



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098655
(43) 공개일자 2018년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 101/02 (2006.01) C10G 67/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 101/02 (2013.01)
C10G 67/0463 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7021933
(22) 출원일자(국제) 2016년12월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/068806
(87) 국제공개번호 WO 2017/117178
국제공개일자 2017년07월06일
(30) 우선권주장
62/271,543 2015년12월28일 미국(US)
15/390,943 2016년12월27일 미국(US)

(71) 출원인
엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어넬데일 피.오. 박스
900 루트 22 이스트 1545
(72) 발명자
예 리사 아이-칭
미국 뉴저지주 08053 말턴 덴버 로드 14
패태어 러그베드 피
캐나다 엔7에스0에이5 온타리오 사니아 캐멀 드라
이브 49
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
제일특허법인(유)

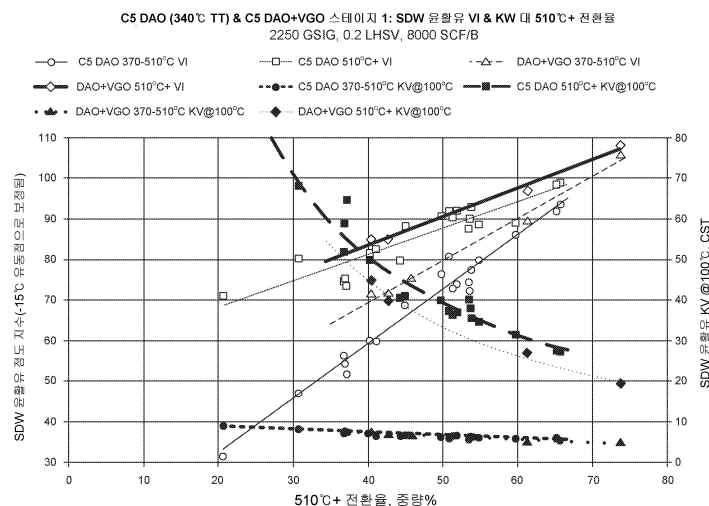
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탈아스팔트화된 오일로부터의 브라이트 스톱의 제조

(57) 요약

진공 잔유 또는 다른 510°C+ 공급물과 같은 공급물로부터 제조된 윤활유 베이스 스톱을 위한 조성물이 제공된다. 공급물은 탈아스팔트화된 다음 촉매적으로 및/또는 용매 처리되어 헤이즈 형성에 대해 저항성인 브라이트 스톱을 포함하는 윤활유 베이스 스톱을 형성할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C10G 2300/1077 (2013.01)

C10G 2400/10 (2013.01)

C10M 2203/1006 (2013.01)

C10N 2220/022 (2013.01)

C10N 2220/031 (2013.01)

C10N 2230/43 (2013.01)

(72) 발명자

센저 에릭 비

미국 플로리다주 33063 마케이트 웨스트 팜 드라이브 88

헨더슨 캠던 엔

미국 뉴저지주 08062 물리카 힐 물리카 힐 로드 1092

오웬스 트레이시 엘

미국 텍사스주 77009 휴스턴 나딘 스트리트 1121

프루체이 쉐달 에스

미국 펜실베이니아주 18045 이스턴 제프리 레인 1416

힐버트 티모시 엘

미국 버지니아주 20117 미들버그 노스 제이 스트리트 130

캐롤 마이클 비

미국 펜실베이니아주 18034 센터 밸리 하이클리프 체이스 4870

시신 데브라 에이

미국 뉴저지주 07730 헤이즐렛 웨스트 잭 스트리트 6

에드워즈 캐서린 이

미국 뉴저지주 07728 프리홀드 파크사이드 애비뉴 45

헤이지 브라이언 이

미국 뉴저지주 08619 해밀턴 뉴 콜로니 드라이브 58

명세서

청구범위

청구항 1

900°F(482℃) 이상의 T10 증류점; 80 이상의 점도 지수; 90 중량% 이상(또는 95 중량% 이상)의 포화물 함량; 300 wppm 미만의 황 함량; 100℃에서 14 cSt 이상의 동점도(kinematic viscosity); 40℃에서 320 cSt 이상(또는 340 cSt 이상, 또는 350 cSt 이상)의 동점도; 및 조성물의 100개의 탄소 원자 당 1.7개 이상(또는 1.8개 이상 또는 1.9개 이상)의 말단/펜던트 프로필 기와 말단/펜던트 에틸 기의 합을 포함하는 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 말단/펜던트 프로필 기의 총 수가 조성물의 100개의 탄소 원자 당 0.85개 초과이거나, 또는 상기 말단/펜던트 에틸기의 총 수가 조성물의 100개의 탄소 원자 당 0.85개 초과이거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

- a) 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 -6℃ 이하의 유동점을 갖거나;
 - b) 상기 윤활제 베이스 스톱 조성물이 -2℃ 이하의 운점을 갖거나;
 - c) 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 25℃ 이하의 운점과 유동점의 차이를 포함하거나; 또는
 - d) a)와 b), a)와 c), b)와 c), 또는 a)와 b)와 c)의 조합인,
- 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 0.060 이상의 엡실론 탄소 원자에 대한 말단/펜던트 프로필 기의 비를 갖거나; 또는 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 0.060 이상의 엡실론 탄소 원자에 대한 말단/펜던트 에틸 기의 비를 갖거나; 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 0.10 이상의 엡실론 탄소 원자에 대한 말단/펜던트 프로필 기와 말단/펜던트 에틸 기의 합의 비를 갖는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 1.5 이상의 탁도(turbidity) 및 0℃ 이하의 운점을 갖거나, 또는 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 2.0 이상의 탁도를 갖거나, 또는 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 4.0 이하의 탁도를 갖거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 1000°F(538℃) 이상 또는 1050°F(566℃) 이상의 T50 증류점을 포함하거나, 또는 1150°F(621℃) 이상 또는 1200°F(649℃) 이상의 T90 증류점을 포함하거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 2개의 포화 고리를 포함하는 분자 17개 이상 및 100개의 분자 당 3개의 포화 고리를 포함하는 분자 20개 이상을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 0.1 중량% 이하의 콘라드손 탄소 잔사(Conradson Carbon Residue) 함량을 포함하거나, 또는 상기 점도 지수가 90 이상이거나, 또는 100℃에서의 동점도가 20 cSt 이상이거나, 또는 40℃에서의 동점도가 340 cSt 이상이거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시 또는 FTICR-MS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개의 포화 고리를 포함하는 분자 7개 미만을 포함하거나, 100개의 분자 당 6개 이상의 포화 고리를 포함하는 분자 16개 미만을 포함하거나, 또는 2개의 포화 고리를 포함하는 분자에 대한 6개 이상의 포화 고리를 포함하는 분자의 비가 0.8 이하이거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 조성물 중의 100개의 탄소 원자 당 14.5개 미만의 엡실론 탄소 원자를 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FTICR-MS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개의 포화 고리를 포함하는 분자 7개 미만, 100개의 분자 당 7개의 포화 고리를 포함하는 분자 4개 미만, 100개의 분자 당 8개의 포화 고리를 포함하는 분자 2개 미만, 및 100개의 분자 당 9개의 포화 고리를 포함하는 분자 1개 미만을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

i) 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 2개의 포화 고리를 포함하는 분자 20개 이상 및 100개의 분자 당 3개의 포화 고리를 포함하는 분자 22개 이상을 포함하고, 이때 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물은 임의적으로 0.02 중량% 이하의 콘라드손 탄소 잔사 함량을 포함하거나;

ii) 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개의 포화 고리를 포함하는 분자 7개 미만을 포함하고, 이때 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물은 임의적으로 0.1 중량% 이하의 콘라드손 탄소 잔사 함량을 포함하거나; 또는

iii) i) 및 ii)의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이, (FTICR-MS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개 이상의 포화 고리를 포함하는 분자 16개 미만을 포함하거나, 4 내지 6개의 포화 고리를 포함하는 분자에 대한 1 내지 3개의 포화 고리를 포함하는 분자의 비가 1.1 이상이거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톡 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 윤활유 베이스 스톡 조성물 및 1종 이상의 첨가제를 포함하는 제형화된 윤활제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 잔유(resid) 분획의 저-가혹도(low severity) 탈아스팔트화에 의해 생성된 탈아스팔트화된 오일로부터 유도된 윤활유 베이스 스톡을 위한 조성물이 제공된다.

배경 기술

[0002] 윤활유 베이스 스톡은 원유 또는 원유 분획으로부터 생성될 수 있는 고 부가가치 제품 중 하나이다. 원하는 품질의 윤활유 베이스 스톡을 생성하는 능력은 종종 적합한 공급원료의 이용가능성에 의해 제약을 받는다. 예를 들어, 윤활유 베이스 스톡 생산을 위한 대부분의 통상적인 공정은 중간 내지 저급 수준의 초기 황 함량을 갖는 원유로부터의 진공 가스 오일 분획과 같이 가혹한 조건 하에서 이전에 처리되지 않은 원유 분획으로 시작하는 단계를 포함한다.

[0003] 경우에 따라, 진공 잔유의 프로판 탈아스팔트화에 의해 형성된 탈아스팔트화된 오일이 추가적인 윤활유 베이스 스톡 생산에 사용될 수 있다. 탈아스팔트화된 오일은 잠재적으로 브라이트 스톡과 같이 더 중질의 베이스 스톡의 생산에 적합할 수 있다. 그러나, 윤활유 베이스 스톡 생산에 적합한 공급물을 제조하기 위해 요구되는 프로판 탈아스팔트화의 가혹도는 전형적으로 진공 잔유 공급물에 비하여 단지 약 30 중량%의 탈아스팔트화된 오일의 수율을 초래한다.

[0004] 미국 특허 제3,414,506호는 펜탄-알콜-탈아스팔트화된 짧은 잔사를 수첨 처리하여 윤활유를 제조하는 방법에 대해 기재하고 있다. 상기 방법은 펜탄과 같은 알칸과 메탄올 및 이소프로필 알콜과 같은 하나 이상의 단쇄 알콜의 혼합물을 포함하는 탈아스팔트화 용매에 의해 진공 잔유 분획에 대해 탈아스팔트화를 수행하는 것을 포함한다. 이어서, 탈아스팔트화된 오일을 수첨 처리하고, 이어서 용매 추출을 수행하여 윤활유를 형성하기에 충분한 VI 상승을 수행한다.

[0005] 미국 특허 제7,776,206호에는 브라이트 스톡을 형성하기 위해 잔유 및/또는 탈아스팔트화된 오일을 촉매 처리하는 방법이 기재되어 있다. 탈아스팔트화된 오일과 같은 잔유-유래된 스트림은 황 함량을 1 중량% 미만으로 감소시키고 질소 함량을 0.5 중량% 미만으로 감소시키기 위해 수첨 처리된다. 수첨 처리된 스트림은 이어서 분별되어 1150°F 내지 1300°F(620°C 내지 705°C) 사이의 컷 포인트(cut point)에서 중질 분획과 경질 분획을 형성한다. 상기 경질 분획은 이어서 다양한 방식으로 촉매 처리되어 브라이트 스톡을 형성한다.

발명의 내용

[0006] 다양한 양태에서, 윤활유 베이스 스톡 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 900°F(482°C) 이상의 T10 증류점, 80 이상의 점도 지수; 90 중량% 이상의 포화물 함량; 300 wppm 미만의 황 함량; 100°C에서 14 cSt 이상의 동점도; 40°C에서 320 cSt 이상의 동점도; 및 조성물의 100개의 탄소 원자 당 1.7개 이상인 말단/펜던트 프로필 기 및 말단/펜던트 에틸 기의 함을 포함할 수 있다. 상기 조성물은 추가적으로 또는 대안적으로 조성물 내 분자 내의 분지화 및/또는 포화 고리의 수와 관련된 하나 이상의 추가적인 조성 특성을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 탈아스팔트화된 오일을 가공하여 윤활유 베이스 스톡을 형성하기 위한 구성의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 2는 탈아스팔트화된 오일을 가공하여 윤활유 베이스 스톡을 형성하기 위한 구성의 또 다른 예를 개략적으로

도시한다.

도 3은 탈아스팔트화된 오일을 가공하여 윤활유 베이스 스톱을 형성하기 위한 구성의 또 다른 예를 개략적으로 도시한다.

도 4는 다양한 수준의 수첨 처리 가혹도에서 펜탄 탈아스팔트화된 오일을 처리한 결과를 나타낸다.

도 5는 산성(sour) 수첨 분해와 비-산성(sweet) 수첨분해의 다양한 조합 구성으로 탈아스팔트화된 오일을 처리한 결과를 도시한다.

도 6은 탈아스팔트화된 오일을 가공하여 윤활유 베이스 스톱을 형성하기 위한 구성의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 7은 다양한 프로판 탈아스팔트화된 공급물 및 기준 베이스 스톱으로부터 제조된 윤활유 베이스 스톱의 특성을 도시한다.

도 8은 다양한 부탄 탈아스팔트화된 공급물로부터 제조된 윤활유 베이스 스톱의 특성을 도시한다.

도 9는 그룹 I 및 그룹 II 브라이트 스톱을 사용하여 형성된 제형화된 윤활유의 특성을 도시한다.

도 10은 그룹 I 및 그룹 II 브라이트 스톱을 사용하여 형성된 제형화된 윤활유의 특성을 도시한다.

도 11은 그룹 I 및 그룹 II 브라이트 스톱을 사용하여 형성된 제형화된 윤활유의 특성을 도시한다.

도 12는 다양한 펜탄 탈아스팔트화된 공급물로부터 제조된 윤활유 베이스 스톱의 특성을 도시한다.

도 13은 다양한 펜탄 탈아스팔트화된 공급물로부터 제조된 윤활유 베이스 스톱의 특성을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본원의 상세한 설명 및 특허청구범위 내의 모든 수치는 지시된 값에 대해 "약" 또는 "대략"에 의해 수정되고, 당업자에 의해 예상되는 실험적 오차 및 변동을 고려한다.

[0009] 개요

[0010] 다양한 양태에서, 저-가혹도 C_{4+} 탈아스팔트화에 의해 생성된 탈아스팔트화된 오일로부터 그룹 I 및 그룹 II의 브라이트 스톱을 포함하는 그룹 I 및 그룹 II 윤활유 베이스 스톱을 제조하는 방법이 제공된다. 본원에 사용된 저-가혹도 탈아스팔트화는 탈아스팔트화에 대한 공급물에 대해 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상의 탈아스팔트화된 오일 수율과 같은 고 수율의 탈아스팔트화된 오일(및/또는 감소된 양의 제거된 아스팔트 또는 암반)을 생성하는 조건 하에서의 탈아스팔트화를 의미한다. 탈아스팔트화된 오일에 대해 용매 추출을 수행하지 않고도 그룹 I 베이스 스톱(브라이트 스톱을 포함함)을 형성할 수 있다. 그룹 II 베이스 스톱(브라이트 스톱을 포함함)은 촉매 공정과 용매 공정의 조합을 사용하여 형성될 수 있다. 저-가혹도 조건에서 형성된 탈아스팔트화된 오일로부터 제조된 통상적인 브라이트 스톱과는 달리, 본원에 기재된 그룹 I 및 그룹 II 브라이트 스톱은 장시간 동안 저장 후 헤이즈가 실질적으로 없어질 수 있다. 이러한 헤이즈 부재 그룹 II 브라이트 스톱은 예상치 못한 조성의 브라이트 스톱에 상응할 수 있다.

[0011] 다양한 추가적인 양태에서, 그룹 II 브라이트 스톱을 형성하기 위한 C_3 탈아스팔트화된 오일의 촉매 처리 방법이 제공된다. 촉매 처리에 의해 그룹 II 브라이트 스톱을 형성하는 것은 예기치 않은 조성 특성을 갖는 브라이트 스톱을 제공할 수 있다.

[0012] 통상적으로, 원유는 종종 다양한 비등 범위로 구성되는 것으로 기술된다. 원유 중 낮은 비등 범위의 화합물은 나프타 또는 등유 연료에 상응한다. 중간 비등 범위의 증류물 화합물은 디젤 연료 또는 윤활유 베이스 스톱으로 사용될 수 있다. 임의의 고 비등 범위의 화합물이 원유에 존재하는 경우, 이러한 화합물은 원유에 대해 대기 및/또는 진공 증류를 수행한 후에 남겨진 원유 부분에 상응하는 잔사(residual) 또는 "잔유(resid)" 화합물로 간주된다.

[0013] 일부 통상적인 제조 공정에서, 잔유 분획은 탈아스팔트화될 수 있고, 탈아스팔트화된 오일은 윤활유 베이스 스톱을 형성하기 위한 공급물의 일부로서 사용된다. 통상의 제조 공정에서, 윤활유 베이스 스톱을 형성하기 위한 공급물로서 사용되는 탈아스팔트화된 오일은 프로판 탈아스팔트화를 사용하여 제조된다. 이러한 프로판 탈아스

팔트화는 초기 잔유 분획에 비해 약 40 중량% 이하, 종종 30 중량% 이하의 탈아스팔트화된 오일의 전형적인 수율에 의해 나타나는 바와 같이, "고-가혹도(high severity)" 탈아스팔트화에 상응한다. 전형적인 윤활유 베이스 스톱 생산 공정에서, 탈아스팔트화된 오일은 그후 방향족 함량을 감소시키기 위해 용매 추출될 수 있고, 이어서 용매 탈랍(solvent dewaxing)시켜 베이스 스톱을 형성할 수 있다. 탈아스팔트화된 오일의 낮은 수율은 부분적으로는 시간 경과에 따라 헤이즈를 형성하지 않는 초저-가혹도 탈아스팔트화로부터 윤활유 베이스 스톱을 생산하는 종래 방법의 불능에 기초한다.

[0014] 일부 양태들에서, 수첨 처리와 같은 촉매 처리와 용매 탈랍과 같은 용매 처리를 혼합해서 사용하면 탈아스팔트화된 오일로부터 윤활유 베이스 스톱을 생산하는 동시에 장시간 동안 헤이즈를 형성하는 경향이 거의 없거나 전혀 없는 베이스 스톱을 생산할 수 있음을 발견했다. 탈아스팔트화된 오일은 C_4 용매, C_5 용매, C_{6+} 용매, 2종 이상의 C_{4+} 용매들의 혼합물 또는 2종 이상의 C_{5+} 용매들의 혼합물을 사용하는 탈아스팔트화 공정에 의해 제조될 수 있다. 탈아스팔트화 공정은 또한 T10 증류점(또는 임의적으로 T5 증류점)이 400°C 이상 또는 510°C 이상인 진공 잔유 공급물에 대해 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상의 탈아스팔트화된 오일의 수율을 갖는 공정에 상응할 수 있다. 감소된 헤이즈 형성은 부분적으로는 베이스 스톱에 대한 유동점(pour point)과 운점(cloud point) 간의 감소되거나 최소화된 차등 때문이고/이거나 부분적으로는 -2°C 이하, 또는 -5°C 이하의 운점을 갖는 브라이트 스톱을 형성하기 때문인 것으로 여겨진다.

[0015] 그룹 I 베이스 스톱의 생산을 위해, 탈아스팔트화된 오일은 생성 베이스 스톱 제품에 대해 원하는 점도 지수 증가를 달성하기에 충분한 조건 하에서 수첨 가공(수첨 처리 및/또는 수첨 분해)될 수 있다. 수첨 처리된 유출물은 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 부분으로부터 저 비등 부분을 분리하도록 분별될 수 있다. 그 다음, 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 부분은 용매 탈랍되어 탈랍된 유출물을 생성할 수 있다. 탈랍된 유출물은 분리되어 시간이 지남에 따라 헤이즈를 형성하는 감소된 경향(예를 들면, 경향이 없는)을 갖는 복수의 베이스 스톱을 형성할 수 있다.

[0016] 그룹 II 베이스 스톱의 생산을 위해, 일부 양태에서, 탈아스팔트화된 오일은 수첨 가공(수첨 처리 및/또는 수첨 분해)될 수 있으므로 약 $700^{\circ}\text{F}+(370^{\circ}\text{C}+)$ 전환율은 10 중량% 내지 40 중량%이다. 수첨 처리된 유출물은 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 부분으로부터 저 비등 부분을 분리하도록 분별될 수 있다. 그 다음, 윤활유 비등 범위 부분은 수첨 분해되고, 탈랍 처리되고, 수첨 마무리되어 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물을 생성할 수 있다. 임의적으로 그러나 바람직하게는, 윤활유 비등 범위 부분은 과소 탈랍될 수 있어 유출물의 촉매적으로 탈랍 처리된 중질 부분 또는 잠재적인 브라이트 스톱 부분의 왁스 함량은 6 중량% 이상, 또는 8 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상이다. 이러한 과소 탈랍은 또한 무-헤이즈 베이스 스톱을 형성하기 위해 추가로 용매를 업그레이드할 필요가 없는 경질 또는 중질 또는 중질의 중성 윤활유 베이스 스톱을 형성하는 데 적합할 수 있다. 이 논의에서, 중질 부분/잠재적 브라이트 스톱은 대략 탈랍된 유출물의 $538^{\circ}\text{C}+$ 부분에 상응할 수 있다. 그 다음, 촉매적으로 탈랍 처리된 더 중질의 유출물 부분은 용매 탈랍에 의해 용매 처리되어 용매 탈랍된 유출물을 형성할 수 있다. 용매 탈랍 처리된 유출물은 분리되어 그룹 II 브라이트 스톱의 적어도 일부를 포함하여 시간이 지남에 따라 헤이즈를 형성하는 경향이 감소된(예를 들면, 경향이 없는) 복수의 베이스 스톱을 형성할 수 있다.

[0017] 그룹 II 베이스 스톱의 생산을 위해, 일부 양태에서, 탈아스팔트화된 오일은 수첨 가공(수첨 처리 및/또는 수첨 분해)될 수 있으므로 약 $370^{\circ}\text{C}+$ 전환율은 40 중량% 이상 또는 50 중량% 이상이다. 수첨 처리된 유출물은 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 부분으로부터 저 비등 부분을 분리하도록 분별될 수 있다. 그 다음, 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 부분은 수첨 분해되고, 탈랍 처리되고, 수첨 마무리되어 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물을 생성할 수 있다. 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물은 이어서 용매 추출되어 라피네이트를 형성할 수 있다. 라피네이트는 분리되어 그룹 II 브라이트 스톱의 적어도 일부를 포함하여 시간이 지남에 따라 헤이즈를 형성하는 경향이 감소된(예를 들면, 경향이 없는) 복수의 베이스 스톱을 형성할 수 있다. 또 다른 양태에서, 그룹 II 브라이트 스톱 생성물은 촉매적 탈랍 이후 추가적인 용매 처리를 수행하지 않고 형성될 수 있다.

[0018] 다른 양태에서, C_3 , C_4 , C_5 및/또는 C_{5+} 탈아스팔트화된 오일로부터 예상치 못한 조성 특성을 갖는 그룹 II 브라이트 스톱을 제조하기 위해 촉매적 처리가 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 탈아스팔트화된 오일은 수첨 처리되어 헤테로원자(예를 들어, 황 및 질소) 함량을 줄인 후 비-산성 조건하에서 촉매적 탈랍을 수행할 수 있다. 임의적으로, 수첨 분해는 산성 수첨 처리 단계의 일부 및/또는 비-산성 탈랍 단계의 일부로서 포함될 수 있다.

[0019] 다양한 양태에서, 촉매 및/또는 용매 처리의 다양한 조합이 탈아스팔트화된 오일로부터 그룹 II 브라이트 스톱을 포함하는 윤활유 베이스 스톱을 형성하는 데 사용될 수 있다. 이러한 조합은 다음을 포함하지만 이에 국한

되지 않는다.

- [0020] a) 산성 조건(즉, 적어도 500 wppm의 황 함량) 하에서 탈아스팔트화된 오일의 수첨 가공; 적어도 윤활유 비등 범위 분획을 형성하기 위한 상기 수첨 가공된 유출물의 분리; 및 상기 윤활유 비등 범위 분획의 용매 탈랍 단계. 일부 양태에서, 탈아스팔트화된 오일의 수첨 가공은 수첨 처리, 수첨 분해 또는 이들의 조합에 상응할 수 있다.
- [0021] b) 산성 조건(즉, 500 wppm 이상의 황 함량) 하에서 탈아스팔트화된 오일의 수첨 가공; 적어도 윤활유 비등 범위 분획을 형성하기 위한 상기 수첨 가공된 유출물의 분리; 및 상기 윤활유 비등 범위 분획의 비-산성 조건(즉, 500 wppm 이하의 황 함량) 하에서의 촉매적 탈랍 단계. 촉매적 탈랍은 임의적으로는 8.4 용스트롬 초과와 기공 크기를 갖는 탈랍 촉매를 사용하는 촉매적 탈랍에 상응할 수 있다. 임의적으로, 비-산성 가공 조건은 수첨 분해, 귀금속 수첨 처리 및/또는 수첨 마무리 공정을 추가로 포함할 수 있다. 임의적인 수첨 분해, 귀금속 수첨 처리 및/또는 수첨 마무리 공정은 촉매적 탈랍 이전 및/또는 이후에 발생할 수 있다. 예를 들면, 비-산성 가공 조건 하에서의 촉매 처리의 순서는 귀금속 수첨 처리에 이어서 수첨 분해 및 촉매적 탈랍일 수 있다.
- [0022] c) 상기 b)의 공정 후, 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물의 적어도 일부를 추가로 분리하는 단계. 추가 분리는 용매 탈랍, 용매 추출(예를 들어 푸르푸랄 또는 n-메틸피롤리돈에 의한 용매 추출), 물리적 분리 예컨대 초원심 분리, 또는 이들의 조합에 상응할 수 있다.
- [0023] d) 상기 a)의 공정 후, 용매 탈랍된 생성물의 적어도 일부의 촉매적 탈랍(비-산성 조건) 단계. 임의적으로, 상기 비-산성 가공 조건은 수첨 처리(예를 들어, 귀금속 수첨 처리), 수첨 분해 및/또는 수첨 마무리 공정을 추가로 포함할 수 있다. 추가적인 비-산성 수첨 가공 공정은 촉매적 탈랍 이전 및/또는 이후에 수행될 수 있다.
- [0024] 그룹 I 베이스 스톡 또는 베이스 오일은 90 중량% 미만의 포화 분자 및/또는 0.03 중량% 이상의 황 함량을 갖는 베이스 스톡으로 정의된다. 그룹 I 베이스 스톡은 또한 점도 지수(VI)가 80 이상 120 미만이다. 그룹 II 베이스 스톡 또는 베이스 오일은 90 중량% 이상의 포화 분자 및 0.03 중량% 미만의 황 함량을 함유한다. 그룹 II 베이스 스톡은 또한 점도 지수가 80 이상 120 미만이다. 그룹 III 베이스 스톡 또는 베이스 오일은 90 중량% 이상의 포화 분자 및 0.03 중량% 미만의 황 함량을 함유하며, 120 이상의 점도 지수를 갖는다.
- [0025] 몇몇 양태에서, 본원에 기술된 그룹 III 베이스 스톡은 그룹 III 베이스 스톡에 상응할 수 있다. 일반적으로 받아들여지는 정의를 사용할 수는 없지만, 그룹 III+ 베이스 스톡은 그룹 III 베이스 스톡에 대한 요건을 충족하는 베이스 스톡에 상응하는 동시에 그룹 III 사양에 비해 상대적으로 향상된 하나 이상의 특성을 가질 수 있다. 상기 향상된 특성은 예를 들어 130 이상, 또는 135 이상, 또는 140 이상의 VI를 갖는 그룹 III 베이스 스톡과 같이 120의 요건보다 실질적으로 큰 점도 지수를 갖는 것에 상응할 수 있다. 유사하게, 몇몇 양태에서, 본원에 기술된 그룹 II 베이스 스톡은 그룹 II+ 베이스 스톡에 상응할 수 있다. 일반적으로 받아들여지는 정의를 사용할 수는 없지만, 그룹 II+ 베이스 스톡은 그룹 II 베이스 스톡에 대한 요건을 충족하는 베이스 스톡에 상응하는 동시에 그룹 II 사양에 비해 상대적으로 향상된 하나 이상의 특성을 가질 수 있다. 상기 향상된 특성은 예를 들어 103 이상, 또는 108 이상, 또는 113 이상의 VI를 갖는 그룹 II 베이스 스톡과 같이 80의 사양 요건보다 실질적으로 큰 점도 지수를 갖는 것에 상응할 수 있다.
- [0026] 하기 논의에서, 스테이지는 단일 반응기 또는 복수의 반응기에 상응할 수 있다. 임의적으로, 하나 이상의 공정을 수행하기 위해 복수의 병렬 반응기가 사용되거나, 스테이지의 모든 공정에 대해 복수의 병렬 반응기가 사용될 수 있다. 각각의 스테이지 및/또는 반응기는 수첨 가공 촉매를 함유하는 하나 이상의 촉매 베드(bed)를 포함할 수 있다. 하기 논의에서 촉매의 "베드"는 부분적인 물리적 촉매 베드를 의미할 수 있음에 유의한다. 예를 들어, 반응기 내의 촉매 베드는 수첨 분해 촉매로 부분적으로 충전되고 탈랍 촉매로 부분적으로 충전될 수 있다. 설명의 편의상, 2개의 촉매가 단일 촉매 베드에서 함께 적층될 수 있음에도 불구하고, 수첨 분해 촉매 및 탈랍 촉매가 각각 개념적으로는 개별 촉매 베드로 지칭될 수 있다.
- [0027] 이러한 논의에서, 다양한 유형의 공급물 또는 유출물의 수첨 가공을 위한 조건이 제공될 수 있다. 수첨 가공의 예로는 수첨 처리, 수첨 분해, 촉매적 탈랍 및 수첨 마무리/방향족 포화 중 하나 이상을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 수첨 가공 조건은 하나 이상의 수첨 가공 조건을 제어하기 위해 복수의 제어기와 같은 하나 이상의 제어기를 사용함으로써 조건(예를 들어, 온도, 압력, LHSV, 처리 가스 속도)에 대해 원하는 값을 갖도록 제어될 수 있다. 일부 양태에서, 주어진 유형의 수첨 가공에 대해, 적어도 하나의 제어기가 각 유형의 수첨 가공 조건과 관련될 수 있다. 일부 양태에서, 하나 이상의 수첨 가공 조건은 관련 제어기에 의해 제어될 수 있다. 제어기에 의해 제어될 수 있는 구조물의 예는 유속, 압력 또는 이들의 조합을 제어하는 밸브;

온도를 제어하는 열교환기 및/또는 히터; 및 하나 이상의 유량계 및 적어도 2개의 흐름의 상대적 유속을 제어하는 하나 이상의 관련 밸브를 포함할 수 있지만 이들에 한정되지 않는다. 이러한 제어기는 임의적으로 적어도 프로세서, 제어 변수(예를 들어, 온도, 압력, 유속)의 값을 검출하는 검출기, 및 조작 변수의 값을 제어하기 위한(예를 들어, 밸브의 위치를 변경하거나, 히터의 듀티 사이클 및/또는 온도를 증가시키거나 감소시키기 위한) 프로세서 출력을 포함하는 제어기 피드백 루프를 포함할 수 있다. 임의적으로, 주어진 유형의 수첨 가공에 대한 적어도 하나의 수첨 가공 조건은 관련 제어기를 갖지 않을 수 있다.

[0028] 이러한 논의에서, 달리 명시되지 않는 한, 윤활유 비등 범위 분획은 초기 비등점 또는 대안적으로 적어도 약 370°C(약 700°F)의 T5 비등점을 갖는 분획에 상응한다. 디젤 생성물 분획과 같은 증류물 연료 비등 범위 분획은 약 193°C(375°F) 내지 약 370°C(약 700°F)의 비등 범위를 갖는 분획에 상응한다. 따라서, 증류물 연료 비등 범위 분획(예를 들어 증류물 연료 생성물 분획)은 적어도 약 193°C의 초기 비등점(또는 대안적으로 T5 비등점) 및 약 370°C이하의 최종 비등점(또는 대안적으로 T95 비등점)을 가질 수 있다. 나프타 비등 범위 분획은 약 36°C(122°F) 내지 약 193°C(375°F) 내지 약 370°C(700°F)의 비등 범위를 갖는 분획에 상응한다. 따라서, 나프타 연료 생성물 분획은 적어도 약 36°C의 초기 비등점(또는 대안적으로 T5 비등점) 및 약 193°C 이하의 최종 비등점(또는 대안적으로 T95 비등점)을 가질 수 있다. 36°C는 C₅ 알칸의 다양한 이성질체에 대한 비등점과 대략적으로 일치한다는 것을 알 수 있다. 연료 비등 범위 분획은 증류물 연료 비등 범위 분획, 나프타 비등 범위 분획, 또는 증류물 연료 비등 범위 및 나프타 비등 범위 성분 모두를 포함하는 분획에 상응할 수 있다. 경질 엔드(end)는 다양한 C₁-C₄ 화합물을 포함하여 약 36°C 미만의 비등점을 갖는 생성물로 정의된다. 공급물 또는 생성물 분획의 비등점 또는 비등 범위를 결정할 때, ASTM D2887, D2892 및/또는 D86에 설명된 절차와 같은 적절한 ASTM 시험 방법을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 샘플이 ASTM D2887에 기초한 특성화에 적합하지 않은 경우, ASTM D2887을 사용해야 한다. 예를 들어, 크로마토그래피 컬럼에서 완전히 용리되지 않는 샘플의 경우, ASTM D7169를 사용할 수 있다.

[0029] 공급원료

[0030] 다양한 양태에서, 본원에 기술된 공정을 위한 공급원료의 적어도 일부는 진공 잔유 분획 또는 다른 유형의 950°F+(510°C+) 또는 1000°F+(538°C+) 분획에 상응할 수 있다. 950°F+(510°C+) 또는 1000°F+(538°C+) 분획을 형성하는 방법의 또 다른 예는 고온 플래시 분리를 수행하는 것이다. 고온 플래시에서 형성된 950°F+(510°C+) 또는 1000°F+(538°C+) 분획은 진공 잔유와 유사한 방식으로 처리될 수 있다.

[0031] 다른 공정(예를 들어, 플래시 분획화 저부 또는 역청 분획)에 의해 형성된 진공 잔유 분획 또는 950°F+(510°C+) 분획은 저-가혹도에서 탈아스팔트화되어 탈 아스팔트화된 오일을 형성할 수 있다. 임의적으로, 공급원료는 또한 진공 가스 오일과 같은 윤활유 베이스 스톱 생산을 위한 통상적인 공급물의 일부를 포함할 수 있다.

[0032] 진공 잔유(또는 다른 510°C+) 분획은 적어도 약 900°F(482°C) 이상, 950°F(510°C) 이상 또는 1000°F(538°C) 이상의 T5 증류점(크로마토그래피 시스템에서 완전히 용리되지 않을 경우, ASTM D2892 또는 ASTM D7169)을 갖는 분획에 상응할 수 있다. 대안적으로, 진공 잔유 분획은 약 900°F(482°C) 이상, 950°F(510°C) 이상 또는 1000°F(538°C) 이상의 T10 증류점(ASTM D2892/D7169)에 기초한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0033] 잔유(또는 다른 510°C+) 분획은 금속이 많을 수 있다. 예를 들어, 잔유 분획은 전체적으로 니켈, 바나듐 및 철 함량이 높을 수 있다. 일 양태에서, 잔유 분획은 니켈, 바나듐 및 철의 총 원소 기준으로 잔유 그램 당 0.00005 그램 이상의 Ni/V/Fe(50 wppm) 또는 0.0002 그램 이상의 Ni/V/Fe(200 wppm)를 함유할 수 있다. 다른 양태에서, 중질 오일은 500 wppm 이상 예를 들어 최대 1000 wppm 또는 그 이상의 철, 바나듐 및 철을 함유할 수 있다.

[0034] 질소 및 황과 같은 오염 물질은 전형적으로 잔유(또는 다른 510°C+) 분획에서 발견되며, 종종 유기-결합 형태로 발견된다. 질소 함량은 잔유 분획의 총 중량을 기준으로 약 50 wppm 내지 약 10,000 wppm의 원소 질소 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 황 함량은 잔유 분량의 총 중량을 기준으로 500 wppm 내지 100,000 wppm, 또는 1000 wppm 내지 50,000 wppm, 또는 1000 wppm 내지 30,000 wppm의 원소 황의 범위일 수 있다.

[0035] 잔유(또는 다른 510°C+)를 특성화하는 또 다른 방법은 공급원료의 콘라드슨(Conradson) 탄소 잔사(CCR)에 기초한다. 잔유 분획의 콘라드슨 탄소 잔사는 약 5 중량% 이상 예컨대 약 10 중량% 이상 또는 약 20 중량% 이상일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 잔유 분획의 콘라드슨 탄소 잔사는 약 50 중량% 이하 예컨대 약 40 중량% 이하 또는 약 30 중량% 이하일 수 있다.

[0036] 몇몇 양태에서, 진공 가스 오일 분획은 탈아스팔트화된 오일과 함께 처리될 수 있다. 진공 가스 오일은 20 (중

량)부의 탈아스팔트화된 오일 대 1 중량부의 진공 가스 오일(즉, 20:1) 내지 1 중량부의 탈아스팔트화된 오일 대 1 중량부의 진공 가스 오일에 이르는 다양한 양으로 탈아스팔트화된 오일과 조합될 수 있다. 일부 양태에서, 탈아스팔트화된 오일 대 진공 가스 오일의 비는 중량비로 적어도 1:1, 또는 적어도 1.5:1, 또는 적어도 2:1일 수 있다. 전형적인 (진공) 가스 오일 분획은 T5 증류점 내지 T95 증류점이 예를 들어 650°F(343°C) 내지 1050°F(566°C) 또는 650°F(343°C) 내지 1000°F(538°C), 또는 650°F(343°C) 내지 950°F(510°C), 또는 650°F(343°C) 내지 900°F(482°C), 또는 약 700°F(370°C) 내지 1050°F(566°C), 또는 약 700°F(370°C) 내지 1000°F(538°C), 또는 약 700°F(370°C) 내지 950°F(510°C), 또는 약 700°F(370°C) 내지 900°F(482°C), 또는 750°F(399°C) 내지 1050°F(566°C), 또는 750°F(399°C) 내지 1000°F(538°C), 또는 750°F(399°C) 내지 950°F(510°C), 또는 750°F(399°C) 내지 900°F(482°C)인 분획을 포함할 수 있다. 예를 들어, 적절한 진공 가스 오일 분획은 343°C 이상의 T5 증류점 및 566°C 이하의 T95 증류점을 가질 수 있고; 또는 343°C 이상의 T10 증류점 및 566°C 이하의 T90 증류점; 또는 370°C 이상의 T5 증류점 및 566°C 이하의 T95 증류점; 또는 343°C 이상의 T5 증류점 및 538°C 이하의 T95 증류점을 가질 수 있다.

[0037] 용매 탈아스팔트화

[0038] 용매 탈아스팔트화는 용매 추출 공정이다. 일부 양태에서, 본원에 기재된 방법에 적합한 용매는 분자 당 4 내지 7개의 탄소를 함유하는 알칸 또는 다른 탄화수소(예컨대 알켄)를 포함한다. 적합한 용매의 예는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, C₄₊ 알칸, C₅₊ 알칸, C₄₊ 탄화수소 및 C₅₊ 탄화수소를 포함한다. 다른 양태에서, 적합한 용매는 C₃ 탄화수소 예컨대 프로판을 포함할 수 있다. 이러한 다른 양태에서, 적합한 용매의 예는 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, C₃₊ 알칸, C₄₊ 알칸, C₅₊ 알칸, C₃₊ 탄화수소, C₄₊ 탄화수소 및 C₅₊ 탄화수소를 포함한다.

[0039] 이러한 논의에서, C_n(탄화수소)을 포함하는 용매는 n 개의 탄소 원자를 갖는 80 중량% 이상의 알칸(탄화수소), 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상으로 구성된 용매로 정의된다. 유사하게, C_{n+}(탄화수소)를 포함하는 용매는 탄소수가 n 개 이상인 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상의 알칸(탄화수소)으로 구성된 용매로 정의된다.

[0040] 이러한 논의에서, C_n 알칸(탄화수소)을 포함하는 용매는 용매가 n 개(예를 들어, n = 3, 4, 5, 6, 7)의 탄소 원자를 함유하는 단일 알칸(탄화수소)에 상응하는 경우를 포함할 뿐만 아니라 용매가 n 개의 탄소 원자를 함유하는 알칸(탄화수소)의 혼합물로 구성되는 경우를 포함하도록 정의된다. 유사하게, C_{n+} 알칸(탄화수소)을 포함하는 용매는 용매가 n 개 이상(예를 들어, n = 3, 4, 5, 6, 7)의 탄소 원자를 함유하는 단일 알칸(탄화수소)에 상응하는 경우를 포함할 뿐만 아니라 용매가 n 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알칸(탄화수소)의 혼합물에 상응하는 경우를 포함하도록 정의된다. 따라서, C₄₊ 알칸을 포함하는 용매는 n-부탄을 포함하는 용매에 상응하거나; n-부탄 및 이소부탄을 포함하는 용매; 하나 이상의 부탄 이성질체와 하나 이상의 펜탄 이성질체의 혼합물에 상응하는 용매; 또는 4개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알칸의 임의의 다른 편리한 조합에 상응할 수 있다. 유사하게, C₅₊ 알칸(탄화수소)을 포함하는 용매는 단일 알칸(탄화수소)에 상응하는 용매 또는 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알칸(탄화수소)의 혼합물에 상응하는 용매를 포함하도록 정의된다. 대안적으로, 초임계 유체와 같은 다른 유형의 용매도 적합할 수 있다. 다양한 양태에서, 용매 탈아스팔트화를 위한 용매는 본질적으로 탄화수소로 이루어지므로 용매의 98 중량% 이상 또는 99 중량% 이상이 탄소 및 수소만을 함유하는 화합물에 상응한다. 탈아스팔트화 용매가 C₄₊ 탈아스팔트화 용매에 상응하는 양태에서, C₄₊ 탈아스팔트화 용매는 15 중량% 미만의 프로판 및/또는 다른 C₃ 탄화수소, 또는 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만을 포함하거나, 또는 C₄₊ 탈아스팔트화 용매는 프로판 및/또는 다른 C₃ 탄화수소(1 중량% 미만)를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 탈아스팔트화 용매가 C₅₊ 탈아스팔트화 용매에 상응하는 양태에서, C₅₊ 탈아스팔트화 용매는 15 중량% 미만의 프로판, 부탄 및/또는 다른 C₃-C₄ 탄화수소, 또는 10 중량% 미만, 또는 5 중량%를 포함하거나, 또는 C₅₊ 탈아스팔트화 용매는 프로판, 부탄 및/또는 다른 C₃-C₄ 탄화수소(1 중량% 미만)를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 탈아스팔트화 용매가 C₃₊ 탈아스팔트화 용매에 상응하는 양태에서, C₃₊ 탈아스팔트화 용매는 10 중량% 미만의 에탄 및/또는 다른 C₂ 탄화수소, 또는 5 중량% 미만을 포함할 수 있거나, 또는 C₃₊ 탈아스팔트화 용매는 실질적으로 에탄 및/또는 다른 C₂ 탄화수소를 포함하지 않을 수 있다(1 중량% 미만).

[0041] 진공 잔유와 같은 중질 탄화수소의 탈아스팔트화는 당업계에 공지되어 있으며 상업적으로 실시된다. 탈아스팔트

화 공정은 전형적으로 증질 탄화수소를 순수한 형태 또는 혼합물 형태의 알칸 용매(프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등 및 이들의 이성질체)와 접촉시켜 두 가지 유형의 생성물 스트림을 생성시키는 것에 상응한다. 한 가지 유형의 생성물 스트림은 알칸에 의해 추출된 탈아스팔트화 오일일 수 있으며, 이 오일은 또한 분리되어 탈아스팔트화된 오일 스트림을 생성한다. 제2 유형의 생성물 스트림은 종종 암반 또는 아스팔텐 분획으로 언급되는 용매에 용해되지 않는 공급물의 잔사 부분일 수 있다. 탈아스팔트화 오일 분획은 추가로 연료 또는 윤활유로 가공될 수 있다. 암반 분획은 아스팔트, 연료유 및/또는 다른 제품을 제조하기 위한 블렌드 성분으로서 추가로 사용될 수 있다. 암반 분획은 또한 부분 산화, 유동층 연소 또는 코킹 공정과 같은 가스화 공정에 대한 공급물로 사용될 수 있다. 암반은 액체(추가 성분의 유무에 상관없이) 또는 고체(펠렛 또는 덩어리로서)로서 이들 공정에 전달될 수 있다.

[0042] 용매 탈아스팔트화 동안, 잔유 비등 범위 공급물(임의적으로 또한 진공 가스 오일 공급물의 일부를 포함함)을 용매와 혼합할 수 있다. 그후, 용매에 용해되는 공급물의 일부가 추출되어 용매에 용해성이 거의 또는 전혀 없는 잔사를 남긴다. 용매로 추출되는 탈아스팔트화된 공급원료의 부분은 종종 탈아스팔트화된 오일이라고도 불린다. 전형적인 용매 탈아스팔트화 조건은 약 1:2 내지 약 1:10, 예컨대 약 1:8 또는 그 미만의 중량비로 공급원료 분획을 용매와 혼합하는 것을 포함한다. 전형적인 용매 탈아스팔트화 온도는 공급물 및 용매의 성질에 따라 40℃ 내지 200℃ 또는 40℃ 내지 150℃ 범위이다. 용매 탈아스팔트화 동안의 압력은 약 50 psig(345 kPag) 내지 약 500 psig(3447 kPag)일 수 있다.

[0043] 상기 용매 탈아스팔트화 조건은 일반적인 범위를 나타내며, 조건은 공급물에 따라 달라질 것에 주목한다. 예를 들어, 전형적인 탈아스팔트화 조건 하에서, 온도를 증가시키면 생성된 탈아스팔트화 오일의 품질을 증가시키면서 수율을 감소시키는 경향이 있다. 전형적인 탈아스팔트화 조건 하에서, 용매의 분자량을 증가시키는 것은 생성 탈아스팔트화된 오일의 품질을 감소시키면서 수율을 증가시키는 경향이 있으며, 이는 잔유 분획 내의 부가 화합물이 고 분자량 탄화수소로 구성된 용매에 용해될 수 있기 때문이다. 전형적인 탈아스팔트화 조건 하에서, 용매의 양을 증가시키는 것은 생성 탈아스팔트화된 오일의 수율을 증가시키는 경향이 있다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 특정 공급물에 대한 조건은 용매 탈아스팔트화로부터의 탈아스팔트화된 오일의 생성 수율에 기초하여 선택될 수 있다. C₃ 탈아스팔트화 용매가 사용되는 양태에서, 용매 탈아스팔트화로부터의 수율은 40 중량% 이하일 수 있다. 몇몇 양태에서, C₄ 탈아스팔트화는 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하의 탈아스팔트화된 오일의 수율로 수행될 수 있다. 다양한 양태에서, C₄₊ 용매를 갖는 탈아스팔트화 용매로부터의 탈아스팔트화된 오일의 수율은 탈아스팔트화에 대한 공급물의 중량에 대하여 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상이다. 탈아스팔트화에 대한 공급물이 진공 가스 오일 부분을 포함하는 양태에서, 용매 탈아스팔트화로부터의 수율은 공급물의 510℃+ 부분의 중량에 대해 탈아스팔트화된 오일의 950°F+(510℃) 부분의 중량에 의한 수율에 기초하여 특징지어질 수 있다. C₄₊ 용매가 사용되는 이러한 양태에서, 용매 탈아스팔트화로부터의 510℃+ 탈아스팔트화된 오일의 수율은 탈아스팔트화에 대한 공급물의 510℃+ 부분의 중량에 대하여 40 중량% 이상일 수 있거나, 또는 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상일 수 있다. C₄ 용매가 사용되는 이러한 양태에서, 용매 탈아스팔트화로부터의 510℃+ 탈아스팔트화된 오일의 수율은 탈아스팔트화에 대한 공급물의 510℃+ 부분의 중량에 대해 50 중량% 이하일 수 있거나, 또는 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하일 수 있다.

[0044] 수첨 처리 및 수첨 분해

[0045] 탈아스팔트화 후, 탈아스팔트화된 오일(및 탈아스팔트화된 오일과 조합된 임의의 추가 분획)은 윤활유 베이스 스톱을 형성하기 위해 추가 공정을 거칠 수 있다. 이는 원하는 수준으로 헤테로원자를 제거하고, 콘라드슨 탄소 함량을 감소시키고/시키거나 점도 지수(VI)를 향상시키는 수첨 처리 및/또는 수첨 분해를 포함할 수 있다. 양태에 따라, 탈아스팔트화된 오일은 수첨 처리, 수첨 분해, 또는 수첨 처리와 수첨 분해에 의해 수첨 가공될 수 있다.

[0046] 탈아스팔트화된 오일은 탈아스팔트화 이전 및/또는 이후에 수행되는 용매 추출을 거의 또는 전혀 사용하지 않고 수첨 처리 및/또는 수첨 분해될 수 있다. 결과적으로, 수첨 처리 및/또는 수첨 분해를 위한 탈아스팔트화된 오일 공급물은 상당한 방향족 함량을 가질 수 있다. 다양한 양태에서, 탈아스팔트화된 오일 공급물의 방향족 함량은 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 예를 들면 최대 90 중량% 이상일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 탈아스팔트화된 오일 공급물의 포화물 함량은 50 중량% 이하, 또는 45 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하, 또는

30 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 예를 들어 10 중량% 이하일 수 있다. 이러한 논의 및 하기 청구범위에서, 분획의 방향족 함량 및/또는 포화물 함량은 ASTM D7419에 기초하여 결정될 수 있다.

[0047]

탈아스팔트화된 오일(및 임의적인 진공 가스 오일 공-공급물)의 탈금속화 및/또는 수첨 처리 및/또는 수첨 분해 동안의 반응 조건은 공급물의 원하는 수준의 전환을 발생시키도록 선택될 수 있다. 고정 베드(예컨대, 세류(trickle) 베드) 반응기와 같은 임의의 편리한 유형의 반응기를 사용할 수 있다. 공급물의 전환은 온도 임계값 이상으로 끓는 분자가 그 임계값 아래의 분자로 전환되는 관점에서 정의될 수 있다. 전환 온도는 약 700°F(370°C) 또는 1050°F(566°C)와 같은 편리한 온도일 수 있다. 전환 양은 탈아스팔트화된 오일에 대해 조합된 수첨 처리와 수첨 분해 스테이지 내 분자들의 총 전환율에 상응할 수 있다. 1050°F(566°C) 이상에서 끓는 분자의 566°C 이하에서 끓는 분자에 대한 적절한 전환량은 566°C에 대해 30 중량% 내지 90 중량% 전환율, 또는 30 중량% 내지 80 중량%, 또는 30 중량% 내지 70 중량%, 또는 40 중량% 내지 90 중량%, 또는 40 중량% 내지 80 중량%, 또는 40 중량% 내지 70 중량%, 또는 50 중량% 내지 90 중량%, 또는 50 중량% 내지 80 중량%, 또는 50 중량% 내지 70 중량%를 포함한다. 특히, 566°C에 대한 전환량은 30 중량% 내지 90 중량%, 또는 30 중량% 내지 70 중량%, 또는 50 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 약 700°F(370°C) 초과에서 끓는 분자의 370°C 미만에서 끓는 분자로의 전환의 적합한 양은 370°C에 대해 10 중량% 내지 70 중량%, 또는 10 중량% 내지 60 중량%, 또는 10 중량% 내지 50 중량%, 또는 20 중량% 내지 70 중량%, 또는 20 중량% 내지 60 중량%, 또는 20 중량% 내지 50 중량%, 또는 30 중량% 내지 70 중량%, 또는 30 중량% 내지 60 중량%, 또는 30 중량% 내지 50 중량%를 포함한다. 특히, 370°C에 대한 전환량은 10 중량% 내지 70 중량%, 또는 20 중량% 내지 50 중량%, 또는 30 중량% 내지 60 중량%일 수 있다.

[0048]

수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일은 또한 제품 품질에 따라 특징지어질 수 있다. 수첨 가공(수첨 처리 및/또는 수첨 분해) 후, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일은 200 wppm 이하, 또는 100 wppm 이하, 또는 50 wppm 이하(예컨대, 약 0 wppm 이하)의 황 함량을 가질 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일은 200 wppm 이하, 또는 100 wppm 이하, 또는 50 wppm 이하(예컨대, 약 0 wppm 이하)의 질소 함량을 가질 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일은 1.5 중량% 이하, 또는 1.0 중량% 이하, 또는 0.7 중량% 이하, 또는 0.1 중량% 이하, 또는 0.02 중량% 이하(예컨대, 약 0 중량% 이하)의 콘라드슨 탄소 잔사를 가질 수 있다. 콘라드슨 탄소 잔사 함량은 ASTM D4530에 따라 결정될 수 있다.

[0049]

다양한 양태에서, 공급물은 수첨 처리 촉매에 공급물을 노출시키기 전에 초기에 탈금속화 촉매에 노출될 수 있다. 탈아스팔트화된 오일은 10 내지 100 wppm 정도의 금속 농도(Ni + V + Fe)를 가질 수 있다. 금속 함량이 10 wppm 이상인 공급물에 통상적인 수첨 처리 촉매를 노출시키면 상업적 조건에서 바람직할 수 있는 것보다 더 빠른 속도로 촉매가 비활성화될 수 있다. 수첨 처리 촉매에 앞서 금속 함유 공급물을 탈금속화 촉매에 노출시키면 금속의 적어도 일부가 금속화 촉매에 의해 제거될 수 있게 하여, 공정 흐름 내의 수첨 처리 촉매 및/또는 다른 후속 촉매의 탈활성화를 감소시키거나 최소화할 수 있다. 상업적으로 입수가능한 탈금속화 촉매 예컨대 일부 수소화 활성을 제공하기 위한 VI 족 및/또는 VIII 족 비-귀금속을 임의적으로 포함할 수 있는 큰 기공 비정형 산화물 촉매가 적합할 수 있다.

[0050]

다양한 양태에서, 탈아스팔트화된 오일은 효과적인 수첨 처리 조건하에 수첨 처리 촉매에 노출될 수 있다. 사용된 촉매는 통상적인 수첨 가공 촉매 예를 들어 하나 이상의 VIII 족 비-귀금속 금속(IUPAC 주기율표의 칼럼 8 내지 10), 바람직하게는 Fe, Co 및/또는 Ni 예컨대 Co 및/또는 Ni; 및 하나 이상의 VI 족 금속(IUPAC 주기율표의 칼럼 6)을 포함하는 것들을 포함할 수 있다. 이러한 수첨 가공 촉매는 임의적으로 알루미늄 및/또는 실리카와 같은 내화성 지지체 또는 담체에 함침되거나 분산된 전이 금속 설파이드를 포함한다. 지지체 또는 담체 자체는 전형적으로 의미있는/측정가능한 촉매 활성을 갖지 않는다. 통상적으로 벌크 촉매로 지칭되는 실질적으로 담체- 또는 지지체-부재 촉매는 일반적으로 이들의 지지된 상응물보다 체적 활성이 높다.

[0051]

촉매는 벌크 형태 또는 지지된 형태일 수 있다. 알루미늄 및/또는 실리카 이외에, 다른 적합한 지지체/담체 물질은 제올라이트, 티타니아, 실리카-티타니아 및 티타니아-알루미나를 포함할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 적합한 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 체적을 갖는 감마 또는 η 와 같은 다공성 알루미늄이다. 보다 일반적으로, 통상적인 방식으로 증류물(유탄유 베이스 스톱을 포함함) 비등 범위 공급물의 수첨 처리에 적합한 촉매에 대한 임의의 편리한 크기, 형상 및/또는 기공 크기 분포가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 지지체 또는 담체 물질은 내화성 산화물과 같은 비정형 지지체이다. 바람직하게는, 지지체 또는 담체 물질은 분자체의 존재가 없거나 실질적으로 존재하지 않을 수 있으며, 여기서 실질적으로 분자체가

없는 것은 분자체의 함량이 약 0.01 중량% 미만인 것으로 정의된다.

[0052] 산화물 형태의 하나 이상의 VIII 족 비-귀금속은 전형적으로 약 2 중량% 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 4 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 산화물 형태의 하나 이상의 VI 족 금속은 전형적으로 약 2 중량% 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 지시된 촉매에 대해 약 6 중량% 내지 약 40 중량% 또는 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 중량 퍼센트는 촉매의 총 중량을 기준으로 한다. 적합한 금속 촉매는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 또는 티타니아 상에 코발트-몰리브덴(산화물로서 1 내지 10%의 Co, 산화물로서 10 내지 40%의 Mo), 니켈-몰리브덴(산화물로서 1 내지 10%의 Ni, 산화물로서 10 내지 40%의 Co), 또는 니켈/텅스텐(산화물로서 1 내지 10%의 Ni, 산화물로서 10 내지 40%의 W)을 포함한다. 수첨 처리는 수소의 존재하에 수행된다. 따라서, 수소 스트림이 수첨 처리 촉매가 위치한 용기 또는 반응 구역 또는 수첨 가공 구역으로 공급되거나 주입된다. 수소 "처리 가스"에 함유된 수소가 반응 구역에 제공된다. 본 발명에서 언급되는 처리 가스는 순수한 수소, 또는 의도된 반응(들)에 충분한 양의 수소를 함유하고 임의적으로는 하나 이상의 다른 가스(예컨대, 질소 및 경질 탄화수소 예컨대 메탄)를 포함하는 가스 스트림인 수소-함유 가스일 수 있다. 반응 스테이지에 도입되는 처리 가스 스트림은 바람직하게는 적어도 약 50 부피%, 보다 바람직하게는 약 75 부피% 이상의 수소를 함유한다. 임의적으로, 수소 처리 가스는 H_2S 및 NH_3 와 같은 불순물을 실질적으로 함유하지 않을 수 있고/있거나(1 부피% 미만), 이러한 불순물은 사용 전에 처리 가스로부터 실질적으로 제거될 수 있다.

[0053] 수소는 약 100 SCF/B(공급물 배럴당 표준 입방 피트 수소)($17 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) 내지 약 10000 SCF/B($1700 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)의 비율로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 수소는 약 200 SCF/B($34 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) 내지 약 2500 SCF/B($420 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)의 범위로 제공된다. 수소는 수첨 처리 반응기 및/또는 반응 구역으로의 입력 공급물과 동시에 또는 별도의 가스 도관을 통해 수첨 처리 구역으로 공급될 수 있다.

[0054] 수첨 처리 조건은 200°C 내지 450°C , 또는 315°C 내지 425°C 의 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; 0.1 hr^{-1} 내지 10 hr^{-1} 의 액체 시공간 속도(LHSV); 및 200 scf/B($35.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$) 내지 10,000 scf/B($1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$), 또는 500($89 \text{ m}^3/\text{m}^3$) 내지 10,000 scf/B($1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$)의 수소 처리 속도를 포함할 수 있다.

[0055] 다양한 양태에서, 탈아스팔트화된 오일은 효과적인 수첨 분해 조건 하에서 수첨 분해 촉매에 노출될 수 있다. 수첨 분해 촉매는 전형적으로 비정형 실리카 알루미늄, USY와 같은 분해성 제올라이트 또는 산성화된 알루미늄과 같은 산성 지지체 상에 황화된 비금속을 함유한다. 종종, 이들 산성 지지체는 알루미늄, 티타니아 또는 실리카와 같은 다른 금속 산화물과 혼합되거나 결합된다. 적합한 산성 지지체의 예는 산성 분자체 예를 들어 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트를 포함한다. 적합한 제올라이트의 한 예는 USY 예를 들어 24.30 옹스트롬 이하의 셀 크기를 갖는 USY 제올라이트이다. 추가적으로 또는 대안적으로, 촉매는 Si 대 Al 비가 약 20 이상, 바람직하게는 약 40 또는 50 이상인 USY 제올라이트와 같은 저 산성 분자체일 수 있다. ZSM-48 예를 들어 약 110 이하 예컨대 약 90 이하의 SiO_2 대 Al_2O_3 비를 갖는 ZSM-48이 잠재적으로 적합한 수첨 분해 촉매의 또 다른 예이다. 또 다른 옵션은 USY와 ZSM-48의 조합을 사용하는 것이다. 또 다른 옵션에는 제올라이트 베타, ZSM-5, ZSM-35 또는 ZSM-23 중 하나 이상을 단독으로 또는 USY 촉매와 함께 사용하는 것이 포함된다. 수첨 분해 촉매용 금속의 비-제한적인 예는 하나 이상의 VIII 족 금속 예를 들어 니켈, 니켈-코발트-몰리브덴, 코발트-몰리브덴, 니켈-텅스텐, 니켈-몰리브덴 및/또는 니켈-몰리브덴-텅스텐을 포함하는 금속 또는 금속들의 조합을 포함한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 귀금속을 사용한 수첨 분해 촉매가 또한 사용될 수 있다. 귀금속 촉매의 비-제한적인 예는 백금 및/또는 팔라듐을 기재로 하는 귀금속 촉매를 포함한다. 귀금속 및 비-귀금속 촉매 모두에 사용될 수 있는 지지체 물질은 내화성 산화물 물질 예를 들어 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 규조토, 마그네시아, 지르코니아 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있고, 이때 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카가 가장 일반적이다(일 실시양태에서는 바람직하다).

[0056] 단지 하나의 수소화 금속이 수첨 분해 촉매 상에 존재하는 경우, 수소화 금속의 양은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 이상, 예를 들면, 약 0.5 중량% 이상 또는 약 0.6 중량% 이상일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 단지 하나의 수소화 금속이 존재하는 경우, 수소화 금속의 양은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 5.0 중량% 이하, 예를 들어, 약 3.5 중량% 이하, 약 2.5 중량% 이하, 약 1.5 중량% 이하, 약 1.0 중량% 이하, 약 0.9 중량% 이하, 약 0.75 중량% 이하, 또는 약 0.6 중량% 이하일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 하나 초과 수소화 금속이 존재하는 경우, 수소화 금속의 총량은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 이상, 예

를 들어, 적어도 약 0.25 중량% 이상, 약 0.5 중량% 이상, 약 0.6 중량% 이상, 약 0.75 중량% 이상, 또는 약 1 중량% 이상일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 하나 초과와 수소화 금속이 존재하는 경우, 수소화 금속의 총량은 촉매의 총 중량을 기준으로 약 35 중량% 이하, 예를 들어, 약 30 중량% 이하, 약 25 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 또는 약 5 중량% 이하일 수 있다. 지지된 금속이 귀금속을 포함하는 실시양태에서, 귀금속(들)의 양은 전형적으로 약 2 중량% 미만, 예를 들어, 약 1 중량% 미만, 약 0.9 중량% 이하, 약 0.75 중량% 이하, 또는 약 0.6 중량% 이하이다. 산성 조건 하에서의 수첨 분해는 전형적으로 수소화 금속으로서 염기 금속(또는 금속)을 사용하여 수행된다는 점에 주목해야 한다.

[0057] 다양한 양태에서, 윤활유 베이스 스톱 제조를 위한 수첨 분해에 대해 선택된 조건은 원하는 수준의 전환율, 수첨 분해 스테이지에 대한 유입 공급물의 오염 수준 및 잠재적으로 다른 요인에 좌우될 수 있다. 예를 들어, 단일 스테이지 또는 다중-스테이지 시스템의 제1 스테이지 및/또는 제2 스테이지에서 수첨 분해 조건은 반응 시스템에서 원하는 수준의 전환율을 달성하도록 선택될 수 있다. 수첨 분해 조건은 공급물 내에 존재하는 황 및/또는 질소의 수준에 따라 산성 조건 또는 비-산성 조건으로 지칭될 수 있다. 예를 들어, 100 wppm 이하의 황 및 50 wppm 이하의 질소, 바람직하게는 25 wppm 미만의 황 및/또는 10 wppm 미만의 질소를 갖는 공급물은 비-산성 조건 하에서의 수첨 분해를 위한 공급물을 나타낸다. 다양한 양태에서, 수첨 분해는 열분해 잔유에서 유래된 탈아스팔트화된 오일과 같은 열분해 잔유에서 수행될 수 있다. 임의적인 수첨 처리 단계가 수첨 분해 전에 사용되는 양태와 같은 일부 양태에서, 열분해 잔유는 비-산성 공급물에 상응할 수 있다. 다른 양태에서, 열분해 잔유는 산성 조건 하에서의 수첨 분해를 위한 공급물을 나타낼 수 있다.

[0058] 산성 조건 하에서의 수첨 분해 공정은 약 550°F(288°C) 내지 약 840°F(449°C)의 온도, 약 1500 psig 내지 약 5000 psig(10.3 MPag 내지 34.6 MPag)의 수소 분압, 0.05 h⁻¹ 내지 10 h⁻¹의 액체 시간당 공간 속도, 및 35.6 m³/m³ 내지 1781 m³/m³(200 SCF/B 내지 10,000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도에서 수행될 수 있다. 다른 실시양태에서, 조건은 약 600°F(343°C) 내지 약 815°F(435°C)의 범위의 온도, 약 1500 psig 내지 약 3000 psig(10.3 MPag 내지 20.9 MPag)의 수소 분압 및 약 213 m³/m³ 내지 약 1068 m³/m³(1200 SCF/B 내지 6000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. LHSV는 약 0.25 h⁻¹ 내지 약 50 h⁻¹, 또는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 20 h⁻¹, 바람직하게는 약 1.0 h⁻¹ 내지 약 4.0 h⁻¹일 수 있다.

[0059] 일부 양태에서, 수첨 분해촉매의 일부는 제2 반응기에 함유될 수 있다. 이러한 양태에서, 수첨 가공 반응 시스템의 제1 반응 스테이지는 하나 이상의 수첨 처리 및/또는 수첨 분해 촉매를 포함할 수 있다. 제1 반응 스테이지의 조건은 공급원료의 황 및/또는 질소 함량을 감소시키는 데 적합할 수 있다. 그런 다음 분리기를 반응 시스템의 제1 및 제2 스테이지 사이에 사용하여 가스 상의 황 및 질소 오염물을 제거할 수 있다. 분리기에 대한 하나의 옵션은 오염 물질을 제거하기 위해 단순히 가스-액체 분리를 수행하는 것이다. 또 다른 옵션은 더 높은 고온에서 분리를 수행할 수 있는 플래시 분리기와 같은 분리를 사용하는 것이다. 이러한 고온 분리는 예를 들어 공급물을 약 350°F(177°C) 또는 400°F(약 204°C)와 같은 온도 컷 포인트 아래에서 비등하는 부분과 상기 온도 컷 포인트보다 높은 온도에서 비등하는 부분으로 분리하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 분리 유형에서, 제1 반응 스테이지로부터의 유출물의 나프타 비등 범위 부분도 또한 제거될 수 있으므로, 제2 또는 다른 후속 스테이지에서 처리되는 유출물의 부피가 감소된다. 물론, 제1 스테이지로부터의 유출물 중의 저비점 오염 물질은 또한 온도 컷 포인트 아래에서 비등하는 부분으로 분리될 것이다. 제1 스테이지에서 충분한 오염 물질 제거가 수행되면, 제2 스테이지는 "비-산성" 또는 낮은 오염 물질 스테이지로서 작동될 수 있다.

[0060] 또 다른 옵션은 제1 스테이지로부터의 유출물의 적어도 부분 분별을 또한 수행할 수 있는 수첨 가공 반응 시스템의 제1 스테이지와 제2 스테이지 사이에서 분리를 사용하는 것일 수 있다. 이러한 유형의 양태에서, 제1 수첨 가공 스테이지로부터의 유출물은 증류물(예를 들어 디젤 연료) 연료 범위 아래에서 비등하는 적어도 일부분, 증류물 연료 범위에서 비등하는 부분, 및 증류물 연료 범위 위에서 비등하는 부분으로 분리될 수 있다. 증류물 연료 범위는 약 350°F(177°C) 이상 또는 약 400°F(204°C) 이상의 하한 컷 포인트 온도 내지 약 700°F(371°C) 이하 또는 650°F(343°C) 이하의 상한 컷 포인트 온도를 갖는 것과 같은 통상적인 디젤 비등 범위에 기초하여 정의될 수 있다. 임의적으로, 증류물 연료 범위는 예를 들어 약 300°F(149°C) 이상의 하한 컷 포인트 온도를 선택함으로써 추가의 등유를 포함하도록 연장될 수 있다.

[0061] 스테이지-간 분리가 또한 증류물 연료 분획을 생성하기 위해 사용되는 양태에서, 증류물 연료 분획 아래에서 비등하는 부분은 나프타 비등 범위 분자, 경질 엔드, 및 오염 물질 예컨대 H₂S를 포함한다. 이러한 상이한 생성물은 임의의 편리한 방식으로 서로 분리될 수 있다. 유사하게, 하나 이상의 증류물 연료 분획은 필요에 따라 증

류물 비등 범위 분획으로부터 형성될 수 있다. 증류물 연료 범위 위에서 비등하는 부분은 잠재적인 윤활유 베이스 스톱을 나타낸다. 이러한 양태에서, 증류 물 연료 범위 위에서 비등하는 부분은 제2 수첨 가공 스테이지에서 추가로 수첨 가공 처리된다.

[0062] 비-산성 조건 하에서의 수첨 분해 공정은 산성 수첨 분해 공정에 사용되는 것과 유사한 조건 하에서 수행되거나 또는 조건이 상이할 수 있다. 한 실시양태에서, 비-산성 수첨 분해 스테이지에서의 조건은 산성 스테이지의 수첨 분해 공정보다 덜 가혹한 조건을 가질 수 있다. 비-산성 스테이지에 적절한 수첨 분해 조건은 제1 또는 산성 스테이지와 유사한 조건을 포함할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 적절한 수첨 분해 조건은 약 500°F(260°C) 내지 약 840°F(449°C)의 온도, 약 1500 psig 내지 약 5000 psig(10.3 MPa 내지 34.6 MPa)의 수소 분압, 0.05 h⁻¹ 내지 10 h⁻¹의 액체 시공간 속도, 및 35.6 m³/m³ 내지 1781 m³/m³(200 SCF/B 내지 10,000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 조건은 약 600°F(343°C) 내지 약 815°F(435°C)의 온도, 약 1500 psig 내지 약 3000 psig(10.3 MPa 내지 20.9 MPa)의 수소 분압, 및 약 213 m³/m³ 내지 약 1068 m³/m³(1200 SCF/B 내지 6000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. LHSV는 약 0.25 h⁻¹ 내지 약 50 h⁻¹, 또는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 20 h⁻¹, 바람직하게는 약 1.0 h⁻¹ 내지 약 4.0 h⁻¹일 수 있다.

[0064] 또 다른 양태에서, 동일한 조건들이 수첨 처리 및 수첨 분해 베드 또는 스테이지에 대해 사용될 수 있으며, 예를 들어 둘 모두에 수첨 처리 조건을 사용하거나 둘 모두에 수첨 분해 조건을 사용할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 수첨 처리 및 수첨 분해 베드 또는 스테이지에 대한 압력은 동일할 수 있다.

[0065] 또 다른 양태에서, 수첨 가공 반응 시스템은 하나 초과 수첨 분해 스테이지를 포함할 수 있다. 복수의 수첨 분해 스테이지가 존재하는 경우, 적어도 하나의 수첨 분해 단계는 약 1500 psig(10.3 MPa) 이상의 수소 분압을 포함하는 상술한 바와 같은 유효한 수첨 분해 조건을 가질 수 있다. 이러한 양태에서, 다른 수첨 분해 공정은 낮은 수소 분압을 포함할 수 있는 조건 하에서 수행될 수 있다. 추가적인 수첨 분해 스테이지에 적절한 수첨 분해 조건은 약 500°F(260°C) 내지 약 840°F(449°C)의 온도, 약 250 psig 내지 약 5000 psig(1.8 MPa 내지 34.6 MPa)의 수소 분압, 0.05 h⁻¹ 내지 10 h⁻¹의 액체 시공간 속도, 및 35.6 m³/m³ 내지 1781 m³/m³(200 SCF/B 내지 10,000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 다른 실시양태에서, 추가적인 수첨 분해 스테이지에 대한 조건은 약 600°F(343°C) 내지 약 815°F(435°C)의 온도, 약 500 psig 내지 약 3000 psig(3.5 MPa 내지 20.9 MPa)의 수소 분압, 및 213 m³/m³ 내지 1068 m³/m³(1200 SCF/B 내지 6000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. LHSV는 약 0.25 h⁻¹ 내지 약 50 h⁻¹ 또는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 20 h⁻¹, 바람직하게는 약 1.0 h⁻¹ 내지 약 4.0 h⁻¹일 수 있다.

[0066] 수첨 가공된 유출물 - 그룹 I 브라이트 스톱을 형성하는 용매 탈랍

[0067] 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일(임의적으로 수첨 가공된 진공 가스 오일을 포함함)은 하나 이상의 연료 비등 범위 분획(예컨대, 나프타 또는 증류물 연료 비등 범위 분획) 및 하나 이상의 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 분획을 형성하도록 분리될 수 있다. 윤활유 베이스 스톱 비등 범위 분획(들)은 그 다음 헤이즈를 형성하는 경향이 감소된(또는 제거된) 윤활유 베이스 스톱 생성물을 생성하기 위해 용매 탈랍될 수 있다. 탈아스팔트화된 오일을 수첨 가공한 다음 수첨 가공된 유출물을 용매 탈랍함으로써 형성된 윤활유 베이스 스톱(브라이트 스톱을 포함함)은 방향족 함량이 10 중량% 이상 및/또는 포화물 함량이 90 중량% 미만이기 때문에 그룹 I 베이스 스톱이 될 수 있다.

[0068] 용매 탈랍은 전형적으로 공급물을 냉각된 탈랍 용매와 혼합하여 오일-용매 용액을 형성하는 단계를 포함한다. 그런 다음, 침강된 왁스를 예를 들어 여과에 의해 분리한다. 온도 및 용매는 왁스가 침전되는 동안 오일이 냉각된 용매에 의해 용해되도록 선택된다.

[0069] 적합한 용매 탈랍 공정의 예는 용매가 예비-냉각되고 냉각탑의 높이를 따라 여러 지점에서 점진적으로 첨가되는 냉각탑의 사용을 포함한다. 오일-용매 혼합물은 예비-냉각된 용매와 오일을 실질적으로 순간적으로 혼합할 수 있도록 냉각 단계 동안 교반된다. 예비-냉각된 용매는 분당 10°F 또는 일반적으로 분당 약 1 내지 5°F에서 평균 냉각 속도를 유지하도록 냉각탑의 길이를 따라 점진적으로 첨가된다. 냉각탑에서 오일-용매/침전된 왁스 혼합물의 최종 온도는 일반적으로 0 내지 50°F(-17.8 내지 10°C)일 것이다. 그 다음, 혼합물은 혼합물로부터 침강된

왁스를 분리하기 위해 스크래핑된 표면 냉각기(scraped surface chiller)로 보내질 수 있다.

- [0070] 대표적인 탈랍 용매는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 케톤 예컨대 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤, 저 분자량 탄화수소 예컨대 프로판 및 부탄, 및 이들의 혼합물이다. 용매는 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌과 같은 다른 용매와 혼합될 수 있다.
- [0071] 일반적으로, 첨가된 용매의 양은 탈랍 온도에서 5/1 및 20/1의 범위의 액체/고체 중량비 및 1.5/1 내지 5/1의 용매/오일 부피비를 제공하기에 충분할 것이다. 용매 탈랍된 오일은 표적 윤활유 베이스 스톱 생성물의 성질에 따라 -6°C 이하 또는 -10°C 이하 또는 -15°C 이하의 유동점으로 탈랍될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 용매 탈랍된 오일은 표적 윤활유 베이스 스톱 생성물의 성질에 따라 -2°C 이하 또는 -5°C 이하 또는 -10°C 이하의 온도까지 탈랍될 수 있다. 생성된 용매 탈랍된 오일은 하나 이상의 유형의 그룹 I 베이스 스톱을 형성하는데 사용하기에 적합할 수 있다. 바람직하게는, 용매 탈랍된 오일로부터 형성된 브라이트 스톱은 -5°C 미만의 온점을 가질 수 있다. 생성된 용매 탈랍된 오일은 90 이상, 또는 95 이상, 또는 100 이상의 점도 지수를 가질 수 있다. 바람직하게는, 생성된 용매 탈랍된 오일의 10 중량% 이상(또는 20 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상)은 100°C 에서 15 cSt 이상, 또는 20 cSt 이상, 또는 25 cSt 이상, 예컨대 최대 0 cSt 또는 그 이상과 같은 동점도를 갖는 그룹 I 브라이트 스톱에 상응할 수 있다.
- [0072] 일부 양태에서, 용매 탈랍된 오일로부터 형성된 윤활유 베이스 스톱에 대한 헤이즈를 형성하는 경향의 감소 또는 제거는 윤활유 베이스 스톱에 대한 온도 유동점 온도 사이의 차이 감소 또는 최소화에 의해 입증될 수 있다. 다양한 양태에서, 생성된 용매 탈랍된 오일 및/또는 용매 탈랍된 오일로부터 형성된 하나 이상의 브라이트 스톱을 포함하는 하나 이상의 윤활유 베이스 스톱에 대한 온점과 유동점의 차이는 22°C 이하, 또는 20°C 이하, 15°C 이하, 또는 10°C 이하, 또는 8°C 이하, 또는 5°C 이하일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 브라이트 스톱이 시간이 지남에 따라 헤이즈를 형성하는 경향을 감소시키거나 최소화시키면 -10°C 이하 또는 -8°C 이하 또는 -5°C 이하 또는 -2°C 이하의 온점을 갖는 브라이트 스톱에 상응할 수 있다.
- [0073] 추가적인 수첨 가공 - 촉매적 탈랍, 수첨 마무리 및 임의적인 수첨 분해
- [0074] 일부 다른 양태에서, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일의 적어도 윤활유 비등 범위 부분은 그룹 I 및/또는 그룹 II 브라이트 스톱 예를 들어 그룹 I 및/또는 II 브라이트 스톱을 형성하기 위해 추가의 수첨 처리(촉매적 탈랍을 포함함)에 노출될 수 있다. 일부 양태에서, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일의 제1 윤활유 비등 범위 부분은 전술한 바와 같이 용매 탈랍될 수 있는 반면, 제2 윤활유 비등 범위 부분은 추가의 수첨 가공에 노출될 수 있다. 다른 양태에서, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일의 윤활유 비등 범위 부분을 처리하기 위해 용매 탈랍 또는 추가의 수첨 가공만이 사용될 수 있다.
- [0075] 임의적으로, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일의 윤활유 비등 범위 부분의 추가적인 수첨 가공은 또한 촉매적 탈랍 조건에 노출되기 전 및/또는 후에 수첨 분해 조건에 대한 노출을 포함할 수 있다. 공정의 이 시점에서, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일은 황 함량이 200 wppm 이하일 수 있으므로 수첨 분해는 "비-산성" 수첨 분해로 간주될 수 있다.
- [0076] 적절한 수첨 분해 조건은 상기한 바와 같이 수첨 분해 촉매에 공급물을 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 임의적으로, 수첨 분해 촉매의 제올라이트로서 30 이상의 실리카 대 알루미늄 비 및 24.32 옹스트롬 미만의 단위 셀 크기를 갖는 USY 제올라이트를 사용하여 수첨 분해로부터 VI 상승을 개선시키고/시키거나 연료 비등 범위 생성물에서의 증류물 연료 수율 대 나프타 연료 수율의 비를 향상시킬 수 있다.
- [0077] 적합한 수첨 분해 조건은 또한 약 $500^{\circ}\text{F}(260^{\circ}\text{C})$ 내지 약 $840^{\circ}\text{F}(449^{\circ}\text{C})$ 의 온도, 약 1500 psig 내지 약 5000 psig(10.3 MPa 내지 34.6 MPa)의 수소 분압, 0.05 h^{-1} 내지 10 h^{-1} 의 액체 시간당 공간 속도, 및 $35.6\text{ m}^3/\text{m}^3$ 내지 $1781\text{ m}^3/\text{m}^3$ (200 SCF/B 내지 10,000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 조건은 약 $600^{\circ}\text{F}(343^{\circ}\text{C})$ 내지 약 $815^{\circ}\text{F}(435^{\circ}\text{C})$ 의 범위의 온도, 약 1500 psig 내지 약 3000 psig(10.3 MPa 내지 20.9 MPa)의 수소 분압 및 약 $213\text{ m}^3/\text{m}^3$ 내지 약 $1068\text{ m}^3/\text{m}^3$ (1200 SCF/B 내지 6000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. LHSV는 약 0.25 h^{-1} 내지 약 50 h^{-1} , 또는 약 0.5 h^{-1} 내지 약 20 h^{-1} , 바람직하게는 약 1.0 h^{-1} 내지 약 4.0 h^{-1} 일 수 있다.
- [0078] 촉매적 탈랍을 위해, 적합한 탈랍 촉매는 결정성 알루미늄노실리케이트(제올라이트)와 같은 분자체를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 분자체는 ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48을 포함하거나 본질적으로 이들로 구성될 수 있다. 임

의적으로 그러나 바람직하게는, ZSM-48, ZSM-23 또는 이들의 조합과 같은 크래킹과는 반대로 이성질체 화에 의한 탈랍에 대해 선택적인 분자체가 사용될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 분자체는 EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48 또는 ZSM-23과 같은 10-원 고리 1-D 분자체를 포함하거나, 본질적으로 구성되거나, 또는 상기 분자체일 수 있다. ZSM-48이 가장 바람직합니다. 약 20:1 내지 약 40:1의 실리카 대 알루미늄 비를 갖는 ZSM-23 구조를 갖는 제올라이트는 종종 SSZ-32로 언급될 수 있음을 주목한다. 임의적으로 그러나 바람직하게는 탈랍 촉매는 분자체를 위한 결합제 예를 들어 알루미늄, 티타니아, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아 또는 이들의 조합물, 예컨대, 알루미늄 및/또는 티타니아 또는 실리카 및/또는 지르코니아 및/또는 티타니아를 포함할 수 있다.

[0079] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 탈랍 촉매는 실리카 대 알루미늄의 비율이 낮은 촉매이다. 예를 들어, ZSM-48의 경우, 제올라이트 내의 실리카 대 알루미늄의 비는 약 100:1 이하, 예를 들어 약 90:1 이하, 또는 약 75:1 이하 또는 약 70:1 이하일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, ZSM-48 내의 실리카 대 알루미늄의 비는 적어도 약 50:1, 예컨대 적어도 약 60:1 또는 적어도 약 65:1일 수 있다.

[0080] 다양한 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매는 금속 수소화 성분을 추가로 포함한다. 금속 수소화 성분은 전형적으로 VI 족 및/또는 VIII 족 금속이다. 바람직하게는, 금속 수소화 성분은 비-귀금속 VIII 족 금속과 VI 족 금속의 조합일 수 있다. 적합한 조합은 Mo 또는 W와 함께 Ni, Co 또는 Fe, 바람직하게는 Mo 또는 W와 함께 Ni를 포함할 수 있다.

[0081] 금속 수소화 성분은 임의의 편리한 방식으로 촉매에 첨가될 수 있다. 금속 수소화 성분을 첨가하기 위한 하나의 기술은 초기 습윤에 의한 것이다. 예를 들어, 제올라이트 및 결합제를 조합한 후에, 조합된 제올라이트 및 결합제는 촉매 입자로 압출될 수 있다. 그런 다음 이들 촉매 입자는 적합한 금속 전구체를 함유하는 용액에 노출될 수 있다. 대안적으로, 금속은 이온 교환에 의해 촉매에 첨가될 수 있으며, 여기서 금속 전구체가 압출 전에 제올라이트(또는 제올라이트와 결합제)의 혼합물에 첨가된다.

[0082] 촉매 중의 금속의 양은 촉매를 기준으로 0.1 중량% 이상, 또는 촉매를 기준으로 0.5 중량% 이상, 또는 1.0 중량% 이상, 또는 2.5 중량% 이상, 또는 5.0 중량% 이상일 수 있다. 촉매 중의 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. 금속이 비-귀금속 VIII 족 금속과 VI 족 금속의 조합인 실시양태에서, 금속의 합한 양은 0.5 중량% 내지 20 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 2.5 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0083] 본 발명에 따른 방법에 유용한 탈랍 촉매는 또한 결합제를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 탈랍 촉매는 저 표면적 결합제를 사용하여 제형화되고, 저 표면적 결합제는 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또는 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는 결합제를 나타낸다. 추가적으로 또는 대안적으로, 결합제는 약 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가질 수 있다. 결합제를 사용하여 제형화된 촉매 중의 제올라이트의 양은 결합제와 제올라이트의 조합된 중량에 대하여 약 30 중량%의 제올라이트 내지 90 중량%의 제올라이트일 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트의 양은 제올라이트와 결합제의 조합된 중량의 약 50 중량% 이상, 예컨대 약 60 중량% 이상 또는 약 65 중량% 내지 약 80 중량%이다.

[0084] 임의의 특정 이론에 구애됨이 없이, 저 표면적 결합제의 사용은 촉매 상에 지지된 수소화 금속에 대해 이용가능한 결합제 표면적의 양을 감소시키는 것으로 여겨진다. 이는 촉매 내의 분자체의 기공 내에서 지지되는 수소화 금속의 양을 증가시킨다.

[0085] 제올라이트는 임의의 편리한 방식으로 결합제와 결합될 수 있다. 예를 들어, 결합된 촉매는 제올라이트 및 결합제 모두의 분말로 출발하고, 분말을 첨가된 물과 혼합하고 혼련하여 혼합물을 형성한 다음, 혼합물을 압출하여 원하는 크기의 결합된 촉매를 생성함으로써 제조될 수 있다. 또한, 압출 보조제가 제올라이트와 결합제 혼합물의 압출 유동 특성을 개질시키는 데 사용될 수 있다. 촉매 중의 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%일 수 있다.

[0086] 탈랍 촉매의 존재하에 공급원료의 촉매적 탈랍을 위한 효과적인 조건은 280°C 내지 450°C 의 온도, 바람직하게는 343°C 내지 435°C 의 온도, 3.5 MPag 내지 34.6 MPag(500 psig 내지 5000 psig), 4.8 MPag 내지 20.8 MPag의 수소 분압, 및 $178 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (1000 SCF/B) 내지 $1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (10,000 SCF/B), 바람직하게는 $213 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (1200 SCF/B) 내지 $1068 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (6000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도를 포함할 수 있다. LHSV는 약 0.2 h^{-1} 내지 약 10 h^{-1} , 예컨대

약 0.5 h^{-1} 내지 약 5 h^{-1} , 및/또는 약 1 h^{-1} 내지 약 4 h^{-1} 일 수 있다.

[0087] 촉매적 탈랍 전 및/또는 후에, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일(즉, 이의 적어도 윤활유 비등 범위 부분)은, 다르게는 수첨 마무리 촉매로 지칭될 수 있는 방향족 포화 촉매에 임의적으로 노출될 수 있다. 방향족 포화 촉매에 대한 노출은 분별화 이전 또는 이후에 발생할 수 있다. 분별화 후에 방향족 포화가 발생하는 경우, 방향족 포화는 분별된 생성물의 하나 이상의 부분에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 최종 수첨 분해 또는 탈랍 공정으로부터의 전체 유출물은 수첨 마무리 및/또는 방향족 포화를 수행할 수 있다.

[0088] 수첨 마무리 및/또는 방향족 포화 촉매는 VI 족 금속, VIII 족 금속 및 이들의 혼합물을 함유하는 촉매를 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 바람직한 금속은 강한 수소화 기능을 갖는 하나 이상의 금속 황화물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 수첨 마무리 촉매는 Pt, Pd 또는 이들의 조합과 같은 VIII 족 귀금속을 포함할 수 있다. 금속의 혼합물은 또한 벌크 금속 촉매로서 존재할 수 있고, 이때 금속의 양은 촉매를 기준으로 약 30 중량% 이상이다. 지지된 수첨 처리 촉매의 경우, 적합한 금속 산화물 지지체는 저 산성 산화물 예를 들어 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미나 또는 티타니아, 바람직하게는 알루미늄을 포함한다. 방향족 포화에 대한 바람직한 수첨 마무리 촉매는 다공성 지지체 상에 비교적 강한 수소화 기능을 갖는 하나 이상의 금속을 포함할 것이다. 전형적인 지지체 물질은 비정형 또는 결정성 산화물 물질 예컨대 알루미늄, 실리카 및 실리카-알루미나를 포함한다. 지지체 물질은 또한 예를 들어 할로젠화 또는 특히 플루오르화에 의해 개질될 수 있다. 촉매의 금속 함량은 종종 비-귀금속의 경우 약 20 중량%만큼 높다. 한 실시양태에서, 바람직한 수첨 마무리 촉매는 M41S 부류 또는 촉매 군에 속하는 결정성 물질을 포함할 수 있다. 촉매의 M41S 계열은 높은 실리카 함량을 갖는 메조-다공성(mesoporous) 물질이다. 예로는 MCM-41, MCM-48 및 MCM-50을 포함한다. 이들 유형에서 선호되는 구성원은 MCM-41이다.

[0089] 수첨 마무리 조건은 약 125°C 내지 약 425°C , 바람직하게는 약 180°C 내지 약 280°C 의 온도, 약 500 psig(3.4 MPa) 내지 약 3000 psig(20.7 MPa), 바람직하게는 약 1500 psig(10.3 MPa) 내지 2500 psig(17.2 MPa)의 수소 분압, 및 약 0.1 hr^{-1} 내지 약 5 hr^{-1} LHSV, 바람직하게는 약 0.5 hr^{-1} 내지 약 1.5 hr^{-1} 의 액체 시공간 속도를 포함한다. 또한, $35.6 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 내지 $1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (200 SCF/B 내지 10,000 SCF/B)의 수소 처리 가스 속도가 사용될 수 있다.

[0090] 촉매적 탈랍된 유출물 또는 촉매적 탈랍화에 대한 유입 흐름의 용매 처리

[0091] 프로판 탈아스팔트화에서 유도된 탈아스팔트화된 오일의 경우, 추가의 수첨 가공(촉매적 탈랍을 포함함)은 낮은 헤이즈 형성 및 예기치 않은 조성 특성을 갖는 윤활유 베이스 스톱을 형성하기에 충분할 수 있다. C_{4+} 탈아스팔트화에서 유도된 탈아스팔트화된 오일의 경우, 추가의 수첨 가공(촉매적 탈랍을 포함함) 후에, 생성된 촉매적 탈랍된 유출물은 용매 처리되어 헤이즈를 형성하는 경향이 감소되거나 제거된 하나 이상의 윤활유 베이스 스톱 제품을 형성할 수 있다. 용매 가공의 유형은 초기 수첨 가공(수첨 처리 및/또는 수첨 분해)의 성질 및 추가 수첨 가공(탈랍을 포함함)의 성질에 의존할 수 있다.

[0092] 초기 수첨 가공이 약 700°F (370°C)에 비해 10 중량% 내지 40 중량%의 전환율에 상응하는 덜 심각한 양태에서, 후속 용매 처리는 용매 탈랍에 상응할 수 있다. 용매 탈랍은 전술한 용매 탈랍과 유사한 방식으로 수행될 수 있다. 그러나, 이러한 용매 탈랍은 그룹 II 윤활유 베이스 스톱을 제조하는 데 사용될 수 있다. 일부 양태에서, 초기 수첨 가공이 370°C 에 대해 10 중량% 내지 40 중량% 전환율에 상응하는 경우, 추가 수첨 가공 동안의 촉매적 탈랍은 또한 저 가혹도에서 수행되어, 6 중량% 이상, 8 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 12 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상, 예컨대 20 중량% 이하의 왁스가 촉매적 탈랍된 유출물에 잔류한다. 용매 탈랍은 그후 촉매적 탈랍된 유출물 내의 왁스 함량을 2 중량% 내지 10 중량%로 감소시키는 데 사용될 수 있다. 이는 0.1 중량% 내지 12 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 8 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 6 중량%, 또는 1 중량% 내지 12 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 8 중량%, 또는 4 중량% 내지 12 중량%, 또는 4 중량% 내지 10 중량%, 또는 4 중량% 내지 8 중량%, 또는 6 중량% 내지 12 중량%, 또는 6 중량% 내지 10 중량%의 왁스 함량을 갖는 용매 탈랍된 오일 생성물을 생성할 수 있다. 특히, 용매 탈랍된 오일은 0.1 중량% 내지 12 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 6 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 4 중량% 내지 12 중량%의 왁스 함량을 가질 수 있다.

[0093] 다양한 양태에서, 후속 용매 처리는 용매 추출에 상응할 수 있다. 용매 추출은 방향족 함량 및/또는 극성 분자의 양을 감소시키는 데 사용될 수 있다. 용매 추출 공정은 방향족 성분을 선택적으로 용해시켜 방향족이 풍부한 추출물 상을 형성시키지만, 방향족이 부족한 라피네이트 상에서 보다 많은 파라핀 성분을 남긴다. 나프 텐은 추

출물과 라피네이트 상 사이에 분포한다. 용매 추출을 위한 전형적인 용매는 페놀, 푸르푸랄 및 N-메틸 피롤리돈을 포함한다. 용매 대 오일 비, 추출 온도 및 추출되는 증류물을 용매와 접촉시키는 방법을 제어함으로써, 추출물과 라피네이트 상 사이의 분리 정도를 조절할 수 있다. 역류 액체-액체 추출기와 같은 임의의 편리한 유형의 액체-액체 추출기를 사용할 수 있다. 탈아스팔트화된 오일에서 방향족 화합물의 초기 농도에 따라, 라피네이트 상은 5 중량% 내지 25 중량%의 방향족 함량 및/또는 75 중량% 내지 95 중량%(또는 그 이상)의 포화물 함량을 가질 수 있다. 전형적인 공급물의 경우, 방향족 화합물의 함량은 10 중량% 이상일 수 있고/거나 포화물 함량은 90 중량% 이하일 수 있다. 다양한 양태에서, 용매 추출로부터 라피네이트 수율은 40 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상일 수 있다.

[0094] 임의적으로, 용매 추출로부터의 라피네이트는 과소-추출될 수 있다. 이러한 양태에서, 추출은 라피네이트 수율이 최대가 되면서도 여전히 공급물로부터 최저 품질의 분자의 대부분을 제거하는 조건 하에서 수행된다. 라피네이트 수율은 추출 조건을 조절함으로써, 예를 들어, 용매를 오일 처리 비율로 낮추고/낮추거나 추출 온도를 감소시킴으로써 최대화될 수 있다.

[0095] 용매 처리된 오일(용매 탈랍되거나 용매 추출된)은 표적 윤활유 베이스 스톱 생성물의 성질에 따라 -6℃ 이하, 또는 -10℃ 이하, 또는 -15℃ 이하, 또는 -20℃ 이하의 유동점을 가질 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 용매 처리된 오일(용매 탈랍되거나 용매 추출된)은 표적 윤활유 베이스 스톱의 성질에 따라 -2℃ 이하, -5℃ 이하, 또는 -10℃ 이하의 운점을 가질 수 있다. 유동점 및 운점은 각각 ASTM D97 및 ASTM D2500에 따라 결정될 수 있다. 생성된 용매 처리된 오일은 하나 이상의 유형의 그룹 II 베이스 스톱을 형성하는 데 사용하기에 적합할 수 있다. 생성된 용매 탈랍된 오일은 80 이상, 또는 90 이상, 또는 95 이상, 또는 100 이상, 또는 110 이상, 또는 120 이상의 점도 지수를 가질 수 있다. 점도 지수는 ASTM D2270에 따라 측정될 수 있다. 바람직하게는, 생성된 용매 처리된 오일의 10 중량% 이상(또는 20 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상)은 100℃에서의 동점도가 14 cSt 이상, 또는 15 cSt 이상, 또는 20 cSt 이상, 또는 25 cSt 이상, 또는 30 cSt 이상, 또는 32 cSt 이상, 예컨대 50 cSt 또는 그 이상까지인 그룹 II 브라이트 스톱에 상응한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 그룹 II 브라이트 스톱은 40℃에서의 동점도가 300 cSt 이상, 또는 320 cSt 이상, 또는 340 cSt 이상, 또는 350 cSt 이상, 예컨대 500 cSt 또는 그 이상일 수 있다. 동점도는 ASTM D445에 따라 결정될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 콘라트슨 탄소 잔사 함량은 약 0.1 중량% 이하, 또는 약 0.02 중량% 이하일 수 있다. 콘라트슨 탄소 잔사 함량은 ASTM D4530에 따라 결정될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 생성된 베이스 스톱은 1.5 이상의 탁도(turbidity)(0℃ 미만의 운점과 함께)를 갖거나 2.0 이상의 탁도를 가질 수 있고/있거나 4.0 이하, 또는 3.5 이하, 또는 3.0 이하의 탁도를 가질 수 있다. 특히 탁도는 1.5 내지 4.0, 또는 1.5 내지 3.0, 또는 2.0 내지 4.0, 또는 2.0 내지 3.5일 수 있다.

[0096] 용매 처리된 오일로부터 형성된 윤활유 베이스 스톱에 대한 헤이즈를 형성하는 경향의 감소 또는 제거는 윤활유 베이스 스톱에 대한 운점 온도와 유동점 온도 사이의 감소 또는 최소화된 차이에 의해 입증될 수 있다. 다양한 양태에서, 용매 처리된 오일로부터 형성된 1종 이상의 브라이트 스톱을 포함하는 하나 이상의 그룹 II 윤활유 베이스 스톱 및/또는 생성된 용매 탈랍된 오일에 대한 운점과 유동점의 차이는 22℃ 이하, 또는 20℃ 이하, 또는 15℃ 이하, 또는 10℃ 이하, 예를 들어 약 1℃ 이하의 차이일 수 있다.

[0097] 일부 다른 양태에서, 상기 용매 처리는 촉매적 탈랍 전에 수행될 수 있다.

[0098] 그룹 II 베이스 스톱 제품

[0099] 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산 및 이들의 혼합물로부터 유도된 탈아스팔트화된 오일의 경우, 추가의 수첨 가공(촉매적 탈랍을 포함함) 및 잠재적으로 용매 처리는 낮은 헤이즈 형성(또는 헤이즈 형성 없음) 및 신규한 조성 특성을 갖는 윤활유 베이스 스톱을 형성하기에 충분할 수 있다. 100℃에서 동점도가 약 32 cSt인 최근에 제조된 전통적인 제품은 베이스 오일의 10% 초과와 방향족 물질 및/또는 0.03% 초과와 황을 함유한다.

[0100] 다양한 양태에서, 본원에 기술된 방법에 따라 제조된 베이스 스톱은 100℃에서 14 cSt 이상, 또는 20 cSt 이상, 또는 25 cSt 이상, 또는 30 cSt 이상, 또는 32 cSt 이상의 동점도를 가질 수 있고, 10 중량% 미만의 방향족/90 중량% 초과와 포화물 및 0.03% 미만의 황을 함유할 수 있다. 임의적으로, 포화물 함량은 95 중량% 초과 또는 97 중량% 초과와 같이 여전히 더 높을 수 있다. 또한, C-NMR에 의한 분자의 분지도(분지화)의 상세한 특성 분석은 하기 실시예에서 보다 상세하게 설명되는 바와 같이 높은 정도의 분지점을 나타낸다. 이는 메틸 분지, 에틸 분지, 또는 프로필 분지의 절대 수를 개별적으로 또는 이들의 조합으로서 시험함으로써 정량화될 수 있다. 이것은 또한 C-NMR에 의해 엡실론 탄소로 표지된 내부 탄소의 수에 비해 분지점(메틸, 에틸 또는 프로필)의 비율을 조사함으로써 정량화될 수 있다. 이러한 분지의 정량화는 베이스 스톱이 시간이 지남에 따라 헤이즈 형성에 대해

안정적인지 여부를 결정하는 데 사용될 수 있다. 본원에 보고된 ^{13}C -NMR 결과에 대해, 완화제로서 7%의 크롬(III)-아세틸아세토네이트를 첨가한 CDCl_3 에서 샘플을 25 내지 30 중량%로 제조하였다. ^{13}C -NMR 실험은 양성자 공명 주파수가 400 MHz인 JEOL ECS NMR 분광기에서 수행되었다. 정량적 ^{13}C -NMR 실험은 27°C에서 45° 플립(flip) 각, 펄스 간 6.6초, 64 K 데이터 포인트 및 2400 스캔의 역 게이트드 디커플링(inverse gated decoupling) 실험을 사용하여 수행되었다. 모든 스펙트럼은 0 ppm에서 TMS를 기준으로 하였다. 스펙트럼은 0.2 내지 1 Hz의 선폭 증가로 처리되었으며 수동 통합 전에 기준선 보정이 적용되었다. 전체 스펙트럼을 통합하여 다음과 같이 상이한 통합 영역의 몰%를 결정하였다: 170 내지 190 PPM(방향족 C); 30 내지 29.5 PPM(엡실론 탄소); 15 내지 14.5 PPM(말단 및 펜던트 프로필 기) 14.5 내지 14 PPM - 장쇄(알파) 말단의 메틸; 12 내지 10 PPM(펜던트 및 말단 에틸 기). 총 메틸 함량은 양성자 NMR로부터 얻었다. 0 내지 1.1 PPM의 메틸 신호가 통합되었다. 전체 스펙트럼은 메틸의 몰%를 결정하기 위해 통합되었다. 가스 크로마토 그래피로부터 얻은 평균 탄소수는 몰% 메틸을 총 메틸로 전환시키는 데 사용되었다.

[0101] 또한 조성물에서 예상치 못한 발견은 푸리에 변환 이온 사이클로트론 공명-질량 분석기(FTICR-MS) 및/또는 필드 탈착 질량 분석기(FDMS)를 사용한 결과, 6개 이하 또는 7개 이하 또는 8개 이하의 나프텐 고리의 분포는 유사할 수 있지만 7개 이상의 고리 또는 8개 이상의 고리 또는 9개 이상의 고리 또는 10개 이상의 고리를 갖는 보다 큰 나프텐 고리 구조의 잔류 개수는 헤이즈 형성에 대해 안정한 베이스 스톡에서 감소된 점이다.

[0102] 본원에 보고된 FTICR-MS 결과에 대해서는, 미국 특허 제9,418,828호에 기재된 방법에 따라 결과를 생성하였다. 미국 특허 제9,418,828호에 기재된 방법은 일반적으로 분자 이온 구조의 단편화 없이 석유 포화 분자(538°C+ 분자 포함)를 이온화하기 위해 Ag 이온 착물 형성(LDI-Ag)으로 레이저 탈착을 사용하는 것을 포함한다. 초-고분해도 푸리에 변환 이온 사이클로트론 공명 질량 분석법은 포화물-Ag 양이온 및 상응하는 풍부량의 정확한 원소 화학식을 결정하기 위해 적용된다. 포화물 분획 조성물은 상동성 시리즈 및 분자량에 의해 배열될 수 있다. 샘플에서 포화물 고리 구조의 함량을 결정하는 것과 관련한 미국 특허 제9,418,828호 부분은 본원에 참고로 인용된다.

[0103] 본원에 보고된 FDMS 결과에 대해, 필드 탈착(FD)은 분석물의 가스 분자를 이온화시키는 희석된 샘플로 코팅된 에미터(미세한 "위스커(whisker)"가 형성된 필라멘트)에 고 전위 전기장을 인가하는 소프트 이온화 방법이다. FD에 의해 생성된 질량 스펙트럼은 분자 라디칼 양이온 M^+ 에 의해 또는 경우에 따라 양성자화된 분자 이온 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 에 의해 지배된다. FDMS는 'n' 나프텐 고리를 갖는 분자와 'n+7' 고리를 갖는 분자를 구별할 수 없기 때문에, 가장 유사한 샘플의 FTICR-MS 데이터를 사용하여 FDMS 데이터를 "보정"했다. FDMS 보정은 FTICR-MS로부터 "n" 대 "n+7" 고리의 분해율을 해당 특정 종류의 분자에 대한 미분해된 FDMS 데이터에 적용하여 수행했다. 따라서, FDMS 데이터는 도면에서 "보정된" 것으로 도시된다.

[0104] 전술한 조성물의 베이스 오일은 또한 초기 생산시에 헤이즈가 없고 장시간 동안 잔류 헤이즈가 없는 이점을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이것은 예상치 못한 고 포화 중질 베이스 스톡의 선행 기술에 대한 이점이다.

[0105] 또한, 이들 베이스 스톡은 마린 오일, 엔진 오일, 그리스, 제지기 오일 및 기어 오일과 같은 (그러나 이에 국한되지 않음) 제형화된 윤활유를 형성하기 위한 첨가제와 혼합될 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 첨가제는 세정제, 분산제, 산화방지제, 점도 개질제 및 유동점 강하제를 포함할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0106] 이렇게 블렌딩된 경우, 미니 회전 점도계(MRV) 및 브룩필드(Brookfield) 테스트와 같은 표준 저온 테스트로 측정한 성능은 종래의 베이스 오일과 블렌딩된 제형보다 우수함이 입증되었다.

[0107] 소포제, 유동점 강하제, 산화방지제, 방청제와 같은 일반적인 첨가제를 사용하여 산업용 오일에 블렌딩할 때의 산화 성능은 종래의 베이스 스톡에 비해 미국 철강 산화 시험(US Steel Oxidation testing)과 같은 표준 산화 시험에서 우수한 산화 성능을 보이는 것으로 밝혀졌다.

[0108] 계면 특성, 침착 제어, 저장 안정성 및 독성과 같은 다른 성능 매개변수를 또한 조사하였으며 종래의 베이스 오일과 비슷하거나 더 낫다.

[0109] 첨가제와 블렌딩될 뿐만 아니라, 본원에 기재된 베이스 스톡은 다른 베이스 스톡과 블렌딩되어 베이스 오일을 제조할 수 있다. 이러한 다른 베이스 스톡은 용매 처리된 베이스 스톡, 수첨 가공된 베이스 스톡, 합성 베이스 스톡, 피셔-트롭쉬 공정에서 유도된 베이스 스톡, PAO 및 나프텐계 베이스 스톡을 포함한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 다른 베이스 스톡은 그룹 I 베이스 스톡, 그룹 II 베이스 스톡, 그룹 III 베이스 스톡, 그룹 IV 베이스 스톡 및/또는 그룹 V 베이스 스톡을 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 블렌딩을 위한 또 다른

유형의 베이스 스톱은 하이드로카빌 방향족, 알킬화된 방향족, 에스터(합성 및/또는 재생가능한 에스터를 포함함), 및/또는 다른 비-통상적인 또는 일반적인지 않은 베이스 스톱을 포함할 수 있다. 본 발명의 베이스 스톱과 다른 베이스 스톱의 베이스 오일 블렌드는 또한 전술한 바와 같은 첨가제와 조합하여 제형화된 윤활제를 제조할 수 있다.

[0110] 기타 첨가제

[0111] 본 발명에 유용한 제형화된 윤활유는 추가로 통상적으로 사용되는 윤활유 성능 첨가제 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이에에는 내마모제, 분산제, 다른 세정제, 부식 방지제, 방청제, 금속 비활성화제, 극압 첨가제, 윤착 방지제, 왁스 개질제, 점도 지수 향상제, 점도 개질제, 유체-손실 첨가제, 밀봉 상용성제, 마찰 개질제, 윤활제, 오염 방지제, 발색제, 소포제, 탈유화제, 유화제, 조밀제, 습윤제, 겔화제, 점착제, 착색제 등이 포함되지만 이들에 한정되지 않다. 통상적으로 많이 사용되는 첨가제를 검토하려면, 문헌[Klamann in Lubricants and Related Products, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL; ISBN 0-89573-177-0] 참조. 문헌["Lubricant Additives" by M. W. Ranney, published by Noyes Data Corporation of Parkridge, NJ (1973)] 참조; 또한 미국 특허 제7,704,930호 참조, 이들의 개시내용을 그 전체로 본원에 인용한다. 이들 첨가제는 통상적으로 5 중량% 내지 50 중량%의 범위일 수 있는 다양한 양의 희석제 오일과 함께 전달된다.

[0112] 윤활제 조성물에서의 본원의 개시와 함께 사용되는 성능 첨가제의 유형 및 양은 본원에 도시된 예에 의해 한정되지 않는다.

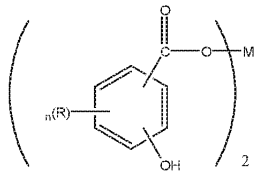
[0113] 기타 첨가제 - 세정제

[0114] 본원에서 유용한 예시적인 세정제는 예를 들어 알칼리 금속 세정제, 알칼리 토금속 세정제, 또는 하나 이상의 알칼리 금속 세정제와 하나 이상의 알칼리 토금속 세정제의 혼합물을 포함한다. 전형적인 세정제는 분자의 장쇄 소수성 부분 및 분자의 보다 작은 음이온성 또는 소수성 소수성 부분을 함유하는 음이온성 물질이다. 세정제의 음이온 부분은 전형적으로 황산, 카복실산, 아인산, 페놀 또는 이들의 혼합물과 같은 유기산으로부터 유도된다. 반대 이온은 전형적으로 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속이다.

[0115] 실질적으로 화학양론적 양의 금속을 함유하는 염은 중성 염으로서 기재되며, 0 내지 80의 총 염기 수(TBN, ASTM D2896에 의해 측정됨)를 갖는다. 많은 조성물은, 과량의 금속 화합물(예를 들어, 금속 수산화물 또는 산화물)을 산성 가스(예를 들어, 이산화탄소)와 반응시킴으로써 달성되는 다량의 금속 염기를 함유하는, 과염기성이다. 유용한 세정제는 중성이거나, 약간 과염기성이거나, 고도의 과염기성일 수 있다. 이들 세정제는 중성, 과염기성, 고도로 과염기성화된 칼슘 살리실레이트, 술포네이트, 페네이트 및/또는 마그네슘 살리실레이트, 설포네이트, 페네이트의 혼합물로 사용될 수 있다. TBN 범위는 0에서 최대 600까지를 포함하여 저 TBN 제품, 중 TBN 제품에 서부터 고 TBN 제품까지 다양할 수 있다. 저, 중, 고 TBN의 혼합물을 칼슘 및 마그네슘 금속 기반 세정제의 혼합물과 함께 사용할 수 있고, 설포네이트, 페네이트, 살리실레이트 및 카복실레이트를 포함할 수 있다. 2의 금속 비를 갖는 세정제 및 5의 금속 비를 갖는 세정제와 함께 금속 비가 1인 세정제 혼합물이 사용될 수 있다. 보레이트화된 세정제도 사용할 수 있다.

[0116] 알칼리 토금속 페네이트는 세정제의 또 다른 유용한 부류이다. 이들 세정제는 알칼리 토금속 수산화물 또는 산화물(CaO , Ca(OH)_2 , BaO , Ba(OH)_2 , MgO , Mg(OH)_2)을 알킬 페놀 또는 황화 알킬페놀과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 유용한 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 알킬기, 바람직하게는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 적합한 페놀의 예는 이소부틸페놀, 2-에틸헥실페놀, 노닐페놀, 도데실 페놀 등을 포함한다. 출발 알킬페놀은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄이고 0.5 내지 6 중량%로 사용될 수 있는 하나 이상의 알킬 치환체를 함유할 수 있음을 알아야한다. 비-황화 알킬페놀이 사용되는 경우, 황화 생성물은 당업계에 공지된 방법에 의해 수득될 수 있다. 이들 방법은 알킬페놀과 황화제(원소 황, 황 할로겐화물 예컨대 황 이염화물 등을 포함함)의 혼합물을 가열한 다음, 황화 페놀을 알칼리 토금속 염기와 반응시키는 것을 포함한다.

[0117] 카복실산의 금속염은 또한 세정제로서 유용하다. 이들 카복실산 세정제는 염기성 금속 화합물을 적어도 하나의 카복실산과 반응시키고 반응 생성물로부터 유리 수분을 제거함으로써 제조될 수 있다. 이들 화합물은 원하는 TBN 수준을 생산하기 위해 과염기화될 수 있다. 살리실산으로 제조된 세정제는 카복실산으로부터 유래된 세정제의 바람직한 부류 중 하나이다. 유용한 살리실레이트는 장쇄 알킬 살리실레이트를 포함한다. 하나의 유용한 조성물 군은 하기 화학식의 것이다:



[0118]

[0119]

상기 식에서,

[0120]

R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, n은 1 내지 4의 정수이고, M은 알칼리 토금속이다. 바람직한 R 기는 적어도 C₁₁, 바람직하게는 C₁₃ 이상의 알킬 체이다. R은 세정제의 기능을 방해하지 않는 치환체로 임의로 치환될 수 있다. M은 바람직하게는 칼슘, 마그네슘 또는 바륨이다. 보다 바람직하게는, M은 칼슘이다.

[0121]

하이드로카빌-치환된 살리실산은 콜베(Kolbe) 반응에 의해 페놀로부터 제조될 수 있다(미국 특허 제3,595,791호 참조). 하이드로카빌-치환된 살리실산의 금속염은 물 또는 알콜과 같은 극성 용매 중 금속염의 이중 분해에 의해 제조될 수 있다.

[0122]

알칼리 토금속 인산염은 또한 세정제로서 사용되며 당업계에 공지되어 있다.

[0123]

세정제는 단순 세정제 또는 하이브리드 또는 복합 세정제로 공지된 것일 수 있다. 후자의 세정제는 별도의 물질을 혼합할 필요 없이 2종의 세정제의 특성을 제공할 수 있다. 미국 특허 제6,034,039호 참조.

[0124]

바람직한 세정제는 칼슘 페네이트, 칼슘 설포네이트, 칼슘 살리실레이트, 마그네슘 페네이트, 마그네슘 설포네이트, 마그네슘 살리실레이트 및 기타 관련 성분(보레이트화된 세정제 포함) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 세정제의 혼합물은 마그네슘 설포네이트와 칼슘 살리실레이트, 마그네슘 설포네이트와 칼슘 설포네이트, 마그네슘 설포네이트와 칼슘 페네이트, 칼슘 페네이트와 칼슘 살리실레이트, 칼슘 페네이트와 칼슘 설포네이트, 칼슘 페네이트와 마그네슘 살리실레이트, 칼슘 페네이트와 마그네슘 페네이트를 포함한다.

[0125]

또 다른 세정제 계열은 오일 가용성 무회분 비이온성 세정제이다. 전형적인 비이온성 세정제는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌 알킬 에터 또는 노닐페놀 에톡실레이트이다. 참고로, 문헌["Nonionic Surfactants: Physical Chemistry" Martin J. Schick, CRC Press; 2 edition (March 27, 1987)] 참조. 이러한 세정제는 엔진 윤활제 제형에서는 덜 일반적이지만, 에스터 베이스 스톡에서 향상된 용해도와 같은 많은 이점을 제공한다. 탄화수소에 용해되는 비이온성 세정제는 일반적으로 친수성-친유성 균형(HLB) 값이 10 이하이다.

[0126]

저속 예비-점화를 포함하여 엔진 노크 및 예비-점화에 대한 회분 침착물의 효과를 최소화하기 위해, 본원에서 가장 바람직한 세정제는 10 이하의 친수성-친유성 균형(HLB) 값을 갖는 무회분 비이온성 세정제이다. 이들 세정제는 예를 들어 크로다 인코포레이티드(Croda Inc.)로부터 상표명 "알라몰(Alarmol) PS11E" 및 "알라몰 PS15E" 하에 그리고 다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Co.)로부터 상표명 "에코서프(Ecosurf) EH-3", "터지톨(Tergitol) 15-S-3", "터지톨 L-61", "터지톨 L-62", "터지톨 NP-4", "터지톨 NP-6", "터지톨 NP-7", "터지톨 NP-8", "터지톨 NP-9", "트리톤(Triton) X-15" 및 "트리톤 X-35" 하에 입수가가능하다.

[0127]

본원의 윤활유에서의 세정제 농도는 윤활유의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 0.6 내지 5.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.8 내지 4.0 중량%의 범위일 수 있다.

[0128]

기타 첨가제 - 분산제

[0129]

엔진 작동 중에, 오일-불용성 산화 부산물이 생성된다. 분산제는 이러한 부산물을 용액 상태로 유지하여 금속 표면에 대한 침착을 감소시킨다. 윤활유의 제형에 사용되는 분산제는 본질적으로 무회분 또는 회분-형성 특성일 수 있다. 바람직하게는, 분산제는 무회분이다. 소위 무회분 분산제는 연소시 실질적으로 회분을 형성하지 않는 유기 물질이다. 예를 들어, 비금속-함유 또는 보레이트화된 금속-비함유 분산제는 무회분으로 간주된다. 대조적으로, 상기 논의된 금속-함유 세정제는 연소시 회분을 형성한다.

[0130]

적합한 분산제는 전형적으로 비교적 고 분자량 탄화수소 사슬에 부착된 극성기를 함유한다. 극성기는 전형적으로 질소, 산소 또는 인 중 적어도 하나의 원소를 함유한다. 전형적인 탄화수소 사슬은 50 내지 400개의 탄소 원자를 함유한다.

[0131]

특히 유용한 부류의 분산제는 전형적으로 장쇄 하이드로카빌 치환된 숙신산 화합물, 통상 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물과 폴리하이드록시 또는 폴리아미노 화합물의 반응에 의해 생성되는 알케닐숙신산 유도체이다. 오

일에 용해도를 부여하는 분자의 친유성 부분을 구성하는 장쇄 하이드로카빌 기는 일반적으로 폴리이소부틸렌 기이다. 이러한 유형의 분산제의 많은 예는 상업적으로 및 문헌에 잘 알려져 있다. 상기 분산제를 기술하는 예시적인 미국 특허는 미국 특허 제3,172,892호; 제3,215,707호; 제3,219,666호; 제3,316,177호; 제3,341,542호; 제3,444,170호; 제3,454,607호; 제3,541,012호; 제3,630,904호; 제3,632,511호; 제3,787,374호 및 제4,234,435호에 개시되어 있다. 다른 유형의 분산제는 미국 특허 제3,036,003호; 제3,200,107호; 제3,254,025호; 제3,275,554호; 제3,438,757호; 제3,454,555호; 제3,565,804호; 제3,413,347호; 제3,697,574호; 제3,725,277호; 제3,725,480호; 제3,726,882호; 제4,454,059호; 제3,329,658호; 제3,449,250호; 제3,519,565호; 제3,666,730호; 제3,687,849호; 제3,702,300호; 제4,100,082호; 제5,705,458호에 기술되어 있다. 분산제의 추가 설명은 예를 들어 유럽 특허 출원 제471 071호에서 발견될 수 있으며, 이 목적을 위해 참조된다.

[0132] 하이드로카빌-치환된 숙신산 및 하이드로카빌-치환된 숙신산 무수물 유도체는 유용한 분산제이다. 특히, 탄화수소 치환체에 바람직하게는 적어도 50개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소-치환된 숙신산 화합물과 1 당량 이상의 알킬렌 아민의 반응에 의해 제조된 석신이미드, 숙신산 에스터 또는 숙신산 에스터 아미드가 특히 유용하나, 때때로, 20 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 치환체를 갖는 것이 유용할 수 있다.

[0133] 석신이미드는 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물과 아민 간의 축합 반응에 의해 형성된다. 물비는 폴리아민에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, TEPA에 대한 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물의 물비는 1:1 내지 5:1로 다양할 수 있다. 대표적인 예가 미국 특허 제3,087,936호; 제3,172,892호; 제3,219,666호; 제3,272,746호; 제3,322,670호; 및 제3,652,616호, 제3,948,800호; 및 캐나다 특허 제1,094,044호에 기재되어 있다.

[0134] 숙신산 에스터는 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물과 알콜 또는 폴리올 간의 축합 반응에 의해 형성된다. 물비는 사용된 알콜 또는 폴리올에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물과 펜타에리트리톨의 축합 생성물은 유용한 분산제이다.

[0135] 숙신산 에스터 아미드는 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물과 알칸올 아민 간의 축합 반응에 의해 형성된다. 예를 들어, 적합한 알칸올 아민은 에톡시화된 폴리알킬폴리아민, 프로폭실화된 폴리알킬폴리아민 및 폴리알케닐폴리아민 예컨대 폴리에틸렌 폴리아민을 포함한다. 일례는 프로폭실화된 헥사메틸렌다이아민이다. 대표적인 예가 미국 특허 제4,426,305호에 개시되어 있다.

[0136] 전술한 단락에서 사용된 하이드로카빌 치환된 숙신산 무수물의 분자량은 전형적으로 800 내지 2,500 또는 그 이상의 범위일 것이다. 상기 생성물은 황, 산소, 포름알데히드, 카복실산 예컨대 올레산과 같은 다양한 시약과 후-반응할 수 있다. 상기 생성물은 또한 붕산, 보레이트 에스터 또는 고도로 보레이트화된 분산제와 같은 붕소 화합물과 후-반응되어 일반적으로 분산제 반응 생성물 1 몰당 붕소 0.1 내지 5 몰을 갖는 보레이트화된 분산제를 형성할 수 있다.

[0137] 만니히 염기 분산제는 알킬페놀, 포름알데하이드 및 아민의 반응으로부터 제조된다. 본원에 참고문헌으로 인용된 미국 특허 제4,767,551호를 참조한다. 올레산 및 설포산과 같은 공정 보조제 및 촉매 또한 반응 혼합물의 일부일 수 있다. 알킬페놀의 분자량은 800 내지 2,500의 범위이다. 대표적인 예가 미국 특허 제3,697,574호; 제3,703,536호; 제3,704,308호; 제3,751,365호; 제3,756,953호; 제3,798,165호; 및 제3,803,039호에 개시되어 있다.

[0138] 본원에서 유용한 전형적인 고 분자량 지방산 개질된 만니히 축합 생성물은 고 분자량 알킬-치환된 하이드록시방향족 또는 HNR₂ 기-함유 반응물로부터 제조될 수 있다.

[0139] 하이드로카빌 치환된 아민 무회 분산제 첨가제는 당업자에게 잘 알려져 있다; 예를 들어 미국 특허 제3,275,554호; 제3,438,757호; 제3,565,804호; 제3,755,433호, 제3,822,209호 및 제5,084,197호 참조.

[0140] 바람직한 분산제는 모노-석신이미드, 비스-석신이미드 및/또는 모노- 및 비스-석신이미드의 혼합물로부터의 유도체를 포함하는 보레이트화된 및 비-보레이트화된 석신이미드를 포함하며, 이때 하이드로카빌 석신이미드는, 종종 고급 말단 비닐기를 갖는, 500 내지 5000, 또는 1000 내지 3000, 또는 1000 내지 2000의 Mn을 갖는 폴리이소부틸렌과 같은 하이드로카빌렌 기, 또는 이러한 하이드로카빌렌 기들의 혼합물로부터 유도된다. 다른 바람직한 분산제는 숙신산-에스터 및 아미드, 알킬페놀-폴리아민-결합된 만니히 부가물, 이들의 캡핑된 유도체 및 기타 관련된 성분들을 포함한다.

[0141] 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트 유도체는 또 다른 부류의 분산제이다. 이들 분산제는 전형적으로 질소 함유 단량체 및 에스터 기에 5 내지 25개의 탄소 원자를 함유하는 메타크릴산 또는 아크릴산 에스터를 반응

시킴으로써 제조된다. 대표적인 예가 미국 특허 제2,100,993호 및 제6,323,164호에 개시되어 있다. 폴리메타크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 분산제는 일반적으로 다기능 점도 지수 향상제로서 사용된다. 저 분자량 버전은 윤활제 분산제 또는 연료 세정제로 사용할 수 있다.

[0142] 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트 분산제의 사용은 비-방향족 다이카복실산의 극성 에스터, 바람직하게는 아디페이트 에스터에서 바람직하는데, 그 이유는 많은 다른 통상적인 분산제가 덜 가용성이기 때문이다. 본원에서 폴리에스터에 바람직한 분산제는 폴리메타크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 분산제를 포함한다.

[0143] 상기 분산제는 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 분산제 원자의 탄화수소 수는 C_{60} 내지 C_{1000} , 또는 C_{70} 내지 C_{300} , 또는 C_{70} 내지 C_{200} 의 범위일 수 있다. 이들 분산제는 중성 및 염기성 질소 및 이들의 혼합물을 모두 함유할 수 있다. 분산제는 보레이트 및/또는 환형 카보네이트에 의해 말단-캡핑될 수 있다.

[0144] 또 다른 잠재적 분산제는 폴리알케닐 예를 들어 900 이상의 분자량 및 폴리알케닐 잔기 당 평균 1.3 내지 1.7개의 작용기를 갖는 폴리알케닐을 포함할 수 있다. 또 다른 적합한 중합체는 이소부텐 및/또는 스티렌과 같은 단량체의 양이온 중합에 의해 형성된 중합체를 포함할 수 있다.

[0145] 기타 첨가제 - 내마모제

[0146] 금속 알킬티오포스페이트, 보다 구체적으로 금속 성분이 아연인 금속 다이알킬 다이티오포스페이트 또는 아연 다이알킬 다이티오포스페이트(ZDDP)는 본 발명의 윤활유의 유용한 성분이다. ZDDP는 1급 알콜, 2급 알콜 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. ZDDP 화합물은 일반적으로 하기 화학식을 갖는다:



[0148] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 C_1 - C_{18} 알킬기, 바람직하게는 C_2 - C_{12} 알킬기이다.

[0149] 이들 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. ZDDP에서 사용되는 알콜은 2-프로판올, 부탄올, 2급 부탄올, 펜탄올, 헥산을 예컨대 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산을, n-옥탄올, 2-에틸 헥산을 및 알킬화된 페놀 등일 수 있다. 2급 알콜 또는 1급과 2급 알콜의 혼합물이 바람직할 수 있다. 알킬 아릴 기가 또한 사용될 수 있다.

[0150] 상업적으로 입수가능한 바람직한 아연 다이티오포스페이트는 2급 아연 다이티오포스페이트 예컨대 상표명 "LZ 677A", "LZ 1095" 및 "LZ 1371" 하에 루브리졸 코퍼레이션(Lubrizol Corporation)으로부터 입수가능하고, 예컨대 상표명 "OLOA 262" 하에 셰브론 오로나이트(Chevron Oronite)로부터 입수가능하고, 예컨대 상표명 "HITEC 7169" 하에 아프톤 케미컬(Afton Chemical)로부터 입수가능하다.

[0151] ZDDP는 전형적으로 윤활유의 총 중량을 기준으로 0.4 중량% 내지 1.2 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 1.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.6 중량% 내지 0.8 중량%의 양으로 사용되지만, 종종 더 많거나 적게도 유리하게 사용될 수 있다. 바람직하게는, ZDDP는 2급 ZDDP이고, 윤활유의 총 중량의 0.6 내지 1.0 중량%의 양으로 존재한다.

[0152] 보다 일반적으로, 다른 유형의 적합한 내마모성 첨가제는 예를 들어 카복실산의 금속염을 포함할 수 있다. 금속은 전이 금속 또는 IUPAC 주기율표의 10, 11 또는 12 족의 하나 이상의 금속과 같은 전이 금속들의 혼합물일 수 있다. 카복실산은 지방족 카복실산, 지환족 카복실산, 방향족 카복실산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0153] 저급 인 엔진 오일 제형이 본원에 포함된다. 이러한 제형의 경우, 인 함량은 전형적으로 0.12 중량% 미만, 바람직하게는 0.10 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.085 중량% 미만이다. 저급 인은 마찰 개질제와 조합하는 것이 바람직할 수 있다.

[0154] 기타 첨가제 - 점도 지수 향상제

[0155] 점도 지수 향상제(VI 향상제, 점도 개질제 및 점도 향상제로도 공지됨)가 본 발명의 윤활유 조성물에 포함될 수 있다. 점도 지수 향상제는 윤활제에 고온 및 저온 조작성을 제공한다. 이러한 첨가제는 고온에서 전단 안정성을 부여하고 저온에서 허용가능한 점도를 부여한다.

[0156] 적합한 점도 지수 향상제는 고 분자량 탄화수소, 폴리에스터 및 점도 지수 향상제 및 분산제 모두로서 기능하는 점도 지수 향상제 분산제를 포함한다. 이들 중합체의 전형적인 분자량은 약 10,000 내지 1,500,000, 보다 전형적으로는 약 20,000 내지 1,200,000, 더욱 전형적으로는 약 50,000 내지 1,000,000이다. 폴리메타크릴레이트 또

는 폴리아크릴레이트 점도 지수 향상제의 전형적인 분자량은 약 50,000 미만이다.

[0157] 적합한 점도 지수 향상제의 예로는 선형 또는 별형 중합체 및 메타크릴레이트, 부타디엔, 올레핀 또는 알킬화된 스티렌의 공중합체가 있다. 폴리이소부틸렌은 일반적으로 사용되는 점도 지수 향상제이다. 또 다른 적합한 점도 지수 향상제는 폴리메타크릴레이트(예를 들어, 다양한 사슬 길이의 알킬 메타크릴레이트의 공중합체)이며, 이의 일부 제형은 또한 유동점 강하제로서 작용한다. 다른 적합한 점도 지수 향상제는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체, 스티렌과 이소프렌의 수첨된 블록 공중합체, 및 폴리아크릴레이트(예를 들어, 다양한 사슬 길이의 아크릴레이트의 공중합체)를 포함한다. 구체적인 예로는 분자량이 50,000 내지 200,000인 스티렌-이소프렌 또는 스티렌-부타디엔-계 중합체를 들 수 있다.

[0158] 올레핀 공중합체는 상표명 "파라톤(PARATONE)®"(예컨대, "PARATONE® 8921" 및 "PARATONE® 8941")하에 셰브론 오로나이트 컴퍼니 엘엘씨(Chevron Oronite Company LLC)로부터 입수가가능하고; 상표명 "하이텍(HiTEC)®"(예컨대, "HiTEC® 5850B") 하에 아프톤 케미컬 코포레이션(Afton Chemical Corporation)으로부터 입수가가능하고, 상표명 "루브리졸(Lubrizol)® 7067C" 하에 루브리졸 코포레이션(Lubrizol Corporation)으로부터 입수가가능하다. 수첨된 폴리이소프렌 별형 중합체는 예를 들어 상표명 "SV200" 및 "SV600" 하에 인피늄 인터내셔널 리미티드(Infineum International Limited)로부터 상업적으로 입수가가능하다. 수첨된 다이엔-스티렌 블록 공중합체는 예를 들어 상표명 "SV 50" 하에 인피늄 인터내셔널 리미티드로부터 상업적으로 입수가가능하다.

[0159] 비-방향족 다이카복실산의 에스터, 바람직하게는 알킬 아디페이트 에스터가 베이스 스톱으로 사용되는 경우에 바람직한 본 발명의 점도 지수 향상제는 폴리메타크릴레이트 및 폴리아크릴레이트 중합체 예를 들어 분산제 폴리메타크릴레이트 및 분산제 폴리아크릴레이트 중합체이다. 이들 중합체는 비-방향족 다이카복실산의 에스터, 바람직하게는 알킬 아디페이트 에스터의 용해도에 상당한 이점을 제공한다. 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트 중합체는 상표명 "비스코플렉스(Viscoplex)®"(예를 들어, Viscoplex 6-954) 하에 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries)로부터 입수가가능한 선형 중합체 또는 상표명 아스터리크(Asteric)™(예를 들어, 루브리졸 87708 및 루브리졸 87725) 하에 루브리졸 코포레이션으로부터 입수가가능한 별형 중합체일 수 있다.

[0160] 본 발명의 실시양태에서, 점도 지수 향상제는 제형화된 오일 또는 윤활유 엔진 오일의 총 중량을 기준으로 약 1.0 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 약 15 중량%, 보다 바람직하게는 8.0 내지 약 12 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0161] 본원에 사용된 점도 지수 향상제 농도는 "전달된 상태(as delivered)"를 기준으로 제공된다. 전형적으로, 활성 중합체는 희석제 오일과 함께 전달된다. "전달된 상태"의 점도 지수 향상제는 "전달된 상태"의 중합체 농축물 내에 전형적으로 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트 중합체에 대한 활성 중합체의 20 중량% 내지 75 중량% 또는 올레핀 공중합체, 수첨된 폴리이소프렌 별형 중합체, 또는 수첨된 다이엔-스티렌 블록 공중합체에 대한 활성 중합체의 8 중량% 내지 20 중량%를 함유한다.

[0162] 기타 첨가제 - 산화방지제

[0163] 산화방지제는 사용중 베이스 스톱의 산화적 분해를 지연시킨다. 이러한 분해는 금속 표면에 침전물, 슬러지의 존재 또는 윤활제의 점도 증가를 초래할 수 있다. 당업자는 윤활유 조성물에 유용한 다양한 산화 방지제를 알고 있다. 예를 들어 상기 문헌[Klamann in Lubricants and Related Products] 및 미국 특허 제4,798,684호 및 제 5,084,197호 참조.

[0164] 유용한 산화방지제는 장애 페놀을 포함한다. 이들 페놀계 산화방지제는 무회(무-금속) 페놀계 화합물 또는 특정 페놀계 화합물의 중성 또는 염기성 금속염일 수 있다. 전형적인 페놀계 산화방지 화합물은 입체 장애 하이드록실 기를 함유하는 장애 페놀계 화합물이며, 이들은 하이드록실 기가 서로에 대해 o- 또는 p-위치에 존재하는 다이하이드록시 아릴 화합물의 유도체를 포함한다. 전형적인 페놀계 산화방지제는 C₆₊ 알킬기로 치환된 장애 페놀 및 이들 장애 페놀의 알킬렌 커플링된 유도체를 포함한다. 이러한 유형의 페놀계 물질의 예는 2-t-부틸-4-헥틸 페놀; 2-t-부틸-4-옥틸 페놀; 2-t-부틸-4-도데실 페놀; 2,6-다이-t-부틸-4-헥틸 페놀; 2,6-다이-t-부틸-4-도데실 페놀; 2-메틸-6-t-부틸-4-헥틸 페놀; 및 2-메틸-6-t-부틸-4-도데실 페놀을 포함한다. 다른 유용한 장애 모노-페놀계 산화방지제는 예를 들어 장애 2,6-다이-알킬-페놀계 프로피온산 에스터 유도체를 포함할 수 있다. 비스-페놀계 산화방지제는 또한 본 발명과 함께 유리하게 사용될 수 있다. 오르토-커플링된 페놀의 예는 2,2'-비스(4-헥틸-6-t-부틸-페놀); 2,2'-비스(4-옥틸-6-t-부틸-페놀); 및 2,2'-비스(4-도데실-6-t-부틸-페놀)을 포함한다. 파라-커플링된 비스페놀은 예를 들어 4,4'-비스(2,6-다이-t-부틸 페놀) 및 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이-t-부틸 페놀)을 포함한다.

- [0165] 하나 이상의 촉매적 산화방지제의 유효량이 또한 사용될 수 있다. 촉매적 산화방지제는 유효량의 a) 하나 이상의 지용성 폴리메탈 유기 화합물; 및 유효량의 b) 하나 이상의 치환된 N,N'-다이아릴-o-페닐렌다이아민 화합물, 또는 유효량의 c) 하나 이상의 장애 페놀 화합물; 또는 b)와 c)의 조합물을 포함한다. 촉매적 산화방지제는 그 전체가 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제8,048,833호에 더 상세히 기술되어 있다.
- [0166] 사용될 수 있는 비-페놀계 산화방지제는 방향족 아민 산화방지제를 포함하며, 이들은 그대로 또는 페놀계와 함께 사용될 수 있다. 비-페놀계 산화방지제의 전형적인 예로는 알킬화된 및 비-알킬화된 방향족 아민 예컨대 화학식 $R^8R^9R^{10}N$ 의 방향족 모노아민이 포함되며, 상기 식에서, R^8 은 지방족, 방향족 또는 치환된 방향족 기이고, R^9 는 방향족 또는 치환된 방향족 기이고, R^{10} 은 H, 알킬, 아릴 또는 $R^{11}S(O)_xR^{12}$ (여기서, R^{11} 은 알킬렌, 알케닐렌 또는 아르알킬렌 기이고, R^{12} 는 고급 알킬기, 또는 알케닐, 아릴 또는 알크아릴 기이고, x는 0, 1 또는 2이다)이다. 지방족 기 R^8 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 바람직하게는 6 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 지방족 기는 지방족 기이다. 바람직하게는, R^8 및 R^9 는 방향족 또는 치환된 방향족 기이고, 방향족 기는 나프틸과 같은 축합 고리 방향족 기일 수 있다. 방향족 기 R^8 및 R^9 는 S와 같은 다른 기들과 함께 결합될 수 있다.
- [0167] 전형적인 방향족 아민 산화방지제는 6개 이상의 탄소 원자의 알킬 치환기를 갖는다. 지방족 기의 예는 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함한다. 일반적으로, 지방족 기는 14개 이상의 탄소 원자를 함유하지 않을 것이다. 본 발명의 조성물에 유용한 아민 산화방지제의 일반적인 유형은 다이페닐아민, 페닐 나프틸아민, 페노티아진, 이미도다이벤질 및 다이페닐 페닐렌 다이아민을 포함한다. 둘 이상의 방향족 아민의 혼합물 또한 유용하다. 중합체성 아민 산화방지제도 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 방향족 아민 산화방지제의 특정 예는 p,p'-다이옥틸다이페닐아민; t-옥틸페닐-알파-나프틸아민; 페닐-알파나프틸아민; 및 p-옥틸페닐-알파-나프틸아민을 포함한다.
- [0168] 본원에서 바람직한 아민 산화방지제는 하나 이상의 치환된 또는 하이드로카빌-치환된 다이페닐 아민, 하나 이상의 비치환된 또는 하이드로카빌-치환된 페닐 나프틸 아민, 또는 하나 이상의 비치환된 또는 하이드로카빌-치환된 다이페닐아민과 하나 이상의 비치환된 또는 하이드로카빌-치환된 페닐 나프틸 아민의 중합 반응 생성물인 중합체성 또는 올리고머성 아민을 포함한다.
- [0169] 다른 보다 광범위한 올리고머가 본 개시의 범주 내에 있지만, 화학식 A, B, C 및 D의 물질이 바람직하다. 그 예들은 미국 특허 제8,492,321호에서도 찾을 수 있다.
- [0170] 중합체성 또는 올리고머성 아민은 상표명 나이코퍼프(Nycoperf) A0337 하에 나이코 에스 에이(Nyco S.A.)로부터 상업적으로 입수가능하다. 중합체성 또는 올리고머성 아민 산화방지제는, 존재할 수 있거나 또는 임의의 첨가된 산화방지제일 수 있는 임의의 비중합된 아릴 아민을 제외한 중합된 아민계 산화방지제의 0.5 내지 10 중량%(활성 성분), 바람직하게는 2 내지 5 중량%(활성 성분)의 범위의 양으로 존재한다. 또한, 황화된 알킬 페놀 및 이의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염이 유용한 산화방지제이다.
- [0171] 바람직한 산화방지제는 또한 장애 페놀, 아릴아민을 포함한다. 이들 산화방지제는 각각 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1.5 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 1.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0 내지 1 중량% 미만의 양으로 사용될 수 있다.
- [0172] 기타 첨가제 - 유동점 강하제(PPD)
- [0173] 종래의 유동점 강하제(유탄유 유동 개선제로도 공지됨)가 필요에 따라 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 이들 유동점 강하제는 유체가 유동하거나 주입될 수 있는 최소 온도를 낮추기 위해 본 발명의 유탄유 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 유동점 강하제의 예는 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴아미드, 할로파라핀 왁스와 방향족 화합물의 축합 생성물, 비닐 카복실레이트 중합체, 및 다이알킬푸마레이트, 지방산의 비닐 에스터 및 알릴 비닐 에터의 삼원 공중합체를 포함한다. 미국 특허 제1,815,022호; 제2,015,748호; 제2,191,498호; 제2,387,501호; 제2,655,479호; 제2,666,746호; 제2,721,877호; 제2,721,878호; 및 제3,250,715호는 유용한 유동점 강하제 및/또는 이의 제형을 기재하고 있다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1.5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0174] 기타 첨가제 - 밀봉 상용성제

- [0175] 밀봉 상용성제는 엘라스토머 내의 유체 또는 물리적 변화에서 화학 반응을 일으킴으로써 엘라스토머 밀봉을 팽윤시키는 것을 돕는다. 윤활유에 적합한 밀봉 상용성제는 유기 포스페이트, 방향족 에스터, 방향족 탄화수소, 에스터(예컨대, 부틸벤질 프탈레이트) 및 폴리부테닐 숙신산 무수물을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 3 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0176] 기타 첨가제 - 소포제
- [0177] 소포제는 윤활제 조성물에 유리하게 첨가될 수 있다. 이러한 제제는 안정한 발포체의 형성을 지연시킨다. 실리콘 및 유기 중합체는 전형적인 소포제이다. 예를 들어, 규소 오일 또는 폴리다이메틸 실록산과 같은 폴리실록산은 소포 성질을 제공한다. 소포제는 상업적으로 입수가능하며 해유화제와 같은 다른 첨가제와 함께 통상적인 소량으로 사용될 수 있다. 일반적으로 이들 첨가제의 배합량은 1 중량% 미만이고 종종 0.1 중량% 미만이다.
- [0178] 기타 첨가제 - 억제제 및 방청 첨가제
- [0179] 방청 첨가제(또는 부식 억제제)는 윤활된 금속 표면을 물 또는 다른 오염 물질에 의한 화학적 공격으로부터 보호하는 첨가제이다. 다양한 이들이 상업적으로 입수가능하다.
- [0180] 방청 첨가제의 한 가지 유형은 금속 표면을 우선적으로 습윤시켜 오일 막으로 보호하는 극성 화합물이다. 방청 첨가제의 또 다른 유형은 오일만이 금속 표면에 닿도록 유증수 에멀전에 혼입함으로써 물을 흡수한다. 또 다른 유형의 방청 첨가제는 금속에 화학적으로 부착하여 비-반응성 표면을 생성한다. 적합한 첨가제의 예는 아연 다이티오포스페이트, 금속 페놀레이트, 염기성 금속 설포네이트, 지방산 및 아민을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1.5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0181] 기타 첨가제 - 마찰 개질제
- [0182] 마찰 개질제는 임의의 윤활제 또는 이러한 물질(들)을 함유하는 유체에 의해 윤활된 표면의 마찰 계수를 변경시킬 수 있는 임의의 물질 또는 물질들이다. 마찰 감소제 또는 윤활제 또는 유성 제제(oiliness agent)로도 알려진 마찰 개질제 및 윤활된 표면의 마찰 계수를 변경하기 위해 베이스 스톱, 제형화된 윤활제 조성물 또는 기능성 유체의 능력을 변화시키는 기타 제제가 필요한 경우에 본 발명의 베이스 스톱 또는 윤활유 조성물과 조합하여 효과적으로 사용될 수 있다. 마찰 계수를 낮추는 마찰 개질제는 본 발명의 베이스 스톱 및 윤활유 조성물과 조합하면 특히 유리하다.
- [0183] 예시적인 마찰 개질제는 예를 들어 유기금속성 화합물 또는 물질, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 윤활 엔진 오일 제형에 유용한 예시적인 유기금속성 마찰 개질제는 예를 들어 몰리브덴 아민, 몰리브덴 다이아민, 오가노팅스테네이트, 몰리브덴 다이티오키바메이트, 몰리브덴 다이티오포스페이트, 몰리브덴 아민 복합체 및 몰리브덴 카복실레이트 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 유사한 텅스텐계 화합물이 바람직할 수 있다.
- [0184] 본 발명의 윤활 엔진 오일 제형에 유용한 다른 예시적인 마찰 개질제는 예를 들어 알콕시화된 지방산 에스터, 알칸올아미드, 폴리올 지방산 에스터, 보레이트화된 글리세롤 지방산 에스터, 지방 알콜 에터 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0185] 예시적인 알콕시화된 지방산 에스터는 예를 들어 폴리옥시에틸렌 스테아레이트, 지방산 폴리글리콜 에스터 등을 포함한다. 이들은 폴리옥시프로필렌 스테아레이트, 폴리옥시부틸렌 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 이소스테아레이트, 폴리옥시프로필렌 이소스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 팔미테이트 등을 포함할 수 있다.
- [0186] 예시적인 알칸올아미드로는 예를 들어 라우르산 다이에틸알칸올아미드, 팔미트산 다이에틸알칸올아미드 등이 포함된다. 이들은 올레산 다이에틸알칸올아미드, 스테아르산 다이에틸알칸올아미드, 올레산 다이에틸알칸올아미드, 폴리에톡실레이트화된 하이드로카빌아미드, 폴리프로폭실화된 하이드로카빌아미드 등을 포함할 수 있다.
- [0187] 예시적인 폴리올 지방산 에스터는 예를 들어 글리세롤 모노-올레에이트, 포화 모노-, 다이- 및 트라이-글리세라이드 에스터, 글리세롤 모노-스테아레이트 등을 포함한다. 이들은 폴리올 에스터, 하이드록실-함유 폴리올 에스터 등을 포함할 수 있다.
- [0188] 예시적인 보레이트화된 글리세롤 지방산 에스터는 예를 들어 보레이트화된 글리세롤 모노-올레에이트, 보레이트화된 포화 모노-, 다이- 및 트라이-글리세라이드 에스터, 보레이트화된 글리세롤 모노-스테아레이트 등을 포함한다. 글리세롤 폴리올 이외에, 이들은 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비탄 등을 포함할 수 있다. 이들 에스터는 폴리올 모노 카복실레이트 에스터, 폴리올 다이카복실레이트 에스터, 및 때때로 폴리올트라이카

복실레이트 에스테릴 수 있다. 글리세롤 모노-올레레이트, 글리세롤 다이올레레이트, 글리세롤 트라이올레레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 글리세롤 디스테아레이트 및 글리세롤 트라이스테아레이트, 및 상응하는 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 디팔미테이트 및 글리세롤 트라이팔미테이트, 및 각각의 이소스테아레이트, 리놀레이트 등이 바람직할 수 있다. 경우에 따라 글리세롤 에스테르뿐만 아니라 이들 중 어느 하나를 함유하는 혼합물이 바람직할 수 있다. 폴리올의 에톡시화, 프로폭실화, 부톡시화 지방산 에스테르, 특히 글리세롤을 기저 폴리올로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 예시적인 지방 알코올 에터는 예를 들어 스테아릴 에터, 미리스틸 에터 등을 포함한다. C₃ 내지 C₈의 탄소수를 가진 알코올을 포함한 알코올은 에톡시화, 프로폭실화 또는 부톡시화되어 해당 지방 알킬 에터를 형성할 수 있다. 기저 알코올 부분은 바람직하게는 스테아릴, 미리스틸, C₁₁-C₁₃ 탄화수소, 올레일, 이소스테릴 등일 수 있다.

[0189] 마찰 개질제의 유용한 농도는 0.01 중량% 내지 5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 2.5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 범위일 수 있다. 폴리브덴-함유 물질의 농도는 종종 Mo 금속 농도의 관점에서 기술된다. 유의한 Mo 농도는 25 ppm 내지 2000 ppm 또는 그 이상의 범위일 수 있으며, 종종 바람직한 범위는 50 내지 1500 ppm이다. 모든 유형의 마찰 개질제는 단독으로 또는 본원의 물질들과 혼합하여 사용될 수 있다. 종종 2종 이상의 마찰 개질제의 혼합물, 또는 마찰 개질제(들)와 다른 표면 활성 물질(들)의 혼합물이 또한 바람직하다.

[0190] 윤활유 조성물이 상기 논의된 하나 이상의 첨가제를 함유하는 경우, 첨가제(들)는 그 의도된 기능을 수행하기에 충분한 양으로 조성물에 블렌딩된다. 본 발명에서 유용한 이러한 첨가제의 통상적인 양은 하기 표 1에 나타내었다. 많은 첨가제가 하나 이상의 첨가제를 함께 함유하고 특정 양의 베이스 스톱 회석제를 함유하는 농축물로서 첨가제 제조자로부터 선적됨을 알 수 있다. 따라서, 하기 표에서의 중량 및 본원에서 언급된 다른 양은 활성 성분(즉, 성분의 비-회석제 부분)의 양에 관한 것이다. 하기 나타낸 중량%(wt%)는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

표 1

[0191] 기타 윤활유 성분들의 전형적인 양

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 지수 개질제 (순수 중합체 기준)	0.0-8	0.1-6
내마모제	0.1-2	0.5-1
억제제 및 방청제	0.01-5	0.01-1.5

[0192] 상기 첨가제들은 모두 상업적으로 입수가 가능한 물질이다. 이들 첨가제는 독립적으로 첨가될 수 있지만, 일반적으로 윤활유 첨가제의 공급자로부터 얻을 수 있는 패키지로 사전-조합된다. 다양한 성분, 비율 및 특성을 가진 첨가제 패키지가 입수가 가능하며, 적절한 패키지를 선택하면 궁극적인 조성물의 사용을 필수적으로 고려하게 된다.

[0193] 구성예

[0194] 도 1은 탈아스팔트화된 오일 공급물(110)을 처리하기 위한 제1 구성을 개략적으로 도시한다. 임의적으로, 탈아스팔트화된 오일 공급물(110)은 진공 가스 오일 비등 범위 부분을 포함할 수 있다. 도 1에서, 탈아스팔트화된 오일 공급물(110)은 제1 수첨 가공 스테이지(120)에서 수첨 처리 및/또는 수첨 분해 측매에 노출된다. 제1 수첨 가공 스테이지(120)로부터의 수첨 가공된 유출물은 하나 이상의 연료 분획(127) 및 370℃+ 분획(125)으로 분리될 수 있다. 370℃+ 분획(125)은 하나 이상의 경질 중성 또는 중질 중성 베이스 스톱 생성물(132) 및 브라이트 스톱 생성물(134)과 같은 하나 이상의 윤활유 베이스 스톱 생성물을 형성하기 위해 용매 탈랍(130)될 수 있다.

[0195] 도 2는 탈아스팔트화된 오일 공급물(110)을 처리하기 위한 제2 구성을 개략적으로 도시한다. 도 2에서, 용매 탈랍 스테이지(130)는 임의적이다. 제1 수첨 가공 스테이지(120)로부터의 유출물은 분리되어, 임의적인 용매 탈랍 스테이지(130)를 위한 투입물로서 사용될 수 있는 적어도 하나 이상의 연료 분획(127), 제1 370℃+ 부분(245) 및 제2 임의적인 370℃+ 부분(225)을 형성할 수 있다. 제1 370℃+ 부분(245)은 제2 수첨 가공 스테이지(250)에 대한 투입물로서 사용될 수 있다. 제2 수첨 가공 스테이지는 촉매적 탈랍, 방향족 포화 및 임의적으로 추가로 수첨 분해를 수행하기 위한 비-산성 수첨 가공 스테이지에 상응할 수 있다. 도 2에서, 제2 수첨 가공 스테이지(250)로부터 촉매적으로 탈랍 처리된 배출물(255)의 적어도 일부(253)는 용매 탈랍(260)되어 510℃ 이상의 T10 비등점을 갖고 그룹 II 브라이트 스톱에 상응하는 적어도 용매 처리된 윤활유 비등 범위 생성물(265)을 형성할 수 있다.

[0196] 도 3은 그룹 II 브라이트 스톱을 제조하기 위한 다른 구성을 개략적으로 도시한다. 도 3에서, 제2 수첨 가공 스테이지(250)로부터 촉매적으로 탈랍 처리된 배출물(355)의 적어도 일부(353)는 510℃ 이상의 T10 비등점을 갖고 그룹 II 브라이트 스톱에 상응하는 적어도 가공된 윤활유 비등 범위 생성물(375)을 형성할 수 있다.

[0197] 도 6은 그룹 II 브라이트 스톱을 제조하기 위한 또 다른 구성을 개략적으로 도시한다. 도 6에서, 진공 잔유 공급물(675) 및 탈아스팔트화 용매(676)는 탈아스팔트화 유닛(680)으로 통과된다. 일부 양태에서, 탈아스팔트화 유닛(680)은 프로판 탈아스팔트화를 수행할 수 있지만, 다른 양태에서는 C₄₊ 용매가 사용될 수 있다. 탈아스팔트화 유닛(680)은 암반 또는 아스팔트 분획(682) 및 탈아스팔트화 오일(610)을 생성할 수 있다. 임의적으로, 제1 (산성) 수첨 가공 스테이지(620)로 도입되기 전에 탈아스팔트화된 오일(610)은 다른 진공 가스 오일 비등 범위 공급물(671)과 조합될 수 있다. 수첨 가공 스테이지(620)로부터의 유출물의 저 비등 부분(627)은 하나 이상의 나프타 분획 및/또는 증류물 분획으로서 추가 사용 및/또는 처리를 위해 분리될 수 있다. 수첨 가공 유출물의 고 비등 부분(625)은 a) 연료 오일 또는 연료 오일 블렌드 스톱과 같은 연료로서 사용하기 위해 제2 (비-산성) 수첨 가공 스테이지(650)로 통과되고/되거나 상기 처리 시스템으로부터 회수(626)될 수 있다. 제2 수첨 가공 스테이지(650)는 하나 이상의 연료 분획(657) 및 하나 이상의 윤활유 베이스 스톱 분획(655) 예컨대 하나 이상의 브라이트 스톱 분획을 형성하도록 분리될 수 있는 유출물을 생성할 수 있다.

[0198] 실시예 1

[0199] 도 2와 유사한 구성을 사용하여 부탄 탈아스팔트화로부터 형성된 탈아스팔트화된 오일을 처리하였다(55 중량% 탈아스팔트화된 오일 수율). 탈아스팔트화된 오일의 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0200] 부탄 탈아스팔트화된 오일(55 중량% 수율)

API 도	14.0
황 (중량%)	2.8
질소 (wppm)	2653
Ni (wppm)	9.5
V (wppm)	14.0
CCR (중량%)	8.3
왁스 (중량%)	3.9
GCD 증류 (중량%)	(℃)
5%	480
10%	505
30%	558
50%	597
70%	641
90%	712

[0201] 표 2의 탈아스팔트화된 오일은 그 후 50 부피% 탈금속화 촉매, 42.5 부피% 수첨 처리 촉매 및 7.5 부피% 수첨 분해 촉매의 촉매 충전물에 대해 0.2 hr⁻¹ LHSV, 8000 scf/b의 처리 가스 속도, 371℃의 온도 및 2250 psig의 압력에서 처리되었다. 탈금속화 촉매는 상업적으로 입수가 가능한 큰 기공의 지지된 탈금속화 촉매였다. 수첨 처리 촉매는 상업적으로 입수가 가능한 지지된 NiMo 수첨 처리 촉매와 상업적으로 입수가 가능한 벌크 NiMo 촉매의 적층층이었다. 수첨 분해 촉매는 산업에서 사용되는 표준 증류물 선택적 촉매였다. 이러한 촉매는 전형적으로 제올라

이트/알루미나 지지체 상에 NiMo 또는 NiW를 포함한다. 이러한 촉매는 전형적으로 34.38 옹스트롬 미만의 단위 셀 크기를 갖는 제올라이트의 40 중량% 미만의 제올라이트를 갖는다. 바람직한 제올라이트 함량은 25 중량% 미만일 수 있고/있거나 바람직한 단위 셀 크기는 24.32 옹스트롬 미만일 수 있다. 이러한 촉매에 대한 활성은 제올라이트의 단위 셀 크기와 관련될 수 있으므로, 촉매의 활성은 제올라이트의 양을 선택함으로써 조정될 수 있다. 이어서, 수첨 가공된 탈아스팔트화된 오일의 적어도 일부를 용매 탈랍 없이 추가의 수첨 가공에 노출시켰다.

[0202] 탈랍 처리되지 않은 수첨 처리된 생성물을 낮은 단위 셀 크기 USY와 ZSM-48의 조합을 통해 처리하였다. 생성된 생성물은 유동 운점 분포 차이가 커서 헤이지(hazy) 생성물을 생성하였다. 그러나, 후-처리 용매 탈랍은 수율의 적당한 3% 손실로 상기 헤이즈를 제거할 수 있었다. 제2 수첨 가공 스테이지의 가공 조건은 1950 psig의 수소 압력 및 4000 scf/b의 처리 가스 속도를 포함하였다. 제2 수첨 가공 스테이지로의 공급물을 a) USY 수첨 분해 촉매(단위 셀 크기가 24.32 미만, 실리카 대 알루미나 비가 35, 65 중량% 제올라이트/35 중량% 결합제) 상의 0.6 중량% Pt에 3.1 hr^{-1} LHSV 및 665°F의 온도; b) ZSM-48 탈랍 촉매(90:1 실리카 대 알루미나, 65 중량% 제올라이트/35 중량% 결합제) 상의 0.6 중량% Pt에 2.1 hr^{-1} LHSV 및 635°F의 온도; 및 c) MCM-41 방향족 포화 촉매(65 중량% 제올라이트/35 중량% 결합제) 상의 0.3 중량% Pt/0.9 중량% Pd에 0.9 hr^{-1} LHSV 및 480°F의 온도에서 노출시켰다. 생성된 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물의 510°C+ 부분의 특성을 수첨 분해/촉매적 탈랍/방향족 포화 공정 내에서의 510°C 전환과 함께 표 7에 나타내었다.

표 3

촉매적 탈랍된 유출물

생성물 분획	
VI	104.4
KV @100°C	26.6
KV @40°C	337
유동점 (°C)	-28
운점 (°C)	8.4
전환율 (510°C에 대한 중량%)	49

[0204] 표 3에 나타난 생성물은 헤이지하다. 그러나, 단지 2.5 중량% 수율 손실의 용매 탈랍의 추가 단계는 하기 표 4에 나타난 특성을 갖는 맑고 투명한 생성물을 생성하였다. 유동점과 운점은 20°C보다 조금 더 차이가 있음을 알 수 있다. 용매 탈랍 조건은 -30°C의 슬러리 온도, 35 중량% 메틸 에틸 케톤 및 65 중량% 톨루엔에 상응하는 용매 및 용매 희석 비가 3:1인 것을 포함한다.

표 4

용매 처리된 510°C+ 생성물(그룹 II 브라이트 스톱)

생성물 분획	
VI	104.4
KV @100°C	25.7
KV @40°C	321
유동점 (°C)	-27
운점 (°C)	-7.1

[0206] 실시예 2

[0207] 표 4에 나타난 탈아스팔트화된 오일 및 진공 가스 오일 혼합물들도 3과 유사한 구성으로 처리하였다.

표 5

펜탄 탈아스팔트화된 오일(65%) 및 진공 가스 오일(35%) 특성

API 도	13.7
황 (중량%)	3.6

질소 (wppm)	2099
Ni (wppm)	5.2
V (wppm)	14.0
CCR (중량%)	8.1
왁스 (중량%)	4.2
GCD 증류 (중량%)	(°C)
5%	422
10%	465
30%	541
50%	584
70%	n/a
90%	652

[0209] 제1 수첨 가공 스테이지에서의 조건 및 촉매는 촉매 에이징을 설명하기 위한 온도의 조정을 제외하고는 실시예 1과 유사하였다. 탈금속화 촉매는 744°F(396°C)에서 작동하고 HDT/HDC 조합은 761°F(405°C)에서 작동되었다. 이로 인해 510°C에서 73.9 중량%로의 전환율 및 370°C에서 50 중량%로의 전환율이 나타났다. 수첨 가공된 유출물을 분리하여 370°C+ 부분으로부터 연료 비등 범위 부분을 제거했다. 이어서 생성된 370°C+ 부분을 추가로 수첨 가공하였다. 추가 수첨 가공은 상기 370°C+ 부분을 ZSM-48 탈랍 촉매(70:1 실리카 대 알루미늄 비율, 65 중량% 제올라이트 대 35 중량% 결합제) 상의 0.6 중량% Pt에 노출시킨 다음 MCM-41 방향족 포화 촉매(65% 제올라이트 대 35 중량% 결합제) 상의 0.3 중량% Pt/0.9 중량% Pd에 노출시켰다. 작동 조건은 2400 psig의 수소 압력, 5000 scf/b의 처리 가스 속도, 658°F(348°C)의 탈랍 온도, 1.0 hr⁻¹의 탈랍 촉매 공간 속도, 460°F(238°C)의 방향족 포화 온도 및 1.0 hr⁻¹의 방향족 포화 촉매 공간 속도를 포함했다. 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물의 560°C+ 부분의 특성을 하기 표 6에 나타내었다. 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물로부터 유도된 라피네이트 분획 및 추출물 분획에 대한 특성을 또한 나타내었다.

표 6

[0210] 촉매적 탈랍된 유출물

생성물 분획	560°C+	라피네이트	추출물
	CDW 유출물	(수율 92.2%)	
API	30.0	30.2	27.6
VI	104.2	105.2	89
KV @100°C	29.8	30.3	29.9
KV @40°C	401	405	412
유동점 (°C)	-21	-30	
운점 (°C)	7.8	-24	

[0211] 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물 생성물은 초기에 투명하였지만, 2일 이내에 헤이즈가 나타났다. 표 6에서 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물 생성물의 용매 탈랍은 이전의 촉매적 탈랍의 가혹도에 부분적으로 기인하여 운점을 현저하게 감소시키지 않고(용매 탈랍 후 6.5°C의 운점) 단지 약 1 중량%의 왁스만을 제거하였다. 그러나, 표 6에 나타난 촉매적으로 탈랍 처리된 생성물을 n-메틸 피롤리돈(NMP)으로 1의 용매/물 비에서 100°C의 온도에서 추출하면 헤이즈 형성에 대해 안정한 것으로 나타난 -24°C의 운점을 갖는 투명하고 맑은 생성물이 생성되었다. 상기 추출은 또한 촉매적으로 탈랍 처리된 생성물의 방향족 함량을 약 2 중량%의 방향족 화합물에서 약 1 중량%의 방향족 화합물로 감소시켰다. 이는 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물의 3-고리 방향족 함량(초기에는 약 0.2 중량%)을 약 80% 감소시키는 것을 포함한다. 이러한 결과는 브라이트 스톡 내에서의 왁스성 헤이즈 형성과 다핵 방향족 화합물의 존재 사이의 잠재적인 관계를 나타낸다.

[0212] 실시예 3

[0213] 실시예 2와 유사한 공급물을 도 2와 유사한 구성으로 다양한 처리 조건을 수정하여 처리하였다. 초기 수첨 가공 가혹도는 실시예 2의 조건에 비해 감소되어, 초기 수첨 가공 전환율은 510°C에 대해 59 중량% 및 370°C에 대해 34.5 중량%였다. 이러한 낮은 전환율은 739°F(393°C)에서 탈금속화 촉매를 작동시키고 756°F(402°C)에서 수첨 처리/수첨 분해 촉매 조합을 작동시킴으로써 달성되었다.

[0214] 수첨 가공된 유출물은 수첨 가공된 유출물의 370℃+ 부분으로부터 연료 비등 범위 분획(들)을 분리하기 위해 분리되었다. 그 다음, 370℃+ 부분을 실시예 1에 기술된 수첨 분해 촉매 및 탈랍 촉매상에서 제2 수첨 가공 스테이지에서 처리하였다. 또한, 수첨 분해 촉매 이전에 소량의 수첨 처리 촉매(수첨 처리 촉매 LHSV 10 hr⁻¹)가 첨가되었고, 공급물을 수첨 분해 촉매와 실질적으로 동일한 조건하에 수첨 처리 촉매에 노출시켰다. 반응 조건은 2400 psig의 수소 압력 및 5000 scf/b의 처리 가스 속도를 포함하였다. 첫 번째 실행에서, 제2 수첨 가공 조건은 수첨 가공된 유출물을 과소-탈랍하도록 선택되었다. 과소-탈랍 조건은 675°F(357℃)의 수첨 분해 온도, 1.2 hr⁻¹의 수첨 분해 촉매 LHSV, 615°F(324℃)의 탈랍 온도, 1.2 hr⁻¹의 탈랍 촉매 LHSV, 460°F(238℃)의 방향족 포화 온도 및 1.2 hr⁻¹의 방향족 포화 촉매 LHSV에 상응한다. 두 번째 실행에서, 제2 수첨 가공 조건은 수첨 가공된 유출물을 더 가혹하게 탈랍 처리하도록 선택되었다. 보다 가혹한 탈랍 조건은 675°F(357℃)의 수첨 분해 온도, 1.2 hr⁻¹의 수첨 분해 촉매 LHSV, 645°F(340℃)의 탈랍 온도, 1.2 hr⁻¹의 탈랍 촉매 LHSV, 460°F(238℃)의 방향족 포화 온도 및 1.2 hr⁻¹의 방향족 포화 촉매 LHSV에 상응한다. 촉매적으로 탈랍 처리된 유출물의 510℃+ 부분을 하기 표 10에 나타내었다.

표 7

[0215] 촉매적 탈랍된 유출물

생성물 분획	과소-탈랍	고-가혹도
VI	106.6	106.4
KV @100℃	37.6	30.5
KV @40℃	551	396
유동점 (℃)	-24	-24
운점 (℃)	8.6	4.9

[0216] 표 7의 두 샘플은 모두 초기에 맑고 투명했지만 1 주일 이내에 두 샘플 모두에서 헤이즈가 나타났다. 두 샘플 모두 실시예 1에서 기술된 조건 하에서 용매 탈랍 처리되었다. 이것은 과소-탈랍 샘플의 왁스 함량을 6.8 중량%로, 고-가혹도 탈랍 샘플의 왁스 함량을 1.1 중량%로 감소시켰다. 고-가혹도 탈랍 샘플은 여전히 약간의 헤이즈를 보였다. 그러나, 용매 탈랍 후, 과소-탈랍 샘플은 -21℃의 운점을 가졌고 헤이즈 형성에 대해 안정한 것으로 나타났다.

[0217] 실시예 4 - 점도 및 점도 지수 관계

[0218] 도 4는 탈아스팔트화된 오일로부터 형성된 윤활유 베이스 스톱에 대한 처리 가혹도, 동점도 및 점도 지수 사이의 관계의 예를 도시한다. 도 4의 데이터는 잔유 공급물에서 75 중량% 수율의 펜탄 탈아스팔트화된 오일로부터 형성된 윤활유 베이스 스톱에 상응한다. 탈아스팔트화된 오일은 75.8의 용매 탈랍된 VI 및 100℃에서 333.65의 용매 탈랍된 동점도를 가졌다.

[0219] 도 4에서, 동점도(오른쪽 축) 및 점도 지수(왼쪽 축)는 도 1과 유사한 구성으로 처리된 탈아스팔트화된 오일에 대한 수첨 가공 가혹도(510℃+ 전환율)의 함수로서 실시예 1에 기술된 촉매와 함께 도시되었다. 도 4에 도시된 바와 같이, 수첨 가공 가혹도를 증가시키면 VI 상승을 제공하여 탈아스팔트화된 오일이 (용매 탈랍 후) 윤활유 베이스 스톱으로 전환될 수 있다. 그러나, 가혹도가 증가하면 베이스 스톱의 510℃+ 부분의 동점도가 감소되어 브라이트 스톱의 수율을 제한할 수 있다. 용매 탈랍 처리된 생성물의 370℃ 내지 510℃ 부분은 경질 중성 및/또는 중질 중성 베이스 스톱을 형성하는 데 적합할 수 있지만 510℃+ 부분은 브라이트 스톱 및/또는 중질 중성 베이스 스톱을 형성하는 데 적합할 수 있다.

[0220] 실시예 5 - 비-산성 및 산성 수첨 분해의 변형

[0221] 해당 공급물로부터 그룹 II 베이스 스톱을 형성하는 방법을 제공하는 것 이외에, 본원에 기술된 방법은 또한 산성 조건 대 비-산성 조건에서 수행된 전환 양을 변화시킴으로써 공급물로부터 형성된 베이스 스톱의 분포를 제어하는 데 사용될 수 있다. 이것은 도 5에 도시된 결과에 의해 예시된다.

[0222] 도 5에서, 상부 2개의 곡선은 생성 베이스 스톱의 원하는 점도(하부 축)의 윤활유 베이스 스톱을 형성하는 데 사용된 컷 포인트와 생성된 베이스 스톱의 점도 지수(왼쪽 축) 사이의 관계를 나타낸다. 원 데이터 포인트에 상응하는 곡선은 도 2와 유사한 구성을 사용하는 C₅ 탈아스팔트화된 오일의 공정을 나타내고, 이때 수첨 분해는 모

두 산성 스테이지에서 일어난다. 사각 데이터 포인트에 상응하는 곡선은 산성 스테이지에서 수첨 분해 전환의 대략 절반을 수행하고 (촉매적 탈탑과 함께) 비-산성 스테이지에서 잔류 수첨 분해 전환을 수행하는 것과 상응한다. 상부 곡선의 각각의 개별 데이터 포인트는 산성 가공 스테이지에 도입된 공급물의 양에 대한 상이한 베이스 스톡 각각의 수율을 나타낸다. 각 곡선에서 데이터 포인트를 합산하면 베이스 스톡의 동일한 총 수율이 나타남을 알 수 있고, 이는 동일한 양의 수첨 분해 전환이 두 가지 유형의 공정에서 모두 수행되었다는 사실을 반영한다. 수첨 분해 전환(모든 산성, 또는 산성과 비-산성 사이의 분리)의 위치만 변했다.

[0223] 하부 곡선 쌍은 동일한 공정 실행 쌍에 대한 추가 정보를 제공한다. 상부 곡선 쌍에 대하여, 하부 곡선 쌍의 원 데이터 포인트는 산성 스테이지의 모든 수첨 분해를 나타내고, 사각 데이터 포인트는 산성 스테이지와 비-산성 스테이지 사이의 수첨 분해의 분할에 상응한다. 하부 곡선 쌍은 컷 포인트(하단 축)와 100℃에서 생성된 동점도 (오른쪽 축) 사이의 관계를 보여준다. 하부 곡선 쌍에 표시된 바와 같이, 세 개의 컷 포인트는 경질 중성 베이스 스톡(5 또는 6cSt), 중질 중성 베이스 스톡(10 내지 12 cSt) 및 브라이트 스톡(약 30 cSt)의 형성을 나타낸다. 하부 곡선에 대한 개별 데이터 포인트는 생성된 베이스 스톡의 유동점도 나타낸다.

[0224] 도 5에 도시된 바와 같이, 수첨 분해가 수행되는 조건을 변경하면 생성 윤활유 베이스 스톡의 성질이 변경될 수 있다. 제1 (산성) 수첨 가공 스테이지 동안 모든 수첨 분해 전환을 수행하면 중질 중성 베이스 스톡 및 브라이트 스톡 생성물의 점도 지수 값이 높아지면서도, 중질 중성 베이스 스톡의 생산 수율을 증가시킬 수도 있다. 비-산성 조건에서 수첨 분해의 일부를 수행하면 중질 중성 베이스 스톡 수율은 감소시키면서 경질 중성 베이스 스톡 및 브라이트 스톡의 수율을 증가시켰다. 비-산성 조건 하에서 수첨 분해의 일부를 수행하면 또한 중질 중성 베이스 스톡 및 브라이트 스톡 생성물에 대한 점도 지수 값이 감소되었다. 이는 베이스 스톡의 수율 및/또는 베이스 스톡의 최종 품질이 산성 조건 대 비-산성 조건 하에서 수행되는 전환량을 변화시킴으로써 변경될 수 있음을 증명한다.

[0225] 실시예 6 - 공급원료 및 DAO

[0226] 표 8은 이 실시예에서 잔유 A 및 잔유 B로 지칭되는, 탈아스팔트화에 잠재적으로 적합한 2가지 유형의 진공 잔유 공급물의 특성을 도시한다. 두 가지 공급물 모두 API 도가 6 미만이고 비중이 1.0 이상이며 황, 질소 및 금속 함량이 높고 탄소 잔사 및 n-헵탄 불용물 함량이 높다.

표 8

[0227] 잔유 공급물 특성

잔유 (566℃+)	잔유 A	잔유 B
API 도 (도)	5.4	4.4
비중 (15℃) (g/cc)	1.0336	1.0412
전체 황 (중량%)	4.56	5.03
니켈 (wppm)	43.7	48.7
바나듐 (wppm)	114	119
TAN (mg KOH/g)	0.314	0.174
전체 질소 (wppm)	4760	4370
염기성 질소 (wppm)	1210	1370
탄소 잔사 (중량%)	24.4	25.8
n-헵탄 불용물 (중량%)	7.68	8.83
왁스 (전체 - DSC) (중량%)	1.4	1.32
KV @ 100℃ (cSt)	5920	11200
KV @ 135℃ (cSt)	619	988

[0228] 표 8에 나타난 잔유를 사용하여 탈아스팔트화된 오일을 형성하였다. 잔유 A는 프로판 탈아스팔트화 조건에 노출시키고(탈아스팔트화된 오일 수율 <40%) 펜탄 탈아스팔트화 조건에 노출되었다(탈아스팔트화된 오일 수율 약 65%). 잔유 B는 부탄 탈아스팔트화 조건에 노출되었다(탈아스팔트화된 오일 수율 약 75%). 하기 표 9는 생성된 탈아스팔트화된 오일의 특성을 나타낸다.

표 9

[0229] 탈아스팔트화된 오일의 예

	C ₃ DAO	C ₄ DAO	C ₅ DAO
API 도(도)	22.4	12.9	12.6
비중 (15℃) (g/cc)	0.9138	0.9782	0.9808
전체 황 (중량%)	2.01	3.82	3.56
니켈 (wppm)	< 0.1	5.2	5.3
바나듐 (wppm)	< 0.1	15.6	17.4
전체 질소 (wppm)	504	2116	1933
염기성 질소 (wppm)	203	<N/A>	478
탄소 잔사 (중량%)	1.6	8.3	11.0
KV @ 100℃ (cSt)	33.3	124	172
VI	96	61	<N/A>
십디스트(SimDist) (ASTM D2887) °C			
5 중량%	509	490	527
10 중량%	528	515	546
30 중량%	566	568	588
50 중량%	593	608	619
70 중량%	623	657	664
90 중량%	675	<N/A>	<N/A>
95 중량%	701	<N/A>	<N/A>

[0230] 표 9에서 알 수 있는 바와 같이, 프로판 탈아스팔트화에 의해 제공되는 고-가혹도 탈아스팔트화는 본 실시예에서 사용된 저-가혹도 C₄ 및 C₅ 탈아스팔트화와 상이한 품질의 탈아스팔트화된 오일을 생성한다. C₃ DAO는 35℃ 미만의 100℃에서의 동점도를 갖는 반면, C₄ DAO 및 C₅ DAO는 100보다 큰 동점도를 갖는다는 점을 알 수 있다. C₃ DAO는 또한 일반적으로 보다 높은 API 도, 보다 낮은 금속 함량/황 함량/질소 함량, 보다 낮은 CCR 수준 및/또는 보다 높은 점도 지수와 같은 윤활유 베이스 스톱 생성물과 더 유사한 특성을 갖는다.

[0231] 실시예 7 - C₃ 및 C₄ 탈아스팔트화된 오일의 촉매 가공으로부터의 윤활유 베이스 스톱

[0232] 도 6과 유사한 구성을 사용하여 프로판 탈아스팔트화에 의해 형성된 탈아스팔트화된 오일로부터 윤활유 베이스 스톱을 형성하였다. 도 7은 C₃ 탈아스팔트화된 오일(도 7의 샘플 I 및 II)의 촉매 처리로부터 제조된 브라이트 스톱의 예에 대한 조성 세부사항을 도시한다. 도 7은 또한 용매 탈랍 또는 촉매적 탈랍(참조 1 및 참조 2)에 의해 형성된 2개의 참조 브라이트 스톱 및 C₃ 탈아스팔트화된 오일(샘플 III)로부터 형성된 추가의 브라이트 스톱을 나타내지만, 6℃의 높은 운점을 갖는다.

[0233] 도 7의 샘플 I 및 II로 나타낸 브라이트 스톱에 대하여, 브라이트 스톱은 C₃ 탈아스팔트화된 오일의 수첨처리(산성 조건)에 이어 촉매적 탈랍(비-산성 조건)에 의해 형성되었다. 도 7의 샘플 I 및 II는 0.03 중량% 미만의 황 및 10 중량% 미만의 방향족/90 중량% 초과와 포화물을 갖는 브라이트 스톱에 상응한다. 따라서, 샘플 I 및 II는 그룹 II 브라이트 스톱에 상응한다. 샘플 III 뿐만 아니라도 도 7의 첫 번째 두 칼럼의 참조 브라이트 스톱은 또한 10 중량% 미만의 방향족/90 중량% 초과와 포화물을 가지므로 그룹 II 브라이트 스톱에 상응한다.

[0234] 조성의 특성 분석은 ¹³C-NMR, 필드 탈착 질량 분석기(Field Desorption Mass Spectrometry, FDMS), 푸리에-변환 이온 사이클로트론 공명 질량 분석기(Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, FTICR-MS) 및 차동 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 사용하여 수행되었다. 조성의 차이는 종래의 브라이트 스톱보다 분지화도가 높은 본 발명의 베이스 스톱을 포함한다. 예를 들어, 프로필과 에틸 기의 합(라인 9)은 샘플 I 및 II에서 탄소 원자 100 개당 1.7, 1.8 또는 1.9 초과이다. 또한, 샘플 I과 II에서는 개별 분지화 유형이 이들 참조보다 높다. 샘플 I 및 II는 100개의 탄소 원자 당 0.85 초과, 또는 0.86 초과, 또는 0.90 초과와 말단/펜던트 프로필 기의 총 수를 나타내고; 이들은 100개 탄소 원자 당 0.85 초과, 또는 0.88 초과, 또는 0.90 초과, 또는 0.93 초과, 또는 0.95 초과와 총 에틸기 수를 나타낸다. 또한, 도 1에는 도시되지 않았지만, 샘플 I 및 II는 100개 탄소 원자 당 2.1 초과, 또는 2.2 초과, 또는 2.22 초과, 또는 2.3 초과와 알파 탄소 원자 총수를 갖는다.

[0235] 또한, 본 발명의 베이스 스톡은 파라핀 쇠 내에 보다 많은 외부 분지를 나타내었다. 샘플 I 및 II에 대하여, 엡실론 탄소 원자에 대한 프로필 및 에틸 기의 총 수는 0.127 초과, 0.130 초과, 0.133 초과, 또는 0.140 초과, 또는 0.150 초과, 또는 0.160 초과였다. 유사하게, 엡실론 탄소 원자에 대한 프로필 기의 비율은 0.063 초과, 또는 0.065 초과이고, 엡실론 탄소 원자에 대한 에틸 기의 비율은 각각 0.064 초과, 또는 0.065 초과, 또는 0.068 초과, 또는 0.070 초과였다. 또한, 도 7에 도시되지는 않았지만, 프로필 및 에틸 기의 합에 대한 알파 카본의 비율은 샘플 I 및 II에서 1.36 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.25 미만, 또는 1.24 미만으로 더 작다.

[0236] 참조들에 대한 샘플 I 및 II의 조성의 또 다른 차이는 FDMS에 의해 결정되는 바와 같이 사이클로파라핀 종의 분포에서 알 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 브라이트 스톡은 2-고리 사이클로파라핀의 20% 이상(즉, 조성물의 분자 100개당 20개 이상의 분자); 3-고리 사이클로파라핀의 22% 이상(즉, 조성물의 분자 100개당 22개 이상의 분자); 5-고리 사이클로파라핀의 13.5% 미만(즉, 조성물의 분자 100개당 13.5개 미만의 분자); 및 6-고리 사이클로파라핀의 8.5 몰% 미만(즉, 조성물의 분자 100개당 8.5개 미만의 분자), 또는 100개 분자 당 8.0개 미만의 분자, 또는 7.0개 미만의 분자를 갖는다. 1, 2 및 3 고리 사이클로파라핀 대 4, 5 및 6 고리 사이클로파라핀의 비를 비교하면, 샘플 I 및 II의 비가 1.1 이상인 점에서 차이가 관찰된다. 또한, 2 및 3 고리 사이클로파라핀에 대한 5 및 6 고리 사이클로파라핀의 비는 0.58 미만 또는 0.57 미만이다.

[0237] 또한, 본 발명의 오일은 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 잔류 왁스의 총량 및 잔류 왁스의 분포를 온도의 함수로서 결정하는 것을 특징으로 한다. DSC 냉각 및 가열 곡선은 본원에 기술된 베이스 스톱에 대해 얻어졌다. 특히, 가열 곡선은 거의 -80℃의 저온에서 시작하여 샘플이 완전히 고화된 다음 약 10℃/분의 속도로 샘플을 가열함으로써 생성되었다. 온도가 증가함에 따라, 전형적으로, 열 흐름은 빠르게 감소하고 약 -20℃ 내지 -10℃에서 최소에 도달한다. -20℃ 내지 +10℃ 사이에서, 미세결정성 왁스가 용융하면서 열 흐름 속도가 증가한다. 참조에서 발견된 전형적인 증가율은 0.00068로부터 0.013 W/g-℃ 범위였고, 반면에 칼럼 4는 0.00042 W/g-℃의 열 흐름 속도에서 덜 급격한 변화를 보였으며, 이는 왁스 종의 새로운 조성 및 분포를 나타냈다.

[0238] 도 7에 도시된 신규 생성물 조성 공간은 약 96의 VI, 약 1.6 중량%의 CCR 및 약 504 ppmw의 질소를 갖는 C₃ 탈아스팔트화된 오일의 촉매 처리를 사용하여 달성될 수 있는 것으로 결정되었다. 유사한 신규 생성물 조성 공간이 C₄ 탈아스팔트화된 오일 또는 C₅ 탈아스팔트화된 오일 또는 C₆₊ 탈아스팔트화된 오일 또는 이들의 혼합물로부터 제조된 베이스 스톱과 같은 보다 도전적인 공급원료를 사용하여 달성될 수 있음이 또한 밝혀졌다. 이는 C₄ 탈아스팔트화된 오일(55 내지 65% 탈아스팔트화된 오일 수율)로부터 유도된 베이스 스톱 조성물이 도시되어 있는 도 8에 예시되어 있다. 제시된 베이스 스톱은 용매 후-처리 단계가 있거나 없는 촉매 처리를 이용하여 제조되었다. 상기 스톱이 하기 기술되는 조성 공간을 차지하지 않으면 최종 제품에서 헤이즈가 나타날 위험이 커진다. C₄₊ DAO로부터 베이스 스톱을 형성하려고 시도할 때 통상적으로 기대되는 바와 같이, 도 8의 샘플 IV 및 V는 투명하고 밝은 채로 남아있는 베이스 스톱에 상응하는 반면, 샘플 VI, VII 및 VIII는 헤이즈가 나타나는 베이스 스톱에 상응한다. 도 8의 참조 1 및 참조 2는, 도 7의 참조와 동일하다.

[0239] 조성의 특성 분석은 ^{13}C -NMR, FDMS, FTICR-MS 및 DSC를 사용하여 수행하였다. 조성의 차이는 종래의 브라이트 스톡보다 분지화도가 높은 본 발명의 베이스 스톡을 포함한다. 예를 들어, 말단/펜던트 프로필 및 에틸 기의 합은 샘플 IV 및 V에서 탄소 원자 100개 당 1.7, 또는 1.75, 또는 1.8, 또는 1.85, 또는 1.9개 초과이다. 또한, 샘플 IV 및 V에서 개별 분지화의 유형은 참조보다 높다. 구체적으로, 샘플 IV 및 V는 100개의 탄소 원자 당 0.86 초과, 또는 0.88 초과의 총 말단/펜던트 프로필 기의 수를 나타내고; 이들은 또한 100개의 탄소 원자 당 0.88 초과, 또는 0.90 초과, 또는 0.93 초과, 또는 0.95 초과의 총 말단/펜던트 에틸 기의 수를 나타낸다. 도 8에 도시되지 않았지만, 샘플 IV 및 V는 또한 100개의 탄소 원자 당 2.3개 이상의 총 알파 탄소 원자 개수를 갖는다.

[0240] 또한, 본 발명의 베이스 스톱은 파라핀 쇠 내에 보다 많은 외부 분지를 나타내었다. 샘플 IV 및 V에 대해, 엡실론 탄소 원자에 대한 프로필 및 에틸 기의 총수는 0.124 초과, 또는 0.127 초과, 또는 0.130 초과, 또는 0.133 초과였다. 유사하게, 엡실론 탄소 원자에 대한 프로필 기의 비 및 엡실론 탄소 원자에 대한 에틸 기의 비는 각각 0.060 초과, 또는 0.063 초과, 또는 0.064 초과, 또는 0.065 초과이고, 0.064 초과, 또는 0.065 초과, 또는 0.068 초과였다.

[0241] FDMS는 본 발명의 브라이트 스톱의 고리 구조에 관한 더 많은 정보를 제공한다. 샘플 IV 및 V는 1, 2 및 3 고리 사이클로파라핀의 분포 증가 및 4, 5 및 6 고리 사이클로파라핀의 분포 감소를 나타낸다. 예를 들어, 샘플 IV 및 V는 적어도 10.7%(즉, 조성물의 100개 분자 당 적어도 10.7개 분자), 또는 11% 이상, 또는 11.5% 이상, 또는

11.9% 이상의 1 고리 사이클로파라핀; 및 19.8% 이상, 또는 20% 이상(즉, 조성물의 100개 분자 당 20.0개 이상의 분자), 또는 20.5% 이상, 또는 20.8% 이상의 2 고리 사이클로파라핀; 및 21.8% 이상, 또는 21.9% 이상, 또는 22% 이상(즉, 조성물의 분자 100개당 22.0개 이상의 분자)의 3 고리 사이클로파라핀; 17.6% 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 17.6개 미만의 분자), 또는 17.5% 미만, 또는 17.1% 미만, 또는 17% 미만의 4 고리 사이클로파라핀; 11.9% 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 11.9개 미만의 분자), 또는 11.5% 미만, 또는 11% 미만, 또는 10.9% 미만의 5 고리 사이클로파라핀; 및 7.2% 미만, 또는 7% 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 7.0개 미만의 분자), 또는 6.5% 미만, 또는 6.3% 미만의 6 고리 사이클로파라핀을 갖는다. 4, 5 및 6 고리 사이클로파라핀에 대한 1, 2 및 3 고리 사이클로파라핀의 비를 비교하면, 샘플 IV 및 V에서의 비가 1.41 이상, 또는 1.45 이상, 1.5 이상, 또는 1.55 이상, 또는 1.59 이상(라인 68)의 차이가 관찰된다. 샘플 IV 및 V는 또한 2 및 3 고리 사이클로파라핀에 대한 5 및 6 고리 사이클로파라핀의 비가 0.40 이하임을 나타낸다.

[0242] 실시예 8 - 제형화된 윤활제 특성

[0243] 실시예 11(C₃ 및 C₄ 탈아스팔트화된 오일로 형성됨)에 기술된 투명하고 밝은 그룹 II 브라이트 스톡의 몇 가지를 제형화된 엔진 오일 및 기어 오일 제조에 사용하였다. 실시예 11에 도시된 두 개의 참조 그룹 I을 또한 특성의 비교가 가능하도록 유사한 방식으로 제형화하였다.

[0244] 도 9는 a) 본원에 기술된 방법에 따라 제조된 다양한 그룹 II 브라이트 스톡 및 b) 참조 그룹 I 브라이트 스톡으로 형성된 25W-50 엔진 오일의 MRV 테스트의 결과를 나타낸다. 원은 그룹 II 브라이트 스톡에 상응하는 반면, 다이아몬드는 참조 그룹 I 브라이트 스톡에 상응한다. 도 9는 실시예 11의 그룹 II 브라이트 스톡이 결과적으로 생성된 25W-50 엔진 오일에 대해 실질적으로 더 낮은 유동점을 제공함을 보여준다. 그룹 II 브라이트 스톡은 또한 낮은 겔보기 MRV 점도를 제공했다.

[0245] 도 10은 그룹 II 브라이트 스톡 및 참조 그룹 I 브라이트 스톡으로부터 제조된 경우 85W-140 기어 오일의 브룩필드(Brookfield) 점도 시험 결과를 나타낸다. 도 10은 그룹 II 브라이트 스톡이 다시 낮은 유동점과 낮은 브룩필드 점도의 개선된 조합을 제공함을 보여준다.

[0246] 도 11은 참조 그룹 I 브라이트 스톡(왼쪽 막대) 및 다양한 그룹 II 브라이트 스톡(오른쪽 4개 막대)로부터 형성된 기어 오일의 미국 철강 산화 시험의 결과를 도시한다. 도 11은 그룹 II 브라이트 스톡으로 제형된 기어 오일이 상기 산화 시험 과정 동안 동점도에서 실질적으로 더 작은 백분율 증가를 나타냈음을 보여준다.

[0247] 실시예 9 - C₅ 탈아스팔트화된 오일의 촉매 처리로부터의 윤활유 베이스 스톡

[0248] 도 12 및 13은 C₅ 탈아스팔트화된 오일로부터 형성된 다양한 베이스 스톡 조성물의 특성화로부터의 세부사항을 제공한다. 도 12는 ¹³C-NMR을 포함하여 다양한 기술을 사용하여 결정된 특성을 도시하고, 도 13은 FTICR-MS 및 FDMS를 사용하여 결정된 특성을 나타낸다. 참조 1은 도 7 및 8의 참조 1과 동일하다. 샘플 A, B 및 C는 새로운 조성물에 상응하는 반면, 샘플 D, E, F 및 G는 C₅ 탈아스팔트화된 오일로부터 제조된 추가의 비교용 베이스 스톡에 상응한다.

[0249] 조성의 특성 분석은 ¹³C-NMR, FDMS, FTICR-MS 및 DSC를 사용하여 수행하였다. 조성의 차이는 NMR을 사용하여 관측된 바와 같이 종래의 브라이트 스톡보다 분지화도가 높은 본 발명의 베이스 스톡을 포함한다. 예를 들어, 도 12에 도시된 바와 같이, 비교 및 참조 브라이트 스톡은 조성물 중의 100개 탄소 원자 당 1.67(또는 그 이하)의 말단/펜던트 프로필 및 말단/펜던트 에틸 기의 합계를 갖는다. 대조적으로, 도 16의 라인 11에서, 본 발명의 브라이트 스톡은 100개의 탄소 당 1.7 이상, 또는 1.8 이상, 또는 1.9 이상, 또는 2 이상, 또는 2.2 이상의 값을 갖는다. 유사하게, 참조/비교용 브라이트 스톡에 대한 말단/펜던트 프로필 및 에틸 기의 개별 값은 100개의 탄소 당 (각각) 0.84 이하 및 1.04 이하이다. 본 발명의 브라이트 스톡(샘플 A, B 및 C)은 프로필 기의 경우 100개의 탄소 당 0.85 이상, 또는 0.9 이상, 또는 1.0 이상, 및 에틸 기의 경우 100개의 탄소 당 0.85 이상, 또는 1.0 이상, 또는 1.1 이상, 또는 1.15 이상, 또는 1.2 이상의 값을 갖는다. 또한, 도 12에 도시되지는 않았지만, 샘플 A, B 및 C의 분지점은 100개의 탄소 원자 당 4.1개 이상의 총 분지점을 가지며, 이들 분지점 중 100개의 탄소 당 2.8개 미만은 알파 탄소이다.

[0250] 샘플 A, B 및 C는 엡실론 탄소에 대한 다양한 분지점의 비율을 비교할 경우 알 수 있는 바와 같이 파라핀 쇠 내에 더 많은 외부 분지를 보였다. 엡실론 탄소에 대한 프로필 기와 에틸 기의 합계의 비를 비교하면 본 발명의 브라이트 스톡에서 분지화도가 높다는 것을 알 수 있다. 참조/비교용 브라이트 스톡은 엡실론 탄소의 수에 대한

에틸 및 프로필 기의 합에 대해 0.13 미만의 비를 가지는 반면, 본 발명의 브라이트 스톱은 엡실론 탄소에 대한 에틸 및 프로필 기의 합에 대해 0.1 이상, 또는 0.13 이상, 또는 0.14 이상, 또는 0.15 이상, 또는 0.16 이상, 또는 0.19 이상을 갖는다. 엡실론 탄소에 대한 프로필 또는 에틸 기를 개별적으로 비교하면, 각각 0.058 및 0.059 미만의 참조 브라이트 스톱과 유사한 관계를 나타낸다. 샘플 A, B 및 C는 프로필/엡실론에서 0.06 이상, 또는 0.07 이상, 또는 0.08 이상, 또는 0.09 이상의 값 및 에틸렌/엡실론에서 0.06 이상, 또는 0.07 이상, 또는 0.08 이상, 또는 0.1 이상의 값을 갖는다. 또한, 총 엡실론 탄소의 수는 본 발명의 브라이트 스톱이 더 낮다: 참조/비교용 브라이트 스톱의 경우 14.5 초과이고 본 발명의 브라이트 스톱의 경우 14.5 미만, 또는 13.5 미만, 또는 12.5 미만, 또는 12.35 미만, 또는 11 미만이다.

[0251] 도 12에 도시되지는 않았지만, 분지점 유형의 비율은 또한 본 발명의 브라이트 스톱에서 특이적이다. 참조 베이스 스톱은 알파 탄소 대 에틸 기의 비가 2.8 이상이고 알파 탄소 대 에틸 및 프로필 기의 합계의 비가 1.8 이상이다. 본 발명의 브라이트 스톱은 알파 탄소 대 에틸 기의 비가 2.6 미만, 또는 2.54 미만, 또는 2.5 미만, 또는 2.2 미만, 또는 2 미만이며, 알파 탄소 대 에틸 및 프로필 기의 합계의 비가 2 미만, 또는 1.4 미만, 또는 1.38 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.1 미만, 또는 1 미만, 또는 0.9 미만이다. 유사하게, 총 분지점에 대한 프로필 및 에틸 기의 비는 참조/비교용 브라이트 스톱에 대해 0.41 미만이거나, 본 발명의 브라이트 스톱에 대해 0.4 이상, 또는 0.2 이상, 또는 0.43 이상, 또는 0.45 이상, 또는 0.46 이상, 또는 0.48 이상이고, 분지점의 나머지를 구성하는 알파 탄소는 참조/비교용 브라이트 스톱에 대해 0.59 이상이고, 본 발명의 브라이트 스톱에 대해 0.58 미만, 또는 0.57 미만, 또는 0.56 미만, 또는 0.55 미만, 또는 0.52 미만이다.

[0252] 본 발명의 브라이트 스톱의 조성의 또 다른 차이는 도 13에 도시된 바와 같이 FTICR-MS 및/또는 FDMS에 의해 측정된 사이클로파라핀 분포이다. 이러한 측정은 본 발명의 브라이트 스톱이 2개의 고리를 갖는 더 많은 수의 분자를 갖는 것으로 나타났다: 참조/비교용 브라이트 스톱의 경우 100개 분자 당 18.01 미만 및 17.0 이상, 또는 18.01 이상, 또는 18.5 이상, 또는 19 이상, 또는 20 이상(즉, 조성물의 100개 분자 당 20.0개 이상의 분자), 또는 샘플 A, B 및 C의 경우 100개 분자 당 20.07 이상을 갖는다. 3개의 고리를 갖는 분자는 참조/비교용 브라이트 스톱의 경우 100개 분자 당 19.7 미만이고, 본 발명의 브라이트 스톱의 경우 19.7 이상, 또는 20 이상(즉, 조성물의 100개 분자 당 20.0개 이상의 분자), 또는 20.5 이상, 또는 20.62 이상이다. 6, 7 또는 8개의 고리를 갖는 분자는 본 발명의 브라이트 스톱에서 이들 분자의 수가 적을수록 반대의 경향을 따르며, 즉, 참조/비교용 브라이트 스톱에서 100개의 분자 당 6개의 고리를 갖는 7.2개 이상의 분자, 7개의 고리를 갖는 4.8개 이상의 분자 및 8개의 고리를 갖는 2.1개 이상의 분자를 갖는다. 본 발명의 브라이트 스톱은 100개 분자 당 6개 고리를 갖는 7.1 미만, 또는 7 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 7.0 미만의 분자), 또는 100개의 분자 당 6개의 고리를 갖는 6.9 미만 또는 6.8 미만; 100개의 분자 당 7개의 고리를 갖는 4.2 미만, 또는 4 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 4.0 미만의 분자), 또는 3.8 미만, 3.6 미만, 또는 3.3 미만의 분자; 및 100개의 분자 당 8개의 고리를 갖는 2 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 2.0 미만의 분자), 또는 1.9 미만, 또는 1.8 미만, 또는 1.5 미만의 분자를 갖는다. 또한, 본 발명의 브라이트 스톱은 100개 분자 당 9개의 고리를 갖는 1 미만(즉, 조성물의 100개 분자 당 1.0 미만의 분자), 또는 0.9 미만, 또는 0.8 미만, 또는 0.3 미만의 분자를 갖는다.

[0253] 5개 이상, 6개 이상, 7개 이상 및 11개 이상의 고리를 갖는 분자의 수를 비교할 때, 보다 적은 고리를 갖는 분자가 본 발명의 브라이트 스톱에 바람직하다. 예를 들어, 참조/비교용 브라이트 스톱은 각각 100개의 분자 당 5개 이상, 6개 이상, 7개 이상 및 11개 이상의 고리를 갖는 적어도 25.6, 14.9, 7.3 및 0.02개 분자를 갖는다. 본 발명의 브라이트 스톱은 100개 분자 당 5개 이상의 고리를 갖는 25.5 미만, 또는 25 미만, 또는 24.5 미만, 또는 24 미만, 또는 23 미만의 분자; 100개 분자 당 6개 이상의 고리를 갖는 15 미만, 또는 14.5 미만, 또는 14 미만, 또는 13 미만, 또는 12 미만의 분자; 100개 분자 당 7개 이상의 고리를 갖는 7.2 미만, 7 미만, 또는 6.5 미만, 또는 6 미만, 또는 5 미만의 분자; 및 100개의 분자 당 11개 이상의 고리를 갖는 0.02 미만, 또는 0.01 미만, 또는 0개의 분자를 갖는다. 또한, 5개 이상의 고리를 갖는 분자와 2개의 고리를 갖는 분자의 비율을 비교할 때, 참조/비교용 브라이트 스톱은 1.5 이상의 비를 갖지만, 본 발명의 브라이트 스톱은 1.4 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.2 미만의 비를 갖는다. 본 발명의 브라이트 스톱은 또한 6개 이상의 고리를 갖는 분자 및 7개 이상의 고리를 갖는 분자 대 2개의 고리를 갖는 분자의 비가 더 작다: 즉, 6개 이상의 고리를 갖는 분자가 2개의 고리를 갖는 것에 대해 0.9 미만, 0.8 미만, 0.7 미만, 또는 0.6 미만이고 7개 이상의 고리를 갖는 분자가 2개의 고리를 갖는 것에 대해 0.4 미만, 또는 0.3 미만이다.

[0254] 고리의 전체 분포는 본 발명의 브라이트 스톱이 보다 적은 수의 고리를 갖는 분자를 선호한다는 것을 입증한다. 참조 브라이트 스톱은 각각 11개 이상, 10개 이상, 8개 이상, 7개 이상, 7개 이상 및 5개 이상의 고리를 갖는 분자를 0.05% 이상, 0.08% 이상, 2.22% 이상, 6.14% 이상, 16.6% 이상 및 32.2% 이상 갖는다. 본 발명의 브라

이트 스톡은 11개 이상의 고리를 갖는 100개 당 0.05 미만, 또는 0.03 미만, 또는 0개의 분자, 10개 이상의 고리를 갖는 100개 당 0.08 미만, 또는 0.07 미만, 또는 0개의 분자, 8개 이상의 고리를 갖는 100개 당 2.2 미만, 또는 2.1 미만, 또는 2 미만, 또는 1.9 미만, 또는 1.5 미만, 또는 1개 미만의 분자, 7개 이상의 고리를 갖는 100개 당 6.5 미만, 또는 4.5 미만, 또는 4 미만, 또는 3 미만, 또는 2개 미만의 분자, 6개 이상의 고리를 갖는 100개 당 16 미만, 또는 15 미만, 또는 14 미만, 또는 13 미만, 또는 12 미만, 또는 11 미만, 또는 10개 미만의 분자, 및 5개 이상의 고리를 갖는 100개 당 30 미만, 또는 29 미만, 또는 28 미만, 또는 27 미만, 또는 26 미만, 또는 25개 미만의 분자를 갖는다. 참조/비교용 브라이트 스톡은 또한 4개 이하의 고리를 갖는 100개의 분자 당 70개 이상, 또는 71개 이상, 또는 72개 이상, 또는 74개 이상의 분자를 갖는 본 발명의 브라이트 스톡에 비해 4개 이하의 고리를 갖는 100개의 분자 당 70개 미만의 분자를 갖는다. 조성물에 나타난 큰 고리 종의 이러한 낮은 개수는 도 12의 샘플 A, B 및 C에 대한 더 낮은 콘라트슨 탄소 잔사(CCR) 값에도 반영된다.

[0255] 본 발명의 브라이트 스톡에서의 고리 수의 분포는 보다 적은 수의 고리를 선호한다. 예를 들어, 2 및 3개 고리 분자에 대한 5 및 6개 고리 분자의 비율은 참조/비교용 브라이트 스톡에 대해 0.7 초과이고, 본 발명의 브라이트 스톡에 대해 0.7 미만, 또는 0.65 미만, 또는 0.6 미만이다. 1개 고리를 갖는 분자에 대한 2 및 3개 고리 분자의 비율은 또한 본 발명의 브라이트 스톡에서 더 크다: 참조/비교용 브라이트 스톡에 대해 100개 당 3.5개 미만이고, 본 발명에 대해서는 100개 당 3.5개 이상, 또는 4개 이상이다. 또한, 5개 이상의 고리를 갖는 분자의 비율을 3개 이하 또는 4개 이하의 고리를 갖는 분자의 비율과 비교할 때, 추가적인 차이가 관찰된다. 참조/비교용 브라이트 스톡은 5개 이상의 고리를 갖는 분자 대 3개 이하의 고리를 갖는 분자의 비율이 0.57 이상이고, 5개 이상의 고리를 갖는 분자 대 4개 이하의 고리를 갖는 분자의 비율이 0.43 미만이다. 본 발명의 브라이트 스톡은 3개 이하 고리를 갖는 분자에 대한 5개 이상의 고리를 갖는 분자의 비가 0.57 미만, 또는 0.55 미만, 또는 0.53 미만이고, 4개 이하의 고리를 갖는 분자에 대한 5개 이상의 고리를 갖는 분자의 비가 0.43 이상, 또는 0.4 이상, 또는 0.38 이상이다.

[0256] 추가적인 실시양태

[0257] 실시양태 1. 900°F(482°C) 이상의 T10 증류점; 80 이상의 점도 지수; 90 중량% 이상(또는 95 중량% 이상)의 포화물 함량; 300 wppm 미만의 황 함량; 100°C에서 14 cSt 이상의 동점도; 40°C에서 320 cSt 이상(또는 340 cSt 이상, 또는 350 cSt 이상)의 동점도; 및 조성물의 100개의 탄소 원자 당 1.7개 이상(또는 1.8개 이상 또는 1.9개 이상)의 말단/펜던트 프로필 기와 말단/펜던트 에틸 기의 합을 포함하는 윤활유 베이스 스톡 조성물.

[0258] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 말단/펜던트 프로필 기의 총 수가 조성물의 100개의 탄소 원자 당 0.85개 초과(또는 0.86 초과, 또는 0.87 초과, 또는 0.88 초과, 또는 0.90 초과, 또는 1.0개 초과)하거나, 또는 말단/펜던트 에틸기의 총 수가 조성물의 100개의 탄소 원자 당 0.85개 초과(또는 0.88 초과, 또는 0.90 초과, 또는 0.93 초과, 또는 1.0개 초과)하거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톡 조성물.

[0259] 실시양태 3. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, a) 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 -6°C 이하, 또는 -10°C 이하, 또는 -15°C 이하, 또는 -20°C 이하의 유동점을 갖거나; b) 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 0°C 이하, 또는 -2°C 이하, 또는 -5°C 이하, 또는 -10°C 이하의 운점을 갖거나; c) 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 25°C 이하, 또는 20°C 이하, 또는 15°C 이하의 운점과 유동점의 차이를 포함하거나; 또는 d) a)와 b), a)와 c), b)와 c), 또는 a)와 b)와 c)의 조합을 갖는, 윤활유 베이스 스톡 조성물.

[0260] 실시양태 4. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 0.060 이상(또는 0.063 이상, 또는 0.063 이상)의 엡실론 탄소 원자에 대한 말단/펜던트 프로필 기의 비를 갖거나; 또는 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 0.060 이상(또는 0.064 이상, 또는 0.065 이상)의 엡실론 탄소 원자에 대한 말단/펜던트 에틸 기의 비를 갖거나; 또는 이들의 조합을 갖는, 윤활유 베이스 스톡 조성물.

[0261] 실시양태 5. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 0.10 이상(또는 0.13 이상)의 엡실론 탄소 원자에 대한 말단/펜던트 프로필 기와 말단/펜던트 에틸 기의 합의 비를 갖는, 윤활유 베이스 스톡 조성물.

[0262] 실시양태 6. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 1.5 이상의 탁도(turbidity) 및 0°C 이하의 운점을 갖거나, 또는 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 2.0 이상의 탁도를 갖거나, 또는 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 4.0 이하(또는 3.5 이하, 또는 3.0 이하)의 탁도를 갖거나, 또는 이들의 조합을 갖는, 윤활유 베이스 스톡 조성물.

[0263] 실시양태 7. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톡 조성물이 1000°F(538°C) 이상

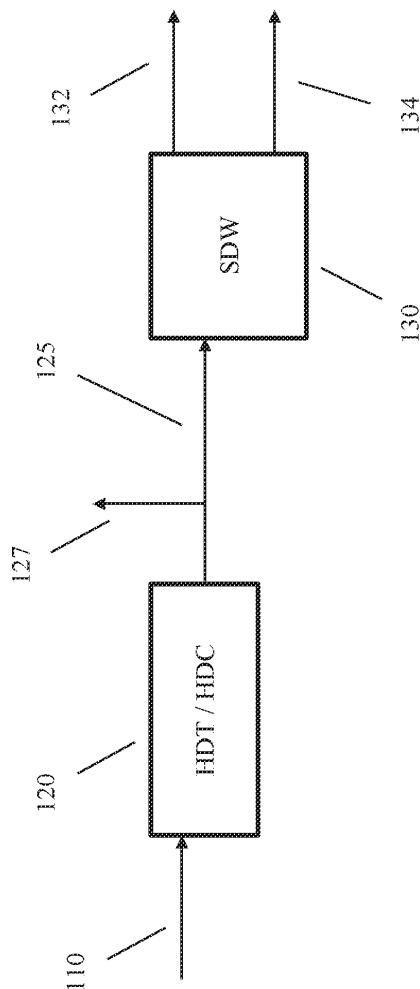
또는 1050°F(566℃) 이상의 T50 증류점을 포함하거나, 또는 1150°F(621℃) 이상 또는 1200°F(649℃) 이상의 T90 증류점을 포함하거나, 또는 이들의 조합을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

- [0264] 실시양태 8. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 2개의 포화 고리를 포함하는 17개 이상의 분자(또는 100개의 분자 당 20개 이상의 분자) 및 100개의 분자 당 3개의 포화 고리를 포함하는 20개 이상의 분자(또는 100개의 분자 당 22개 이상의 분자)를 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0265] 실시양태 9. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 0.1 중량% 이하, 또는 0.02 중량% 이하의 콘라드슨 탄소 잔사(Conradson Carbon Residue) 함량을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0266] 실시양태 10. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시 또는 FTICR-MS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개의 포화 고리를 포함하는 7개 미만의 분자를 포함하거나, 100개의 분자 당 6개 이상의 포화 고리를 포함하는 16개 미만의 분자(또는 14개 미만의 분자)를 포함하거나, 또는 2개의 포화 고리를 포함하는 분자에 대한 6개 이상의 포화 고리를 포함하는 분자의 비가 0.8 이하이거나, 또는 이들의 조합을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0267] 실시양태 11. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 점도 지수가 90 이상(또는 95 이상, 또는 100 이상, 또는 105 이상, 또는 110 이상, 또는 120 이상)이거나, 또는 100℃에서의 동점도가 20 cSt 이상, 또는 25 cSt 이상, 또는 28 cSt 이상, 또는 30 cSt 이상, 또는 32 cSt 이상이거나, 또는 40℃에서의 동점도가 340 cSt 이상, 또는 350 cSt 이상이거나, 또는 이들의 조합인, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0268] 실시양태 12. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 조성물 중의 탄소 원자 100개 당 14.5개 미만의 엡실론 탄소 원자를 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0269] 실시양태 13. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FTICR-MS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개의 포화 고리를 포함하는 7개 미만의 분자, 100개의 분자 당 7개의 포화 고리를 포함하는 4개 미만의 분자, 100개의 분자 당 8개의 포화 고리를 포함하는 2개 미만의 분자, 및 100개의 분자 당 9개의 포화 고리를 포함하는 1개 미만의 분자를 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0270] 실시양태 14. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, i) 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 2개의 포화 고리를 포함하는 20개 이상의 분자 및 100개의 분자 당 3개의 포화 고리를 포함하는 22개 이상의 분자를 포함하고, 이때 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물은 임의적으로 0.02 중량% 이하의 콘라드슨 탄소 잔사 함량을 포함하거나; ii) 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이 (FDMS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개의 포화 고리를 포함하는 7개 미만의 분자를 포함하고, 이때 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물은 임의적으로 0.1 중량% 이하의 콘라드슨 탄소 잔사 함량을 포함하거나; 또는 iii) i) 및 ii)의 조합을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0271] 실시양태 15. 상기 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이, (FTICR-MS에 의해 결정시) 100개의 분자 당 6개 이상의 포화 고리를 포함하는 16개 미만의 분자를 포함하거나, 4 내지 6개의 포화 고리를 포함하는 분자에 대한 1 내지 3개의 포화 고리를 포함하는 분자의 비가 1.1 이상이거나, 또는 이들의 조합을 포함하는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0272] 실시양태 16. 실시양태 1 내지 15 또는 18 내지 19 중 어느 하나의 윤활유 베이스 스톱 조성물 및 1종 이상의 첨가제를 포함하는 제형화된 윤활제.
- [0273] 실시양태 17. 실시양태 16에 있어서, 상기 1종 이상의 첨가제가 1종 이상의 세정제, 분산제, 산화방지제, 점도 개질제 및/또는 유동점 강하제를 포함하거나; 또는 상기 1종 이상의 첨가제가 1종 이상의 소포제, 유동점 강하제, 산화방지제 및/또는 방청제를 포함하거나; 또는 상기 제형화된 윤활제가 1종 이상의 추가적인 베이스 스톱을 추가로 포함하고, 이때 상기 1종 이상의 추가적인 베이스 스톱이 용매 처리된 베이스 스톱, 수첨 가공된 베이스 스톱, 합성 베이스 스톱, 피셔-트로프쉬(Fisher-Tropsch) 공정으로부터 유도된 베이스 스톱, PAO, 및 나프텐계 베이스 스톱을 포함하거나; 또는 이들의 조합을 포함하는, 윤활제.
- [0274] 실시양태 18. 실시 양태 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이, 조성물의 100개의 탄소 원자 당 3.9개 이상 또는 100개의 탄소 원자 당 4.1개 이상의 알파 탄소, 말단/벤던트 프로필 기 및 말단/벤던트 에틸 기의 합친 수를 갖는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.

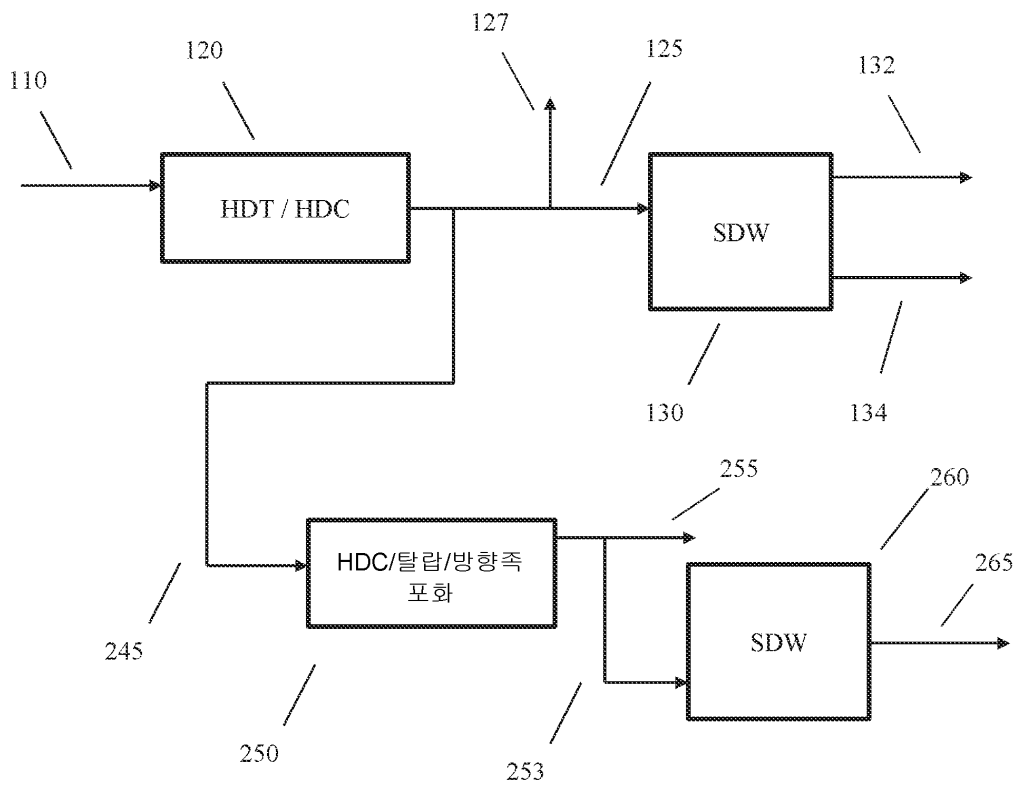
- [0275] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 15 또는 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 윤활유 베이스 스톱 조성물이, 조성물의 100개의 탄소 원자 당 2.8개 미만의 알파 탄소 수를 갖거나, 또는 조성물의 100개의 탄소 원자 당 2.1개 이상의 알파 탄소 수를 갖거나, 또는 이들의 조합을 갖는, 윤활유 베이스 스톱 조성물.
- [0276] 수치 하한 및 수치 상한이 본원에 열거되는 경우, 임의의 하한으로부터 임의의 상한까지의 범위가 고려된다. 본 발명의 예시적인 실시양태가 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 다양한 다른 수정이 명백하게 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본원에 첨부된 특허청구범위는 본원에 개시된 실시예 및 설명에 한정되는 것이 아니라 오히려 본 발명이 속하는 분야의 당업자에 의해 균등물로 처리되는 모든 특징들을 비롯하여 본 발명에 속하는 특허가능한 신규성의 모든 특징을 포함하는 것으로 해석되도록 의도 된다.
- [0277] 본 발명은 다수의 실시양태 및 특정 실시예를 참조하여 상술되었다. 전술한 상세한 설명에 비추어 많은 변형이 당업자에게 제안될 것이다. 이러한 모든 명백한 변형은 첨부된 특허청구범위의 의도된 전체 범주 내에 있다.

도면

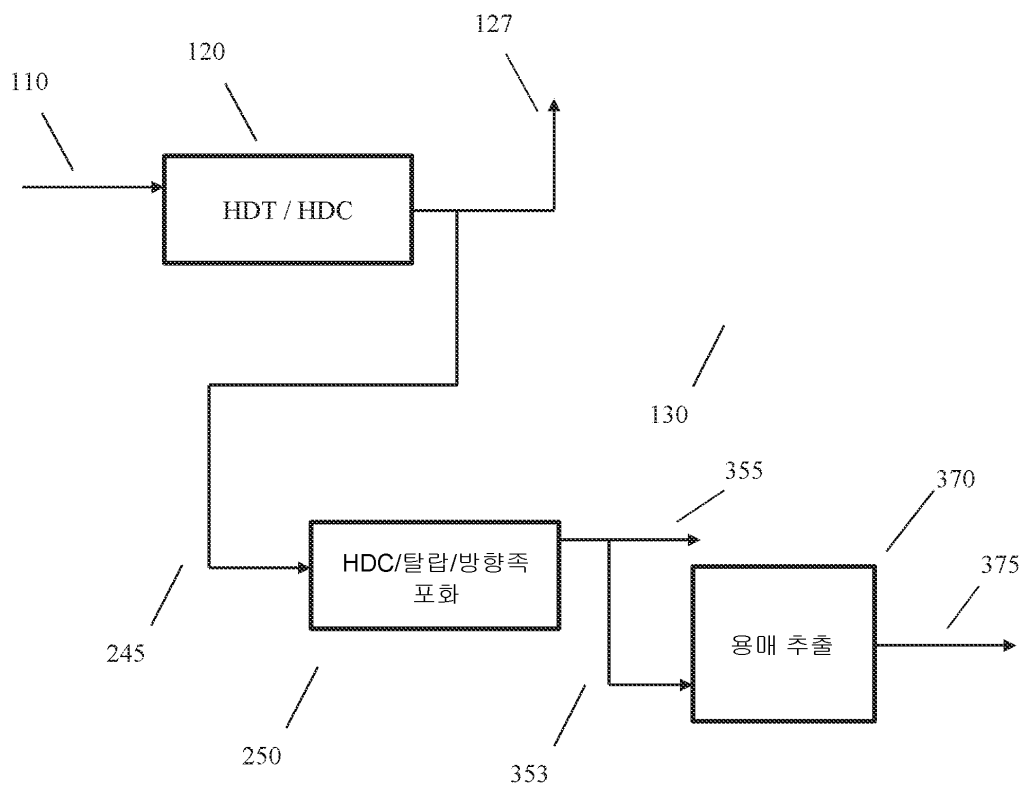
도면1



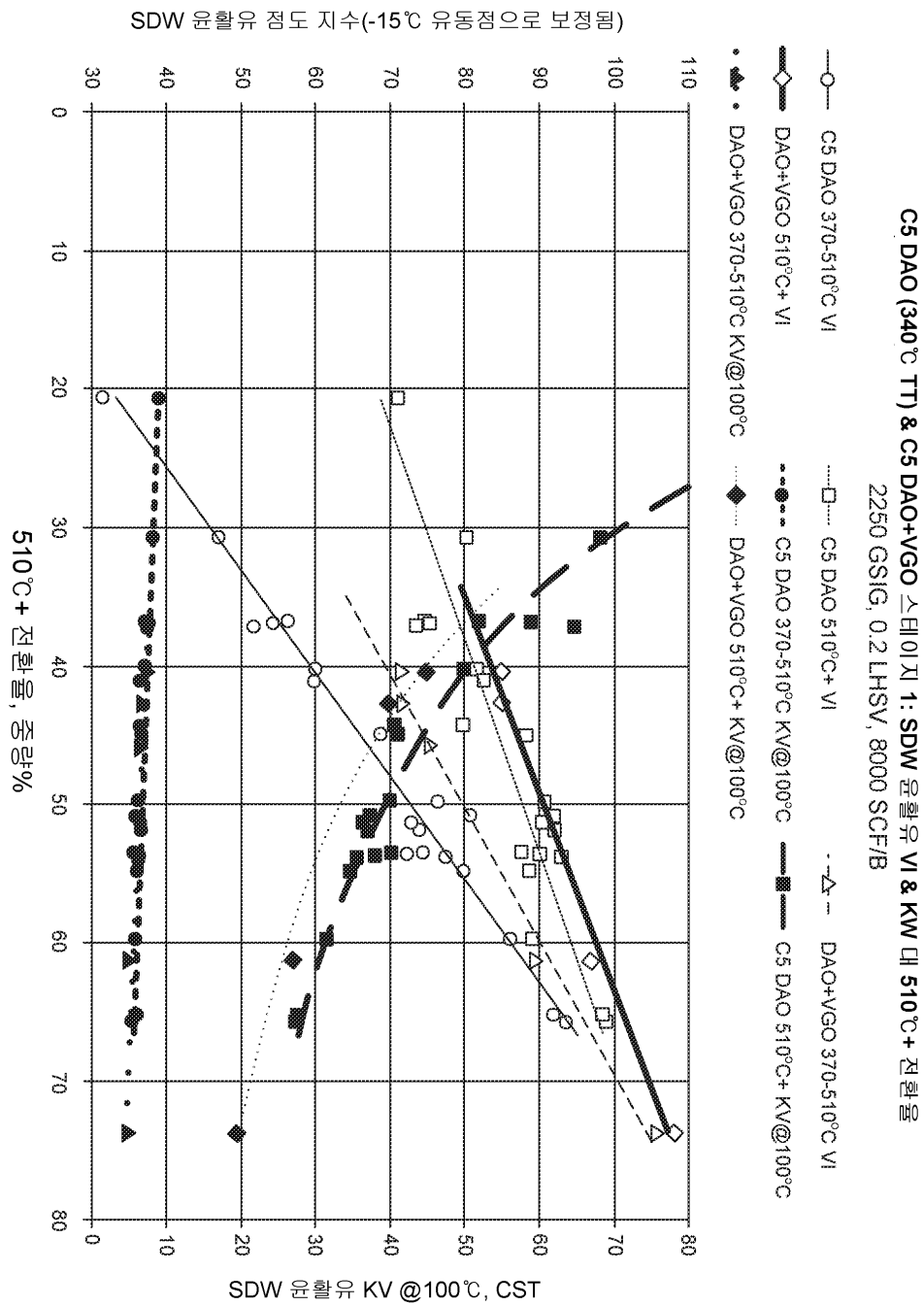
도면2



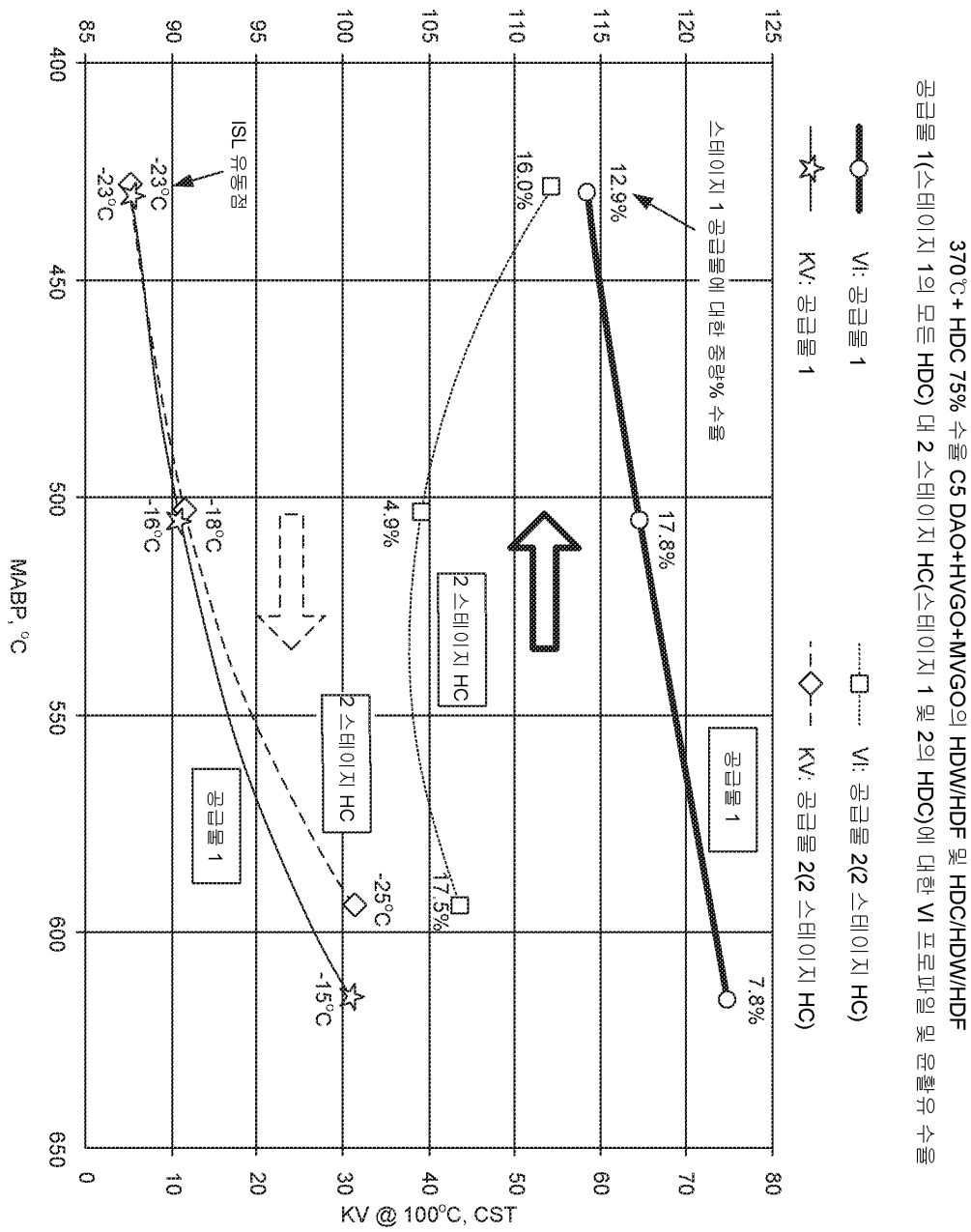
도면3



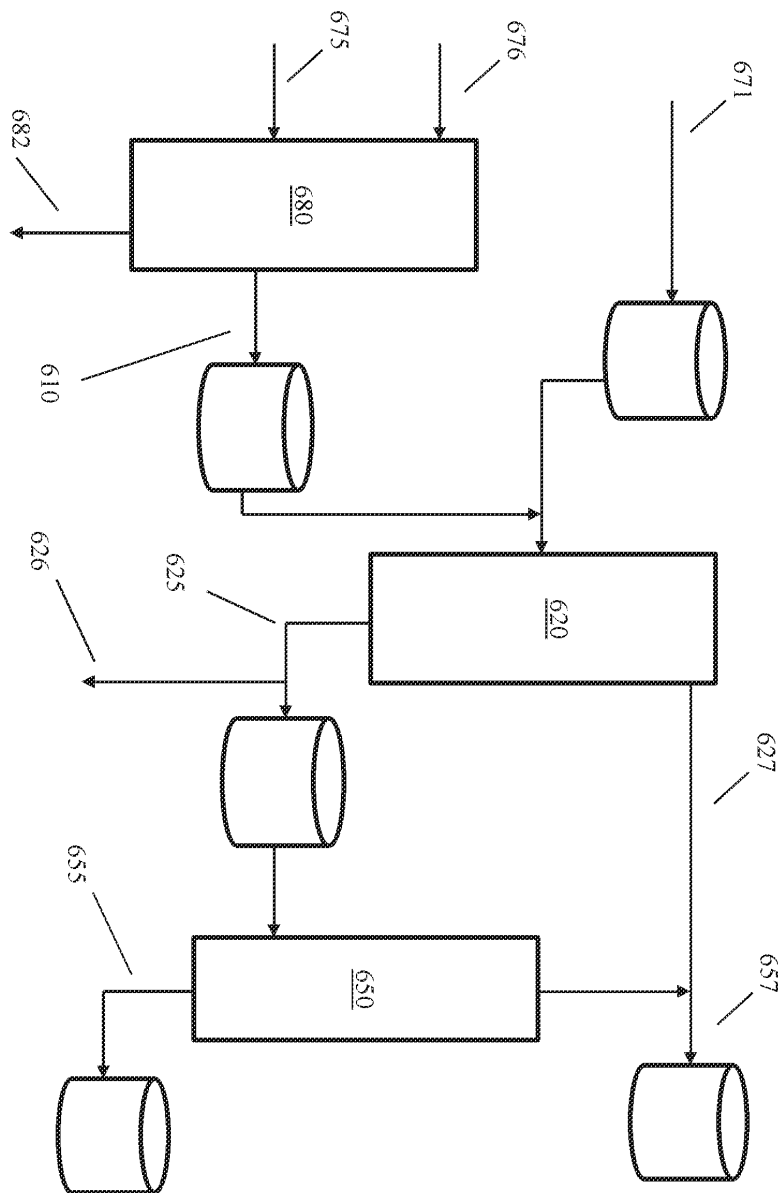
도면4



도면5



도면6



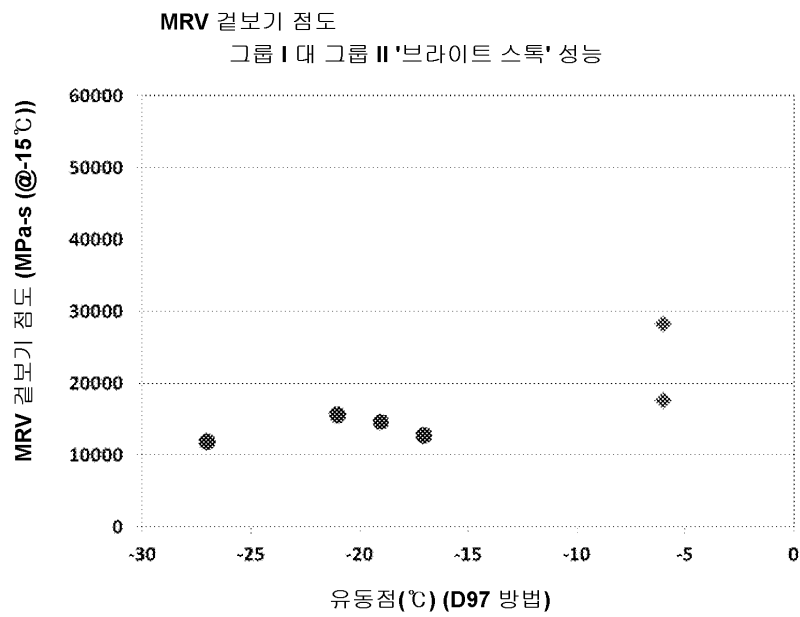
도면7

				참조 1	참조 2	샘플 I	샘플 II	샘플 III
2 KV100		cSt	28.13	33.42	31.08	29.45	29.97	
3 KV40		cSt	389.6	435.2	391	361.3	383.3	
4 VI			99	113	113	113	109	
5 CCR	DA530		0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	
6 유동점	D97		-18	-24	-27	-15	-18	
7 운점	D2500		-18	6	-10	-2	6	
8 운점 유동점 분포	D97-D2500		0	30	17	13	24	
9 SimDis, IBP			829	842	973	944	937	
10 SimDis, 5%			922	966	1044	1021	1020	
11 SimDis, 10%			958	1009	1061	1041	1043	
12 SimDis, 30%			1031	1092	1100	1086	1090	
13 SimDis, 50%			1079	1133	1128	1115	1119	
14 SimDis, 70%			1126	1179	1161	1150	1155	
15 SimDis, 90%			1203	1263	1216	1209	1213	
16 SimDis, 95%			1443	1305	1247	1242	1245	
17 SimDis, FBP			1331	1382	1320	1332	1327	
18 Pr + Et	13C NMR	%	1.63	1.53	2.04	2.04	1.57	
19 T/P Pr	13C NMR	%	0.81	0.76	0.91	1.09	0.78	
20 T/P Et	13C NMR	%	0.82	0.77	1.13	0.95	0.79	
21 (Pr + Et)/에실론	13C NMR		0.127	0.101	0.161	0.136	0.090	
22 Pr/에실론	13C NMR		0.063	0.050	0.072	0.073	0.045	
23 Et/에실론	13C NMR		0.064	0.051	0.089	0.063	0.046	
24 응용 동안 피크 열 교환 속도	DSC	(W/g·°C)	4.64E-03	6.75E-04	0.000423	0.000809	9.42E-04	
25 0 고리	FDMS - 보정됨	%	1.77		0.03	0.03	0.03	
26 1 고리	FDMS - 보정됨	%	8.39		6.62	6.82	6.57	
27 2 고리	FDMS - 보정됨	%	15.88		17.65	17.57	17.38	
28 3 고리	FDMS - 보정됨	%	19.59		21.53	21.00	20.65	
29 4 고리	FDMS - 보정됨	%	18.85		18.65	18.52	18.68	
30 5 고리	FDMS - 보정됨	%	14.83		13.33	13.26	13.91	
31 6 고리	FDMS - 보정됨	%	9.47		8.21	8.43	8.72	
32 (5+6)/(2+3)	FDMS - 보정됨		0.69		0.55	0.56	0.59	
33 (1+2+3)/(4+5+6)	FDMS - 보정됨		1.02		1.14	1.13	1.08	

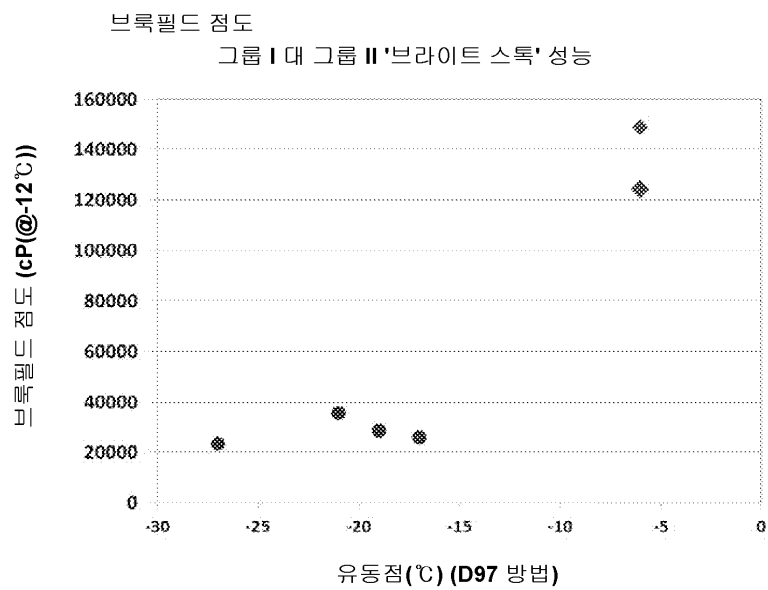
도면8

				참조 1	참조 2	샘플 IV	샘플 V	샘플 VI	샘플 II	샘플 III
2 KV100		Cst	28.13	33.42	25.73	26.35	30.23	30.65	26.57	
3 KV40		Cst	389.6	435.2	320.99	336.12	402.5	416	336.7	
4 I			99	113	104	103	106	104	104	
5 CCR	D4530		0.01	<0.01			0.03			
6 유동점	D97		-18	-24		-21	-21	-15		
7 유점	D2500		-18	6		3	9	13		
8 유점 유동점 분포	D97-D2500		0	30		24	30			
9 SimDis, IBP			829	842	746	768	865	831	753	
10 SimDis, 5%			922	966	887	889	938	938	889	
11 SimDis, 10%			958	1009	927	928	967	971	929	
12 SimDis, 30%			1031	1092	1006	1007	1032	1040	1010	
13 SimDis, 50%			1079	1133	1064	1065	1085	1093	1069	
14 SimDis, 70%			1126	1179	1127	1128	1143	1150	1134	
15 SimDis, 90%			1203	1263	1227	1229	1242	1248	1244	
16 SimDis, 95%			1443	1305	1279	1281	1291	1296	1302	
17 SimDis, FRP			1331	1382	1362	1358	1364	1367	1382	
18 Pr + Et	13C NMR	%	1.63	1.53	1.81	1.88	1.71	1.73	1.59	
19 T/P Pr	13C NMR	%	0.81	0.76	0.88	0.91	0.83	0.86	0.81	
20 T/P Et	13C NMR	%	0.82	0.77	0.93	0.97	0.88	0.87	0.78	
21 (Pr + Et)/인실론	13C NMR		0.127	0.101	0.134	0.133	0.124	0.117	0.107	
22 Pr/인실론	13C NMR		0.063	0.050	0.065	0.064	0.060	0.058	0.055	
23 Et/인실론	13C NMR		0.064	0.051	0.069	0.069	0.064	0.059	0.053	
24 용융 동안 피크 열 피크 속도	DSC	[W/g-°C]	4.64E-03	6.75E-04	0.0013	0.00056	5.39E-04	7.82E-04	6.17E-04	
25 0 고리	FDMS - 보정됨	%	1.77		1.86	1.47	2.18	2.37	1.86	
26 1 고리	FDMS - 보정됨	%	8.39		11.90	13.30	10.31	10.66	10.66	
27 2 고리	FDMS - 보정됨	%	15.88		20.75	23.32	18.21	18.26	19.83	
28 3 고리	FDMS - 보정됨	%	19.59		21.97	22.95	20.83	20.29	21.87	
29 4 고리	FDMS - 보정됨	%	18.85		17.05	16.25	18.02	17.59	17.85	
30 5 고리	FDMS - 보정됨	%	14.83		10.90	9.30	13.08	12.95	11.90	
31 6 고리	FDMS - 보정됨	%	9.47		6.30	4.30	8.31	8.37	7.20	
32 (5+6)/(2+3)	FDMS - 보정됨		0.69		0.40	0.29	0.55	0.55	0.46	
33 (1+2+3)/(4+5+6)	FDMS - 보정됨		1.02		1.59	2.00	1.25	1.26	1.42	

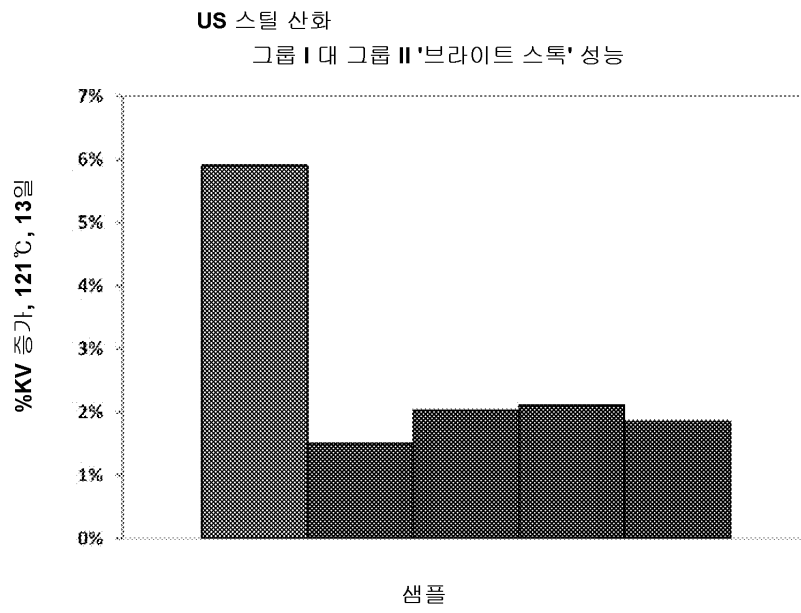
도면9



도면10



도면11



도면12

[illegible]

도면13

베이스스톡 특성	시험 방법	단위	단위	샘플 A	샘플 B	샘플 C	샘플 D	샘플 E	샘플 F	샘플 G
28 1 고리	FTICR-MS	%	11.34	13.50		12.55	13.80	16.17	12.07	14.13
29 2 고리	FTICR-MS	%	18.01	20.07		21.77	17.30	17.66	15.33	14.69
30 3 고리	FTICR-MS	%	19.70	20.62		21.66	16.69	16.69	16.57	15.05
31 4 고리	FTICR-MS	%	17.35	16.49		16.93	14.46	14.20	14.65	13.02
32 5 고리	FTICR-MS	%	13.44	11.45		11.52	11.24	10.62	11.93	11.21
33 6 고리	FTICR-MS	%	8.93	6.82		6.78	8.16	7.19	8.90	8.35
34 7 고리	FTICR-MS	%	4.79	3.56		3.00	5.13	4.29	5.54	6.07
35 8 고리	FTICR-MS	%	2.06	1.80		1.15	3.56	2.43	4.54	4.38
36 9 고리	FTICR-MS	%	0.35	0.66		0.20	1.73	0.98	2.84	2.73
41 5+	FTICR-MS	%	29.66	24.35		22.64	30.67	25.57	35.87	35.16
42 6+	FTICR-MS	%	16.22	12.90		11.12	19.43	14.95	23.94	23.95
43 7+	FTICR-MS	%	7.29	6.09		4.35	11.27	7.76	15.04	15.59
8+	FTICR-MS	%	2.50	2.53		1.35	6.14	3.47	9.50	9.53
9+	FTICR-MS	%	0.43	0.73		0.20	2.59	1.04	4.96	5.14
44 11+	FTICR-MS	%	0.02	0.00		0	0.23	0.03	0.75	0.90
5+ /2	FTICR-MS		1.65	1.21		1.04	1.77	1.45	2.34	2.39
45 6+ /2	FTICR-MS		0.90	0.64		0.51	1.12	0.85	1.56	1.63
7+ /2	FTICR-MS		0.40	0.30		0.20	0.65	0.44	0.98	1.06
46 0 고리	FDMS - 보정됨	%	3.24	3.62		4.70	4.88	7.50		7.33
47 1 고리	FDMS - 보정됨	%	10.05	9.08		11.32	11.01	12.34		12.09
48 2 고리	FDMS - 보정됨	%	15.64	17.71		18.87	16.43	15.96		14.51
49 3 고리	FDMS - 보정됨	%	19.41	22.05		22.55	17.95	17.39		14.61
50 4 고리	FDMS - 보정됨	%	19.38	19.77		19.24	16.51	16.67		14.48
51 5 고리	FDMS - 보정됨	%	15.85	14.25		13.39	13.74	14.24		13.36
52 6 고리	FDMS - 보정됨	%	10.29	9.07		8.03	10.52	11.19		11.32
53 7 고리	FDMS - 보정됨	%	3.93	2.59		1.12	3.54	1.99		3.15
54 8 고리	FDMS - 보정됨	%	1.83	1.21		0.60	2.84	1.70		3.61
55 9 고리	FDMS - 보정됨	%	0.31	0.59		0.17	1.64	0.94		2.63
56 9+	FDMS - 보정됨	%	0.39	0.66		0.17	2.58	1.03		5.54
57 6+	FDMS - 보정됨	%	16.43	13.53		9.92	19.47	15.90		23.62
58 (2+3)/1	FDMS - 보정됨		3.49	4.38		3.66	3.12	2.70		2.41
59 (1+2+3)/(4+5+6)	FDMS - 보정됨		0.99	1.13		1.30	1.11	1.09		1.05