

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3841404号
(P3841404)

(45) 発行日 平成18年11月1日(2006.11.1)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

C10G 73/12 (2006.01)

F I

C10G 73/12

請求項の数 1 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-93268 (P2002-93268) (22) 出願日 平成14年2月22日 (2002.2.22) (65) 公開番号 特開2003-246988 (P2003-246988A) (43) 公開日 平成15年9月5日 (2003.9.5) 審査請求日 平成14年7月25日 (2002.7.25)</p>	<p>(73) 特許権者 000221797 東邦化学工業株式会社 東京都中央区明石町6番4号 (72) 発明者 羽賀 尚樹 神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化学工業内 (72) 発明者 平出 明幸 神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化学工業内 審査官 渡辺 陽子</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規脱ロウ助剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含ロウ炭化水素油及び脱ロウ助剤を脱ロウ溶剤に溶解し、冷却することによりワックスを析出させ、析出したワックスを液体/固体分離方法により除去し脱ロウ油を得るという脱ロウ方法であって、冷却時の冷却速度が30 /分以上の速度で冷却される工程を含む脱ロウ方法に使用される脱ロウ助剤であって、炭素数10~30のアルキル基を有する、少なくとも2種類のポリアルキル(メタ)アクリレート(A)、(B)の混合物であり、かつ(A)/(B)の重量比が3/97~97/3であることを特徴とした脱ロウ助剤。この脱ロウ助剤は、含ロウ炭化水素油に(A)、(B)それぞれを添加したときに、示差走査熱量計により30 /分の急冷で測定される、発熱開始温度が脱ロウ助剤を添加しない

10

$$-4.0 + T_a - t_a - 1.0 + T_a \quad (1)$$

$$T_a - t_b - 4.0 + T_a \quad (2)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油製造工程において溶剤脱ロウ法で使用される脱ロウ助剤に関するものであ

20

り、特に脱ロウ工程において含ロウ炭化水素油と脱ロウ助剤を脱ロウ溶剤に溶解させて冷却し、含ロウ炭化水素油に存在するワックスを析出させ、析出したワックスを液体/固体分離方法により分離を行ない、脱ロウ油を生成させる溶剤脱ロウ法で使用する脱ロウ助剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に原油から炭化水素油を製造するには、まず原油を常圧蒸留し、その残油を更に減圧蒸留することにより、低粘度から高粘度までの各種含ロウ炭化水素油及び減圧蒸留残油に分離する。また、減圧蒸留残油からこれらをさらに溶剤脱れき処理し、アスファルト分を除去することにより、最も粘度の高い含ロウ炭化水素油であるブライトストックを製造す

10

【0003】

こうして得られた各種粘度の含ロウ炭化水素油は、溶剤抽出、水素化精製及び脱ロウの組み合わせ、又は水素化分解、溶剤抽出、水素化精製及び脱ロウの組み合わせ等、一連の処理工程にかけられ、炭化水素油となる。

【0004】

これら上記の製造工程のうち脱ロウ工程は、含ロウ炭化水素油中のロウ分を除去し、低流動点の炭化水素油を製造する工程を言う。

【0005】

工業的に脱ロウ工程を行なう場合は途中プレスろ過を行なう時がある。この場合、含ロウ炭化水素油を溶剤不存在下で冷却しワックスを析出させて、これをプレスろ過する。一般的にプレスろ過工程を含む脱ロウ法では、粘度による制限のためライト系含ロウ炭化水素油しか処理できない。そのため、一般的には、ライト系、ヘビー系等の処理が可能な溶剤脱ロウ法が用いられる。溶剤脱ロウ法は、含ロウ炭化水素油、脱ロウ溶剤及び脱ロウ助剤を溶解し冷却を行ないながらワックスを析出させ、スラリーを形成させる。このスラリーを固体/液体分離機(ろ過、遠心分離等)に供給し、分離後脱ロウ溶剤を取り除き脱ロウ油を得る。

20

【0006】

溶剤脱ロウ法に使用する脱ロウ溶剤は、炭化水素類(プロパン、プロピレン、ブタン、ペンタンなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)及びその混合物)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン)、ケトン類と芳香族炭化水素との混合物(MEK/トルエン及びアセトン/ベンゼン)がある。

30

【0007】

溶剤脱ロウ工程で処理能力を制限する因子にスラリーからのワックスろ過速度がある、この速度は析出したワックスの結晶構造により影響を受ける。析出したワックスの結晶構造は、脱ロウ工程における操作条件によって影響される。特に冷却速度、攪拌速度、冷却温度等条件の変化により同じ含ロウ炭化水素油でも析出したワックスの寸法、結晶構造、結晶中における油等の状態は著しく変化し、ろ過速度及び脱ロウ油の収率に影響を及ぼす。特に含ロウ炭化水素油がブライトストックの場合、ワックス結晶は微細であるためろ過による分離において、ろ過速度低下、脱ロウ油収率の減少、微細結晶の通過による脱ロウ油の流動点上昇、フィルターの目詰まり等、度々トラブルを生じてきた。ろ過速度及び脱ロウ油収率向上には種々のプロセス上の改良が行なわれているが容易な操作でかつ効果の大きな方法に脱ロウ助剤を添加する方法が実施されている。特にプロパン脱ロウのような自己冷却式の脱ロウ法では脱ロウ助剤を添加することが必須とされてきた。

40

【0008】

脱ロウ助剤には、これまで下記の技術が公知の技術となっている。特公昭45-15379、特公昭49-26922、特開昭54-11104には、エチレン酢酸ビニル共重合物とポリアルキルアクリレートもしくは、ポリアルキルメタアクリレートとの混合使用による効果が記載されている。特開昭45-15379、特公昭49-46361、特開昭

50

53-129202には、アルキルナフタレン縮合物、もしくはポリアルキルメタクリレートとの混合の使用による効果が記載されている。特開昭53-121804、特開昭53-121803には、 α -オレフィン重合体、または α -オレフィンと酢酸ビニルとの共重合体の使用による効果が記載されている。特開昭40-4210、特開昭54-123102、特開昭57-30792、特開平7-316567には、ポリアルキルアクリレートの使用による効果が記載されている。特開昭55-89392には、ポリビニルピロリドンの使用による効果が記載されている。特開昭60-217218、特開昭61-247793には、フマル酸ジアルキルと酢酸ビニルとの共重合体の使用による効果が記載されている。

【0009】

これらの従来技術のうち、特公昭49-26922、特開昭54-11104、特開昭53-121804、特開昭53-121803、特開昭60-217218、特開昭61-247793では反応性の二重結合を持つ化合物（反応性モノマー）と酢酸ビニルとの共重合物の脱ロウ助剤としての使用が示されている。酢酸ビニル基をもつ化合物は、熱等により分解し、酢酸を生成することがある。酢酸は、鉄はもとよりSUS等の金属に対し腐食性もつため、装置に対する不安材料となる場合がある。

【0010】

また、特開昭45-15379、特公昭49-46361ではアルキルナフタレン縮合物の脱ロウ助剤としての使用が示されている。アルキルナフタレン縮合物は、一般に塩素化パラフィンを原料にし、フリーデルクラフツ反応によって得られるため、これに含有される塩素分は皆無とはいえない。近年あらゆる分野で塩素フリーの製品が強く望まれるようになってきている。

【0011】

加えて、従来技術に記載のポリアルキルアクリレートの脱ロウ助剤としての使用では、実験室の検討では良好な性能を示すが、冷却速度が30 /分以上の速度で冷却される工程を含む実機での評価においては、特にヘビー系の含ロウ炭化水素油に対し十分な効果があるとは言えず、さらに有効な助剤が求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、従来技術に記載した脱ロウ助剤を用いた脱ロウ方法では含ロウ炭化水素油の種類により汎用性がなく、又はこれらの化合物が構造上・製造上回避することができない短所（塩素を含有していること、分解時の生成物が装置を腐食すること等）が存在することにある。つまり、従来技術の助剤を用いた脱ロウ方法、例えば従来からあるポリアルキルメタクリレートの使用では、単独でライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油に効果が認められるものではなく、このため製造上塩素化合物を含有することを回避できないアルキルナフタレン縮合物または構造上分解時に低分子酸を遊離する可能性のある反応性モノマー/酢酸ビニル共重合物の使用が必要になってしまう。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、これら上記の問題を解決するため鋭意検討した結果、溶剤脱ロウ法において、実験室スケールの評価に実装置と同様のプレチリング工程（急冷工程）を加える事により、冷却速度が30 /分以上の速度で冷却される工程を含む実機での評価と相関のある脱ロウ助剤を見いだす事ができた。それらはさらに、どの含ロウ炭化水素油に対しても効果を示し、従来の脱ロウ助剤より過速度・脱ロウ油収率を向上させる事ができる、という発見に達した。

【0014】

すなわち本発明は、含ロウ炭化水素油及び脱ロウ助剤を脱ロウ溶剤に溶解し、冷却することによりワックスを析出させ、析出したワックスを液体/固体分離方法により除去し脱ロウ油を得るという脱ロウ方法であって、冷却時の冷却速度が30 /分以上の速度で冷却される工程を含む脱ロウ方法に使用される脱ロウ助剤であって、炭素数10~30のアル

10

20

30

40

50

キル基を有する、少なくとも2種類のポリアルキル(メタ)アクリレート(A)、(B)の混合物であり、かつ(A)/(B)の重量比が3/97~97/3であることを特徴とした脱ロウ助剤である。この脱ロウ助剤は、含ロウ炭化水素油に(A)、(B)それぞれを添加したときに、示差走査熱量計により30 /分の急冷で測定される、発熱開始温度が脱ロウ助剤を添加しないときの含ロウ炭化水素油の発熱開始温度(Ta)と(A)(0.25%)を添加したときの含ロウ炭化水素油の発熱開始温度(ta)および(B)(0.25%)を添加したときの含ロウ炭化水素油の発熱開始温度(tb)が下記の式(1)及び(2)の条件を満たす。

$$-4.0 + T_a \quad t_a - 1.0 + T_a \quad (1)$$

$$T_a \quad t_b \quad 4.0 + T_a \quad (2)$$

10

【0015】

本発明の脱ロウ助剤が効果を示す脱ロウ方法は、冷却速度が30 /分以上の速度で冷却される工程を含む溶剤脱ロウ法である。たとえば、常温で気体の炭化水素類(プロパン、プロピレン、ブタン、ブテンなど)を使用する脱ロウ方法、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)等及びその混合物)を使用する脱ロウ方法、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン等)を使用する脱ロウ方法、ケトン類と芳香族炭化水素との混合物(MEK/トルエン、アセトン/ベンゼン等)を使用する脱ロウ方法等である。

【0016】

(A)、(B)はアルキル基の炭素数が10~30のアルキル(メタ)アクリレートであるが、これは単一であっても混合物であっても良い。一般的な例としては、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、ドコシルアクリレート等とこれらの混合物があげられる

20

【0017】

(A)と(B)の存在質量比率は、(A):(B)で示した時3:97~97:3の範囲内であることが、性能上望ましい。

【0018】

さらに、(A)は炭素数10~20のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000であることが好ましい。また、(B)は炭素数16~30のアルキル鎖長を有し重量平均分子量10,000~800,000であることが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さい時は、脱ロウ助剤としての性能が発揮できない場合があり、重量平均分子量が800,000より大きい時は、含脱ロウ炭化水素油または脱ロウ溶剤への溶解性が悪化する。

30

【0019】

(A)、(B)の合成は、従来技術による任意の方法である。例えば、炭素数10~30のアルコールとメタクリル酸もしくはアクリル酸をエステル化反応、これら過酸化物またはアゾビス系の化合物を開始剤として用いるラジカル重合や、加熱による熱重合によって得ることも可能である。

40

【0020】

尚、本発明に関する脱ロウ助剤は、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を添加しても良い。脱ロウ性能上(ろ過速度、脱ロウ油収率向上の点で)併用可能と考えられるものとしては、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートのコポリマー、アルキルナフタレン縮合物、エチレンと酢酸ビニルの共重合物等が考えられる。

【0021】

【発明の実施の形態】

含ロウ炭化水素油を脱ロウ溶剤に溶かし本発明の脱ロウ助剤を添加し均一にし加熱する。

50

次いで、混合物を所定の温度まで冷却する、この冷却において析出ワックス、脱ロウ油、脱ロウ溶剤、脱ロウ助剤から成るスラリーを生成させ、次いでスラリーをろ過によりワックス分離を行ない、脱ロウ溶剤を除去することにより脱ロウ油を得る。この時のろ過速度、脱ロウ油収率を測定し脱ロウ助剤の性能を評価した。

【0022】

示差走査熱量計による発熱開始温度の測定は、セイコーインスツルメンツ（株）社製熱分析装置DSC6200を使用し、ポリ（メタ）アクリレート0.25重量%を含ロウ炭化水素油に添加し溶解混合を行ない、この混合物を5mg採取し、140 から - 30 まで30 /分の冷却速度で冷却した時、外挿により発熱が始まった温度を発熱開始温度とした。

10

【0023】

【実施例】

以下に（A）、（B）の合成例、実施例、試験方法をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの（A）、（B）の合成例、実施例、試験方法に限定されるものではない。

【0024】

【合成例】

合成例1

炭素数12～18（C12 = 15%、C14 = 18%、C16 = 25%、C18 = 42%）のアルキルメタアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤を添加し、100 に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量40万のポリアルキルメタアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤（1）とした。

20

【0025】

合成例2

炭素数18～22（C18 = 43%、C20 = 11%、C22 = 44%）のアルキルアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤を添加し、100 に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量40万のポリアルキルアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤（2）とした。

30

【0026】

合成例3

炭素数6～10（C6 = 5%、C8 = 75%、C10 = 20%）のアルキルメタアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤を添加し、100 に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量40万のポリアルキルメタアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤（3）とした。

【0027】

合成例4

炭素数12～15（C12 = 20%、C13 = 31%、C14 = 33%、C15 = 16%）のアルキルアクリレート40部と鉱油60部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤を添加し、100 に加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量40万のポリアルキルアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を助剤（4）とした。

40

【0028】

各助剤の発熱開始温度測定方法

助剤をポリマー分で0.25重量%になるように含ロウ炭化水素油（発熱開始温度46.7）に添加し溶解混合を行ない、この混合物を5mg採取し、140 から - 30 まで30 /分の冷却速度で冷却した時、外挿により発熱が始まった温度を発熱開始温度とした。

50

【0029】

試験方法

含ロウ炭化水素油（ヘビー系、発熱開始温度46.7）をノルマルヘキサン（含ロウ炭化水素油に対し4.0倍）に50で加熱し溶解させ、そこへ、上記で合成した脱ロウ助剤を加え攪拌しながら冷却速度30/分で30まで冷却を行ないその後冷却速度2/分で-40まで冷却を行ない、その後ワックス、ノルマルヘキサン、脱ロウ油、脱ロウ助剤から成るスラリーを、ジャケット付ブフナーロートに-40の冷媒を循環させ、-40にて、600mmHgで減圧ろ過を行なった。この時2分間で、ろ過されたる液量を測定し、下記の式からろ過速度を求めた。また得られたる液と、ろ過後ワックスの各々含有するノルマルヘキサンをエバポレーターで減圧トッピングすることにより除去し、それぞれの重量を測定して、下記の式から脱ロウ油収率を求めた。

10

【0030】

ろ過速度の計算式 ($\text{ml} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$)

【数1】

$$\frac{\text{ろ液が120秒で濾過されるろ過量 (ml)}}{120 (\text{s}) \times \text{有効ろ過面積 (cm}^2\text{)}} = \text{ろ過速度}$$

【0031】

脱ロウ油収率の計算式 (質量%)

【数2】

$$\frac{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} \times 100}{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} + \text{ノルマルヘキサン除去後のワックス質量}} = \text{脱ロウ油収率}$$

20

【0032】

実施例1

合成例1で得られた本発明の助剤(1)0.50gと、合成例2で得られた助剤(2)0.50gを、加温しながらヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明の助剤(1)と助剤(2)の添加量をヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.5質量%（助剤の純分換算で0.20%）に設定し、試験を行なった。

【0033】

実施例2

合成例1で得られた本発明の助剤(1)0.90gと合成例2で得られた助剤(2)0.10gを、加温しながらヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明の助剤(1)と助剤(2)の添加量をヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.5質量%（助剤の純分換算で0.20%）に設定し、試験を行なった。

【0034】

実施例3

合成例1で得られた本発明の助剤(1)0.10gと合成例2で得られた助剤(2)0.90gを、加温しながらヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明の助剤(1)と助剤(2)の添加量をヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.5質量%（助剤の純分換算で0.20%）に設定し、試験を行なった。

30

【0035】

比較例1

合成例3で得られた助剤(3)0.50gと合成例4で得られた助剤(4)0.50gを、加温しながらヘビー系含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤(3)と助剤(4)の添加量をヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.5質量%（助剤の純分換算で0.20%）に設定し、試験を行なった。

40

50

【0036】

比較例 2

合成例 1 で得られた本発明の助剤 (1) と合成例 4 で得られた助剤 (3) 0.50 g を、加温しながらライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油 200 g にそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン 700 ml を加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤 (1) と助剤 (3) の添加量をヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ 0.5 質量% (助剤の純分換算で 0.20%) に設定し、試験を行なった。

【0037】

比較例 3

合成例 2 で得られた本発明の助剤 (2) と合成例 3 で得られた助剤 (4) 0.50 g を、加温しながらヘビー系含ロウ炭化水素油 200 g にそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン 700 ml を加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、助剤 (2) と助剤 (4) 0.3 g の添加量をライト系、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ 0.5 質量% (助剤の純分換算で 0.20%) に設定し、試験を行なった。

【0038】

比較例 4

助剤を使用せずにヘビー系含ロウ炭化水素油について試験を行なった。

【0039】

以上の各助剤と含ロウ炭化水素油の混合物の発熱開始温度を表 1、使用例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4 で得られたヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能を表 2 に示した。

【0040】

【表 1】

助剤	発熱開始温度(°C)
無添加	46.7
(1)	48.5
(2)	44.0
(3)	46.2
(4)	47.0

【0041】

【表 2】

ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算) (%)	ろ過速度 (ml/s·cm ²)	脱ロウ油 収率(%)
使用例 1	(1) / (2)	(1) / (2) = 0.10 : 0.10	2.0	68.0
使用例 2	(1) / (2)	(1) / (2) = 0.18 : 0.02	2.2	65.2
使用例 3	(1) / (2)	(1) / (2) = 0.02 : 0.18	2.5	63.6
比較例 1	(3) / (4)	(3) / (4) = 0.10 : 0.10	1.2	52.6
比較例 2	(1) / (3)	(1) / (3) = 0.10 : 0.10	1.5	54.5
比較例 3	(2) / (4)	(2) / (4) = 0.10 : 0.10	1.5	55.1
比較例 7	無添加	—	0.7	49.5

【0042】

【発明の効果】

表 2 より明らかな様に、本発明品の脱ロウ助剤を、急冷工程を含む脱ロウ工程において使用すると、ろ過速度・脱ロウ油収率共に大幅に改善される。これは本発明品による格別の効果である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-229990(JP,A)
米国特許第05098550(US,A)
特開昭63-199289(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 73