

도 1a

명세서

기술분야

본 발명은 저급 윤활 기유(lube basestock) 또는 블렌딩 저장액(blending stocks), 특히 자동차 트랜스미션 유체(ATF) 저장액 또는 블렌딩 저장액으로서 유용한 저 점도 및 고 점도 지수(VI)의 윤활유 물질의 제조 방법 및 이러한 저장액을 이용하여 생성된 제형화 생성물에 관한 것이다.

배경기술

왁스 이성질체 오일은 윤활 기유로서 고품질을 지닌 광유의 대체품으로 개발 중이다. 이러한 오일은 승용차 모터 오일 및 그리스(grease)와 같은 다양한 용도에 사용되는 것으로 알려져 있다.

왁스 이성질체 오일 및 그의 제조 방법은 미국 특허 제 3,308,052 호; 미국 특허 제 5,059,299 호; 미국 특허 제 5,158,671 호; 미국 특허 제 4,906,601 호; 미국 특허 제 4,959,337 호; 미국 특허 제 4,929,795 호; 미국 특허 제 4,900,707 호; 미국 특허 제 4,937,399 호; 미국 특허 제 4,919,786 호; 미국 특허 제 5,182,248 호; 미국 특허 제 4,943,672 호; 미국 특허 제 5,200,382 호; 미국 특허 제 4,992,159 호; 미국 특허 제 4,923,588 호; 미국 특허 제 5,290,426 호; 미국 특허 제 5,135,638 호; 미국 특허 제 5,246,566 호; 미국 특허 제 5,282,958 호; 미국 특허 제 5,027,528 호; 미국 특허 제 4,975,177 호; 미국 특허 제 4,919,788 호를 포함하는 수많은 특허 참고문헌에 기술되어 있다.

자동차 트랜스미션 유체(ATF)는 마찰 개질된 유체 및 마찰 개질되지 않은 유체의 2개의 주요 그룹으로 나누어지고, 자동차 및 상용차 서비스에 사용된다. 마찰 개질된 유체 및 마찰 개질되지 않은 유체는 일반적으로 높은 내열성 및 산화 방지성, 저온 유동성, 높은 호환성, 발포 억제성, 내식성 및 내마모성과 같은 기본적인 필요조건들이 유사하다. 상기 2가지 유체 형태는 높은 미끄럼 속도에서 유사한 마찰 특성을 갖는다. 상이한 자동차 트랜스미션 제조자는 미끄럼 속도가 0에 근접할 때(클러치가 잠길 때) 사용된 유체에서 다소 상이한 특성을 요한다. 몇몇 제조자는 그들의 트랜스미션에 사용된 ATF가 마찰 계수의 감소(즉, 미끄럼성이 더 큼)를 나타내는 것으로 명시하는 한편, 다른 제조자들은 마찰 계수의 증가를 원한다. ATF는 세제, 분산제, 마모 방지제, 녹방지제, 마찰 개질제 및 소포제를 함유한다. 완전히 제형화된 유체는 자동차 트랜스미션에 사용된 합성 고무 봉인과 상용성이어야 한다. 현재 완전히 제형화된 ATF는 40°C에서 30 내지 60, 100°C에서 약 4.1 내지 10의 동적 점도(cSt); 약 -30 내지 약 -45°C에서 200 포아즈, -26 내지 -40°C에서 100 포아즈 및 약 -21 내지 약 -35°C에서 50 포아즈의 브룩필드 점도(Brookfield viscosity); 약 150 내지 약 220°C의 인화점(COC); 약 -36 내지 48°C의 유동점; 약 2 내지 약 2.5의 색(ASTM) 및 약 -35 내지 약 80°C의 작동 온도를 갖는다.

ATF의 성능 필요조건이 증가함에 따라, 광유 외의 기유가 고려되어야 할 것이다; 그러나, 부가적이고 증가하는 엄격한 작동 및 성능 세부사항을 충족시키는 것 이외에, 모터 윤활유, 자동차 트랜스미션 유체 등과 같은 차세대 윤활유 생성물이 고생분해성에 의해 입증된 바와 같이 환경친화적인 것이 바람직할 것이지만, 절대적으로 필요한 것은 아니다.

발명의 요약

본 발명은 400 내지 500°C의 평균 비점을 갖고 약 20 내지 45°C의 표준 편차(σ)를 갖고, 20% 이하의 오일을 함유하고 100°C에서 4 내지 10cSt의 점도를 갖는 왁스를 280 내지 400°C의 온도, 500 내지 3,000psi의 수소분압, 500 내지 5,000 SCF H₂/bb1의 수소처리 기체 속도 및 0.1 내지 2.0 LHSV의 유속으로 수소처리하는 단계; 수소처리된 왁스를 10% 이상의 370°C-로의 전환율을 달성하도록 이성질화 촉매를 통해 이성질화하는 단계(HIVAC 토폭); 생성된 이성질체를 분별증류하여 100°C에서 약 3.0 내지 5.0cSt의 점도를 갖고, 약 340°C 초과에서 비등하는 분획물을 회수하는 단계; 및 회수된 분획물을 탈락성하는 단계를 포함하는, 100°C에서 약 3.0 내지 5.0cSt의 점도, 250°C에서 10 내지 40의 노악 휘발도(Noack Volatility), 110 내지 160의 점도 지수, 98% 초과 포화물 함량 및 -20°C 미만의 유동점을 갖는 것을 특징으로 하는 왁스 이성질체 오일의 제조 방법에 관한 것이다.

다른 실시태양에서, 본 발명은 이소파라핀계 기유에 있어서 100°C에서의 기유의 점도(V100)와 이소파라핀의 구조 사이의 관계, 즉 ATF에 대해 마련된 "자유 탄소 지수(FCD)"가 있다는 사실을 발견한 것에 기초한다. 그 관계는 수학적식 $P=(V100)^2$

FCI으로 나타난다. ATF에 있어서, P는 50을 초과하지 않아야 한다. 따라서, 본 발명은 또한 3.0cSt 이상의 100℃에서의 점도(V100) 및 수학적 $P=(V100)^2$ FCI에서 곱(P)이 50을 초과하지 않는 자유 탄소 지수(FCI)를 갖는 자동차 트랜스미션 유체에 적합한 이소파라핀계 기유에 관한 것이다.

또 다른 실시태양은 3.0cSt 초과 100℃에서의 점도(V100) 및 수학적 $P=(V100)^2$ FCI에서 곱(P)이 50을 초과하지 않는 FCI를 갖는 이소파라핀계 기유를 주성분으로 포함하고; 또한 유동점 강하제, 점도 지수 개선제, 유동 개선제, 세제, 억제제, 밀봉 팽윤제, 녹방지제 및 소포제중 1종 이상을 포함하는 첨가제 패키지를 소수 성분으로 포함하는 자동차 트랜스미션 유체에 관한 것이다.

본 발명의 이들 및 기타 실시태양은 하기에 상세히 기술할 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1(a) 및 도 1(b)는 산업에 현재 적용되고 있는 브룩필드 점도와 점도 지수의 관계, 즉 VI가 증가할수록 브룩필드 점도는 감소함을 도시하는 그래프이다.

도 2는 3가지 상이한 오일 함량을 갖는 150N 왁스 시료를 수소화이성질화함으로써 제조된 3가지 오일 시료의 노약 휘발도와 점도의 관계, 및 상이한 왁스 수소처리 조건이 그 관계에 미치는 영향을 도시하는 그래프이다.

도 3은 브룩필드 점도가 이성질화 전환율과 이성질화 분별증류 절단점에 의해 영향을 받고, 통상적인 이해와는 대조적으로, 본 발명의 생성물은 VI가 감소할수록 브룩필드 점도가 감소한다(향상된다)는 것을 도시하는 그래프이다.

도 4는 상이한 자유 탄소 지수(Free Carbon Index)를 갖는 3가지 이소파라핀의 개략적인 대표도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 포화물 함량이 98% 초과이고, 승용차 오일 및 대형 디젤 오일용 저급 윤활 기유 또는 블렌딩 저장액으로서 유용하고, -40℃에서 약 10,000cSt 미만의 브룩필드 점도를 갖는 제형화된 자동차 트랜스미션 유체(ATF)를 생성하는 자동차 트랜스미션 유체로서 특히 유용한 저 점도 윤활유 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법으로 제조된 윤활유 물질은 그의 높은 생분해성, 낮은 점도, 낮은 노약 휘발도 및 높은 포화물 함량으로 특징지어 진다.

CEC-L-33-82 시험에 의해 측정된, 윤활유 물질의 생분해성은 약 70% 초과, 바람직하게는 약 80% 초과, 보다 바람직하게는 약 85% 초과, 가장 바람직하게는 약 90% 초과이다.

CEC-L-33-82 시험(이하, "CEC 시험"으로 지칭됨)은 물질의 생분해성을 측정하기 위해 유럽에서 대중적이고 널리 사용되는 시험이다. 상기 시험은 일차적으로 물질의 생분해도를 측정한 다음 적외선(IR) 스펙트럼에서 메틸렌 C-H 신장의 감소를 측정한다. 상기 시험은 노폐물 침지 종균으로서 하수 처리장의 미생물을 이용하는 호기성 수중 시험이다. 미생물의 부득이한 변이성 때문에, 상이한 공급원(또는 심지어 동일하지만 상이한 시간에 수집된 공급원)으로부터의 미생물을 사용하여 얻은 데이터를 직접 비교해서는 안된다. 그러나, 변이성에도 불구하고, CEC 시험은 통계학적 도구로서 및 생분해 경향을 입증하고 관찰하는 수단으로서 가치가 있다. 그러나, CEC 시험은, 노폐물 또는 오일이 미생물의 공급원에 관계없이 오일 또는 노폐물의 80%가 21일 이내에 생분해될 수 있음을 제공하는 독일의 "블루 엔젤(Blue Angel)" 기준을 만족시키고 통과하는지의 여부를 결정하기 위해 사용된다.

미래에는 자동차 트랜스미션 유체 및 유압 오일이 더 낮은 브룩필드 점도 및 높은 생분해성을 비롯하여, 증가하는 엄격한 요구조건을 만족시켜야 할 것이다. 현재 ATF는 -40℃에서 약 15,000cSt의 브룩필드 점도를 만족시켜야 하지만, 미래에는 80 이상의 CEC 생분해성이 요구됨과 함께, -40℃에서 15,000cSt 미만, 바람직하게는 약 10,000cSt 미만의 브룩필드 점도가 요구될 것이다. PAO는 현재 첨가제 패키지에 따라 약 3600의 브룩필드 점도를 나타내지만, 50 내지 80의 생분해성을 갖는다.

뜻밖에도, 본 발명에 따라 제조된 기유를 사용하여 제형화된 ATF는 V100이 이소파라핀계 기유의 100℃에서의 점도이고, FCI가 기유의 자유 탄소 지수인 수학적 $P=(V100)^2$ FCI에서 곱(P)이 50 미만일 때, 약 10,000 미만의 브룩필드 점도를 나

타낸다는 것을 발견했다. 바람직한 실시태양에서, P는 15 내지 45이다. "자유 탄소 지수"는 말단 탄소로부터 4개 이상의 탄소수 및 측쇄로부터 3개 이상의 탄소수 만큼 떨어져서 위치하는 이소파라핀 내의 탄소 원자의 수의 측정치이다. 그러므로, 도 4에서 구조 A는 이러한 기준을 만족시키는 8개의 탄소수를 갖고 A는 8의 FCI를 갖는다. 유사하게, 구조 B 및 구조 C는 각각 4와 2의 FCI를 갖는다. 이소파라핀 기유의 FCI는, ¹³C NMR(400 MHz)를 이용하여 이소파라핀 시료 내의 메틸렌기의 함량(%)을 계산하고, 얻어진 함량(%)에 ASTM 시험 방법 2502에 의해 측정된 시료의 계산된 평균 탄소 수를 곱하고, 100으로 나눔으로써 결정할 수 있다.

FCI는 400 MHz 분광계를 사용하는 ¹³C NMR 분석에 기초하여 하기와 같이 추가로 설명된다. 탄소수 9 초과인 모든 노르말 파라핀은, 말단 메틸 탄소(α), 분자 말단으로부터 두 번째, 세 번째 및 네 번째 위치의 메틸렌의 탄소(각각 β , γ 및 δ) 및 보통의 화학적 이동(ϵ)을 갖는 주쇄중의 나머지 탄소 원자에 해당하는 등적이 아닌 5개의 NMR 흡수만을 가진다. α , β , γ 및 δ 의 강도는 동일하고, ϵ 의 강도는 분자의 길이에 좌우된다. 유사하게, 이소-파라핀 주쇄 상의 측면 분지는 독특한 화학적 이동을 갖고 측쇄의 존재는 그것이 고정되는 주쇄 상의 3차 탄소(분지점)에 독특한 이동을 일으킨다. 더욱이, 이는 또한 분지점으로부터 세 번째 탄소 이내의 화학적 장소(site)를 교란시켜서 독특한 화학적 이동(α' , β 및 γ')을 부여한다.

그 다음, 자유 탄소 지수(FCI)는, 기유의 ¹³C NMR 스펙트럼의 전체 탄소 중으로부터 측정된 ϵ 메틸렌을 ASTM 방법 2502로부터 계산된 기유의 평균 탄소수로 나누고, 그 후 100으로 나눈 퍼센트이다.

도 3은 엄격함의 정도가 상이하게 수소처리된 왁스 시료로부터 제조된 이성질체의 많은 시료 분획물에 대한 점도 지수를 포함하는 -40°C에서의 브룩필드 점도와 370°C에서의 전환율 사이에 존재하는 관계를 나타낸다. 수득된 이성질체중 상이한 분획물을 취함으로써 상이한 점도를 갖는 오일이 회수된다. 도시된 바와 같이, 점도 지수가 감소함에 따라 브룩필드 점도는 향상된다(즉, 감소한다). 이것은 당해 기술분야의 숙련가가 현재 이해하고 있는 바와 상반되는 것이다.

본 발명의 유틸유 물질은 탄화수소 오일을 용매 탈락성함으로써 수득한 석유 슬랙 왁스와 같은 천연 왁스, 또는 합성 가스를 이용하여 피셔-트로프시 공정(Fischer Tropsh process)에 의해 생성된 것과 같은 합성 왁스일 수 있는 왁스 공급물을 수소화이성질화함으로써 제조된다.

왁스 공급물은 100 내지 600N 왁스, 바람직하게는 100 내지 250N 왁스의 특성을 나타내고, 약 400 내지 500°C, 바람직하게는 약 420 내지 450°C의 평균 비점을 갖고, 약 20 내지 45°C, 바람직하게는 약 25 내지 35°C의 표준 편차(σ)를 갖고, 약 25% 이하의 오일을 함유하는 임의의 천연 왁스 또는 합성 왁스로부터 선택된다. 약 4 내지 10cSt의 100°C에서의 점도를 갖는 왁스가 수소화이성질화에 의해 본 발명의 저 점도 유틸유 물질로의 전환에 적합한 공급물이다.

천연 석유 공급원(즉, 슬랙 왁스)으로부터 확보된 왁스 공급물은 생성된 최종 유틸유 물질 (뿐만아니라 이 물질을 이용하여 제조된 임의의 제형화된 생성물)에 바람직하지 않은 양의 황 및 질소 화합물 둘다를 함유하고, 이성질화 촉매, 특히 불소화 알루미늄 상의 백금과 같은 귀금속 이성질화 촉매를 비활성화시키는 것으로 공지되어 있다.

따라서, 공급물은 1 내지 20ppm 이하, 바람직하게는 5ppm 미만의 황 및 5ppm 이하, 바람직하게는 2ppm 미만의 질소를 함유하는 것이 바람직하다.

이러한 목적을 이루기 위하여 황 및 질소 함량을 감소시킬 필요가 있으면 공급물은 수소처리될 수 있다.

수소처리는 알루미늄 상의 Ni/Mo, 알루미늄 상의 Co/Mo, 알루미늄 상의 Co/Ni/Mo와 같은 임의의 전형적인 수소처리 촉매(예를 들어, KF-840, KF-843, HDN-30, HDN-60, 크리티리아(Criteria) C-411 등)를 이용하여 수행될 수 있다. 미국 특허 제 5,122,258 호에 기술된 바와 같은 벌크 촉매가 사용될 수도 있고, 또한 바람직하다.

수소처리는 280 내지 400°C, 바람직하게는 340 내지 380°C, 가장 바람직하게는 345 내지 370°C의 온도, 500 내지 3,000psi(3.45 내지 20.7mPa)의 수소분압, 500 내지 5,000 SCF/B(89 내지 890m³ H₂/m³ 오일)의 수소 처리 가스 속도 및 0.1 내지 2.0 LHSV의 유속으로 수행된다.

약 5% 초과인 왁스중 오일(OIW)의 오일 함량을 갖는 공급물 왁스를 취급할 때, 인용된 범위중 더 엄격한 경계치의 조건, 즉 약 5% 초과인 OIW를 갖는 왁스 공급물에 있어서, 오일 함량이 더 높은 왁스에 사용되는 온도 범위인 340 내지 380°C의 온도에서 수소처리가 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 약 10%의 OIW를 갖는 왁스 공급물에 있어서는, 약 365°C의 온도에서 수소처리하는 것이 더 낮은 오일 함량(3 내지 5% 이하)의 왁스 공급물에 일반적으로 충분한 345°C에서 수소처

리하는 것에 비하여 바람직하다. 특정한 생성물의 세부사항을 만족시키는 생성물을 생산하는 것이 목적인 경우가 특히 이에 해당된다. 따라서, 5% OIW 이상의 왁스 공급물을 갖는 공급물로부터 100°C에서 약 3.5cSt의 동적 점도, 250°C에서 약 20의 노약 휘발도, 및 약 -25°C의 유동점을 갖는 ATF 용도에 적합한 윤활 물질을 고 수율로 생산하는 것이 목적이라면, 도 2에 도시된 바와 같이 공급물을 345°C 이상, 바람직하게는 약 365°C 이상에서 수소처리하는 것이 바람직하다.

이어, 수소처리된 공급물을 전형적인 수소화이성질화(HIVAC 토핑) 조건하에 이성질화 촉매와 접촉시켜 75% 미만, 바람직하게는 약 35 내지 45%의 370°C-로의 전환율을 달성한다. 사용된 조건으로는 약 270 내지 400°C, 바람직하게는 약 300 내지 360°C의 온도, 약 500 내지 3,000psi(3.45 내지 20.7mPa)의 수소분압, 바람직하게는 1,000 내지 1,500psi(6.9 내지 10.3mPa)의 수소분압, 약 100 내지 10,000 SCF H₂/B(17.8 내지 1,780m³/m³)의 수소 처리 기체 속도 및 약 0.1 내지 10v/v/hr, 바람직하게는 약 1 내지 2v/v/hr의 유속을 들 수 있다.

이어, 회수된 이성질체를 분별증류하고, 용매 탈착한다. 분별증류 및 탈착은 임의의 순서로 실시할 수 있으나, 이어 더 작은 부피의 물질을 처리할 필요가 있을 때는 분별증류 후 탈착하는 것이 바람직하다.

이성질체를 분별증류하여 100°C에서 목적하는 동적 점도를 갖는 분획물을 회수한다. 전형적으로, 분별증류 절단점에 영향을 미치는 인자는 전환율 및 왁스 내의 오일 함량일 것이다.

케톤(예를 들어, 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)), 방향족 탄화수소(예를 들어, 톨루엔) 및 이들의 혼합물과 같은 임의의 전형적인 탈착용매 뿐 아니라 프로판 등과 같은 자동 냉동 탈착용매를 사용하여 탈착을 실시한다. 바람직한 탈착용매는 약 3:1 내지 1:3, 바람직하게는 50:50의 비율로, 공급물 상에 약 4 대 1, 바람직하게는 약 3 대 1의 희석율로 사용된 MEK/MIBK이다.

탈착을 실시하여 약 -20°C 이하의 유동점을 달성한다.

이성질체를 분별증류하여 약 340°C 초과에서 비등하는 부분을 회수한다(340°C의 절단점).

상술한 바와 같이, HIVAC 토핑에 의해 측정시 20 내지 75%의 370°C-물질로의 왁스 전환율, 바람직하게는 35 내지 45%의 370°C-물질로의 왁스 전환율을 수득하도록, 수소화이성질화를 수행한다.

이성질화 촉매 성분은, VI B족 금속, VII B족 금속, VIII족 금속 및 이의 혼합물, 바람직하게는 VIII족 금속, 보다 바람직하게는 VIII족 귀금속, 가장 바람직하게는 Pt 또는 Pd로 구성된 군중에서 선택된 촉매 활성 금속이 침착되어 있고 선택적으로 할로젠, 인, 붕소, 이트리아 또는 마그네시아 등, 바람직하게는 할로젠, 이트리아 또는 마그네시아, 가장 바람직하게는 불소와 같은 촉진제 또는 도판트를 선택적으로 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체 기본 물질(예를 들어, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 티탄 등)과 같은 임의의 전형적인 이성질화 촉매일 수 있다. 촉매 작용 활성인 금속은 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1중량%로 존재한다. 촉진제 및 도판트를 사용하여 이성질화 촉매의 산도를 조절한다. 따라서, 이성질화 촉매가 알루미늄과 같은 기본 물질을 사용할 때, 할로젠, 바람직하게는 불소를 첨가함으로써 생성된 촉매에 산도를 부여한다. 할로젠, 바람직하게 불소를 사용할 때, 이는 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1.5중량%의 양으로 존재한다. 유사하게, 실리카-알루미늄을 기본 물질로서 사용할 때, 알루미늄에 대한 실리카의 비율을 조정함으로써 또는 미국 특허 제 5,254,518 호(솔레드(Soled), 맥바이커(McVicker), 게이츠(Gates) 및 미셔(Miseo))에서 교시된 바와 같이 실리카-알루미늄 기본 물질의 산도를 감소시키는 이트리아 또는 마그네시아과 같은 도판트를 추가함으로써 산도를 조절할 수 있다.

사용된 촉매는 그의 산도의 관점에서 특징지어질 수 있다. 본원에 언급된 산도는 문헌["액체 산 및 고체 산을 특성화하기 위한 도구로서의 수소화물 전이 및 올레핀 이성질화(Hydride Transfer and Olefin Isomerization as Tools to Characterize Liquid and Solid Acids)" McVicker and Kramer, Acc Chem Res 19, 1986, pg. 78-84]에 기술된 방법에 의해 측정된다.

이 방법은 2-메틸펜트-2-엔을 3-메틸펜트-2-엔 및 4-메틸펜트-2-엔으로 전환시키는 촉매 물질의 능력을 측정한다. 산도가 큰 물질일수록 (탄소 주쇄 상에 탄소 원자를 구조적으로 재정렬시키는 것과 관련하여) 더 많은 3-메틸펜트-2-엔을 생성할 것이다. 200°C에서 생성된 4-메틸펜트-2-엔에 대한 3-메틸펜트-2-엔의 비율은 산도의 편리한 측정치이다.

상기 기법에 의해 측정시 이성질화 촉매 산도는 약 0.3 내지 약 2.5, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2.0의 비율 영역에 존재한다.

많은 촉매에 있어서, 맥바이커/크래머 방법에 의해 측정시 산도, 즉 4-메틸펜트-2-엔에 대한 3-메틸펜트-2-엔의 몰 비율의 관점에서 산도가 보고된 공급물에 대해 200°C, 2.4w/h/w 및 1.0시간에서 2-메틸펜트-2-엔을 3-메틸펜트-2-엔 및 4-메틸펜트-2-엔으로 전환시키는 능력은 불소화 알루미늄 촉매 상의 백금의 불소 함량 및 이트리아 도핑된 실리카/알루미나 촉매 상의 백금의 이트리아 함량과 상호관련이 있다. 하기에서 이러한 정보를 보고한다.

상이한 불소 함량에서 불소화 알루미늄 상의 0.3% 백금의 산도

불소 함량(%)	산도(맥바이커/크래머)
0.5	0.5
0.75	0.7
1.0	1.5
1.5	2.5
0.83	1.2(내삽됨)

25중량%의 실리카를 초기에 포함하는 이트리아 도핑된 실리카/알루미나 상의 0.37 Pt의 산도

이트리아 함량(%)	산도(맥바이커/크래머)
4.0	0.85
9.0	0.7

바람직한 촉매는 상기에서 인용된 것들로부터 선택되고 한쌍의 촉매 사이에 약 0.1 내지 약 0.9몰비 단위 차이, 바람직하게는 촉매 쌍 사이에 약 0.1 내지 약 0.5몰비 단위 차이가 존재하는 인용된 범위내의 산도를 갖는 한쌍의 촉매의 개별 입자를 사용함으로써 제조된다는 것은 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 5,565,086 호에서 교시되어 있다.

산도를 나타내지 않거나 산도가 입증되지 않는 알루미늄계 촉매에 있어서, 예를 들어 지지체내에 실리카를 거의 또는 전혀 갖지 않는 결과로서, 당해 기술분야에 공지된 기법에 따라 촉매에 대해 산도에 강한 영향을 미치는 것으로 공지된 불소와 같은 촉진제를 사용함으로써 촉매에 대해 산도에 강한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 알루미늄 촉매 상의 백금의 산도는 촉매에 혼입된 불소의 양을 조절함으로써 매우 세밀하게 조절될 수 있다. 유사하게, 저 산도 및 고 산도 촉매 입자는 또한 실리카 알루미늄에 혼입된 촉매 금속과 같은 물질을 포함할 수도 있다. 이러한 촉매의 산도는 실리카-알루미늄 기본 물질에 혼입된 실리카의 양을 조심스럽게 조절함으로써 조절될 수 있거나, 또는 미국 특허 제 5,254,518 호에서 교시된 바와 같이 희토류 산화물(예를 들어, 이트리아) 또는 알칼리 토류 산화물(예를 들어, 마그네시아)과 같은 도판트를 사용하여 초기의 고 산도 실리카-알루미늄 촉매의 산도를 조절할 수 있다.

상기 공정에 의해 제조된 윤활유 물질은 저 점도 윤활 기유 또는 블렌딩 저장액으로서 유용하다. 이는 자동차 트랜스미션 유체 기유로서 특히 유용하다.

이러한 기유는 제형화된 ATF 생성물을 생산하기 위해 첨가제(보조팩)와 결합된다. 전형적으로, 자동차 트랜스미션 유체 보조팩은 세제-억제제 팩, VI 개선제, 밀봉 팽윤제 및 유동점 강하제를 함유할 것이다. 주어진 보조팩 이들 성분의 양은 사용된 보조팩 및 기유에 따라 변경된다. 또한, 처리량도 사용된 특정한 보조팩에 따라 변경된다. 현재 산업에 사용되는 전형적인 보조팩으로는 에틸 코포레이션(Ethyl Corporation)의 특허 제형인 하이테크(HiTec) 434를 들 수 있다. 보조팩은 전형적으로 ATF 제형에 기초하여 5 내지 30중량%로 사용되고, 나머지는 기유이다.

놀랍게도, 당해 기술분야에서의 교시와는 대조적으로, 본 발명에서는 기유의 VI가 감소함에 따라 제형화된 ATF 생성물의 브룩필드 점도는 향상된다(감소된다)는 것을 발견하였다. 이러한 거동은 기유에 기인할 수 있다. 참고문헌의 교시 내용, 및 수소 처리된 저장액 및 폴리 알파 올레핀을 포함하는 추가의 종래의 기유에 대해 생성된 데이터에 기초하면, 향상된 브룩필드 점도(보다 낮은 브룩필드 점도)를 달성하기 위해, 사용된 기유의 VI를 감소시키기 보다는 오히려 증가시키는 것이 필수적이었다는 것(도 1(a) 및 1(b) 참조)을 예상할 수 있었다. 도 1(b)는 와츠(Watts) 및 블로치(Bloch)의 문헌["자동차 트랜스미션 유체 성능에 대한 기유 조성물의 영향(The Effect of Basestock Composition of Automatic Transmission Fluid Performance)", NPRA FL 90-118, Nov. 1990, Houston, Tx]에서 인용된다. 본 발명의 기유 및 제형화된 ATF 생성물의 비교시, VI가 감소함에 따라 브룩필드 점도는 감소한다(도 3 참조).

하기의 실시예에서, 상이한 OIW 함량을 갖는 다양한 150N 슬랙 왁스를 이성질화하여 제형화된 ATF 생성물로 제형화하기 위한 기유 물질을 생산하였다.

실시예

실시예 1

150N 슬랙 왁스를 KF-840 촉매를 통해 345℃, 0.7v/v/hr, 1,000psig(7.0mPa) 및 1,500 SCF/분(42.5 m³/분) 수소로 수소처리하였다. 이어, 수소처리된 왁스를 Pt/F 알루미늄 촉매를 통해 1.3v/v/hr, 1,000psig(7.0mPa) 및 2,500 SCF/분(70.8 m³/분) 수소로 표 1 및 표 2에 나열된 온도에서 이성질화하였다. 전환율 및 분별증류 조건의 정도는 표에 나타나 있다. 이렇게 수득된 이성질체를 -24℃의 여과 온도(그리하여 -21℃의 유동점을 수득함) 및 메틸에틸 케톤/메틸이소부틸 케톤의 50/50 v/v 용액을 사용하여 탈왁싱하였다. 탈왁싱된 오일을 ATF로서 HITEC 434로 제형화하였고, 또한 제형화된 유체의 특성은 표에 나타나 있다.

[표 1]

기유							
왁스 함량(중량%)	89.7	89.3	89.3	89.3	89.3	89.3	89.3
이성질화 온도(℃)	351	351	356	359	354	351	348
절단점(℃)	351	393	369	367			
전환(HIVAC)	35	35	60	75	50	35	24
왁스 함량(%)	8.9	12.2	1.0	0	14.5	13.8	33
40℃에서의 점도(cSt)	12.72	14.73	12.89	12.89	15.48	14.97	15.05
100℃에서의 점도(cSt)	3.23	3.63	3.22	3.21	3.68	3.63	3.68
점도 지수(VI)	122	134	117	115	126	129	134
유동점(℃)	-23	-23	-25	-26	-22	-22	-20
250℃에서의 노악 휘발도(%)	29.7	18.4	29.8	30.6	17.0	18.8	17.1
자유 탄소 지수(FCI)	3.6	3.7	2.8	2.12	3.4	3.7	4.4
(V100) ² FCI	37.6	48.8	29	21.8	46	48.8	59.6
제형화된 ATF(HITEC 434)							
40℃에서의 점도(cSt)	24.30	28.81	24.52	24.39	27.79	27.26	27.09
100℃에서의 점도(cSt)	6.30	6.83	6.30	6.30	6.93	6.83	6.90
점도 지수(VI)	230	232	227	229	227	227	233
유동점(℃)	-53	-52	-59	-63	-54	-52	-46
-40℃에서의 브룩필드 점도(cP)	3,980	5,870	3,360	3,170	5,930	7,680	12,680

[표 2]

기유 및 해당하는 제형화된 ATF의 물리적 특성

기유			
150N 왁스의 왁스 함량(중량%)	89.3	97	97
이성질화 온도(℃)	348	349	349
절단점(℃)	360	370	390
전환(HIVAC)	23	37	37
왁스 함량(%)	13.6	7.9	8.8
40℃에서의 점도(cSt)	12.25	13.26	14.74
100℃에서의 점도(cSt)	3.17	3.36	3.63
점도 지수(VI)	124	129	133
유동점(℃)	-23	-24	-24

250℃에서의 노약 휘발도(%)	32.1	24.5	18.0
제형화된 ATF(HITEC 434)			
40℃에서의 점도(cSt)	23.74	24.84	26.81
100℃에서의 점도(cSt)	6.22	6.48	6.83
점도 지수(VI)	233	235	233
유동점(℃)	-50	-53	-51
-40℃에서의 브룩필드 점도(cP)	4,570	4,460	6,610

상기에서 알 수 있는 바와 같이, 이들 공급물의 이성질화는 예상되는 장래성을 만족시키는 자동차 트랜스미션 기유로서 사용하기에 적합한 기본 오일을 생산한다. 브룩필드 점도의 목표치는 -40℃에서 10,000cSt 이하이다.

실시예 2

본 발명의 슬랙 왁스 이성질체(SWI) 생성물의 생분해도를 폴리알파올레핀 및 선형 알킬 벤젠의 생분해도와 비교하였다. 사용된 시험은 OECD(경제협력개발기구)의 306 시험 및 이전에 기술된 CECL-33-5-82 시험이었다. 그 결과는 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

시료	PAO	L.A.B. ⁽¹⁾	150N SWI DWO 23% 전환 ⁽³⁾
40℃에서의 KV(cSt)	5.609	3.95	12.24
100℃에서의 KV(cSt)	1.818	1.322	3.174
유동점(℃)	-60 미만	-60 미만	-24
생분해도(%)			
OECD 306 시험 ⁽²⁾	20	3	45
CEC L-33-T-82 시험	75/90	---	83.0/99.8
⁽¹⁾ 선형 알킬 벤젠 ⁽²⁾ 경제협력개발기구 ⁽³⁾ 표 2의 칼럼1 참조			

삭제

상기에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 슬랙 왁스 이성질체는 예상외로 고도의 생분해도를 갖고, 그의 가장 가까운 경쟁 물질인 PAO에 의해 통상적으로 수립된 것보다 훨씬 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

3.0cSt 이상의 100℃에서의 점도(V100), 130 미만의 점도 지수, 및 수학적 $P=(V100)^2$ FCI에서 곱(P)이 50을 초과하지 않도록 하는 자유 탄소 지수(FCI)를 갖는 이소파라핀계 기유를 주성분으로 포함하고; 또한 유동점 강하제, 점도 지수 개선제, 유동 개선제, 세제, 억제제, 밀봉 팽윤제, 녹방지제 및 소포제중 1종 이상을 포함하는 첨가제 패키지를 소수 성분으로 포함하며, 이때 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)가 -40℃에서 10,000cSt 미만인, 자동차 트랜스미션 유체.

청구항 9.

제8항에 있어서,

100℃에서의 기유 점도가 3.0 내지 5.0cSt인 자동차 트랜스미션 유체.

청구항 10.

제9항에 있어서,

P가 15 내지 45의 범위인 자동차 트랜스미션 유체.

청구항 11.

3.0cSt 이상의 100℃에서의 점도(V100), 130 미만의 점도 지수, 및 수학적 $P=(V100)^2$ FCI에서 곱(P)이 50을 초과하지 않도록 하는 자유 탄소 지수(FCI)를 갖는 이소파라핀계 기유를 주성분으로 포함하고; 또한 유동점 강하제, 점도 지수 개선제, 유동 개선제, 세제, 억제제, 밀봉 팽윤제, 녹방지제 및 소포제중 1종 이상을 포함하는 첨가제 패키지를 소수 성분으로 포함하며,

이때 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)가 -40℃에서 10,000cSt 미만이고,

이때 이소파라핀계 기유는, 400 내지 500℃의 평균 비점을 갖고, 약 20 내지 45℃의 표준 편차(σ)를 갖고, 약 20% 미만의 오일을 함유하고, 100℃에서 4 내지 10cSt의 점도를 갖는 왁스를, 280 내지 400℃의 온도, 500 내지 3,000psi의 압력, 500 내지 5,000 SCF H₂/B의 수소처리 기체 속도 및 0.1 내지 2.0 LHSV의 유속으로, 실질적으로 산도가 없는 수소처리 촉매 하에서 수소처리하는 단계; 수소처리된 왁스를 370℃까지 25% 이상이 전환되도록 내화성 금속 산화물 지지체를 함유하는 이성질화 촉매를 통해 이성질화하는 단계; 생성된 이성질체를 분별증류하여 100℃에서 약 3.0 내지 5.0cSt의 점도를 갖고, 약 340℃ 초과에서 비등하는 분획물을 회수하는 단계; 및 회수된 분획물을 탈왁싱하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는 것인,

자동차 트랜스미션 유체.

청구항 12.

제11항에 있어서,

수소처리되고 이성질화된 왁스 성분은 370°C까지 35% 이상이 전환되도록 수소처리된 왁스를 이성질화함으로써 제조되는 자동차 트랜스미션 유체.

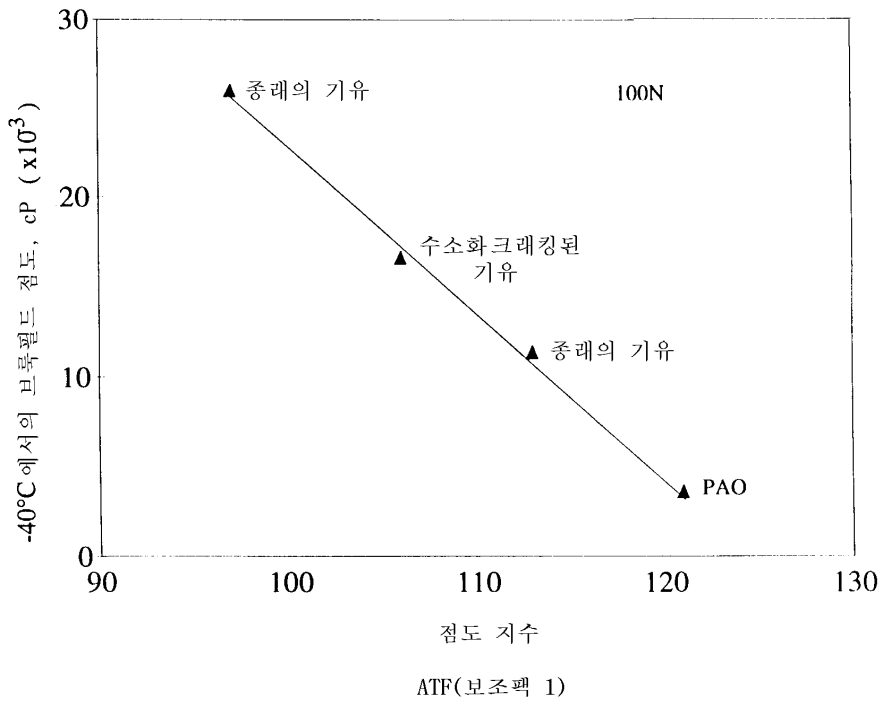
청구항 13.

제11항에 있어서,

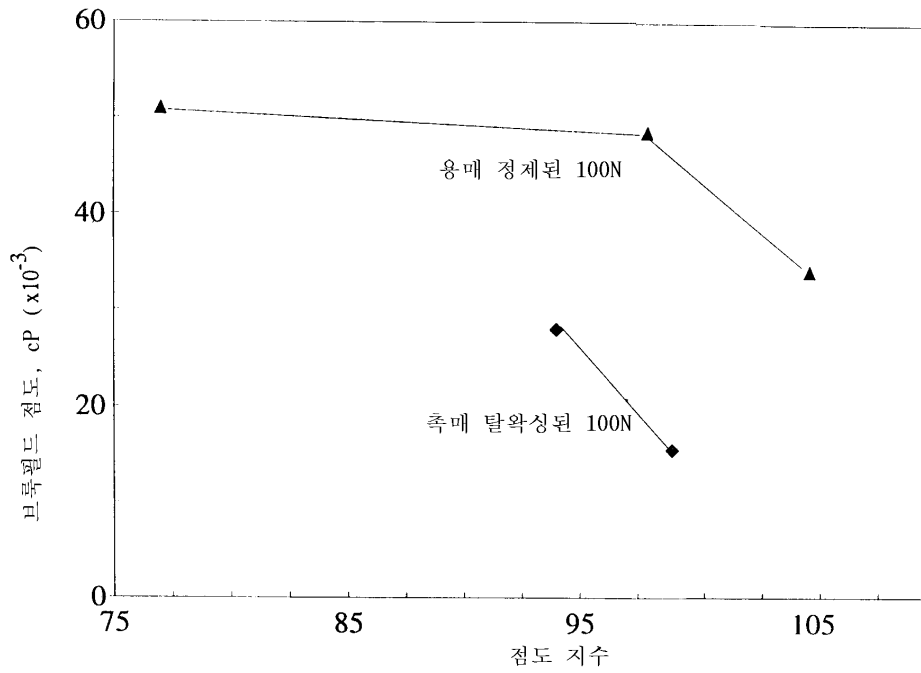
수소처리 촉매는 알루미나 상의 Ni/Mo, 알루미나 상의 Co/Mo 및 알루미나 상의 Co/Ni/Mo 중에서 하나 이상인 것인 자동차 트랜스미션 유체.

도면

도면1a

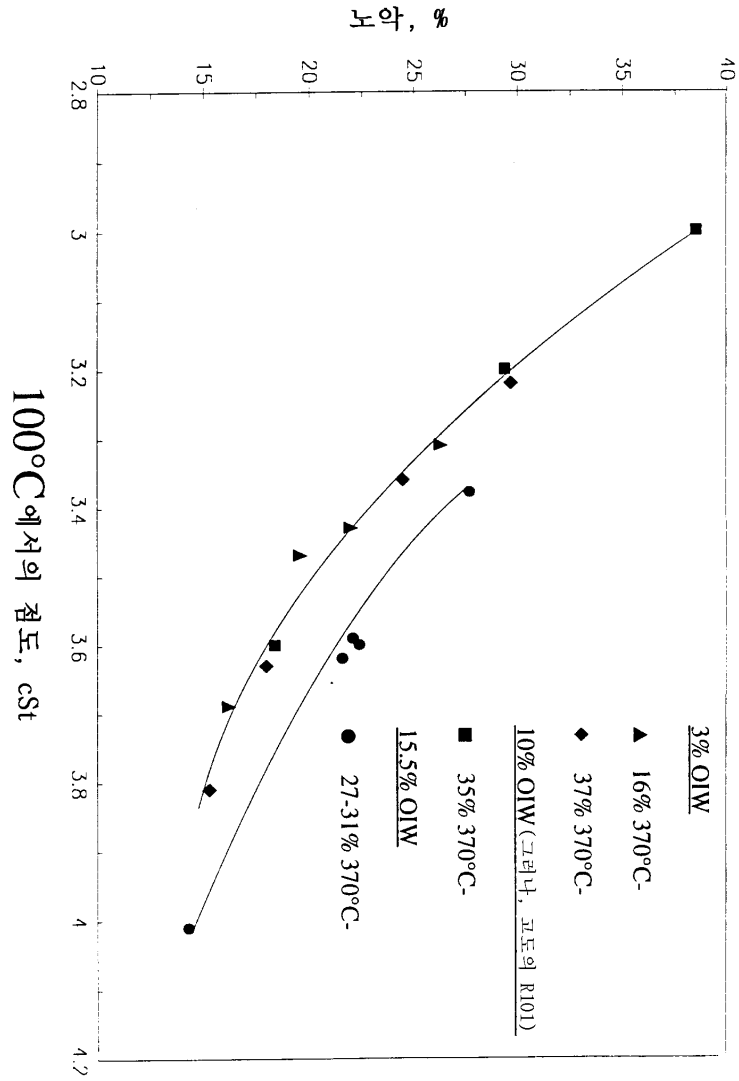


도면1b

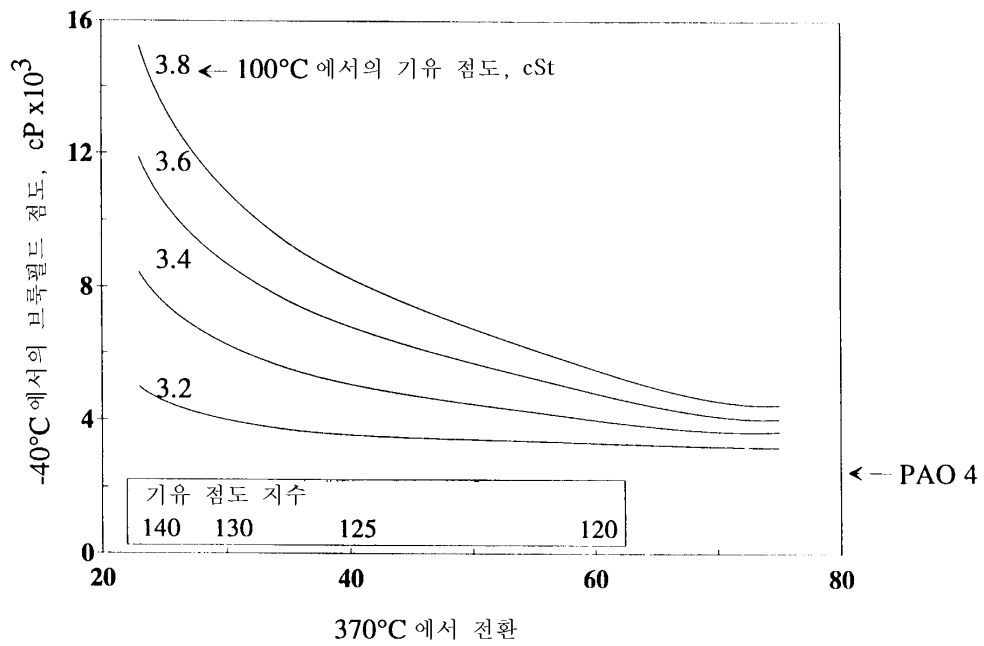


출처: 와츠 및 블로치의 문헌["자동차 트랜스미션 유체 성능에 대한
기유 조성물의 영향(The Effect of Basestock Composition on
Automatic Transmission Fluid Performance)" NPRA FL 90-118,
Nov 1990, Houston, Tx]

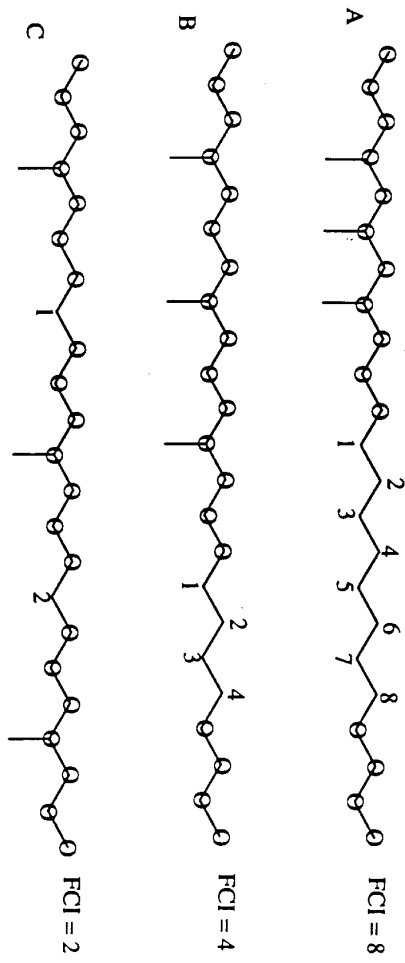
도면2



도면3



도면4



O = 분지/말단 근처의 탄소 원자
 1-8 = 자유 탄소 원자

(구조 A의) $FCI = ((8/26) \times 100) \times (26/100) = 8$