(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월09일
(11) 등록번호 10-2053871
(24) 등록일자 2019년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 105/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 105/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0029268
(22) 출원일자 2019년03월14일
심사청구일자 2019년03월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150139356 A*
JP2007016172 A
KR1020090020079 A
KR1020020052180 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이루브리컨츠 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
김학묵
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
정강민
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

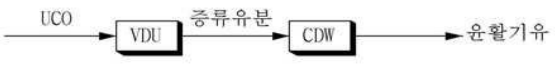
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **휘발성이 향상된 고 점도 지수의 광유계 윤활기유 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

85 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소 및 8 내지 15 중량%의 나프텐계 탄화수소를 포함하고, 10 내지 12 중량%의 노악 휘발성, 및 132 내지 142의 점도 지수를 갖는 광유계 윤활기유가 개시된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

노경석

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

조용래

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

명 세 서

청구범위

청구항 1

광유계 윤활기유로서,

85 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소 및 8 내지 15 중량%의 나프텐계 탄화수소를 포함하고, 10 내지 12 중량%의 노악 휘발성, 및 132 내지 142의 점도 지수를 가지며,

상기 광유계 윤활기유는 410~430℃의 D5중량% 및 450~470℃의 D95중량%를 갖는 미전환유의 증류 유분으로부터 유래되는 광유계 윤활기유.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 광유계 윤활기유는 0.815 내지 0.835의 비중 (60/60°F)을 갖는 것을 특징으로 하는 광유계 윤활기유.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 광유계 윤활기유는 3.9 cSt 내지 4.4 cSt의 100 ℃에서의 동점도를 갖는 것을 특징으로 하는 광유계 윤활기유.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 광유계 윤활기유 내 탄소수가 25 내지 32인 탄화수소의 함량은 전체 광유계 윤활기유에 대하여 85 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 광유계 윤활기유.

청구항 6

청구항 1, 3 내지 5 중 어느 한 항에 따른 광유계 윤활기유를 10 내지 85 중량% 포함하는 윤활유 제품.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 윤활유 제품은 5 내지 25 중량%의 DI 패키지, 1 내지 15 중량%의 점도 조절제, 및 0.1 내지 5 중량%의 유동점 강하제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 윤활유 제품.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 윤활유 제품은 합성 기유를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 윤활유 제품.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 윤활유 제품은 폴리알파올레핀(PAO) 또는 에스테르계 기유를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 윤활유 제품.

청구항 10

윤활기유를 제조하는 방법이며,

미전환유를 제공하는 단계;

상기 미전환유를 감압 증류하여 410~430℃의 D5중량% 및 450~470℃의 D95중량%를 갖는 증류 유분을 분리하는 감압 증류 단계; 및

상기 감압 증류에 의해 분리된 증류 유분을 촉매 탈왁싱하여 85 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소 및 8 내지 15 중량%의 나프텐계 탄화수소를 포함하며,

10 내지 12 중량%의 노악 휘발성을 갖는 윤활기유를 얻는 촉매 탈왁싱 단계를 포함하는 윤활기유를 제조하는 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 감압 증류에 의해 분리된 증류 유분은 145-160의 점도지수, 50 ppm 이하의 황, 및 30 ppm 이하의 질소를 갖는 것을 특징으로 하는 윤활기유를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 휘발성이 향상된 고 점도 지수의 광유계 윤활기유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 윤활기유란 윤활유 제품의 원료가 되는 것으로서, 일반적으로 우수한 윤활기유는 높은 점도지수를 지니며, 안정성 (산화, 열, UV 등에 대하여)이 우수하고, 휘발성이 적은 특성을 갖는다. 미국석유협회 API (American Petroleum Institute)에서는 윤활기유를 품질에 따라 하기의 표 1과 같이 분류하고 있다.

표 1

[0003]

분류	황(%)	Saturate(%)	VI(Viscosity Index)
Group I	> 0.03	< 90	80 ~ 120
Group II	≤0.03	≥90	80 ~ 120
Group III	≤0.03	≥90	120 이상
Group IV	모든 폴리 알파 올레핀(PAOs)		
Group V	Group I, II, III, 또는 IV에 포함되지 않는 다른 모든 윤활기유		

[0004] 일반적으로 광유계 윤활기유 중 용제추출법에 의해 제조된 윤활기유는 주로 Group I, 수첨개질법으로 제조된 윤활기유는 대부분 Group II, 고도의 수소화 분해반응에 의해 제조된 점도지수가 높은 윤활기유는 주로 Group III에 해당한다.윤활유 (lubricant)는 윤활기유 (base oil)와 첨가제로 구성된다. 전 세계적으로 연비 규제에 대응하기 위하여, 고성능 (예를 들어, 연비 향상 및 장수명)의 윤활유에 대한 수요가 증가하고 있다. 고성능 윤활유 제조를 위해 일정 수준 이상의 성상 및 성능을 갖는 윤활기유를 확보하는 것이 필수적이다. 휘발성 및 저온 점도가 우수한 폴리알파올레핀 (PAO) 기유가 고성능 윤활유 제조에 주로 사용되고 있다.

[0005] 폴리알파올레핀은 전형적으로 1-옥텐 내지 1-도데센의 범위인 알파올레핀을 중합하여 제조되고, 1-데센이 바람직한 물질이다. PAO는 $AlCl_3$, BF_3 또는 BF_3 착체와 같은 촉매의 존재하에서 올레핀 공급물의 중합에 의해 제조될 수 있다. PAO의 제조 과정은 예를 들면 미국 특허 제3,382,291호, 제4,172,855호, 제 3,742,082호에 개시되어 있다.

[0006] PAO는 성능이 우수하지만, 반면에 가격이 비싸서 윤활유의 생산 원가를 상승시킨다. PAO를 대체할 수 있는, 휘발성 및 점도지수가 개선된 광유계 윤활기유를 경제적으로 생산하는 것이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 개시의 제1 관점은 휘발성 및 점도지수가 개선된 광유계 윤활기유를 제공하는데 있다.

[0008] 본 개시의 제2 관점은 제1 관점의 윤활기유를 포함하는 윤활유 제품을 제공하는데 있다.

[0009] 본 개시의 제3 관점은 제1 관점의 윤활기유를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 개시의 제1 관점을 달성하기 위한 광유계 윤활기유는 85 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소 및 8 내지 15 중량%의 나프텐계 탄화수소를 포함하고, 10 내지 12 중량%의 노악 휘발성, 및 132 내지 142의 점도 지수를 갖는다.

[0011] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 광유계 윤활기유는 D5중량% (5중량%까지 유출)로서 410~430℃의 비점 범위 및 D95중량% (95중량%까지 유출)로서 450~470℃의 비점 범위를 갖는 미전환유의 증류유분으로부터 유래된다.

[0012] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 광유계 윤활기유는 0.815 내지 0.835 (60/60°F)의 비중을 갖는다.

[0013] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 광유계 윤활기유는 3.9 cSt 내지 4.4 cSt의 100 ℃에서의 동점도를 갖는다.

[0014] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 광유계 윤활기유 내 탄소수가 25 내지 32인 탄화수소의 함량은 전체 광유계 윤활기유에 대하여 85 중량% 이상이다.

[0015] 본 개시의 제2 관점을 달성하기 위한 윤활유 제품은 본 개시의 제1 관점의 윤활기유를 10 내지 85 중량% 포함한다.

[0016] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 윤활유 제품은 5 내지 25 중량%의 DI 패키지 (Detergent Inhibitor package), 1 내지 15 중량%의 점도 조절제, 및 0.1 내지 5 중량%의 유동점 강하제를 더욱 포함한다.

[0017] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 윤활유 제품은 합성 기유를 포함하지 않는다.

[0018] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 윤활유 제품은 폴리알파올레핀(PAO) 또는 에스테르계 기유를 포함하지 않는다.

[0019] 본 개시의 제3 관점을 달성하기 위한 윤활기유를 제조하는 방법은 미전환유를 제공하는 단계;

[0020] 상기 미전환유를 감압 증류하여 410~430℃의 D5중량% (5중량%까지 유출하는 증류점) 및 450~470℃의 D95중량% (95중량%까지 유출하는 증류점)를 포함하는 비점 범위를 갖는 증류 유분을 분리하는 감압 증류 단계; 및 상기 감압 증류에 의해 분리된 증류 유분을 촉매 탈왁싱하여 85 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소 및 8 내지 15 중량%의 나프텐계 탄화수소를 포함하는 윤활기유를 얻는 촉매 탈왁싱 단계를 포함한다.

[0021] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 촉매 탈왁싱 단계는 250~410℃의 반응온도, 30~200 kg/㎠g의 반응압력, 0.1~3.0 hr^{-1}의 공간속도 (LHSV) 및 150~1000 Nm^3/m^3의 공급원료에 대한 수소의 부피 비 조건 하에서 수행된다.

[0022] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 감압 증류에 의해 분리된 증류 유분은 145-160의 점도지수, 50 ppm 이하의 황, 및 30 ppm 이하의 질소를 갖는다.

발명의 효과

[0023] 본 개시에 따른 광유계 윤활기유는 PAO를 대체할 수 있는 향상된 휘발성 및 높은 점도 지수를 갖는다. 또한, 본 개시의 방법에 따르면, PAO를 대체할 수 있는 향상된 휘발성 및 높은 점도 지수를 갖는 광유계 윤활기유를 경제적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 개시의 일 구체예에 따른 윤활기유를 제조하는 공정의 개략도이다.

도 2는 본 개시의 일 구체예에 따른 미전환유를 제조하는 공정의 개략도이다.

도 3은 감압 증류 공정으로부터 증류유분이 분리되는 것을 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 도 1은 본 개시의 하나의 구체예에 따른 윤활기유의 제조 공정의 개략도이다. 도 1에서 나타낸 바와 같이, 본 개시의 일 구체예에 따른 윤활기유를 제조하는 방법은 미전환유를 제공하는 단계; 상기 미전환유를 감압 증류하여 D5중량% (5중량%까지 유출)로서 410~430℃의 비점 범위 및 D95중량% (95중량%까지 유출)로서 450~470℃의 비점 범위를 갖는 증류 유분을 분리하는 감압 증류 단계; 및 상기 감압 증류에 의해 분리된 증류 유분을 촉매 탈왁싱하여 85 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소 및 8 내지 15 중량%의 나프텐계 탄화수소를 포함하며, 10 내지 12 중량%의 노악 휘발성, 132 내지 142의 점도 지수, 및 0.815 내지 0.835의 비중 (60/60°F), 및 3.9 cSt 내지 4.4 cSt의 100 ℃에서의 동점도를 갖는 윤활기유를 얻는 촉매 탈왁싱 단계를 포함할 수 있다.

[0026] (a) 미전환유의 제공

[0027] 본 개시에서 사용되는 바와 같이, 용어 "미전환유(UCO)"는 연료유 제조를 위한 수소화분해 공정에 공급되었으나 경질 연료 유분으로 전환되지 않은 유분을 의미한다.

[0028] 본 개시의 일 구체예에 있어서, 145 내지 160, 바람직하게는 147 내지 155, 보다 바람직하게는 145 내지 153 범위의 점도지수 (VI), 0 내지 50 ppmw, 바람직하게는 0.1 내지 30 ppmw, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 ppmw 범위의 황, 0 내지 30 ppmw, 바람직하게는 0.1 내지 7 ppmw, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 ppmw 범위의 질소를 갖는 미전환유가 사용될 수 있다.

[0029] 미전환유의 점도지수가 145보다 작으면 130 이상의 고 점도지수 윤활기유 제조가 불가능하고, 황의 함량이 50 ppmw보다 크고 및/또는 질소의 함량이 30 ppmw 보다 크면 후속 공정에서 사용되는 촉매 수명을 저하시켜 반응 효율의 감소를 야기할 수 있다.

[0030] 도 2는 본 개시의 일 구체예에 따른 미전환유를 제조하는 공정의 개략도이다.

[0031] 일반적으로 연료유 수소화 분해공정 (fuel hydrocracker)은 상압잔사유 (AR)를, 보다 구체적으로는 중질 탄화수소 혼합물을 감압 증류하는 공정 (V1)을 통하여 얻은 감압가스유 (VGO)를 수첨분해하는 공정이다. 연료유 수소화 분해공정은 주반응 공정인 수소화분해 반응공정 (R2)의 촉매를 보호하기 위하여 먼저 감압가스유 (VGO)에 포함된 불순물인 황, 질소, 산소 등이 함유된 헤테로화합물 및 금속 성분을 제거하는 전처리 공정인 수소화처리 반응공정 (R1)을 포함한다. 그 다음, 감압가스유는 주반응 공정인 수소화분해 반응공정 (R2)을 거치는데 감압가스유 중의 방향족 화합물이나 올레핀 화합물과 같은 불포화탄화수소는 수소가 첨가되어 포화탄화수소인 나프텐 화합물이나 파라핀 화합물로 전환되며, 고리형 포화 탄화수소인 나프텐 화합물의 일부는 고리가 열려 직쇄형 탄화수소인 파라핀 화합물로 전환되기도 한다. 또한, 이들 화합물들은 보다 작은 화합물로 분해되기도 하는데 이러한 일련의 과정을 수첨분해반응 (hydrocracking)이라고 하며 수첨분해반응을 통해 경질 탄화수소 혼합물, 즉 경질 연료 유분으로 전환된다.

[0032] 상기 2 단계의 반응공정을 거친 오일 및 수소는 분리기를 거쳐 수소를 제거하여 재순환시키고 제1 분별증류 공정 (Fs1)을 통하여 전환된 각종 경질 연료 유분 및 가스를 분리하여 제품화한다. 이때, 중질유분인 감압가스오일이 경질 연료 유분으로 전환되는 전환율은 일반적으로 패스당 반응 전환율 (reactor per pass)로 50~90% 정도로 설계되며, 패스당 전환율을 100%로 운전하는 것은 현실적으로 불가능하므로 마지막 분별증류 단계에서는 항상 미전환유 (unconverted oil, UCO)가 생성된다. 미전환유는 그대로 탱크로 이송하는 일방향 모드 (oncethrough mode) 또는 수소화분해 반응공정으로 재순환시켜 총괄 전환율을 높이기 위한 리사이클 모드 (recycle mode)에 의하여 처리된다. 이때, 수소화처리 및 수소화분해 반응은 전형적으로 높은 온도 및 수소 분압 하에서 촉매가 충진된 고정층 반응기 내에서 수행된다. 따라서, 공급원료인 감압가스유에 함유된 대부분의 방향족 화합물과 황, 질소, 산소 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물들이 수소에 의하여 포화되어 결과적으로 방향족 및 황, 질소, 산소화합물 함량이 매우 적어지게 된다. 수첨분해반응 과정에서 경질연료 유분으로 전환되지 않은 미전환유는 윤활기유에 바람직하지 않은 성분인 방향족 및 헤테로 화합물이 적은 것은 물론, 윤활기유로서 적합한 점도를 갖는 유분이므로 이러한 미전환유에 적절한 유동성 및 안정성을 부여하면 품질이 우수한 윤활기유를 제조할 수 있다. 이러한 미전환유의 대표적인 성상은 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0033]

	감압가스오일	UCO1	UCO2
비중 @ 15/4℃	0.922	0.835	0.865
동점도 @40℃, cst	49.9	19.3	21.1
유동점, ℃	32.5	40.0	37.5
증류성상, ℃			
초류점(IBP)	260	350	327
10% off	372	385	375
50% off	444	435	436
90% off	516	496	500
종류점(FBP)	547	536	550
황함량, ppm	800	<2	<2

[0034] 미전환유를 제조하는 공정은 한국 공개특허 제1994-0026185호, 한국 특허 제0877004호에 개시되어 있으며, 이들의 전체 내용은 참조로서 본 명세서에 포함된다.

[0035] (b) 감압 증류

[0036] 미전환유는 의도하는 휘발성 및 점도 특성을 갖는 윤활기유 제조용 증류유분 (distillate)을 얻기 위해 감압 증류 분리기 (VDU)를 거치게 된다. 미전환유는 감압 증류 분리기에서 하나 이상의 증류유분으로 분리된다.

[0037] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 감압 증류 단계는 290~350℃의 탑저 온도, 60~100mmHg의 탑저 압력, 60~90℃의 탑정 온도, 및 50~90mmHg의 탑정 압력에서 수행될 수 있다.

[0038] 상기 감압 증류 단계를 통해 분리된 미전환유 중 D5중량%가 410~430℃이고 및 D95중량%가 450~470℃인, 바람직하게는 D5중량%가 415~430℃이고 및 D95중량%가 450~465℃인, 보다 바람직하게는 D5중량%가 415~425℃이고 및 D95중량%가 455~465℃인 좁은 비점범위를 갖는 증류유분은 촉매 탈왁싱 공정에 공급된다. 이 좁은 범위를 벗어난 증류 성상을 갖는 증류유분은 수소화분해 또는 다른 업그레이드 유닛으로 이송하여 활용할 수 있다. D5중량%는 5중량% 증류점에 대응하고, D95중량%는 95중량% 증류점에 대응하며, 상기 비점 범위는 ASTM D1160에 따라 결정될 수 있다.

[0039] D5중량%가 410℃보다 낮으면 기유 제품의 휘발성이 악화될 수 있고, 430℃보다 높으면 기유제품 수율이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 그리고 D95중량%가 450℃보다 낮으면 기유제품 수율이 감소하며, 470℃보다 높으면 목표로 하는 동점도를 충족하기 위하여 경질 유분의 첨가가 불가피하여 마찬가지로 기유제품의 휘발성이 악화될 수 있다.

[0040] 도 3은 감압 증류 공정으로부터 증류유분이 분리되는 것을 보여주는 개략도이다. 감압 증류를 거쳐 산출된 증류유분 중 상기 좁은 비점 범위의 성상을 갖는 증류유분이 후속하는 탈왁싱공정으로 도입되고, 본 개시의 목적 성상에 부합하지 않는 유분은 다른 업그레이딩 공정에 도입될 수 있다. 감압 증류로부터의 유분은 연속적으로 후속 공정에 도입될 수 있거나, 또는 별도의 탱크에 저장하였다가 사용할 수도 있다.

[0041] (c) 촉매 탈왁싱

[0042] 촉매 탈왁싱 반응은 수소화분해 잔사유의 왁스 성분을 선택적으로 이성화시켜 노말-파라핀을 아이소-파라핀으로 전환하여 저온 성상을 좋게한다 (낮은 유동점 확보).

[0043] 본 개시의 일 구체예에 있어서, 촉매 탈왁싱 단계는 250~410℃의 반응온도, 30~200 kg/㎠g의 반응압력, 0.1~3.0 hr^{-1}의 공간속도 (LHSV) 및 150~1000 Nm^3/m^3의 공급원료에 대한 수소의 부피 비 조건 하에 수행될 수 있다.

[0044] 여기에 사용되는 촉매는 주로 이원기능형 (Bi-functional) 촉매에서 진행된다. 이원기능형 촉매는 수소화/탈수소화 반응을 위한 금속 활성성분 (Metal Site)와 carbenium ion을 통한 골격이성화반응(skeletal isomerization)을 위한 산점을 갖는 담체 (Acid Site)의 두 가지 활성 성분으로 구성되는데, 제올라이트 구조의 촉매로 알루미노실리케이트 담체와, 8족 금속 및 6족 금속 중에서 하나 이상 선택되는 금속으로 구성되는 것이 일반적이다.

[0045] 본 개시에서 사용 가능한 탈왁싱 반응 촉매는 분자체 (Molecular Sieve), 알루미나 및 실리카-알루미나로부터 선택되는 산점을 가지는 담체와 주기율표의 2족, 6족, 9족 및 10족원소로부터 선택되는 하나 이상의 수소화 기

능을 가지는 금속을 포함하며, 특히 9족 및 10족 (즉, VIII 족) 금속 중에는 Co, Ni, Pt, Pd가 바람직하며, 6족 (즉, VIB족) 금속 중에는 Mo, W가 바람직하다.

[0046] 상기 산점을 가지는 담체의 종류로는 분자체 (Molecular Sieve), 알루미나, 실리카-알루미나 등을 포함하며, 이 중 분자체는 결정성 알루미노실리케이트 (제올라이트), SAPO, ALPO 등을 말하는 것으로서, 10-원 산소 링(10-membered Oxygen Ring)을 갖는 중간 기공 (Medium Pore) 분자체로서 SAPO-11, SAPO-41, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 등과, 12-원 산소링을 가지는 거대 기공 (Large Pore) 분자체가 사용될 수 있다.

[0047] 본 개시의 하나의 구체예에 따른 윤활기유는 85 중량% 내지 92 중량%, 86 중량% 내지 91 중량%, 87 중량% 내지 90 중량%, 또는 이들 사이의 모든 범위 및 하위-범위의 파라핀계 탄화수소를 포함할 수 있다. 또한, 본 개시의 하나의 구체예에 따른 윤활기유는 8 중량% 내지 15 중량%, 9 중량% 내지 14 중량%, 10 중량% 내지 13 중량%, 또는 이들 사이의 모든 범위 및 하위-범위의 나프텐계 탄화수소를 포함할 수 있다.

[0048] PAO 기유 및 GTL 기유에서, 약 99 중량%가 파라핀계 탄화수소인 반면, 본 개시에 따른 윤활기유는 원유로부터 유래된 광유계 윤활기유로서, 85 중량% 내지 92 중량%의 파라핀계 탄화수소를 포함한다. 파라핀계 탄화수소의 함량이 85 중량%보다 작으면 윤활 기유의 산화안정성이 상대적으로 저하될 수 있고, 92 중량%보다 크면 윤활유 제품 제조시 일부 첨가제에 대한 상용성이 저하될 수 있다.

[0049] 본 개시의 윤활기유에서, 윤활기유 내 탄화수소의 종류별 함량은 윤활기유의 성상에 유의미한 영향을 미친다. 보다 구체적으로, 파라핀계 탄화수소의 경우, 윤활기유 내 함량이 증가할수록 윤활성능이 증가하고, 산화 안정성 및 열 안정성이 향상되며, 온도 변화에 따른 점도 유지 능력이 향상되나 저온에서의 흐름성은 감소한다. 또, 방향족 탄화수소의 경우, 윤활기유 내 함량이 증가할수록 첨가제와의 상응성이 향상되나 산화 안정성 및 열 안정성이 저하되며, 유해성이 증가한다. 또, 나프텐계 탄화수소의 경우, 윤활기유 내 함량이 증가할수록 첨가제와의 상응성이 향상되고 저온에서의 흐름성이 향상되나, 산화 안정성 및 열 안정성이 저하된다. 한편, 본 개시에서 상기의 윤활기유 내 탄화수소의 종류별 함량은 ASTM D2140에 규정된 조성 분석 방법에 의하여 측정된다.

[0050] 노악 휘발성 (Noack volatility)은 고온 (예를 들어, 250℃)의 조건에서 오일의 증발 감량을 결정한다. 노악 휘발성은 ASTM D5800에 따라 결정될 수 있다. 휘발성이 증가하면, 오일 소모가 증가한다는 것을 의미한다. 종래의 광유계 윤활기유 (예를 들어, YUBASE 4 plus)는 약 13.2 중량%의 노악 휘발성을 갖는다. 윤활기유의 노악 휘발성이 12 중량%보다 크면 윤활기유로부터 제조된 윤활유의 증발감량이 열세해져 윤활유 교환 주기가 짧아지게 된다. 이에 비하여, 본 개시의 일 구체예에 따른 윤활기유는 10 내지 12 중량%의 노악 휘발성을 가질 수 있다. 본 개시의 낮은 노악 휘발성은 좁은 비점 범위로 탄화수소가 분포하고 있는 증류 유분으로부터 윤활기유가 제조된 것에 기인한다고 믿어진다.

[0051] 점도 지수란 온도에 따라 점도가 변화하는 정도를 나타내는 척도이다. 온도 변화에 의한 점도 변화가 적은 경우를 점도 지수가 높다고 정의한다. 저온에서 시동성이 좋고 고온에서 유막이 유지되어야 하기 때문에, 윤활기유는 점도 지수가 높은 것이 좋다. 점도지수는 ASTM D 2270에 따라 결정될 수 있다. 종래의 광유계 윤활기유 (예를 들어, YUBASE 4 plus)는 약 131의 점도 지수를 갖는다. 이에 비하여, 본 개시의 일 구체예에 따른 윤활기유는 132 내지 142, 바람직하게는 134 내지 140, 보다 바람직하게는 135 내지 139의 점도 지수를 가질 수 있다.

[0052] 본 개시에 따른 윤활기유는 115 내지 120 ℃, 보다 바람직하게는 117 내지 119 ℃의 아닐린점을 가질 수 있다. 아닐린점은 탄화수소가 같은 부피의 아닐린과 완전히 용해하는 최저 온도를 말하며, 탄화수소의 용해성을 나타내는 수치이다. 아닐린점은 한국공업규격 KSM 5000 시험방법의 분류 6031에 따라 측정될 수 있다.

[0053] 본 개시의 일 구체예에 따른 윤활기유는 0.815 내지 0.835, 바람직하게는 0.822 내지 0.829, 보다 바람직하게는 0.824 내지 0.828의 비중 (60/60°F)을 가질 수 있다. 비중 (60/60°F)은 60°F에서의 오일과 60°F에서의 동일 부피를 갖는 순수한 물과의 중량비를 의미한다. 비중은 윤활기유의 성능에 직접적으로 영향을 미치는 것은 아니지만, 동일 분자량 기준으로 파라핀, 나프텐, 아로마틱의 조성을 유추할 수 있다 (동일 분자량 기준으로, 파라핀 < 나프텐 < 아로마틱 순으로 비중이 높다).

[0054] 상기 비중이 0.835보다 큰 경우, 파라핀의 함량이 낮아서, 열/산화 안정성이 상대적으로 열세해지며, 0.815보다 작은 경우, 파라핀의 함량이 높아서, 첨가제와의 상용성이 상대적으로 열세해질 수 있다. 상기 비중은 ASTM D1298에 따라 결정될 수 있다.

[0055] 본 개시의 일 구체예에 따른 윤활기유는 3.9 내지 4.4 cSt, 바람직하게는 3.9 내지 4.3 cSt, 보다 바람직하게는 4.0 내지 4.3 cSt의 100 ℃에서의 동점도를 가질 수 있다. 동점도는 유체의 점도를 상기 유체의 밀도로 나눈 값을 의미한다. 일반적으로 윤활기유에서 점도라 하면 동점도를 말하고, 측정온도는 국제 표준 기구(ISO) 점도분

류에 의하여 40℃와 100℃로 정하고 있다. 상기 동점도는 ASTM D445에 따라 결정될 수 있다.

[0056] 본 개시의 윤활기유는 3.9 cSt 내지 4.4 cSt의 100 ℃에서의 동점도를 가질 수 있다. 따라서, 본 개시에 따른 윤활기유는, 엔진오일 제품에 적용될 때, 저 점도의 엔진오일을 제조할 수 있다.

[0057] 본 개시의 일 구체예에 따르면, 상기 윤활기유 내 탄소수가 25 내지 32인 탄화수소의 함량은 전체 광유계 윤활기유에 대하여 85 중량% 이상 100 중량% 이하, 바람직하게는 86 중량% 이상 99 중량% 이하, 보다 바람직하게는 87 중량% 이상 98 중량% 이하일 수 있다. 상기 윤활기유 내 탄소수가 25 내지 32인 탄화수소 분자의 함량이 전체 윤활기유에 대하여 85 중량% 미만인 경우 탄소수 분포가 넓어져 휘발성능이 악화되거나 저온성능이 악화될 수 있다.

[0058] (d) 수소화마무리 공정

[0059] 본 개시의 일 구체에에 있어서, 상기 탈왁싱된 유분은 선택적으로 수소화마무리 공정에 도입될 수 있다.

[0060] 수소화마무리 (Hydrofinishing) 공정은 수소화마무리 촉매의 존재 하에 제품별 요구 규격에 따라 탈왁싱 처리된 유분의 올레핀 및 다환방향족을 제거하여 안정성을 확보하고, 특히 방향족 함량 및 가스 흡습성 등을 최종 조절하는 단계이다. 일반적으로 150~300℃의 온도, 30~200 kg/㎠의 압력, 0.1~3h^{-1}의 공간속도(LHSV) 및 유입된 유분에 대한 수소의 부피비가 300~1500Nm3/m3 인 조건에서 수행된다.

[0061] 수소화마무리 공정에 사용되는 촉매는 금속을 담체에 담지하여 사용하며, 상기 금속에는 수소화 기능을 갖는 6족, 8족, 9족, 10족, 11족 원소로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하며, 바람직하게는 Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W의 금속 황화물 계열 또는 Pt, Pd의 귀금속을 사용한다.

[0062] 또한, 수소화마무리 공정에 사용되는 촉매의 담체로는 표면적이 넓은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 타이타니아, 지르코니아 또는 제올라이트를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 알루미나 또는 실리카-알루미나를 사용한다. 담체는 상기 금속의 분산도를 높여 수소화 성능을 향상시키는 역할을 하며, 생성물의 크래킹(cracking) 및 코킹(coking)을 방지하기 위하여 산점을 제어하는 것이 매우 중요하다.

[0063] (e) 윤활유 제품

[0064] 본 개시의 일 구체예에 있어서, 전술한 윤활기유를 10 내지 85 중량%, 30 내지 80 중량%, 50 내지 75 중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 하위-범위를 포함하는 윤활유 제품이 만들어질 수 있다. 본 개시에 따른 윤활기유의 함량은 윤활유 제품의 용도 및 목적에 따라 다양하게 조절 가능하고, 본 개시에 따른 윤활기유는 원하는 제품 사양에 맞게 다른 광유계 윤활기유 제품과 적절히 배합하여 사용될 수 있다.

[0065] 본 개시에 따른 일 구체예에서, 상기 윤활유 제품은 합성 기유를 함유하지 않을 수 있다. 예컨대, 상기 윤활유 제품은 PAO 또는 에스테르계 기유를 포함하지 않는다. 고가의 PAO 또는 에스테르계 윤활기유를 이용하지 않고도 본 개시에 따른 윤활기유를 함유함으로써, 제품 규격을 충족하는 윤활유 제품의 제조가 가능하다.

[0066] 본 개시에 따른 일 구체예에서, 상기 윤활유 제품은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 예컨대 DI 패키지, 산화방지제, 방청제, 청정분산제, 소포제, 점도조절제, 점도지수 향상제, 극압제, 유동점 강하제, 부식방지제, 또는 유화제 등일 수 있고, 다만 윤활유 제품에 일반적으로 첨가되는 첨가제라면 이에 한정되지는 않는다.

[0067] 상기 윤활유 제품은, 예를 들어, 5 내지 25 중량%, 10 내지 20 중량, 또는 15 내지 18 중량%의 DI 패키지, 1 내지 15 중량%, 3 내지 13 중량%, 또는 5 내지 10 중량%의 점도 조절제, 및 0.1 내지 5 중량%, 1 내지 4 중량%, 2 내지 3 중량% 의 유동점 강하제를 더욱 포함할 수 있다.

[0068] 상기 윤활유 제품은 저휘발성능이 요구되는 분야 또는 환경에서 사용이 가능하며, 종래 PAO 또는 에스테르계 윤활기유로 제조된 윤활유 제품을 대체하는 것이 가능하다. 상기 윤활유 제품은 예컨대 자동차용 엔진유일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0069] 이하 실시예를 통하여 본 개시를 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 개시의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[0070] 실시예 1

[0071] 148~151의 점도지수 (VI), 20 ppmw 이하의 황, 약 5 ppmw 이하의 질소를 갖는 미전환유를 감압증류하여 약 4.2 cSt의 동점도 (100℃), 약 155의 점도지수, 및 약 420 ℃의 D5중량% 및 약 450 ℃의 D95중량%를 갖는 증류 유분

을 얻었다. 이 증류유분을 촉매 탈왁싱하여 본 개시에 따른 신규 윤활기유를 제조하였다. 촉매 탈왁싱 단계에서는 이성화 촉매로 pt/제올라이트를 사용하였다. 반응 압력은 150~160kg/cm2g 이고, LHSV 범위는 1.0~2.0hr^{-1}이며, 수소와 오일의 비율은 400~600Nm^3/m^3의 범위에서 반응을 수행하였다. 반응온도는 약 340~360℃에서 운전되었다. 운전시 반응온도는 촉매 탈왁싱반응 유출물의 유동점이 -15~21℃ 범위에 포함되도록 온도를 조절하였다.

[0072] 비교예 1

[0073] 종래의 광유계 윤활기유 (YUBASE 4 plus)는, 촉매 탈왁싱시 증류 유분으로서 약 390 ℃의 D5중량% 및 약 470 ℃의 D95중량%를 갖는 증류 유분을 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 제조된다.

[0074] 신규 윤활기유 및 YUBASE 4 plus를 비롯한 종래의 윤활기유의 성상을 하기 표 3에서 나타내었다.

표 3

[0075]

	YUBASE 4 plus	PAO	GTL	신규 윤활기유
동점도(100℃), cSt	4.16	4.04	4.05	4.20
점도지수	133	124	129	138
노악 휘발성, wt%	13.5	14.0	12.5	11.5
파라핀 함량, wt%	84	99	99	88
아닐린점, ℃	118	121	122	118

[0076] - 노악 휘발성 개선신규 윤활기유의 노악 휘발성은 유사한 점도 등급의 윤활기 중 가장 우수하였다. 특히, 신규 윤활기유는, 본 발명에서 한정한 비점 범위보다 넓은 비점 범위를 갖는 종래 광유계 윤활기유 (YUBASE 4 plus)과 비교하여, 유럽 승용차용 엔진오일 (0W-16 등급)의 휘발성 규격을 충족할 수 있었다 (하기 실시예 4의 표 6 참조).

[0077] 신규 윤활기유의 노악 휘발성 값이 감소함에 따라 윤활유 소모량이 감소할 것으로 예상되고, 실제 사용시 휘발된 윤활유로 인해 발생하는 탄화물 퇴적량이 감소하는 효과가 있다.

[0078] - 점도 지수 우수

[0079] 신규 윤활기유의 점도지수는 130 이상이며, 유사한 점도 등급의 윤활기유 중 가장 우수하였다. 윤활기유의 점도지수가 높아짐에 따라 윤활유로 제조시에 연비가 향상되는 효과가 있다.

[0080] - 가격 경쟁력 확보

[0081] 신규 윤활기유는 광유계 윤활기유로서, 합성을 통해 제조하는 PAO와 대비하여 제조 비용이 낮다.

[0082] - 조성 차이

[0083] PAO 및 GTL는 99중량% 이상의 파라핀을 포함하는 반면, 신규 윤활기유는 광유계 윤활기유기로서 약 87 중량%의 파라핀 및 약 13 중량%의 나프텐을 포함한다. 이로 인하여 본원발명에 따른 신규 윤활기유의 아닐린점은 PAO 및 GTL보다 낮은 118℃를 나타낸다. 한편, YUBASE 4 plus와 같은 종래의 그룹 III+의 광유계 윤활기유는 본원발명의 윤활기유보다 적은 약 84 중량%의 파라핀을 포함한다.

[0084] 실시예 2

[0085] 실시예 1에서 제조된 신규 윤활기유 및 PAO에 첨가제를 각각 첨가하여 유럽 승용차용 엔진오일 (0W-30 등급)을 제조하고, 이들의 성상을 표 4에 나타내었다.

표 4

	PAO 적용 (기존 배합식)	신규 윤활기유 적용	규격

윤활기유	YUBASE 4 plus	30.9	-	
	YUBASE 6	20.0	5.0	
	PAO 4	30.0	-	
	신규 윤활기유	-	75.4	
첨가제	DI 패키지	13.3	13.3	
	VM *1	5.5	5.5	
	PPD *2	0.3	0.3	
성상	동점도(100℃), cSt	10.1	10.0	9.3 ~ 12.5
	HTHS 점도*3 (150℃), cP	3.0	3.0	2.9 ~ 3.5
	Noack 휘발성, wt%	10.0	10.0	Max. 10.0
	CCS 점도 *4 (-35℃), cP	5980	6010	Max. 6200

[0087] *1 VM = 점도 조절제 (Viscosity Modifier)

[0088] *2 PPD = 유동점 강하제 (Pour Point Depressant)

[0089] *3 HTHS 점도 = 고온 고전단 (High Temperature High Shear) 하에서 측정되는 점도

[0090] *4 CCS 점도 = 냉 크랭킹 시뮬레이터 (Cold Cranking Simulator) 점도

[0091] PAO를 사용하지 않고 신규 윤활기유를 사용하여 해당 규격을 충족하는 엔진 오일의 배합식 (formulation)의 설계가 가능하였다.

[0092] 실시예 3

[0093] 실시예 1에서 제조된 신규 윤활기유 및 PAO에 첨가제를 각각 첨가하여 유럽 승용 디젤차량용 엔진오일 (0W-20 등급)을 제조하고, 이들의 성상을 표 5에 나타내었다.

표 5

[0094]

		PAO 적용 (기존 배합식)	신규 윤활기유 적용	규격
윤활기유	PAO 4	75.5	-	
	신규 윤활기유	-	75.5	
첨가제	DI pkg.	12.2	12.2	
	VM	11.0	11.0	
	PPD	0.3	0.3	
	기타 첨가제	1.0	1.0	
성상	동점도(100℃), cSt	8.19	8.557	6.9 ~ 9.3
	점도지수	185	193	-
	Noack 휘발성, wt%	10.1	10.0	Max. 11.0
	CCS 점도(-35℃), cP	3250	4700	Max. 6200

[0095] PAO를 사용하지 않고 신규 윤활기유를 사용하여 해당 규격을 충족하는 엔진 오일의 배합식 (formulation)의 설계가 가능하였다.

[0096] 실시예 4

[0097] 실시예 1에서 제조된 신규 윤활기유 및 Yubase 4 plus 윤활기유에 첨가제를 각각 첨가하여 유럽 승용차용 엔진 오일 (0W-16 등급)을 제조하고, 이들의 성상을 표 6에 나타내었다.

표 6

		YUBASE 4 plus 적용	신규 윤활기유 적용	규격
윤활기유	YUBASE 4 plus	78.5	-	
	신규 윤활기유	-	78.5	

첨가제	DI pkg.	18.0	18.0	
	VM	3.3	3.3	
	PPD	0.2	0.2	
성상	동점도(100℃), cSt	7.17	7.15	6.1 ~ 8.2
	HTHS 점도(150℃), cP	2.4	2.4	2.3 ~ 2.6
	Noack 휘발성, wt%	12.1	10.0	Max. 11.0
	CCS 점도(-35℃), cP	5480	5540	Max. 6200

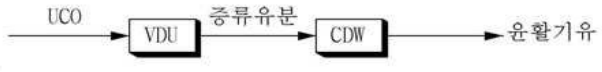
[0099] 신규 윤활기유 적용시 기존 광유계 윤활기유를 적용하는 것과 대비하여 노악 휘발성의 값이 감소함을 확인할 수 있었다.

[0100] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량할 수 있음이 명백하다.

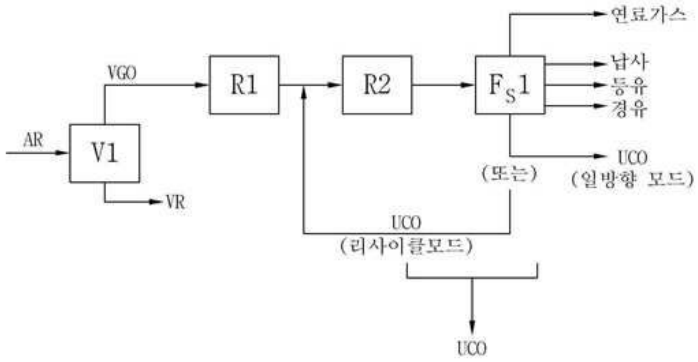
[0101] 본 개시의 단순한 변형이나 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 하기 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

