

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6009197号  
(P6009197)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C 1 O G 45/60</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 45/60
<b>C 1 O G 71/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 71/00
<b>C 1 O M 177/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 177/00
C 1 O M 101/02	(2006.01)	C 1 O M 101/02
C 1 O N 20/02	(2006.01)	C 1 O N 20:02

請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-82515 (P2012-82515)  
 (22) 出願日 平成24年3月30日(2012.3.30)  
 (65) 公開番号 特開2013-209603 (P2013-209603A)  
 (43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)  
 審査請求日 平成26年3月25日(2014.3.25)

(73) 特許権者 000004444  
 J X エネルギー株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100113435  
 弁理士 黒木 義樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100169454  
 弁理士 平野 裕之  
 (72) 発明者 岩間 真理絵  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油基油の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S A E - 2 0 の潤滑油基油、又は S A E - 3 0 + の潤滑油基油を得る潤滑油基油の製造方法であって、

ノルマルパラフィンを含む沸点 3 3 0 以上のワックス留分を、沸点範囲が 3 3 0 以上 4 7 0 未満の軽質炭化水素油留分、沸点範囲が 4 7 0 以上 5 2 0 未満の S A E 2 0 に対応する留分及び沸点範囲が 5 2 0 以上の S A E 3 0 + に対応する留分に分留する工程と、

前記 S A E 2 0 に対応する留分及び前記軽質炭化水素油留分、又は、前記 S A E 3 0 + に対応する留分及び前記軽質炭化水素油留分、を混合して得られる基油原料油を、水素の存在下、水素化異性化触媒と接触させる工程と、を備えることを特徴とする潤滑油基油の製造方法。

【請求項2】

前記基油原料油における前記軽質炭化水素油留分の含有量が前記基油原料油全量を 1 0 0 容量部としたときに 1 0 容量部以上 4 0 容量部以下であることを特徴とする請求項1に記載の潤滑油基油の製造方法。

【請求項3】

前記水素化異性化触媒が、モレキュラーシーブを含む担体と、該担体に担持された、周期表第 8 族、第 9 族及び第 1 0 族に属する金属、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む触媒組成物、を焼成して得られるもので

あることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油基油の製造方法。

【請求項 4】

前記水素化異性化触媒が、10 員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、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、

前記水素化異性化触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積が 0.02 ~ 0.11 ml / g であり、

前記水素化異性化触媒に含有される前記ゼオライトの単位質量当たりのミクロ細孔容積が 0.04 ~ 0.12 ml / g であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油基油の製造方法。

【請求項 5】

前記水素化異性化触媒が、

有機テンプレート含有し 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、N<sub>2</sub> 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、前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 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、を備える水素化異性化触媒の製造方法により得られるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油基油の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油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。そのため、これらの製品に用いられる基油は、低温流動性の低下の原因となる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などのワックス成分が、完全に若しくは部分的に、除去されている又はワックス成分以外のものに転換されていることが望ましい。

【0003】

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、液化プロパンや MEK 等の溶媒によりワックス成分を抽出する方法が知られている。しかし、この方法は運転コストが大きい上にワックス除去による製品収率の低下問題がある。

【0004】

溶剤脱蠟によって潤滑油基油を製造する場合、最終的に得られる潤滑油基油の酸化安定性の改善を目的として溶剤脱蠟の前後に、フルフルール、N - メチル - 2 - ピロリジノン、テトラヒドロフラン等により芳香族分を抽出除去することが行われる。この処理は潤滑油基油の収率を更に低下させてしまう。

【0005】

溶剤脱蠟よりも潤滑油基油の収率を高められる方法として、触媒によって炭化水素油中のワックス成分を非ワックス成分へと転換する方法がある。この方法として、例えば、炭化水素油を、水素存在下で、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接触せしめ、炭化水素中のノルマルパラフィンをイソパラフィンに異性化する異性化脱蠟が知られている。

【0006】

異性化脱蠟に使用される二元機能触媒としては、固体酸、中でもゼオライト等からなるモレキュラーシーブ及び周期表第 8 ~ 10 族あるいは第 6 族に属する金属を含む触媒、特にモレキュラーシーブ上に上記の金属を担持した触媒が知られている（例えば、下記特許文献 1 を参照）。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2006-502297号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

潤滑油基油を用いた製品は、使用目的によっていくつかの種類が存在する。製品において求められる低温性能や粘度特性は油種ごとに異なるため、異性化脱蠟の際にはあらかじめ蒸留によって分留したそれぞれの製品の原料油を、油種ごとに最適な反応温度において個別に異性化脱蠟処理をすることが一般的であった。

10

【0009】

異性化脱蠟は一般に、反応器での反応温度が高いほど迅速に異性化反応が進行するが、一方で分解反応も進行して生成油が軽質化し製品の収率が減少する。このため、異性化脱蠟における反応温度は、生成油に求められる性能と生産量を満足する範囲においてなるべく低温であることが望ましい。しかし、潤滑油用基油に適した低温流動性に優れた生成油を得る場合、ノルマルパラフィンの転化率が十分高くなるように反応温度を設定する必要があり、性能と生産量との両立が難しい。特に、重質炭化水素油の異性化脱蠟の反応温度は軽質炭化水素油と比較して高い温度が必要とされるので、重質な潤滑油基油の収率を向上させることは難しい。

20

【0010】

本発明は、重質な潤滑油基油を効率よく製造することが可能な潤滑油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】

【0011】

本発明の潤滑油基油の製造方法は、沸点が470 以上であるノルマルパラフィンを含む重質炭化水素油と、沸点が330 以上470 未満であるノルマルパラフィンを含む軽質炭化水素油と、を混合して得られる基油原料油を、水素の存在下、水素化異性化触媒と接触させる工程、を備えることを特徴とする。

【0012】

本明細書において沸点とは常圧(101.325 kPa)での値をいう。

30

【0013】

本発明の潤滑油基油の製造方法によれば、上記特定の重質炭化水素油に上記特定の軽質炭化水素油を混合した基油原料油を異性化脱蠟することにより、重質炭化水素油の異性化反応に必要な反応温度を下げることができ、重質炭化水素油に相当する潤滑油基油の収率を向上させることができる。また、重質炭化水素油の異性化反応に必要な反応温度を、重質炭化水素油を単独で異性化脱蠟するときに必要な反応温度と軽質炭化水素油を単独で異性化脱蠟するときに必要な反応温度との相加平均よりも低くすることができる。これらの理由について本発明者らは、原料油に軽質炭化水素油が存在することにより原料油と触媒との接触効率が改善し、効率よく異性化反応が進行したことによるものと考えている。

40

【0014】

また、本発明の潤滑油基油の製造方法によれば、重質炭化水素油の異性化脱蠟における反応温度を下げられるので、同じ異性化脱蠟の反応器を用いて次に反応温度が低い異性化脱蠟を行うときの反応温度の調整時間を短縮することができる。これにより油種が異なる潤滑油基油の製造における製造効率を向上させることができる。

【0015】

本発明の潤滑油基油の製造方法において、上記重質炭化水素油の沸点が470 以上であり、上記軽質炭化水素油の沸点が470 未満であることが好ましい。

【0016】

本発明の潤滑油基油の製造方法において、上記軽質炭化水素油の含有量は、上記基油原

50

料油全量を100容量部としたときに10容量部以上40容量部以下であることが好ましい。

【0017】

本発明の潤滑油基油の製造方法において、上記水素化異性化触媒が、モレキュラーシーブを含む担体と、該担体に担持された、周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の金属と、を含む触媒組成物、を焼成して得られるものであることが好ましい。

【0018】

また、上記水素化異性化触媒は、高い異性化選択性が得られる点で、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、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、水素化異性化触媒の単位質量当たりのマイクロ細孔容積が0.02~0.11cc/gであり、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当たりのマイクロ細孔容積が0.04~0.12cc/gであることが好ましい。

10

【0019】

また、上記水素化異性化触媒は、高い異性化選択性が得られる点で、有機テンプレート含有し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、N<sub>2</sub>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、を備える水素化異性化触媒の製造方法によって得られるものであることがさらに好ましい。

20

【0020】

本明細書において、水素化異性化触媒の単位質量当た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、触媒の単位質量当た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た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。

30

【0021】

本明細書においてマイクロ細孔とは、国際純正・応用化学連合IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)で定義されている「直径が2nm以下の細孔」を指す。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、重質な潤滑油基油を効率よく製造することが可能な潤滑油基油の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

40

【図1】本発明に係る潤滑油基油の製造方法が実施される炭化水素油の製造システムの一実施形態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、図1を参照しながら、本発明について説明する。図1は、本実施形態に係る潤滑油基油の製造方法が実施される製造システムの一実施形態を示す。製造システム100は、第1精留塔10、軽質炭化水素油貯槽20、第1の重質炭化水素油貯槽30、第2の重質炭化水素油貯槽40、水素化異性化装置50、水素化処理装置60、第2精留塔65及び第3精留塔70を備える。第1精留塔10には、潤滑油基油の原料となるワックス留分を第1精留塔10に供給するためのラインL1が接続されている。また、第1精留塔10

50

には、第1精留塔10で分留された軽質炭化水素油、第1の重質炭化水素油及び第2の重質炭化水素油をそれぞれ軽質炭化水素油貯槽20、第1の重質炭化水素油貯槽30及び第2の重質炭化水素油貯槽40に移送するためのラインL2、L3及びL4が接続されている。軽質炭化水素油貯槽20、第1の重質炭化水素油貯槽30及び第2の重質炭化水素油貯槽40には貯留された炭化水素油を後段へと移送するためのラインL12、L13及びL14がそれぞれ接続されている。ラインL12、L13及びL14はライン15に接続されており、このライン15を介して所定の炭化水素油を所定の割合で混合した混合油を水素化異性化装置50に供給することができる。水素化異性化装置50には水素化異性化によって得られる生成油を水素化処理装置60に移送するためのラインL16が接続されている。水素化処理装置60には水素化仕上げを施した生成油を第2精留塔65に移送するラインL17が接続されている。第2精留塔65には、第2精留塔65で分留されたナフサ留分、灯軽油留分及び潤滑油留分を取り出すためのラインL18、L19及びL20が接続されている。ラインL20は第3精留塔70に接続され、潤滑油留分を第3精留塔70に供給することができる。第3精留塔70には、第3精留塔70で分留された各種の潤滑油基油を取り出すためのラインL22、L23及びL24が接続されている。なお、「ライン」とは流体を移送するための配管を意味する。

10

**【0025】**

製造システム100を用いた本実施形態に係る潤滑油基油の製造方法について説明する。本実施形態に係る方法は、下記の工程S1～S5を備える。

**【0026】**

20

工程S1では、第1精留塔10において、ワックス留分を重質炭化水素油及び軽質炭化水素油に分留する。本実施形態においては、ワックス留分を第1の重質炭化水素油、第1の重質炭化水素油よりも重質な第2の重質炭化水素油及び軽質炭化水素油に分留している。

**【0027】**

工程S2では、水素化異性化装置50において、沸点が470以上であるノルマルパラフィンを含む重質炭化水素油と、沸点が330以上470未満であるノルマルパラフィンを含む軽質炭化水素油と、を混合して得られる基油原料油を、水素の存在下、水素化異性化触媒と接触させる。

**【0028】**

30

工程S3では、水素化処理装置60において、水素化異性化装置50から得られる生成油を水素化仕上げする。

**【0029】**

工程S4では、第2精留塔65において、水素化処理装置60で水素化仕上げされた生成油を常圧蒸留により、ナフサ留分、灯軽油留分及び潤滑油留分に分留する。

**【0030】**

工程S5では、第3精留塔70において、第2精留塔65でボトム油として得られる潤滑油留分を各種の潤滑油基油に分留する。

**【0031】**

以下、工程S1～S5をそれぞれ更に詳細に説明する。

40

**【0032】**

(工程S1)

重質炭化水素油及び軽質炭化水素油は、例えば、成分としてノルマルパラフィンを含む沸点330以上のワックス留分を分留することにより得ることができる。

**【0033】**

沸点330以上のワックス留分を得るための原料油としては、例えば、重質軽油、減圧軽油、潤滑油ラフィネート、ブライトストック、スラックワックス(粗蠟)、蠟下油、脱油蠟、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、合成油、FT合成油、FT合成ワックス、高流動点ポリオレフィン、直鎖オレフィンワックスなどが挙げられる。特に、常圧残油、減圧軽油、減圧残油、スラックワックス、FT合成油

50

、F T合成ワックスを用いることが好ましい。これらは、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。さらに、これらの油は、水素化処理又は軽度の水素化分解を施されたものであることが好ましい。これらの処理により、含硫黄化合物、含窒素化合物等の水素化異性化触媒の活性低下をもたらす物質、及び芳香族炭化水素、ナフテン系炭化水素等の潤滑油基油の粘度指数を低下する物質を低減あるいは除去することができる。

【0034】

上記原料油が沸点330 以下の軽質留分を20容量%以上含む場合は、常圧蒸留塔に供して沸点330 以下の軽質留分を除去することが好ましい。

【0035】

本実施形態においては、減圧蒸留によって、330 以上470 未満の留分からなる軽質炭化水素油及び470 以上520 未満の留分からなる第1の重質炭化水素油を精留塔の中段から抽出し、520 以上の留分からなる第2の重質炭化水素油を塔底から抜き出すことで3つの留分を得ている。これらの留分は、次の工程S2において、第1の重質炭化水素油と軽質炭化水素油、第2の重質炭化水素油と軽質炭化水素油、又は、第1の重質炭化水素油及び第2の重質炭化水素油と軽質炭化水素油の組み合わせでそれぞれ混合され、水素化異性化処理が施される。

【0036】

ただし、本発明で用いられる重質炭化水素及び軽質炭化水素油の組み合わせは、上記のものに限定されず、目的とする潤滑油基油に応じて適宜変更が可能である。

【0037】

(工程S2)

本実施形態においては、沸点が470 以上であるノルマルパラフィンを含む重質炭化水素油と、沸点が330 以上470 未満であるノルマルパラフィンを含む軽質炭化水素油とを混合することにより得られる基油原料油として、上述した第1の重質炭化水素油と軽質炭化水素油、第2の重質炭化水素油と軽質炭化水素油、又は、第1の重質炭化水素油及び第2の重質炭化水素油と軽質炭化水素油の組み合わせを用いることができる。

【0038】

重質炭化水素及び軽質炭化水素油を混合する手段としては、タンクから反応器へと原料を供給する配管の中においてそれぞれの原料を混合する方法や、もしくは反応器の前段に設置した槽の中で混合を行う方法が挙げられる。

【0039】

重質炭化水素油は、最終製品である基油に低沸点成分が著しくオーバーラップすることを防止する観点から、T5が480 以上であることが好ましく、490 以上がより好ましい。

【0040】

軽質炭化水素油は、重質留分とのオーバーラップ成分を少なくして蒸留の効率を向上させる観点から、T95が460 以下であることが好ましく、450 以下がより好ましい。

【0041】

重質炭化水素及び軽質炭化水素油の混合割合は、上記基油原料油全量を100容量部としたときに、上記軽質炭化水素油の含有量が10容量部以上40容量部以下であることが好ましく、20容量部以上40容量部以下であることがより好ましい。これらの範囲で軽質炭化水素油を重質炭化水素に混合することにより、重質炭化水素油への軽質炭化水素油混合による異性化反応温度の低減効果を十分に発揮させることができ、かつ主目的製品留分である重質基油を効率よく製造することができる。

【0042】

本実施形態において用いられる水素化異性化触媒としては、モレキュラーシーブを含む担体と、該担体に担持された、周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の金属と、を含有する触

10

20

30

40

50

媒が挙げられる。

【0043】

潤滑油基油の製造効率を更に向上させる観点から、水素化異性化触媒が、有機テンプレートが含まれるモレキュラーシーブを溶液中でイオン交換することにより得られるイオン交換モレキュラーシーブと、該イオン交換モレキュラーシーブ上に担持された、周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の金属と、を含む触媒組成物、を焼成して得られるものであることが好ましい。

【0044】

イオン交換モレキュラーシーブの原料となる有機テンプレートが含まれるモレキュラーシーブは、有機テンプレートの存在下に水熱合成されるもの（以下、「合成モレキュラーシーブ」という場合もある）であれば特に限定されない。本実施形態においては、合成モレキュラーシーブがゼオライトであることが好ましい。

10

【0045】

ゼオライトは、ノルマルパラフィンの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員環又は8員環からなる細孔構造を有するものであることが好ましい。このようなゼオライトとして具体的には、10員環からなる細孔構造を有するAEL、EUO、FER、HEU、MEL、MFI、NES、TON、MTT、WEI、\*MRE及びSSZ-32、並びに、8員環からなる細孔構造を有するANA、CHA、ERI、GIS、KFI、LTA、NAT、PAU、YUG、及びDDR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。

20

【0046】

上記の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、10員環からなる一次元状細孔構造を有するTON、MTT構造を有するゼオライト、及び、\*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。

30

【0047】

合成モレキュラーシーブとして、上記ZSM-22、ZSM-23又はZSM-48ゼオライトを用いる場合、これらの結晶性アルミノシリケートにおけ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、20~300であることがより好ましい。Si/Al比が下限値未満の場合には、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の選択性が低下し、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/Al比が上限値を超える場合には、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。

40

【0048】

モレキュラーシーブを水熱合成する際に用いられる有機テンプレートは、合成するモレキュラーシーブの構造に応じて選択されるものであるが、モレキュラーシーブは通常アルカリ条件下で合成されるものであるため、合成原料の性状に与える影響を小さくできる点で、アミン誘導体であることが好ましい。

【0049】

更に、有機テンプレートは、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1種で

50

あることがより好ましい。

【0050】

本実施形態において、有機テンプレートを含むモレキュラーシーブは、焼成により有機テンプレートが実質的に全て除去されていないことが好ましい。すなわち、イオン交換による有機テンプレートの除去を行う前に、合成モレキュラーシーブの焼成を全く行わないか、あるいは焼成を行う場合であっても、有機テンプレートが実質的に全て燃焼、除去される条件（特には、高温）で焼成が行われなければよい。分子状酸素を含む雰囲気下に合成モレキュラーシーブの焼成を行う場合、有機テンプレートが実質的に全て燃焼、除去されないように、焼成温度は約500以下が好ましく、450以下がより好ましく、400以下が更により好ましい。本実施形態において最も好ましいのは、イオン交換による有機テンプレートの除去を行う前に、合成モレキュラーシーブの焼成を全く行わないことである。

10

【0051】

本実施形態に係るイオン交換モレキュラーシーブは、有機テンプレートを含む合成モレキュラーシーブを溶液中でイオン交換することにより得られるものであるが、このとき使用する溶液は、水を主たる溶媒とする溶液であることが好ましい。

【0052】

ここで、「水を主たる溶媒とする」とは、上記溶液に含まれる水の含有量が、溶液の溶媒全量を基準として50質量%以上であることを意味する。本発明においては、かかる水の含有量が70質量%以上であることが好ましく、100質量%であることがより好ましい。

20

【0053】

また、上記溶液が有機溶媒を含む場合、その含有量は、溶液の溶媒全量を基準として50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。有機溶媒の含有量が、50質量%を超えると、例えば、イオン交換のためにカチオン種を供給する化合物を用いる場合、その化合物の溶媒に対する溶解性が低下するなどの問題が生じやすくなる。したがって、最も好ましいのは、上記溶液が有機溶媒を含まないことである。

【0054】

また、本実施形態においては、イオン交換モレキュラーシーブが、合成モレキュラーシーブを、カチオン種を含み、水を主たる溶媒とする溶液によってイオン交換することにより得られたものであることが好ましい。

30

【0055】

水熱合成された状態のモレキュラーシーブには、対カチオンとして一般的にはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンが存在する。上記のイオン交換においては、このような対カチオンもイオン交換され、同時に有機テンプレートも適度に除去される。

【0056】

水を主たる溶媒とする溶液に含まれるカチオン種としては特に限定されず、各種のカチオン種を用いることができるが、本発明に係る触媒において有用なブレンステッド酸点を形成する観点から、アンモニウムイオン又はプロトンが好ましい。カチオン種としてプロトンを用いる場合、通常、鉱酸が利用されるが、この場合溶液のpHが低下し、モレキュラーシーブの構造が破壊されるおそれがある。そのため、本発明において最も好ましいカチオン種はアンモニウムイオンである。なお、合成モレキュラーシーブ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アンモニウム型モレキュラーシーブは、後の触媒組成物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。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。溶液中に含まれるカチオン種の含有量は、使用するモレキュラーシーブ中に含まれる有機テンプレート及び対カチオンの合計量に対して10～1000当量となるように設定されることが好ましい。

40

【0057】

50



上記イオン交換は、粉末状の合成モレキュラーシープ、合成モレキュラーシープの成形体若しくは合成モレキュラーシープとバインダーとの混合物の成形体を、カチオン種を含み、水を主たる溶媒とする溶液、好ましくは水溶液に浸漬し、これを攪拌又は流動する方法によって行われることが好ましい。

【0058】

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。本実施形態においては、カチオン種を含有する水溶液を加熱し、沸騰、還流下でイオン交換する方法が特に好ましい。

【0059】

イオン交換の時間は、その他の条件にもよるが、1～24時間程度が好ましい。また、イオン交換効率及び経済性の点で、合成モレキュラーシープに接触させる溶液の量は、合成モレキュラーシープ1g当たり0.01L～10Lが好ましい。更に、イオン交換の効率を高める点から、溶液によって合成モレキュラーシープをイオン交換する間に、溶液を1回又は2回以上新しいものに交換することが好ましく、溶液を1回又は2回新しいものに交換することがより好ましい。溶液を1回交換する場合、例えば、カチオン種を含有し、水を主たる溶媒とする溶媒に合成モレキュラーシープを浸漬し、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。

10

【0060】

イオン交換されたモレキュラーシープは、ろ過等により分取した後、脱イオン水等により水洗し、60～130程度の温度にて、10～48時間程度乾燥することが好ましい。

20

【0061】

イオン交換モレキュラーシープ上には、周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、モリブデン及びタングステンからなる群より選択される少なくとも1種の金属が担持される。周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属としては、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム及び白金が挙げられる。これらの中でも、活性、選択性及び活性の持続性の観点から、白金及び/又はパラジウムが好ましく、白金がより好ましい。周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、並びに、モリブデン及びタングステンは、1種を単独で又は2種以上の組合せによって用いることができる。

30

【0062】

また、基油原料油が含硫黄化合物及び/又は含窒素化合物を多く含む場合には、触媒活性の持続性の観点から、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-コバルト等がイオン交換モレキュラーシープ上に担持させる金属の組み合わせとして好ましい。

【0063】

イオン交換モレキュラーシープ上に上記金属を担持させる方法としては、含浸法（平衡吸着法、ポアフィリング法、初期湿潤法）、イオン交換法等の公知の方法が挙げられる。また、その際に使用される上記金属元素成分を含む化合物としては、上記金属の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、錯化合物等が挙げられる。また、白金を含む化合物としては、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。

40

【0064】

イオン交換モレキュラーシープ上に担持される上記金属の担持量は、イオン交換モレキュラーシープの質量に対して0.001～20質量%が好ましい。担持量が、下限値未満の場合には、所定の水素化/脱水素化機能を付与することが困難となり、一方上限値を超える場合には、当該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。

【0065】

50

上記のイオン交換モレキュラーシープと、このイオン交換モレキュラーシープ上に担持された上記の金属とを含む触媒組成物を焼成する条件としては、分子状酸素を含有する雰囲気下、250 ~ 600 が好ましく、300 ~ 500 がより好ましい。分子状酸素を含有する雰囲気としては、例えば、酸素ガス、窒素等の不活性ガスで希釈された酸素ガス、空気等が挙げられる。焼成時間は、通常、0.5 ~ 20時間程度である。このような焼成処理を経て、イオン交換モレキュラーシープ上に担持された上記金属元素を含む化合物が、金属単体、その酸化物又はそれに類した種へと変換され、得られた触媒にはノルマルパラフィンの異性化活性が付与される。なお、焼成温度が上記範囲外であると、触媒の活性及び選択性が不十分なものとなる傾向にある。

【0066】

また、上記の焼成処理によれば、イオン交換モレキュラーシープがアンモニウム型モレキュラーシープである場合、上記の焼成処理の過程でアンモニウム対カチオンがアンモニアを放出してプロトンとなり、プレステッド酸点が形成される。

【0067】

本実施形態に係る水素化異性化触媒は、上記の焼成処理に続いて、好ましくは分子状酸素を含む雰囲気下、250 ~ 500、より好ましくは300 ~ 400で、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。このような工程を行うことにより、基油原料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。

【0068】

本実施形態に係る水素化異性化触媒においては、上記触媒組成物が所定の形状に成形されていることが好ましい。形状としては、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。触媒組成物がこのような形状に成形されることにより、焼成して得られる触媒の機械的強度が高められるとともに、触媒の取扱い性が向上し、また反応時に反応流体の圧力損失を低減することが可能となる。なお、触媒組成物の成形においては公知の方法が利用される。

【0069】

触媒組成物における上記金属が担持されたイオン交換モレキュラーシープの含有量は、触媒組成物全量基準で1 ~ 90質量%が好ましく、10 ~ 80質量%がより好ましい。

【0070】

また、触媒組成物は、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア、ジルコニアからなる群から選択される少なくとも1種の多孔質酸化物を含むことが好ましい。この場合、触媒組成物における上記金属が担持されたイオン交換モレキュラーシープと上記多孔質酸化物との含有割合は、1 ~ 90質量部及び99 ~ 100質量部であることが好ましく、10 ~ 80質量部及び90 ~ 200質量部であることがより好ましい。

【0071】

触媒組成物に上記多孔質酸化物を含有させる場合、上記金属をイオン交換モレキュラーシープ上に担持する前に、イオン交換モレキュラーシープ及び多孔質酸化物を含む担体を成形してもよく、上記金属が担持されたイオン交換モレキュラーシープと多孔質酸化物とを混合し成形してもよい。本実施形態においては、前者が好ましい。すなわち、溶液中で合成モレキュラーシープをイオン交換した後、このイオン交換モレキュラーシープ、上記多孔質酸化物、及び必要に応じてその他バインダー成分を混合して成形することが好ましい。また、得られた成形体は、多孔質酸化物の固体酸性を引き出すために、分子状酸素を含有する雰囲気下、500 ~ 600程度の温度で焼成されることが好ましい。

【0072】

本実施形態に係る水素化異性化触媒においては、本発明の効果が損なわれない範囲で、イオン交換モレキュラーシープ上に周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、モリブデン及びタングステン以外の金属が更に担持されていてもよい。また、触媒組成物が多孔質酸化物を含む場合、イオン交換モレキュラーシープ及び/又は多孔質酸化物上に周期表第8族、第9族及び第10族に属する金属、モリブデン及びタングステン以外の金属が担持されていてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0073】

潤滑油基油の製造効率を更に向上させる観点から、以下の製造方法によって得られる水素化異性化触媒を用いることがさらに好ましい。

## 【0074】

本実施形態に係る水素化異性化触媒の製造方法は、有機テンプレート含有し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、 $N_2$ 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。

10

## 【0075】

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員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを用いることができ、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。

## 【0076】

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。

20

## 【0077】

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。

## 【0078】

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/Al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。

30

## 【0079】

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。

40

## 【0080】

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。

50

## 【0081】

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。溶液中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。

10

## 【0082】

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単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。

20

## 【0083】

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。

## 【0084】

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。

30

## 【0085】

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。

## 【0086】

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。

40

## 【0087】

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、無機酸化物種の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

50

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。

**【0088】**

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。

10

**【0089】**

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。

**【0090】**

20

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。

**【0091】**

本実施形態においては、上記のようにして得られた成型された成型体を、N<sub>2</sub>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、0.5～1.0時間が好ましく、1～5時間がより好ましい。

30

**【0092】**

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。この場合、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、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。

**【0093】**

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。

40

**【0094】**

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の単位質量当たりのマイクロ細孔容積が0.02～0.11cc/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たりのマイクロ細孔容積が0.04～0.12cc/gとなるように加熱条件を設定することが好ましい。

**【0095】**

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

50

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、0.5～1  
0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。

【0096】

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。

【0097】

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。

10

【0098】

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。

20

【0099】

また、本実施形態に係る水素化異性化触媒が含硫黄化合物及び/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。

【0100】

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の単位質  
量当たりのミクロ細孔容積が0.02～0.11cc/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たりのミクロ細孔容積が0.04～0.12cc/gとなるように  
加熱条件を設定することが好ましい。

30

【0101】

水素化異性化触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積は、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-plot法により解析することにより、触媒のミクロ細孔容積が算出  
される。算出した細孔容積を窒素吸着測定に用いた触媒量で割ることで、触媒における単  
位質量当たりのミクロ細孔容積が求められる。また、触媒に含有されるゼオライトの単位質  
量当たりのミ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。

40

【0102】

触媒に含有されるゼオライトの単位質量当たりのミクロ細孔容積 $V_z$ は、例えば、バイン  
ダーがミ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たりのミクロ  
細孔容積の値 $V_c$ と、触媒に含有され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。

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

【0103】

本実施形態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

50

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。

【0104】

本発明において用いられる水素化異性化触媒の他の実施形態としては、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、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、水素化異性化触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積が0.02～0.11ml/gであり、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たりのミクロ細孔容積が0.04～0.12ml/gであるものが好ましい。

10

【0105】

より好ましくは、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、触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積が0.02～0.11cc/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ミクロ細孔容積が0.04～0.12cc/gである。

【0106】

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。触媒の単位質量当たりのミ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たりのミクロ細孔容積は、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<sub>2</sub>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。

20

【0107】

水素化異性化の反応条件としては、下記の条件が挙げられる。

【0108】

水素化異性化反応の温度は、200～450が好ましく、220～400がより好ましい。反応温度が200を下回る場合、原料である炭化水素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、炭化水素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。

30

【0109】

水素化異性化反応の圧力は、0.1～20MPaが好ましく、0.5～15MPa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、装置建設コストが高くなるため経済的なプロセスを実現しにくくなる傾向にある。

【0110】

炭化水素油の触媒に対する液空間速度は、0.01～100hr<sup>-1</sup>が好ましく、0.1～50hr<sup>-1</sup>がより好ましい。液空間速度が0.01hr<sup>-1</sup>未満の場合、炭化水素油の分解が過度に進行しやすくなり、目的とする炭化水素の生産効率が低下する傾向にある。一方、液空間速度が100hr<sup>-1</sup>を超える場合、炭化水素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。

40

【0111】

水素と炭化水素油との供給比率は、100～1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>が好ましく、200～800Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>がより好ましい。供給比率が100Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>未満の場合、例えば原料油が硫黄、窒素化合物を含む場合、異性化反応と併発する脱硫、脱窒素反応により発生する硫化水素、アンモニアガスが触媒上の活性金属を吸着被毒するため、所定の触媒性能が得られにくくなる傾向にある。一方、供給比率が1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>を超える場

50

合、大きな能力の水素供給設備を必要とするため経済的なプロセスを実現しにくくなる傾向にある。

【0112】

工程S2における水素化異性化反応のノルマルパラフィンの転化率は、得られる炭化水素油の用途に応じて適宜調節される。

【0113】

本発明に係る潤滑油基油の製造方法によれば、分岐鎖構造を有する異性体を多く含む基油を得ることができる。特に、高品質の潤滑油基油に対しては、ノルマルパラフィン含有量が0.1質量%以下であること要求されるが、本発明に係る潤滑油基油の製造方法によれば、この要求レベルを満たす潤滑油基油を高収率で得ることができる。

10

【0114】

反応装置としては、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が好ましい。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が好ましい。反応相は気液混相であることが好ましい。

【0115】

なお、通常、異性化とは炭素数(分子量)が変化することなく、分子構造のみ変化する反応をいい、分解とは炭素数(分子量)の低下を伴う反応をいう。異性化反応を利用した異性化脱蠟反応においては、原料の炭化水素油及び生成油の分解がある程度起きても、その生成物の炭素数(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よく、分解生成物が基油の構成成分となってもよい。

20

【0116】

工程S3では、工程S2を経て得られる生成油を、水素化仕上げ(hydrofinishing)によって、更に処理する。水素化仕上げは、一般的に、水素存在下、担持金属水素化触媒(例えば、アルミナに担持された白金)に被仕上げ物を接触させることにより実施できる。このような水素化仕上げを行うことにより、工程S2で得られた生成油の色相、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。

【0117】

本実施形態においては、水素化異性化装置の下流側に水素化仕上げを行う水素化処理装置を設けているが、省略することが可能である。

30

【0118】

工程S4では、工程S3を経て水素化処理された生成油を常圧蒸留してナフサ留分、灯軽油留分及び潤滑油留分に分留する。ナフサ留分は、例えば、ラインL18から150未満の留分として回収することができる。灯軽油留分は、例えば、ラインL19から150以上330未満の留分として回収することができる。潤滑油留分は、例えば、330以上の留分として塔底に接続されたライン20から第3精留塔70に供給される。

【0119】

工程S5では、工程S4で得られた潤滑油留分を減圧蒸留することにより各種の潤滑油基油に分留する。例えば、工程S1と同じ分留条件を設定することができるが、この場合、330以上470未満の留分からなる潤滑油基油、470以上520未満の留分からなる潤滑油基油、520以上の留分からなる潤滑油基油に分留することができる。各種の潤滑油基油はそれぞれラインL22、23及び24から得ることができる。

40

【0120】

本実施形態においては、330以上470未満の留分、470以上520未満の留分、520以上の留分をそれぞれ、70paleおよびSAE-10、SAE-20、SAE-30+の潤滑油基油として得ることができる。

【0121】

ガソリンエンジン用の潤滑油基油は、JIS K 2283で規定される粘度指数が135以上であることが好ましく、140以上であることがより好ましい。また、JIS K 2269で規定される流動点が-20以下であることが好ましく、-25以下で

50



あることがより好ましい。

【0122】

ディーゼルエンジン用の潤滑油基油は、JIS K 2283で規定される粘度指数が145以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましい。また、JIS K 2269で規定される流動点が-12.5以下であることが好ましく、-15以下であることがより好ましい。

【0123】

工業用の潤滑油基油は、JIS K 2283で規定される粘度指数が150以上であることが好ましく、155以上であることがより好ましい。また、JIS K 2269で規定される流動点が-10以下であることが好ましく、-12.5以下であることがより好ましい。

10

【0124】

上述した潤滑油基油の製造方法は、潤滑油基油の種類に応じて適宜変更が可能である。例えば、工程S1において、ワックス留分を70Pale、SAE10、SAE20及びSAE30+に対応する留分に分留してそれぞれの貯槽に貯留し、これらを工程S2において表1の組み合わせで混合して水素化異性化することができる。

【0125】

【表1】

組み合わせ	1	2	3	4
軽質炭化水素油	70Pale	70Pale	SAE10	SAE10
重質炭化水素油	SAE20	SAE30+	SAE20	SAE30+

20

【0126】

工程S5において、上記の組み合わせに対応する潤滑油基油を分留により得ることができる。

30

【0127】

本実施形態においては、重質炭化水素油の異性化脱蠟における反応温度を下げられるので、同じ異性化脱蠟の反応器を用いて次に反応温度が低い異性化脱蠟を行うときの反応温度の調整時間を短縮することができる。これにより油種が異なる潤滑油基油の製造における製造効率を向上させることができる。

【実施例】

【0128】

[水素化異性化触媒の製造]

(製造例1)

<ZSM-22ゼオライトの製造>

40

Si/Al比が45である結晶性アルミノシリケートからなるZSM-22ゼオライト(以下、「ZSM-22」ということがある。)を以下の手順で水熱合成により製造した。

【0129】

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。

50

溶液D：18gのコロイダルシリカ（Grace Davison社製Ludox AS-40）を31mLのイオン交換水にて希釈したものを。

【0130】

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0.25g添加し、ゲル状物を得た。

【0131】

上記の操作にて得たゲル状物を、内容積120mLのステンレス鋼製オートクレーブ反応器に移し、150のオープン中で60時間、約60rpmの回転速度でオートクレーブ反応器をタンブリング装置上で回転させ、水熱合成反応を行った。反応終了後、反応器を冷却後開放し、60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。

【0132】

<有機テンプレートを含むZSM-22のイオン交換>

上記で得られたZSM-22について、以下の操作によりアンモニウムイオンを含む水溶液でイオン交換処理を行った。

【0133】

上記にて得られたZSM-22をフラスコ中に取り、ZSM-22ゼオライト1g当たり100mLの0.5N-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0.5N-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。

【0134】

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の乾燥器中で一晩乾燥して、イオン交換されたNH<sub>4</sub>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。

【0135】

<バインダー配合、成型、焼成>

上記で得たNH<sub>4</sub>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成型機に充填、成型し、直径約1.6mm、長さ約10mmの円筒状の成型体を得た。この成型体を、N<sub>2</sub>雰囲気下、300にて3時間加熱して、担体前駆体を得た。

【0136】

<白金担持、焼成>

テトラアンミンジニトロ白金[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を、担体前駆体のあらかじめ測定した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型ゼオライトの質量に対して、0.3質量%の白金量となるように担持を行った。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、水素化異性化触媒1を得た。

【0137】

更に、得られた水素化異性化触媒のミ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-plot法にて解析し、水素化異性化触媒のミクロ細孔容積（cc/g）を算出した。

【0138】

10

20

30

40

50

更に、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 $V_z$ を下記式に従って算出した。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。

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

式中、 $V_c$ は水素化異性化触媒の質量単位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。

【0139】

水素化異性化触媒の質量単位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それぞれ、 $0.055 \text{ cc/g}$ 及び $0.079 \text{ cc/g}$ であった。

10

【0140】

(実施例1)

内径15mm、長さ380mmのステンレス鋼製反応管に水素化異性化触媒1を100ml充填し、触媒層平均温度350、水素流通下(水素分圧3MPa)で12時間還元処理を行った。

【0141】

上記反応管に、主目的留分である沸点範囲520+のFTワックス60容量部と、沸点範囲330以上470未満のFTワックス40容量部とを混合した基油原料油を通油して、水素圧15MPa、水素/油比500NL/L、液空間速度 $1.5 \text{ h}^{-1}$ にて異性化脱蠟した。このときの反応温度は325であった。

20

【0142】

生成油の沸点範囲520+の収率は35容量%であった。

【0143】

(実施例2)

沸点範囲520+のFTワックスを90容量部と沸点範囲330以上470未満のFTワックスを10容量部とを混合した基油原料油を通油したこと以外は、実施例1と同様にして異性化脱蠟を行った。このときの反応温度は335であった。

【0144】

生成油の沸点範囲520+の収率は48容量%であった。

【0145】

(実施例3)

内径15mm、長さ380mmのステンレス鋼製反応管に水素化異性化触媒1を100ml充填し、触媒層平均温度350、水素流通下(水素分圧3MPa)で12時間還元処理を行った。

【0146】

上記反応管に、主目的留分である沸点範囲470以上520未満のFTワックス60容量部と沸点範囲330以上470未満のFTワックス40容量部とを混合した基油原料油を通油して、水素圧15MPa、水素/油比500NL/L、液空間速度 $1.5 \text{ h}^{-1}$ にて異性化脱蠟した。このときの反応温度は322であった。

【0147】

生成油の沸点範囲470以上520未満の収率は34容量%であった。

40

【0148】

(実施例4)

沸点範囲470以上520未満のFTワックスを90容量部と沸点範囲330以上470未満のFTワックスを10容量部とを混合した基油原料油を通油したこと以外は、実施例3と同様にして異性化脱蠟を行った。このときの反応温度は327であった。

【0149】

生成油の沸点範囲470以上520未満の収率は43容量%であった。

【0150】

50

## (比較例 1)

内径 15 mm、長さ 380 mm のステンレス鋼製反応管に水素化異性化触媒 1 を 100 ml 充填し、触媒層平均温度 350、水素流通下 (水素分圧 3 MPa) で 12 時間還元処理を行った。

## 【0151】

上記反応管に、主目的留分である沸点範囲 520 + の FTワックスを基油原料油として通油して、水素圧 15 MPa、水素/油比 500 NL/L、液空間速度  $1.5 \text{ h}^{-1}$  にて異性化脱蠟した。このときの反応温度は 340 であった。

## 【0152】

生成油の沸点範囲 520 + の収率は 50 容量% であった。

10

## 【0153】

## (比較例 2)

内径 15 mm、長さ 380 mm のステンレス鋼製反応管に水素化異性化触媒 1 を 100 ml 充填し、触媒層平均温度 350、水素流通下 (水素分圧 3 MPa) で 12 時間還元処理を行った。

## 【0154】

上記反応管に、主目的留分である沸点範囲 470 以上 520 未満の FTワックスを基油原料油として通油して、水素圧 15 MPa、水素/油比 500 NL/L、液空間速度  $1.5 \text{ h}^{-1}$  にて異性化脱蠟した。このときの反応温度は 330 であった。

## 【0155】

生成油の沸点範囲 470 以上 520 未満の収率は 45 容量% であった。

20

## 【0156】

## (比較例 3)

内径 15 mm、長さ 380 mm のステンレス鋼製反応管に水素化異性化触媒 1 を 100 ml 充填し、触媒層平均温度 350、水素流通下 (水素分圧 3 MPa) で 12 時間還元処理を行った。

## 【0157】

上記反応管に、沸点範囲 330 以上 470 未満の FTワックスを基油原料油として通油して、水素圧 15 MPa、水素/油比 500 NL/L、液空間速度  $1.5 \text{ h}^{-1}$  にて異性化脱蠟した。このときの反応温度は 320 であった。

30

## 【0158】

## (比較例 4)

内径 15 mm、長さ 380 mm のステンレス鋼製反応管に水素化異性化触媒 1 を 100 ml 充填し、触媒層平均温度 350、水素流通下 (水素分圧 3 MPa) で 12 時間還元処理を行った。

## 【0159】

上記反応管に、沸点範囲 520 + の FTワックス 60 容量部と沸点範囲 470 以上 520 未満の FTワックス 40 容量部とを混合した基油原料油を通油し、水素圧 15 MPa、水素/油比 500 NL/L、液空間速度  $1.5 \text{ h}^{-1}$  にて異性化脱蠟した。このときの反応温度は 336 であった。

40

## 【0160】

生成油の沸点範囲 520 + の収率及び沸点範囲 470 以上 520 未満の収率はそれぞれ 30 容量% 及び 18 容量% であった。

## 【0161】

## (比較例 5)

沸点範囲 520 + の FTワックス 90 容量部と沸点範囲 470 以上 520 未満の FTワックス 10 容量部とを混合した基油原料油を通油したこと以外は比較例 4 と同様にして、異性化脱蠟を行った。このときの反応温度は 339 であった。

## 【0162】

生成油の沸点範囲 520 + の収率及び沸点範囲 470 以上 520 未満の収率はそ

50

れぞれ4.5容量%及び5容量%であった。

【0163】

[製品/原料比の評価]

基油原料油における目的留分の含有量に対する生成油における目的留分の含有量の割合を「製品/原料」として算出した。なお、この値が大きい程、異性化脱蠟工程における重質留分の分解が抑制されていることを意味する。結果を表2に示す。

【0164】

[粘度指数(VI)及び流動点(PP)の評価]

得られた目的留分について、下記の方法にしたがって粘度指数(VI)及び流動点(PP)を測定した。

粘度指数(VI)は、JIS K 2283「原油及び石油製品 動粘度試験方法及び粘度指数算出方法」の粘度指数算出方法に基づき求めた。流動点(PP)は、JIS K 2269「原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」の流動点試験方法に基づき求めた。

【0165】

表2中に示す相加平均反応温度は、比較例1～3の反応温度をそれぞれT1、T2、T3としたときに、次式によって求めた加重相加平均値である。

実施例1：相加平均反応温度 =  $(0.6 \times T1 + 0.4 \times T3) / (0.6 + 0.4)$

実施例2：相加平均反応温度 =  $(0.9 \times T1 + 0.1 \times T3) / (0.9 + 0.1)$

実施例3：相加平均反応温度 =  $(0.6 \times T2 + 0.4 \times T3) / (0.6 + 0.4)$

実施例4：相加平均反応温度 =  $(0.9 \times T2 + 0.1 \times T3) / (0.9 + 0.1)$

【0166】

10

20

【表 2】

	基油原料油組成(容量%)			反應溫度 °C	(參考) 相加平均 反應溫度 °C	製品1(520-620°C留分)				製品2(470-520°C留分)					
	520- 620°C	470- 520°C	330- 470°C			收率(%)	製品/ 原料	VI	PP(°C)	收率(%)	製品/ 原料	VI	PP(°C)		
														收率(%)	製品/ 原料
實施例1	60	-	40	325	332	35	0.58	156	-12.5	-	-	-	-		
實施例2	90	-	10	335	338	48	0.53	156	-12.5	-	-	-	-		
實施例3	-	60	40	322	326	-	-	-	-	-	-	34	0.57	153	-15
實施例4	-	90	10	327	329	-	-	-	-	-	-	43	0.48	153	-15
比較例1	100	-	-	340	-	50	0.50	156	-12.5	-	-	-	-	-	-
比較例2	-	100	-	330	-	-	-	-	-	-	-	45	0.45	153	-15
比較例3	-	-	100	320	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	60	40	-	336	336	30	0.50	156	-12.5	18	0.45	153	0.45	153	-15
比較例5	90	10	-	339	339	45	0.50	156	-12.5	5	0.45	153	0.45	153	-15

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 7 】

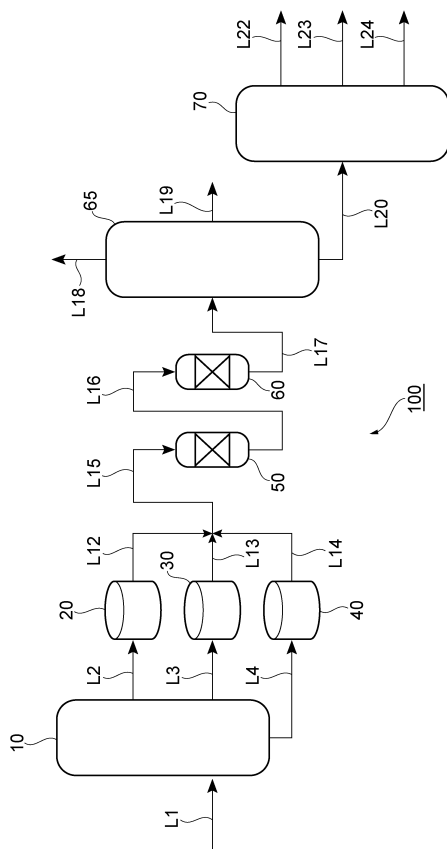
重質炭化水素油に軽質炭化水素油を混合した基油原料油を異性化脱蠟した実施例によれば、重質炭化水素油の異性化反応に必要な反応温度を下げることができ、重質炭化水素油に相当する原料に対する潤滑油基油製品の収率を向上させることができる。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 6 8 】

10 ... 第1精留塔、20 ... 軽質炭化水素油貯槽、30 ... 第1の重質炭化水素油貯槽、40 ... 第2の重質炭化水素油貯槽、50 ... 水素化異性化装置、60 ... 水素化处理装置、65 ... 第2精留塔、70 ... 第3精留塔、100 ... 製造システム。

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 1 0 N 40/25 (2006.01) C 1 0 N 40:25

(72)発明者 早坂 和章  
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

(72)発明者 永易 圭行  
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

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開2011-068728(JP,A)  
特開2010-235855(JP,A)  
特表2008-525607(JP,A)  
特表2008-503629(JP,A)  
国際公開第2009/099111(WO,A1)  
米国特許出願公開第2007/0272592(US,A1)  
国際公開第2005/000999(WO,A1)  
欧州特許出願公開第02248585(EP,A1)  
米国特許出願公開第2011/0042267(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 G 4 5 / 6 0  
C 1 0 G 7 1 / 0 0  
C 1 0 M 1 7 7 / 0 0  
C 1 0 M 1 0 1 / 0 2  
C 1 0 N 2 0 / 0 2  
C 1 0 N 4 0 / 2 5