

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/147201 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 45/64 (2006.01) C01B 39/04 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) C10G 45/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059626
- (22) 国際出願日: 2013年3月29日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-082346 2012年3月30日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早坂 和章 (HAYASAKA Kazuaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 永易 圭行 (NAGAYASU Yoshiyuki); 〒1008162 東

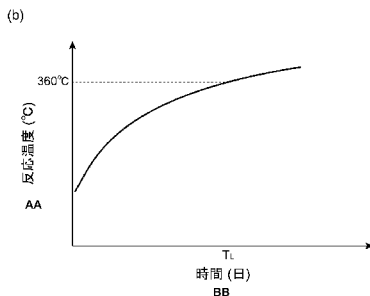
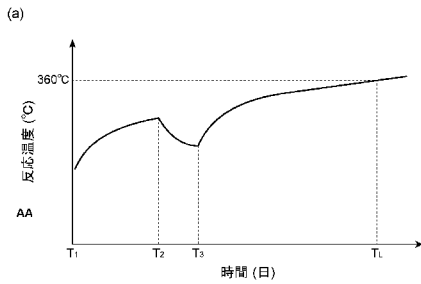
京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 岩間 真理絵 (IWAMA Marie); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼濱 昂志 (TAKAHAMA Koshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LUBRICANT BASE OIL

(54) 発明の名称: 潤滑油用基油の製造方法



AA Reaction temperature (°C)
BB Time (day)

(57) Abstract: Provided is a method for producing a lubricant base oil, said method making it possible to produce a lubricant base oil having a high viscosity index at high yield. One embodiment of the method for producing the lubricant base oil according to the present invention comprises: a first hydroisomerization step in which a petroleum-derived hydrocarbon oil is brought into contact with a hydroisomerization catalyst; a second hydroisomerization step in which a synthetic oil synthesized by the Fischer-Tropsch process is brought into contact with the hydroisomerization catalyst used in the first hydroisomerization step; and a third hydroisomerization step in which the petroleum-derived hydrocarbon oil is brought into contact with the hydroisomerization catalyst used in the second hydroisomerization step.

(57) 要約: 粘度指数の高い潤滑油用基油を高い収率で製造することが可能な潤滑油用基油の製造方法を提供する。本発明に係る潤滑油用基油の製造方法の一態様は、石油由来炭化水素油を水素化異性化触媒に接触させる第1の水素化異性化工程と、フィッシャー・トロプシュ反応によって合成される合成油を第1の水素化異性化工程で用いた水素化異性化触媒に接触させる第2の水素化異性化工程と、石油由来炭化水素油を第2の水素化異性化工程で用いた水素化異性化触媒に接触させる第3の水素化異性化工程と、を備える。

WO 2013/147201 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：潤滑油用基油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑油用基油の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石油製品のなかで、例えば潤滑油、軽油、ジェット燃料等は低温における流動性が重要視される製品である。これらの製品に用いられる基油に、ノルマルパラフィンやわずかに分岐を有するイソパラフィン等のワックス成分が含まれると、基油の低温流動性が低下する。したがって、基油の製造では、ワックス成分を完全に又は部分的に除去することが望ましい。または、ワックス成分を完全に又は部分的にワックス成分以外のものに転換することが望ましい。

[0003] 石油由来炭化水素油から潤滑油用基油を製造する際に炭化水素油からワックス成分を除去する脱蠟技術としては、例えば、MEK (M e t h y l E t h y l K e t o n e) や液化プロパン等の溶媒によりワックス成分を抽出・除去する方法（溶剤脱蠟）が知られている（下記特許文献1参照。）。また、溶媒抽出による脱蠟の前後に、フルフラール、N-メチル-2-ピロリジノン、テトラヒドロフラン等の溶媒により石油由来炭化水素油に多量に含まれる芳香族炭化水素を抽出・除去することで、最終的に得られる潤滑油用基油の酸化安定性を向上させる技術が知られている（下記特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-186781号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記のいわゆる溶剤脱蠟法では、原料油から含有成分の一部が除

去されるため、潤滑油用基油の収率が低下してしまう。例えば、ワックス成分の抽出によって潤滑油基油収率は10～40%程度低下し、芳香族炭化水素の抽出によって収率は20～40%程度低下してしまう。また、溶剤脱蠟法では、抽出装置の運転コストが大きく、製品収率が原料油種に依存する。

[0006] 上記の溶剤脱蠟に代わる方法としては、接触脱蠟が有用である。接触脱蠟では、水素の存在下で、水素化－脱水素化能及び異性化能を有する所謂二元機能触媒に炭化水素油を接触させて、炭化水素油中のワックス成分（ノルマルパラフィン）をイソパラフィンに異性化する。また、接触脱蠟は、潤滑油用基油の低温流動性を改善する方法としても有用である。接触脱蠟によって潤滑油用基油に適した留分を得るためには、炭化水素油中のノルマルパラフィンの転化率を十分高くする必要がある。しかし、接触脱蠟で使用される上記触媒は異性化能とともに炭化水素の分解能も有している。そのため、炭化水素油の接触脱蠟では、ノルマルパラフィンの転化率の上昇に伴って炭化水素油の軽質化も進行してしまい、所望の粘度指数を有する留分を高い収率で得ることが困難である。特に、高粘度指数及び低流動点が要求される高品質の潤滑油用基油を接触脱蠟により製造する場合、目的留分を高収率で得ることは非常に困難である。このような事情のもと、ワックス成分を含む炭化水素油から所望のイソパラフィン留分を収率よく得ることを目的として、炭化水素に対する抑制された分解活性と高い異性化反応活性とを兼ね備える触媒、すなわち優れた異性化選択性を有する水素化異性化触媒が求められる。

[0007] 水素化異性化触媒は、白金及び／又はパラジウム等の高価な貴金属を活性成分として含有する。そして、水素化異性化触媒が石油炭化水素油に接触すると、触媒の活性点である金属が、石油由来炭化水素油に含まれる硫黄分、窒素分、芳香族炭化水素等の触媒毒によって被毒する。そのため、触媒活性が失われ、水素化異性化触媒を長時間使用することが困難になる。つまり、水素化異性化触媒を用いた石油炭化水素油の脱蠟では、水素化異性化触媒の寿命が極端に短くなり易い。触媒の寿命が短いことは、触媒のコストを上昇させるため、経済的な問題となる。

[0008] したがって、被毒の抑制及び寿命の長期化のために、水素化異性化触媒自体の改良、及び工程上の工夫が切望されている。

[0009] 水素化異性化触媒の被毒を抑制する方法としては、水素化異性化工程前に石油由来炭化水素油中の芳香族炭化水素を溶媒で抽出する方法がある。また、水素化異性化工程前の水素化精製により石油由来炭化水素油中の硫黄分及び窒素分を取り除く方法もある。しかし、これらの方法を工業規模の装置で実施して、触媒毒を石油由来炭化水素油から完全に除去することは不可能である。また、これらの方法の実施によって潤滑油基油の製造コストが増加してしまう。

[0010] 水素化異性化触媒に含まれる貴金属に付着した硫黄分、窒素分及び芳香族炭化水素等の触媒毒を除去する方法として、以下のものが例示される。例えば、水素化異性化用の反応器への石油由来炭化水素油の導入を一旦止めた後、反応器へ水素を導入して、反応器内の水素化異性化触媒に付着した触媒毒と水素を反応させる方法がある。この方法によれば、水素化異性化触媒の活性を幾分回復することは可能である。しかし、この方法を用いたとしても、触媒の被毒が進行し過ぎると、触媒活性を回復することは困難である。また、工業規模の反応器への原料油の導入を停止することは、潤滑油基油の製造量の減少に直結し、大きな機会損失である。よって、触媒の還元のために反応器への原料油の導入を停止することは、必ずしも経済的に優れた方法とはいえない。停止された反応器から取り出した水素化異性化触媒を一旦焼くことによって酸化物へ転換し、これを再度還元する方法もある。しかし、この方法も、上記の同様の理由から、経済的に優れた方法ではない。

[0011] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、水素化異性化触媒の寿命を向上させる潤滑油用基油の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る潤滑油用基油の製造方法の一態様は、石油由来炭化水素油を水素化異性化触媒に接触させる第1の水素化異性化工程と、フィッシャー・

トロプシュ反応によって合成される合成油を第1の水素化異性化工程で用いた水素化異性化触媒に接触させる第2の水素化異性化工程と、石油由来炭化水素油を第2の水素化異性化工程で用いた水素化異性化触媒に接触させる第3の水素化異性化工程と、を備える。

[0013] 本発明の一態様では、水素化異性化触媒はゼオライトを含有し、ゼオライトは、有機テンプレートを含有し、10員環を含む一次元状細孔構造を有することが好ましい。

[0014] 本発明の一態様では、ゼオライトが、ZSM-22ゼオライト、ZSM-23ゼオライト、SSZ-32ゼオライト及びZSM-48ゼオライトからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい

[0015] 本発明の一態様では、第2の水素化異性化工程の実施時間が1日以上であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、水素化異性化触媒の寿命を向上させる潤滑油用基油の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1 aは、実施例1の第1工程、第2工程及び第3工程の各時点における水素化異性化反応の反応温度を示す模式図であり。図1 bは、比較例1の第1工程の各時点における水素化異性化反応の反応温度を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。ただし、本発明は下記実施形態に何ら限定されるものではない。

[0019] (潤滑油用基油の製造方法の概要)

本実施形態では、石油由来炭化水素油及びフィッシャー・トロプシュ反応によって合成される合成油を原料油として用いる。各原料油を水素の存在下で水素化異性化触媒に接触させることにより、潤滑油用基油を製造する。本実施形態に係る潤滑油用基油の製造方法は、第1の水素化異性化工程、第2

の水素化異性化工程及び第3の水素化異性化工程を備える。第1の水素化異性化工程では、石油由来炭化水素油を水素化異性化触媒に接触させる。第2の水素化異性化工程では、フィッシャー・トロプシュ反応によって合成される合成油を第1の水素化異性化工程で用いた水素化異性化触媒に接触させる。第3の水素化異性化工程では、石油由来炭化水素油を第2の水素化異性化工程で用いた水素化異性化触媒に接触させる。

[0020] 以下、フィッシャー・トロプシュ反応によって合成される合成油を「FT合成油」と記す。FT合成油が含むワックス成分を、「FTワックス」と記す。第1の水素化異性化工程、第2の水素化異性化工程及び第3の水素化異性化工程をそれぞれ「第1工程」、「第2工程」及び「第3工程」と記す。水素化異性化とは、異性化脱蠟と同義である。

[0021] 石油由来炭化水素油は、FT合成油に比べて多量の硫黄分（硫化水素及び硫黄化合物等）、窒素分（アンモニア及び窒素化合物等）及び芳香族炭化水素（コーク等）を含有する。これらの成分は、水素化異性化触媒の触媒毒である。したがって、第1工程において石油由来炭化水素油の水素化異性化が進行するほど、水素化異性化触媒が被毒して、その活性が低下し、水素化異性化触媒の寿命が短くなる。仮に第1工程前に石油由来炭化水素油の水素化精製を行ったとしても、このような水素化異性化触媒の寿命の短縮を十分に抑制することは困難である。例えば、石油由来炭化水素油の脱硫によって、石油由来炭化水素油中の硫黄化合物の含有率を5質量ppm以下、又は1質量ppm以下に低減したとしても、水素化異性化触媒の活性点である金属に硫黄分が付着することを十分に抑制することは困難である。

[0022] 本実施形態では、水素化異性化触媒の活性を回復するために、第1工程後に第2工程を実施する。第2工程では、第1工程で用いた水素化異性化触媒にFT合成油を接触させて、FT合成油の水素化異性化を行う。FT合成油中の触媒毒の含有率は、石油由来炭化水素油に比べて著しく低い。したがって、第2工程において、水素化異性化触媒は、触媒毒を殆ど含まないFT合成油中に置かれる。そして、第2工程では、水素化異性化触媒の活性点（貴

金属等)の水素化還元が起こったり、水素化異性化触媒に付着した触媒毒がF T合成油によって洗い流されたりする。その結果、水素化異性化触媒の活性が回復する。

[0023] 第2工程後に実施する第3工程では、第2工程において活性が回復した水素化異性化触媒を用いる。そのため、第3工程では、第2工程を実施せずに第1工程及び第3工程を連続して実施する場合に比べて、第3工程における水素化異性化触媒の寿命が向上する。したがって、第3工程では、第2工程を実施せずに第1工程及び第3工程を連続して実施する場合に比べて、石油由来炭化水素油の水素化異性化によって得られるイソパラフィンの収率(ノルマルパラフィンの転化率)が向上する。

[0024] 以上のように、本実施形態では、石油由来炭化水素油の水素化異性化を行う第1工程と第3工程との間に第2工程を実施することで、第1工程で被毒した水素化異性化触媒の活性を回復する。つまり、本実施形態では、同一の水素化異性化触媒を用いて、石油由来炭化水素油の水素化異性化工程と、F T合成油の水素化異性化工程とを、この順序で交互に実施し、石油由来炭化水素油の水素化異性化工程と、その後に行う石油由来炭化水素油の水素化異性化工程との間に、F T合成油の水素化異性化工程を実施する。したがって、本実施形態では、石油由来炭化水素油の水素化異性化工程のみを連続して実施する場合に比べて、水素化異性化触媒の寿命が向上する。また本実施形態では、水素化異性化を行う反応器への原料油の導入を止めることなく、反応器を連続的に稼働させたまま、反応器内の水素化異性化触媒の活性を回復し、触媒の寿命を向上させることが可能である。つまり本実施形態では、On Streamでの触媒の浄化が可能である。したがって本実施形態では、触媒の浄化又は取り換えのために反応器の稼働を停止したり、原料油の導入を止めて水素のみを反応器へ導入したりすることの必要性が低くなる。

[0025] 本実施形態における水素化異性化工程は、上記の第1工程、第2工程及び第3工程の三つに限られるものではない。F T合成油の水素化異性化工程を間に挟んで実施する限り、石油由来炭化水素油の水素化異性化工程を複数回

(例えば3回以上)実施してもよい。つまり、第3工程で用いた水素化異性化触媒にF T合成油を接触させる第4の水素化異性化工程を実施してよい。さらに、第4工程で用いた水素化異性化触媒に石油由来炭化水素油を接触させる第5の水素化異性化工程を実施してよい。例えば、石油由来炭化水素油の水素化異性化工程とF T合成油の水素化異性化工程とを約1カ月間交互に繰り返してもよい。

[0026] 石油由来炭化水素油の水素化異性化工程(第1工程及び第3工程)の実施時間は特に限定されない。F T合成油の水素化異性化工程(第2工程)の開始時期及び実施時間も特に限定されない。第2工程の開始時期及び実施時間は、その前に行う第1工程の実施時間、第1工程による触媒の被毒の程度、第1工程で用いた石油由来炭化水素油中の触媒毒(硫黄分等)の含有率、石油由来炭化水素油に対する前処理(水素化処理又は水素化精製)の有無に応じて、適宜調整すればよい。第1工程で用いる石油由来炭化水素油中の触媒毒の含有率が高いほど、第1工程における触媒の被毒の速度(反応温度の上昇速度)が高い傾向がある。よって、第1工程における触媒の被毒の速度(反応温度の上昇速度)が高いほど、第2工程の開始時期を早め、第2工程の実施時間を長くすればよい。例えば、石油由来炭化水素油の水素化異性化工程の実施時間は10~30日程度である。この場合、F T合成油の水素化異性化工程の実施時間は1~10日程度である。第2工程の実施時間を1日以上とすることにより、本発明の効果が顕著になる。

[0027] (原料油)

<石油由来炭化水素油>

石油由来炭化水素油は、減圧軽油(VGO: Vacuum Gas Oil)、減圧残油溶剤脱瀝油、減圧軽油水素化分解塔底油のいずれか1つの留分を含むことが好ましい。これらの留分は、水素化精製処理により硫黄分、窒素分を低減した減圧残油、水素化精製した溶剤脱瀝油、水素化精製した減圧軽油水素化分解塔底油であってもよい。なお、減圧軽油とは、原油の減圧蒸留装置から得られる留出油であり、沸点範囲が350~550℃程度であ

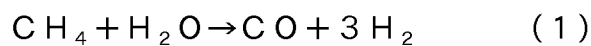
る炭化水素油である。減圧残油とは、原油の減圧蒸留装置から得られる留出油であり、沸点範囲が550℃以上である炭化水素油である。

[0028] <F T合成油>

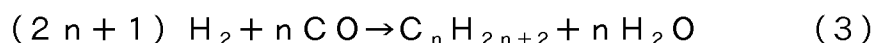
F T合成油は、硫黄分及び芳香族炭化水素を原則含まない合成油である。よって、F T合成油を原料として用いることにより、環境への負荷の小さい潤滑油用基油を製造することができる。また、硫黄分は水素化処理用触媒や水素化異性化触媒の触媒毒であるので、硫黄分を原則含まないF T合成油を用いることにより、触媒の被毒を抑制して触媒の寿命を向上させ易くなる。しかし、F T合成油にはオレフィン及びアルコール等の含酸素化合物が含まれるため、本実施形態では、水素化精製により予めオレフィン及びアルコール等の含酸素化合物を除去したF T合成油を用いることが好ましい。

[0029] F T合成油は、例えば以下の方法によって製造される。まず、原料の天然ガスの脱硫を行う。具体的には、天然ガス中の硫黄化合物を、水素化脱硫触媒によって硫化水素に転化したり、硫化水素の吸着材を用いて除去したりする。

[0030] 脱硫された天然ガスの改質反応（リフォーミング）によって、一酸化炭素ガスと水素ガスとを主成分とする高温の合成ガスが生成する。天然ガスの改質反応は、下記の化学反応式（1）及び（2）で表される。なお、改質法は、二酸化炭素及び水蒸気を用いる水蒸気・炭酸ガス改質法に限定されない。例えば、水蒸気改質法、酸素を用いた部分酸化改質法（P O X）、部分酸化改質法と水蒸気改質法の組合せである自己熱改質法（A T R）、炭酸ガス改質法などを利用することもできる。



[0031] 合成ガス中の水素ガスと一酸化炭素ガスとを反応させる。つまり、下記化学反応式（3）で例示されるようなF T反応を進行させることにより、F T合成油が生成する。



[0032] FT合成油の生産効率の観点から、一酸化炭素の転化率は50%以上であることが好ましい。FT反応の反応温度は、一酸化炭素の転化率及び生成する炭化水素の炭素数を高めるとの観点から、150~300℃であることが好ましい。反応圧力は0.5~5.0MPaであることが好ましい。原料ガス中の水素／一酸化炭素比率（モル比）は0.5~4.0であることが好ましい。

[0033] FT反応用の触媒（FT触媒）としては、活性金属が無機担体に担持された触媒が用いられる。無機担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア等の多孔性酸化物が例示される。活性金属としては、コバルト、ルテニウム、鉄、ニッケル、白金、パラジウム等が例示される。また、FT触媒には、上記活性金属以外に、ジルコニウム、チタニウム、ハフニウム、ナトリウム、リチウム、マグネシウム等の金属元素を含む化合物が担持されていてもよい。これらの成分は、触媒活性を向上させたり、FT合成油の炭素数及びその分布の制御に寄与したりする。FT触媒の平均粒径は、40~150 μ mであることが好ましい。これにより、該触媒粒子がスラリー床反応器内において液体炭化水素中に懸濁したスラリーとして流動し易くなる。スラリーの流動性を向上させるために、FT触媒は球状であることが好ましい。FT触媒は、押し出し成型によって形成した所定の形状であってもよい。

[0034] 以上の方法により合成されたFT合成油は、炭素数が1~100程度である直鎖炭化水素（ノルマルパラフィン）の混合物であり、芳香族炭化水素、ナフテン炭化水素及びイソパラフィンをほとんど含まない。FT合成油には、炭素数が約21以上であり、沸点が約360℃を超えるFTワックスが含まれる。FT合成油中のFTワックスの含有率は80質量%以上であることが好ましい。FTワックスの含有率は上記の反応条件を適宜調整することにより、容易に制御することができる。

[0035] （水素化精製処理の具体的態様）

本実施形態では、第1工程又は第3工程を実施する前に、石油由来炭化水

素油に対して水素化精製処理を行うことが好ましい。水素化精製処理では、水素の存在下で石油由来炭化水素油を水素化精製処理用触媒に接触させればよい。その結果、脱硫及び脱窒素等の反応が進行して、石油由来炭化水素油中の触媒毒が除去される。したがって、水素化精製処理の実施によって、水素化異性化触媒の寿命を向上させ易くなる。ただし、本実施形態では、上記第2工程の実施により、水素化異性化触媒の寿命を向上させることが可能である。したがって、本実施形態において水素化精製処理は必須ではない。なお、水素化精製処理では、水素化脱硫及び水素化脱窒等の反応に加えて、石油由来炭化水素油の水素化、石油由来炭化水素油中のワックス成分の水素化分解及び水素化異性化が進行してもよい。

[0036] 水素化精製処理用触媒の製造方法は、担持工程と焼成工程とを備える。担持工程では、活性金属元素を含む活性金属成分を担体に担持させて、触媒前駆体を得る。焼成工程では、担持工程で得られた前駆体を焼成して、水素化処理用触媒を得る。担体としては、炭素原子を含む炭素質物質の含有量が炭素原子換算で0.5質量%以下であるものを用いればよい。活性金属元素としては、周期表第6族、第8族、第9族及び第10族の金属から選択される少なくとも一種を用いればよい。なお、周期表とは国際純正応用科学連合（IUPAC）の規定する長周期型の元素の周期表を意味する。

[0037] 水素化精製処理用触媒としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を2種以上含んで構成される多孔性無機酸化物からなる担体に周期表第6族、第8族、第9族及び第10族の元素から選ばれる金属を担持した触媒が好適に用いられる。

[0038] 水素化精製処理用触媒の担体としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を2種以上含んで構成される多孔性の無機酸化物が好適に用いられる。一般的にはアルミナを含む多孔性無機酸化物であり、その他の担体構成成分としてはシリカ、ジルコニア、ボリア、チタニア、マグネシアなどが挙げられる。望ましくはアルミナとその他構成成分から選ばれる少なくとも1種類以上を含む複合酸化物

であり、一例としてシリカーアルミナ等を例示できる。また、このほかの成分として、リンを含んでいてもよい。アルミナ以外の成分の合計含有量は1～20重量%であることが好ましく、2～15重量%がより望ましい。アルミナ以外の成分の合計含有量が1重量%に満たない場合、十分な触媒表面積を得ることが出来ず、活性が低くなる恐れがあり、一方含有量が20重量%を超える場合、担体の酸性質が上昇し、コーク生成による活性低下を招く恐れがある。リンを担体構成成分として含む場合には、その含有量は、酸化物換算で1～5重量%であることが望ましく、2～3.5重量%がさらに望ましい。

[0039] アルミナ以外の担体構成成分である、シリカ、ジルコニア、ボリア、チタニア、マグネシアの前駆体となる原料は特に限定されず、一般的なケイ素、ジルコニウム、ボロン、チタン又はマグネシウムを含む溶液を用いることができる。例えば、ケイ素についてはケイ酸、水ガラス、シリカゾルなど、チタンについては硫酸チタン、四塩化チタンや各種アルコキサイド塩など、ジルコニウムについては硫酸ジルコニウム、各種アルコキサイド塩など、ボロンについてはホウ酸などを用いることができる。マグネシウムについては、硝酸マグネシウムなどを用いることができる。リンとしては、リン酸あるいはリン酸のアルカリ金属塩などを用いることができる。

[0040] これらのアルミナ以外の担体構成成分の原料は、担体の焼成より前のいずれかの工程において添加する方法が望ましい。例えば予めアルミニウム水溶液に添加した後にこれらの構成成分を含む水酸化アルミニウムゲルとしてもよく、調合した水酸化アルミニウムゲルに添加してもよく、あるいは市販のアルミナ中間体やベーマイトパウダーに水あるいは酸性水溶液を添加して混練する工程に添加してもよいが、水酸化アルミニウムゲルを調合する段階で共存させる方法がより望ましい。これらのアルミナ以外の担体構成成分の効果発現機構は解明できていないが、アルミニウムと複合的な酸化物状態を形成していると思われ、このことが担体表面積の増加や、活性金属となんらかの相互作用を生じることにより、活性に影響を及ぼしていることが考えられ

る。

[0041] 水素化精製処理用触媒の活性金属としては、好ましくは周期表第6族および第8～10族から選ばれる少なくとも一種類の金属を含有し、より好ましくは第6族および第8～10族から選択される二種類以上の金属を含有している。また、第6族から選択される少なくとも一種類の金属と、第8～10族から選択される少なくとも一種類の金属と、を活性金属として含有する水素化処理触媒も好適である。活性金属の組み合わせとしては、例えば、Co-Mo、Ni-Mo、Ni-Co-Mo、Ni-Wなどが挙げられ、水素化精製処理に際しては、これらの金属を硫化物の状態に転換して使用する。

[0042] 活性金属の含有量は、例えば、WとMoの合計担持量は、望ましくは酸化物換算で触媒重量に対して12～35重量%、より望ましくは15～30重量%である。WとMoの合計担持量が12重量%未満の場合、活性点数の減少により活性が低下する可能性があり、35重量%を超える場合には、金属が効果的に分散せず、同様に活性の低下を招く可能性がある。また、CoとNiの合計担持量は、望ましくは酸化物換算で触媒重量に対して1.5～10重量%、より望ましくは2～8重量%である。CoとNiの合計担持量が1.5重量%未満の場合には十分な助触媒効果が得られず活性が低下してしまう恐れがあり、10重量%より多い場合には、金属が効果的に分散せず、同様に活性の低下を招く可能性がある。

[0043] 上記のいずれの触媒においても、活性金属を担体に担持させる方法は特に限定されず、通常の水素化脱硫触媒等を製造する際に適用される公知の方法を用いることができる。通常は、活性金属の塩を含む溶液を触媒担体に含浸する方法が好ましく採用される。また平衡吸着法、Pore-filling法、Incipient-wetness法なども好ましく採用される。例えば、Pore-filling法は、担体の細孔容積を予め測定しておき、これと同じ容積の金属塩溶液を含浸する方法であるが、含浸方法は特に限定されるものではなく、金属担持量や触媒担体の物性に応じて適当な方法で含浸することができる。

- [0044] 水素化精製処理の反応温度は、150～480℃程度であり、好ましくは200～400℃であり、より好ましくは260～380℃である。反応温度が480℃を越えると、ワックス成分の軽質分への分解が進行して中間留分および重質分の収率が減少するだけでなく、生成物が着色し、潤滑油基材としての使用が制限される傾向にある。一方、反応温度が150℃を下回ると、水素化精製反応が十分に進行せず、水素化脱硫および水素化脱窒素活性が著しく低下する傾向にあり実用的でない。
- [0045] 水素化精製処理における水素分圧は、1～20MPa程度であり、好ましくは3～15MPaである。水素分圧が1MPa未満の場合には、水素化脱硫活性が低下する傾向にあるので好ましくない。一方、水素分圧が20MPaを超える場合、装置建設コストが増大する傾向にあるので、プロセスの経済性上好ましくない。
- [0046] 水素化精製処理における石油由来炭化水素油の液空間速度（LHSV）は0.1～4h⁻¹程度であり、好ましくは0.25～1h⁻¹である。LHSVが0.1h⁻¹未満の場合、処理量が低いので生産性が悪く、実用的でなく、一方、LHSVが4h⁻¹を超える場合、反応温度が高くなり触媒劣化が速くなるので好ましくない。
- [0047] 水素／油比は、100～2000Nm³/m³程度であり、好ましくは200～1000Nm³/m³である。水素／油比が100Nm³/m³未満の場合には水素化脱硫活性が著しく減少する傾向にあるので好ましくない。一方、水素／油比が2000Nm³/m³を超える場合には、水素化脱硫活性に大きな変化が無く、運転コストが増加するだけなので好ましくない。
- [0048] 本実施形態では、上記の水素化精製処理後の石油由来炭化水素油における硫黄化合物の濃度が100質量ppm以下であることが好ましい。また、水素化精製処理後の石油由来炭化水素油における窒素化合物の濃度が10質量ppm以下であることが好ましい。なお、ここでいう硫黄化合物の濃度とは、JIS K2541「原油及び石油製品 - 硫黄分試験方法」に基づき測定された値である。窒素化合物の濃度とは、JIS K2609「原油及び石

油製品 - 窒素分試験方法」に基づき測定される値である。

[0049] 本実施形態では、水素化精製処理後、水素化精製処理を行った反応器内の圧力を水素化精製処理時の圧力以下に調整した状態で、より好ましくは水素化精製処理時の圧力よりも 1 MPa 以上低下させた状態で、反応器内の石油由来炭化水素油からガス状物質（硫化水素、アンモニア、スチーム等）を除去することが好ましい。ガス状物質の除去後、第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程を実施することが好ましい。

[0050] （第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程の具体的態様）

第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程に用いる水素化異性化触媒は、特定の方法によって製造されることでその特徴が付与される。以下、水素化異性化触媒について、その好ましい製造の態様に沿って説明する。本実施形態によれば、特に下記の水素化異性化触媒の寿命を顕著に向上させることが可能となる。

[0051] 本実施形態の水素化異性化触媒の製造方法は、有機テンプレートを含有し 10 員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトと、バインダーと、が含まれる混合物を、N₂雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体を得る第 1 工程と、担体前駆体に白金塩及び／又はパラジウム塩を含ませた触媒前駆体を、分子状酸素を含む雰囲気下、350～400℃の温度で焼成して、ゼオライトを含む担体に白金及び／又はパラジウムが担持された水素化異性化触媒を得る第 2 工程と、を備える。

[0052] 本実施形態で用いられる有機テンプレート含有ゼオライトは、ノルマルパラフィンの水素化異性化反応における高い異性化活性と抑制された分解活性とを高水準で両立する観点から、10 員環からなる一次元状細孔構造を有する。このようなゼオライトとしては、AEL、EUO、FER、HEU、MEL、MFI、NES、TON、MTT、WEI、*MRE 及び SSZ-32 などが挙げられる。なお、上記の各アルファベット三文字は、分類分けされ

たモレキュラーシーブ型ゼオライトの各構造に対して、国際ゼオライト協会構造委員会 (The Structure Commission of The International Zeolite Association) が与えている骨格構造コードを意味する。また、同一のトポロジーを有するゼオライトは包括的に同一のコードで呼称される。

[0053] 上記有機テンプレート含有ゼオライトとしては、上記の10員環を含む一次元状細孔構造を有するゼオライトの中でも、高異性化活性及び低分解活性の点で、TON、MTT構造を有するゼオライト、*MRE構造を有するゼオライトであるZSM-48ゼオライト、及びSSZ-32ゼオライトが好ましい。TON構造を有するゼオライトとしては、ZSM-22ゼオライトがより好ましく、また、MTT構造を有するゼオライトとしては、ZSM-23ゼオライトがより好ましい。

[0054] 有機テンプレート含有ゼオライトは、シリカ源、アルミナ源及び上記所定の細孔構造を構築するために添加する有機テンプレートから、公知の方法によって水熱合成される。

[0055] 有機テンプレートは、アミノ基、アンモニウム基等を有する有機化合物であり、合成するゼオライトの構造に応じて選択されるものであるが、アミン誘導体であることが好ましい。具体的には、アルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルトリアミン、アルキルテトラミン、ピロリジン、ピペラジン、アミノピペラジン、アルキルペンタミン、アルキルヘキサミン及びそれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも一種であることがより好ましい。上記アルキル基の炭素数は、4~10であればよく、好ましくは6~8である。なお、代表的なアルキルジアミンとしては、1,6-ヘキサンジアミン、1,8-ジアミノオクタン等が挙げられる。

[0056] 10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを構成する珪素とアルミニウム元素とのモル比 ($[Si] / [Al]$) (以下、「 Si/Al 比」という。) は、10~400であることが好ましく、20~350であることがより好ましい。 Si/Al 比が10未満の場合には、

ノルマルパラフィンの転換に対する活性は高くなるが、イソパラフィンへの異性化選択性が低下し、また反応温度の上昇に伴う分解反応の増加が急激となる傾向にあることから好ましくない。一方、Si/AI比が400を超える場合には、ノルマルパラフィンの転換に必要な触媒活性が得られにくくなり好ましくない。

[0057] 合成され、好ましくは洗浄、乾燥された上記有機テンプレート含有ゼオライトは、対カチオンとして通常アルカリ金属カチオンを有し、また有機テンプレートが細孔構造内に包含される。本発明に係る水素化異性化触媒を製造する際に用いる有機テンプレートを含むゼオライトとは、このような、合成された状態のもの、すなわち、ゼオライト内に包含される有機テンプレートを除去するための焼成処理がなされていないものであることが好ましい。

[0058] 上記有機テンプレート含有ゼオライトは、次に、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換される。イオン交換処理により、有機テンプレート含有ゼオライト中に含まれる対カチオンは、アンモニウムイオン及び／又はプロトンに交換される。またそれと同時に、有機テンプレート含有ゼオライト中に包含される有機テンプレートの一部が除去される。

[0059] 上記イオン交換処理に使用する溶液は、水を少なくとも50容量%含有する溶媒を用いた溶液であることが好ましく、水溶液であることがより好ましい。また、アンモニウムイオンを溶液中に供給する化合物としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等の無機及び有機の各種のアンモニウム塩が挙げられる。一方、プロトンを溶液中に供給する化合物としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸が利用される。有機テンプレート含有ゼオライトをアンモニウムイオンの存在下でイオン交換することにより得られるイオン交換ゼオライト（ここでは、アンモニウム型ゼオライト）は、後の焼成の際にアンモニアを放出し、対カチオンがプロトンとなってブレンステッド酸点となる。イオン交換に用いるカチオン種としてはアンモニウムイオンが好ましい。溶液に含まれるアンモニウムイオン及び／又はプロトンの含有量は、使用する有機

テンプレート含有ゼオライトに含まれる対カチオン及び有機テンプレートの合計量に対して10～1000当量となるように設定されることが好ましい。

[0060] 上記イオン交換処理は、粉末状の有機テンプレート含有ゼオライト担体に対して行ってもよく、またイオン交換処理に先立って、有機テンプレート含有ゼオライトにバインダーである無機酸化物を配合し、成型を行い、得られる成型体に対して行ってもよい。但し、上記の成型体を焼成することなくイオン交換処理に供すると、当該成型体が崩壊、粉化する問題が生じやすくなることから、粉末状の有機テンプレート含有ゼオライトをイオン交換処理に供することが好ましい。

[0061] イオン交換処理は、定法、すなわち、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液、好ましくは水溶液に有機テンプレートを含むゼオライトを浸漬し、これを攪拌又は流動する方法によって行うことが好ましい。また、上記の攪拌又は流動は、イオン交換の効率を高めるために加熱下に行うことが好ましい。本発明においては、上記水溶液を加熱し、沸騰、還流下でイオン交換する方法が特に好ましい。

[0062] 更に、イオン交換の効率を高める点から、溶液によってゼオライトをイオン交換する間に、溶液を一回又は二回以上新しいものに交換することが好ましく、溶液を一回又は二回新しいものに交換することがより好ましい。溶液を一回交換する場合、例えば、有機テンプレート含有ゼオライトをアンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液に浸漬し、これを1～6時間加熱還流し、次いで、溶液を新しいものに交換した後、更に6～12時間加熱還流することにより、イオン交換効率を高めることが可能となる。

[0063] イオン交換処理により、ゼオライト中のアルカリ金属等の対カチオンのほぼ全てをアンモニウムイオン及び／又はプロトンに交換することが可能である。一方、ゼオライト内に包含される有機テンプレートについては、上記のイオン交換処理によりその一部が除去されるが、同処理を繰り返し行っても、その全てを除去することは一般に困難であり、その一部がゼオライト内部

に残留する。

[0064] 本実施形態では、イオン交換ゼオライトとバインダーとが含まれる混合物を窒素雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体を得る。

[0065] イオン交換ゼオライトとバインダーとが含まれる混合物は、上記の方法にて得られたイオン交換ゼオライトに、バインダーである無機酸化物を配合し、得られる組成物を成型したものが好ましい。無機酸化物をイオン交換ゼオライトに配合する目的は、成型体の焼成によって得られる担体（特に、粒子状の担体）の機械的強度を、実用に耐えられる程度に向上することにあるが、本発明者は、無機酸化物種を選択が水素化異性化触媒の異性化選択性に影響を与えることを見出している。このような観点から、上記無機酸化物として、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、マグネシア、セリア、酸化亜鉛及び酸化リン並びにこれらの2種以上の組み合わせからなる複合酸化物から選択される少なくとも一種の無機酸化物が用いられる。中でも、水素化異性化触媒の異性化選択性が更に向上するとの観点から、シリカ、アルミナが好ましく、アルミナがより好ましい。また、上記「これらの2種以上の組み合わせからなる複合酸化物」とは、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、マグネシア、セリア、酸化亜鉛、及び酸化リンのうちの少なくとも2種の成分からなる複合酸化物であるが、複合酸化物を基準として50質量%以上のアルミナ成分を含有するアルミナを主成分とする複合酸化物が好ましく、中でもアルミナ-シリカがより好ましい。

[0066] 上記組成物におけるイオン交換ゼオライトと無機酸化物との配合比率は、イオン交換ゼオライトの質量：無機酸化物の質量の比として、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは30：70～85：15である。この比が10：90よりも小さい場合には、水素化異性化触媒の活性が充分ではなくなる傾向にあるため好ましくない。一方、上記比が90：10を超える場合には、組成物を成型及び焼成して得られる担体の機械的強度が充分ではなくなる傾向にあるため好ましくない。

[0067] イオン交換ゼオライトに上記の無機酸化物を配合する方法は特に限定され

ないが、例えば両者の粉末に適量の水等の液体を添加して粘ちょうな流体とし、これをニーダー等により混練する等の通常行われる方法を採用することができる。

[0068] 上記イオン交換ゼオライトと上記無機酸化物とを含む組成物或いはそれを含む粘ちょうな流体は、押出成型等の方法により成型され、好ましくは乾燥されて粒子状の成型体となる。成型体の形状としては特に限定されないが、例えば、円筒状、ペレット状、球状、三つ葉・四つ葉形の断面を有する異形筒状等が挙げられる。成型体の大きさは特に限定されないが、取り扱いの容易さ、反応器への充填密度等の観点から、例えば長軸が1～30mm、短軸が1～20mm程度であることが好ましい。

[0069] 本実施形態においては、上記のようにして得られた成型体を、N₂雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体とすることが好ましい。加熱時間については、0.5～10時間が好ましく、1～5時間がより好ましい。

[0070] 本実施形態において、上記加熱温度が250℃より低い場合は、有機テンプレートが多量に残留し、残留したテンプレートによってゼオライト細孔が閉塞する。異性化活性点は細孔ポアマウス付近に存在すると考えられており、上記の場合、細孔閉塞によって反応基質が細孔内へ拡散できなくなり、活性点が被覆されて異性化反応が進行しにくくなり、ノルマルパラフィンの転化率が十分に得られにくくなる傾向にある。一方、加熱温度が350℃を超える場合には、得られる水素化異性化触媒の異性化選択性が十分に向上しない。

[0071] 成型体を加熱して担体前駆体とするときの下限温度は280℃以上が好ましい。また、上限温度は330℃以下が好ましい。

[0072] 本実施形態では、上記成型体に含まれる有機テンプレートの一部が残留するように上記混合物を加熱することが好ましい。具体的には、後述の金属担持後の焼成を経て得られる水素化異性化触媒中のカーボン量が0.4～3.5質量%、好ましくは0.4～3.0質量%、より好ましくは0.4～2.

5質量%であり、当該触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積が0.02~0.12cc/gであり、当該触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積が0.01~0.12cc/gとなるように加熱条件を設定することが好ましい。

[0073] 次に、上記担体前駆体に白金塩及び／又はパラジウム塩を含ませた触媒前駆体を、分子状酸素を含む雰囲気下、350~400℃、好ましくは380~400℃、より好ましくは400℃の温度で焼成して、ゼオライトを含む担体に白金及び／又はパラジウムが担持された水素化異性化触媒を得る。なお、「分子状酸素を含む雰囲気下」とは、酸素ガスを含む気体、中でも好ましくは空気と接触することを意味する。焼成の時間は、0.5~10時間であることが好ましく、1~5時間であることがより好ましい。

[0074] 白金塩としては、例えば、塩化白金酸、テトラアンミンジニトロ白金、ジニトロアミノ白金、テトラアンミンジクロロ白金などが挙げられる。塩化物塩は反応時に塩酸が発生して装置腐食の恐れがあるため、塩化物塩以外で白金が高分散する白金塩であるテトラアンミンジニトロ白金が好ましい。

[0075] パラジウム塩としては、例えば、塩化パラジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、ジアミノパラジウム硝酸塩などが挙げられる。塩化物塩は反応時に塩酸が発生して装置腐食の恐れがあるため、塩化物塩以外でパラジウムが高分散するパラジウム塩であるテトラアンミンパラジウム硝酸塩が好ましい。

[0076] 本実施形態に係るゼオライトを含む担体における活性金属の担持量は、担体の質量を基準として、0.001~20質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましい。担持量が0.001質量%未満の場合には、所定の水素化／脱水素機能を付与することが困難となる。一方、担持量が20質量%を超える場合には、当該活性金属上での炭化水素の分解による軽質化が進行しやすくなり、目的とする留分の収率が低下する傾向にあり、さらには触媒コストの上昇を招く傾向にあるため好ましくない。

[0077] また、本実施形態に係る水素化異性化触媒が含イオウ化合物及び／又は含

窒素化合物を多く含む炭化水素油の水素化異性化に用いられる場合、触媒活性の持続性の観点から、活性金属として、ニッケル-コバルト、ニッケル-モリブデン、コバルト-モリブデン、ニッケル-モリブデン-コバルト、ニッケル-タングステン-コバルト等の組み合わせを含むことが好ましい。これらの金属の担持量は、担体の質量を基準として、0.001~50質量%が好ましく、0.01~30質量%がより好ましい。

[0078] 本実施形態では、上記担体前駆体に残留させた有機テンプレートが残留するように上記触媒前駆体を焼成することが好ましい。具体的には、得られる水素化異性化触媒中のカーボン量が0.4~3.5質量%、好ましくは0.4~3.0質量%、より好ましくは0.4~2.5質量%であり、当該触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積が0.02~0.12 cc/gであり、当該触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積が0.01~0.12 cc/gとなるように加熱条件を設定することが好ましい。水素化異性化触媒中のカーボン量は、酸素気流中燃焼-赤外線吸収法により測定される。具体的には、酸素気流中での当該触媒の燃焼により二酸化炭素ガスを発生させ、この二酸化炭素ガスの赤外線吸収量に基づき、炭素量が定量される。この測定には、炭素・硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製 EMI A-920V）を用いればよい。

[0079] 水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積は、窒素吸着測定と呼ばれる方法にて算出される。すなわち、触媒について、液体窒素温度（-196℃）で測定した窒素の物理吸着脱離等温線を解析、具体的には、液体窒素温度（-196℃）で測定した窒素の吸着等温線を t-p-l-o-t 法により解析することにより、触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積が算出される。また、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積についても、上記の窒素吸着測定により算出される。

[0080] 触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積 V_z は、例えば、バインダーがマイクロ細孔容積を有していない場合、水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積の値 V_0 と、触媒におけるゼオライトの含有割

合 M_z （質量%）から下記式に従って算出することができる。

$$V_z = V_c / M_z \times 100$$

- [0081] 本発明に係る水素化異性化触媒は、上記の焼成処理に続いて、好ましくは水素化異性化の反応を行う反応器に充填後に還元処理されたものであることが好ましい。具体的には、分子状水素を含む雰囲気下、好ましくは水素ガス流通下、好ましくは250～500℃、より好ましくは300～400℃にて、0.5～5時間程度の還元処理が施されたものであることが好ましい。このような工程により、炭化水素油の脱蠟に対する高い活性をより確実に触媒に付与することができる。
- [0082] 本発明に係る水素化異性化触媒の他の実施形態は、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライト、及びバインダーを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を含有し、触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積が0.02～0.12 cc/gである水素化異性化触媒であって、上記ゼオライトは、有機テンプレートを含む10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトに由来するものであり、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積が0.01～0.12 cc/gである。
- [0083] 上記の水素化異性化触媒は、上述した方法により製造することができる。触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積及び触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積は、イオン交換ゼオライトとバインダーとが含まれる混合物におけるイオン交換ゼオライトの配合量、当該混合物の N_2 雰囲気下での加熱条件、触媒前駆体の分子状酸素を含む雰囲気下での加熱条件を適宜調整することにより上記範囲内にすることができる。
- [0084] 原料油（石油由来炭化水素油及びFT合成油）は、炭素数が10以上であるノルマルパラフィンを含む。第1工程及び第3工程では、石油由来炭化水素油と水素化異性化触媒との接触により、ノルマルパラフィンを含む石油由来炭化水素油の一部又は全部が、イソパラフィンに転化する。第2工程

では、F T合成油と水素化異性化触媒との接触により、ノルマルパラフィンを含むF T合成油の一部又は全部が、イソパラフィンに転化する。

[0085] なお、炭化水素油の異性化とは、炭素数（分子量）が変化することなく、炭化水素油の分子構造のみが変化する反応をいう。炭化水素油の分解とは、炭化水素油の炭素数（分子量）の低下を伴う反応をいう。水素化異性化触媒を利用した接触脱蠟反応において、異性化だけではなく、炭化水素油及び異性化生成物の分解反応がある程度起きることがある。分解反応の生成物の炭素数（分子量）が、目的とする基油を構成することが許容される所定の範囲内に収まれば問題ない。つまり、分解生成物が基油の構成成分となってもよい。

[0086] 各水素化異性化工程の反応条件は以下の通りである。

[0087] 各水素化異性化工程では、原料油のうち大気圧下での沸点が360℃を超える留分の水素化異性化を行うことが好ましい。

[0088] 水素化異性化反応の温度は、200～450℃であることが好ましく、220～400℃であることがより好ましい。反応温度が200℃を下回る場合、原料油中に含まれるノルマルパラフィンの異性化が進行しにくくなり、ワックス成分の低減、除去が不十分になる傾向にある。一方、反応温度が450℃を超える場合、原料油の分解が顕著となり、目的とする炭化水素の収率が低下する傾向にある。

[0089] 水素化異性化反応の反応場（反応装置内）の圧力は、0.1～20MPaであることが好ましく、0.5～15MPaであることがより好ましい。反応圧力が0.1MPaを下回る場合、コーク生成による触媒の劣化が早まる傾向にある。一方、反応圧力が20MPaを超える場合、反応装置に耐圧性が要求されるため、装置建設のコストが高くなり、経済的なプロセスが実現しにくい傾向にある。

[0090] 水素化異性化反応における原料油の液空間速度は、0.1～10h⁻¹であることが好ましく、0.5～5h⁻¹であることがより好ましい。液空間速度が0.1h⁻¹未満の場合、原料油の分解が過度に進行しやすくなり、目的と

する潤滑油用基油の生産効率（収率）が低下する傾向にある。一方、液空間速度が 10 h^{-1} を超える場合、原料油中に含まれるノルマルパラフィンの異性化が進行しにくくなり、ワックス成分の低減、除去が不十分になる傾向にある。

[0091] 水素化異性化反応における原料油に対する水素の供給比率（水素／原料油比）は、 $50\sim 2000\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ であることが好ましく、 $100\sim 1500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ であることがより好ましい。 $200\sim 800\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ であることが特に好ましい。供給比率が $50\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 未満である場合、異性化反応と併発する水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱酸素反応により発生した硫化水素、アンモニアガス、水が、触媒上の活性金属に吸着して被毒する。また副反応で生成する微量のオレフィン等不純物の水素化が不十分となり、コーキングによる触媒失活を招く恐れがある。そのため、所定の触媒性能が得られ難くなる傾向がある。一方、供給比率が $2000\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ を超える場合、能力の高い水素供給設備を必要とするため、経済的なプロセスが実現し難い傾向にある。

[0092] 水素化異性化反応によるノルマルパラフィンの転化率は、得られる炭化水素の用途に応じて反応温度等の反応条件を調整することにより、自在に制御される。

[0093] 以上の水素化異性化工程によれば、原料油に含まれるノルマルパラフィンの軽質化を十分抑制しつつ、ノルマルパラフィンの異性化（すなわち脱蠟）を進行させることができる。これにより、常圧換算の沸点が 360°C を超える留分の割合が90容量%以上である潤滑油用基油を高い収率で得ることができる。

[0094] 各水素化異性化工程では、ノルマルパラフィンの転化率が実質的に100質量%となる条件下で、炭素数が10以上であるノルマルパラフィンを含む原料油を水素の存在下で水素化異性化触媒に接触させることが好ましい。ここで、「転化率が実質的に100質量%となる」とは、触媒に接触した後の原料油（生成油）中に含まれるノルマルパラフィンの含有量が0.1質

量%以下であることを意味する。ノルマルパラフィンの転化率は下記数式（1）で定義される。

$$R = (1 - M1 / M2) \times 100 \quad (1)$$

[0095] 数式（1）中、Rとは、ノルマルパラフィンの転化率（単位：質量%）である。M1とは、水素化異性化触媒に接触した後の原料油（生成油）に含まれる、炭素数がC_n以上であるノルマルパラフィンの総質量である。M2とは、水素化異性化触媒に接触する前の原料油に含まれる、炭素数がC_n以上であるノルマルパラフィンの総質量である。C_nとは、水素化異性化触媒に接触する前の原料油中に含まれる、炭素数が10以上であるノルマルパラフィンの炭素数うち、最小の炭素数である。

[0096] 上記のノルマルパラフィンの転化率を高める方法としては、例えば、水素化異性化の反応温度を高めることが挙げられる。転化率が高い場合、反応生成物（潤滑油用基油）中のノルマルパラフィンの含有率が低いので、潤滑油用基油の低温流動性を向上させることができる。しかし、反応温度を高めると、原料油及び異性化の生成物の分解反応が促進されるので、ノルマルパラフィンの転化率の上昇とともに軽質留分が増加する。この軽質留分の増加は、炭化水素油の粘度指数を低下させる。したがって、潤滑油用基油としての性能を所定の範囲に収めるためには、蒸留等によりこの軽質留分を分離、除去する必要がある。特に、米国石油協会（API： American Petroleum Institute）の潤滑油グレードの分類によるグループIII（粘度指数120以上、かつ、飽和分含有量90質量%以上、かつ、硫黄分含有量0.03質量%以下）およびグループIII+（粘度指数140以上、かつ、飽和分含有量90質量%以上、かつ、硫黄分含有量0.03質量%以下）等の高性能の潤滑油用基油を水素化異性化（接触脱蠟）によって製造する場合、ノルマルパラフィンの転化率を実質的に100%とする必要がある。しかし、従来の接触脱蠟用触媒を用いた潤滑油用基油の製造方法では、転化率を実質的に100%とする条件下で脱蠟を行うと、上記高性能の潤滑油用基油の収率が極端に低くなる。一方、本実施形態に係る潤

滑油用基油の製造方法によれば、ノルマルパラフィン転化率を実質的に100%となる条件で各水素化異性化工程を行った場合であっても、上記高性能の潤滑油用基油の収率を高めることができる。

[0097] 以上の水素化異性化工程によれば、分岐鎖構造を有する異性体の含有率が高い基油を得ることができる。特に、高品質の潤滑油用基油に対しては、ノルマルパラフィン含有量が0.1質量%以下であることが要求されるが、本実施形態によれば、この要求レベルを満たす潤滑油用基油を高収率で得ることができる。

[0098] 水素化精製処理を実施するための反応設備、及び第1工程、第2工程及び第3工程（水素化異性化工程）を実施する反応設備は、特に限定されない。各設備として、公知のものを使用することができる。各設備は、連続流通式、回分式、半回分式のいずれであってもよいが、生産性、効率の観点から、連続流通式であることが好ましい。各設備の触媒層は、固定床、流動床、攪拌床のいずれであってもよいが、設備費用等の面から固定床であることが好ましい。反応相は気液混相であることが好ましい。

[0099] 本実施形態は、各水素化異性化工程によって得た生成油に対して水素化仕上げ（hydrofinishing）を行う工程を備えてもよい。水素化仕上げでは、生成油を、金属が担持された水素化触媒に水素の存在下で接触させる。水素化触媒としては、例えば、白金および／またはパラジウムが担持されたアルミナが挙げられる。水素化仕上げにより、各水素化異性化工程（脱蠟工程）で得られた反応生成物（生成油）の色相、酸化安定性等が改良され、製品の品質を向上させることができる。各水素化異性化工程を行う反応器内に設けられた水素化異性化触媒の触媒層の下流側に水素化仕上げ用の触媒層を設けて、脱蠟工程に続けて水素化仕上げを行ってもよい。水素化仕上げは、脱蠟工程とは別の反応設備において実施してもよい。また、本実施形態では、水素化仕上げによって得た生成油に対して減圧蒸留を行って、基油の精製を行ってもよい。例えば、水素化仕上げによって得た生成油を、大気圧下での沸点が360℃以下である留分と、大気圧下での沸点が360℃

を超える留分と、に分離してもよい。さらに大気圧下での沸点が360℃を超える留分に対して減圧蒸留を行ってもよい。

[0100] 以上の本実施形態によれば、粘度指数が100を超え、飽和炭化水素の含有量が90質量%以上であり、硫黄化合物の含有率が10質量ppm以下であり、かつ窒素化合物の含有率が5質量ppm以下である潤滑油用基油を高収率で製造することが可能である。

実施例

[0101] 以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0102] [水素化異性化触媒E-1の製造]

<有機テンプレートを含むZSM-22ゼオライトの合成>

有機テンプレートを含む、Si/Alのモル比が45であり、結晶性アルミノシリケートからなるZSM-22ゼオライトを、以下の手順で合成した。以下では、ZSM-22ゼオライトを「ZSM-22」と記す。

[0103] まず、下記の4種類の水溶液を調製した。

溶液A： 1. 94gの水酸化カリウムを6.75mLのイオン交換水に溶解したもの。

溶液B： 1. 33gの硫酸アルミニウム18水塩を5mLのイオン交換水に溶解したもの。

溶液C： 4. 18gの1, 6-ヘキサンジアミン（有機テンプレート）を32.5mLのイオン交換水にて希釈したもの。

溶液D： 18gのコロイダルシリカを31mLのイオン交換水にて希釈したもの。コロイダルシリカとしては、Grace Davison社製Ludox AS-40を用いた。

[0104] 次に、溶液Aを溶液Bに加え、アルミニウム成分が完全に溶解するまで攪拌を行った。

この混合溶液に溶液Cを加えた後、室温にて激しく攪拌しながら、溶液A、B、Cの混合物を溶液Dに注入した。更に、ここへ結晶化を促進する「種結

晶」として、別途合成され、合成後に何ら特別な処理が行われていない ZSM-22 の粉末を 0.25 g 添加し、ゲル状物を得た。

[0105] 上記の操作にて得たゲル状物を、内容積 120 mL のステンレス鋼製オートクレーブ反応器に移し、オートクレーブ反応器を加熱したオーブン内のタンブリング装置上で回転させ、水熱合成反応を行った。オーブン内の温度は 150°C であった。水熱合成反応の実施時間は 60 時間であった。オートクレーブ反応器の回転速度は約 60 rpm であった。反応終了後、反応器を冷却後開放し、60°C の乾燥器中で一夜乾燥して、Si/Al 比が 45 である ZSM-22 を得た。

[0106] <有機テンプレートを含む ZSM-22 のイオン交換>

以下の操作により、アンモニウムイオンを含む水溶液で上記 ZSM-22 のイオン交換処理を行った。

[0107] ZSM-22 をフラスコ中に取り、ZSM-22 ゼオライト 1 g 当り 100 mL の 0.5 N-塩化アンモニウム水溶液を加え、6 時間加熱環流した。これを室温まで冷却した後、上澄み液を除去し、結晶性アルミノシリケートをイオン交換水で洗浄した。ここに、上記と同量の 0.5 N-塩化アンモニウム水溶液を再び加え、12 時間加熱環流した。

[0108] その後、固形分をろ過により採取し、イオン交換水で洗浄し、60°C の乾燥器中で一晩乾燥して、イオン交換された NH₄ 型 ZSM-22 を得た。この ZSM-22 は、有機テンプレートを含んだ状態でイオン交換されたものである。

[0109] <バインダー配合、成型、焼成>

上記で得た NH₄ 型 ZSM-22 と、バインダーであるアルミナとを質量比 7 : 3 にて混合し、ここに少量のイオン交換水を添加して混練した。得られた粘ちょうな流体を押し出し成型機に充填、成型し、直径約 1.6 mm、長さ約 10 mm の円筒状の成型体を得た。この成型体を、N₂ 雰囲気下、300°C にて 3 時間加熱して、担体前駆体を得た。

[0110] <白金担持、焼成>

テトラアンミンジニトロ白金 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 、およびテトラアンミンジニトロパラジウム $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ を、あらかじめ測定した担体前駆体の吸水量に相当するイオン交換水に溶解して含浸溶液を得た。この溶液を、上記の担体前駆体に初期湿潤法により含浸し、ZSM-22ゼオライトの質量に対して、0.3質量部の白金を担体前駆体に担持した。次に、得られた含浸物（触媒前駆体）を60℃の乾燥中で一晩乾燥した後、空気流通下、400℃で3時間焼成して、カーボン量が0.56質量%である水素化異性化触媒E-1を得た。なお、カーボン量は酸素気流中燃焼—赤外線吸収法で測定した。測定には、堀場製作所製EMIA-920Vを使用した。

[0111] 更に、得られた水素化異性化触媒E-1の単位質量当りのマイクロ細孔容積を以下の方法で算出した。まず、水素化異性化触媒に吸着した水分を除去するため、150℃、5時間の真空排気する前処理を行った。この前処理後の水素化異性化触媒について、日本ベル（株）社製BELSORP-maxを使用して液体窒素温度（-196℃）で窒素吸着測定を行った。そして、測定された窒素の吸着等温線をt-p-l-o-t法にて解析し、水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積（cc/g）を算出した。水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積は0.055（cc/g）であった。

[0112] 更に、水素化異性化触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積 V_z を、式 $V_z = V_c / M_z \times 100$ に従って算出した。式中、 V_c は水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積を示し、 M_z は触媒におけるゼオライトの含有割合（質量%）を示す。なお、バインダーとして用いたアルミナについて上記と同様に窒素吸着測定を行ったところ、アルミナがマイクロ細孔を有さないことが確認された。マイクロ細孔容積 V_z は0.079（cc/g）であった。

[0113] （実施例1）

<第1の水素化異性化工程>

石油由来炭化水素油として、反応温度350℃、水素分圧15MPa、水

素／油比 $500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 、液空間速度 1.0 h^{-1} で水素化精製処理を行った中東産原油の減圧軽油を準備した。減圧軽油の沸点の範囲は $380 \sim 440^\circ\text{C}$ であった。減圧軽油中の硫黄分の含有率は、 10 質量 ppm であった。第 1 の水素化異性化工程（第 1 工程）では、減圧軽油を水素化異性化工程用の反応器内に導入し、反応器内で減圧軽油を上記触媒 E-1 に接触させた。反応器内の水素圧は、 15 MPa に調整した。反応器に導入する水素ガスと原料油（減圧軽油）との比率である水素／油比は、 $500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ に調整した。反応器に導入する減圧軽油の液空間速度は、 1.5 h^{-1} に調整した。第 1 工程では、減圧軽油の水素化異性化反応（異性化脱蠟）を 30 日間継続した。

- [0114] 第 1 工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度は、 325°C であった。なお、反応温度とは、下記数式 (11) で表される分解率が 30% に維持され、且つ生成油の流動点が -15°C に維持される温度である。初期反応温度とは、減圧軽油の水素化異性化反応を開始して、分解率が 30% に達し、且つ生成油の流動点が -15°C に達した時点 T_1 における反応温度である。分解率は、水素化異性化によって得られた生成油のガスクロマトグラフィ法による分析結果から算出した。

$$\text{分解率 (質量\%)} = M_a / M_b \times 100 \quad (11)$$

M_a : 水素化異性化によって得られた生成油が含有する沸点 360°C 未満の留分の割合 (質量%)

M_b : 水素化異性化する前の原料油（石油由来炭化水素油）に含まれる沸点 360°C 以上の留分の割合 (質量%)

- [0115] 一般的に、水素化異性化工程では、時間の経過に伴い水素化異性化触媒が劣化して分解率が低下する。そのため、上記水素化異性化工程では、上記数式 (11) で表される分解率が 30% に維持され、生成油の流動点が -15°C に維持されるように、反応温度を初期反応温度から段階的に上昇させ続けて、低下する触媒活性を補った。したがって、反応温度が低いことは、水素化異性化触媒の被毒の程度が低いことを表す。反応温度が高いことは、水素

化異性化触媒の被毒の程度が高いことを表す。反応温度の上限値は 360°C とした。 360°C とは、水素化異性化反応によって得られる生成油中に多環式芳香族炭化水素類が生成して、生成油の色相の悪化が起こり始める温度である。仮に、触媒活性を補うために反応温度を 360°C よりも高い温度まで上げると、生成油の色相の悪化し、これから得られる基油製品の品質が劣化する。つまり、 360°C を超える反応温度では、触媒活性の補償と、色相の悪化の防止とを両立させることが困難になる。したがって、水素化異性化反応の反応温度を初期反応温度から 360°C まで上昇させるために要する時間 T_L は、水素化異性化触媒の寿命を意味する。時間 T_L が短いことは、触媒が短時間で劣化することを意味する。時間 T_L が長いことは、水素化異性化触媒を長時間使用することができることを意味する。

[0116] 水素化異性化反応の開始日（時点 T_1 ）から数えて30日目（時点 T_2 ）における減圧軽油の水素化異性化反応の反応温度は 335°C であった。

[0117] <第2の水素化異性化工程>

第1工程後、原料油を減圧軽油からFT合成油に切り替えて、第2の水素化異性化工程（第2工程）を開始した。第2工程で用いたFT合成油の沸点の範囲は $410\sim 540^{\circ}\text{C}$ であった。第2工程では、FT合成油を第1工程で用いた反応器内に導入した。そして、FT合成油を第1工程で用いた上記触媒E-1に接触させた。FT合成油中の硫黄分の含有率は、1質量ppm以下であった。第2工程におけるFT合成油の水素化異性化反応の初期反応温度（時点 T_2 における反応温度）は、 335°C であった。これらの事項以外は、第1工程と同様の方法で、第2工程におけるFT合成油の水素化異性化反応（異性化脱蠟）を10日間継続した。FT合成油の水素化異性化反応の開始日（時点 T_2 ）から数えて10日目（時点 T_3 ）におけるFT合成油の水素化異性化反応の反応温度は 327°C であった。

[0118] <第3の水素化異性化工程>

第2工程後、原料油をFT合成油から減圧軽油に切り替えて、第3の水素化異性化工程（第3工程）を開始した。第3工程の原料油である減圧軽油と

しては、第1工程と同じものを用いた。第3工程では、減圧軽油を第2工程で用いた反応器内に導入した。そして、減圧軽油を第2工程で用いた上記触媒E-1に接触させた。第3工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度（時点 T_3 における反応温度）は、 327°C であった。

[0119] 第1工程における減圧軽油の水素化異性化反応の開始日（時点 T_1 ）から、第3工程における減圧軽油の水素化異性化反応の反応温度が 360°C に到達するまでに要した時間 T_L は、650日であった。

[0120] （実施例2）

実施例2の第1工程では、減圧軽油の水素化異性化反応（異性化脱蠟）を10日間継続した。このこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2の第1工程、第2工程及び第3工程を実施した。

[0121] 実施例2の第1工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度は、 325°C であった。実施例2の時点 T_1 から数えて10日目（時点 T_2 ）における減圧軽油の水素化異性化反応の反応温度は、 330°C であった。つまり、実施例2の第2工程におけるFT合成油の水素化異性化反応の初期反応温度（時点 T_2 における反応温度）は、 330°C であった。実施例2のFT合成油の水素化異性化反応（第2工程）の開始日（時点 T_2 ）から数えて10日目（時点 T_3 ）におけるFT合成油の水素化異性化反応の反応温度は 326°C であった。つまり、実施例2の第3工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度（時点 T_3 における反応温度）は、 326°C であった。実施例2の時間 T_L は、742日であった。

[0122] （実施例3）

実施例3の第1工程では、減圧軽油の水素化異性化反応（異性化脱蠟）を10日間継続した。実施例3の第2工程では、FT合成油の水素化異性化反応（異性化脱蠟）を3日間継続した。これらのこと以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3の第1工程、第2工程及び第3工程を実施した。

[0123] 実施例3の第1工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度は、 325°C であった。実施例3の時点 T_1 から数えて10日目（時点 T_2 ）

における減圧軽油の水素化異性化反応の反応温度は、 330°C であった。つまり、実施例3の第2工程におけるF T合成油の水素化異性化反応の初期反応温度（時点 T_2 における反応温度）は、 330°C であった。実施例3のF T合成油の水素化異性化反応（第2工程）の開始日（時点 T_2 ）から数えて3日目（時点 T_3 ）における反応温度は 327°C であった。つまり、実施例3の第3工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度（時点 T_3 における反応温度）は、 327°C であった。実施例3の時間 T_L は、681日であった。

[0124] （比較例1）

比較例1では、第2工程及び第3工程を実施しなかった。

[0125] 実施例と同様の減圧軽油を用いて、実施例1と同様の方法で、比較例1の第1工程を実施した。比較例1の第1工程を、反応温度が 360°C に到達するまで継続した。比較例1の第1工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度は、 325°C であった。比較例1の時間 T_L は、411日であった。

[0126] （比較例2）

比較例2では、第2工程及び第3工程を実施しなかった。

[0127] 実施例1で用いた減圧軽油及びF T合成油を1：1の体積比で混合することにより、比較例2の原料油を調製した。比較例2の原料油中の硫黄分の含有率は、5質量ppmであった。原料油の組成が異なること以外は、実施例1と同様の方法で、比較例2の第1工程を実施した。比較例2の第1工程を、反応温度が 360°C に到達するまで継続した。比較例2の第1工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度は、 325°C であった。比較例2の時間 T_L は、487日であった。

[0128] （比較例3）

比較例3では、第2工程及び第3工程を実施しなかった。

[0129] 比較例3の石油由来炭化水素油として、反応温度 386°C 、水素分圧15 MPa、水素／油比 $500\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 、液空間速度 1.0h^{-1} で水素化精製

処理を行った中東産原油の減圧軽油を準備した。比較例3の減圧軽油の沸点の範囲は380～440℃であった。比較例3の減圧軽油中の硫黄分の含有率は、1質量ppm以下であった。このこと以外は実施例1と同様の方法で、比較例3の第1工程を実施した。比較例3の第1工程を、反応温度が360℃に到達するまで継続した。比較例3の第1工程における減圧軽油の水素化異性化反応の初期反応温度は、325℃であった。比較例3の時間 T_L は、606日であった。

[0130]

[表1]

表 1	硫黄分の含有率 (mass ppm)		第 1 工程の 実施時間 (日)	時点 T ₁ での 反応温度 (°C)	時点 T ₂ での 反応温度 (°C)	第 2 工程の 実施時間 (日)	時点 T ₃ での 反応温度 (°C)	時間 T _L (日)
	減圧軽油	F T 合成油						
実施例 1	10	1 以下	30	325	335	10	327	650
実施例 2	10	1 以下	10	325	330	10	326	742
実施例 3	10	1 以下	10	325	330	3	327	681
比較例 1	10	-	411	325	-	-	-	411
比較例 2	10	1 以下	487	325	-	-	-	487
比較例 3	1 以下	-	606	325	-	-	-	606

[0131] 実施例 1 の第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程の各時点における反応温度を図 1 a に示す。比較例 1 の第 1 工程の各時点における反応温度を図 1 b に示す。ただし、図 1 a 及び図 1 b は模式図である。

[0132] 実施例 1 ～ 3 における水素化異性化触媒の寿命（時間 T_L ）は、第 2 工程及び第 3 工程を実施しない比較例 1 ～ 3 に比べて長いことが確認された。

[0133] 比較例 2 の第 1 工程では、減圧軽油と F T 合成油との混合油であり、実施例 1 ～ 3 の減圧軽油よりも硫黄分の含有率が低い原料油を用いた。しかし、比較例 2 における水素化異性化触媒の寿命は、実施例 1 ～ 3 に比べて短いことが確認された。

[0134] 比較例 3 の第 1 工程では、実施例 1 ～ 3 の減圧軽油よりも硫黄分の含有率が低い減圧軽油を用いた。しかし、比較例 3 における水素化異性化触媒の寿命は、実施例 1 ～ 3 に比べて短いことが確認された。

産業上の利用可能性

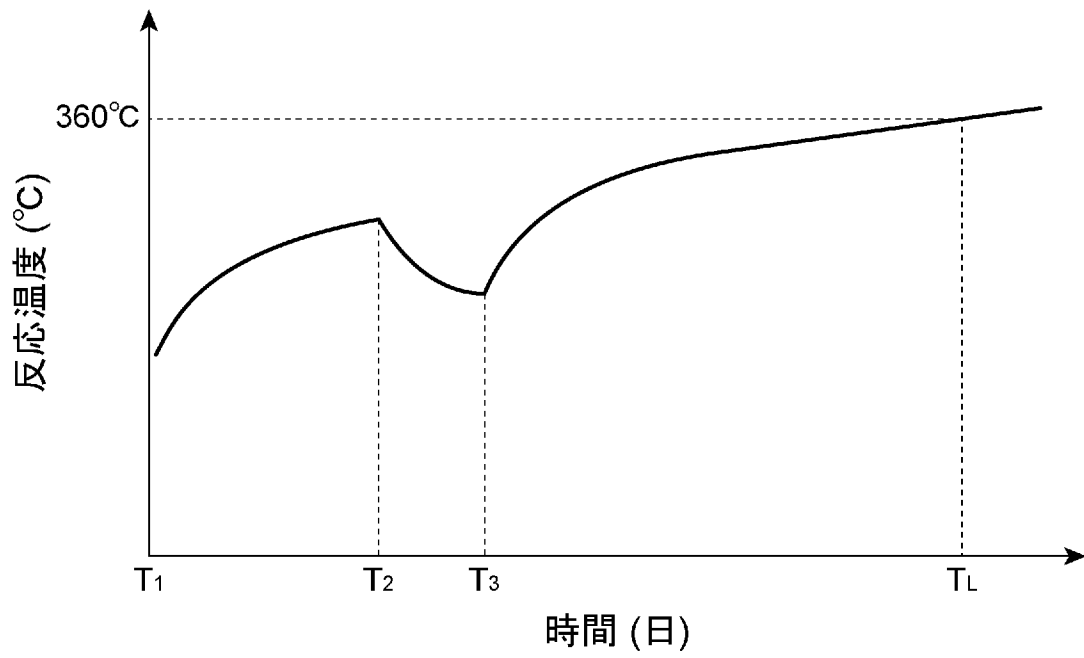
[0135] 本発明によれば、潤滑油用基油の製造に用いる水素化異性化触媒の寿命を向上させることが可能となる。

請求の範囲

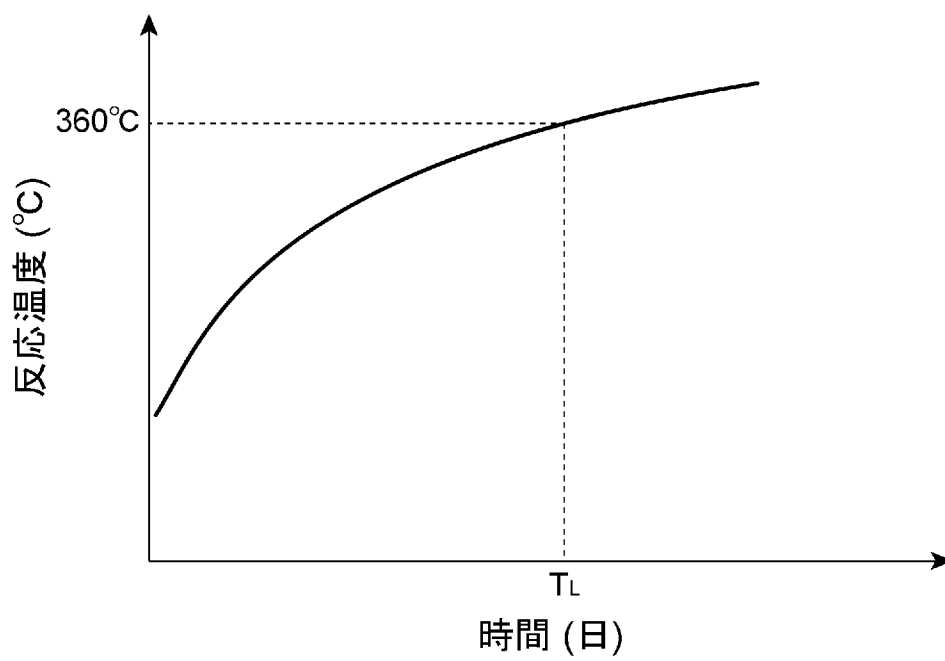
- [請求項1] 石油由来炭化水素油を水素化異性化触媒に接触させる第1の水素化異性化工程と、
- フィッシャー・トロプシュ反応によって合成される合成油を前記第1の水素化異性化工程で用いた前記水素化異性化触媒に接触させる第2の水素化異性化工程と、
- 石油由来炭化水素油を前記第2の水素化異性化工程で用いた前記水素化異性化触媒に接触させる第3の水素化異性化工程と、
- を備える、
- 潤滑油用基油の製造方法。
- [請求項2] 前記水素化異性化触媒はゼオライトを含有し、
- 前記ゼオライトは、有機テンプレートを含有し、10員環を含む一次元状細孔構造を有する、
- 請求項1に記載の潤滑油用基油の製造方法。
- [請求項3] 前記ゼオライトが、ZSM-22ゼオライト、ZSM-23ゼオライト、SSZ-32ゼオライト及びZSM-48ゼオライトからなる群より選択される少なくとも一種である、
- 請求項2に記載の潤滑油用基油の製造方法。
- [請求項4] 前記第2の水素化異性化工程の実施時間が1日以上である、
- 請求項1～3のいずれか一項に記載の潤滑油用基油の製造方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G45/64(2006.01)i, B01J29/06(2006.01)i, C01B39/04(2006.01)i, C10G45/58(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G45/64, B01J29/06, C01B39/04, C10G45/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-155187 A (Nippon Oil Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), entire text & US 2011/0270010 A1 & EP 2384815 A1 & WO 2010/074215 A1	1-4
A	WO 2012/005976 A2 (CHEVRON U.S.A. INC.), 12 January 2012 (12.01.2012), entire text & US 2011/0319685 A1 & CN 102666801 A	1-4
A	JP 2007-211057 A (Nippon Oil Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text & WO 2007/091518 A1	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2013 (23.04.13)

Date of mailing of the international search report
07 May, 2013 (07.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-270060 A (Nippon Oil Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text & WO 2007/113962 A1	1-4
P,A	WO 2012/105559 A1 (Japan Oil, Gas and Metals National Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text & JP 2012-162618 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C10G45/64(2006.01)i, B01J29/06(2006.01)i, C01B39/04(2006.01)i, C10G45/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C10G45/64, B01J29/06, C01B39/04, C10G45/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-155187 A (新日本石油株式会社) 2010.07.15, 全文 & US 2011/0270010 A1 & EP 2384815 A1 & WO 2010/074215 A1	1-4
A	WO 2012/005976 A2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 2012.01.12, 全文 & US 2011/0319685 A1 & CN 102666801 A	1-4
A	JP 2007-211057 A (新日本石油株式会社) 2007.08.23, 全文 & WO 2007/091518 A1	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23.04.2013	国際調査報告の発送日 07.05.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤代 亮	4V	3850
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-270060 A (新日本石油株式会社) 2007.10.18, 全文 & WO 2007/113962 A1	1-4
P, A	WO 2012/105559 A1 (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構) 2012.08.09, 全文 & JP 2012-162618 A	1-4