



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월25일
(11) 등록번호 10-2721492
(24) 등록일자 2024년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 107/02 (2006.01) C07C 2/12 (2006.01)
C10M 107/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 107/02 (2013.01)
C07C 2/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0047265
(22) 출원일자 2019년04월23일
심사청구일자 2022년02월17일
(65) 공개번호 10-2020-0123989
(43) 공개일자 2020년11월02일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009517523 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이엔무브 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
전희중
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
이윤경
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

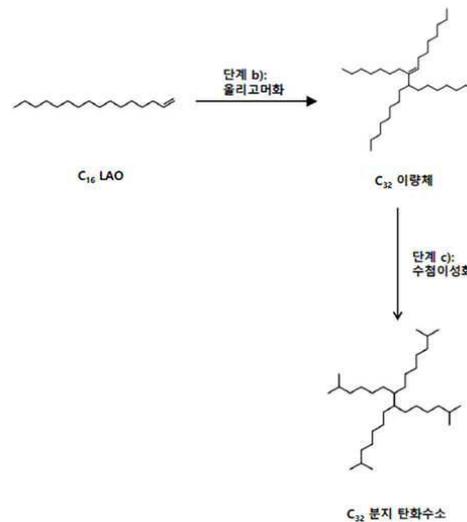
심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 고품질 저동점도 고점도지수 윤활기유의 제조방법

(57) 요약

윤활기유의 제조방법에 관한 것으로, a) C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 공급하는 단계; b) 상기 C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 올리고머화 반응시켜, 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 생성하는 단계; 및 c) 상기 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 수첨이성화(hydroisomerization) 반응시켜, 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소(Branched hydrocarbon)을 생성하는 단계;를 포함하는 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10M 107/10 (2013.01)
C07C 2529/068 (2013.01)
C10M 2205/0285 (2013.01)
C10N 2030/02 (2013.01)
C10N 2070/00 (2020.05)

(72) 발명자

김학목

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

김혜리

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

이승우

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150123547 A*
US20120115762 A1
JP2011508063 A
KR1020080081034 A
KR1020160048263 A
KR1020150138693 A
KR1020140123609 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

a) C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 공급하는 단계;
 b) 상기 C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 올리고머화 반응시켜, 탄소수 28 이상이고 비점 (boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 생성하는 단계; 및
 c) 상기 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 수첨이성화 (hydroisomerization) 반응시켜, 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소(Branched hydrocarbon)을 생성하는 단계;를 포함하는 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유의 제조방법으로,
 상기 단계 b)의 올리고머화 반응은 촉매 하에 수행되며, 상기 촉매는 Y-제올라이트, ZSM-5, 베타-제올라이트 또는 클레이인 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 단계 b)의 올리고머화 반응은 140 내지 300℃의 온도 조건 하에서 수행되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 단계 b)의 올리고머화 반응은 회분식 반응기(batch reactor)를 이용하여 수행되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 Y-제올라이트는 3 내지 150 SAR(Si/Al ratio)을 갖는 Y-제올라이트이며, 상기 클레이는 몬모릴로나이트, 일라이트, 버미큘라이트, 스�멕타이트 및 카올린으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 단계 c)의 수첨이성화 반응은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd), 니켈 (Ni), 철 (Fe), 구리 (Cu), 크롬 (Cr), 바나듐 (V) 및 코발트 (Co)로부터 하나 이상 선택된 금속이 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 세리아, 티타니아, 제올라이트 및 클레이로부터 하나 이상 선택된 지지체에 담지된 형태의 촉매를 사용하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 단계 c)의 수첨이성화 반응은 회분식 반응기(batch reactor) 또는 고정층 반응기(Fixed Bed Reactor)를 이용하여 수행되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 c)의 수첨이성화 반응은 140 내지 400℃의 온도, 및 H₂ 압력 20 내지 200bar 조건 하에서 수행되는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유는 100℃에서의 동점도가 3.3cSt 내지 4.9cSt이며, 점도지수가 120 이상이며, 유동점(pour point)이 -30℃ 이하이며, -35℃에서의 CCS(Cold Crank Simulation) 점도가 1700 cP 이하이며, 노악(Noack) 휘발성이 13.5 중량% 이하인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 C14 이상의 선형 알파-올레핀(LAO)을 반응 원료로 하여, 고품질의 저동점도 고점도지수 윤활기유를 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미국석유회 API(American Petroleum Institute)에서는 윤활기유를 품질에 따라 하기의 표 1와 같이 분류하고 있다.

표 1

	점도지수	황 함량(중량%)	유동점(℃)	포화물(중량%)
Group I	80 내지 119	0.03 초과	-5 내지 15	90 미만
Group II	80 내지 119	0.03 이하	-20 내지 -10	90 이상
Group III	120 이상	0.03 이하	-25 내지 -10	90 이상
Group IV	폴리알파올레핀(poly alpha olefin, PAO)			

[0005] 이 중, Group III 이상의 고품질의 윤활기유에 대한 수요가 증대되고 있으며, 실제적으로 가장 고품질의 윤활기유는 Group IV 기유인 PAO로 볼 수 있다.

[0006] PAO는 에틸렌의 중합을 통해 얻어지는 C10 LAO(1-Decene)을 원료로 이를 올리고머화 반응 및 수첨 마무리 반응을 통해 얻어진 물질이다. C8 이하 또는 C12 이상 LAO 원료를 사용하는 경우, 점도지수 또는 유동점 등의 주요 기유 물성을 만족하지 못하여 오직 C10 LAO만을 원료로 사용하고 있으며, C10 LAO 유래의 PAO 윤활기유는 일반 석유 유래의 윤활기유 대비 비교할 수 없을 정도로 고품질이다. 다만, C10 LAO 유래의 PAO 윤활기유는 가격이 높은 고품질 윤활기유이므로, 시장에서의 물량 자체가 크지 않다는 문제가 있다.

[0007] PAO 윤활기유의 상기 문제에 대하여, 시장에서는 PAO 윤활기유를 대체할 수 있는 저가 대용품의 사용을 통해 부족한 필요 물량을 보충하고 있다. 하지만, 윤활기유의 중요 물성 측면에서, 현재 시장에 나와있는 PAO 윤활기유의 저가 대체제들은 기존의 PAO 윤활기유를 만족스럽게 대체하지 못하는 문제를 가지고 있다.

[0008] 한편, LAO의 알파 위치에 존재하는 이중 결합을 탄소 사슬의 내부로 이동(shift)시켜 선형 내부 올레핀(linear internal olefin; LIO)로 전환시킴으로써(올레핀 이동 반응), 개선된 물성을 갖는 화학 물질(예를 들면, 드릴링 유체)을 제조하는 기술 역시 알려져 있다(예를 들면, 미국특허번호 제6,281,404호). 그러나, 상기 선행기술은 C4 내지 C50의 광범위한 LAO를 대상으로 하고 있을 뿐만 아니라, 주로 1-펜텐 등에 대한 이중 결합 이동 반응을 개시하고 있어 저가의 C14 이상의 LAO의 활용에 관한 기술로 볼 수 없다.

[0009] 따라서, 기존의 고가인 고품질의 윤활기유를 효과적으로 대체할 수 있는 저가 대체제를 개발할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 양태는 저가인 C14 이상의 선형 알파-올레핀(LAO)을 반응 원료로 하여, 종래의 PAO 윤활기유와 동

등 이상 수준의 물성을 갖는 저동점도 고점도지수 윤활기유를 제조할 수 있는 윤활기유 제조방법을 제공함으로써, 저가인 C14 이상의 선형 알파-올레핀을 고부가가치화하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 양태는, a) C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 공급하는 단계; b) 상기 C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 올리고머화 반응시켜, 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 생성하는 단계; 및 c) 상기 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 수첨이성화(hydroisomerization) 반응시켜, 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소(Branched hydrocarbon)을 생성하는 단계;를 포함하는 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 상기 단계 b)의 올리고머화 반응은 촉매 하에 수행될 수 있으며, 상기 촉매는 제올라이트 또는 클레이일 수 있다.
- [0013] 상기 단계 b)의 올리고머화 반응은 140 내지 300℃의 온도 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0014] 상기 단계 b)의 올리고머화 반응은 회분식 반응기(batch reactor)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0015] 상기 제올라이트는 3 내지 150 SAR(Si/Al ratio)을 갖는 Y-제올라이트일 수 있으며, 상기 클레이는 몬모릴로나이트, 일라이트, 버미큘라이트, 스펙타이트 및 카올린으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 단계 c)의 수첨이성화 반응은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 코발트(Co)로부터 하나 이상 선택된 금속이 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 세리아, 티타니아, 제올라이트 및 클레이로부터 하나 이상 선택된 지지체에 담지된 형태의 촉매를 사용할 수 있다.
- [0017] 상기 단계 c)의 수첨이성화 반응은 회분식 반응기(batch reactor) 또는 고정층 반응기(Fixed Bed Reactor)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0018] 상기 단계 c)의 수첨이성화 반응은 140 내지 400℃의 온도, 및 H₂ 압력 20 내지 200bar 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0019] 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유는 100℃에서의 동점도가 3.3cSt 내지 4.9cSt일 수 있으며, 점도지수가 120 이상일 수 있으며, 유동점(pour point)이 -30℃ 이하일 수 있으며, -35℃에서의 CCS(Cold Crank Simulation) 점도가 1700 cP 이하일 수 있으며, 노악(Noack) 휘발성이 13.5 중량%(wt%) 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법에 의하면, 종래의 PAO 윤활기유와 동등 이상 수준의 물성을 갖는 저동점도 고점도지수 윤활기유를 고수율로 제조할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법은 저가인 C14 이상의 선형 알파-올레핀(LAO)을 반응 원료로 하므로, 저가인 C14 이상의 선형 알파-올레핀을 고부가가치화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법에 있어서, 올리고머화 반응과 수첨이성화 반응의 메커니즘을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 올리고머화에 1의 원료로 사용한 C14 LAO, C16 LAO 및 C18 LAO의 Simdist pattern(HT 750)을 표현한 것이다.
- 도 3은 올리고머화에 1의 올리고머화 반응을 통해 회수된 생성물의 simdist pattern을 나타낸 것이다.
- 도 4는 올리고머화에 2의 포우저사이트 유형의 Y-제올라이트에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 올리고머화에 2의 포우저사이트 유형의 Y-제올라이트의 SAR에 따른 올리고머화 생성물의 simdist pattern을 나타낸 것이다.
- 도 6은 올리고머화에 3의 올리고머화 생성물의 simdist pattern을 나타낸 것이다.

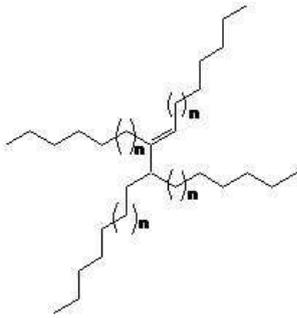
도 7은 비교예 1의 올리고머화 생성물의 simdist pattern을 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 2의 수첨이성화 처리를 진행한 물질의 simdist pattern을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0024] 본 명세서에 있어서, "A 내지 B"란 특별히 다른 정의가 없는 한 "A 이상 B 이하"를 의미한다.
- [0025] 본 명세서에 있어서, "유허기유"는 전형적으로 약 300℃ 이상(구체적으로, 약 340 내지 700℃)의 비점 및 100℃에서 약 2 cSt 이상의 점도를 갖는 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [0026] 본 발명은 C14 이상의 선형 알파-올레핀(LAO)을 반응 원료로 하여, 고품질의 저동점도 고점도지수 유허기유를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0027] 구체적으로 본 발명의 일 양태는, a) C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 공급하는 단계; b) 상기 C14 이상의 선형 알파-올레핀 또는 이의 혼합물을 올리고머화 반응시켜, 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 생성하는 단계; 및 c) 상기 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 수첨이성화(hydroisomerization) 반응시켜, 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소(Branched hydrocarbon)을 생성하는 단계;를 포함하는 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 유허기유의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 단계 a): C14 이상의 선형 알파-올레핀(LAO) 또는 이의 혼합물의 공급
- [0030] 상기 C14 이상의 LAO로는, 구체적으로 C14 내지 C36 LAO 중 하나 또는 둘 이상의 것이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로 C14 LAO(1-테트라데센, 1-tetradecene), C16 LAO(1-헥사데센, 1-hexadecene) 및 C18 LAO(1-옥타데센, 1-octadecene) 중에서 선택되는 적어도 하나 이상의 것이 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 C14 이상의 LAO를 얻는 방법으로는, 통상의 기술자에게 공지된 방법을 채택하는 한 특별한 제한은 없으며, 또한 상용 제품으로 구입할 수도 있다.
- [0032] 특히, 전형적으로, 에틸렌을 원료로 LAO로 전환하는 전 범위(full range) LAO 공정으로부터 C14 이상의 LAO를 얻을 수 있으며, 분지형(branched) 및/또는 내부(internal) 올레핀은 전 범위 LAO 공정의 부산물로 발생할 수 있다. 이러한 전 범위 LAO의 제조 공정으로서 Chevron Phillips(또는 Gulf) 공정, SHOP 공정, INEOS 공정, Etyl 공정 등이 알려져 있다. 이에 따라 반응 원료로서 상술한 전 범위 LAO로부터 유래된 C14 이상의 LAO를 단독으로 공급할 수 있으나, 부산물인 분지형 및/또는 내부 올레핀을 C14 이상의 LAO와 혼합하여 공급하는 양태 역시 가능하다.
- [0033] 다른 한편으로, LAO는 (i) 파라핀의 크래킹, (ii) 파라핀의 탈수소 반응, (iii) 알코올의 탈수 반응, (iv) 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 반응 등에 의하여도 생성될 수 있다. 따라서, 경우에 따라서는 상기 (i) 내지 (iv)의 반응 루트 중 적어도 하나로부터 유래된 C14 이상의 LAO 또는 이의 혼합물을 반응 원료로 공급할 수도 있다.
- [0035] 단계 b): 올리고머화 반응
- [0036] 본 발명의 일 양태의 유허기유의 제조방법의 단계 b)에서는, 반응 원료인 C14 이상의 LAO 또는 이의 혼합물을 올리고머화 반응시키는 것을 통하여, 탄소수 28 이상이고 비점(boiling point)이 330 내지 500℃인 올레핀계 올리고머를 생성한다.
- [0037] 상기 올리고머화 반응을 통하여, 이중결합이 함유된 상기 올레핀계 올리고머를 하나 또는 둘 이상의 것으로 생성할 수 있다.
- [0038] 상기 올레핀계 올리고머는 주로 이량체(dimer)를 포함하며, 올리고머화 반응 조건에 따라 추가로 소량의 삼량체(trimer) 이상의 올리고머도 포함할 수 있다. 이때 상기 올레핀계 올리고머에 포함된 이량체는 구체적으로 X자 구조를 갖을 수 있으며, 예시적으로 하기 화학식 1로 표시되는 탄소수 28 이상의 X자형 이량체(X-type dimer) 구조를 갖을 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] (상기 화학식 1에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[0043] 상기 올레핀계 올리고머는 물리 및 화학적 특성에 기인하여 중국적으로 목적하는 윤활기유에 향상된 저온안정성을 부여할 수 있다.

[0044] 반응 원료인 C14 이상의 LAO 또는 이의 혼합물을 올리고머화 반응에 적용 시, 반응 조건을 제어함으로써 반응 생성물의 이중 결합의 위치 및 개수를 조절할 수 있다. 다만, 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법에서는, 상기 올레핀계 올리고머가 고수율로 생성될 수 있도록, 반응 촉매, 반응 온도 및 반응 시간 등의 반응 조건을 적절히 제어할 수 있다.

[0045] 단계 b)에서 올리고머화 반응을 통하여 상기 올레핀계 올리고머를 생성함에 있어, 올리고머화 반응은 촉매 하에 수행될 수 있다. 상기 촉매는 구체적으로 제올라이트(zeolite) 또는 클레이(clay)일 수 있으며, 이러한 촉매의 사용으로 상기 올레핀계 올리고머의 수율과 선택도를 보다 향상시키는데 유리하여 좋을 수 있다.

[0046] 상기 제올라이트는 구체적으로 Y-제올라이트, ZSM-5 및 베타-제올라이트로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 Y-제올라이트는 구체적으로 3 내지 150 SAR(Si/Al ratio)을 갖는 Y-제올라이트일 수 있으며, 보다 구체적으로 30 내지 150 SAR을 갖는 Y-제올라이트일 수 있으며, 보다 더욱 구체적으로 50 내지 150 SAR을 갖는 Y-제올라이트일 수 있다. 특히, 상기 Y-제올라이트의 SAR이 50 내지 150인 경우, 상기 올레핀계 올리고머의 수율과 선택도를 현저히 향상시키는데 더욱 유리할 수 있다. 또한, 상기 Y-제올라이트는 상술한 범위의 SAR을 갖는 USY(ultra stable Y) 제올라이트 또는 포우저사이트 유형(Faujasite type)의 Y-제올라이트일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0047] 상기 클레이는 구체적으로 몬모틸로나이트, 일라이트, 버미큘라이트, 스펙타이트 및 카올린으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 상기 올리고머화 반응 촉매의 사용량은, C14 이상의 LAO 또는 이의 혼합물 100중량부에 대해 0.1중량부 내지 30중량부일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 단계 b)의 올리고머화 반응은 140 내지 300℃의 온도 조건 하에서 수행될 수 있으며, 구체적으로 170 내지 230℃의 온도 조건 하에서 수행될 수 있다. 상기 온도 조건 하에서 올리고머화 반응을 수행함으로써, 상기 올레핀계 올리고머의 수율과 선택도를 보다 향상시키는데 유리하여 좋을 수 있다.

[0050] 단계 b)의 올리고머화 반응 시간은 1분 내지 24시간일 수 있으며, 구체적으로 30분 내지 10시간일 수 있으며, 보다 구체적으로 1시간 내지 6시간일 수 있다.

[0051] 단계 b)의 올리고머화 반응은 회분식 반응기(batch reactor)를 이용하여 수행될 수 있다.

[0052] 단계 b)의 올리고머화 반응의 전체 올리고머 중, 상기 올레핀계 올리고머의 함량은 10 내지 100 중량%(wt%)일 수 있다. 또한, 상기 올레핀계 올리고머와 기타 다른 올리고머의 몰비(mole ratio)는 1 : 0.5 내지 1 : 0.001일 수 있다.

[0053] 단계 b)의 올리고머화 반응에 의하여, 상기 올레핀계 올리고머의 수율은 구체적으로 40% 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 50% 이상일 수 있으며, 보다 더욱 구체적으로 60% 이상일 수 있다.

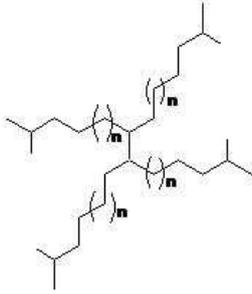
[0054] 단계 b)의 올리고머화 반응 이후, 생성된 전체 올리고머 중 상기 올레핀계 올리고머를 선택적으로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 분리 방법으로는 통상의 기술자에게 공지된 수단을 채택하는 한, 별도의 제한은 없다. 예로서, 생성된 상기 올레핀계 올리고머는 비점(bp)이 330 내지 500℃이므로, 진공 분리 또는 분별증류법

등에 의하여 선택적으로 분리될 수 있다.

- [0056] 단계 c): 수첨이성화(수첨분지화) 반응
- [0057] 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법의 단계 c)에서는, 단계 b)에서 생성된 상기 올레핀계 올리고머를 수첨이성화(수첨분지화) 반응시켜, 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소(Branched hydrocarbon)를 생성한다.
- [0058] 상기 수첨이성화 반응을 통하여, 상기 분지 탄화수소를 하나 또는 둘 이상의 것으로 생성할 수 있다.
- [0059] 윤활기유의 중요한 물성 중 하나는 산화 안정성이다. 상기 산화 안정성이란, 공기 중에 존재하는 산소와의 결합을 통한 변성 정도를 의미할 수 있다. 산소와 결합하게 되면 변색이 될 뿐만 아니라, 부식을 유발할 수 있기 때문에 윤활기유에는 불포화 이중결합이 존재하지 않아야 한다. 그러나, 상기 올레핀계 올리고머와 같은 올레핀계 윤활기유는 올레핀의 올리고머화 반응을 통해 생성된 물질이기 때문에, 필연적으로 불포화 이중결합을 포함하고 있으며, 윤활기유로 적용하기 위해서 수소(H₂)로 올레핀 내부의 불포화 이중결합을 포화시켜 없앨 수 있다.
- [0060] 상기 올레핀계 올리고머의 경우, 분자구조 내에 이중결합을 함유하고 있다. 따라서, 최종제품의 산화 안정성을 고려할 때, 이중결합을 제거하는 것이 바람직하다. 이를 위하여, 통상의 기술자에게 알려진 수소화 반응에 의하여 이중결합을 포화시켜 제거할 수 있다.
- [0061] 그러나 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법에서는, 불포화 이중결합을 제거하기 위한 일반적인 수소화 반응을 진행하지 않고, 수첨이성화 반응에 의하여 불포화 이중결합을 제거하고 동시에 분지분지화(분지가지화)도 진행한다.
- [0062] 또한, 이중결합을 함유하는 상기 올레핀계 올리고머는 기본적으로 저온 안정성이 높으나, 고품질 윤활기유의 주요 물성 기준인 CCS 물성을 향상시키기 위해서는 분지분지화 반응이 효과적이므로, 수첨이성화 반응을 통하여 윤활기유의 CCS 물성을 향상시키고 동시에 불포화 이중결합을 제거하는 반응을 수행한다.
- [0063] 단계 c)의 상기 수첨이성화 반응은 통상의 정유 공정 중 수첨이성화 반응에 사용되는 촉매를 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd), 니켈 (Ni), 철 (Fe), 구리 (Cu), 크롬 (Cr), 바나듐 (V) 및 코발트 (Co)로부터 하나 이상 선택된 금속이 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 세리아, 티타니아, 제올라이트 및 클레이로부터 하나 이상 선택된 지지체에 담지된 형태의 촉매를 사용할 수 있다. 상기 제올라이트는 예를 들면, 중간포어 제올라이트(예를 들면, EU-1, ZSM-35, ZSM-11, ZSM-57, NU-87, ZSM-22, EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-23 또는 이의 조합)일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 상기 촉매 중의 금속 성분의 함량은, 예를 들면 약 0.1 내지 3 중량%, 구체적으로 약 0.3 내지 1.5 중량%, 보다 구체적으로 약 0.3 내지 1 중량% 범위일 수 있다.
- [0064] 수첨이성화 반응의 반응 온도에 따라서, 생성된 상기 분지 탄화수소 중의 불포화 이중결합의 잔여량이 높을 수도 있다. 불포화 이중결합의 잔여량이 높아도 주요 윤활기유의 물성 기준인 "세이볼트 색상(Saybolt color) 30"을 만족할 수 있으나, 불포화 이중결합이 남아있으면 CCS 물성 및 산화 안정성 등의 기본 물성을 악화시키므로, 필요에 따라 통상적으로 사용하는 수소화 반응을 추가하여 잔여 불포화 이중결합을 제거할 수 있다.
- [0065] 단계 c)의 수첨이성화 반응은 회분식 반응기(batch reactor) 또는 고정층 반응기(Fixed Bed Reactor)를 이용하여 수행될 수 있으며, 바람직하게는 생산성이 높은 고정층 반응기를 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 단계 c)의 수첨이성화 반응은 고정층 반응기를 이용하여 수행될 수 있으며, 따라서 연속 방식으로 운전될 수 있다. 이와 같이, 고정층 반응기를 이용할 경우, 반응은 수소 가스의 공급 하에서 수행될 수 있으며, 반응 안정성을 높이기 위해서 질소, 아르곤 및 헬륨 등의 비활성 가스를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0066] 상기 고정층 반응기로 도입되는 수소 가스의 유량은 반응 활성을 제어하는 요인 중 하나로 고려할 수 있다. 구체적으로, 반응은 촉매와 반응물 간의 접촉에 의하여 이루어지기 때문에, 반응을 제어하기 위하여 체류시간(retention time)을 고려할 수 있다. 한편, 고정층 반응기를 이용하는 반응 시 공간 속도(WHSV)는, 예를 들면 0.01 내지 50 hr⁻¹, 구체적으로 0.1 내지 3 hr⁻¹, 보다 구체적으로 0.5 내지 1.5 hr⁻¹ 범위로 조절할 수 있다.
- [0067] 단계 c)의 수첨이성화 반응은 140 내지 400℃의 온도, 및 H₂ 압력 20 내지 200bar 조건 하에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 단계 c)의 수첨이성화 반응은 150 내지 350℃의 온도, 및 H₂ 압력 30 내지 160bar 조건 하에서 수행될 수 있다. 상기 온도 및 압력 조건 하에서 수첨이성화 반응을 수행함으로써, 상기 분지 탄화수소의 수율을 보다 향상시키는데 유리하여 좋을 수 있다.

[0068] 상기 올레핀계 올리고머로부터 유래하는 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소는, 예시적으로 하기 화학식 2로 표시되는 X자형 분지 탄화수소 구조를 갖을 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0069] [화학식 2]



[0070]

[0071] (상기 화학식 2에서 n은 1 이상의 정수이다.)

[0073] 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유

[0074] 본 발명의 일 양태의 윤활기유의 제조방법에 의하여, 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유가 제조된다.

[0075] 상기 윤활기유는 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소로만 이루어진 것일 수 있으며, 또는 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소 및 기타 다른 물질을 함께 포함한 것일 수도 있다.

[0076] 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소는 화학구조상 입체장애(steric hindrance)가 보다 높은 분지형 구조를 갖으므로, 입체장애가 상대적으로 낮은 종래의 통상적인 윤활기유 물질에 대비하여, 용도에 따른 부반응에 보다 향상된 안정성을 나타낼 수 있다.

[0077] 상기 탄소수 28 이상의 분지 탄화수소를 포함하는 윤활기유는 100℃에서의 동점도가 3.3cSt 내지 4.9cSt일 수 있으며, 점도지수가 120 이상일 수 있으며, 유동점(pour point)이 -30℃ 이하일 수 있으며, -35℃에서의 CCS(Cold Crank Simulation) 점도가 1700 cP 이하일 수 있으며, 노악(Noack) 휘발성이 13.5 중량% 이하일 수 있다.

[0079] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] [올리고머화에 1]

[0082] 원료인 C14 LAO(1-테트라데센, 1-tetradecene), C16 LAO(1-헥사데센, 1-hexadecene) 및 C18 LAO(1-옥타데센, 1-octadecene)는 상용 제품을 구입하여 사용하였다. 원료의 순도 확인을 위해서, GC-Simdist 및 GC-FID, GC-MS 분석을 진행하여 순도 95 wt% 이상의 순도임을 확인하였다.

[0083] 도 2는 원료로 사용한 C14 LAO, C16 LAO 및 C18 LAO의 Simdist pattern(HT 750)을 표현하였다.

[0084] C14 LAO의 GC-FID(gas-chromatography flame-ionization-detector) 분석 결과를 통하여, 하기의 표 2에서 C14 LAO 및 부산물의 GC-area%를 나타내었다. C14 LAO 원료 외 나머지 불순물은 C12 또는 C16 LAO의 이성화물임을 확인하였다.

[0085] C16 LAO 및 C18 LAO 역시 마찬가지로 인접한 LAO 및 분지형 올레핀이 부산물로 포함되어 있었으며, LAO 순도는 95% 이상임을 확인하였다.

표 2

[0087]

구분	GC-Area% (GC-FID)
C12 LAO	0.41
C12 olefin isomer	0.74
C14 n-paraffin	0.28
C14 olefin isomer	2.12
C14 LAO	95.49
C16 olefin isomer	0.04

C16 LAO	0.91
---------	------

[0089] C14 LAO 160 g과 C16 LAO 640 g을 2L의 3구 플라스크(3-neck flask)에 도입하고, 올리고머화 촉매를 순차적으로 도입하였다. 그 후 반응 온도까지 상승시킨 후, 반응 온도에서 안정화 이후, 운전 시간동안 유지하였다. 반응 종료 후, 필터링(filtering)를 통해 폐촉매와 올리고머(①)를 분리, 회수하였다. 그 뒤 필터링펀넬(filtering funnel)에 남아있는 폐촉매에 n-헵탄으로 세척하여 촉매 사이에 존재하는 잔여 올리고머를 회수하고, 회전증발기(rotary evaporator)를 통해 n-헵탄과 잔여 올리고머(②)를 분리하였다. 총 올리고머(①+②)를 확인하여, 올리고머 단계에서의 회수율을 확인하고, 회수된 올리고머를 Simdist 분석을 통해 선택도를 확인하여 최종 올리고머 수율을 확인하였다.

[0090] 하기 표 3을 통해, USY 제올라이트 또는 클레이(clay)에서의 올리고머화 촉매 활성을 나타내었다. 끓는점 기준 330-500℃ 영역에서 회수되는 Middle product는 저점도 윤활기유로 적용 가능한 올레핀계 이량체를 포함하며, USY 제올라이트(SAR 86)을 5 wt% 도입한 경우, 200℃ 및 3시간 반응 조건에서 84 wt%의 Middle product 수율을 확인할 수 있었다. SAR(Si/Al ratio)가 상대적으로 낮아 촉매 산점이 높은 SAR 12의 USY 제올라이트를 적용하였을 때, 촉매량을 상대적으로 적게 도입하였음에도 삼량체 이상의 물질을 주로 포함하는 Heavy product(bp>500℃)가 상대적으로 높게 확인되며, 오히려 대상 물질인 Middle product(bp 330-500℃)의 수율이 69 wt% 수준으로 감소됨을 확인할 수 있었다.

[0091] 클레이 촉매로, 삼전화학에서 몬모릴로나이트(Montmorillonite) 10K를 구매하여 사용하였다. 클레이 촉매는 전환율이 Y-제올라이트 대비 낮음에도, 삼량체 이상의 Heavy product가 더 많이 생기고, Middle product의 수율은 오히려 감소하는 결과를 확인하여, Y-제올라이트의 특성이 더 유리함을 확인하였다.

[0092] 하기 표 3의 올리고머화 반응을 통해 회수된 생성물의 simdist pattern을 도 3에 나타내었다.

표 3

번호	촉매	반응조건			수율(wt%)		
		온도(℃)	시간(hr)	촉매량(wt%)	Middle (bp 330-500℃)	Heavy (bp>500℃)	Light (bp<330℃)
1	USY 제올라이트 (SAR 86)	180	3	3.5	57	37	6
2		200	3	3.5	69	20	11
3		200	3	5	84	11	5
4	USY 제올라이트 (SAR 12)	200	3	3.5	69	20	11
5	USY 제올라이트(SAR 6.2)	200	3	3.5	60	34	6
6	클레이	200	3	3.5	62	18	20

[0096] [올리고머화에 2]

[0097] 포우저사이트 유형(Faujasite type)의 Y-제올라이트의 SAR별 영향성 확인을 위해서, 특정한 SAR에 따라 제조된 Y-제올라이트를 이용하여 올리고머화 반응 활성을 확인하였다. C14 LAO 80 g과 C16 LAO 320 g을 1L의 3구 플라스크에 도입하고, Y-제올라이트 20g을 순차적으로 도입하였다. 그 후 반응 온도를 220℃까지 상승시킨 후, 안정화 이후, 3시간 동안 유지하였다. 반응 종료 후, 올리고머화 생성물의 회수 및 분석은 올리고머화에 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

[0098] 사용된 Y-제올라이트 촉매는 XRF 분석을 통해서 SAR(Silica Alumina ratio)를 확인하였으며, XRD 분석을 통하여 포우저사이트 유형의 Y-제올라이트임을 확인하고 도 4에 나타내었다. 사용된 촉매의 상세 물성은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 통하여 확인하고, 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

SAR	Surface area(m ² /g)			Pore volume (cc/g)	Average pore diameter (Å)
	Total	Micro-	Meso/Macro		
6.0	695.5	616.1	79.4	0.40	23.2

11.9	765.8	654.3	111.5	0.44	23.2
35.7	882.7	788.1	94.6	0.54	24.4
56.2	864.1	635.9	228.2	0.52	24.4
86.7	865.7	756.9	108.8	0.53	24.5

[0102] 하기 표 5와 도 5를 통하여, 포우저사이트 유형의 Y-제올라이트의 SAR에 따른 올리고머화 활성과 생성물의 simdist pattern을 나타내었다. 평가 결과, Y-제올라이트 촉매의 SAR가 높을수록, 올리고머화 생성물 중 Middle product(bp 330-500℃)의 수율이 높아지는 현상을 확인하였다.

표 5

[0104]

SAR	수율(wt%)		
	Middle (bp 330-500℃)	Heavy (bp>500℃)	Light (bp<330℃)
6.0	42	9	49
11.9	46	11	43
35.7	53	11	36
56.2	57	11	32
86.7	60	12	28

[0106] [올리고머화에 3]

[0107] C14 LAO 80 g과 C16 LAO 320 g을 1L의 3구 플라스크에 도입하고, USY 제올라이트(SAR 86) 20g을 순차적으로 도입하였다. 그 후 반응 온도까지 상승시키고, 안정화 이후, 3시간 동안 유지하였다. 반응 종료 후, 올리고머의 회수 및 분석은 올리고머화에 1과 동일한 방법으로 진행하였다. 회수된 시료의 simdist 분석을 통해, 생성물의 수율 패턴을 하기 표 6과 도 6으로 표현하였다. 이를 통해 저점도 윤활기유로 전용가능한 Middle product(bp 330-500℃)의 수율이 가장 높은 온도 구간은 USY 제올라이트(SAR 86) 적용 시 175℃ 부근임을 확인하였다.

표 6

[0109]

반응온도(℃)	수율(wt%)		
	Middle (bp 330-500℃)	Heavy (bp>500℃)	Light (bp<330℃)
170	70	15	15
175	74	13	13
180	71	13	16
200	66	16	18
220	56	15	29
240	50	14	36
260	50	14	36
280	49	12	39

[0111] [비교예 1]

[0112] 올레핀계 올리고머의 수첨이성화 처리 전에 이에 대한 효과 확인을 위해, 올리고머를 단순히 수첨마무리 반응으로 제조한 윤활기유의 물성을 아래의 방법으로 확인하였다.

[0113] C16 LAO 800g을 2L의 오토클레이브(Autoclave)에 도입하고, USY 제올라이트(SAR 56.2) 40g을 순차적으로 도입한 뒤, 반응기에 연결하였다. 그 후 500 rpm으로 교반하며 1℃/min의 속도로 반응 온도 200℃까지 상승시킨 후, 안정화 이후, 3시간 동안 유지하였다. 반응 종료 후, 생성물을 정치시켜 촉매 물질을 가라앉히고 상부의 올리고머만 선택적으로 회수하였다. 이어서, 촉매 층 내 존재하는 올리고머를 회수하기 위해서 원심분리를 통해 촉매와 올리고머를 추가로 분리한뒤, 원심분리를 통해 회수한 올리고머와 앞서 회수한 올리고머를 합하여 회수율을 확인하였다. 이렇게 회수된 올리고머는 총 776.5 g을 회수하여, 회수율은 97 wt% 수준임을 확인하였다. 회수된 올리고머의 전환율 및 Middle product의 수율 확인을 위해 simdist 분석을 진행하고, 그 결과를 도 7 및 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0115]

수율(wt%)		
Middle (bp 330-500℃)	Heavy (bp>500℃)	Light (bp<330℃)
71	16	13

[0117]

앞서 제조한 올리고머를 진공 분리를 통해 비점 범위별로 분류하여, Light(bp<330℃)/Middle(330-500℃)/Heavy(>500℃)로 분류하였다. 이 중, Middle distillate를 원료로 수첨마무리 반응을 진행하였으며, 수첨마무리 반응에 사용한 촉매는 OleMax 453(Pt 0.3 중량% 및 Pd 0.6 중량% 포함, Clariant사 제품)이었다.

[0118]

고정층 반응기에 실리카 비드(silica bead)를 충전하고, 울(wool)을 넣은 뒤, 그 위에 촉매 12 g을 도입하였다. 촉매는 체질(sieving, sieve no. 16~40)하여, 평균 지름 1 mm 정도의 촉매로 한정하여 도입하였다. 촉매는 고정층 반응기의 외부 온도 센서 및 내부 온도센서가 있는 반응기 중앙에 도입되었다. 촉매 도입 이후 촉매층 위에 마찬가지로 울(wool) 도입 후, 실리카 비드(silica bead)를 충전하였다. 촉매가 도입된 반응기를 반응 시스템에 연결하고, H₂ 50 psig 조건에서 H₂를 192 sccm을 도입하며, 온도를 170℃까지 1℃/min의 속도로 승온한 뒤 170℃에서 1시간 동안 유지하였다. 그 뒤 H₂ 압력을 50 bar로 올리고, 300℃까지 1℃/min의 속도로 승온한 뒤, 2시간 동안 유지하였다. 그 뒤 H₂ 압력을 30bar로 낮추고, 170℃로 낮춘 이후, H₂ 유량(flow rate)를 129 sccm으로 낮춘 뒤, 앞서 회수했던 Middle product를 0.24 sccm 속도로 도입하였다. 반응기 안정화가 완료되지 않은 초기 2일간의 시료는 버리고, 2일 이후 회수된 시료를 모아서 윤활기유의 물성 분석을 진행하였다. 전체 수율은 99%로 거의 부반응에 의한 손실은 없었으며, 윤활 기유의 물성 분석 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0120]

윤활기유		비교예 1	PAO 기유	GTL 기유	Group III 기유
윤활기유 물성	분석 방법				
동점도 (@100℃, cSt)	ASTM D445	4.26	4.1	4.08	4.25
점도지수	ASTM D2270	134	126	130	124
CCS(@-35℃, cP)	ASTM D5293	1980	1426	1900	2900
노악 휘발성, wt%	ASTM D5800	7.9	14.0	12.1	14.5
유동점, °C	ASTM D97	-15	-66	-30	-15
Saybolt color.	ASTM D156	30	30	30	30

[0122]

제조된 윤활기유는 Group III 기유보다는 우위이고, GTL(gas to liquid) 기유와 유사한 수준으로 고품질 기유로 볼 수 있으나, PAO 기유보다는 노악 휘발성이 우위일 뿐이며 유동점과 중요 물성인 CCS 물성이 열위임을 확인할 수 있다.

[0124]

[실시예 1]

[0125]

올레핀계 올리고머를 수첨마무리 반응이 아닌, 수첨이성화(수첨분지화) 반응을 통해 최종 윤활기유를 제조하고 물성을 확인하였다. 수첨이성화 반응에 사용한 촉매는, Pt 0.6 중량%가 함유된 Pt/ZSM-48 촉매(Exxonmobile사 HDW(hydrodewaxing) 촉매)이었다.

[0126]

올리고머화에 1의 번호 3을 통해 제조한 올리고머를 진공 분리를 통해 비점 범위별로 분류하여, Light(bp<330℃)/Middle(330-500℃)/Heavy(>500℃)로 분류하였다. 이 중, Middle product를 원료로 수첨이성화(수첨분지화) 반응을 진행하였다.

[0127]

고정층 반응기를 통한 수첨이성화 반응 처리는 비교예 1과 동일한 방법으로 진행되었으며, 단지 촉매를 수첨이성화 촉매로 변경하고 반응 온도를 260℃ 이상에서 진행하였다. 마찬가지로, 반응기 안정화가 완료되지 않은 초기 2일간의 시료는 버리고, 2일 이후 회수된 시료를 모아서 윤활기유의 물성 분석을 진행하였다. 윤활 기유의 물성 분석 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

수첨이성화 반응온도(°C)		290	330
수율(wt%)		90	55
윤활기유 물성	분석 방법		
동점도(@100°C, cSt)	ASTM D445	4.13	4.06
점도지수	ASTM D2270	129	124
CCS(@-35°C, cP)	ASTM D5293	1560	1650
노약 휘발성, wt%	ASTM D5800	12.7	13.4
유동점, °C	ASTM D97	-39	-54
Saybolt color.	ASTM D156	30	30

[0129]

[0131]

수첨이성화 반응 온도를 290°C로 처리하였을 때, 동점도는 4.13 cSt 수준의 저점도 윤활기유임을 확인하였으며, 점도지수는 129, Saybolt color는 30으로 윤활기유로 적용하기에 좋은 물성임을 확인하였다. 더 나아가, 노약 휘발성이 12.7 wt%로, 동등한 PAO의 노약 휘발성 수치가 13.5 wt%임을 고려할 때 더 좋은 윤활기유 물성임을 확인하였다. CCS는 1560 cP 수준으로, 일반 PAO의 CCS인 1450-1500 cP 대비 다소 열위이나 큰 차이가 없음을 확인하였다. 유동점은 -39°C 수준으로, 동등 동점도의 PAO의 유동점인 "-54°C 이하" 물성대비 열위임을 확인하였다. 그러나 -39°C의 유동점은, 일반 윤활기유 물성이 "-20°C 이하"임을 고려할 때 상대적으로 높은 물성이어서, 고품질 윤활기유로 적용하기에 문제가 없는 수준임을 확인하였다. 하기 표 10을 통하여, 실시예 1을 통해 제조된 윤활기유의 물성과 비교예 1 및 종래의 윤활기유의 물성을 비교하였다.

표 10

윤활기유		실시예 1	비교예 1	PAO 기유	GTL 기유	Group III 기유
윤활기유 물성	분석 방법					
동점도 (@100°C, cSt)	ASTM D445	4.13	4.26	4.1	4.08	4.25
점도지수	ASTM D2270	129	134	126	130	124
CCS(@-35°C, cP)	ASTM D5293	1560	1980	1426	1900	2900
노약 휘발성, wt%	ASTM D5800	12.7	7.9	14.0	12.1	14.5
유동점, °C	ASTM D97	-39	-15	-66	-30	-15
Saybolt color.	ASTM D156	30	30	30	30	30

[0133]

실시예 1을 통해 제조된 윤활기유는 비교예 1의 경우에 비해서, 중요한 윤활기유 물성인 CCS 물성과 유동점이 크게 개선되는 결과를 확인할 수 있으며, 특히 CCS 물성이 PAO 기유와 유사한 수준까지 개선되는 결과를 확인할 수 있다. 또한, 유동점은 PAO 기유 대비 열위였으나, 노약 휘발성은 PAO 기유 대비 우위였고, 기타 다른 물성은 유사한 수준이었다. 즉, 실시예 1의 윤활기유의 제조방법에 의하면, 종래의 PAO 기유와 동등 이상 수준의 물성을 갖는 고품질 윤활기유를 고수율로 제조할 수 있음이 확인된다.

[0135]

[실시예 2]

[0137]

C14 LAO와 C18 LAO의 혼합물을 이용하여 윤활기유를 제조하고, 윤활기유의 물성을 확인하였다. C14 LAO 400g 및 C18 LAO 400g의 혼합물과 C14 LAO 440 g 및 C18 LAO 360 g의 혼합물 2종 원료에 대해서, 각각 윤활기유를 제조하고 물성을 확인하였다. C14 LAO와 C18 LAO 혼합물을 오토클레이브(Autoclave)에 도입하고, USY 제올라이트(SAR 86) 20g을 순차적으로 도입하였다. 올리고머화 생성물의 제조 및 분리는 올리고머화에 1과 같은 방법으로 진행하였고, 이후의 수첨이성화 처리 및 윤활기유 물성 확인은 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다. 이때, 올리고머화 생성물에서 분리된 Middle product에 대해서, 290°C에서 수첨이성화 처리를 진행한 물질의 simdist pattern은 도 8과 같다. 또한, 하기 표 11을 통하여, 실시예 2를 통해 제조된 윤활기유의 물성과 종래의 윤활기유의 물성을 비교하였다.

[0138]

표 11

		실시예 2		PAO 기유
		C14:C18 LAO 비율(wt%:wt%)		
		50:50	55:45	
전체 수율(wt%)		72	72	
윤활기유 물성	분석 방법			
동점도 (@100°C, cSt)	ASTM D445	4.31	4.15	4.1
점도지수	ASTM D2270	131	120	126
CCS(@-35°C, cP)	ASTM D5293	1580	1470	1426
노약 휘발성, wt%	ASTM D5800	8.7	9.1	14.0
유동점, °C	ASTM D97	-37	-35	-66
Saybolt color.	ASTM D156	30	30	30

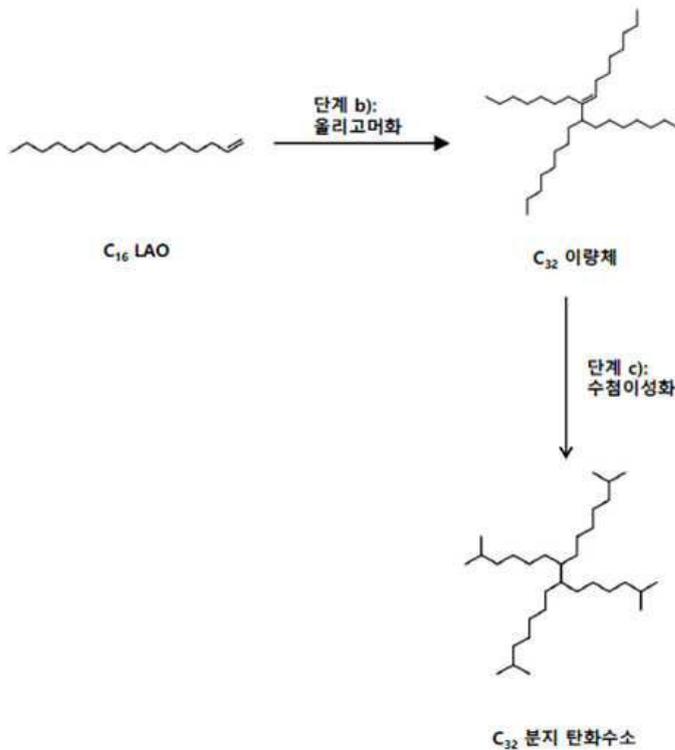
[0140]

[0142]

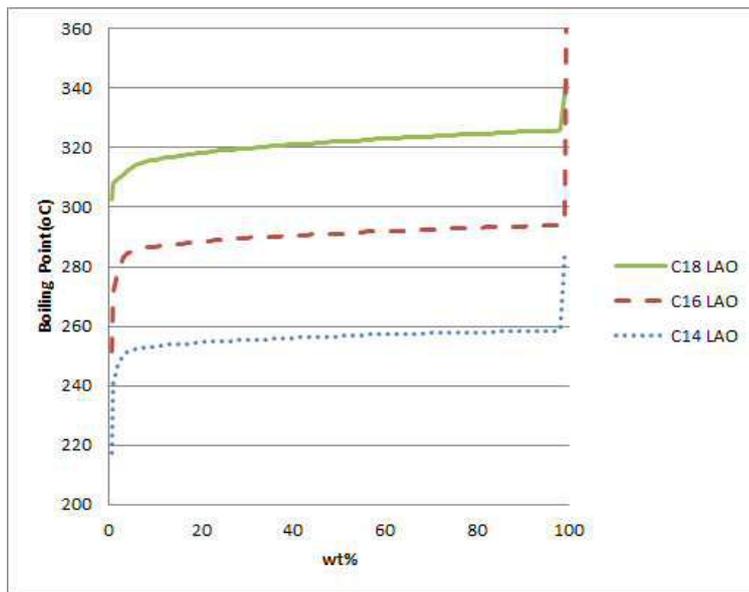
실시예 2를 통해 제조된 윤활기유는 PAO 기유와 비교하여, 큰 차이가 없음을 확인하였다. 점도지수는 120 이상이고 Saybolt color는 30으로 제품 기준에 만족하고, 가장 중요한 물성인 CCS 물성은 PAO 기유와 유사한 수준이었다. 유동점은 -37°C 내지 -35°C 수준으로 PAO 기유 대비 열위이나, 노약 휘발성은 8.7-9.1 wt% 수준으로 PAO 기유 대비 우위였다. 즉, 실시예 2의 윤활기유의 제조방법에 의하면, 종래의 PAO 기유와 동등 이상 수준의 물성을 갖는 고품질 윤활기유를 고수율로 제조할 수 있음이 확인된다.

도면

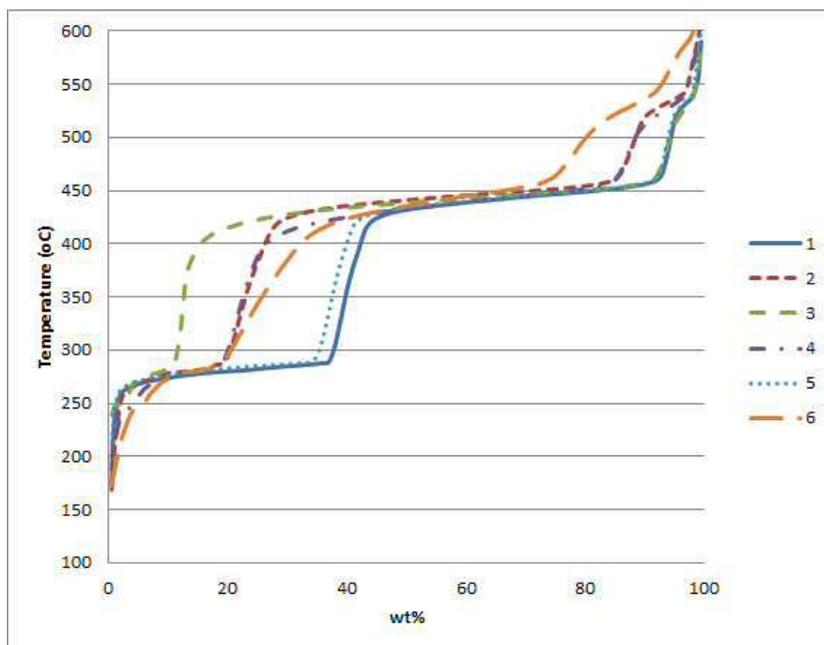
도면1



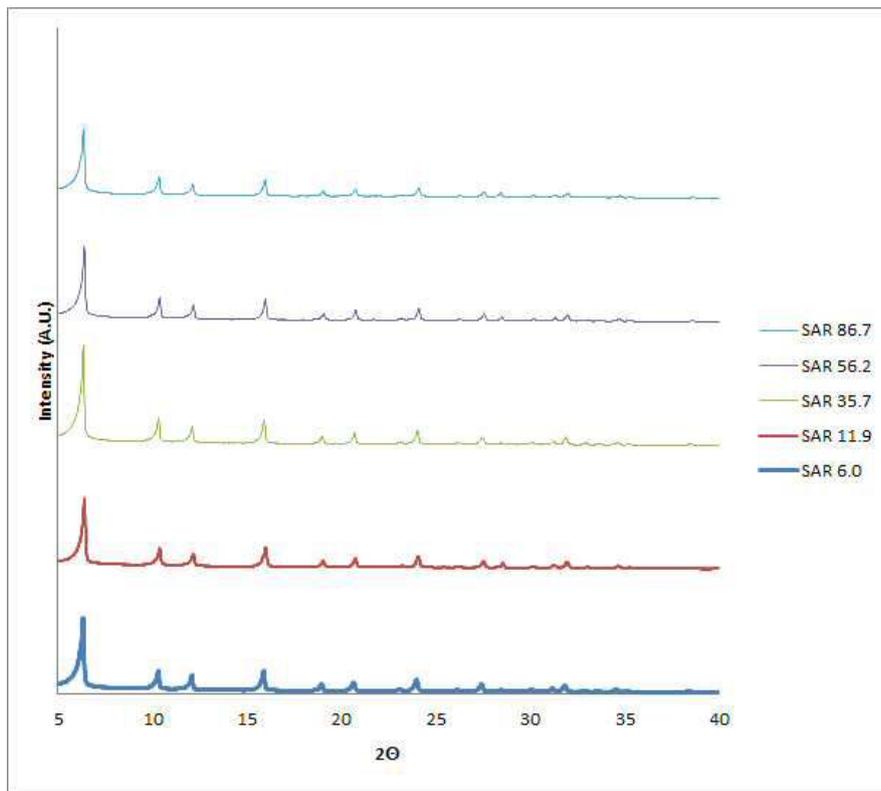
도면2



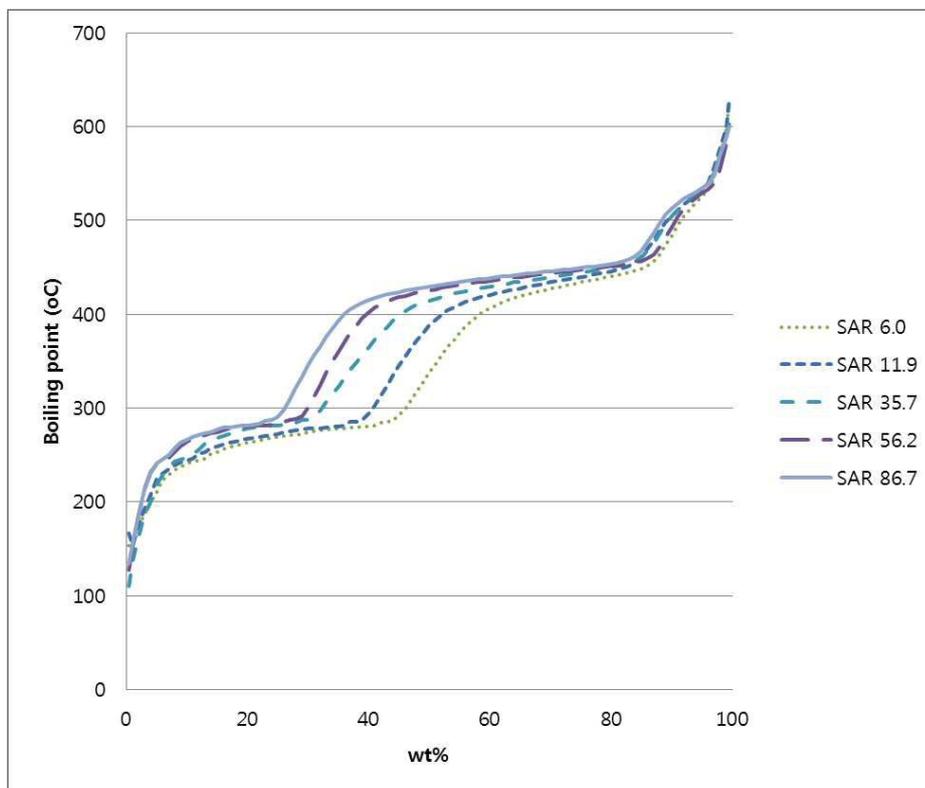
도면3



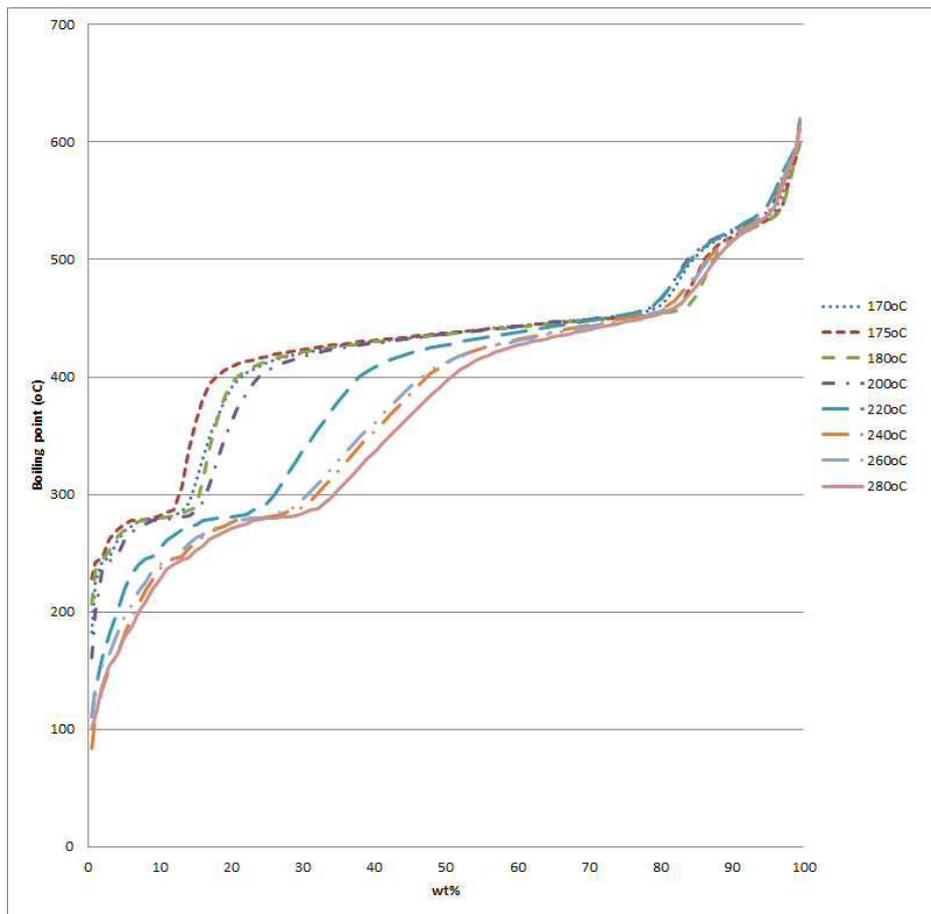
도면4



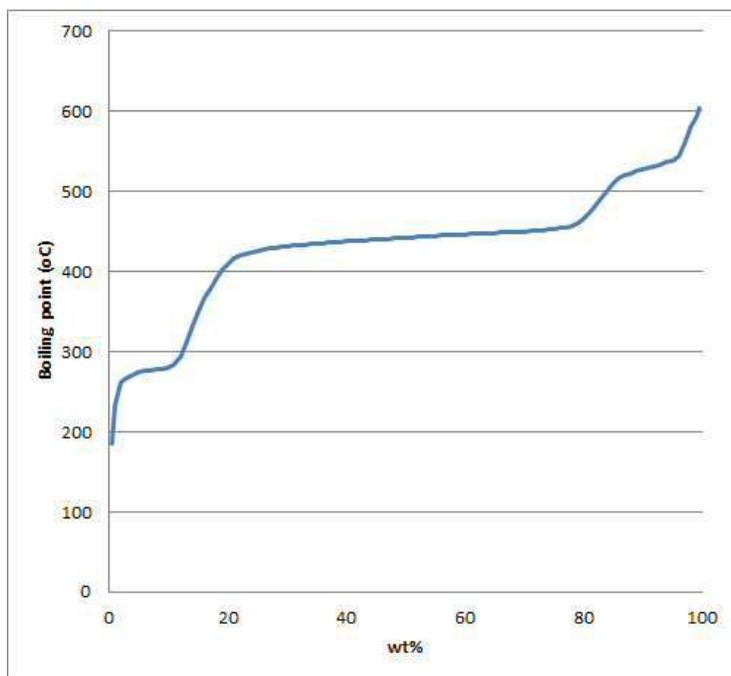
도면5



도면6



도면7



도면8

