저점도 그룹 II 베이스 스톱을 갖는 터빈 오일 제형에 대해 ASTM D2272에 의해 측정된 비교용 RPVOT 시간을 그래프로 도시한다.
- 도 15는 본 발명의 예시적인 저점도 및 고점도 베이스 스톱의 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 방향족 화합물의 물리적 특성 및 분포를 도시한다.
- 도 16은 윤활유 베이스 스톱에서 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 방향족 화합물의 양 및 분포의 비교를 도시

한다(즉, 미국 특허 출원 공개 제2013/0264246호의 4.5 cSt 베이스 스톡, 미국 특허 출원 공개 제2013/0264246 호에 개시된 4.5 cSt 상태의 베이스 스톡, 본 발명의 5 cSt 베이스 스톡 및 본 발명의 11+ cSt 베이스 스톡).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위 내의 모든 수치들은 "약" 또는 "대략적인" 지정 값에 의해 변형되며, 당업자에게 공지된 실험 오차 및 편차를 고려한다.
- [0032] 윤활유의 점도-온도 관계는 특정 적용례를 위해 윤활제를 선택할 때 고려해야 하는 중요한 기준 중 하나이다. 점도 지수(VI)는 주어진 온도 범위 내에서 오일의 점도 변화율을 나타내는 실험적이며 단위가 없는 수치이다. 온도에 따른 점도 변화가 비교적 큰 유체는 점도 지수가 낮다고 알려져 있다. 예를 들어, 저 VI 오일은 고 VI 오일보다 상승된 온도에서 묽어진다. 일반적으로, 고 VI 오일은 고온에서 점도가 높아 윤활 필름이 더 좋거나 진해지고 접촉 기계 요소를 보다 잘 보호하므로 더 바람직하다.
- [0033] 다른 양태에서, 오일 작동 온도가 감소함에 따라, 고 VI 오일의 점도는 저 VI 오일의 점도만큼 증가하지 않을 것이다. 이것은 저 VI 오일의 과도한 고 점도가 작동 기계의 효율을 감소시킬 것이기 때문에 유리하다. 따라서, 고 VI(HVI) 오일은 고온 및 저온 작동 모두에서 성능 이점이 있다. VI는 ASTM 방법 D 2270-93[1998]에 따라 결정된다. VI는 ASTM 방법 D 445-01을 사용하여 40°C 및 100°C에서 측정된 동점도와 관련이 있다.
- [0034] 본원에 사용된 "주성분"이란 용어는 본 발명의 윤활유 중에 약 50 중량% 초과 양으로 존재하는 성분(예를 들어, 베이스 스톡)을 의미한다.
- [0035] 본원에 사용된 "부성분"이란 용어는 본 발명의 윤활유 중에 약 50 중량% 미만의 양으로 존재하는 성분(예를 들어, 하나 이상의 윤활유 첨가제)을 의미한다.
- [0036] 윤활유 베이스 스톡
- [0037] 본 발명에 따르면, 베이스 오일 조성물 또는 윤활유 베이스 스톡은, 시판되는 베이스 스톡에 대해 이전에 공지된 것보다 상이한 모노사이클로파라핀 및 다중-고리 사이클로파라핀계 중 및 나프테노방향족 중의 상이한 상대적 양을 가지도록 제공된다. 본 발명의 다양한 실시양태에 따르면, 베이스 스톡은 API 그룹 II 또는 그룹 III 베이스 스톡, 특히 API 그룹 II 베이스 스톡이다. 또한, 본 발명에 따르면, 총 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 함량 또는 제형화된 오일을 혼합하는 데 사용되는 베이스 오일 중의 다중-고리 사이클로파라핀계 중 및 나프테노방향족 중의 상대적 양을 조절함으로써 제형화된 오일의 산화 성능을 개선시키는 방법이 제공된다. 또한, 본 발명에 따르면, 이소파라핀 및 모노사이클로파라핀계 중의 양을 증가시키고/시키거나 제형화된 오일을 혼합하는 데 사용되는 베이스 오일 중의 이소파라핀 중을 개질시킴으로써 제형화된 오일의 저온 성능을 개선시키는 방법이 제공된다.
- [0038] 본원에 기술된 방법은 엔진 오일 제형 중의 개선된 저온 성능 및 터빈 오일 제형 중의 개선된 산화 성능을 제공하는 독특한 윤활유 베이스 스톡을 제조하는 데 사용된다. 독특한 윤활유 베이스 스톡의 조성상의 이점은 이성질체들로 구성된 분자 배열을 포함하는 분포의 포화물 부분으로부터 유래된 것으로 생각된다. 본 발명은, 본원에서 확인된 유의한 중의 함량을 증가시키거나 본원에서 확인된 악성 활성 중의 함량을 조절함으로써, ASTM D4684에 의해 측정된 저온 성능을 위한 제형화된 오일 MRV(소형-회전 점도계) 또는 ASTM D2272에 의해 측정된 산화 성능을 위한 제형화된 오일 RPVOT(회전 압력 용기 산화 시험)와 같은 윤활유 베이스 스톡의 저온 및 산화 성능을 제어하기 위한 방법을 제공한다. 본원의 윤활유는 승용차 엔진 오일(PVEO) 제품으로서 특히 유리하다.
- [0039] 본 발명의 윤활유 베이스 스톡은 전형적으로 통상적인 윤활유 베이스 스톡에 비해 몇 가지 장점을 제공하는데, 그 예로는 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV 겉보기 점도와 같은 엔진 오일의 개선된 저온 특성 및 터빈 오일에서 ASTM D2272에 의해 측정된 RPVOT 산화 안정성 시간과 같은 개선된 산화 성능을 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 본원에서 사용된 수첨 분해 공정은 베이스 스톡 중의 탄화수소 분자들의 부가적인 고리 포화, 개환, 수첨 분해 및 이성질체화를 위한 유연성을 제공한다.
- [0040] 본원에 사용된 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족은 X-클래스 및 Z-클래스로 분류될 수 있다. 도 8은 본 발명의 실시양태에 따른 X-클래스 및 Z-클래스의 예시적인 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을 도시한다. 도 8을 참조하면, 임의의 고리 구조에 파라핀 측쇄의 첨가는 X-클래스를 변화시키지 않을 것이다. 이는 포화된 알킬 측쇄가 C_mH_{2m} 의 화학식을 가질 수 있기 때문에 우세한 종에서 볼 수 있다. 따라서, C_nH_{2n+x} 에 C_mH_{2m} 의 추가는 여전히 화학식 $C_{n+m}H_{2(n+m)+x}$ 에 속하는 $C_{(n+m)}H_{2(n+m)+x}$ 이다.

- [0041] 또한, 도 8을 참조하면, 알킬 나프테노방향족 중이 $Z = -2$ (고리 + 이중 결합 -1)인 화학식 C_nH_{2n+Z} 를 따르며, 분자의 Z-클래스를 제공한다. Z-클래스는 랩-어라운드(wrap-around)로 X-클래스로 전환된다. 따라서, $Z = -10$ 까지, X-클래스 및 Z-클래스는 동일하다. 그러나, -12 의 Z-클래스는 $+2$ 의 X-클래스와 동일하고; -14 의 Z-클래스는 0 의 X-클래스와 동일하고; 기타 14 (의 배수)에서 Z-클래스를 뺀 식에 의해 X-클래스가 $2, 0, -2, -4, -6, -8$ 또는 -10 이 된다. Z-클래스는 또한 화학식 $C_nH_{2n+Z}Y$ (여기서, Y는 헤테로원자(S, N 등))를 갖는 헤테로-나프테노방향족 중에 대해서도 작용할 것이다. 이들은 헤테로원자성 탄화수소 중의 함량이 거의 없는 그룹 II 베이스 스톱이다. Z-클래스 정의는 문헌[Klaus H.Altgelt and Mieczyslaw M.Boduszynski, Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions, CRC Press, 1993]에 기재되어 있다.
- [0042] 본 발명에 따르면, 독특한 조성물(도 9 및 10의 예)을 갖는 그룹 II 베이스 스톱은 공급물 스톱(즉, 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 진공 가스 오일 공급물 스톱)을 사용한 수침 분해 공정에 의해 제조되고 3.5 cst 내지 13 cst의 범위의 베이스 스톱 점도를 나타낸다. 조성의 차이는 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 고리 종의 분포의 차이를 포함하고 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족에 비해 하나의 고리의 상대적 양을 증가시킨다. 도 9 및 10은, 각각 라인 14를 참조하면, 본 발명의 저점도 베이스 스톱에서 1.1을 초과하고 본 발명의 고점도 베이스 스톱에서 1.2를 초과하는 사이클로파라핀 성능 비를 나타낸다.
- [0043] 100°C 에서의 동점도가 8 cSt보다 큰 베이스 스톱에 대한 사이클로파라핀 성능 비, 즉 본 발명의 고점도 베이스 스톱의 사이클로파라핀 성능 비는 시험 샘플로서 100°C 에서의 동점도가 0.3 cSt 이내인 2016년 또는 그 이전의 중질 중성 그룹 II 시판 샘플에서의 동일한 비율에 대한 상기 베이스 스톱 중의 모노사이클로파라핀계(0의 수소 결핍 X-클래스) 내지 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종(수소 결핍 X-클래스가 $-2, -4, -6, -8$ 및 -10 인 종들의 합계)의 비로서 계산되며, 이때 모노사이클로파라핀계 내지 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 양은 모두 동일한 교정으로 동일한 기기 상에서 GCMS를 사용하여 측정된다.
- [0044] 유사하게, 100°C 에서의 동점도가 8 cSt보다 낮은 베이스 스톱에 대한 성능 비, 즉 본 발명의 저점도 베이스 스톱의 사이클로파라핀 성능 비는 시험 샘플로서 100°C 에서의 동점도가 0.3 cSt 이내인 2016년 또는 그 이전의 경질 중성 그룹 II 시판 샘플에서의 동일한 비율에 대한 상기 베이스 스톱 중의 모노사이클로파라핀계(0의 수소 결핍 X-클래스) 내지 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종(수소 결핍 X-클래스가 $-2, -4, -6, -8$ 및 -10 인 종들의 합계)의 비로서 계산되며, 이때 모노사이클로파라핀계 내지 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 양은 모두 동일한 교정으로 동일한 기기 상에서 GCMS를 사용하여 측정된다.
- [0045] 또한, 본 발명의 베이스 스톱에서, 도 9 및 10에 도시된 바와 같이, 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족의 절대 값은 각각 15, 16 및 17행의 2+, 3+ 및 4+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족의 경우 소정 범위의 점도에 걸쳐 상업적으로 공지된 베이스 스톱과 비교하여 본 발명의 베이스 스톱에서 더 낮다. 구체적으로, 본 발명의 예시적인 베이스 스톱은, 저점도 생성물에서, 도 8에 도시된 바와 같이 $-2X$ -클래스를 갖는 35.7% 미만의 종은 주로 -2 X-클래스의 2+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을, 도 8에 도시된 바와 같이 -4 X-클래스를 갖는 11.0% 미만의 종은 주로 -4 X-클래스의 3+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을, 도 8에 도시된 바와 같이 -6 X-클래스를 갖는 3.7% 종은 주로 -6 X-클래스의 4+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을 나타내고, 고점도 생성물에서는, 도 8에 도시된 바와 같이 -2 X-클래스를 갖는 39% 미만의 종은 주로 -2 X-클래스의 2+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을, 도 8에 도시된 바와 같이 -4 X-클래스를 갖는 10.8% 미만의 종은 주로 -4 X-클래스의 3+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을, 도 8에 도시된 바와 같이 -6 X-클래스를 갖는 3.2% 종은 주로 -6 X-클래스의 4+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을 나타낸다. 비교적 적은 양의 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물은 3개의 고리 종(각각 도 9 및 10의 라인 7)의 개개의 수를 관찰함으로써 알 수 있다; 저점도 생성물의 경우 7.8% 미만이고 고점도 생성물의 경우 7.9% 미만이다. 또한, 본 발명의 베이스 스톱은 또한 전체 점도 범위에 걸쳐 비교적 많은 양의 모노사이클로파라핀계 종의 보다 많은 양을 나타낸다; 저점도 베이스 스톱은 40.7% 초과 초과, 고점도 베이스 스톱은 38.8% 초과이다. 또한, 본 발명의 베이스 스톱은 도 8에 도시된 것과 대응하는 동일한 X-클래스의 나프테노방향족 종, 바람직하게는 총량이 5% 미만, 보다 바람직하게는 총량이 2% 미만일 수 있다.
- [0046] 또한, 광역 절단 공급물을 사용하면 더 경질의 베이스 스톱과 함께 생산되는 더 중질의 베이스 스톱에 대해 추가적인 장점을 제공한다. 도 10의 라인 4에서 볼 수 있듯이, 고점도 스톱은 상업적 베이스 스톱과 비교하여 현저히 낮은 총 사이클로파라핀 함량(75% 미만)을 나타내며 평균 80%에 이른다.
- [0047] 또한, 저점도 및 고점도 베이스 스톱은 비교적 높은 VI를 나타내고, 본 발명의 고점도 베이스 스톱은 106 내지 112 범위, 예를 들어 109 내지 112 범위의 VI를 갖는다. 또한, 본 발명의 저점도 및 고점도 베이스 스톱은 총

직하계는 36% 미만, 보다 바람직하게는 32% 미만, 보다 더 바람직하게는 30% 미만을 차지하고;

- [0063] GCMS로 측정시 -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들의 합은, 즉 3+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들은 10.5% 미만, 또는 10% 미만, 또는 9% 미만, 또는 8% 미만; 바람직하게는 10.5% 미만, 보다 바람직하게는 9% 미만, 보다 더 바람직하게는 8% 미만을 차지하고;
- [0064] GCMS로 측정시 -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들의 합은, 즉 4+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들은 2.8% 미만, 또는 2.8% 미만; 바람직하게는 2.8% 미만, 보다 바람직하게는 2.7% 미만, 보다 더 바람직하게는 2.5% 미만을 차지하고;
- [0065] ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 엡실론 탄소 원자 13 초과, 또는 14 초과, 14.5 초과; 바람직하게는 ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 엡실론 탄소 원자 13 초과, 바람직하게는 14 초과, 보다 바람직하게는 14.5 초과에 의해 입증되는 바와 같은 종들의 이소파라핀/알킬 부분 상의 비교적 높은 분지화도;
- [0066] ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 알파 탄소 원자 2.7 초과, 또는 2.8 초과, 2.85 초과, 또는 2.9 초과, 또는 2.95 초과; 바람직하게는 ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 알파 탄소 원자 2.8 초과, 보다 바람직하게는 2.9 초과, 보다 더 바람직하게는 2.95 초과에 의해 입증되는 바와 같은 종들의 이소파라핀/알킬 부분 상의 비교적 큰 장쇄 분지 개수; 및
- [0067] DSC 방법에 의한 미세결정성 왁스의 용융과 함께 급격한 열 흐름 증가 속도(0.0005 내지 0.0015 W/g.T)를 특징으로 하는 잔류 왁스 분포.
- [0068] 본 발명의 베이스 스톡은 전형적인 그룹 II 베이스 스톡과 비교하여 총 사이클로파라핀의 함량이 낮다. 이것은 경쟁 베이스 스톡에 비해 본 발명의 베이스 스톡의 VI 이점을 제공한다고 여겨진다. 놀랍게도, 본 발명의 베이스 스톡은 전체 사이클로파라핀 함량 및 나프테노방향족 종의 함량이 낮더라도 X-클래스 0 고리 종들(모노사이클로파라핀계 종들에 상응함)의 함량이 더 높다. 이론에 구속되지 않지만, 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족의 더 적은 양에 대한 하나의 가설은, 낮은 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을 유도하는 개환 반응이 본 발명의 베이스 스톡을 제조하는 데 사용되는 공정 조건 하에서 높은 선택성을 가질 수 있다는 것이다. 본 발명의 베이스 스톡을 제조하는 데 사용된 공정 계획은 잠재적으로 VI를 개선시키는 개환 반응을 선호할 수 있는 낮은 황(스윗(sweet)) 가공 조건 하에서 산성 부위를 갖는 귀금속 촉매의 보다 큰 사용을 가능하게 한다.
- [0069] 본 발명에 따르면, 이소파라핀 및 모노사이클로파라핀계 종들의 양을 증가시킴으로써 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV를 개선시키는 방법이 제공된다. 본원에 기술된 바와 같이, 본 발명의 베이스 스톡은 저온 성능의 향상에 기여할 수 있는 보다 낮은 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 함량 및 보다 높은 모노사이클로파라핀 함량을 갖는다. 이것은 사이클로파라핀 함량의 비교적 작은 변화가 저온 성능에 영향을 미치지 않을 것으로 예상되기 때문에 놀랍다. 기여할 수 있는 사이클로파라핀 및/또는 분지형 장쇄 파라핀을 포함하는 포화된 종들의 흥미로운 분포가 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 일 실시양태에서, 본 발명은 보다 심각한 처리에 의해 다중-고리 사이클로파라핀을 모노-사이클로파라핀으로 전환시킨 다음 이 베이스 오일을 낮은 다중-고리 사이클로파라핀계 종들과 블렌딩하여 제형으로 제조함으로써 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV 성능을 개선시키는 방법을 제공한다.
- [0070] 본 발명에 따르면, 다중-고리 사이클로파라핀계 종 및 나프테노방향족 종들을 감소시킴으로써 ASTM D2272에 의해 측정된 회전 압력 용기 산화 시험(RPVOT)을 개선시키는 방법이 제공된다. 본 발명의 베이스 스톡, 특히 고점도 베이스 스톡은 유사 점도 API 그룹 II 베이스 스톡보다 방향적으로 낮은 양의 사이클로파라핀을 나타낸다. 또한, 이러한 베이스 스톡에서의 개별 사이클로파라핀 유형의 분자 분포는 유사한 점도 경쟁력의 그룹 II 베이스 스톡의 경우와 상이하다. 본 발명의 베이스 스톡의 전체 조성 차이는 터빈 오일 제형상의 ASTM D2272에 의해 RPVOT로 측정된 방향적으로 보다 우수한 산화 안정성을 초래한다. 이론에 의해 제한되지는 않지만, 특정 유형의 사이클로파라핀계 분자가 산화 개시 반응의 억제에 의해 또는 용액 중의 산화 생성물을 유지함으로써 보다 우수한 산화 안정성을 제공하기 위해 다른 유형의 사이클로파라핀계 분자보다 바람직한 것으로 여겨진다. 또한, 이소파라핀계 분자는 사이클로파라핀계 분자보다 더 바람직할 수 있다고 여겨진다. 그 결과 RPVOT 평균 시간이 길어진다. 따라서, 본 발명은 하기와 같이 조성 공간 당 다중-고리 사이클로파라핀계 종 및 나프테노방향족 종을 특이적으로 환원시킴으로써 산화 안정성을 제어하는 방법을 제공한다:
- [0071] 전반적인 사이클로파라핀 분자 함량은 경쟁 베이스 스톡보다 2 내지 7% 낮고;

- [0072] 단일 고리 클래스의 사이클로파라핀계 분자는 2 내지 4% 더 높고;
- [0073] 2개의 고리 클래스의 사이클로파라핀계 분자는 2 내지 5% 더 낮고;
- [0074] 3개 고리 클래스의 사이클로파라핀계 분자는 1 내지 6% 더 낮고;
- [0075] 모든 4개의 수소 결핍 클래스 및 나프테노방향족 분자의 합은 약 2 내지 6% 더 낮은 약 10%이다.
- [0076] 베이스 오일은 본 발명의 엔진 또는 다른 기계적 구성요소 오일 유회제 조성물의 주성분을 구성하고 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 50 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 70 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 85 내지 약 95 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 첨가제는 본 발명의 엔진 또는 다른 기계적 구성요소 오일 유회제 조성물의 부성분을 구성하고 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 50 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 15 중량% 미만의 양으로 존재한다.
- [0077] 원하는 경우 베이스 오일의 혼합물 예를 들어 베이스 스톱 성분 및 보조-베이스 스톱 성분을 사용할 수 있다. 보조-베이스 스톱 성분은 본 발명의 유회유에 약 1 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 95 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 90 중량%의 양으로 존재한다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 저점도 및 고점도 베이스 스톱은 5 내지 95 중량%의 저점도 베이스 스톱 및 5 내지 95 중량%의 저점도 베이스 스톱을 포함하는 베이스 스톱 블렌드의 형태로 사용된다. 바람직한 범위는 10 내지 90 중량%의 저점도 베이스 스톱 및 10 내지 90 중량%의 고점도 베이스 스톱을 포함한다. 베이스 스톱 블렌드는 가장 일반적으로 엔진 또는 다른 기계적 구성요소 오일 유회제 조성물에서 저-점도 베이스 스톱 15 내지 85 중량% 및 고-점도 베이스 스톱 15 내지 85 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%의 저-점도 베이스 스톱 및 20 내지 80 중량%의 고점도 베이스 스톱, 및 보다 바람직하게는 25 내지 75 중량%의 저-점도 베이스 스톱 및 25 내지 75 중량%의 고점도 베이스 스톱의 양으로 사용된다.
- [0078] 본 발명의 제 1 바람직한 양태에서, 본 발명의 저점도 베이스 스톱은 엔진 또는 다른 기계적 구성요소 오일 유회제 조성물에서 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 99 중량%, 약 70 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 85 내지 약 95 중량% 범위의 양으로, 또는 예를 들어 유일한 베이스 오일로서 사용된다. 본 발명의 제 2 바람직한 양태에서, 본 발명의 고점도 베이스 스톱은 엔진 또는 다른 기계적 구성요소 오일 유회제 조성물에서 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 70 내지 약 95 중량%, 및 더욱 바람직하게는 약 85 내지 약 95 중량%의 양으로, 또는 예를 들어 유일한 베이스 오일로서 사용된다.
- [0079] 유회유에 대한 수첨 분해 공정은 본 발명의 우수한 저온 및 산화 성능을 갖는 조성이 유리한 베이스 스톱을 제조하는 데 사용될 수 있다. 공급물 스톱(즉, 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 진공 가스 오일 공급물 스톱)은 점도 지수(VI)를 상승시키고 황 및 질소를 제거하는 수첨 처리 유닛인 제 1 스테이지를 통해 처리된다. 그 다음에, 더 낮은 비등 분자들이 제거되는 스트리핑 섹션이 뒤따른다. 중질 비등 분획은 수첨 분해, 탈랍 및 수첨 처리가 행해지는 제 2 스테이지로 들어간다. 공급물 스톱과 공정 접근법의 이러한 조합은 고유의 조성 특성을 갖는 베이스 스톱을 생성한다. 이러한 고유의 조성 특성은 생성된 저점도 및 고점도 베이스 스톱 모두에서 관찰된다.
- [0080] 유회유 베이스 스톱은 수첨 분해 공정에서 공급물 스톱(즉, 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 진공 가스 오일 공급물 스톱)을 처리하여 통상적으로 처리된 저점도 베이스 스톱에 비해 고유의 조성 특성을 갖는 저점도 생성물을 생성하는 저점도 컷에 대한 통상적인 VI 타겟을 충족시킴으로써 생성될 수 있다. 유회유 베이스 스톱 조성물은 진보된 분석 기술 예를 들어 가스 크로마토그래피 질량 분광법(GCMS), 초임계 유체 크로마토그래피(SFC), 탄소-13 핵 자기 공명(13C NMR), 양성자 핵 자기 공명(양성자-NMR) 및 시차 주사 열량계(DSC)를 조합하여 결정될 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따라 100°C에서 4 내지 6 cSt의 범위의 동점도를 갖는 그룹 II 저점도 유회유 베이스 스톱의 예가 도 9에 기재되어 있다. 유회유 및 유회화 베이스 스톱의 동점도는 ASTM 시험 방법 D445에 따라 측정된다. 참고로, 본 발명의 저점도 유회유 베이스 스톱은 동일한 점도 범위를 갖는 전형적인 그룹 II 저점도 베이스 스톱과 비교된다.
- [0081] 진술한 공정으로부터 처리된 고점도 생성물은 또한 본원에 기술된 독특한 조성 특성을 나타낼 수 있다. 10 내지 14 cSt 범위의 100°C에서의 동점도를 갖는 이러한 그룹 II 고점도 유회유 베이스 스톱의 예가 도 10에 기재되어 있다. 참고로, 본 발명의 고점도 유회유 베이스 스톱은 동일한 점도 범위를 갖는 전형적인 그룹 II 고점도 베이스 스톱과 비교된다.

- [0082] 보다 무거운 공급물 예를 들어 중질 증류물 또는 가스 오일 유형 공급물의 가공에 대한 한 가지 옵션은 상기 공급물의 일부를 전환시키기 위해 수첨 분해를 사용하는 것이다. 명시된 비등점 이하에서 전환되는 공급물의 부분, 예를 들어 700°F(371°C) 부분을 나프타 및 디젤 연료 생성물에 대해 사용할 수 있는 반면, 나머지 전환되지 않은 부분은 윤회유 베이스 스톱으로서 사용될 수 있다.
- [0083] 디젤 및/또는 윤회유 베이스 스톱의 수율 개선은 부분적으로 탈랍 촉매의 사용에 의해 가능해지는 대안적인 구성에 근거할 수 있다. 예를 들어, 제올라이트 Y계 수첨 분해 촉매는 환상 및/또는 분지된 탄화수소의 분해에 대해 선택적이다. 분지화가 없거나 거의 없는 파라핀계 분자는 목적하는 전환 수준을 성취하기 위해서 엄격한 수첨 분해 조건을 필요로 할 수 있다. 이는 공급물 중의 환상 및/또는 보다 심하게 분지된 분자의 과잉 분해를 생성시킬 수 있다. 촉매적 탈랍 공정은 파라핀계 분자의 분지화를 증가시킬 수 있다. 이는 증가된 수의 분자를 갖는 상기 파라핀계 분자를 보다 낮은 비등점 종들로 전환시키는 후속 수첨 분해 단계의 능력을 증가시킬 수 있다.
- [0084] 다양한 실시양태들에서, 고 비등 분자의 나프타 및 다른 덜 중요한 종들로의 전환을 최소화하면서 스위트(sweet) 또는 사우어(sour) 환경에 사용하기에 적합한 탈랍 촉매를 선택할 수 있다. 탈랍 촉매는, 초기 공급물의 수첨 처리, 수첨 처리된 공급물의 수첨 분해 및 수첨 분해로부터의 유출물의 탈랍, 및 임의적인 최종 수첨 처리를 포함하는 제 1 스테이지에서 통합 공정의 일부로 사용될 수 있다. 다르게는, 탈랍 단계는 수첨 분해 이전에 수첨 처리된 공급물 상에서 수행될 수 있다. 임의로, 수첨 분해 단계를 제거할 수 있다. 이어서, 상기 처리된 공급물을 분별분류하여, 특정 온도, 예를 들어 700°F(371°C) 미만에서 비등하는 공급물 부분을 분리해낼 수 있다. 이어서, 제 2 스테이지는, 상기 분별분류기로부터의 미전환된 하부 분획을 가공하는 데 사용될 수 있다. 상기 하부 분획은 추가 전환을 위해 수첨 분해되고, 임의로 수첨 후처리(hydrofinishing)되고, 임의로 탈랍될 수 있다.
- [0085] 통상적인 설계에서, 임의의 촉매적 탈랍 및/또는 수소이성질화는 별개 반응기에서 수행된다. 이는, 통상적인 촉매가, 수첨 분해 장치 유출물에 전형적으로 존재하는 헤테로원자 오염물질(예를 들어, H₂S, NH₃, 유기 황 및/또는 유기 질소)에 의해 중독되기 때문이다. 따라서, 통상적인 설계에서, 헤테로원자 오염물질의 양을 우선적으로 감소시키기 위해 분리 단계를 사용한다. 또한, 상기 수첨 분해 장치 유출물로부터 다양한 것을 분리하기 위해서 증류를 행할 필요가 있기 때문에, 상기 분리를 증류와 동시에, 따라서 탈랍 이전에 수행할 수 있다.
- [0086] 다양한 실시양태에서, 탈랍 촉매 층은, 분리 단계 없이, 제 1 스테이지에서 수첨 처리 및/또는 수첨 분해 단계 후에 포함될 수 있다. 오염물질 내성 촉매를 사용함으로써, 온화한 탈랍 단계를 전체 수첨 처리되거나, 수첨 분해되거나, 또는 수첨 처리되고 수첨 분해된 유출물 상에서 수행할 수 있다. 이는 유출물에 존재하는 모든 분자들이 온화한 탈랍 공정에 노출됨을 의미한다. 이러한 온화한 탈랍 공정은 보다 장쇄 분자들의 비등점을 개선하고, 따라서 통상적으로 증류 단계를 하부 분획으로 빠져나오는 분자들이 윤회유 베이스 스톱에 적합한 분자들로 전환되도록 한다. 유사하게, 윤회유 베이스 스톱에 적합한 일부 분자들은 디젤 범위의 분자들로 전환될 것이다.
- [0087] 제 1 사우어 스테이지에서 탈랍 단계를 가짐으로써, 제 1 스테이지로부터의 유출물의 냉각 유동 특성이 개선될 수 있다. 이는 제 1 디젤 생성물이 제 1 스테이지 후에 분별분류로부터 생성되도록 할 수 있다. 제 1 스테이지 후의 분별분류로부터 디젤 생성물을 생성하면 하나 이상의 이점을 제공할 수 있다. 이는 제 1 디젤 생성물이 수첨 분해에 추가로 노출되는 것을 방지할 수 있으며, 따라서 디젤에 비해 생성된 나프타의 양을 감소시킬 수 있다. 또한, 제 1 스테이지 후의 분별분류로부터 디젤 생성물을 제거하면, 제 2 또는 그 후의 스테이지에서 가공되는 유출물의 부피가 감소한다. 또 다른 이점은 제 1 스테이지로부터의 기저 생성물이 탈랍 작용 없이도 제 1 스테이지에 비해 개선된 품질을 가질 수 있다는 점이다. 예를 들어, 제 2 스테이지의 투입물로 사용되는 하부 분획은 개선된 냉각 유동 특성을 가질 수 있다. 이는 제 2 스테이지에서 요구되는 가혹도(severity)를 감소시켜 목적하는 생성물 규격을 달성할 수 있게 한다.
- [0088] 제 2 스테이지는 다양한 방식으로 구성될 수 있다. 한 가지 옵션은 디젤 생성에 중점을 둔 것일 수 있다. 이러한 유형의 옵션에서는, 제 2 스테이지로부터의 미전환된 하부 분획 부분을 제 2 스테이지로 재순환시킬 수 있다. 이는 임의로 디젤 생성을 종결짓거나 최대화하기 위해 행해질 수 있다. 다르게는, 제 2 스테이지가 상기 하부 분획으로부터 적어도 일부 윤회유 베이스 스톱을 생성하도록 구성될 수 있다.
- [0089] 또 다른 이점은 일부 실시양태가 제공하는 유연성일 수 있다. 제 1 스테이지 및 제 2 스테이지 모두에 탈랍 성능을 포함시키면, 촉매를 잠재적 중독으로부터 보호하도록 조건을 선택하는 것과 달리, 원하는 생성물에 기초하

여 공정 조건을 선택할 수 있다.

- [0090] 본 발명에 따라 사용된 탈랍 촉매는 황 공급물의 존재 하에서 통상적인 탈랍 촉매에 비해 활성 이점을 제공할 수 있다. 탈랍과 관련하여, 황 공급물은 중량 기준으로 100 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 1,000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 2,000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 4,000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 40,000 ppm 이상의 황을 함유하는 공급물을 나타낼 수 있다. 상기 공급물 및 수소 기체 혼합물은 중량 기준으로 1,000 ppm 이상의 황 또는 중량 기준으로 5,000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 15,000 ppm 이상의 황을 포함할 수 있다. 더욱 또 다른 실시양태에서, 상기 황은 기체 중에만, 또는 액체 중에만, 또는 이들 모두 중에 존재할 수 있다. 본원의 경우, 상기 황 수준을 상기 수침 처리된 공급물 스톱 기준으로 백만당부(ppm)의, 상기 탈랍 단계에 공급되는 액상과 기상 형태의 총 황 함량을 총 황 함량으로서 정의한다.
- [0091] 상기 이점은 저 표면적 산화 금속 내화성 결합제와 함께 10-원 고리 기공 1-차원 제올라이트를 포함하는 촉매의 사용에 의해 성취될 수 있으며, 상기 결합제와 제올라이트는 모두 높은 미세기공 표면적 대 전체 표면적의 비를 획득하도록 선택된다. 대안으로서, 상기 제올라이트는 낮은 실리카 대 알루미늄 비를 갖는다. 또 다른 대안으로서, 상기 촉매는 결합되지 않은 10-원 고리 기공 1-차원 제올라이트를 포함할 수 있다. 상기 탈랍 촉매는 금속 수소화 작용기, 예를 들어 VI 족 또는 VIII 족 금속, 바람직하게는 VIII 족 귀금속을 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 탈랍 촉매는 1차원의 10-원 고리 기공 촉매, 예를 들어 ZSM-48 또는 ZSM-23이다.
- [0092] 외부 표면적 및 미세기공 표면적은 촉매의 전체 표면적을 특성화하는 한 가지 방법을 지칭한다. 상기 표면적들은 표면적 측정을 위한 BET 방법을 사용하여 질소 다공도 측정 데이터의 분석을 근거로 계산된다. (예를 들어 문헌[Johnson, M.F.L., Jour. Catal., 52, 425(1978)] 참조). 상기 미세기공 표면적은 상기 탈랍 촉매 중 제올라이트의 1차원 기공에 기인한 표면적을 지칭한다. 촉매 중 오직 제올라이트만이 상기 미세기공 표면적 부분에 기여할 것이다. 외부 표면적은 촉매 내 제올라이트 또는 결합제에 기인할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 공정 구성은 종래 기술 그룹 II 베이스 스톱과 관련하여 독특한 조성 특성을 갖는 고점도, 고품질 그룹 II 베이스 스톱을 생성한다. 조성상의 이점은 조성물의 포화물 및 나프테노방향족 부분으로부터 유도될 수 있다. 부가적으로, 조성상의 이점은 적용가능한 기준, 특히 상대적으로 낮은 유동점에서 비교하여 고점도 물질에 대해 예상된 것보다 낮은 노크(Noack) 휘발도를 제공한다.
- [0094] 본 발명의 베이스 스톱은 100℃에서 2 cSt 이상, 또는 4 cSt 이상, 또는 6 cSt 이상, 또는 8 cSt 이상, 또는 10 cSt 이상, 또는 12 cSt 이상, 또는 14 cSt 이상의 동점도를 나타낸다. 이는 본 발명의 그룹 II 베이스 스톱이 종래 기술 그룹 II 베이스 스톱에서 얻을 수 있는 것보다 높은 점도를 필요로 하는 새로운 윤활제 용도에 사용될 수 있게 한다. 또한, 100℃에서의 동점도가 11 cSt보다 큰 경우, 분별화 중에 더 좁은 컷을 취하지 않고도 종래의 촉매 처리에 의해 수득된 것보다 낮은 노크 휘발도를 얻을 수 있다.
- [0095] 본 발명의 베이스 스톱은 본원에 개시된 통합된 수침 분해 및 탈랍 공정에 의해 제조된다. 본원에 개시된 통합된 수침 분해 및 탈랍 공정에서, 산성 부위는 탈수소화, 크래킹, 이성질체화 및 탈알킬화를 촉매하는 반면, 금속 부위는 수소화, 수소화분해 및 이성질체화를 촉진한다. 산의 기능이 지배적인 시스템은 과도한 크래킹을 야기하는 반면 금속의 농도가 높은 촉매 시스템은 주로 수소화로 이어진다. 산성 산화물에 지지된 귀금속은 선택적 개환을 위한 가장 활성 촉매이지만 이 촉매는 석유 공급물 스톱에서 황 화합물에 의한 중독에 민감하다. 이것은 베이스 스톱 분자의 더 유리한 균형을 이끈다. 특히, 개환 반응은 잠재적으로 일부 윤활유 품질 척도(예를 들어, VI)를 향상시키는 베이스 처리에 비해 가장 높은 선택도 증가를 갖는다. 그러나 이것은 또한 개환에 의해 발생할 것으로 예상되지 않는 점도 유지 이점을 산출한다. 본원에 개시된 통합된 수침 분해 및 탈랍 공정에 의해 제조된 그룹 II 베이스 스톱에 대해 발생하는 점도 증가는 놀랍고 예상치 못한 결과이다.
- [0096] 또한, 베이스 스톱은 비제한적으로 점도 지수, 노크 휘발도/CCS 점도(콜드 크랭크 시뮬레이터(Cold Crank Simulator) 점도)에 의해 측정된 혼합가능성, 노크 휘발도에 의해 측정된 휘발성, 유동점으로 측정된 저온 성능, RPVOT로 측정된 산화 안정성, 침착물 형성 및 독성을 포함하는 최종 윤활제 특성이 개선된다. 보다 특히, 본 발명의 그룹 II 베이스 스톱을 포함하는 윤활제 조성물은 80 내지 120, 또는 90 내지 120, 또는 100 내지 120, 또는 90 내지 110의 점도 지수를 산출한다. 본 발명의 그룹 II 베이스 스톱을 포함하는 윤활제 조성물의 RPVOT 테스트(ASTM 11) 2272 테스트에서 25.4 psi 압력 강하 시간(분 단위 시간)에 대해 측정된 산화 안정성은 820 내지 1000, 또는 875 내지 1000, 또는 875 내지 950분의 범위이다. 적어도 10cSt의 KV100 점도에 대한 그룹 II 베이스 스톱의 ASTM B3952 또는 D5800, 방법 B 테스트에 의해 측정된 노크 휘발도는 4 미만, 또는 3 미만, 또는 2 미만, 또는 1 미만, 또는 0.5 중량% 미만이다. 본 발명의 그룹 II 베이스 스톱을 포함하는 윤활제 조성물의 ASTM B3983 또는 D5950-1 테스트에 의해 측정된 유동점은 -10℃ 내지 -45℃, 또는 -12℃ 미만, 또는

-15℃ 이하 -20℃ 미만, -30℃ 미만, 또는 -40℃ 미만의 범위이다.

- [0097] 본원에 개시된 통합된 수첨 분해 및 탈랍 공정에 의해 제조된 본 발명의 베이스 스톱은 증가된 점도 및 다른 유리한 특성을 산출하는 나프텐 및 나프테노방향족 중들의 분포에 의해 측정된 신규한 조성 구조를 갖는다.
- [0098] 본 발명의 4 내지 6 또는 5 내지 6 또는 5 내지 7 cSt(KV₁₀₀) 운할 베이스 스톱의 독특한 조성상의 특징은 또한 UV 흡수율에 의해 정량화될 수 있다. 100℃에서 4 내지 6 cSt, 바람직하게는 5 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 방향족의 양 및 분포는 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 갖는다.
- [0099] 일 실시양태에서, 100℃에서 4 내지 6 cSt 범위 또는 100℃에서 5 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0100] 226 nm에서 약 0.16 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0101] 275 nm에서 약 0.014 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0102] 302 nm에서 약 0.006 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0103] 310 nm에서 약 0.007 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0104] 325 nm에서 약 0.0018 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0105] 또 다른 실시양태에서, 100℃에서 4 내지 6 cSt 범위 또는 100℃에서 5 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0106] 226 nm에서 약 0.16 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0107] 254 nm에서 약 0.08 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0108] 275 nm에서 약 0.014 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0109] 302 nm에서 약 0.006 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0110] 310 nm에서 약 0.007 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0111] 325 nm에서 약 0.0018 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0112] 339 nm에서 약 0.0014 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0113] 400 nm에서 약 0.00015 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0114] 또 다른 실시양태에서, 100℃에서 4 내지 6 cSt 범위 또는 100℃에서 5 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0115] 226 nm에서 약 0.15 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0116] 254 nm에서 약 0.007 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0117] 275 nm에서 약 0.013 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0118] 302 nm에서 약 0.005 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0119] 310 nm에서 약 0.006 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0120] 325 nm에서 약 0.0017 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0121] 339 nm에서 약 0.0013 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0122] 400 nm에서 약 0.00014 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0123] 또 다른 실시양태에서, 100℃에서 4 내지 6 cSt 범위 또는 100℃에서 5 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0124] 226 nm에서 약 0.14 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0125] 254 nm에서 약 0.006 l/g-cm 미만의 흡수율;

- [0126] 275 nm에서 약 0.012 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0127] 302 nm에서 약 0.004 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0128] 310 nm에서 약 0.005 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0129] 325 nm에서 약 0.0016 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0130] 339 nm에서 약 0.0012 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0131] 400 nm에서 약 0.00013 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0132] 본 발명의 6 내지 14 cSt(KV₁₀₀) 윤활 베이스 스톱의 독특한 조성상의 특징은 또한 UV 흡수율에 의해 정량화될 수 있다. 100℃에서 6 내지 14(바람직하게는 10 내지 14) cSt, 또는 100℃에서 10 내지 13 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 측정된 방향족의 양 및 분포는 약 0.020 l/gm-cm 미만, 바람직하게는 약 0.015 l/gm-cm 미만의 280 내지 320 nm에서의 흡수율을 갖는다.
- [0133] 일 실시양태에서, 100℃에서 6 내지 12(바람직하게는 10 내지 14) cSt, 또는 100℃에서 10 내지 13 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0134] 226 nm에서 약 0.12 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0135] 275 nm에서 약 0.012 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0136] 302 nm에서 약 0.014 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0137] 310 nm에서 약 0.018 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0138] 325 nm에서 약 0.009 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0139] 또 다른 실시양태에서, 100℃에서 6 내지 12(바람직하게는 10 내지 14) cSt, 또는 100℃에서 10 내지 13 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0140] 226 nm에서 약 0.12 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0141] 254 nm에서 약 0.009 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0142] 275 nm에서 약 0.012 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0143] 302 nm에서 약 0.014 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0144] 310 nm에서 약 0.018 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0145] 325 nm에서 약 0.009 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0146] 339 nm에서 약 0.007 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0147] 400 nm에서 약 0.0008 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0148] 또 다른 실시양태에서, 100℃에서 6 내지 12(바람직하게는 10 내지 14) cSt, 또는 100℃에서 10 내지 13 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0149] 226 nm에서 약 0.11 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0150] 254 nm에서 약 0.008 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0151] 275 nm에서 약 0.011 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0152] 302 nm에서 약 0.013 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0153] 310 nm에서 약 0.017 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0154] 325 nm에서 약 0.008 l/g-cm 미만의 흡수율;

- [0155] 339 nm에서 약 0.006 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0156] 400 nm에서 약 0.0007 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0157] 또 다른 실시양태에서, 100℃에서 6 내지 14(바람직하게는 10 내지 14) cSt, 또는 100℃에서 10 내지 13 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톱의 경우, 자외선(UV) 분광법에 의해 결정되는 방향족 화합물의 양 및 분포는 다음과 같다:
- [0158] 226 nm에서 약 0.10 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0159] 254 nm에서 약 0.007 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0160] 275 nm에서 약 0.010 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0161] 302 nm에서 약 0.012 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0162] 310 nm에서 약 0.016 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0163] 325 nm에서 약 0.007 l/g-cm 미만의 흡수율;
- [0164] 339 nm에서 약 0.005 l/g-cm 미만의 흡수율; 및
- [0165] 400 nm에서 약 0.0006 l/g-cm 미만의 흡수율.
- [0166] 본원에 기술된 통합된 수첨 분해 및 탈랍 공정에 의해 제조된 본 발명의 베이스 스톱은 또한 수소화 마무리 전에 낮은 방향족을 갖는다. 미국 특허 제 8,114,678 호(이의 개시 내용을 본원에 참고로 인용함)에 개시된 바와 같은 STAR 7 시험 방법에 의해 측정된 바와 같이, 포화물은 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상, 또는 97 중량% 이상이지만, 방향족 화합물은 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하, 또는 3 중량% 이하이다.
- [0167] 광범위한 석유 및 화학적 공급물 스톱을 본 발명에 따라 수첨 처리할 수 있다. 적합한 공급물 스톱은 전체 및 환원된 석유 원유, 대기 및 진공 잔사, 프로판 탈아스팔트 잔사, 예를 들어 브라이트 스톱(brightstock), 순환유(경질 사이클), FCC 탑저 생성물, 기체 오일 예를 들어 대기 및 진공 기체 오일 및 코커 기체 오일, 경질 내지 중질 증류물 예를 들어 생 버진 증류물, 수첨 분해물, 수첨 처리된 오일, 탈랍된 오일, 슬랙 왁스, 피서-트로프슈 왁스, 라피네이트, 및 이들 물질의 혼합물을 포함한다. 전형적인 공급물은 예를 들어 약 593℃(약 1100°F) 이하 및 대개는 약 350 내지 약 500℃(약 660 내지 약 935°F)의 범위에서 비등하는 진공 기체 오일을 포함할 것이며, 이 경우에, 생산되는 디젤 연료의 비율은 상응하게 더 크다. 일부 실시양태에서, 상기 공급물의 황 함량은 중량 기준으로 100 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 1000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 2000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 4000 ppm 이상의 황, 또는 중량 기준으로 40,000 ppm 이상의 황일 수 있다.
- [0168] 본 발명의 공정에서 유용한 특히 바람직한 공급물 스톱 성분은 약 20 내지 약 45, 바람직하게는 약 25 내지 약 40, 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 35의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 진공 가스 오일 공급물 스톱(예를 들어, 중간 진공 가스 오일 공급물(MVGO))을 포함한다.
- [0169] 사우어 가공 환경이 허용되는 스테이지의 경우, 가공 스테이지 중 상기 황의 일부는 수첨 처리 기체 스트림 중에 함유된 황일 수 있음을 주목한다. 이는 예를 들어 H₂S의 일부 또는 전부의 제거 없이 불순물로서 상기 H₂S를 함유하는 수첨 처리 반응으로부터의 유출물 수소 스트림을 사우어 환경 공정에 투입되는 수소로서 사용될 수 있게 한다. 불순물로서 H₂S를 함유하는 수소 스트림은 본 발명에 따른 공정 스테이지들 중 하나로부터 재순환되는 부분적으로 세정된 수소 스트림일 수 있거나, 또는 상기 수소 스트림은 또 다른 정제 공정으로부터의 것일 수 있다.
- [0170] 본원에 사용된 스테이지(stage)는 단일 반응기 또는 다수의 반응기에 상응할 수 있다. 임의로, 다수의 평행한 반응기들을, 스테이지에서의 공정들 중 하나 이상을 수행하기 위해 사용할 수 있거나, 또는 스테이지에서의 모든 공정들에 사용할 수 있다. 각각의 스테이지 및/또는 반응기는 수첨 처리 촉매를 함유하는 하나 이상의 촉매 베드를 포함할 수 있다. 촉매의 "베드(bed)"는 부분적인 물리적 촉매 베드를 지칭할 수 있음을 알아야 한다. 예를 들어, 반응기 내의 촉매 베드는 부분적으로 수첨 분해 촉매 및 부분적으로 탈랍 촉매로 충전될 수 있다. 설명의 편의를 위해, 상기 두 촉매를 단일 촉매 베드에서 함께 적층시킬 수 있다 하더라도, 상기 수첨 분해 촉매 및 탈랍 촉매를 각각 개념상 별도의 촉매 베드로서 지칭할 수 있다.
- [0171] 다양한 공정을 본 발명의 다양한 실시양태들에 따라 이용할 수 있다. 일례로, 공급물을 먼저 하나 이상의 수첨

처리 촉매 베드에 노출시킴으로써 수침 처리할 수 있다. 이어서, 상기 수침 처리된 공급물 전체를, 분리 없이, 하나 이상의 수침 분해 촉매 베드의 존재 하에서 수침 분해시킬 수 있다. 이어서, 상기 전체 수침 처리되고 수침 분해된 공급물을, 분리 없이, 하나 이상의 탈랍 촉매 층의 존재 하에서 탈랍시킬 수 있다. 임의적인 제 2 수침 처리 촉매 베드를 또한 상기 수침 분해 또는 상기 탈랍 공정 후에 포함시킬 수도 있다. 중간 분리 없이, 수침 처리, 수침 분해 및 탈랍 공정을 수행함으로써, 이들 공정을 수행하는 데 필요한 장비가 단일 스테이지에 포함될 수 있다.

[0172] 다양한 공정 흐름도를 본 발명의 다양한 실시양태들에 따라 이용할 수 있다. 일례로, 공급물을 먼저 하나 이상의 수침 처리 촉매 베드에 노출시킴으로써 수침 처리할 수 있다. 이어서, 상기 수침 처리된 공급물 전체를, 분리 없이, 하나 이상의 수침 분해 촉매 베드의 존재 하에서 수침 분해시킬 수 있다. 이어서, 상기 전체 수침 처리되고 수침 분해된 공급물을, 분리 없이, 하나 이상의 탈랍 촉매 층의 존재 하에서 탈랍시킬 수 있다. 임의적인 제 2 수침 처리 촉매 베드를 또한 상기 수침 분해 또는 상기 탈랍 공정 후에 포함시킬 수도 있다. 중간 분리 없이, 수침 처리, 수침 분해 및 탈랍 공정을 수행함으로써, 이들 공정을 수행하는 데 필요한 장비는 단일 스테이지에 포함될 수 있다.

[0173] 사우어 환경에서 수침 처리, 탈랍 및/또는 수침 분해 후에, 상기 수침 처리된 공급물을 다양한 생성물들로 분별 분류시킬 수 있다. 분별분류를 위한 하나의 옵션은 상기 수침 처리된 공급물을 목적하는 전환 온도, 예를 들어 700°F(371°C) 이상 및 이하에서 비등하는 부분들로 분리시키는 것일 수 있다. 이 옵션에서, 상기 371°C 미만에서 비등하는 부분은 나프타 비등 범위 생성물, 디젤 비등 범위 생성물, 나프타 비등 범위 생성물보다 더 가벼운 탄화수소, 및 수침 처리 도중 생성되는 오염 기체, 예를 들어 H₂S 및 NH₃를 함유하는 부분에 상응한다. 임의로, 이들 다양한 생성물 스트림 중 하나 이상을 상기 분별분류에 의해 별도의 생성물로서 분리시키거나, 또는 371°C 미만에서 비등하는 부분으로부터 상기 생성물의 분리를 나중의 분별분류 단계에서 수행할 수 있다. 임의로, 상기 371°C 미만에서 비등하는 부분을 케로센 생성물을 또한 포함하도록 분별분류시킬 수 있다.

[0174] 상기 371°C 초과에서 비등하는 부분은 하부 분획에 상응한다. 상기 하부 분획을 하나 이상의 수침 처리 촉매 유형을 포함하는 제 2 수침 처리 스테이지로 통과시킬 수 있다. 상기 제 2 스테이지는 하나 이상의 수침 분해 촉매 베드, 하나 이상의 탈랍 촉매 베드, 및 임의로 하나 이상의 수침 후처리 또는 방향족 화합물 포화 촉매 베드를 포함할 수 있다. 상기 제 2 스테이지에서 수침 처리에 대한 반응 조건들은 상기 제 1 스테이지에 사용된 조건들과 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 제 1 스테이지 및 분별분류에서의 수침 처리 공정으로 인해, 상기 하부 분획의 황 함량은 기체 및 액체 황을 합한 것을 기준으로, 1000 wppm 이하, 또는 약 500 wppm 이하, 또는 약 100 wppm 이하, 또는 약 50 wppm 이하, 또는 약 10 wppm 이하일 수 있다.

[0175] 더욱 또 다른 옵션은 별도의 제 3 스테이지 및/또는 반응기에 하나 이상의 수침 후처리 또는 방향족 화합물 포화 촉매 베드를 포함시키는 것일 수 있다. 하기 논의에서, 수침 후처리에 대한 언급은 수침 후처리 또는 방향족 화합물 포화를 지칭하거나, 또는 별도의 수침 후처리 및 방향족 화합물 포화 공정이 있음을 지칭하는 것으로 이해한다. 공급물 중의 방향족 화합물의 양을 감소시키기 위해서 수침 후처리 공정이 바람직한 상황에서, 상기 수침 후처리 공정을 이전의 수침 처리 스테이지에서의 온도보다 더 낮은 온도에서 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 수침 후처리 공정을 280°C 미만의 온도에서 수행하면서 탈랍 공정을 300°C 초과의 온도에서 수행하는 것이 바람직할 수도 있다. 탈랍 및/또는 수침 분해 공정과 후속의 수침 후처리 공정 간에 온도 차이를 갖는 것을 용이하게 하는 하나의 방법은 상기 촉매 베드들을 별도의 반응기들에 수용하는 것이다. 수침 후처리 또는 방향족 화합물 포화 공정을 수침 처리된 공급물의 분별분류 전에 또는 상기 분별분류 후에 포함시킬 수 있다.

[0176] 도 1은 본 발명의 다양한 실시양태에서 사용하기에 적합한 2개의 반응 또는 수침 처리 스테이지를 이용하는 일반적인 반응 시스템의 예를 도시한다. 도 1에서, 제 1 반응 또는 수침 처리 스테이지(R1) 및 제 2 반응 또는 수침 처리 스테이지(R2)를 포함하는 반응 시스템이 도시되어 있다. 제 1 반응 스테이지(R1) 및 제 2 반응 스테이지(R2)는 도 1에서 단일 반응기로 표시된다. 대안적으로, 임의의 편리한 개수의 반응기가 제 1 스테이지(R1) 및/또는 제 2 스테이지(R2)에 사용될 수 있다. 제 2 반응 또는 수침 처리 스테이지(R2)로부터의 유출물은 제 1 대기압 분별분류기 또는 분리 스테이지로 통과된다. 제 1 분리 스테이지는 적어도 디젤 생성물 분획, 제트 생성물 분획 및 나프타 분획을 생성할 수 있다. 임의적으로, 제 1 분리 스테이지는 H₂S 또는 NH₃와 같은 오염 물질뿐만 아니라 C₁-C₄ 탄화수소와 같은 저비점 중들을 포함할 수 있는 기상 분획을 생성할 수 있다. 또한, 제 1 분리 스테이지는 임의적으로 등유 분획을 생성할 수 있다.

- [0177] 제 1 분리 스테이지로부터의 하부 분획은 제 2 수소 스트림과 함께 제 1 수침 분해 스테이지의 투입물로서 사용된다. 이 스테이지에서 첫 번째 분리 스테이지의 하부 분획을 수침 분해한다. 제 1 수침 분해 스테이지로부터의 하부 분획은 제 2 탈랍 스테이지의 투입물로서 사용된다. 제 1 수침 분해 스테이지로부터의 하부 분획은 이 스테이지에서 수침 분해된다. 탈랍 스테이지의 하부 분획은 수침 후처리 스테이지의 투입물로 사용된다. 탈랍 스테이지로부터의 하부 분획은 이 스테이지에서 추가로 수침 처리된다. 수침 처리 스테이지로부터의 유출물의 적어도 일부는 제 2 나프타 생성물 및 제 2 제트/디젤 생성물과 같은 하나 이상의 생성물의 제조를 위해 제 2 대기압 분별분류기 또는 분리 스테이지로 보내질 수 있다. 제 2 분리 스테이지로부터의 하부 분획은 제 3 디젤 생성물, 경질 윤활유 및 중질 윤활유와 같은 하나 이상의 생성물의 제조를 위해 진공 분별분류기 또는 분리 스테이지에 대한 투입물로서 사용된다.
- [0178] 수침 처리, 분별분류, 수침 분해 및 탈랍을 위한 공정 조건(예를 들어, 온도, 압력, 접촉 시간 등)은 다양할 수 있으며, 이러한 조건의 임의의 적합한 조합이 본원의 공정을 처리하기 위해 본원에 기재된 바와 같이 사용될 수 있다. 임의의 적합한 촉매가 본 발명의 공정을 처리하기 위해 본원에 기재된 바와 같이 수침 처리, 분별분류, 수침 분해 및 탈랍에 사용될 수 있다.
- [0179] 도 2는 본 발명의 다양한 실시양태들에 사용하기에 적합한 2 개의 반응 스테이지를 사용하는 일반적인 반응 시스템의 일례를 도시한다. 도 2에서, 제 1 반응 스테이지(110), 고압 분리 스테이지(120), 및 제 2 반응 스테이지(130)를 포함하는 반응 시스템을 도시한다. 상기 제 1 반응 스테이지(110) 및 제 2 반응 스테이지(130) 모두를 도 2에 단일 반응기로서 나타낸다. 다르게는, 임의의 편리한 수의 반응기들을 상기 제 1 스테이지(110) 및/또는 제 2 스테이지(130)에 사용할 수 있다. 상기 분리 스테이지(120)는, 제 1 스테이지에 의해 생성된 유출물로부터 디젤 연료 생성물을 분리해낼 수 있는 스테이지이다.
- [0180] 적합한 공급물 스톱(115)을 수소-함유 스트림(117)과 함께 제 1 반응 스테이지(110)에 도입시킨다. 상기 공급물 스톱을 유효 조건 하에서 하나 이상의 촉매 베드의 존재 하에 수침 처리한다. 제 1 반응 스테이지(110)로부터의 유출물(119)을 고압 분리 스테이지(120) 내로 통과시킨다. 상기 분리 스테이지(120)는 적어도 디젤 생성물 분획(124), 하부 분획(126) 및 기상 분획(128)을 생성시킬 수 있다. 상기 기상 분획은 오염물질, 예를 들어 H₂S 또는 NH₃뿐만 아니라 저 비등점 중, 예를 들어 C₁-C₄ 탄화수소를 모두 포함할 수 있다. 임의로, 상기 분리 스테이지(120)는 또한 나프타 분획(122) 및/또는 케로센 분획(도시 안 됨)을 생성시킬 수 있다. 상기 분리 스테이지로부터 하부 분획(126)을, 제 2 수소 스트림(137)과 함께 상기 제 2 수침 처리 스테이지(130)에 대한 투입물로서 사용한다. 상기 하부 분획을 제 2 스테이지(130)에서 수침 처리한다. 제 2 스테이지(130)로부터 유출물의 적어도 일부를 하나 이상의 생성물, 예를 들어 제 2 나프타 생성물(142), 제 2 디젤 생성물(144), 또는 윤활 베이스 스톱 생성물(146)의 생산을 위해 분별분류기(140)로 보낼 수 있다. 상기 분별분류기(140)로부터의 기부의 또 다른 부분을 제 2 스테이지(130)로 임의로 다시 재순환(147)시킬 수 있다.
- [0181] 도 5는 본 발명의 다른 실시양태들에 사용하기에 적합한 3 개의 반응 스테이지를 사용하는 일반적인 반응 시스템의 일례를 도시한다. 도 5에서, 제 1 반응 스테이지(210), 제 1 분별분류 스테이지(220), 제 2 반응 스테이지(230), 제 2 분별분류 스테이지(240), 및 제 3 반응 스테이지(250)를 포함하는 반응 시스템을 도시한다. 상기 제 1 반응 스테이지(210), 제 2 반응 스테이지(230) 및 제 3 반응 스테이지(250)를 단일 반응기들로서 도 5에 나타낸다. 다르게는, 임의의 편리한 수의 반응기들을 상기 제 1 스테이지(210), 제 2 스테이지(230) 및/또는 제 3 스테이지(250)에 사용할 수 있다. 적합한 공급물 스톱(215)을 수소-함유 스트림(217)과 함께 제 1 반응 스테이지(210)에 도입시킨다. 상기 공급물 스톱을 유효 조건 하에서 하나 이상의 촉매 베드의 존재 하에 수침 처리한다. 하나의 형태에서, 상기 제 1 반응 스테이지(210)는 유효 수침 처리 조건에서 조작되는 통상적인 수침 처리 반응기일 수도 있다. 제 1 반응 스테이지(210)으로부터의 유출물(219)을 제 1 분별분류기(220)에 공급시킨다. 제 1 분별분류기(220)는 제 1 연료/디젤 범위 물질(228) 및 제 1 윤활 범위 물질(226)을 제거할 수 있는 스테이지이다. 상기 분별분류기로부터의 제 1 윤활 범위 물질(226)을, 제 2 수소 스트림(237)과 함께 상기 제 2 반응 스테이지/수침 처리 스테이지(230)에 대한 투입물로서 사용한다. 상기 제 1 윤활 범위 물질(226)을 제 2 반응 스테이지(230)에서 수침 처리한다.
- [0182] 하나의 형태에서, 상기 제 2 반응 스테이지(230)는 탈랍 촉매가 부하된 수소화 탈랍 반응기일 수 있고 유효 탈랍 조건 하에서 조작될 수 있다. 상기 제 2 반응 스테이지(230)로부터의 제 2 유출물(239)을 제 2 분별분류기(240) 내로 통과시킨다. 상기 제 2 분별분류기(240)는 제 2 연료/디젤 범위 물질(238) 및 제 2 윤활 범위 물질(236)을 생성시킬 수 있다. 상기 제 2 분별분류기(240)로부터의 제 2 윤활 범위 물질(236)을, 제 3 수소 스트림(247)과 함께 상기 제 3 반응 스테이지/수침 처리 스테이지(250)에 대한 투입물로서 사용한다.

- [0183] 하나의 형태에서, 상기 제 3 반응 스테이지(230)는 수첨 분해 촉매가 부하된 수첨 분해 반응기일 수도 있다. 제 3 반응 스테이지(250)로부터의 유출물(259)의 적어도 일부를 하나 이상의 생성물, 예를 들어 나프타 생성물(242), 연료/디젤 생성물(244), 또는 윤활 베이스 스톱 생성물(246)의 생산을 위해 분별분류기(도시 안 됨)로 보낼 수 있다. 상기 제 3 반응 스테이지(250)로부터의 기부물질(261)의 또 다른 부분을 재순환 스트림(263)을 통해 제 2 반응 스테이지(230)로 또는 재순환 스트림(265)을 통해 제 2 분별분류 스테이지(240)로 또는 이들의 조합으로 다시 임의로 재순환시킬 수 있다. 재순환 스트림(263)을, 상기 제 3 반응 스테이지(250)로부터의 생성물이 상기 디젤 생성물(244) 또는 윤활 베이스 스톱 생성물(246)의 저온 흐름 특성 조건을 충족시키지 않는 경우 및 상기 조건을 충족시키기 위해 추가의 탈랍이 필요한 경우 사용한다. 재순환 스트림(265)은, 상기 제 3 반응 스테이지(250)로부터의 생성물이 상기 디젤 생성물(244) 또는 윤활 베이스 스톱 생성물(246)의 저온 흐름 특성 조건을 충족시키기 위해 추가의 탈랍을 필요로 하지 않는 경우 사용된다.
- [0184] 또 다른 형태에서, 도 5의 공정 구성은 상기 제 3 반응 스테이지 뒤 및 상기 분별분류기 앞에 수첨 후처리 반응기를 추가로 포함할 수도 있다. 상기 수첨 후처리 반응기는 수첨 후처리 촉매가 부하될 수 있으며 유효 반응 조건에서 실행될 수 있다.
- [0185] 도 5의 공정 구성은 3-스테이지 수첨 분해기(hydrocracker)에서 연료/디젤 수율을 최대화한다. 상기 구성은 우수한 저온 흐름 특성을 갖는 디젤 생성물을 생산한다. 현재의 기술 상태와는 대조적으로, 수첨 분해기로부터 나오는 디젤 생성물은 이상적인 저온 흐름 특성을 갖는 디젤을 생산할 수 없을지도 모르며 생성물 품질 개선을 위해 후속으로 탈랍시켜야 할지도 모른다. 도 5의 공정 구성의 경우, 모든 디젤 생성물을 상기 시스템을 나가기 전에 충분히 탈랍시켜 저온 흐름 특성 요건을 충족시킬 것이다.
- [0186] 도 6은 본 발명의 다른 실시양태들에 사용하기에 적합한 4 개의 반응 스테이지를 사용하는 일반적인 반응 시스템의 일례를 도시한다. 도 6에서, 제 1 반응 스테이지(310), 제 1 분별분류 스테이지(320), 제 2 반응 스테이지(330), 제 2 분별분류 스테이지(340), 제 3 반응 스테이지(350), 및 임의적인 제 4 반응 스테이지(360)를 포함하는 반응 시스템을 도시한다. 상기 제 1 반응 스테이지(310), 제 2 반응 스테이지(330), 제 3 반응 스테이지(350), 및 제 4 반응 스테이지(360)를 단일 반응기들로서 도 6에 나타낸다. 다르게는, 임의의 편리한 수의 반응기들을 상기 제 1 스테이지(310), 제 2 스테이지(330), 제 3 스테이지(350), 및/또는 제 4 스테이지(360)에 사용할 수 있다. 적합한 공급물 스톱(315)를 수소-함유 스트림(317)과 함께 제 1 반응 스테이지(310)에 도입시킨다. 수소-함유 스트림을 또한 제 2 반응 스테이지(330), 제 3 반응 스테이지(350) 및 제 4 반응 스테이지(360)에 각각 스트림(337), 스트림(347) 및 스트림(357)으로서 도입시킬 수 있다.
- [0187] 상기 제 1 반응 스테이지(310)는 유효 수첨 처리 조건 하에서 조작되는 수첨 처리 반응기일 수 있지만, 수첨 이성화 및/또는 수첨 분해 촉매로 적층된 베드를 임의로 포함할 수도 있다. 제 1 반응 스테이지 유출물(319)을 제 1 분별분류기(320)에 공급시킨다. 제 1 분별분류기(320)는 제 1 연료/디젤 범위 물질(328) 및 제 1 윤활 범위 물질(326)을 제거할 수 있는 스테이지이다. 제 2 반응 스테이지(330)에서, 제 1 윤활 범위 물질(326)을 유효 수첨 분해 조건 하에서 수첨 분해시켜 나프텐을 분해함으로써 VI를 증가시킨다. 상기 제 2 반응 스테이지(330)는 제 1 분별분류기(320)로부터의 하부 분획(326)에 대한 1차 수첨 분해기로서 작용한다. 임의로, 제 2 반응 스테이지(330) 내에는 상기 수첨 분해 촉매 위 또는 아래에서 탈랍 촉매를 사용하는 적층 구성을 가질 수도 있다.
- [0188] 윤활유 생성을 최대화하기 위해, 수첨 분해 촉매를 제 2 반응 스테이지(330) 내의 탈랍 촉매 전에 위치시킬 것이다. 제 2 반응 스테이지 유출물(339)을 제 2 분별분류기(340)에 공급시킨다. 제 2 분별분류기(340)는, 제 2 반응 스테이지(330)를 나가는 제 2 윤활 범위 물질(336)로부터 제 2 연료/디젤 범위 물질(338)을 분리시킨다. 제 2 연료/디젤 범위 물질(338)을 이어서 제 1 연료/디젤 범위 물질(328)과 합해 조합된 연료/디젤 범위 물질(351)을 형성시키고, 이를 필요에 따라 제 4 반응 스테이지(360)(이는 전형적으로 유효 수첨 후처리 조건에서 조작되는 수첨 후처리 반응기 또는 유효 탈랍 조건에서 조작되는 수소화 탈랍 반응기임)로 통과시킬 수 있다.
- [0189] 제 4 반응 스테이지(360)는 이성질화 반응기로 작용하여, 제 1 윤활 범위 물질(326) 및 제 2 연료/디젤 범위 물질(338) 또는 조합된 연료/디젤 범위 물질(351) 중 적어도 하나의 저온 흐름 특성을 개선시킨다. 다르게는, 제 2 연료/디젤 범위 물질(338) 또는 조합된 연료/디젤 범위 물질(351) 중 어느 하나는, 저온 흐름 개선이 필요 없는 제 4 반응 스테이지(360)를 우회할 수도 있다. 제 3 반응 스테이지(350)에서, 상기 반응기는 제 2 윤활 범위 물질(336)의 성능을 개선하기 위해 사용된다. 제 3 반응 스테이지(350)는 탈랍 촉매, 방향족 포화 촉매 또는 이들 둘 다를 포함할 수 있고 상기 저온 흐름 특성을 개선하도록 조작된다. 제 3 반응 스테이지 유출물(343)은 제 3 윤활 범위 물질(343)을 생성시킨다.

[0190] 도 6에서, 흐름 경로(342)는 제 2 분별분류기(340)로부터의 제 2 유회 범위 물질(336)이 제 3 반응 스테이지(350)를 우회함으로써 방향족 포화 및/또는 탈랍을 통해 개선된 유회 성능을 필요로 하지 않는 경우에 선택될 것이다. 이러한 구성은 제 3 반응 스테이지(350)를 제거한다. 흐름 경로(341)는 제 2 분별분류기(340)로부터의 제 2 유회 범위 물질(336)이 제 3 반응 스테이지(350)를 우회함으로써 방향족 포화 및/또는 탈랍을 통해 개선된 유회 성능을 필요로 하는 경우에 선택될 것이다. 흐름 경로(352)는 제 1 및 제 2 분별분류기로부터의 조합된 연료/디젤 범위 물질(351)이 제 4 반응 스테이지(360)를 통해 탈랍을 통해 개선된 저온 흐름 특성을 필요로 하는 경우에 선택될 것이다. 최종적으로, 흐름 경로(353)는 제 1 및 제 2 분별분류기로부터의 조합된 연료/디젤 범위 물질(351)이 제 4 반응 스테이지(360)를 통해 탈랍을 통해 개선된 저온 흐름 특성을 필요로 하지 않는 경우에 선택될 것이다. 이러한 구성은 제 4 반응 스테이지(360)를 제거한다.

[0191] 도 7은 본 발명의 다른 실시양태들에 사용하기에 적합한 3 개의 반응 스테이지를 사용하는 일반적인 반응 시스템의 일례를 도시한다. 도 7에서, 제 1 반응 스테이지(410), 제 1 분별분류 스테이지(420), 제 2 반응 스테이지(430), 제 3 반응 스테이지(440), 및 제 2 분별분류 스테이지(450)를 포함하는 반응 시스템을 도시한다. 상기 제 1 반응 스테이지(410), 제 2 반응 스테이지(430) 및 제 3 반응 스테이지(440)를 단일 반응기들로서 도 7에 나타낸다. 다르게는, 임의의 편리한 수의 반응기들을 상기 제 1 스테이지(410), 제 2 스테이지(430) 및/또는 제 3 스테이지(440)에 사용할 수 있다. 적합한 공급물 스톱(415)을 수소-함유 스트림(417)과 함께 제 1 반응 스테이지(410)에 도입시킨다. 상기 공급물 스톱을 유효 조건 하에서 하나 이상의 촉매 베드의 존재 하에 수첨 처리한다. 하나의 형태에서, 상기 제 1 반응 스테이지(410)는 유효 수첨 처리 조건에서 조작되는 통상적인 수첨 처리 반응기일 수 있다. 제 1 반응 스테이지 유출물(419)을 제 1 분별분류기(420)에 공급시킨다. 제 1 분별분류기(420)는 제 1 연료/디젤 범위 물질(428) 및 제 1 유회 범위 물질(426)을 제거할 수 있는 스테이지이다. 상기 분별분류기로부터의 제 1 유회 범위 물질(426)을, 제 2 수소 스트림(427)과 함께 상기 제 2 반응 스테이지/수소가공 스테이지(430)에 대한 투입물로서 사용한다. 상기 제 1 유회 범위 물질(426)을 제 2 반응 스테이지(430)에서 수첨 처리한다.

[0192] 하나의 형태에서, 상기 제 2 반응 스테이지(430)는 수첨 분해 촉매가 부하된 수첨 분해 반응기일 수 있다. 상기 제 2 반응 스테이지(430)로부터의 제 2 유출물(436)을 제 3 반응 스테이지(440) 내로 통과시킨다. 하나의 형태에서, 제 3 반응 스테이지(440)는 탈랍 촉매가 부하된 투입된 수소 함유 스트림(437)을 갖고 유효 수소화 탈랍 조건 하에서 조작되는 수소화 탈랍 반응기일 수 있다. 제 3 반응 스테이지로부터의 유출물(445)은 이어서 제 2 분별분류기(450)에 투입될 수 있다. 제 2 분별분류기(450)는 제 2 연료/디젤 범위 물질(444) 및 제 2 유회 범위 물질(446)을 생산시킬 수 있다. 제 2 분별분류기(450)는 나프타 및 LPG 생성물(442), 연료/디젤 생성물(444), 또는 유회 베이스 스톱 생성물(446)과 같은 하나 이상의 생성물을 생성할 수 있다. 임의로, 제 1 분별분류기(420)로부터의 제 1 연료/디젤 범위 물질(428)의 적어도 일부를 흐름 라인(438)을 통해 제 3 반응 스테이지(440)로 재순환시킬 수 있으며, 여기서 연료/디젤 생성물의 저온 흐름 특성의 개선이 요망된다. 다르게는, 제 1 분별분류기(420)로부터의 제 1 연료/디젤 범위 물질(428)의 일부 또는 전부를 제 3 반응 스테이지로 재순환시킬 수 있다(흐름 라인(439) 참조). 이어서, 제 1 및 제 2 연료/디젤 범위 물질(439) 및 (444)을 합쳐 조합된 연료/디젤 생성물(448)을 형성할 수 있다. 도 7의 반응 시스템은 저온 특성이 우수한 디젤 및 유회유를 함께 생성하면서 한정된 양의 나프타 및 LPG를 생성하기에 특히 적합하다.

[0193] 도 3은 사우어 조건 하에서 제 1 스테이지에 사용될 수 있는 4 개의 촉매 구성(A 내지 D)의 예를 도시한다. 구성 A는 수첨 처리 촉매를 포함하는 제 1 반응 스테이지를 도시한다. 구성 B는 수첨 처리 촉매 및 탈랍 촉매의 베드들을 포함하는 제 1 반응 스테이지를 도시한다. 구성 C는 수첨 처리 촉매, 수첨 분해 촉매 및 탈랍 촉매의 베드들을 포함하는 제 1 반응 스테이지를 도시한다. 구성 D는 수첨 처리 촉매, 탈랍 촉매 및 수첨 분해의 베드들을 포함하는 제 1 반응 스테이지를 도시한다. 여기서 촉매의 "베드"란 말은 촉매가 스테이지 내에 물리적인 베드의 일부로서 제공되는 실시양태들을 포함할 수 있음을 알아야 한다.

[0194] 구성 A, B, C 또는 D로부터의 구성의 선택은 원하는 유형의 생성물에 기초할 수 있다. 예를 들어, 구성 B는 수첨 처리 촉매 및 탈랍 촉매를 포함한다. 구성 B에 기초한 사우어 반응 스테이지는 구성 A에 비해 저온 흐름 특성이 개선된 유출물을 생성하기에 유용할 수 있다. 구성 B에서의 가공으로부터 생성된 디젤 연료는 개선된 운점(cloud point)을 가질 수 있다. 또한, 디젤 연료의 수율을 개선하는 한편 하부 분획의 양을 감소시킬 것이다. 또한, 구성 B로부터의 하부 분획은 개선된 유동점(pour point)을 가질 수 있다. 분별분류하여 디젤 연료 생성물과 같은 생성물 및 H₂S 및 NH₃와 같은 오염 기체를 분리해낸 후, 하부 분획을 제 2 스테이지에서 더 가공할 수 있다.

- [0195] 구성 C는 또한 구성 A에 비해 고수율의 디젤 생성물을 개선된 운점과 함께 제공할 수 있다. 또한, 수첨 분해 촉매의 존재로 인해, 구성 C는 기부 부분으로부터 유효 생성물을 생성하기에 유리하다. 구성 A에 비해, 상기 하부 분획의 운점은 더 높거나 더 낮을 수 있다. 탈랍 공정은 하부 분획의 운점을 더 낮추는 경향이 있는 반면, 수첨 분해 공정은 운점을 증가시키는 경향이 있을 것이다. 구성 D는 구성 C에 비해 더 큰 수율의 디젤을 제공할 수 있고, 그에 따라 하부 분획의 양은 감소할 수 있다. 구성 D에서, 탈랍 촉매는 공급물 내의 파라핀계 분자들의 분지화를 증가시킬 수 있으며, 이는 상기 수첨 분해 촉매가 상기 파라핀계 분자들을 더 낮은 비등점의 종들로 전환시키도록 하는 능력을 증가시킬 수 있다.
- [0196] 다르게는, 구성 C 및 D를 수첨 처리 촉매에 이어 수첨 분해 촉매를 함유한 통상적인 반응기와 비교할 수 있다. 구성 C 및 D는 모두 탈랍 촉매의 존재로 말미암아 통상적인 수첨 처리/수첨 분해 구성에 비해 개선된 운점을 갖는 디젤 생성물을 제공할 수 있다. 구성 C 및 D에서의 하부 분획에 대한 운점은 통상적인 수첨 처리/수첨 분해 공정에 대한 하부 분획보다 더 낮을 수 있다.
- [0197] 구성 B, C 또는 D 중 하나에 해당하는 구성을 갖는 스테이지에서 가공된 하부 분획은 그 후 제 2 스테이지에서 가공될 수 있다. 분별분류로 인해, 상기 제 2 스테이지는 세척 작업 스테이지일 수 있으며, 조합된 기상 및 액상 상 기준으로 약 1,000 wppm 미만의 황 함량을 갖는다. 도 4는 제 2 스테이지에 사용될 수 있는 촉매 구성 (E, F, G 및 H)의 예를 도시한다. 구성 E는 탈랍 촉매 및 수첨 분해 촉매의 베드들을 포함하는 제 2 반응 스테이지를 도시한다. 구성 F는 수첨 분해 촉매 및 탈랍 촉매의 베드들을 포함하는 제 2 반응 스테이지를 도시한다. 구성 G는 탈랍 촉매, 수첨 분해 촉매, 및 추가의 탈랍 촉매의 베드들을 포함하는 제 2 반응 스테이지를 도시한다. 구성 G에서, 탈랍 촉매 베드들의 제 2 세트가 제 1 베드 그룹과 동일한 유형(들)의 탈랍 촉매 또는 상이한 유형(들)의 촉매를 포함할 수 있음을 알아야 한다.
- [0198] 임의로, 최종의 수첨 후처리 촉매 베드를 구성 E, F 및 G 중 어느 하나에 가할 수 있다. 구성 H는 수첨 분해, 탈랍, 및 수첨 후처리 촉매의 베드들을 갖는 상기 유형의 구성을 도시한다. 상기 나타난 바와 같이, 각각의 스테이지는 하나 이상의 반응기를 포함할 수 있으며, 따라서 하나의 옵션은 별도의 반응기에 구성 E, F 또는 G에 대해 도시한 촉매들로부터의 수첨 후처리 촉매를 수용할 수 있다. 상기 별도의 반응기를 구성 H에 도식적으로 나타낸다. 상기 수첨 후처리 베드를 상기 제 2(또는 비-사우어) 반응 스테이지로부터의 유출물의 분별분류 전에 또는 분별분류 후에 포함할 수 있다. 그 결과, 수첨 후처리를 경우에 따라 상기 제 2 스테이지로부터의 유출물의 일부 상에서 수행할 수 있다.
- [0199] 구성 E, F 및 G를 사용하여 상기 제 1 사우어 스테이지의 하부 분획으로부터 연료 생성물 및 유효 베이스 스톱 생성물을 모두 제조할 수 있다. 상기 디젤 연료 생성물의 수율은 구성 E에 비해 구성 F의 경우 더 높고, 여전히 구성 G의 경우 더 높을 수 있다. 물론, 상기 구성들의 상대적인 디젤 수율을, 예를 들어 추가의 전환을 위해 상기 기부 물질의 일부를 재순환시킴으로써 개선시킬 수 있다.
- [0200] 구성 B, C 및 D 중 어느 하나는 2 스테이지 반응 시스템, 예를 들어 도 1에 도시된 2 스테이지 시스템 중의 구성 E, F 및 G 중 어느 하나와 합치될 수 있다. 상기 조합들 중 어느 하나의 제 2 스테이지로부터의 기부 부분은 유효 베이스 스톱, 예를 들어 그룹 II, 그룹 II+, 또는 그룹 III 기재원료로서 사용하기에 적합한 유동점을 가질 수 있다. 그러나, 방향족 화합물 함량은 상기 공급물의 성질 및 선택된 반응 조건에 따라 너무 높을 수도 있다. 따라서 수첨 후처리 스테이지를 임의로 상기 조합들 중 어느 하나에 사용할 수 있다.
- [0201] 구성 B, C 또는 D와 구성 E, F 또는 G로부터의 구성의 일부 조합은 상기 제 2 스테이지의 초기 베드와 유사한 유형의 촉매를 갖는 상기 제 1 스테이지의 최종 베드를 생성시킬 수 있다. 예를 들어, 구성 C와 구성 G의 조합은 상기 제 1 스테이지의 최종 베드와 상기 제 2 스테이지의 초기 베드 모두에 탈랍 촉매를 가질 수 있다. 이러한 상황은, 상기 연속적인 스테이지들이 저온 흐름 특성에 있어서 목적하는 개선 수준을 여전히 성취하면서 각 스테이지에서 선택되는 반응 조건들을 덜 엄격하게 할 수 있으므로 여전히 유리하다. 이는 상기 제 1 스테이지에서 탈랍 촉매를 갖는 이점 외에 상기 제 1 스테이지의 유출물로부터 분리된 디젤 생성물의 저온 흐름 특성을 개선시킨다.
- [0202] 구성 B, C 및 D가 구성 A에 비해 일부 이점을 가지지만, 일부 실시양태에서 구성 A는 또한 제 1 스테이지에 대해 사용될 수도 있다. 특히, 구성 A는 탈랍 촉매에 이어 수첨 분해 촉매가 사용되는 구성 E 또는 G와 함께 사용될 수 있다.
- [0203] 구성 E, F, G 또는 H를 훨씬 더 많은 촉매 베드를 포함하도록 임의로 확대시킬 수 있음을 알아야 한다. 예를 들어, 하나 이상의 추가적인 탈랍 및/또는 수첨 분해 촉매 베드를 구성에 도시된 최종 탈랍 또는 촉매 베드 뒤

에 포함시킬 수 있다. 추가적인 베드들을 임의의 편리한 순서로 포함시킬 수 있다. 예를 들어, 구성 E에 대해 가능한 하나의 연장은 탈랍 촉매 및 수침 분해 촉매의 일련의 교번 베드를 갖는 것일 수 있다. 일련의 4 개의 베드의 경우, 이는 일련의 탈랍-수침 분해-탈랍-수침 분해를 생성시킬 수 있다. 구성 F의 유사한 연장을 사용하여 일련의 수침 분해-탈랍-수침 분해 탈랍을 생성시킬 수 있다. 이어서 수침 후처리 촉매 베드를 최종의 추가적인 수침 분해 또는 탈랍 촉매 베드 뒤에 가할 수 있다.

[0204] 구성 조합의 일례는 구성 B와 구성 E, F, G 또는 H 중 어느 하나, 특히 구성 F 또는 H와의 조합일 수 있다. 이들 유형의 구성은 공급물 스톱로부터 디젤 수율을 증가시키는 동시에 나프타의 양을 감소시키고 윤활 베이스 스톱의 바람직한 수율을 유지하는 데 잠재적으로 유리할 수 있다. 구성 B는 수침 분해 스테이지를 포함하지 않을 수 있고, 따라서 임의의 디젤 비등 범위 분자들이 단지 수침 처리 후의 공급물에 존재하며 탈랍은 수침 분해 전에 제거된다. 제 2 스테이지는 그 후 초기 공급물에 존재하는 임의의 디젤 분자들의 과분해 없이 원하는 수준의 디젤 비등 범위 분자들로의 전환을 발생시키도록 조작될 수 있다.

[0205] 구성 조합의 또 다른 예는 구성 D와 구성 E, F, G 또는 H 중 어느 하나, 특히 구성 E 또는 U와의 조합일 수 있다. 이들 유형의 구성은 공급물 스톱로부터 디젤 수율을 최대화하는 데 잠재적으로 유리할 수 있다. 구성 D에서, 초기 탈랍 촉매 베드를 사용하여 후속 수침 분해 촉매에 보다 접근하기 쉬운 공급물 스톱 중의 장쇄 파라핀을 제조할 수 있다. 이는, 수침 분해를 용이하게 하기 위해 증가된 온도 또는 수소 분압을 사용하는 대신에 탈랍 촉매를 사용하기 때문에, 더 온화한 조건 하에서 더 다량의 전환을 가능하게 한다. 이러한 전환 공정은 제 2 스테이지에서 계속될 수 있다. 디젤 생산을 더 증가시키기 위해 이러한 유형의 구성은 제 2 스테이지 상에 재순환 루프를 포함시킬 수 있음을 알아야 한다. 이는 윤활유 생성물이 필요하지 않은 경우에 폐기물 재활용을 포함시킬 수 있다.

[0206] 구성 조합의 또 다른 예는 구성 C와 구성 E, F, G 또는 H 중 어느 하나, 특히 구성 F 또는 H와의 조합일 수 있다. 이들 유형의 구성은 배출량이 감소된 반응기에서 윤활 베이스 스톱을 중점적으로 생산하는 데 잠재적으로 유리할 수 있다. 초기 수침 분해 스테이지 후에 구성 C에 탈랍 촉매를 포함시키면, 공급물 중의 파라핀 분자들에 미치는 영향을 줄이면서 초기 수침 분해가 일어나도록 할 수 있다. 이는 더 다량의 윤활 베이스 스톱 수율을 유지할 수 있으면서도 여전히 제 1 반응 스테이지로부터 탈랍된 디젤 연료 생성물을 생산하는 이점을 제공할 수 있다.

[0207] 윤활 베이스 스톱 생성물을 원하는 경우, 상기 윤활 베이스 스톱 생성물을 추가로 분별분류하여 다수의 생성물을 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 2 cSt 컷, 4 cSt 컷, 6 cSt 컷, 및/또는 6 cSt 초과와 점도를 갖는 컷에 상응하는 윤활 베이스 스톱 생성물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 2 cSt 이상의 점도를 갖는 윤활 베이스 스톱 생성물 분획은 저 유동점 용도에 사용하기에 적합한 분획, 예를 들어 변압베이스 스톱, 저온 유압유, 또는 자동 변속기 유체일 수 있다. 4 cSt 이상의 점도를 갖는 윤활 베이스 스톱 생성물 분획은 조절된 휘발성 및 저 유동점을 갖는 분획일 수 있으며, 따라서 상기 분획은 SAE J300에 따라 0W- 또는 5W- 또는 10W-클래스로 제조된 엔진 오일에 적합하다. 상기 분별분류를, 상기 제 2 스테이지로부터 디젤(또는 다른 연료) 생성물을 상기 윤활 베이스 스톱 생성물로부터 분리하는 때에 수행할 수 있거나, 또는 상기 분별분류를 나중에 수행할 수 있다. 임의의 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화를 분별분류 전에 또는 분별분류 후에 수행할 수 있다. 분별분류 후에, 윤활 베이스 스톱 생성물 분획을 엔진 오일로서 또는 또 다른 윤활유 서비스에 사용하기에 적합한 첨가제들과 배합할 수 있다.

[0208] 본 발명에서 유용한 예시적인 공정 흐름 방식은 미국 특허 제 8,992,764 호 및 미국 특허 출원 공개 제 2013/0264246 호에 개시되어 있으며, 이들의 개시 내용은 그 전체가 본원에 참고로 인용된다.

[0209] 전형적으로는 공급물의 황, 질소 및 방향족 화합물 함량을 감소시키기 위해 수침 처리를 이용한다. 수침 처리 조건은 200°C 내지 450°C, 또는 315°C 내지 425°C의 온도; 250 psig(1.8 MPa) 내지 5000 psig(34.6 MPa) 또는 300 psig(2.1 MPa) 내지 3000 psig(20.8 MPa)의 압력; 0.2 내지 10 h⁻¹의 액체 시공 속도(LHSV); 및 200 scf/B(35.6 m³/m³) 내지 10,000 scf/B(1781 m³/m³), 또는 500(89 m³/m³) 내지 10,000 scf/B(1781 m³/m³)의 수침 처리율을 포함할 수 있다.

[0210] 수침 처리 촉매는 전형적으로는 VIB 족 금속(피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)에 의해 발행된 주기율표 기준), 및 VIII 족 비-귀금속, 즉 철, 코발트, 니켈 및 이들의 혼합물을 함유하는 것들이다. 이들 금속 또는 금속들의 혼합물은 전형적으로는 내화성 산화 금속 지지체 상의 산화물 또는 황화물로서 제공된다. 적합한 산화 금속 지지체는 저 산성 산화물, 예를 들어 실리카, 알루미늄 또는 티타니아, 바람직하게는 알루미늄을 포함한다. 바람직한 알루미늄은 50 내지 200 Å, 또는 75 내지 150 Å의 평균 기공 크기; 100 내지 300 m²/g, 또는

150 내지 250 m²/g의 표면적; 및 0.25 내지 1.0 cm³/g, 또는 0.35 내지 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는 감마 또는 에타 다공성 알루미늄이다. 상기 지지체를, 상기 지지체의 산도를 일반적으로 증가시키므로 불소와 같은 할로겐으로 촉진시키지 않는 것이 바람직하다.

[0211] 바람직한 금속 촉매는 알루미늄 상의 코발트/몰리브덴(산화물로서 1 내지 10% Co, 산화물로서 10 내지 40% Mo), 니켈/몰리브덴(산화물로서 1 내지 10% Ni, 산화물로서 10 내지 40% Co), 또는 니켈/텅스텐(산화물로서 1 내지 10% Ni, 산화물로서 10 내지 40% W)을 포함한다. 적합한 니켈/몰리브덴 촉매의 예는 KF-840, KF-848, 또는 KF-848 또는 KF-840 및 네블라(Nebula)-20의 적층된 베드를 포함한다.

[0212] 다르게는, 상기 수침 처리 촉매는 벌크 금속 촉매, 또는 지지된 및 벌크 금속 촉매의 적층된 베드들의 조합일 수 있다. 벌크 금속은, 촉매가 지지되지 않고 벌크 촉매 입자가, 금속 산화물로서 계산된, 상기 벌크 촉매 입자의 전체 중량을 기준으로 30 내지 100 중량%의 하나 이상의 VIII 족 비-귀금속 및 하나 이상의 VIB 족 금속을 포함하며 10 m²/g 이상의 표면적을 가짐을 의미한다. 더욱 또한 본 발명에 사용된 벌크 금속 수소처리 촉매는, 금속 산화물로서 계산된, 상기 촉매 입자의 전체 중량을 기준으로 바람직하게는 약 50 내지 약 100 중량%, 및 훨씬 더 바람직하게는 약 70 내지 약 100 중량%의 하나 이상의 VIII 족 비-귀금속 및 하나 이상의 VIB 족 금속을 포함한다. 상기 VIB 족 및 VIII 족 비-귀금속의 양을 VIB TEM-EDX로 쉽게 측정할 수 있다.

[0213] 하나의 VIII 족 비-귀금속 및 2 개의 VIB 족 금속을 포함하는 벌크 촉매 조성물이 바람직하다. 이 경우에, 상기 벌크 촉매 입자는 소결-내성인 것으로 밝혀졌다. 따라서 상기 벌크 촉매 입자의 활성 표면적이 사용 중에 유지된다. VIB 족 대 VIII 족 비-귀금속의 몰비는 일반적으로 10:1 내지 1:10 및 바람직하게는 3:1 내지 1:3의 범위이다. 코어-셸 구조 입자의 경우에, 상기 비는 물론 상기 셸 중에 함유된 금속에 적용된다. 하나보다 많은 VIB 족 금속이 상기 벌크 촉매 입자 중에 함유된 경우, 상이한 VIB 족 금속들의 비는 일반적으로 중요하지 않다. 하나보다 많은 VIII 족 비-귀금속이 적용되는 경우 동일하게 유지된다. 몰리브덴 및 텅스텐이 VIB 족 금속으로서 존재하는 경우에, 상기 몰리브덴:텅스텐 비는 바람직하게는 9:1 내지 1:9의 범위 내에 있다. 바람직하게는 상기 VIII 족 비-귀금속은 니켈 및/또는 코발트를 포함한다. 상기 VIB 족 금속이 몰리브덴 및 텅스텐의 조합을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 바람직하게는, 니켈/몰리브덴/텅스텐 및 코발트/몰리브덴/텅스텐 및 니켈/코발트/몰리브덴/텅스텐의 조합이 사용된다. 이러한 유형의 침전물은 소결-내성인 것으로 보인다. 따라서, 상기 침전물의 활성 표면적이 사용 중에 유지된다. 상기 금속은 바람직하게는 상응하는 금속의 산화성 화합물로서 존재하거나, 또는 상기 촉매 조성물이 황화된 경우, 상응하는 금속의 황화 화합물로서 존재한다.

[0214] 본 발명에 사용된 벌크 금속 수소처리 촉매는 바람직하게는 50 m²/g 이상, 및 보다 바람직하게는 100 m²/g 이상의 표면적을 갖는다. 또한 상기 벌크 금속 수소처리 촉매의 기공 크기 분포는 통상적인 수소처리 촉매들 중 하나와 대략적으로 동일한 것이 바람직하다. 벌크 금속 수소처리 촉매는 질소 흡착에 의해 측정 시 0.05 내지 5 ml/g, 또는 0.1 내지 4 ml/g, 또는 0.1 내지 3 ml/g, 또는 0.1 내지 2 ml/g의 기공 부피를 갖는다. 바람직하게는, 1 nm 미만의 기공은 존재하지 않는다. 상기 벌크 금속 수소처리 촉매는 50 nm 이상 또는 100 nm 이상의 중간 직경을 가질 수 있다. 상기 벌크 금속 수소처리 촉매는 5000 μm 이하, 또는 3000 μm 이하의 중간 직경을 가질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 중간 입자 직경은 0.1 내지 50 μm의 범위, 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 50 μm의 범위 내에 있다.

[0215] 임의로, 하나 이상의 수소처리 촉매 베드를 제 1 스테이지 중의 수침 분해 촉매 베드 및/또는 탈랍 촉매 베드로부터 하류에 배치시킬 수 있다. 이들 임의의 수소처리 촉매 베드의 경우에, 수소처리 조건을 상기 조건과 유사하게 선택하거나, 또는 상기 조건을 독립적으로 선택할 수 있다.

[0216] 수침 분해 촉매는 전형적으로 산성 지지체, 예를 들어 비결정성 실리카 알루미늄, 크래킹 제올라이트 예컨대 제올라이트 X, 제올라이트 Y, ZSM-5, 모데나이트, BEA, ZSM-20, ZSM-4, ZSM-50 또는 ZSM-12, 또는 산성화된 알루미늄 상의 황화된 염기성 금속 또는 VIII 족 귀금속, 예를 들어 Pt 및/또는 Pd를 함유한다. 이들 산성 지지체는 종종 다른 금속 산화물, 예를 들어 알루미늄, 티타니아 또는 실리카와 혼합되거나 결합된다.

[0217] 제 1 스테이지에서의(또는 달리 사우어 조건 하의) 수침 분해 공정을 200°C 내지 450°C의 온도, 250 psig(1.8 MPa) 내지 5000 psig(34.6 MPa)의 수소 분압, 0.2 내지 10 h⁻¹의 액체 시공 속도, 및 35.6 m³/m³ 내지 1781 m³/m³(200 SCF/B 내지 10,000 SCF/B)의 수소 기체 처리율에서 수행할 수 있다. 전형적으로, 대부분의 경우에, 상기 조건은 300°C 내지 450°C 범위의 온도, 500 psig(3.5 MPa) 내지 2000 psig(13.9 MPa)의 수소 분압, 0.3 내지 2 h⁻¹의 액체 시공 속도, 및 213 m³/m³ 내지 1068 m³/m³(1200 SCF/B 내지 6000 SCF/B)의 수소 기체 처리율을 가질 것이다.

- [0218] 제 2 스테이지(또는 달리 비-사우어 조건 하의)에서 수침 분해 공정을 제 1 스테이지 수침 분해 공정에 사용된 바와 유사한 조건 하에서 수행할 수 있거나, 또는 상기 조건은 상이할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 제 2 스테이지에서의 상기 조건은 제 1 (사우어) 스테이지에서의 수침 분해 공정보다 덜 엄격한 조건을 가질 수 있다. 상기 수침 분해 공정 중 온도는 제 1 스테이지에서의 수침 분해 공정에 대한 온도보다 20°C 미만, 또는 30°C 미만, 또는 40°C 미만일 수 있다. 제 2 스테이지에서 수침 분해 공정에 대한 압력은 제 1 스테이지에서의 수침 분해 공정보다 100 psig(690 kPa) 미만, 또는 200 psig(1380 kPa) 미만, 또는 300 psig(2070 kPa) 미만일 수 있다.
- [0219] 일부 실시양태에서, 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화 공정을 또한 제공할 수 있다. 상기 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화는 최종 수침 분해 또는 탈랍 단계 후에 발생할 수 있다. 상기 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화는 분별분류 전 또는 후에 발생할 수 있다. 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화가 분별분류 후에 발생하는 경우, 상기 수침 후처리를 상기 분별분류된 생성물의 하나 이상의 부분에 대해 수행할 수 있으며, 예를 들어 하나 이상의 유회 기유 부분들에 대해 수행할 수 있다. 다르게는, 최종 수침 분해 또는 탈랍 공정으로부터의 전체 유출물은 수침 후처리되고/되거나 방향족 화합물 포화를 겪을 수 있다.
- [0220] 일부 상황에서, 수침 후처리 공정 및 방향족 화합물 포화 공정은 동일한 촉매를 사용하여 수행된 단일 공정이라 칭할 수 있다. 다르게는, 한 가지 유형의 촉매 또는 촉매 시스템을 방향족 화합물 포화를 수행하기 위해 제공할 수 있는 반면, 제 2 촉매 또는 촉매 시스템을 수침 후처리를 위해 사용할 수 있다. 전형적으로 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화 공정을 실용적인 이유들로 인해, 예를 들어 상기 수침 후처리 또는 방향족 화합물 포화 공정에 보다 낮은 온도의 사용을 용이하게 하기 위해서, 탈랍 또는 수침 분해 공정과 별도의 반응기에서 수행할 것이다. 그러나, 수침 분해 또는 탈랍 공정에 이어서, 그러나 분별분류 전에 추가적인 수침 후처리 반응기를 개념상 반응 시스템의 제 2 스테이지의 부분으로 여전히 간주할 수 있다.
- [0221] 수침 후처리 및/또는 방향족 화합물 포화 촉매는 VI 족 금속, VIII 족 금속, 및 이들의 혼합물을 함유하는 촉매를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 바람직한 금속은 강한 수소화 작용을 갖는 하나 이상의 금속 설파이드를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 상기 수침 후처리 촉매는 VIII 족 귀금속, 예를 들어 Pt, Pd, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속들의 혼합물은 또한 벌크 금속 촉매로서 존재할 수도 있으며, 여기에서 상기 금속의 양은 촉매를 기준으로 약 30 중량% 이상이다. 적합한 산화 금속 지지체는 저 산성 산화물, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미나 또는 티타니아, 바람직하게는 알루미늄을 포함한다. 상기 방향족 화합물 포화에 바람직한 수침 후처리 촉매는 다공성 지지체 상의, 비교적 강한 수소화 작용을 갖는 하나 이상의 금속을 포함할 것이다. 전형적인 지지체 물질은 비결정성 또는 결정성 산화물 물질, 예를 들어 알루미늄, 실리카 및 실리카-알루미늄을 포함한다. 상기 지지체 물질을, 예를 들어 할로겐화, 또는 특히 플루오르화에 의해 또한 개질시킬 수도 있다. 상기 촉매의 금속 함량은 종종 비-귀금속의 경우 약 20 중량% 정도로 높다. 하나의 실시양태에서, 바람직한 수침 후처리 촉매는 촉매들의 M41S 부류 또는 과(family)에 속하는 결정성 물질을 포함할 수 있다. 상기 촉매의 M41S 과는 높은 실리카 함량을 갖는 중간다공성 물질이다. 예로서 MCM-41, MCM-48 및 MCM-50이 있다. 상기 부류의 바람직한 구성원은 MCM-41이다. 별도의 촉매를 방향족 화합물 포화 및 수침 후처리에 사용하는 경우, 방향족 화합물 포화 촉매를 방향족 화합물 포화에 대한 활성 및/또는 선택성을 근거로 선택할 수 있는 반면, 수침 후처리 촉매는 생성물 명세, 예를 들어 생성물 색상 및 다핵 방향족 화합물 감소를 개선하기 위한 활성을 근거로 선택할 수 있다.
- [0222] 수침 후처리 조건은 약 125°C 내지 약 425°C, 바람직하게는 약 180°C 내지 약 280°C의 온도, 약 550 psig(3.4 MPa) 내지 약 3000 psig(20.7 MPa), 바람직하게는 약 1500 psig(10.3 MPa) 내지 약 2500 psig(17.2 MPa)의 총 압력, 및 약 0.1 hr⁻¹ 내지 약 5 hr⁻¹ LHSV, 바람직하게는 약 0.5 hr⁻¹ 내지 약 1.5 h⁻¹의 액체 시공 속도를 포함할 수 있다.
- [0223] 다양한 실시양태들에서, 촉매적 탈랍은 제 1 스테이지(또는 달리 사우어 환경)에서 수침 처리 단계의 부분으로서 포함될 수 있다. 분리가 상기 제 1 스테이지에서 일어나지 않기 때문에, 상기 스테이지의 시작 시 공급물 중의 임의의 황은 여전히 일부 형태로 상기 촉매적 탈랍 단계로 통과하는 유출물 중에 있을 것이다. 예를 들어, 수침 처리 촉매, 수침 분해 촉매 및 탈랍 촉매를 포함하는 제 1 스테이지를 고려한다. 상기 스테이지에 대한 공급물 중의 유기 황의 일부는 수침 처리 및/또는 수침 분해 중에 H₂S로 전환될 것이다. 유사하게, 상기 공급물 중의 유기 질소는 암모니아로 전환될 것이다. 그러나, 분리 단계 없이, 상기 수침 처리 중에 형성된 H₂S 및 NH₃은 상기 유출물과 함께 상기 촉매적 탈랍 스테이지로 이동할 것이다. 상기 분리 단계의 결여는 또한

수침 분해 중에 형성된 임의의 경질 기체(C₁-C₄)가 상기 유출물 중에 여전히 존재할 것임을 의미한다. 상기 수침 처리 공정으로부터의 유기 액체 형태 및 기체 상(황화 수소) 모두의 황을 합한 전체 황은 중량 기준으로 1,000 ppm 초과, 또는 중량 기준으로 2,000 ppm 이상, 또는 중량 기준으로 5,000 ppm 이상, 또는 중량 기준으로 10,000 ppm 이상, 또는 중량 기준으로 20,000 ppm 이상, 또는 중량 기준으로 40,000 ppm 이상일 수 있다. 본원의 경우, 이들 황 수준은 수침 처리된 공급물 스톱을 기준으로 상기 탈랍 스테이지로 공급된 액상과 기상 형태의 총 황 함량에 의한 중량 ppm으로 한정한다.

[0224] 상기 제 1 반응 스테이지에서 분리 단계의 제거는 부분적으로, 상승된 질소 및 황 수준의 존재 하에서 촉매 활성을 유지시키는 탈랍 촉매의 능력에 의해 가능해진다. 통상적인 촉매는 종종 상기 황 함량을 수백 ppm 미만으로 감소시키기 위해서 공급물 스트림의 전처리를 필요로 한다. 대조적으로, 4.0 중량% 이상의 황을 함유하는 탄화수소 공급물 스트림을 본 발명의 촉매를 사용하여 유효하게 처리할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 수소 함유 기체 및 수침 처리된 공급 원료의 액상과 기상 형태의 총 황 함량은 0.1 중량% 이상, 또는 0.2 중량% 이상, 또는 0.4 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상, 또는 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 4 중량% 이상일 수 있다. 황 함량을 표준 ASTM 방법 D2622에 의해 측정할 수 있다.

[0225] 수침 처리 기체 순환 고리 및 구성 기체를 임의의 여러 방식으로 구성하고 조절할 수 있다. 직접적인 연속공급에서, 처리 기체는 상기 수침 처리 반응기로 들어가고 상기 유닛의 수침 분해 및/또는 탈랍 섹션의 후미에서 고압 플래시 드럼으로부터 압축기를 1 회 통과하거나 또는 상기 압축기에 의해 순환될 수 있다. 순환 방식에서, 구성 기체는 상기 고압 회로 중 어디에서나 상기 유닛 내로, 바람직하게는 수침 분해/탈랍 반응기 대역 내로 투입될 수 있다. 순환 방식에서, 상기 처리 기체를 아민, 또는 임의의 다른 적합한 용액으로 세척하여 H₂S 및 NH₃을 제거할 수도 있다. 또 다른 형태에서, 상기 처리 기체를 세정 또는 세척 없이 재순환시킬 수 있다. 다르게는, 상기 액체 유출물을, 비제한적으로 H₂S 함유 기체를 포함한 임의의 수소 함유 기체와 혼합할 수도 있다.

[0226] 바람직하게는, 본 발명에 따른 탈랍 촉매는 주로 탄화수소 공급물 스톱을 이성화시킴으로써 탈랍을 수행하는 제올라이트이다. 보다 바람직하게는, 상기 촉매는 1차원 기공 구조를 갖는 제올라이트이다. 적합한 촉매는 10-원 고리 기공 제올라이트, 예를 들어 EU-1, ZSM-35(또는 페리era이트), ZSM-11, ZSM-57, NU-87, SAPO-11 및 ZSM-22를 포함한다. 바람직한 물질은 EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, 또는 ZSM-23이다. 약 20:1 내지 약 40:1의 실리카 대 알루미늄 비를 갖는, 상기 ZSM-23 구조를 갖는 제올라이트를 때때로 SSZ-32라 칭할 수 있음에 주목한다. 상기 물질과 같은 구조인 다른 분자체들은 세타-1, NU-10, EU-13, KZ-1 및 NU-23을 포함한다.

[0227] 다양한 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매는 금속 수소화 성분을 추가로 포함한다. 상기 금속 수소화 성분은 전형적으로는 VI 족 및/또는 VIII 족 금속이다. 바람직하게는, 상기 금속 수소화 성분은 VIII 족 귀금속이다. 바람직하게는, 상기 금속 수소화 성분은 Pt, Pd 또는 이들의 혼합물이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 금속 수소화 성분은 귀금속 VIII 족 금속과 VI 족 금속의 조합일 수 있다. 적합한 조합은 Ni, Co, 또는 Fe와 Mo 또는 W, 바람직하게는 Ni와 Mo 또는 W를 포함할 수 있다.

[0228] 상기 금속 수소화 성분을 임의의 편리한 방식으로 상기 촉매에 첨가할 수 있다. 상기 금속 수소화 성분의 첨가를 위한 한 가지 기법은 초기 습윤(incipient wetness)에 의한 것이다. 예를 들어, 제올라이트와 결합제를 결합시킨 후에, 상기 결합된 제올라이트 및 결합제를 촉매 입자로 압출시킬 수 있다. 이어서 상기 촉매 입자를 적합한 금속 전구체를 함유하는 용액에 노출시킬 수 있다. 다르게는, 금속을 이온 교환에 의해 상기 촉매에 첨가할 수 있으며, 이때 금속 전구체를 압출 전에 제올라이트(또는 제올라이트와 결합제)의 혼합물에 첨가한다.

[0229] 상기 촉매 중 금속의 양은 촉매를 기준으로 0.1 중량% 이상, 또는 촉매를 기준으로 0.15 중량% 이상, 또는 0.2 중량% 이상, 또는 0.25 중량% 이상, 또는 0.3 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상일 수 있다. 상기 촉매 중 금속의 양은 촉매를 기준으로 20 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하, 또는 2.5 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하일 수 있다. 상기 금속이 Pt, Pd, 또 다른 VIII 족 귀금속, 또는 이들의 조합인 실시양태들에 대해서, 상기 금속의 양은 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 또는 0.25 내지 1.8 중량%, 또는 0.4 내지 1.5 중량%일 수 있다. 상기 금속이 VIII 족 비-귀금속과 VI 족 금속의 조합인 실시양태들에 대해서, 상기 금속을 합한 양은 0.5 중량% 내지 20 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 2.5 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0230] 본 발명에 따른 공정에 유용한 탈랍 촉매는 결합제를 또한 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 공정에 사용된 탈랍 촉매를 저 표면적 결합제를 사용하여 제형화하며, 저 표면적 결합제는 100 m²/g 이하, 또는 80 m²/g 이하, 또는 70 m²/g 이하의 표면적을 갖는 결합제를 나타낸다.

- [0231] 다르게는, 상기 결합제 및 제올라이트 입자 크기를 목적하는 미세기공 표면적 대 전체 표면적 비를 갖는 촉매를 제공하도록 선택한다. 본 발명에 따라 사용된 탈랍 촉매에서, 상기 미세기공 표면적은 상기 탈랍 촉매 중 제올라이트의 1차원 기공으로부터의 표면적에 상응한다. 상기 전체 표면적은 상기 미세기공 표면적 + 외부 표면적에 상응한다. 상기 촉매에 사용된 임의의 결합제는 상기 미세기공 표면적에 기여하지 않을 것이며 상기 촉매의 전체 표면적을 현저하게 증가시키지 않을 것이다. 상기 외부 표면적은 상기 전체 촉매의 표면적 - 상기 미세기공 표면적의 나머지를 나타낸다. 상기 결합제와 제올라이트는 모두 상기 외부 표면적의 값에 기여할 수 있다. 바람직하게는, 탈랍 촉매의 경우 미세기공 표면적 대 전체 표면적의 비는 25%이거나 그 이상일 것이다.
- [0232] 제올라이트를 임의의 편리한 방식으로 결합제와 결합시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 제올라이트와 결합제 모두의 분말로 출발하여, 상기 분말들을 합하고 물을 첨가하여 잘 섞어서 혼합물을 형성시키고, 이어서 상기 혼합물을 압출시켜 목적하는 크기의 결합된 촉매를 생성시킴으로써 결합된 촉매를 제조할 수 있다. 압출 보조제를 또한 사용하여 상기 제올라이트 및 결합제 혼합물의 압출 흐름 특성을 개선시킬 수 있다. 상기 촉매 중 골격 알루미늄의 양은 0.1 내지 3.33 중량%, 또는 0.1 내지 2.7 중량%, 또는 0.2 내지 2 중량%, 또는 0.3 내지 1 중량%의 범위일 수 있다.
- [0233] 더욱 또 다른 실시양태에서, 2 가지 이상의 금속 산화물로 구성된 결합제를 또한 사용할 수 있다. 상기과 같은 실시양태에서, 저 표면적 결합제의 중량 퍼센트는 바람직하게는 더 큰 표면적 결합제의 중량 퍼센트보다 크다.
- [0234] 다르게는, 혼합된 산화 금속 결합제의 형성에 사용된 금속 산화물이 모두 충분히 낮은 표면적을 갖는 경우, 상기 결합제 중 각각의 산화 금속의 비율은 덜 중요하다. 2 개 이상의 금속 산화물을 사용하여 결합제를 형성시키는 경우, 상기 두 금속 산화물을 임의의 편리한 방법에 의해 상기 촉매에 혼입시킬 수 있다. 예를 들어, 하나의 결합제를 상기 제올라이트 분말의 형성 중에, 예를 들어 분무 건조 중에 상기 제올라이트와 혼합시킬 수 있다. 이어서 상기 분무 건조된 제올라이트/결합제 분말을 압출 전에 제 2 산화 금속 결합제와 혼합할 수 있다.
- [0235] 더욱 또 다른 실시양태에서, 상기 탈랍 촉매는 자가-결합하며 결합제를 함유하지 않는다.
- [0236] 사우어 환경에서 촉매적 탈랍 대역 중의 공정 조건은 200℃ 내지 450℃, 바람직하게는 270℃ 내지 400℃의 온도, 1.8 내지 34.6 mPa(250 psi 내지 5000 psi), 바람직하게는 4.8 내지 20.8 mPa의 수소 분압, 0.2 내지 10 v/v/h, 바람직하게는 0.5 내지 3.0의 액체 시공 속도, 및 35.6 내지 1781 m³/m³(200 내지 10,000 scf/B), 바람직하게는 178 내지 890.6 m³/m³(1000 내지 5000 scf/B)의 수소 순환율을 포함할 수 있다.
- [0237] 제 2 스테이지(또는 다른 비-사우어 환경)에서 탈랍의 경우, 상기 탈랍 촉매 조건은 사우어 환경에 대한 경우와 유사할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 제 2 스테이지의 조건은 제 1 (사우어) 스테이지의 탈랍 공정보다 덜 엄격한 조건을 가질 수 있다. 상기 탈랍 공정의 온도는 제 1 스테이지의 탈랍 공정에 대한 온도보다 20℃ 미만, 또는 30℃ 미만, 또는 40℃ 미만일 수 있다. 탈랍 스테이지에서 저온을 달성하기 위한 한가지 방법은 액체 케칭을 사용하는 것이다. 탈랍 및 임의적으로 수침 후처리된 생성물을 전체 반응기 유출물로서 또는 보다 낮은 온도로 냉각되는 특정 비점 범위로 분리하여 재순환함으로써, 탈랍 중의 총 공급물 온도를 낮출 수 있다. 탈랍 공급물 온도를 감소시키는 또 다른 방법은 탈랍 스테이로 공급물을 회수하고 더 차가운 스트림 또는 대기와 열을 교환함으로써 임의의 수침 분해 스테이지로부터의 전체 반응기 유출물에 대해 외부 냉각을 사용하는 것이다. 탈랍 반응기 온도를 낮추는 또 다른 방법은 수소와 같은 더 차가운 가스를 첨가하고 탈랍 촉매 공급물과 혼합하는 것일 수 있다. 제 2 스테이지의 탈랍 공정에 대한 압력은 제 1 스테이지의 탈랍 공정보다 100 psig(690 kPa) 미만, 또는 200 psig(1380 kPa) 미만, 또는 300 psig(2070 kPa) 미만일 수 있다.
- [0238] 본원의 하나의 형태에서, 상기 촉매적 탈랍 촉매는 0.1 중량% 내지 3.33 중량% 골격 알루미늄, 0.1 중량% 내지 5 중량% Pt, 200:1 내지 30:1 SiO₂:Al₂O₃ 비 및 100 m²/g 이하의 표면적을 갖는 하나 이상의 저 표면적 내화성 산화 금속 결합제를 포함한다.
- [0239] 윤활유 첨가제
- [0240] 본 발명에서 유용한 제형화된 윤활유는 비제한적으로 내마모성 첨가제, 세정제, 분산제, 점도 개질제, 부식 억제제, 방청제, 금속 불활성화제, 극압 첨가제, 항-응착제, 왁스 개질제, 다른 점도 개질제, 유체-손실 첨가제, 쉘 상용성화제, 윤활제, 오염 방지제, 발색제, 소포제, 항유화제, 유화제, 농축제, 습윤제, 켈화제, 점착제, 착색제 및 다른 것들을 포함하는 기타 통상적으로 사용되는 윤활유 성능 첨가제들 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 일반적으로 많이 사용되는 첨가제에 대한 리뷰는 문헌["Lubricant Additives, Chemistry and Applications", Ed. L. R. Rudnick, Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Ave. New York, N.J. 10016, 2003, and

Klamann in Lubricants and Related Products, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL; ISBN 0-89573-177-0]을 참조한다. 또한, 문헌["Lubricant Additives" by M.W. Ranney, published by Noyes Data Corporation of Parkridge, NJ (1973); see also U.S. Patent No. 7,704,930]을 참조하며, 이의 개시내용을 그 전체로 본원에 참고로 인용한다. 이들 첨가제는 일반적으로 5 중량% 내지 50 중량%의 범위일 수 있는 다양한 양의 희석 오일과 함께 전달된다.

[0241] 본 발명에서 유용한 첨가제는 윤활유에 용해될 필요는 없다. 오일 중의 아연 스테아레이트와 같은 불용성 첨가제는 본 발명의 윤활유에 분산될 수 있다.

[0242] 윤활유 조성물이 하나 이상의 첨가제를 함유하는 경우, 첨가제(들)는 의도된 기능을 수행하기에 충분한 양으로 조성물에 혼합된다. 첨가제는 전형적으로 윤활유 조성물에 부성분으로서, 전형적으로는 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 15 중량% 미만의 양으로 존재한다. 첨가제는 가장 종종 윤활유 조성물에 적어도 0.1 중량%, 바람직하게는 적어도 1 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 5 중량%의 양으로 첨가된다. 본 발명에서 유용한 이러한 첨가제의 통상적인 양은 하기 표 1에 나타내었다.

[0243] 많은 첨가제가 하나 이상의 첨가제를 함께 함유하고 특정 양의 베이스 오일 희석제를 함유하는 농축물로서 첨가제 제조자로부터 선적된다. 따라서, 하기 표 1의 중량 및 본원에서 언급된 다른 양은 활성 성분(즉, 성분의 비-희석제 부분)의 양에 관한 것이다. 하기 나타낸 중량%(wt%)는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

표 1

다른 윤활유 조성물의 전형적인 양

[0244]

화합물	대략적인 중량% (유용함)	대략적인 중량% (바람직함)
분산제	0.1-20	0.1-8
세정제	0.1-20	0.1-8
마찰 개질제	0.01-5	0.01-1.5
산화방지제	0.1-5	0.1-1.5
유동점 강하제 (PPD)	0.0-5	0.01-1.5
소포제	0.001-3	0.001-0.15
점도 개질제 (고체 중합체 기준)	0.1-2	0.1-1
내마모제	0.2-3	0.5-1
억제제 및 방청제	0.01-5	0.01-1.5

[0245] 상기 첨가제는 모두 상업적으로 입수가 가능한 물질이다. 이들 첨가제는 독립적으로 첨가될 수 있지만, 일반적으로 윤활유 첨가제의 공급자로부터 얻을 수 있는 패키지로 사전-혼합된다. 다양한 성분, 비율 및 특징을 가진 첨가제 패키지를 이용할 수 있으며, 적절한 패키지를 선택하면 궁극적인 조성의 사용을 필수적으로 고려하게 된다.

[0246] 본 발명의 윤활유 베이스 스톡은 블렌딩 제한 없이 윤활유 베이스 스톡으로서 매우 적합하며, 또한 윤활유 베이스 스톡 생성물은 또한 윤활제 제형을 위한 윤활제 첨가제와 상용성일 수 있다. 본 발명의 윤활유 베이스 스톡은 윤활제를 형성하기 위해 다른 윤활유 베이스 스톡과 임의로 블렌딩될 수 있다. 유용한 윤활유 보조-베이스 스톡은 그룹 I, III, IV 및 V 베이스 스톡 및 기액화(GTL) 오일을 포함한다. 하나 이상의 보조-베이스 스톡은 총 윤활제 조성물을 기준으로 0.1 내지 50 중량%, 또는 0.5 내지 40 중량%, 1 내지 35 중량%, 또는 2 내지 30 중량%, 또는 5 내지 25 중량%, 또는 10 내지 20 중량%로 윤활유 베이스 스톡을 포함하는 윤활제 조성물 내로 블렌딩될 수 있다.

[0247] 본 발명의 베이스 스톡을 포함하는 윤활제 조성물은 종래 기술 그룹 II 베이스 스톡을 포함하는 유사 윤활제 조성물보다 개선된 산화 안정성을 갖는다.

[0248] 윤활유 베이스 스톡 및 윤활제 조성물은 기계 부분, 구성요소 또는 표면을 이동 및/또는 상호작용시키는 윤활화를 필요로 하는 소자 또는 장치를 위한 윤활유 또는 그리스와 같은 다양한 윤활제-관련 최종 용도에서 본 발명에서 사용될 수 있다. 유용한 장치는 엔진 및 기계를 포함한다. 본 발명의 윤활유 베이스 스톡은 자동차 크랭크 케이스 윤활제 제형, 자동차 기어 오일, 변속기 오일, 많은 공업용 윤활유 예컨대 순환 윤활유, 공업용 기어 윤활유, 그리스, 압축기 오일, 펌프 오일, 냉동 윤활유, 유압 윤활유, 금속 작동 유체에 사용하기에 가장 적합하

다. 또한, 본 발명의 윤활유 베이스 스톡은 재생가능한 공급원으로부터 유도된다; 이는 지속가능한 제품으로 간주되며 다른 산업 그룹 또는 정부 규정에 의해 설정된 "지속가능성" 표준을 충족시킬 수 있다.

[0249] 하기 비-제한적인 실시예들은 본 발명을 예시하기 위해 제공된다.

[0250] 실시예

[0251] 본원에 기술된 바와 같이, 도 1은 본 발명의 우수한 저온 및 산화 성능을 갖는 조성이 유리한 베이스 스톡을 제조하는 데 사용된 윤활유에 대한 수첨 분해 공정의 개략도이다. 실시예에 사용된 공정은 본원에 개시되어 있다. 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 공급물(즉, 진공 가스 오일 공급물 스톡(즉, 중간 진공 가스 오일 공급물(MVGO))은 주로 점도 지수(VI)를 높이고 황과 질소를 제거하는 수첨 처리 유닛인 제 1 스테이지를 통해 처리된다. 그 다음, 경질 엔드(end) 및 디젤을 제거하는 스트리핑 구역으로 이어진다. 이어서, 중질 윤활유 분획을 제 2 스테이지로 유입시키고 여기서 수첨 분해, 탈랍 및 수첨 후처리 작업을 수행했다. 이러한 공급물과 공정 접근법의 조합은 독특한 조성 특징을 갖는 베이스 스톡을 생성하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 독특한 조성 특징은 제조된 저점도 및 고점도 베이스 스톡 모두에서 관찰되었다.

[0252] 윤활유 베이스 스톡은 통상적으로 처리된 저점도 베이스 스톡과 비교하여 독특한 조성 특징을 갖는 저점도 제품을 산출하는 저점도 컷을 위한 통상적인 VI 타겟을 타격하기 위해 공급물(즉, 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 진공 가스 오일 공급물 스톡(예컨대, 중간 진공 가스 오일 공급물 스톡(MVGO)))을 공-처리함으로써 생성되었다. 윤활유 베이스 스톡 조성물은 진보된 분석 기술 예를 들어 가스 크로마토그래피 질량 분광법(GCMS), 초임계 유체 크로마토그래피(SFC), 탄소-13 핵 자기 공명(13C NMR), 양성자 핵 자기 공명(양성자-NMR) 및 시차 주사 열량계(DSC)를 조합하여 결정될 수 있다. 본 발명에 따라 100°C에서 4 내지 6 cSt의 범위의 동점도를 갖는 그룹 II 저점도 윤활유 베이스 스톡의 예가 도 9에 기재되어 있다. 참고로, 본 발명의 저점도 윤활유 베이스 스톡은 동일한 점도 범위를 갖는 전형적인 그룹 II 저점도 베이스 스톡과 비교된다.

[0253] 전술한 공정으로부터 처리된 공-처리된 고점도 제품은 또한 본원에 기술된 독특한 조성 특징을 나타낼 수 있다. 10 내지 12 cSt 범위의 100°C에서의 동점도를 갖는 이러한 그룹 II 고점도 윤활유 베이스 스톡의 예가 도 10에 기재되어 있다. 참고로, 본 발명의 고점도 윤활유 베이스 스톡은 동일한 점도 범위를 갖는 전형적인 그룹 II 고점도 베이스 스톡과 비교된다.

[0254] 도 9 및 10에 사용된 바와 같이, "Sats X-0"은 1개의 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 양을 지칭하고; "Sats X-2"는 2개의 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 양을 지칭하고; "Sats X-4"는 3개의 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 양을 지칭하고; "Sats X-6"은 4개의 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 양을 지칭하고; "Sats X-8"은 5개의 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 양을 지칭하고; "Sats X-10"은 6개의 고리 사이클로파라핀과 나프테노방향족 화합물의 양을 지칭하고; "Sats X2"는 이소파라핀의 양을 지칭한다. "MM 파라핀"은 모노메틸 파라핀을 지칭한다. "DM 파라핀"은 다이메틸 파라핀을 지칭한다. "총 사이클로파라핀"은 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 총량을 지칭한다. 도 9 및 10에 사용된 바와 같이, 사이클로파라핀은 나프테노방향족 화합물을 포함한다.

[0255] 도 9 및 10에 사용된 바와 같이, 점도 지수(VI)는 ASTM 방법 D 2270-93 [1998]에 따라 결정되었다. VI는 ASTM 방법 D 445-01을 사용하여 40°C 및 100°C에서 측정된 동점도에 관한 것이다.

[0256] 도 10에 사용된 바와 같이, 유동점은 ASTM B3983 또는 D5950-1에 의해 측정되었다.

[0257] 수첨 분해 공정에 의해 제조된 독특한 조성(도 9 및 10의 예)을 갖는 그룹 II 베이스 스톡은 3.5 cst 내지 13 cst 범위의 베이스 스톡 점도를 나타낸다. 이러한 조성 상의 차이는 사이클로파라핀 고리 및 나프테노방향족 고리 종들의 분포의 차이를 포함하고 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족에 비해 하나의 고리의 상대적 양을 증가시킨다. 각각 라인 14를 참조하는 도 9 및 10은 본 발명의 베이스 스톡에서 1.1을 초과하는 저점도 생성물 및 본 발명의 베이스 스톡에서 1.2를 초과하는 고점도 생성물에 대해, 상업적으로 입수가능한 수첨 처리된 베이스 스톡에 대한 하나의 고리 사이클로파라핀계 종 대 다중-고리 사이클로파라핀계 종의 비율을 나타낸다. 이러한 조성상의 차이는 바람직한 것으로 여겨진다.

[0258] 부가적으로, 본 발명의 이들 베이스 스톡에 있어서, 도 9 및 10에 도시된 바와 같이 2+, 3+, 4+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 경우 각각 15, 16 및 17행에 있는 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족의 절대 값은 점도 범위에 걸쳐 통상적으로 공지된 스톡에 비해 본 발명의 베이스 스톡에서 더 낮다. 구체적으로, 본 발명의 실시예 베이스 스톡은, 저점도 생성물에서, 도 8에 도시된 바와 같이 -2 X-클래스를 갖는 35.7% 미만의 중, 주로 -2 X-클래스의 우세한 2+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족, 도 8에 도시된 바와

같이 -4 X-클래스를 갖는 11.0% 미만의 종, 주로 -4 X-클래스의 3+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족, 도 8에 도시된 바와 같이 -6 X-클래스의 3.7% 종, 주로 -6 X-클래스의 4+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족, 및 고점도 생성물에서는, 도 8에 도시된 바와 같이 -2 X-클래스를 갖는 39.0% 미만의 종, 주로 -2 X-클래스의 2+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족, 도 8에 도시된 바와 같이 -4 X-클래스의 10.8% 미만의 종, 주로 -4 X-클래스의 3+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족, 도 8에 도시된 바와 같이 -6 X-클래스를 갖는 3.2% 미만의 종, 주로 -6 X-클래스의 4+ 고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족을 나타냈다. 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 보다 적은 양은 또한 3개의 고리 종(각각 도 9 및 10의 라인 7)의 개개의 수를 관찰함으로써 알 수 있다; 저점도 생성물의 경우 7.8% 미만이고 고점도 생성물의 경우 7.9% 미만이다. 또한, 본 발명의 베이스 스톡은 전체 점도 범위에 걸쳐 모노사이클로파라핀계 종(도 9 및 10, 각각 라인 5)의 더 많은 양을 나타내었다; 저점도 베이스 스톡의 경우 40.7% 초과 및 고점도 베이스 스톡의 경우 38.8% 초과. 또한, 본 발명의 베이스 스톡은 도 8에 도시된 바와 같은 상응하는 동일한 X-클래스의 나프테노방향족 종을 바람직하게는 5% 미만의 총량, 보다 바람직하게는 2% 미만의 총량으로 포함할 수 있다.

- [0259] 또한, 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 특정 공급물(즉, 진공 가스 오일 공급물 스톡(즉, 중간 진공 가스 오일 공급물(MVGO))을 사용하면, 경질 베이스 스톡과 함께 공-생산된 중질 베이스 스톡에 대한 추가적인 이점을 제공한다. 도 10의 라인 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 고점도 베이스 스톡은 시판중인 베이스 스톡과 비교하여 총 사이클로파라핀 함량이 현저히 낮아(75% 미만) 평균 80%에 이른다. 이것은 또한 106.2를 상회하는 높은 VI에 의해 입증되며, 여기서 본 발명의 베이스 스톡은 106 내지 112 범위의 VI를 갖는다.
- [0260] 또한, 고점도 베이스 스톡은 13C-NMR에 의해 측정시 100개의 탄소 원자당 13.3개의 엡실론 탄소 원자보다 많은 것으로 입증되는 바와 같이 종들의 이소파라핀 부분에서 분지화 정도가 낮고, 알킬은 13C-NMR에 의해 측정시 탄소 원자 100개당 2.8개의 알파 탄소 원자 초과에 의해 입증되는 바와 같이 상기 종들의 이소파라핀 부분에 장쇄 알킬 분지가 다수 있다(도 10, 라인 18 및 20). 특정들의 몇몇 독특한 조합이 또한 특히 고점도 생성물과 함께 생산된 저점도 베이스 스톡에서 보였다. 예를 들어, 본 발명의 저점도 베이스 스톡은 110보다 큰 점도 지수를 유지하면서 엡실론 탄소 함량이 11.3% 미만인 것으로 나타났다(도 9, 라인 18 및 3).
- [0261] 도 9 및 10에 포함된 본 발명의 예시적인 베이스 스톡의 조성 특징의 상세한 요약이 이하에 개시된다.
- [0262] 100°C에서 4 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톡의 경우, 조성물은 다음과 같다:
- [0263] GCMS로 측정된 모노사이클로파라핀계 종은 모든 종의 44% 또는 46% 또는 48% 초과를 차지하고;
- [0264] 동일한 비율의 유사한 상업적으로 입수가 가능한 수첨 처리된 베이스 스톡(사이클로파라핀 성능 비)에 대한 모노사이클로파라핀계(0의 수소 결핍 X-클래스) 내지 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종(-2, -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 종들의 합계)의 비는 GCMS로 측정시 1.1, 또는 1.2, 또는 1.3, 또는 1.4, 또는 1.5, 또는 1.6 초과이고;
- [0265] GCMS로 측정시 -2, -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종, 즉 2+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 합은 모든 종들의 34% 미만, 또는 33% 미만, 또는 31% 미만, 또는 30% 미만을 차지하고;
- [0266] GCMS로 측정시 -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들, 즉 3+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 합은 모든 종들의 10.5% 미만, 또는 9.5% 미만, 또는 9% 미만, 또는 8.5% 미만을 차지하고;
- [0267] GCMS로 측정시 -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들, 즉 4+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 합은 모든 종들의 2.9% 미만, 또는 2.7% 미만, 또는 2.6% 미만을 차지하고;
- [0268] 종들의 이소파라핀/알킬 부분 상의 비교적 장쇄 분지들은 ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 1.1 초과의 3급 또는 펜던트 프로필 기에 의해 입증되고;
- [0269] GCMS로 측정시 모노메틸 파라핀 종들은 모든 종들의 1.3% 미만, 또는 1.1% 미만, 또는 0.9% 미만, 또는 0.8% 미만, 또는 0.7% 미만을 차지한다.
- [0270] 100°C에서 10 내지 14 cSt 범위의 동점도를 갖는 베이스 스톡의 경우, 조성물은 다음과 같다:
- [0271] GCMS로 측정된 모노사이클로파라핀계 종들은 모든 종들의 39% 또는 39.5% 또는 40%, 또는 41% 초과를 차지하고;
- [0272] 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들, 즉 0, -2, -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종

들의 함은 73% 미만, 또는 72% 미만, 또는 71% 미만을 차지하고;

- [0273] 동일한 비율의 유사한 상업적으로 입수가 가능한 수첨 처리된 베이스 스톱(사이클로파라핀 성능 비)에 대한 모노사이클로파라핀계(0의 수소 결핍 X-클래스) 내지 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 중(-2, -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 종들의 합계)의 비는 GCMS로 측정시 1.05, 또는 1.1, 또는 1.2, 또는 1.3, 또는 1.4 초과이고;
- [0274] GCMS로 측정시 -2, -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들, 즉 2+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 함은 모든 종들의 36% 미만, 또는 35% 미만, 또는 34% 미만, 또는 32% 미만, 또는 30% 미만을 차지하고;
- [0275] GCMS로 측정시 -4, -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들, 즉 3+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 함은 모든 종들의 10.5% 미만, 또는 10% 미만, 또는 9% 미만, 또는 8% 미만을 차지하고;
- [0276] GCMS로 측정시 -6, -8 및 -10의 수소 결핍 X-클래스를 갖는 모든 종들, 즉 4+ 고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들의 함은 모든 종들의 2.8% 미만, 또는 2.8% 미만을 차지하고;
- [0277] 종들의 이소파라핀/알킬 부분 상의 비교적 높은 분지화도는 ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 13 초과, 또는 14 초과, 또는 14.5 초과의 엡실론 탄소 원자에 의해 입증되고;
- [0278] 종들의 이소파라핀/알킬 부분 상의 다수의 장쇄 알킬 분지들은 ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 13 초과, 또는 14 초과, 또는 14.5 초과의 엡실론 탄소 원자에 의해 입증되고;
- [0279] 종들의 이소파라핀/알킬 부분 상의 다수의 장쇄 알킬 분지들은 ¹³C-NMR로 측정시 100개의 탄소 원자당 2.7 초과, 또는 2.8 초과, 또는 2.85 초과, 또는 2.9 초과, 또는 2.95 초과에 의해 입증되고;
- [0280] 잔류 왁스 분포는 DSC 방법에 의해 미세결정성 왁스의 용융과 함께 급격한 열 흐름 증가 속도(0.0005 내지 0.0015 W/g.T)를 특징으로 한다.
- [0281] 본 발명의 예시적인 베이스 스톱이 전형적인 그룹 II 베이스 스톱과 비교하여 총 사이클로파라핀의 함량이 더 적다는 것은 주목할 만하다. 이것은 참조예 샘플에 비해 본 발명의 베이스 스톱에 대한 VI 이점을 제공하는 것으로 여겨진다. 놀랍게도, 본 발명의 베이스 스톱은 전체 사이클로파라핀 함량 및 나프테노방향족 함량이 낮더라도 X-클래스 0 고리 종들(모노사이클로파라핀계 종들에 상응함)의 함량이 더 높다. 이론에 구속되지 않지만, 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물의 더 적은 양에 대한 하나의 가설은, 낮은 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 화합물을 유도하는 개환 반응이 본 발명의 베이스 스톱을 제조하는 데 사용되는 공정 조건 하에서 높은 선택성을 가질 수 있다는 것이다. 본 발명의 베이스 스톱을 제조하는 데 사용된 공정 계획은 잠재적으로 VI를 개선시키는 개환 반응을 선호할 수 있는 낮은 황(스윗) 가공 조건 하에서 산성 부위를 갖는 귀금속 촉매의 보다 큰 사용을 가능하게 한다.
- [0282] 또한, 본 발명의 베이스 스톱(즉, 도 10에서 107.7의 VI을 갖는 본 발명의 베이스 스톱(도 11의 "발명 A"라 칭함) 및 또한 도 10에서 106.3의 VI를 갖는 본 발명의 베이스 스톱(도 11의 "발명 B"라 칭함))은 또한 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 잔류 왁스의 총량과 잔류 왁스의 분포를 온도의 함수로 결정하는 것을 특징으로 한다. 베이스 스톱의 가열 곡선을 베이스 스톱으로부터 제형화된 최종 엔진 오일의 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV 겔보기 점도와 상관시킴으로써 DSC 잔류 왁스 분포를 사용하여 베이스 스톱의 저온 성능을 결정하는 방법은 미국 특허 출원 공개 제 2010/0070202 호에 기술되어 있다. DSC 냉각 및 가열 곡선은 본 발명의 베이스 스톱에 대해 얻어졌다. 특히, 가열 곡선은 샘플이 완전히 고화되는 약 -80°C의 저온에서 시작하여 약 10°C/분으로 샘플을 가열함으로써 생성되었다. 온도가 상승함에 따라, 전형적으로, 온도가 -25°C가 될 때까지 열 흐름이 급속히 감소한다. 가열 궤적은 -30 내지 -20°C 주변에서 최소값을 통과한다. -20°C 내지 약 +10°C 사이에서, 미세결정질 왁스가 녹으면 열 흐름 속도가 증가한다. 전형적인 증가율은 0.00025 내지 0.00040 W/g·T이며, 놀랍게도, 본 발명의 베이스 스톱은 독특한 조성 및 잔류 왁스/파라핀 종의 함량을 나타내는 0.0005 내지 0.0015 W/g·T의 속도로 열 흐름에서 보다 급격한 변화를 보였다. 도 11은 본 발명의 베이스 스톱 및 전형적인 시판 샘플(즉, 도 10에서 VI가 96.9인 엑손모빌 베이스 스톱(도 11에서 "전형적인 엑손모빌 HN 실시예 A"로 지칭됨), 도 10에서 96.8의 VI를 갖는 엑손모빌 베이스 스톱(도 11에서 "전형적인 엑손모빌 HN 실시예 B"로 지칭됨), 및 도 10에서 비교예 HN A, 비교예 HN B, 비교예 HN C, 및 비교예 HN D 시판 베이스 스톱)에 대한 DSC 가열 곡선을 도시한다.
- [0283] 본 발명의 베이스 스톱은 20W-50의 자동차 엔진 오일 제형에서의 ASTM D4684에 의한 MRV 겔보기 점도에 의해 측

정될 때 우수한 저온 성능을 나타낸다. ASTM D4684에 의해 측정된 최종 윤활유 MRV 성능은 유동점에 의해 정상적으로 측정된 베이스 스톱 잔류 왁스와 상관 관계가 있다. 놀랍게도, 유사한 유동점의 베이스 스톱을 사용하면 ASTM D4684에 의해 측정된 최종 윤활유 MRV 성능의 25% 감소가 본 발명의 베이스 스톱을 사용하여 달성될 수 있음이 밝혀졌다. 그 일례를 도 12에 나타낸다. 도 12는 본 발명의 베이스 스톱(즉, 도 10에서 VI가 107.7인 본 발명의 베이스 스톱) 및 참조예 베이스 스톱(즉, 도 10에서 VI가 96.9인 엑손모빌 베이스 스톱)을 사용하여 제형화된 20W-50 엔진 오일에 대한 유동점에 대한 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV 겉보기 점도를 나타낸다.

[0284] 본 발명에 따르면, 이소파라핀 및 모노사이클로파라핀계 종의 양을 증가시킴으로써 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV를 개선시키는 방법이 제공된다. 본원에 기술된 바와 같이, 본 발명의 베이스 스톱은 저온 성능의 향상에 기여할 수 있는 보다 낮은 다중-고리 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 함량 및 보다 높은 모노사이클로파라핀 함량을 갖는다. 이는 사이클로파라핀 및 나프테노방향족 함량의 비교적 작은 변화가 저온 성능에 영향을 미치지 않을 것으로 예상되기 때문에 놀랍다. 공현할 수 있는 사이클로파라핀 및/또는 분지형 장쇄 파라핀을 포함하는 포화된 종들의 흥미로운 분포가 있다고 여겨진다. 따라서, 일 실시양태에서, 본 발명은 보다 가혹한 공정에 의해 다중-고리 사이클로파라핀을 모노사이클로파라핀으로 전환시킨 다음 이 베이스 오일을 낮은 다중-고리 사이클로파라핀계 종과 블렌딩하여 제형화함으로써 ASTM D4684에 의해 측정된 MRV 성능을 개선시키는 방법을 제공한다.

[0285] 또한, ¹³C NMR 분광법은 본 발명의 고점도 베이스 스톱이 엡실론 탄소(> 13%) 및 알파 탄소(> 2.8%)의 함량이 높은 종으로 구성되는 반면, 전형적인 베이스 스톱과 동일한 평균 탄소수(30 내지 40 범위)를 가짐을 나타낸다. 본 발명의 베이스 스톱에 대한 엡실론 및 알파 탄소 함량의 관찰 예는 도 10의 18 및 20행에 도시된다. 알파 탄소 종의 함량이 높을수록 포화된 종에서 더 높은 분지화도를 나타내지만, (긴 비-분지형 파라핀 쇄를 나타내는) 낮은 엡실론 탄소 함량을 유도할 것으로 예상된다. 본 발명의 베이스 스톱은 또한 엡실론 탄소 종의 함량이 높고, 알파 탄소의 함량이 높기 때문에, 더 긴 분지 및 보다 많은 분지를 갖는 종들의 흥미로운 분포가 존재하는 것으로 생각된다.

[0286] 본 발명에 따르면, 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 종들을 환원시킴으로써 ASTM D2272에 의해 측정된 회전 압력 용기 산화 시험(RPVOT)을 개선시키는 방법이 제공된다. 본 발명의 베이스 스톱, 특히 고점도 베이스 스톱은 유사한 점도의 다른 API 그룹 II 베이스 스톱보다 방향적으로 더 적은 양의 사이클로파라핀을 나타내었다. 또한, 이와 같은 베이스 스톱에서의 개별적인 사이클로파라핀 유형의 분자 분포는 다른 유사한 점도 경쟁적 그룹 II 베이스 스톱과는 상이하였다. 본 발명의 베이스 스톱에서의 이러한 조성 차이는 터빈 오일 제형상의 ASTM D2272에 의해 RPVOT에 의해 측정된 방향적으로 보다 우수한 산화 안정성을 초래하였다. 이론에 의해 제한되지는 않지만, 특정 유형의 사이클로파라핀 분자들이 산화 개시 반응의 억제에 의해 또는 용액에서 산화 생성물을 유지함으로써 보다 우수한 산화 안정성을 제공하기 위해 다른 유형의 사이클로파라핀 분자들보다 바람직하다고 여겨진다. 또한, 이소파라핀 분자는 사이클로파라핀계 유형의 분자보다 더 바람직할 수 있다고 여겨진다. 그 결과 RPVOT 평균 시간이 길어진다. 따라서, 본 발명은 하기와 같이 조성 공간 당 다중-고리 사이클로파라핀계 및 나프테노방향족 화합물을 특이적으로 환원시킴으로써 산화 안정성을 제어하는 방법을 제공한다:

[0287] 전반적인 사이클로파라핀 분자 함량은 경쟁 베이스 스톱보다 2 내지 7% 낮고;

[0288] 단일 고리 클래스의 사이클로파라핀계 분자는 2 내지 4% 더 높고;

[0289] 2개의 고리 클래스의 사이클로파라핀계 분자는 2 내지 5% 더 낮고;

[0290] 3개 고리 클래스의 사이클로파라핀계 분자는 1 내지 6% 더 낮고;

[0291] 모든 4개의 수소 결핍 클래스 및 나프테노방향족 분자들의 합은 약 2 내지 6% 더 낮은 약 10%이다.

[0292] 유사한 품질의 경쟁적 고점도 베이스 스톱(즉, 도 10에서 96.9의 VI를 갖는 엑손모빌 베이스 스톱은 도 13에서 "참조예 1"로 지칭되고, 도 10에서 96.8의 VI를 갖는 엑손모빌 베이스 스톱은 도 13에서 "참조예 2"로 지칭되고, 도 10에서 94.7의 VI를 갖는 엑손모빌 베이스 스톱은 도 13에서 "참조예 3"으로 지칭됨)에 대한 본 발명의 고점도 그룹 II 베이스 스톱(즉, 도 10에서 107.7의 VI를 갖는 본 발명의 베이스 스톱)을 갖는 터빈 오일 제형에 대해 ASTM D2272에 의해 측정된 비교용 RPVOT 시간을 도 13에 그래프로 도시하여 품질 차이를 나타내었다.

[0293] 또한, 유사한 품질의 경쟁적 저점도 베이스 스톱(즉, 도 9에서 115.0의 VI를 갖는 엑손모빌 베이스 스톱은 도 14에서 "참조예 1"로 지칭되고, 도 9에서 114.5의 VI를 갖는 엑손모빌 베이스 스톱은 도 14에서 "참조예 2"로

지칭됨)에 대한 본 발명의 고점도 그룹 II 베이스 스톱(즉, 도 9에서 110.5의 VI를 갖는 본 발명의 베이스 스톱)을 갖는 터빈 오일 제형에 대해 ASTM D2272에 의해 측정된 비교용 RPVOT 시간을 도 14에 그래프로 도시하여 품질 차이를 나타내었다.

[0294] 추가적인 윤활유 베이스 스톱은 약 20 내지 약 45의 용매 탈랍된 오일 공급물 점도 지수를 갖는 공급물(즉, 진공 가스 오일 공급물 스톱(즉, 중간 진공 가스 오일 공급물(MVGO))) 또는 진공 가스 오일 공급물(예컨대, 중간 진공 가스 오일 공급물(MVGO))를 갖는 혼합된 공급물 스톱을 함께 처리하여 통상적으로 처리된 저점도 베이스 스톱에 비해 고유의 조성 특징을 갖는 저점도 생성물을 생성하는 저점도 컷에 대한 통상적인 VI 타겟을 충족시킴으로써 생성되었다. 윤활유 베이스 스톱 조성물은 진보된 분석 기술 예를 들어 가스 크로마토그래피 질량 분광법(GCMS), 초임계 유체 크로마토그래피(SFC), 탄소-13 핵 자기 공명(13C NMR), 양성자 핵 자기 공명(양성자-NMR), 자외선 분광법 및 시차 주사 열량계(DSC)를 조합하여 결정되었다. 100°C에서 4 내지 6 cSt 범위의 동점도를 갖는 본 발명의 그룹 II 저점도 윤활유 베이스 스톱의 예가 도 15에 기재되어 있다.

[0295] 전술한 공정으로부터 함께 처리된 고점도 생성물은 또한 본원에 기술된 독특한 조성 특징을 나타내었다. 100°C에서 10 내지 14 cSt 범위의 동점도를 갖는 이러한 그룹 II 고점도 윤활유 베이스 스톱의 예가 또한 도 15에 기재되어 있다.

[0296] 도 16은 윤활유 베이스 스톱(즉, 미국 특허 출원 공개 제 2013/0264246 호의 4.5 cSt 베이스 스톱, 미국 특허 출원 공개 제 2003 / 0264246 호에 개시된 4.5 cSt 상태의 베이스 스톱, 본 발명의 5 cSt 베이스 스톱, 및 본 발명의 11+ cSt 베이스 스톱)에서 초음파(UV) 분광법으로 측정된 방향족 화합물의 양과 분포의 비교를 도시한다.

[0297] 본원에서 사용된 GCMS에 대해, 약 50 밀리그램의 베이스 스톱 샘플을 표준 2 밀리리터 자동-샘플러 바이알에 첨가하고, 바이알을 채우기 위해 메틸렌 클로라이드 용매로 희석하였다. 바이알을 격막 캡으로 밀봉하였다. 샘플은 자동-샘플러가 장착된 애질런트(Agilent) 5975C GCMS(가스 크로마토그래피 질량 분광기)를 사용하여 실행했다. 비극성 GC 칼럼을 사용하여 GC로부터 증류 또는 탄소 번호 용출 특징을 시뮬레이션하였다. 사용된 GC 칼럼은 레스텍(Restek) Rxi-1ms였다. 칼럼 치수는 고정상 코팅을 위해 길이 30 m x 내경 0.32 mm이고 0.25 마이크론 필름 두께였다. GC 칼럼은 GC의 스플릿/스플릿-리스(split-less) 주입 포트(360°C에서 유지되고 스플릿-리스 모드에서 작동됨)에 연결되었다. 일정한 압력 모드(약 7 PSI)의 헬륨은 GC 담체 상으로 사용되었다. GC 칼럼의 출구는 350°C에서 유지되는 전달 라인을 통해 질량 분광계로 유입되었다. GC 칼럼의 온도 프로그램은 다음과 같다: 100°C에서 2분간 유지, 분당 5°C에서 프로그램, 350°C에서 30분간 유지. 질량 분광기는 전자 충돌 이온화 소스(250°C에서 유지)를 사용하여 작동하고 표준 조건(70eV 이온화)을 사용하여 작동되었다. 계측기 제어 및 질량 스펙트럼 데이터 수집은 애질런트 chemstation(Agilent Chemstation) 소프트웨어를 사용하여 수행되었다. 장비 교정 자동 조정 기능을 기반으로 공급업체가 제공한 표준을 사용하여 질량 교정 및 장비 튜닝 성능을 검증했다.

[0298] 샘플에 대한 GCMS 보유 시간은 공지된 노르말 파라핀을 함유하는 표준 샘플의 분석에 기초한 정상 파라핀 보유에 대해 결정되었다. 그런 다음 질량 스펙트럼을 평균화했다. 특징적인 단편 이온에 기초한 포화 분획에 대한 그룹 유형 분석을 수행하였다. 그룹 유형 분석은 다음과 같이 포화물 및 방향족 분자 유형의 중량%를 산출했다: 총 사이클로파라핀 및 나프테노방향족, 1 내지 6 고리 사이클로파라핀계 중 및 나프테노방향족 중, n-파라핀, 모노메틸 파라핀(즉, MM 파라핀) 및 다이메틸 파라핀(즉, DM 파라핀). 이러한 절차는 산업 표준 방법 ASTM D2786 - 고 이온화 전압 질량 분광법에 의한 가스-오일 포화물 분획의 탄화수소 유형 분석을 위한 표준 시험 방법과 유사하다.

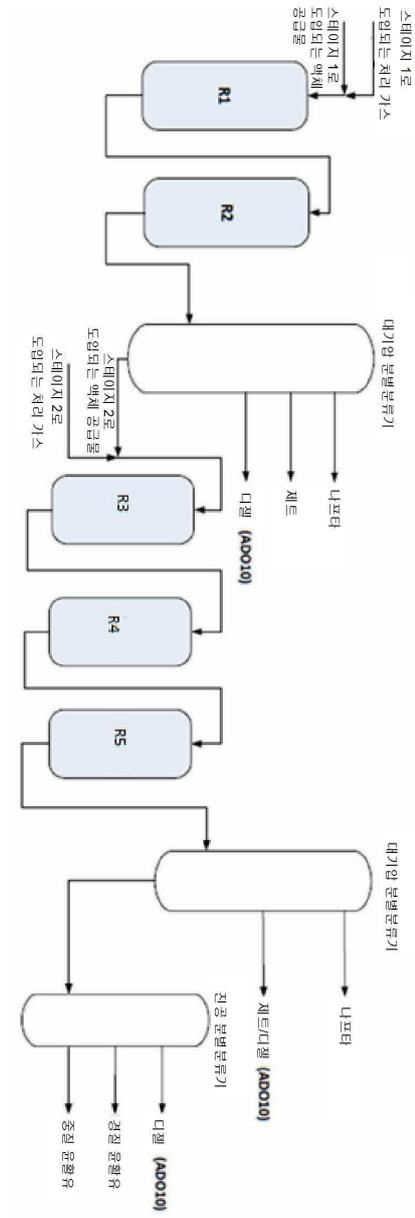
[0299] 본원에서 사용된 SFC에 대해, 상업용 SFC(초임계 유체 크로마토그래프) 시스템이 윤활유 베이스 스톱의 분석을 위해 사용되었다. 이 시스템은 다음과 같은 구성요소를 갖추고 있다: 초임계 이산화탄소 이동상 전달용 고압 펌프; 온도 제어 칼럼 오븐; 샘플 물질을 이동상으로 운반하기 위한 고압 액체 주입 밸브가 달린 자동-샘플러; 화염 이온화 검출기; 이동상 스플리터(낮은 무효 무피 티(low dead volume tee)); CO₂를 초임계 상태로 유지시키는 배압 조절기; 및 구성요소의 제어 및 데이터 신호의 기록을 위한 컴퓨터 및 데이터 시스템. 분석을 위해, 약 75 밀리그램의 샘플을 2 밀리리터의 톨루엔으로 희석하고 표준 격막 캡 자동-샘플러 바이알에 넣었다. 샘플을 고압 샘플링 밸브를 통해 도입했다. SFC 분리는 직렬 연결된(2 mm 또는 4 mm ID의 250 mm 길이) 다수의 상업용 실리카 충전된 칼럼(60 또는 30 Å의 기공을 갖는 5 마이크론)을 사용하여 수행되었다. 칼럼 온도는 전형적으로 35 또는 40°C에서 유지되었다. 분석을 위해, 칼럼의 헤드 압력은 전형적으로 250 bar였다. 액체 CO₂ 유속은 전형적으로 2 mm ID 칼럼의 경우 0.3 ml/분 또는 4 mm ID 칼럼의 경우 2.0 ml/분이었다. 샘플은 대부분 모두 톨루

엔 용매 전에 용리되는 포화 화합물이었다. SFC FID 신호는 파라핀 및 나프텐계 영역에 통합되었다. SFC(초 임계 유체 크로마토그래프)는 총 파라핀과 총 나프텐의 분할에 대한 윤활유 베이스 스톱을 분석하는 데 사용되었다. 정량화를 위해 파라핀/나프텐 분할을 보정하기 위해 전형적인 분자 유형을 사용하는 다양한 표준을 사용할 수 있다.

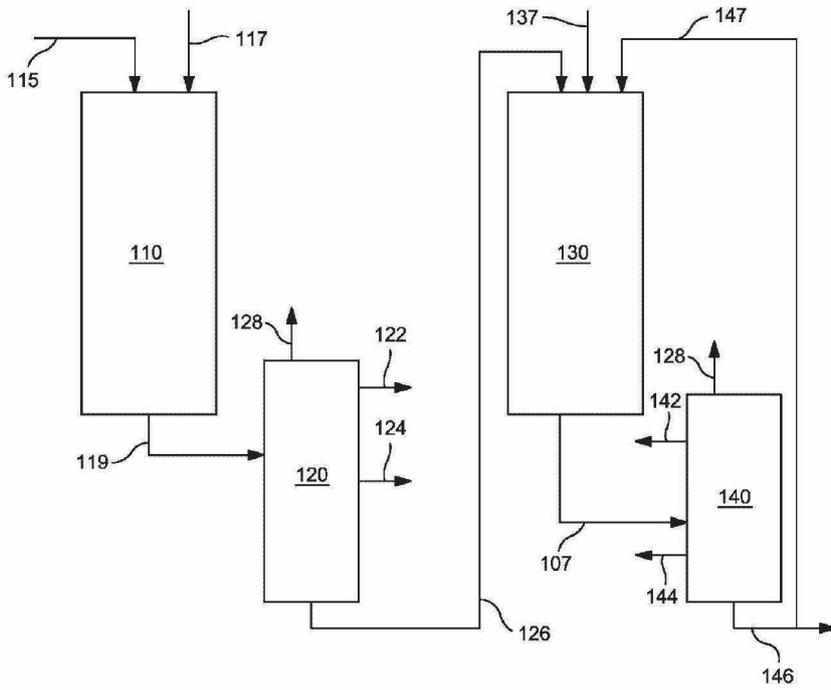
- [0300] 본원에서 사용된 ¹³C NMR에 대해, 완화제로서 7%의 크롬(III)-아세틸아세토네이트가 첨가된 CDC₁₃에서 샘플을 25 내지 30 중량%로 제조하였다. ¹³C NMR 실험은 양성자 공명 주파수가 400 MHz인 JEOL ECS NMR 분광기에서 수행되었다. 정량적 ¹³C NMR 실험은 27°C에서 45° 플립(flip) 각, 펄스 간 6.6초, 64 K 데이터 포인트 및 2400 스캔의 역 게이티드 디커플링(inverse gated decoupling) 실험을 사용하여 수행되었다. 모든 스펙트럼은 0 ppm에서 TMS를 기준으로 삼았다. 스펙트럼은 0.2 내지 1 Hz의 라인 확대로 처리되었으며 수동 통합 전에 기준선 보정을 적용했다. 전체 스펙트럼을 통합하여 다음과 같은 상이한 통합 영역의 물%를 결정하였다: 170 내지 190 ppm 방향족 C; 30 내지 29.5 ppm 에틸렌 탄소(장쇄 메틸렌 탄소); 15 내지 14.5 ppm 말단 및 펜던트 프로필 기(% T/P Pr); 장쇄 말단의 메틸 14.5 내지 14 ppm; 및 12 내지 10 ppm 펜던트 및 말단 에틸 기(% P/T Et).
- [0301] 본원에 인용된 모든 특허 및 특허 출원, 시험 절차(예컨대 ASTM 방법, UL 방법 등) 및 본원에 인용된 다른 문헌들은 그 개시 내용이 본 발명과 모순되지 않는 정도로 이러한 인용을 허용하는 모든 규정에 대해 완전히 본원에 참고로 인용된다.
- [0302] 본원에서 수치적인 하한 및 수치적인 상한이 기재될 때, 임의의 하한에서부터 임의의 상한까지의 범위를 고려한다. 본 발명의 예시적인 실시양태를 특별히 개시하였지만, 다양한 다른 변경들도 본 발명의 취지 및 범주로부터 벗어나지 않고 당해 분야의 숙련가들에게 자명할 것이며 상기 숙련가들에 의해 쉽게 수행될 수 있음을 알 것이다. 따라서, 본원에 첨부된 특허청구범위가 본원에 나타난 실시예 및 설명들로 제한되지 않고 오히려 상기 특허청구범위를, 본 발명이 속하는 분야의 숙련가들에 의해 동등한 것으로서 취급되는 모든 특징들을 포함하여 본 발명 내에 있는 특허 신규성의 특징들을 모두 포함하는 것으로서 해석하고자 한다.
- [0303] 본 발명을 다수의 실시양태 및 특정한 실시예를 참고로 상기에 개시하였다. 상기에 상세히 나타난 명세서에 비추어 당해 분야의 숙련가들에게 많은 변화들이 제시될 것이다. 모든 상기와 같은 명백한 변화들은 첨부된 특허 청구범위의 전체 의도된 범위 내에 든다.

도면

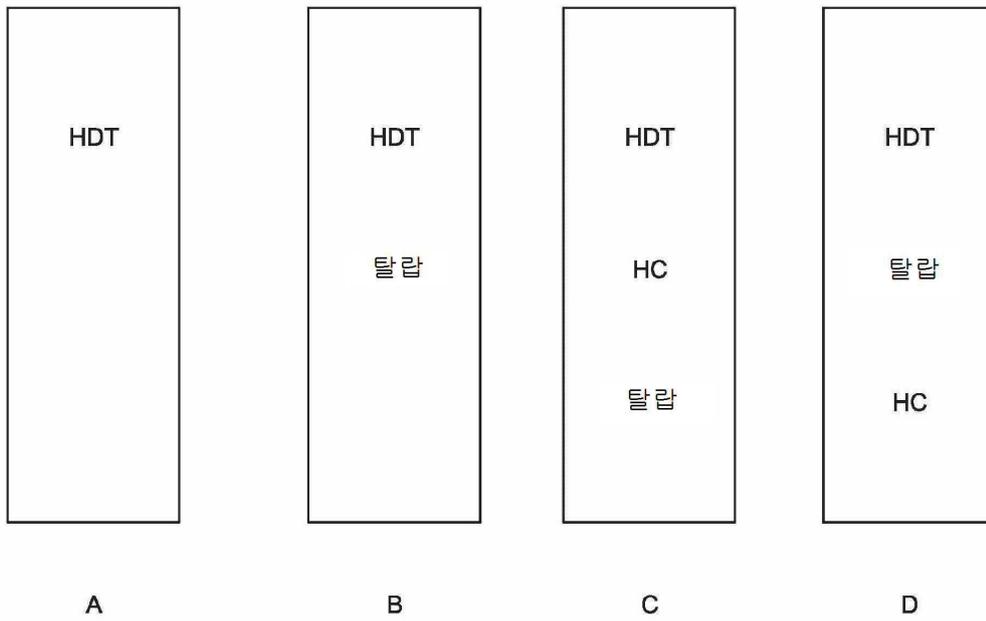
도면1



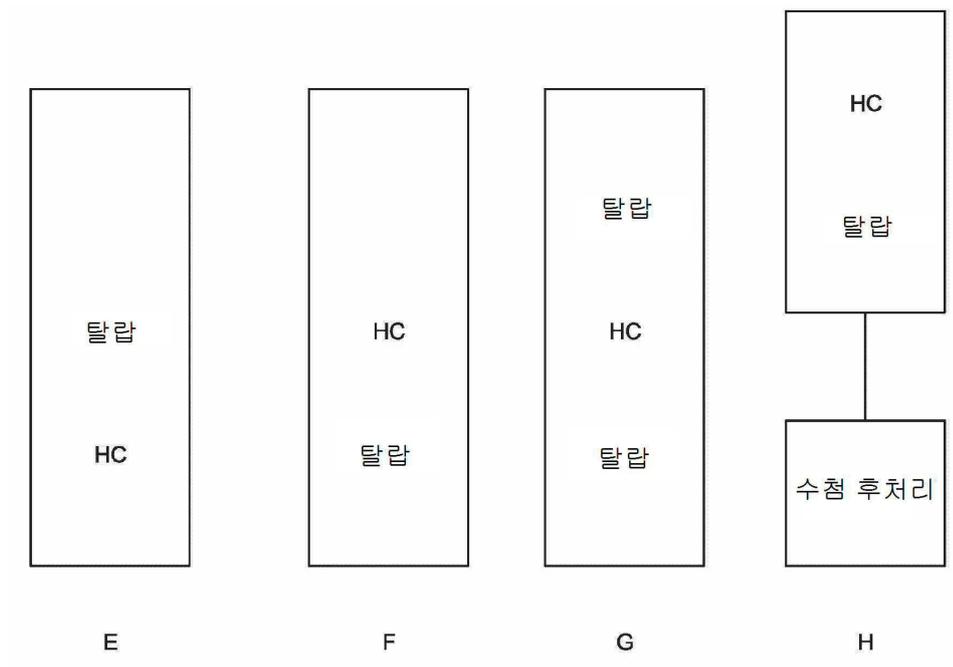
도면2



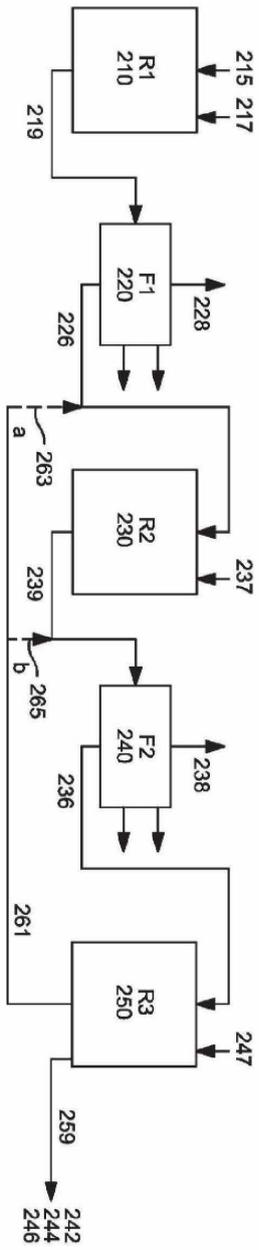
도면3



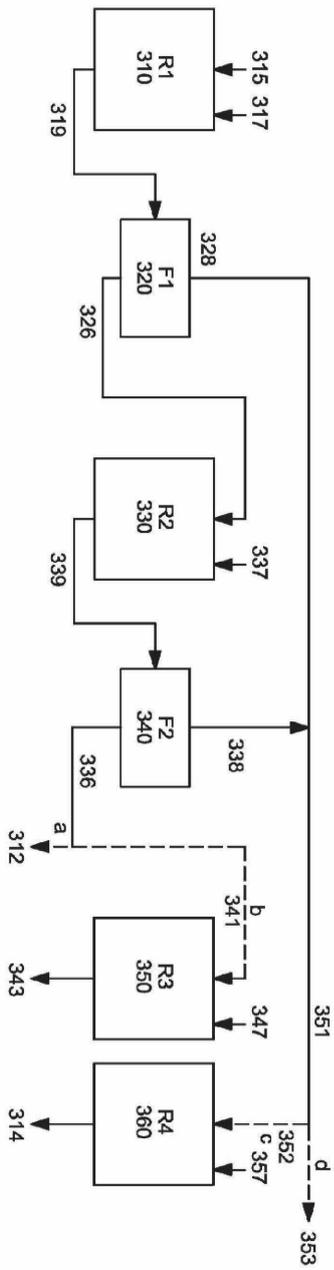
도면4



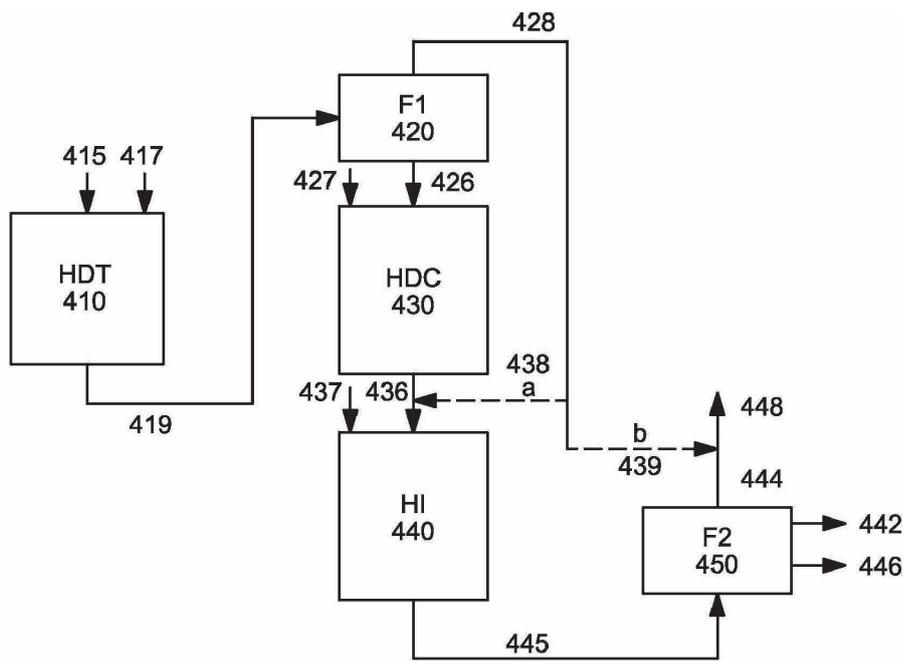
도면5



도면6



도면7



도면8

X-클래스	2	0	-2	-4	-6	-8	-10
주성분 중 고리 구조의 예	화학식 C_nH_{m+2} 의 이소파라핀	화학식 C_nH_{2n} 의 1 고리 이소파라핀	화학식 C_nH_{n+2} 의 2 고리 사이클로파라핀	화학식 C_nH_{n+4} 의 3 고리 사이클로파라핀	화학식 C_nH_{n+6} 의 4 고리 사이클로파라핀	화학식 C_nH_{n+8} 의 5 고리 사이클로파라핀	화학식 C_nH_{n+10} 의 6 고리 사이클로파라핀
고리 구조의 예	N/A						
부성분 중(존재/부재할 수 있음)	화학식 C_nH_{2n+2} (n)기서 z=2(고리의 개수+1)중결합의 개수-1)의 나프텐노방향족 고리 구조를 갖는 중						
고리 구조의 예							

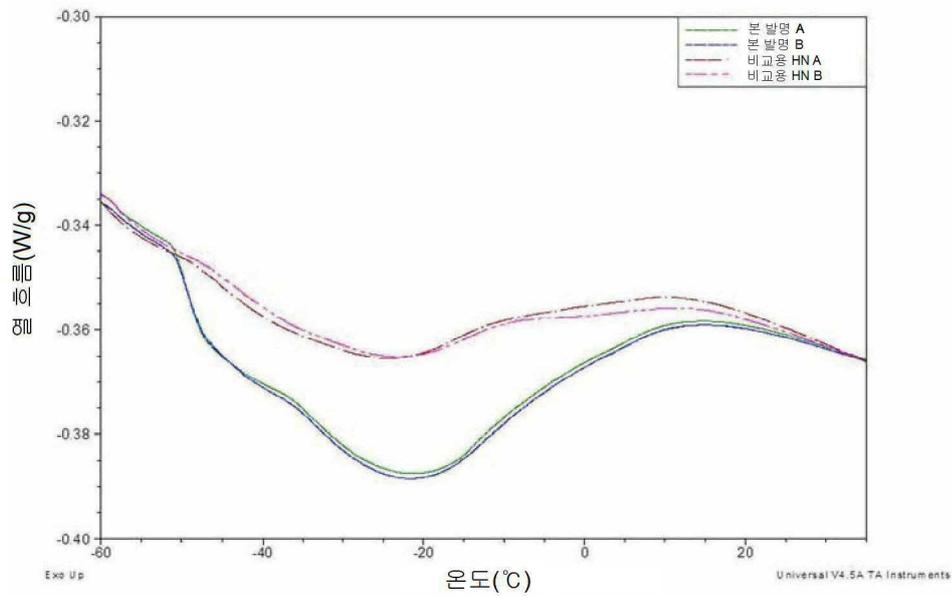
도면9

			본 발명의 배이스톡의 실시예들											
			5.38	5.40	5.05	5.26	5.24	5.35	5.35	5.38	5.28	5.32	5.34	
1	100 C에서의 동점도	ASTM D445	Cst	30.51	30.69	27.41	29.23	28.63	29.21	29.63	30.17	30.55	30.11	30.68
2	40 C에서의 동점도	ASTM D445	Cst	110.5	110.4	111.4	112.2	115.0	117.5	114.5	113.1	104.1	109.3	107.2
3	점도 지수													
4	총 사이클로파라핀	SFC	%	77.8	78.2	77.8	77.7	74.2	77.1	78.5	79.6	79.0	77.1	80.9
5	Sats X 0 (1 고리 CP)	GCMS	%	48.4	47.5	45.5	44.9	38.5	40.6	40.6	40.5	38.0	37.1	40.2
6	Sats X 2 (2 고리 CP)	GCMS	%	21.2	21.8	24.1	24.2	24.7	25.4	26.5	27.4	26.9	27.4	27.7
7	Sats X 4 (3 고리 CP)	GCMS	%	4.7	5.2	5.7	5.9	7.8	8.1	8.4	8.8	10.0	9.2	9.4
8	Sats X 6 (4 고리 CP)	GCMS	%	1.5	1.6	1.4	1.4	2.1	2.0	2.1	2.1	2.8	2.2	2.4
9	Sats X 8 (5 고리 CP)	GCMS	%	1.3	1.3	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	1.1	0.9	1.0
10	Sats X 10 (6 고리 CP)	GCMS	%	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
11	Sats X 20 (소패라핀)	GCMS	%	22.2	21.8	22.2	22.3	25.8	22.9	21.5	20.4	21.0	22.9	19.1
12	MM-파라핀	GCMS	%	1.2	1.3	1.2	0.6	1.8	1.5	1.4	1.2	1.9	1.6	1.6
13	DM-파라핀	GCMS	%	21.0	20.5	21.0	21.7	24.0	21.4	20.1	19.2	19.1	21.3	17.5
14	사이클로파라핀 상능 배	GCMS		1.3	1.3	1.3	1.2	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	1.0
15	2+R 사이클로파라핀	GCMS	%	29.4	30.7	32.3	32.8	35.7	36.5	37.9	39.1	41.0	40.0	40.7
16	3+R 사이클로파라핀	GCMS	%	8.2	8.9	8.3	8.6	11.0	11.0	11.4	11.7	14.2	12.5	13.0
17	4+R 사이클로파라핀	GCMS	%	3.5	3.6	2.5	2.7	3.3	3.0	3.1	3.0	4.1	3.3	3.6
18	% 엔셀론	13C NMR	%	10.7	11.2	11.2	11.0	12.1	12.7	12.7	12.1	9.1	9.6	12.5
19	% T/P-Pr	13C NMR	%	1.2	1.1	1.3	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0	1.2	1.0	1.2
20	% 알파	13C NMR	%	3.2	3.2	3.2	3.0	3.3	3.2	3.3	3.2	2.7	2.9	3.4
21	% P/Er	13C NMR	%	1.6	1.6	1.4	1.4	1.2	1.2	1.2	1.1	1.5	1.7	1.1

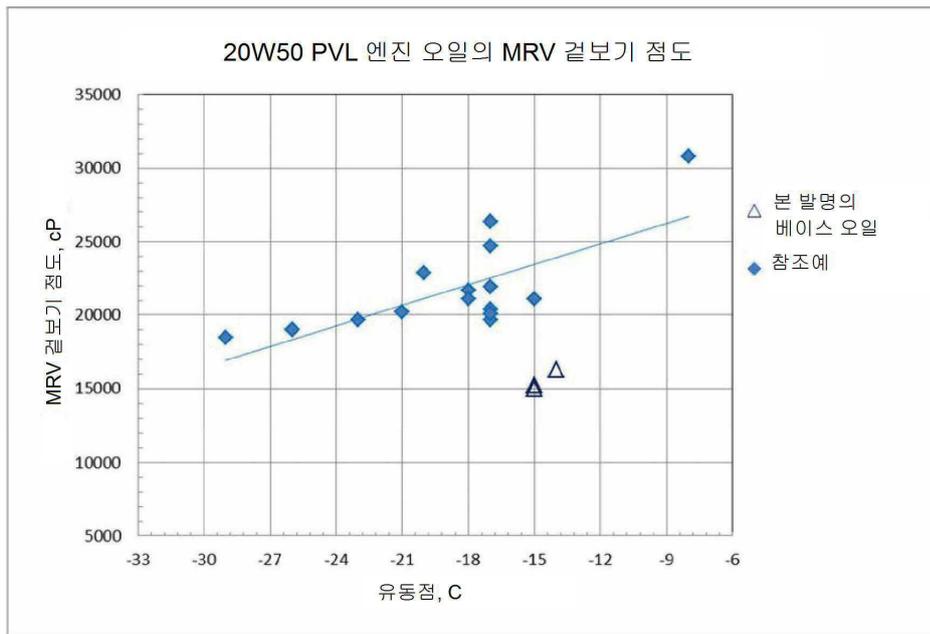
도면10

No	시험명	시험방법	본 발명의 베이스 스펙의 실시예들																				
			Cst	ASTM D445	ASTM D445	100C에서의 동점도	40C에서의 동점도	점도 지수	총 사이클로파라핀	Sats X 0 (1 고리 CP)	Sats X 2 (2 고리 CP)	Sats X 4 (3 고리 CP)	Sats X 6 (4 고리 CP)	Sats X 8 (5 고리 CP)	Sats X 10 (6 고리 CP)	Sats X 22 (소파라핀)	n-파라핀	MM-파라핀	DM-파라핀	사이클로파라핀 생성 비	2-R 사이클로파라핀	3-R 사이클로파라핀	4-R 사이클로파라핀
1	100C에서의 동점도	ASTM D445	Cst	11.87	11.97	10.56	10.88	10.25	10.42	10.48	10.63	10.45	10.45	12.11	12.23	11.97	10.46						
2	40C에서의 동점도	ASTM D445	Cst	100.38	102.62	83.88	86.34	80.29	90.18	91.01	94.42	90.50	102.10	104.90	107.90	89.15	89.15						
3	점도 지수			107.7	106.3	109.5	111.5	109.6	96.9	96.8	94.7	97.0	109.3	107.5	99.6	99.0							
4	총 사이클로파라핀	GCMS	%	70.2	70.7	73.8	74.9	72.7	80.8	80.6	80.3	80.6	76.0	80.6	82.7	81.1	81.1						
5	Sats X 0 (1 고리 CP)	GCMS	%	41.6	41.1	39.7	39.7	39.5	35.4	35.1	34.1	35.6	37.0	38.7	37.1	35.4	35.4						
6	Sats X 2 (2 고리 CP)	GCMS	%	20.8	21.4	25.1	25.7	24.5	29.7	29.8	29.9	29.5	28.3	30.5	31.2	30.1	30.1						
7	Sats X 4 (3 고리 CP)	GCMS	%	4.8	5.1	6.2	6.6	5.9	11.0	10.9	11.2	10.7	7.9	8.5	10.2	10.8	10.8						
8	Sats X 6 (4 고리 CP)	GCMS	%	1.6	1.7	1.7	1.8	1.7	3.1	3.1	3.3	3.1	2.0	2.0	2.8	3.1	3.1						
9	Sats X 8 (5 고리 CP)	GCMS	%	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	1.2	1.2	1.3	1.2	0.6	0.6	1.0	1.3	1.3						
10	Sats X 10 (6 고리 CP)	GCMS	%	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5						
11	Sats X 22 (소파라핀)	GCMS	%	29.8	29.3	26.2	25.1	27.2	19.2	19.4	19.7	19.4	24.0	19.4	17.3	18.9	18.9						
12	n-파라핀	GCMS	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0						
13	MM-파라핀	GCMS	%	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.7	0.7	0.9	0.9	0.4	0.5	0.3	0.5	0.5						
14	DM-파라핀	GCMS	%	29.3	28.8	25.8	24.7	26.8	18.6	18.7	18.7	18.5	23.6	18.9	17.0	18.4	18.4						
15	사이클로파라핀 생성 비	GCMS	%	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0						
16	2-R 사이클로파라핀	GCMS	%	28.6	29.6	34.1	35.2	33.2	45.4	45.5	46.2	45.0	39.1	42.0	45.7	45.7	45.7						
17	3-R 사이클로파라핀	GCMS	%	7.8	8.2	9.0	9.5	8.7	15.7	15.7	15.3	15.5	10.8	11.4	14.4	14.4	14.4						
18	4-R 사이클로파라핀	GCMS	%	3.0	3.1	2.8	2.9	2.8	4.7	4.8	5.1	4.8	2.9	2.9	4.3	4.3	4.3						
19	% Tip Pr	13C NMR	%	13.3	14.0	13.6	14.7	14.0	11.6	12.1	10.9	12.2	12.5	13.6	13.0	11.8	11.8						
20	% 알파	13C NMR	%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8						
21	% P/TtR	13C NMR	%	2.8	2.9	2.9	2.8	3.0	2.6	2.7	2.6	2.6	2.8	2.6	2.7	2.7	2.7						
			%	1.5	1.2	1.2	1.1	1.2	1.0	1.0	1.0	0.9	1.8	1.1	1.0	1.4	1.4						

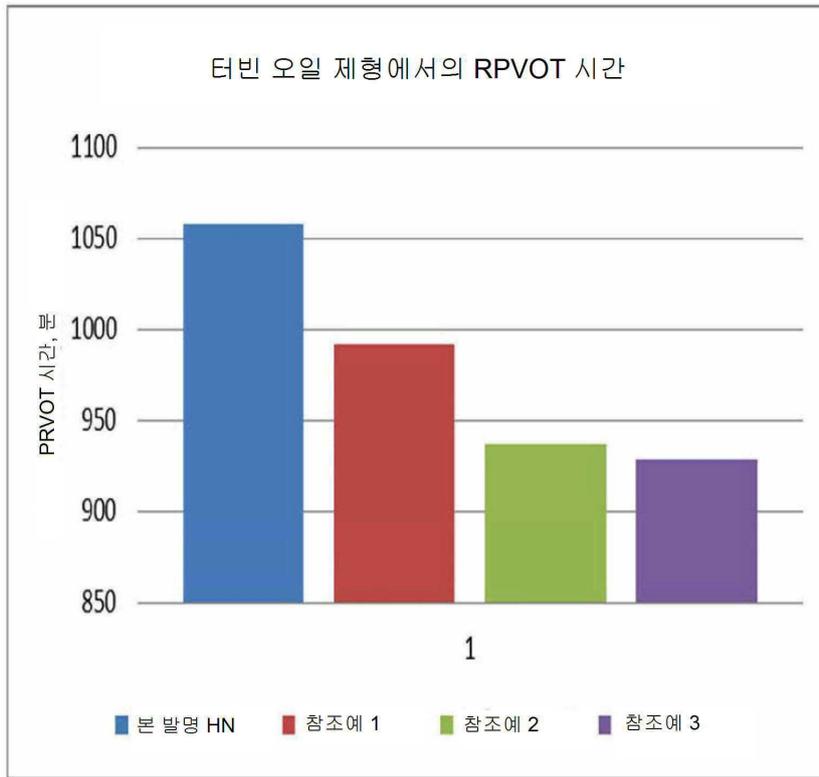
도면11



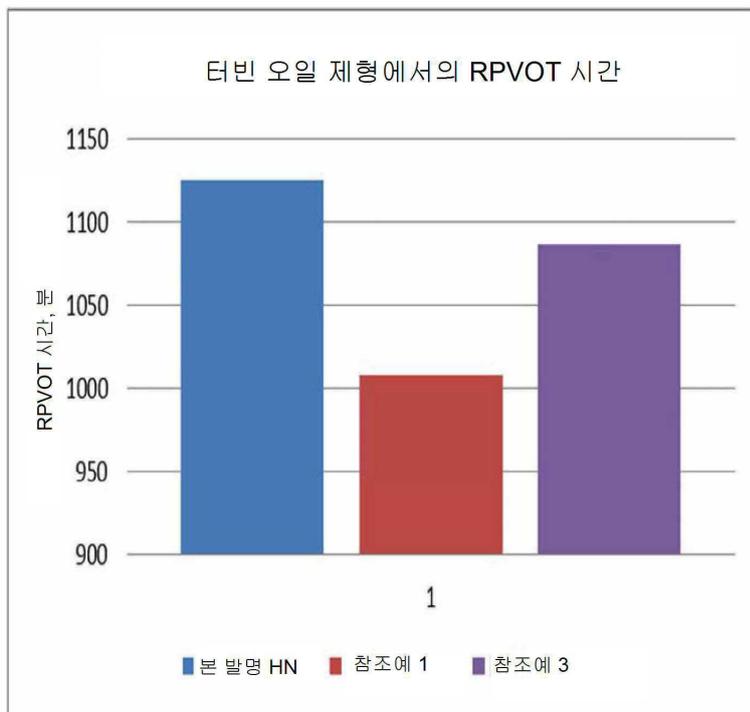
도면12



도면13



도면14



도면15

	분별명 LNA	분별명 LNB	분별명 LNC	분별명 HNA	분별명 HNB	분별명 HNC	분별명 HND	분별명 HNE
40°C에서의 동점도, mm ² /s	30.5	30.7	27.4	100.4	102.6	83.9	86.3	80.3
100°C에서의 동점도, mm ² /s	5.4	5.4	5.0	11.9	12.0	10.6	10.8	10.2
점도 지수	110.5	110.4	111.4	107.7	106.3	109.5	110.3	109.6
15°C에서의 밀도, cm ³	0.8542	0.8545	0.8515	0.8649	0.8658	0.8631	0.8633	0.8623
무동점, C	-21	-21		-14	-14	-18	-9	-13
226 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.06	0.06	0.27	0.08	0.08	0.33	0.345	0.251
254 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.002	0.002	0.016	0.005	0.005	0.039	0.04	0.023
275 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.004	0.004	0.025	0.008	0.008	0.044	0.0453	0.0288
302 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0014	0.0013	0.011	0.0111	0.0088	0.0443	0.0454	0.0277
310 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0011	0.001	0.0087	0.0152	0.0127	0.0712	0.0727	0.0441
325 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0003	0.0003	0.0028	0.0057	0.0042	0.0192	0.0193	0.0122
총 포화율, 중량%	>99.8	99.8		99.7	99.7			

도면16

		US 9,487,723		본원			
	종래 기술 Gp II 4.5 cSt	본 발명 4.5 cSt	종래 기술 대비 본 발명의 비	본 발명 5 cSt	본 발명 1 11+ cSt	종래 기술 대비 본 발명의 5 cSt의 비	종래 기술 대비 본 발명의 11+ cSt의 비
226 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.12	0.09	0.8	0.27	0.08	2.3	0.7
254 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.007	0.019	2.7	0.016	0.005	2.3	0.7
275 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.011	0.022	2.0	0.025	0.008	2.3	0.7
302 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0064	0.0505	7.9	0.011	0.00995	1.7	1.6
310 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0073	0.0370	5.1	0.0087	0.01395	1.2	1.9
325 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0020	0.0106	5.3	0.0028	0.00495	1.4	2.5
339 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.0015	0.0147	9.8	0.0017	0.00245	1.1	1.6
400 nm에서의 UV 흡수율, L/g-cm	0.00016	0.00112	7.0	0.00023	0.000365	1.4	2.3