



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C10G 45/58 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0026837

(43) 공개일자 2007년03월08일

(21) 출원번호 10-2007-7001545

(22) 출원일자 2007년01월22일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/052955

(87) 국제공개번호 WO 2006/003119

국제출원일자 2005년06월23일

국제공개일자 2006년01월12일

(30) 우선권주장

04258134.8

2004년12월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

PCT/EP2004/051248

2004년06월25일

세계지적재산권기구(WIPO)(WO)

(71) 출원인

셸 인터내셔널 리써취 마트사피지 비.브이.

네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 바일란트틀란 30

(72) 발명자

뒤웁스 에티엔느

프랑스 에프-76650 뽀띠 꾸론느 루뜨 데빠뜨망탈 넘버 3

게르마네 길베르 로베르 베르나르

프랑스 에프-76650 뽀띠 꾸론느 루뜨 데빠뜨망탈 넘버 3

사자드 후세인 유누스

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바두이스베크 3

스미더스 재넷 마리안

영국 씨에이치2 4엔유 체셔 체스터 인스 폴 레인

슈팅에 비허 데르크 에페르트

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바두이스베크 3

웨드록 데이비드 존

영국 씨에이치2 4엔유 체셔 체스터 인스 폴 레인

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 윤활 베이스 오일의 제조 방법 및 그의 용도

(57) 요약

(i) 유동점 -5 ℃ 미만, 방향족 함량 0 내지 20 중량% 및 나프텐계 화합물 함량 15 내지 90 중량% 의 석유 유래 공급물 및
(ii) 피셔-트롭쉬 유래 공급물의 혼합물의 촉매적 유동점 강하 처리 (혼합물 중의 석유 유래 공급물 (i) 의 함량은 5 내지 50 중량% 임) 에 의한, 개선된 쉘 팽윤 성질을 갖는 이소-파라핀계 베이스 오일의 제조 방법. 본 발명은 또한 기어 오일 및 유압유 적용에서의 그렇게 수득된 베이스 오일의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(i) 유동점 -5°C 미만, 방향족 함량 0 내지 20 중량% 및 나프텐계 화합물 함량 15 내지 90 중량% 의 석유 유래 공급물 및
(ii) 피셔-트롭쉬 유래 공급물의 혼합물의 촉매적 유동점 강화 처리 (혼합물 중의 석유 유래 공급물 (i) 의 함량은 5 내지 50 중량% 임) 에 의한, 개선된 쉘 팅윤 성질을 갖는 이소-파라핀계 베이스 오일의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 유동점 강화 처리에 대한 혼합된 공급물 중의 황의 함량이 50 ppm 미만이고, 유동점 강화 처리에 대한 혼합된 공급물 중의 질소의 함량이 10 ppm 미만인 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 석유 유래 공급물이 포화물 함량 98 중량% 초과, 점도지수 80 내지 150 및 황 함량 0.001 중량% 미만인 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 석유 유래 공급물이 수소압 100 bar 초과에서 수행되는 하이드로피니싱 단계를 포함하는 공정에서 수득되는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 베이스 오일이, 방향족 함량이 1 중량% 미만이 되도록 유동점 강화 처리의 수행 후 수소화되는 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매적 유동점 강화 처리가 VIII 족 금속 및 공극 직경이 0.35 내지 0.8 nm 인 중간 공극 크기 제올라이트를 포함하는 촉매 및 결합체의 존재하에서 수행되는 촉매적 탈왁스화 공정인 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 피셔-트롭쉬 유래 공급물 및 석유 유래 공급물의 유동점의 차이가 40°C 미만인 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 피셔-트롭쉬 유래 공급물 및 석유 유래 공급물의 유동점의 차이가 20°C 미만인 방법.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매적 유동점 강하 처리의 수행 후, 수소를 탈락스화 유출물로부터 분리하고, 황화수소 제거에 선택적인 이중 흡착제와 접촉시키고, 상기 촉매적 유동점 강하 처리로 재순환시키는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 이중 흡착제가 산화아연인 방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 피셔-트롭쉬 공급물이 피셔-트롭쉬 생성물의 수소이성질체화에 의해 수득되는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 수소이성질체화된 피셔-트롭쉬 공급물이 하기 단계에 의해 수득되는 방법:

- (a) 피셔-트롭쉬 생성물을 수소첨가분해/수소이성질체화 시킴,
- (b) 단계 (a) 의 생성물을 증류에 의해 하나 이상의 가스 오일 분획 및 고비등 피셔-트롭쉬 유래 공급물로 분리함.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 단계 (a) 에서 공급물로 사용된 피셔-트롭쉬 생성물이, 피셔-트롭쉬 생성물 중의 탄소수 60 이상의 화합물 및 탄소수 30 이상의 화합물의 중량비가 0.4 이상이고, 피셔-트롭쉬 생성물 중의 30 중량% 이상의 화합물이 탄소수 30 이상인 생성물인 방법.

청구항 14.

기어 오일 적용에서의 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득되는 베이스 오일의 용도.

청구항 15.

유압유 적용에서의 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득되는 베이스 오일의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 이소-파라핀계 베이스 오일의 제조 방법 및 유압유 적용 및 크랭크케이스 적용에서의 상기 베이스 오일 생성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

WO-A-0246333 에는 621 °C 초과인 T95% 점을 갖는 분획의 용제 탈락스화, 및 621 °C 미만인 T95% 점을 갖는 분획의 촉매적 용제 탈락스화에 의한 2 가지 점도 등급의 베이스 오일의 제조 방법이 기재되어 있다. 2 가지 분획은 피셔-트롭쉬 (Fischer-Tropsch) 유래 분획이다. 임의로 더 무거운 또는 저비등 분획은 또한 슬랙 (slack) 왁스, 원유로부터 증류된 물질, 원유로부터 탈아스팔트화된 잔류 스탁일 수 있다.

NL-C-1015035 에는 수소이성질체화 단계의 수행에 의한 피셔-트롭쉬 유래 공급물로부터의 베이스 오일의 제조 방법이 기재되어 있다. 수소이성질체화 단계의 유출물을 증류시켜, 380 °C 초과에서 끓는 잔류물이 수득된다. 상기 잔류물을 백금 및 페리에라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 촉매적 탈락스화 처리에 적용한다.

US-A-6294077 에는 촉매적 탈락스화 처리가 기재되어 있고, 여기서 ZSM-5 및 백금으로 이루어지는 촉매가 사용된다.

US-A-6025305 에는 피셔-트롭쉬 왁스 공급물이 첫번째로 수소이성질체화되는 방법이 기재되어 있다. 그 다음 수소이성질체화의 유출물을 연료 및 윤활제로 분리한다. 상기 특허에는 유동점 강하 처리는 기재되어 있지 않다.

US-A-2002/0146358 에는 피셔-트롭쉬 유래 왁스 공급물의 수소이성질체화 방법이 기재되어 있다. 수소이성질체화 단계의 유출물을 증류시켜, 탄소수 20 이상의 화합물을 포함하는 하부 분획을 수득한다. 상기 하부 분획을 촉매적 탈락스화 처리에 적용할 수 있다.

WO-A-0157166 에는 모터 엔진 윤활제 제형에서의 피셔-트롭쉬 왁스로부터 수득되는 고도의 파라핀계 베이스 오일의 용도가 기재되어 있다. 예는 이러한 제형은 또한, 에스테르로 이루어질 것이고, 이것은 발명의 명세서에 따라, 첨가제 용해력과 같은 부가의 바람직한 특성을 부여하기 위해 첨가된다는 것을 예증한다.

상기 기재된 방법에 의해 제조되는 이소-파라핀계 베이스 오일의 실질적인 문제는, 이러한 베이스 오일이 예를 들어, 크랭크케이스 (기어 오일) 적용에서 또는 오일이 씰 (seal) 에 접촉하는 유압유의 일부분으로 사용되는 경우, 충분한 씰의 팽윤을 달성하기 위해 부가적인 측정이 취해져야 한다는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 베이스 오일이 개선된 씰 팽윤 성질을 갖는 피셔-트롭쉬 유래 공급물로부터의 베이스 오일의 제조 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적은 하기 방법에 의해 달성된다. (i) 유동점 -5 °C 미만, 방향족 함량 0 내지 20 중량% 및 나프텐계 화합물 함량 15 내지 90 중량% 의 석유 유래 공급물 및 (ii) 피셔-트롭쉬 유래 공급물의 혼합물의 촉매적 유동점 강하 처리 (혼합물 중의 석유 유래 공급물 (i) 의 함량은 5 내지 50 중량% 임) 에 의한, 개선된 씰 팽윤 성질을 갖는 이소-파라핀계 베이스 오일의 제조 방법.

본 출원인은 상기 기재된 바와 같은 혼합물의 촉매적 탈락스화에 의해, 개선된 씰 팽윤 성질을 갖는 이소-파라핀계 베이스 오일이 수득된다는 것을 발견하였다.

석유 유래 공급물의 유동점은 -5 °C 미만, 바람직하게는 -10 °C 미만, 더욱 바람직하게는 -15 °C 미만이다. 석유 유래 공급물은 방향족 함량이 0 내지 20 중량% 이고, 나프텐계 화합물 함량이 15 내지 90 중량% 이다. 상기 함량은 본 명세서의 실시예 1 에 기재된 기술과 같은 잘 공지된 기술에 의해 측정할 수 있다. 석유 유래 공급물의 포화물 함량은 바람직하게는 90 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 95 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 98 중량% 초과, 가장 바람직하게는 99 중량% 초과이다. 황 함량은 바람직하게는 0.03 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.001 중량% 미만이다. 이러한 저함량의 황, 질소 및 고함량의 포화물을 갖는 이러한 전형적인 탈락스화된 오일을 사용하는 장점은, 본 발명의 방법의 유동점 강하 단계 수행 후 부가적인 하이드로피니싱 (hydrofinishing) 이 필요하지 않다는 것이다. 유리하게는, 그러면 촉매적 탈락스화는 연이은 하이드로피니싱에 요구되는 더 높은 압력에서 수행해야만 하는 것은 아닐 것이다. 대조적으로 그러면 본 발명의 방법은 15 내지 70 bar 의 범위의 더욱 바람직한 더 낮은 수소압에서 수행할 수 있다.

석유 유래 공급물은 바람직하게는 이러한 분획의 방향족, 황 및 질소 함량을 감소시키고 점도 지수와 같은 일부의 바람직한 성질을 개선하기 위해 수소화공정 (hydroprocessing) 단계를 적용하고 있다. 수소화공정 단계는 임의로 수소첨가분해

(hydrocracking) 단계에 이은 수소화처리일 수 있다. 낮은 유동점은 바람직하게는 용제 또는 더욱 바람직하게는 촉매적 탈왁스화 단계에 의해 달성된다. 이러한 공정은 예를 들어, 석유 유래 진공 증류된 물질 또는 탈아스팔트화된 오일로부터 베이스 오일을 제조하는 경우 수행된다.

매우 관심있는 석유 유래 공급물은 예를 들어 수소화공정에 의해 제조되는, 소위 API II 족 또는 III 족 베이스 오일이다. 상기 베이스 오일을 제조하기 위한 적합한 수소화공정 방법은 예를 들어 WO-A-2004053029, WO-A-9801515, US-A-5976354 및 WO-A-2004044097 에 기재되어 있다. 적합하게는 베이스 오일은 연료 수소첨가분해시설의 하부 분획으로부터 제조된다. 본 발명의 문맥에서 연료 수소첨가분해시설은 주요 생성물이 나프타, 케로센 및 가스 오일인 수소첨가분해시설 공정을 의미한다. 수소처리물-수소첨가분해시설 공정에서, 370 °C 미만에서 끓는 생성물로 전환되는 370 °C 초과에서 끓는, 수소처리물-수소첨가분해시설에 대한 공급물 중의 분획의 중량% 로 표현되는 전환도는 전형적으로 50 중량% 초과이다. 바람직한 베이스 오일을 산출하기 위해 탈왁스화될 수 있는 하부 분획을 산출할 수 있는, 가능한 연료 수소첨가분해시설 공정의 예는, 상기 언급된 EP-A-699225, EP-A-649896, WO-A-9718278, EP-A-705321, EP-A-994173 및 US-A-4851109 에 기재되어 있다.

바람직하게는 연료 수소첨가분해시설은 1 차 수소화처리 단계에 이은 수소첨가분해 단계로 이루어지는, 2 단계로 조작된다. 수소화처리 단계에서, 질소 및 황은 제거되고, 방향족은 나프텐으로 포화된다.

이러한 하이드로피니싱 단계를 생략하는 것은, 미네랄 유래 탈왁스화된 오일 그 자체가 하이드로피니싱 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는, 바람직하게는 100 bar 초과 수소압에서 수행되는 경우 특히 가능하다. 이러한 하이드로피니싱 공정의 예는 예를 들어 하기 기재되는 것들이다.

오일은 바람직하게는 미네랄 원유 공급 원료의 진공 증류된 물질 또는 탈아스팔트화된 진공 잔류물로부터 또는 예를 들어 슬랙 왁스와 같은 왁스성 공급물로부터 출발하여 제조하고, 여기서 공정은 황 및 극성 화합물을 바람직한 범위로 감소시키는 수소화공정 단계를 포함한다. 점도 지수는 바람직하게는 80 내지 150 이며, 양호한 결과는 점도 지수가 80 내지 120 인 오일로 달성되어 왔다.

바람직하게는 상기 오일의 T10 중량% 회수점은 200 내지 450 °C, 더욱 바람직하게는 300 내지 420 °C, T90 중량% 회수점은 300 내지 550 °C, 더욱 바람직하게는 400 내지 550 °C 이다. 이러한 광범위 비등 오일을 사용함으로써, 100 °C 에서의 동점도가 2 cSt 에 이르는 더 낮은 점도 등급에서, 100 °C 에서의 동점도가 15 cSt 인 더 높은 점도 등급을 포함하는 둘 다에 대해 결과물 베이스 오일의 이소-파라핀 함량을 감소시키는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다.

탈왁스화된 오일은 예를 들어 [Lubricant Base Oil and Wax Processing, Avilino Sequeira, Jr, Marcel Dekker, Inc. New York, 1994, page 119-150] 의 제 6 장에서 기재된 잘 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다. 바람직한 광범위 비등 오일은 다양한 점도 등급의, 바람직하게는 API II 족 또는 III 족의, 베이스 오일을 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 공정에 사용될 수 있는 오일을 산출하는 공정의 예는 EP-A-0909304, EP-A-1137741, EP-A-1392799, EP-A-1311651 에서 기재된다. 적합한 탈왁스화된 오일의 예는, 예를 들어 Shell 의 XHVI-4, XHVI-5.2 및 XHVI-8 베이스 오일 제품 또는 ExxonMobil 의 Visom 베이스 오일 등급 및 그의 혼합물이다. 본 발명에서 사용하기 위한 베이스 오일을 산출하는 가능한 상업적 공정은 방향족을 1 중량% 미만 함유하고, 황 1 ppm 미만, 점도 지수 120 초과 및, 유동점 -15 °C 미만의 베이스 오일을 산출하기 위한 것으로 언급되는 ExxonMobil 의 MSDW™/MAXSAT™ 유형의 공정이다.

상기 명세를 충족하는 더욱 바람직한 탈왁스화된 오일은, 상기 기재한 바와 같이, 연료 수소첨가분해시설의 하부 분획이 촉매적 탈왁스화에 이은 하이드로피니싱 단계를 겪을 때 수득되는 것들이다. 상기 경로를 기재하고 있는 문헌의 예는 WO-A-9802502, WO-A-0027950, WO-A-9500604, EP-A-0883664 및 EP-A-0863963 이다.

본 발명의 방법의 유동점 강하 처리에 대해 상기 기재된 바와 같은 탈왁스화된 오일의 첨가의 부가적인 장점은, 상기 오일 중의 임의의 원하지 않는 화합물 (예를 들어 잔류 왁스, 극성 물질, 황 또는 질소) 을 상기 처리에서 추가로 감소시킬 수 있는 것이다. 또다른 장점은 최종 베이스 오일의 비등 범위 성질, 유동점 및/또는 휘발성이 상기 탈왁스화 처리에서 수득되는 생성물의 탈왁스화 상태 및 임의의 추가 증류의 조절에 의해 간단한 방식으로 조절될 수 있다는 것이다. 이것은 본 발명에 따른 공정에서 넓은 다양성의 탈왁스화된 오일을 사용하는 것이 가능하기 때문에 유리하다. 예를 들어 이러한 오일이 100% 피셔-트롭쉬 유래 공급물의 탈왁스화 후 및 최종 증류 후 혼화되는 것인 경우, 미네랄 유래 혼화 성분에 대한, 예를 들어 Noack 휘발성 및 점도와 같은 훨씬 엄격한 성질 특성이 필요할 것이다. 그러므로 본 발명에 따른 공정은 상기 성질을 갖는 다양한 탈왁스화된 오일을 사용하고 바람직한 파라핀 함량 및 특히 Noack 휘발성 및 유동점과 같은 기타 바람직한 베이스 오일 성질을 갖는 베이스 오일을 수득하는 것을 가능하게 한다.

피셔-트롭쉬 유래 공급물은 바람직하게는 수소이성질체화된 피셔-트롭쉬 왁스이다. 이러한 공급물은 잘 공지된 방법, 예를 들어 소위 말하는 상업적인 사솔 (Sasol) 공정, Shell 중간 증류 물질 합성 공정 (Middle Distillate Synthesis Process) 또는 ExxonMobil "AGC-21" 공정에 의해 수득될 수 있다. 이들 및 기타 공정은 예를 들어 EP-A-776959, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299, WO-A-9934917 및 WO-A-9920720 에 보다 상세히 기재되어 있다. 본 방법은 일반적으로 본 특허에 기재된 바와 같은 피셔-트롭쉬 합성 및 수소이성질체화 단계를 포함할 것이다. 본 공정에서 공급물로서 사용하기 위한 수소이성질체화된 피셔-트롭쉬 공급물의 이러한 제조 방법은 하기 단계를 포함할 것이다:

(a) 피셔-트롭쉬 생성물을 수소첨가분해/수소이성질체화 시킴,

(b) 단계 (a) 의 생성물을 증류에 의해 하나 이상의 기체 오일 분획 및 본 발명에 따른 고비등 피셔-트롭쉬 유래 공급물로 분리함.

바람직하게는 단계 (a) 에서 공급물로서 사용되는 피셔-트롭쉬 생성물은 피셔-트롭쉬 생성물 중의 탄소수 60 이상의 화합물 및 탄소수 30 이상의 화합물의 중량비가 0.2 이상이고 피셔-트롭쉬 생성물 중의 30 중량% 이상의 화합물이 탄소수 30 이상인 생성물이다.

본 출원인은 비교적 무거운 공급 원료와 함께 수소첨가분해/수소이성질체화 단계를 수행함으로써, 단계 (a) 로의 공급물에 대해 계산되는 바와 같은 더 높은 수율의 기체 오일을 수득할 수 있다는 것을 발견하였다. 추가 장점은 연료, 예를 들어 기체 오일 및 피셔-트롭쉬 유래 공급물 둘 다, 하나의 수소첨가분해/수소이성질체화 공정 단계에서 제조되는 것이다. 본 발명의 바람직한 구현예에서 피셔-트롭쉬 유래 공급물 초과에서 끓는 분획을 단계 (b) 에서 단리하고, 단계 (a) 로 재순환시킨다.

또다른 장점은 비교적 무거운 공급물 상에 단계 (a) 를 수행함으로써 이미 특정 함량의 시클로-파라핀을 갖는 피셔-트롭쉬 유래 공급물을 제조하는 것이다.

단계 (a) 에서 사용되는 비교적 무거운 피셔-트롭쉬 생성물은 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 55 중량% 이상의 탄소수 30 이상의 화합물을 갖는다. 또한 피셔-트롭쉬 생성물의 탄소수 60 이상의 화합물 및 탄소수 30 이상의 화합물의 중량비는 더욱 바람직하게는 0.4 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.50 이상이다. 바람직하게는 피셔-트롭쉬 생성물은 ASF-알파 값 (Anderson-Schulz-Flory 체 성장 인자) 이 0.925 이상, 바람직하게는 0.935 이상, 더욱 바람직하게는 0.945 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.955 이상인 $C_{20}+$ 분획을 포함한다.

피셔-트롭쉬 생성물의 초기 비등점은 400 °C 이하의 범위일 수 있으나, 바람직하게는 200 °C 미만이다. 바람직하게는 탄소수 4 이하의 임의의 화합물 및 상기 범위의 비등점을 갖는 임의의 화합물을, 피셔-트롭쉬 합성 생성물을 단계 (a) 에서 사용하기 전에 피셔-트롭쉬 합성 생성물로부터 분리한다. 상기 상세히 기재된 바와 같은 피셔-트롭쉬 생성물은, 본 발명에 따라 정의된 바와 같은 수소화전환 단계에 적용하지 않은 피셔-트롭쉬 생성물이다. 그러므로 피셔-트롭쉬 생성물 중의 비분지된 화합물의 함량은 80 중량% 초과일 것이다. 피셔-트롭쉬 생성물 외에도 또한 기타 분획을 단계 (a) 에서 부가적으로 가공할 수 있다. 가능한 기타 분획은 적합하게는 단계 (b) 에서 수득되는 임의의 고비등 분획 또는 상기 분획의 일부 및/또는 본 발명의 공정의 유동점 강하 처리에서 수득되는 바와 같은 오프-스펙 (off-spec) 베이스 오일 분획일 수 있다.

이러한 피셔-트롭쉬 생성물은 임의의 공정에 의해 수득될 수 있고, 이것은 상기 기재한 바와 같은 비교적 무거운 피셔-트롭쉬 생성물을 산출한다. 모든 피셔-트롭쉬 공정이 이러한 무거운 생성물을 산출하는 것은 아니다. 적합한 피셔-트롭쉬 공정의 예는 WO-A-9934917 및 AU-A-698392 에 기재되어 있다. 이러한 공정은 상기 기재된 바와 같은 피셔-트롭쉬 생성물을 산출할 수 있다.

피셔-트롭쉬 생성물은 황 및 질소 함유 화합물을 거의 또는 전혀 함유하지 않을 것이다. 이것은 불순물을 거의 함유하지 않는 합성 기체를 사용하는 피셔-트롭쉬 반응으로부터 유래된 생성물에 대해 전형적이다. 황 및 질소 수준은 일반적으로 검출 한계 미만으로, 각각 현행 황 2 ppm 및 질소 1 ppm 일 것이다.

피셔-트롭쉬 생성물은 피셔-트롭쉬 반응의 반응 생성물 중에 존재하는 임의의 산소화물 및 포화물 및 임의의 올레핀계 화합물을 제거하기 위해 가벼운 수소화처리 단계를 임의로 적용할 수 있다. 이러한 수소화처리는 EP-B-668342 에서 기재되어 있다. 수소화처리 단계의 가벼움은 바람직하게는 상기 단계의 전환도가 20 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중

량% 미만인 것으로 표현된다. 여기에서 전환도는 370 °C 미만에서 끓는 분획에 반응하는, 370 °C 초과에서 끓는 공급물의 중량%로 정의된다. 이러한 가벼운 수소화처리 후, 탄소수 4 이하의 저비등 화합물 및 그 범위에서 끓는 기타 화합물은, 바람직하게는 단계 (a) 에서 사용되기 전 유출물로부터 제거될 것이다.

단계 (a) 의 수소첨가분해/수소이성질체화 반응은 바람직하게는 수소 및 촉매의 존재하에 수행되고, 여기서 촉매는 일부 하기에 더욱 상세히 기재될 본 반응에 적합한 당업자에게 공지된 촉매로부터 선택될 수 있다. 촉매는 대체로 파라핀계 분자의 이성질체화에 적합한 당업계에 공지된 임의의 촉매일 수 있다. 일반적으로, 적합한 수소화전환 촉매는 내화성 산화물 담체 (예컨대 비결정질 실리카-알루미나, 알루미나, 불화 알루미나, 분자체 (제올라이트) 또는 이들의 2 가지 이상의 혼합물) 상에 지지된 수소화 성분을 포함하는 것들이다. 본 발명에 따른 수소화전환 단계에서 적용되는 바람직한 촉매의 한 유형은 수소화 성분으로 백금 및/또는 팔라듐을 포함하는 수소화전환 촉매이다. 더욱 더 바람직한 수소화전환 촉매는 비결정질 실리카-알루미나 (ASA) 담체 상에 지지된 백금 및 팔라듐을 포함한다. 백금 및/또는 팔라듐은 원소로서 계산되고 담체의 총 중량에 대해, 적합하게는 0.1 내지 5.0 중량%, 더욱 적합하게는 0.2 내지 2.0 중량% 의 양으로 존재한다. 둘 다 존재하는 경우, 백금 대 팔라듐의 중량비 (원소로서 계산됨) 는 한계가 매우 다양할 수 있지만, 적합하게는 0.05 내지 10, 더욱 적합하게는 0.1 내지 5 의 범위이다. ASA 촉매 상의 적합한 귀금속의 예는, 예를 들어, WO-A-9410264 및 EP-A-0582347 에 기재되어 있다. 기타 적합한 귀금속-기재 촉매, 예컨대 불화 알루미나 담체 상의 백금은, 예를 들어, US-A-5059299 및 WO-A-9220759 에 기재되어 있다. 바람직하게는 이러한 촉매는 분자체를 포함하지 않으며, 더욱 바람직하게는 이러한 촉매는 제올라이트 베타를 포함하지 않는다.

적합한 수소화전환 촉매의 두번째 유형은 하나 이상의 VIB 족 금속, 바람직하게는 텅스텐 및/또는 몰리브데넘, 및 하나 이상의 VIII 족 비-귀금속, 바람직하게는 니켈 및/또는 코발트를, 수소화 성분으로 포함하는 것들이다. 통상적으로는 두 가지 금속이 산화물, 황화물 또는 그의 조합으로 존재한다. VIB 족 금속은 원소로서 계산되고 담체의 총 중량에 대해 적합하게는 1 내지 35 중량%, 더욱 적합하게는 5 내지 30 중량% 의 양으로 존재한다. VIII 족 비-귀금속은 원소로서 계산되고 담체의 총 중량에 대해, 적합하게는 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 15 중량% 의 양으로 존재한다. 특히 적합하다고 밝혀진 이러한 유형의 수소화전환 촉매는 불화 알루미나 상에 지지된 니켈 및 텅스텐을 포함하는 촉매이다.

비-황화물 형태로 사용될 수 있는 바람직한 촉매는 산성 지지체 상에 지지된 VIII 족 비-귀금속 (예, 철, 니켈) 을, IB 족 금속 (예, 구리) 과 조합으로 포함한다. 촉매의 표면적은 물 흡수에 의해 측정되는 바와 같이 200 내지 500 m²/g 의 범위, 바람직하게는 0.35 내지 0.80 ml/g 이고, 벌크 밀도는 약 0.5 내지 1.0 g/ml 이다. 촉매 지지체는 바람직하게는 알루미나가 약 30 중량% 미만, 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량% 의 양으로 존재하는 비결정질 실리카-알루미나이다. 또한, 지지체는 소량 (예, 20 내지 30 중량%) 의 결합제, 예를 들어, 알루미나, 실리카, IVA 족 산화 금속, 및 다양한 유형의 점토, 마그네시아 등, 바람직하게는 알루미나를 함유할 수 있다.

비결정질 실리카-알루미나 미소구체의 제조는 [Ryland, Lloyd B., Tamele, M.W., and Wilson, J.N., Cracking Catalysts, Catalysis: volume VII, Ed. Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, pp. 5-9] 에 기재되어 있다.

지지체 상에 용액으로부터 금속을 공-함침시키고, 100 내지 150 °C 에서 건조, 및 200 내지 550 °C 공기 중에서 하소시켜 촉매를 제조한다. VIII 족 금속은 약 15 중량% 미만, 바람직하게는 1 내지 12 중량% 의 양으로 존재하는 반면, IB 족 금속은 통상 더 적은 양, 예를 들어 VIII 족 금속에 대해 1:2 내지 약 1:20 중량 비의 양으로 존재한다.

전형적인 촉매는 하기에 제시된다:

Ni, 중량% 2.5-3.5

Cu, 중량% 0.25-0.35

Al₂O₃-SiO₂ 중량% 65-75

Al₂O₃ (결합제) 중량% 25-30

표면적 290-325 m²/g

공극 부피 (Hg) 0.35-0.45 ml/g

벌크 밀도 0.58-0.68 g/ml

적합한 수소화전환 촉매의 또다른 계열은 적합하게는 하나 이상의 VIII 족 금속 성분, 바람직하게는 Pt 및/또는 Pd 를 수소화 성분으로서 포함하는, 제올라이트계 물질 기재의 것들이다. 그러면, 적합한 제올라이트계 물질은, 제올라이트 Y, Ultra Stable Y, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, ZSM-35, SSZ-32, 페리에라이트, 제올라이트 베타, 모르데나이트 및 실리카-알루미늄오포스페이트, 예컨대 SAPO-11 및 SAPO-31 또는 상기 분자체를 포함하는 촉매의 조합이 포함된다. 적합한 수소이성질체화 촉매 및 방법의 예는, 예를 들어 WO-A-9201657, WO-A-0107538 또는 US-A-20040065581 에 기재되어 있다.

단계 (b) 가 생략될 수 있는 방법은 예를 들어 US-A-20040065581 및 EP-A-1029029 에 기재되어 있다. 상기 공보에는 공급물을 백금/제올라이트 베타와 접촉시킨 후, 유출물을 백금/ZSM-48 또는 백금/ZSM-23 탈락스화 촉매와 직접 접촉시켜, 좁은 비등 피서-트롭쉬 유래 왁스의 베이스 오일로의 전환이 기재되어 있다. 이러한 라인-업에서 석유 유래 공급물은 유리하게는 본 발명에 따른 백금/ZSM-48 또는 백금/ZSM-23 촉매와 접촉시키기 전에 첨가할 수 있다.

단계 (a) 에서 공급물을 승온 및 승압에서 촉매의 존재하에 수소와 접촉시킨다. 온도는 전형적으로 175 내지 380 °C, 바람직하게는 250 °C 초과, 더욱 바람직하게는 300 내지 370 °C 의 범위일 것이다. 압력은 전형적으로 10 내지 250 bar, 바람직하게는 20 내지 80 bar 의 범위일 것이다. 수소는 100 내지 10000 NI/l/hr, 바람직하게는 500 내지 5000 NI/l/hr 의 기체 시간 당 공간 속도로 공급할 수 있다. 탄화수소 공급물은 0.1 내지 5 kg/l/hr, 바람직하게는 0.5 kg/l/hr 초과, 더욱 바람직하게는 2 kg/l/hr 미만의 중량 시간 당 공간 속도로 제공할 수 있다. 수소 대 탄화수소 공급물의 비는 100 내지 5000 NI/kg 의 범위이고, 바람직하게는 250 내지 2500 NI/kg 이다.

370 °C 미만에서 끓는 분획에 대한 통과물 당 반응하는 370 °C 초과에서 끓는 공급물의 중량% 로 정의되는 단계 (a) 에서의 전환도는 20 중량% 이상, 바람직하게는 25 중량% 이상이나, 바람직하게는 80 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이하이다. 상기 정의에서 사용되는 바와 같은 공급물은 단계 (a) 로 공급된 총 탄화수소 공급물이고, 그러므로 또한 단계 (b) 에서 수득되는 고비등 분획의 임의의 재순환물이다.

단계 (b) 에서 단계 (a) 의 생성물을 하나 이상의 기체 오일 분획 및 바람직하게는 T10 중량% 비등점이 200 내지 450 °C 인 피서-트롭쉬 유래 공급물로 분리한다. 고비등 분획이 피서-트롭쉬 공급물로부터 분리되는 경우, 상기 공급물의 T90 중량% 는 바람직하게는 300 °C, 바람직하게는 430 내지 550 °C 이다. 분리는 바람직하게는 대략 대기 조건에서, 바람직하게는 1.2 내지 2 bara 의 압력에서 첫번째 증류에 의해 수행되며, 이때 기체 오일 생성물 및 저비등 분획, 예컨대 나프타 및 케로신 분획이 단계 (a) 의 생성물의 고비등 분획으로부터 분리된다. 적합하게는 95 중량% 이상이 370 °C 초과에서 끓는 고비등 분획은, 고비등 분획이 분리되는 진공 증류 단계에서 추가로 분리될 수 있다. 진공 증류는 적합하게는 0.001 내지 0.05 bara 의 압력에서 수행된다.

단계 (b) 의 진공 증류는 바람직하게는 바람직한 피서 트롭쉬 유래 공급물이, 베이스 오일 최종 생성물(들) 특성과 관련된, 특정 범위에서 끓고, 동점도를 갖는 것으로 수득되도록 조작된다. 피서 트롭쉬 유래 공급물의 100 °C 에서의 동점도는 바람직하게는 3 내지 10 cSt 이다.

석유 유래 및 피서-트롭쉬 유래 공급물의 혼합물은 적합하게는 베이스 오일 생성물의 바람직한 점도에 해당하는 점도를 가질 것이다. 바람직하게는 혼합물의 100 °C 에서의 동점도는 3 내지 10 cSt 이다. 적합한 증류물 분획은 T10 중량% 비등점이 200 내지 450 °C, 바람직하게는 300 내지 420 °C 이고, T90 중량% 비등점이 300 내지 550 °C, 바람직하게는 400 내지 550 °C 이다. 혼합물 중의 석유 유래 공급물의 분획은 바람직하게는 5 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 10 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 30 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 25 중량% 미만이다. 혼합물 중의 석유-유래 공급물의 실제 함량은 물론 상기 공급물 중의 파라핀 함량에 따라 다를 것이다. 혼합물은 바람직하게는 50 ppm 미만의 황 및/또는 10 ppm 미만의 질소를 함유할 것이다.

바람직한 구현예에서 피서-트롭쉬 유래 공급물은 표적 유동점으로 추가 탈락스화하기 위해 두 가지 공급물을 혼합하기 전에, 석유 유래 공급물의 유동점과 근접한 유동점으로 부분적으로 탈락스화한다. 상기 구현예의 장점은, 그러므로 석유 공급물의 증류물 또는 더 가벼운 생성물로의 전환도가 최소화된다는 것이다. 여기서 '유동점과 근접하다' 라는 것은 피서-트롭쉬 유래 공급물의 유동점 및 석유 유래 공급물의 유동점 사이의 차이가 40 °C 미만, 바람직하게는 20 °C 미만인 것을 의미한다. 유동점은 단계 (b) 로의 전체 공급물의 유동점이다. 피서-트롭쉬 유래 공급물의 유동점의 강하는 적합하게는 본원에 기재된 촉매적 탈락스화 공정에 의해 수행된다. 더욱 바람직하게는 예비-탈락스화를 촉매적 탈락스화 반응기의 상부

층에서 수행하고, 조합된 공급물을 탈락스화 반응기의 더 낮은 층, 즉 더욱 다운스트림인 층 중에 그의 표적 유동점으로 탈락스화하는 중간물 단계에서 석유 유래 공급물을 첨가한다. 상부 촉매층 및 더 낮은 촉매층 중의 탈락스화 촉매의 부피 비는 1:9 내지 9:1, 더욱 바람직하게는 3:1 내지 5:1 이다.

촉매적 유동점 강하 처리는 베이스 오일의 유동점을 10 °C 초과, 바람직하게는 20 °C 초과, 더욱 바람직하게는 25 °C 초과 까지 강하시키는 모든 공정인 것으로 이해된다.

촉매적 탈락스화 또는 유동점 강하 공정을 촉매 및 수소의 존재하에서 혼합물의 유동점을 상기 기재된 바와 같이 강하시키는 임의의 공정에 의해 수행할 수 있다. 적합한 탈락스화 촉매는 분자체 및 임의로 수소화 작용을 갖는 금속, 예컨대 VIII 족 금속과 조합으로 포함하는 이중 촉매이다. 분자체, 및 더욱 적합하게는 중간 공극 크기 제올라이트는, 촉매적 탈락스화 조건하에서 증류물 베이스 오일 선구 분획의 유동점을 강하시키기 위한 양호한 촉매능을 나타낸다. 바람직하게는 중간 공극 크기 제올라이트는 공극 직경이 0.35 내지 0.8 nm 이다. 적합한 중간 공극 크기 제올라이트는 모르데나이트, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, SSZ-32, ZSM-35 및 ZSM-48 이다. 분자체의 또 다른 바람직한 군은 예를 들어 US-A-4859311 에서 기재되는 바와 같이 SAPO-11 이 가장 바람직한 실리카-알루미나포스페이트 (SAPO) 물질이다. ZSM-5 는 그의 HZSM-5 형태로 임의의 VIII 족 금속의 부재하에 임의로 사용할 수 있다. 기타 분자체는 바람직하게는 첨가된 VIII 족 금속과 조합으로 사용된다. 적합한 VIII 족 금속은 니켈, 코발트, 백금 및 팔라듐이다. 가능한 조합의 예는 Ni/ZSM-5, Pt/ZSM-23, Pd/ZSM-23, Pt/ZSM-48 및 Pt/SAPO-11 이다. 적합한 분자체 및 탈락스화 조건의 추가 상세사항 및 예는, 예를 들어 WO-A-9718278, US-A-5053373, US-A-5252527 및 US-A-4574043 에 기재되어 있다.

탈락스화 촉매는 적합하게는 또한 결합제를 포함한다. 결합제는 합성 또는 자연적으로 발생하는 (무기) 물질, 예를 들어 점토, 실리카 및/또는 산화 금속일 수 있다. 자연적으로 발생하는 점토는 예를 들어 몬트모릴로나이트 및 카올린 계열의 것이다. 결합제는 바람직하게는 다공성 결합제 물질, 예를 들어 하기 예: 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아 뿐 아니라 3 원 조성물, 예를 들어 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아의 내화성 산화물이다. 더욱 바람직하게는 본질적으로 알루미나가 없는 저 산성 내화성 산화물 결합제 물질이 사용된다. 상기 결합제 물질의 예는 실리카, 지르코니아, 이산화티탄, 이산화게르마늄, 보리아 및 예가 상기 열거된 이들이 2 가지 이상의 혼합물이다. 가장 바람직한 결합제는 실리카이다.

탈락스화 촉매의 바람직한 계열은 상기 기재된 바와 같은 중간체 제올라이트 미소결정 및 상기 기재된 바와 같은 본질적으로 알루미나가 없는 저 산성 내화성 산화물 결합제 물질을 포함하며, 여기서 알루미노실리케이트 제올라이트 미소결정은 표면에 탈알루미나화 처리하여 알루미노실리케이트 제올라이트 미소결정의 표면을 개질시켰다. 바람직한 탈알루미나화 처리는 예를 들어 US-A-5157191 또는 WO-A-2000029511 에서 기재된 바와 같이 결합제 및 제올라이트의 압출물을 플루오로실리케이트 염의 수용액과 접촉시키는 것에 의해서이다. 상기 기재된 바와 같은 적합한 탈락스화 촉매의 예는, 예를 들어 WO-A-200029511 및 EP-B-832171 에서 기재되는 바와 같은 실리카 결합된 및 탈알루미나화 Pt/ZSM-5, 실리카 결합된 및 탈알루미나화 Pt/ZSM-23, 실리카 결합된 및 탈알루미나화 Pt/ZSM-12, 실리카 결합된 및 탈알루미나화 Pt/ZSM-22 이다.

촉매적 탈락스화 조건은 당업계에 공지되고, 전형적으로는 조작 온도가 200 내지 500 °C, 적합하게는 250 내지 400 °C 의 범위, 수소압이 10 내지 200 bar, 바람직하게는 40 내지 70 bar 범위, 중량 시간 당 공간 속도 (WHSV) 가 시간 당 촉매 리터 당 오일 0.1 내지 10 kg (kg/l/hr) 의 범위, 적합하게는 0.2 내지 5 kg/l/hr, 더욱 적합하게는 0.5 내지 3 kg/l/hr 및 수소 대 오일 비가 오일 리터 당 수소 100 내지 2,000 리터 범위인 것이 포함된다. 촉매적 탈락스화 단계에서, 40 내지 70 bar 의 압력에서 온도를 315 내지 375 °C 로 변형시킴으로써, 적합하게는 -60 내지 -10 °C 미만으로 변하는 상이한 유동점 특성을 갖는 베이스 오일을 제조하는 것이 가능하다.

임의로 귀금속 보호층 (guard bed) 을 탈락스화 단계의 바로 업스트림에, 예를 들어 탈락스화 반응기 내의 별도의 촉매층 으로서 위치시킬 수 있다. 이러한 보호층은 본 발명의 탈락스화 공정에 대한 공급물 내에 존재하는 임의의 잔여 황 및 특히 질소 화합물을 제거하기 위해 유리하다. 이러한 보호층은 연료 수소첨가분해시설 공정의 하부 분획이 석유 유래 공급물로서 사용되는 경우 적합하게 사용된다. 이러한 방법의 예는 참조가 본원에 참조로서 인용된 WO-A-9802503 에 기재되어 있다.

유동점 강하 처리를 수행한 후 상기 처리 동안 형성된 저비등 화합물은, 바람직하게는 증류에 의해, 임의로 초기 하수 단계와 함께 적합하게 제거된다.

유동점 강하 처리의 유출물은 적합하게는 수소화 처리에 적용할 수 있다. 수소화는 상기 기재된 분획화 후 전체 유출물 또는 특정 베이스 오일 등급에 수행할 수 있다. 이것은 감소된 유동점 생성물 중의 방향족 화합물의 함량을, 바람직하게는 1 중량% 미만의 값으로 감소시키기 위해 필요할 수 있다. 이러한 수소화는 또한 하이드로피니싱 단계로 불린다. 상기 단계는 적합하게는 180 내지 380 °C 의 온도에서, 10 내지 250 bar, 바람직하게는 100 bar 초과, 더욱 바람직하게는 120 내지 250 bar 의 총압에서 수행된다. WHSV (중량 시간 당 공간 속도) 는 시간 당 촉매 리터 당 오일 0.3 내지 2 kg (kg/l/h) 의 범위이다. 바람직하게는 수소화를 촉매적 탈락스화 반응기로서 동일한 반응기에서 수행한다. 이러한 반응기에서, 탈락스화 촉매 및 수소화 촉매 층을 서로의 상부에 쌓인 층으로 위치시킬 것이다.

수소화 촉매는 적합하게는 분산된 VIII 족 금속을 포함하는 지지된 촉매이다. 가능한 VIII 족 금속은 코발트, 니켈, 팔라듐 및 백금이다. 코발트 및 니켈 함유 촉매는 또한 VIB 족 금속, 적합하게는 몰리브데늄 및 텅스텐을 포함할 수 있다. 적합한 담체 또는 지지체 물질은 저 산성 비결정질 내화성 산화물이다. 적합한 비결정질 내화성 산화물의 예에는 무기 산화물, 예컨대 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 보리아, 실리카-알루미늄, 불화 알루미늄, 불화 실리카-알루미늄 및 상기의 둘 이상의 혼합물이 포함된다.

적합한 수소화 촉매의 예는 니켈-몰리브데늄 함유 촉매 예컨대 KF-847 및 KF-8010 (AKZO Nobel) M-8-24 및 M-8-25 (BASF), 및 C-424, DN-190, HDS-3 및 HDS-4 (Criterion); 니켈-텅스텐 함유 촉매 예컨대 NI-4342 및 NI-4352 (Engelhard) 및 C-454 (Criterion); 코발트-몰리브데늄 함유 촉매 예컨대 KF-330 (AKZO-Nobel), HDS-22 (Criterion) 및 HPC-601 (Engelhard) 이다. 바람직하게는 백금 함유, 더욱 바람직하게는 백금 및 팔라듐 함유 촉매를 사용한다. 상기 팔라듐 및/또는 백금 함유 촉매에 대한 바람직한 지지체는 비결정질 실리카-알루미늄이다. 적합한 실리카-알루미늄 담체의 예는 WO-A-9410263 에 기재되어 있다. 바람직한 촉매는 Criterion Catalyst Company (Houston, TX) 의 시판되는 촉매 C-624 를 예로 하는, 바람직하게는 비결정질 실리카-알루미늄 담체 상에 지지된 팔라듐 및 백금의 합금을 포함한다.

촉매적 유동점 강하 처리 수행 후 또는 임의의 하이드로피니싱 단계 후, 수소를 적합하게는 탈락스/하이드로피니싱된 유출물로부터 분리시키고, 황화수소를 제거하기 위한 수단과 접촉시키고, 상기 촉매적 유동점 강하 처리로 재순환시킨다. 이러한 수단은 수소 재순환 스트림의 아민 세척일 수 있다. 재순환 스트림 내의 황화수소의 함량이 낮은, 예를 들어 100 ppm 미만, 또는 심지어 20 ppm 미만인 것으로 예상되는 경우, 상기 스트림을 적합한 흡착제와 접촉시키는 것이 바람직할 것이다. 적합한 이종 흡착제의 예는 금속 또는 금속의 산화물 (금속(들) 은 Fe, Ni, Co, Ag, Sn, Re, Mo, Cu, Pt, Pd 및 Zn 으로부터 선택됨) 중 하나 이상을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 금속은 Fe, Ni, Co, Cu, 및 Zn 중 하나 이상이다. 더욱 바람직한 구현예에서, 흡착제는 산화아연이다. 흡착제는 예를 들어, 표면적, 공극 부피, 및 공극 직경을 증가시키기 위해 무기 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 적합한 지지체 물질은, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 탄소, 규소 카르바이드, 규조토, 비결정질 및 결정질 실리카-알루미늄, 실리카-마그네시아, 알루미늄노포스페이트, 보리아, 티타니아, 및 산화아연을 포함하나 반드시 이에 한정되지는 않는, 하나 이상의 무기 내화성 지지체 물질을 함유한다. 바람직한 지지체 물질에는 알루미늄, 지르코니아, 및 실리카가 포함된다. 금속(들) 또는 산화 금속(들) 은 당업계에 공지된 통상적인 기술에 의해 상기 지지체 상에 적재될 수 있다. 적합한 지지된 금속 및 산화 금속 기재의 재순환 가능한 황 흡착제의 비-제한적인 예에는: Co/Al₂O₃; Co/SiO₂; Co/TiO₂; Co/ZrO₂; Ni/Al₂O₃; Ni/SiO₂; Ni/ZrO₂; Cu/Al₂O₃; Cu/SiO₂; Cu/ZrO₂; Fe/Al₂O₃; Fe/SiO₂; Fe/ZrO₂; Co/Cu/Al₂O₃; Co/Cu/SiO₂; Ni/Cu/SiO₂; Ni/Cu/ZrO₂; Co/Pt/Al₂O₃; Co/Pd/SiO₂; Co/Sn/Al₂O₃; Ni/Sn/SiO₂; Zn/Al₂O₃, ZnO/SiO₂, Co/ZnO; Mo/ZnO; Ni/ZnO; Co/Mo/ZnO; Ni/Mo/ZnO; Pt/ZnO; Pd/ZnO; Pt/Pd/ZnO 가 포함되나 반드시 이에 한정되지는 않는다. 흡착제는 또한 라니 (Raney) 금속, 목직한 금속, 리에케 (Rieke) 금속, 및 금속 스폰지를 포함하는, 미분된 골격 금속을 포함하나 이에 한정되지 않는, 벌크 산화 금속으로 또는 벌크 금속으로 사용될 수 있다. 상기 접촉 동안의 온도 및 압력 조건은 바람직하게는 촉매적 유동점 강하에 대해 특정한 범위 내에 있다.

유동점 강하 처리 및 임의의 수소화 처리의 유출물로부터 하나 이상의 베이스 오일 등급이 분획화에 의해 분리될 수 있다. 유리하게는 100 °C 에서의 동점도가 2 내지 10 cSt 이고, 휘발성이 8 내지 11% (CEC L40 T87 에 따라) 이고, 유동점이 -20 내지 -60 °C (ASTM D 97 에 따라) 인 베이스 오일 생성물을 수득할 수 있다.

제조되는 베이스 오일 중의 파라핀의 함량은 바람직하게는 75 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 90 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 80 중량% 초과이다.

상기 기재된 베이스 오일은 적합하게는 자동차 변속기 유액(ATF) 용 베이스 오일, 모터 엔진 오일, 전자제품 오일 또는 변압기 오일 및 냉장고 오일로서의 용도를 발견할 수 있다. SAE J-300 점도 분류법에 따른 0W-x 및 5W-x 특성(식 중, x는 20, 30, 40, 50 또는 60 임)의 모터 엔진 오일과 같은 윤활제 제형을 유리하게는 상기 베이스 오일을 사용하여 제조할 수 있다.

고함량의 부가적인 에스테르 또는 방향족 공동-베이스(co-base) 오일을 첨가할 필요없이 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 베이스 오일로 윤활제 제형을 제조할 수 있다는 것이 발견되고 있다. 바람직하게는 15 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10 중량% 미만의 이러한 에스테르 또는 방향족 공동-베이스 오일이 이러한 제형 중에 존재한다.

피셔-트롭쉬 공정은 종종 베이스 오일의 최종 사용자로부터 멀리 떨어진 위치에서 수행된다. 또한 특정 용도를 위해 최종 사용자는 100% 피셔-트롭쉬 유래 공급물 상에 조작하는 종래 기술 공정에 의해 제조된 고함량 파라핀을 갖는 베이스 오일을 반드시 사용하지는 않아도 된다는 것이 밝혀졌다. 상기 용도를 위해 더 적은 파라핀을 함유하는 미네랄 유래 베이스 오일과의 혼화가 파라핀 함량을 감소시키기 위해 일어나야 할 것이다. 그러나 항상 적합한 미네랄 혼화 성분이 최종 사용자 근처에서 발견되는 경우는 아니다. 상기 설명된 바와 같이, 이러한 혼화 성분은 바람직한 혼화물을 수득하기 위해 적합한 휘발성 및 점도를 갖는 것이 필요하다. 본 발명은 상기 문제를, 먼 위치에서 바람직한 더 낮은 파라핀 베이스 오일을 모든 엄격한 품질 특성을 충족시키길 필요가 없는 석유 유래 공급물로부터 특정 휘발성 및 점도에 더해 유동점 및 점도 지수를 갖도록 제조하여 해결한다. 그러므로, 공정은 예를 들어 석유 유래 공급물이 한 위치로부터 수득되고, 본 공정에 의해 수득된 베이스 오일이 많은 상이한 위치에서 판매되어 수득된다. 바람직한 구현예에서, 석유 유래 공급물은 다른 장소로부터 멀리 떨어진 장소로 운반되고, 본 방법에 의해 제조된 베이스 오일의 일부가 동일한 용기를 사용하는 상기 기타 위치로 운반된다. 그러므로 이것은 두 위치 사이의 운반력의 효율적인 용도가 달성되기 때문에 유리하다.

상기 방법에 따라 수득된 베이스 오일은 피셔-트롭쉬 유래 공급물로부터 배타적으로 제조되는 베이스 오일과 비교해 향상된 쉘 팽창 능력을 갖는다. 이것은 베이스 오일을 자동차 변속기 오일에서의 용도에 특히 적용가능하게 만든다. 자동차 변속기 기어 오일은 잘 알려진 용도이고, 예를 들어 [Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie, Basel, 1984 ISBN 3-527-26022-6, Chapter 11.6, 페이지 279-286]에 기재되어 있다. 바람직한 기어 오일 용도는 객차 변속기 용도 및, 경차 및 중형차 디젤 변속기 용도이다. 수동 및 자동 둘 다의 자동차 변속기 용도는 다양하게 변할 뿐 아니라, 벨트 및 도넛형의 연속 가변 변속기가 바람직한 변속기 오일 용도이다. 본 방법에 의해 수득된 베이스 오일의 또다른 바람직한 용도는 유압유 조성물의 일부로서이다. 유압유는 잘 알려진 용도이고, 예를 들어 [Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie, Basel, 1984 ISBN 3-527-26022-6, Chapter 11.9, 페이지 307-330]에 기재되어 있다. 베이스 오일의 바람직한 용도는 [Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie, Basel, 1984 ISBN 3-527-26022-6, Chapter 11.9.5, 페이지 320]에 기재된 바와 같은 고 점도 지수를 필요로 하는 유압 오일이다. 상기 용도에서의 향상된 베이스 오일 및 이러한 조성물에 사용되는 임의의 첨가제의 함량은 당업자의 지식 및 예를 들어 본 단락에 언급된 일반적인 참조 문헌에 기재된 바와 같은 일반적 지식에 기초해 쉽게 추론할 수 있다.

실시예

실시예 1

표 3에 열거된 특성을 갖는 광범위 비등의 탈락스화되고 하이드로피니싱화된 오일 12.7 중량부를 표 1에 열거된 특성을 갖는 Shell MDS 왁스성 라피네이트(Raffinate) 87.3 중량부와 혼합하였다. 광범위 비등의 탈락스화되고 하이드로피니싱화된 오일을 연료 수소첨가분해시설의 하부 분획의 촉매적 탈락스화에 이은 탈락스화된 유출물에 대한 하이드로피니싱 단계에 의해 제조하였다. 수소첨가분해시설에 미네랄 미정제 공급물의 진공 증류된 물질을 공급하였다.

API II 족 베이스 오일의 상기 혼화물을 표 1에 열거된 특성을 갖는 Shell MDS 왁스성 라피네이트(No. 1)와 혼합하였다.

[표 1]

공급물	광범위 비등의 미네랄 탈락스화되고 하이드로피니싱화된 오일	Shell MDS 왁스성 라피네이트 1
밀도 (D20/4)	0.847	0.784
강하점 (°C)	-24	45
질소 (ppmw)	< 1	< 1

황 (ppmw)	8	<2
100 °C에서의 동점도	4.679	5.098
초기 비등점 (IBP) °C	137	362
IBP-390 °C (중량%)	20.6	2.3
390-520 °C (중량%)	67.9	88.4
520 °C- FBP (중량%)	11.5	9.3
최종 비등점 (FBP) °C	600	573
왁스 함량 (중량%)	왁스 없음	27.1 (*)

(*) -27 °C 에서 용제 탈왁스화 후 측정됨.

상기 혼화물을 0.7 중량% 백금, 25 중량% ZSM-12 및 실리카 결합제로 이루어지는 탈왁스화 촉매와 접촉시켰다. 탈왁스화 조건은 수소 40 bar, WHSV = 1 kg/l/h 였고, 수소 기체 비는 700 Nl/kg 공급물이었다. 두 가지 상이한 반응 온도, 즉 317 °C 에서 실험을 수행하였다.

탈왁스화 단계의 유출물로부터 400 내지 470 °C 에서 끓는 베이스 오일을 저비등 및 고비등 생성물로부터 분리하였다. 상기 분획의 수율은 혼화된 공급물에 대해 40 중량% 였다. 유동점은 -30 °C 였고, 100 °C 에서의 동점도는 4,059 cSt 였고, 점도 지수는 129 였다. 상기 분획의 조성을 하기 기술을 사용하여 분석하였다.

시클로-, 보통 및 이소-파라핀의 본 혼합물 중의 시클로-파라핀 (나프텐계 화합물) 함량을 하기 방법에 의해 측정하였다. 동일한 결과를 야기하는 임의의 기타 방법을 또한 사용할 수 있다. 먼저 베이스 오일 샘플을 정량적 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC) 법 IP368/01 (여기서 유동상으로서 펜탄을 언급된 방법으로 헥산 대신에 사용함) 을 사용하여 극성 (방향족) 상 및 무극성 (포화물) 상으로 분리하였다. 그 다음 포화물 및 방향족 분획을 필드 (Field) 탈착/필드 이온화 (FD/FI) 인터페이스 (여기서, FI ("연성" 이온화 기술) 는 본 특정 베이스 오일 분획의 탄소수 및 수소 결핍에 따라 탄화수소 유형의 정량적 측정에 사용됨) 가 장치된 Finnigan MAT90 질량 분석기를 사용하여 분석하였다. 이러한 연성 이온화 기술을 달성하기 위한 기구 조건은 공급원 온도 30 °C, 추출 전압 5 kV, 방출체 전류 5 mA 및 탐침 온도 램프 40 °C 내지 400 °C (20 °C/분) 이다.

질량 분석 내의 화합물의 유형 분류는 형성되는 특징적인 이온에 의해 측정되고, 보통은 "z 수" 에 의해 분류된다. 이것은 모든 탄화수소 종류에 대한 일반 화학식: C_nH_{2n+z} 에 의해 제시된다. 포화물 상이 방향족 상으로부터 개별적으로 분석되기 때문에, 동일한 화학량론을 갖는 상이한 (시클로)-파라핀의 함량을 측정하는 것이 가능하다. 질량 분석기의 결과는 각 탄화수소 유형의 상대적인 비율 및 포화물 및 방향족 분획의 평균 분자량 및 다분산도를 측정하기 위해 시판 소프트웨어 (폴리 32; Sierra Analytics LLC 에서 시판됨, 3453 Dragoo Park Drive, Modesto, Calif. GA95350 USA) 를 사용하여 진행하였다.

상기 수득되는 바와 같은 400 내지 470 °C 에서 끓는 베이스 오일 분획에 대해, 조성물을 상기 기술을 사용하여 측정하였다. 베이스 오일은 83 중량% 파라핀, 16 중량% 나프텐계 화합물 및 1 중량% 극성 화합물로 이루어졌다.

실시예 2

실시예 1 에서 수득된 베이스 오일 30 ml 및 상기 오일 중에 함침된 2 mm 두께 크기의 엘라스토머 스트립 (니트릴 고무 NBR) 을 100 °C 에서 168 시간 동안 지속시켰다. 168 시간 후, 평균 부피 및 경도를 측정하고 초기 값과 비교하였다. 결과는 표 2 를 참조한다.

비교예 A

실시예 1 의 베이스 오일 대신에 수소화이성질체화된 및 촉매적 탈왁스화된 피셔-트롭쉬 왁스로부터 오로지 수득된 베이스 오일을 사용했던 것을 제외하고는 실시예 2 를 반복하였다. 상기 오일의 유동점, 점도 및 점도 지수는 실시예 1 의 오일과 같았다. 베이스 오일은 92 중량% 의 파라핀으로 이루어졌다. 결과는 표 2 를 참조한다.

[표 2]

		실시에 2	비교 A
평균 부피	초기 (g/cm ³)	0.8274	0.8122
	최종 (g/cm ³)	0.8534	0.8343
변화	%	3.1	2.7
평균 경도	초기*	84	83
	최종	81	81
변화	%	-3.6	-2.0

(*) BS903:Part A16:1987/ISO 1817-1985 에 의해 측정됨

표 2 에서의 결과는 실시예 1 의 베이스 오일이 향상된 쉘 팽창 능력을 갖는다는 것을 보여준다.

실시예 3

표 3 에 열거된 특성을 갖는 왁스성 라피네이트 공급물 (No. 2) 과 '제 1 의' 탈왁스화 조건에서의 실시예 1 에서 사용된 탈왁스화 촉매를 접촉시켜 부분적으로 탈왁스화된 피셔-트롭쉬 유래 공급물을 제조하였다. '제 1 의' 탈왁스화 조건은 수소 40 bar, 반응기 온도 306 °C, WHSV = 1.67 kg/l/h, 및 수소 가스 비 750 NI/kg 공급물이었다. 유출물을 표 3 에 보고된 바와 같이 분석하였다.

부분적으로 탈왁스화된 피셔-트롭쉬 공급물 88.5 중량부를 표 3 에서 열거된 특성을 갖는 광범위 비등의 탈왁스화되고 하이드로피니싱화된 오일 11.5 중량부와 혼합시켰다.

부분적으로 탈왁스화된 피셔-트롭쉬 공급물 및 광범위 비등의 미네랄 탈왁스화되고 하이드로피니싱화된 오일-2 의 유동점 차이는 +6 °C 였다.

[표 3]

공급물	왁스성 라피네이트 2	광범위 비등의 미네랄 탈왁스화되고 하이드로피니싱화된 오일-2	부분적으로 탈왁스화된 피셔-트롭쉬 공급물
밀도 (D20/4)	0.784	0.863	0.814
강하점 (°C)	+42	-15	-9
질소 (ppmw)	< 1	< 1	< 1
황 (ppmw)	< 2	33	< 2
100 °C에서의 동점도	5.12	6.99	4.6
초기 비등점 (IBP) °C	356	341	203
IBP-390 °C (중량%)	6	8.8	11.3
390-520 °C (중량%)	82	85.2	78.3
520 °C- FBP (중량%)	12	6	10.4
최종 비등점 (FBP) °C	565	559	565
왁스 함량 (중량%)	18.2(*)	왁스 없음	분석하지 않음

(*) -27 °C 에서 용제 탈왁스화 후 측정함.

상기 제조된 바와 같은 혼합된 공급물을 실시예 1 에서 사용된 탈왁스화 촉매와 접촉시켰다. '제 2 의' 탈왁스화 조건은 수소 40 bar, 반응기 온도 315 °C, WHSV = 2.83 kg/l/h, 및 수소 가스 비 500 NI/kg 공급물이었다.

제 2 의 탈왁스화 단계의 유출물로부터, 400 및 470 °C 분획을 표 3 의 본래 Shell MDS 왁스성 라피네이트 및 광범위 비등의 미네랄 탈왁스화되고 하이드로피니싱화된 오일-2 에서 계산된 바와 같이 수율 42 중량% 로 수득하였다.

50 °C 초과에서 끓는 분획의 유동점은 -30 °C 였고, 담점은 -24 °C 였고, 100 °C 에서의 동점도는 4.103 cSt 였다.