

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228876

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 69/04		2115-4H		
B 0 1 J 23/28		X		
23/30		X		
			B 0 1 J 23/ 74	3 0 1 X
				3 1 1 X
審査請求 未請求 請求項の数30 FD (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-39460

(22) 出願日 平成7年(1995)2月6日

(31) 優先権主張番号 9 4 4 0 0 2 8 6 . 4

(32) 優先日 1994年2月8日

(33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(71) 出願人 390023685

シェル・インターナショナル・リサーチ

チ・マーチャツパイ・ベー・ウイ

SHELL INTERNATIONAL

E RESEARCH MAATSCHA

PPIJ BESLOTEN VENNO

OTSHAP

オランダ国 2596 エイチ・アール、ハー

グ、カレル・ウアン・ピラントラーン 30

(74) 代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑用ベース油の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は潤滑用ベース油の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 蠟状ラフィネートを流動点降下処理にかけ、そこから潤滑用ベース油を回収する操作を含み、前記蠟状ラフィネートは、炭化水素生成物を、耐火性酸化物担体に担持された水素化/脱水素化活性を有する触媒活性金属を含む水素化変換触媒の存在下で、前記炭化水素生成物の水素化分解及び水素異性化が生起するような条件下で水素と接触させて蠟状ラフィネートを生成することにより製造したものであり、前記炭化水素生成物は、

(a) 一酸化炭素と水素との混合物を高温高压で炭化水素合成触媒と接触させて実質的にパラフィン系の炭化水素蠟を製造し、(b) 得られた炭化水素蠟を、水素化触媒の存在下で、前記炭化水素蠟の異性化又は水素化分解が実質的に生起しないような条件下で水素と接触させて炭化水素生成物を生成することにより製造したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蠟状ラフィネートを流動点降下処理にかけ、そこから潤滑用ベース油を回収する操作を含み、前記蠟状ラフィネートが、炭化水素生成物を、耐火性酸化物担体に担持された水素化／脱水素化活性を有する触媒活性金属を含む水素化変換触媒の存在下で、前記炭化水素生成物の水素化分解及び水素異性化が生起するような条件下で水素と接触させて蠟状ラフィネートを得ることにより製造したものであり、前記炭化水素生成物が、

(a) 一酸化炭素と水素との混合物を高温高压で炭化水素合成触媒と接触させて実質的にパラフィン系の炭化水素蠟を製造し、(b) 得られた炭化水素蠟を、水素化触媒の存在下で、前記炭化水素蠟の異性化又は水素化分解が実質的に生起しないような条件下で水素と接触させて炭化水素生成物を得ることにより製造したものである、潤滑用ベース油の製造方法。

【請求項2】 ステップ(a)で触媒と接触する一酸化炭素と水素との混合物の水素／一酸化炭素の比が2.5未満、好ましくは1.75未満、より好ましくは0.4～1.5であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ステップ(a)の炭化水素合成触媒が、触媒活性金属としてルテニウム、鉄、ニッケル又はコバルト、好ましくはコバルトを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 ステップ(a)の炭化水素合成触媒が、好ましくはシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びこれらの混合物の中から選択した担体、最も好ましくはシリカ又はアルミナからなる担体を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 ステップ(a)の炭化水素合成触媒が、促進剤として、元素周期表のI V B族から選択した金属の酸化物、好ましくはチタン又はジルコニウムの酸化物を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 ステップ(a)で一酸化炭素と水素との混合物を125℃～300℃、好ましくは175～250℃の温度で触媒と接触させることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 ステップ(a)で一酸化炭素と水素との混合物を5～100バール、好ましくは12～50バールの圧力で触媒と接触させることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 ステップ(b)の水素化触媒が、触媒活性金属として、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、プラチナ又はパラジウム、好ましくはニッケル、プラチナ及びパラジウムのうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 ステップ(b)の水素化触媒が、好まし

くはシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア、チタニア及びこれらの混合物から選択した担体、好ましくはシリカ、アルミナ又はシリカーアルミナからなる担体を含むことを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 ステップ(b)で炭化水素生成物を100℃～300℃、好ましくは150℃～275℃の温度で水素化触媒と接触させることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 ステップ(b)で炭化水素生成物を5～150バール、好ましくは10～50バールの圧力で水素化触媒と接触させることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】 ステップ(b)で水素を100～10000Nl/l/hr、好ましくは250～5000Nl/l/hrの気体毎時空間速度で供給することを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】 ステップ(b)で変換率が10%未満、より好ましくは5%未満であることを特徴とする請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】 水素化変換触媒が、触媒活性金属として、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、プラチナ又はパラジウム、好ましくはニッケル、プラチナ及びパラジウムのうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】 水素化変換触媒が、好ましくはシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア及びこれらの混合物の中から選択した担体、好ましくはシリカ、アルミナ又はシリカーアルミナからなる担体を含むことを特徴とする請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】 水素化変換触媒がハロゲン含有担体を含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】 炭化水素生成物を175～380℃、好ましくは250～350℃の温度で水素化変換触媒と接触させることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】 炭化水素生成物を10～250バール、好ましくは25～250バールの圧力で水素化変換触媒と接触させることを特徴とする請求項1から17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】 水素化変換ステップで、水素を100～10000Nl/l/hr、好ましくは500～5000Nl/l/hrの気体毎時空間速度で供給することを特徴とする請求項1から18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】 水素化変換ステップで変換率が20%以上であることを特徴とする請求項1から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】 流動点降下処理が、水素異性化触媒の存在下で蠟状ラフィネートを水素と接触させる操作を含むことを特徴とする請求項1から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】 水素異性化触媒が分子篩を含み、該触媒のアルファ値が20未満、好ましくは10未満であることを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項23】 分子篩が、好ましくは10以上のシリカ/アルミナモル比を有するゼオライトであることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項24】 分子篩が、ZSM-12、モルデナイト及びゼオライトベータの中から選択され、好ましくはゼオライトベータであることを特徴とする請求項22又は23に記載の方法。

【請求項25】 分子篩がアルミノホスフェートであることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項26】 アルミノホスフェートがシリコーアルミノホスフェートであることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】 アルミノホスフェートが構造型11、20 31及び41の中から選択したもの、好ましくは構造型11のものであることを特徴とする請求項25又は26に記載の方法。

【請求項28】 水素異性化触媒が、元素周期表のVIB族及び/又はVII族から選択した触媒活性金属、好ましくはVII族の一つ以上の貴金属を含むことを特徴とする請求項1から27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】 流動点降下処理が、溶剤脱蠟処理又は触媒脱蠟処理からなることを特徴とする請求項1から28 30のいずれか一項に記載の方法。

【請求項30】 請求項1から29のいずれか一項に記載の方法で製造した潤滑用ベース油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は潤滑用ベース油(lubricating base oil)の製造方法、特に極めて高い粘度指数の潤滑用ベース油を一酸化炭素と水素との混合物から製造する方法に関する。「極めて高い粘度指数」という用語は、ASTM-D-2270で 40 測定して135を超える粘度指数(VI)を意味する。

【0002】

【従来の技術】一酸化炭素と水素との混合物を高温高圧で適当な合成触媒と接触させることにより炭化水素を製造する方法は、当業界でフィッシャーートロプシュ合成方法として知られている。フィッシャーートロプシュ合成方法を、広範囲の分子量を有する主に脂肪族からなる一連の炭化水素の製造に適用することは、当業界では公知である。フィッシャーートロプシュ合成方法による有用な炭化水素生成物の収率を高めるために、フィッシャー

ートロプシュ生成物を改善する様々な処理方法が提案されてきた。例えば、米国特許第4 125 556号には、フィッシャーートロプシュ合成のオレフィン含量の高い流出液を、一回以上の蒸留、重合、アルキル化、水素処理(hydro treatment)、分解-脱カルボキシ化、異性化及び水素化改質(hydro reforming)によって処理する方法が開示されている。この方法では、主にガソリン、ケロシン及び軽油の範囲の生成物が得られる。フィッシャーートロプシュ合成の生成物の改善に適用し得る前述の様々な処理から、改善操作で水素処理の適用に頼る多くの方法が提案された。例えば、米国特許明細書第4 478 955号には、フィッシャーートロプシュ合成方法の流出液を、適当な水素化触媒の存在下で水素と接触させることからなる方法が開示されている。この米国特許明細書には、フィッシャーートロプシュ合成の流出液は主にオレフィンとカルボン酸とを含むと記述されている。この水素化処理の作用下では、アルカン、アルコール及びエステルを含む有用な燃料成分が製造される。米国特許明細書第4 059 648号及び第4 080 397号に開示されている別の処理方法では、フィッシャーートロプシュ合成の生成物を、まず水素化処理にかけ次いで分別することにより改善する。分別後は、分別生成物の選択した留分を選択的水素化分解プロセスにかける。該プロセスは、留分中に存在する脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に変換することができる特別なゼオライト触媒に留分を接触させることからなる。その結果得られる芳香族に富んだ生成物は、ガソリン並びに軽質及び重質燃料油として有用であると述べられている。その後、フィッシャーートロプシュ合成を、燃料として使用するのに適した実質的にパラフィン系の炭化水素の製造に適用することに関心が高まった。フィッシャーートロプシュ合成方法を、燃料留分の沸点範囲の沸点を有するパラフィン系炭化水素を直接製造するために使用することは可能であるが、フィッシャーートロプシュ合成方法を、中間留出物の沸点範囲の上限を超える沸点を有する高分子量パラフィン系炭化水素、即ち370℃を超える沸点を有するフィッシャーートロプシュ蠟の製造に使用し、その結果得られた生成物を選択的水素化分解プロセスにかけて、所望の炭化水素燃料を得ると有利であることが判明した。例えば、英国特許明細書第2 077 289号には、一酸化炭素と水素との混合物をフィッシャーートロプシュ合成で活性を示す触媒と接触させ、その後、得られたパラフィン系炭化水素を水素の存在下で分解して中間留出物を得る方法が開示されている。欧州特許明細書第0 147 873号にも類似の操作方法が開示されている。欧州特許出願第0 583 836号には、一酸化炭素及び水素から炭化水素燃料を製造する方法が開示されている。しかしながら、特に興味深いのは、潤滑用ベース油又は潤滑用ベース油前駆体、例えばフィッシャー

ートロブシュ蠟として使用するのに適した炭化水素を製造するためのフィッシャーートロブシュ合成の使用である。フィッシャーートロブシュ蠟供給原料から極めて高い粘度指数の潤滑用ベース油を製造する方法は、当業者に公知である。米国特許明細書第4 594 172号には、フィッシャーートロブシュ蠟のC<sub>10</sub>~C<sub>19</sub>留分を有機過酸化物で処理してC<sub>20</sub><sup>+</sup>オリゴマー化留分を得、該留分をプラチナ含有シリカアルミナ触媒の存在下で水素異性化することにより、極めて高い粘度指数の潤滑用ベース油を製造する方法が開示されている。欧州特許出願第0 515 256号は、ゼオライトYを含む触媒を用いて、フィッシャーートロブシュ蠟を水素異性化（水素化変換（hydroconversion））する方法を開示している。沸点が380℃を超える留分を溶剤脱蠟すると、130以上のVIと-12℃以上の流動点とを有する潤滑用ベース油が得られる。この欧州特許出願に略述されているように、水素異性化処理の前に水素化処理を行えば、フィッシャーートロブシュ蠟から不飽和炭化水素及び酸素化物を除去することができる。欧州特許出願第0 321 303号には、水素異性化（水素化変換）処理により、フィッシャーートロブシュ蠟から中間留出生成物を製造する方法が開示されている。水素異性化ゾーンからの下方留分の少なくとも一部分は、(a) 第二水素異性化ゾーンで更に処理するか、又は(b) 沸点範囲343. 3℃~510℃の潤滑油留分を製造するために分別及び/又は脱蠟にかける。所望であれば、蒸留によってフィッシャーートロブシュから酸素化物を除去する。最初の水素異性化（水素化変換）処理で使用される水素異性化触媒は、パラフィン系フィッシャーートロブシュ蠟を中間留出物質に変換させる上で特に効果的（選択的）なフッ化物アルミナ上プラチナ触媒である。特に、この触媒は、この欧州特許出願の実施例3に記載のように、ゼオライト特にゼオライトベータを含む触媒より効果的であると報告されている。これに対し、前記欧州特許出願第0 515 256号の実施例3には、ゼオライトY触媒が、フィッシャーートロブシュ蠟からの中間留出物の製造で、シリカアルミナ上プラチナ触媒と同じくらい効果的（選択的）であり得るが、ゼオライトY触媒の方が活性が遥かに大きいと記述されている。約40重量%のフィッシャーートロブシュ蠟を沸点400℃未満の生成物に変換するためには、ゼオライトY触媒は260℃の反応器温度を必要とするが、シリカアルミナ上プラチナ触媒は340℃の反応器温度を必要とするからである。水素異性化（又は水素化変換）プロセスは、パラフィン系炭化水素の水素化分解と、直鎖パラフィン系炭化水素から分枝鎖パラフィン系炭化水素への異性化との両方を含む。潤滑用ベース油を製造したい場合には、水素化分解活性を最小にし、水素異性化活性を最大にするのが有利である。しかしながら、最も重質の蠟分子を沸点のより低い生成物に分解す

るために、ある程度の水素化分解活性は依然として必要とされる。高活性触媒、例えばゼオライトYのようなゼオライト系触媒の欠点は、通常水素化分解活性が高すぎ、水素異性化活性が低すぎることにある。後述のように、別の分子篩触媒、例えばシリコアルミノホスフェート、及び（酸度で表わされる）活性をアルファ値（alpha value）20未満又は10もしくは5未満に低下させた別のゼオライト触媒も知られている。しかしながら、これらの触媒は通常、十分な水素化分解活性を有していない。例えば、欧州特許出願第0 464 547号には、2ステップ・プロセスによってスラック蠟（slack wax）から高粘度指数潤滑剤を製造する方法が開示されている。第一ステップでは、非晶質触媒、特にフッ化物アルミナ担体上のNi又はWからなる触媒を用いて、穏やかな条件下でスラック蠟を水素化分解し、第二ステップでは、好ましくは5未満のアルファ値を有する低酸度ゼオライトベータ触媒を用いて、水素異性化を行う。アルファ値は、標準的触媒と比較した触媒の触媒分解活性の大体の大きさを示す。アルファ検査（alpha test）では、アルファ値1（速度定数=0. 016 sec<sup>-1</sup>）とされる標準的触媒と比較した検査触媒の相対速度定数（単位時間当たりの触媒量当たりノルマルヘキサン変換速度）が得られる。アルファ検査は、米国特許明細書第3 354 078号並びにJ. Catalysis, 4, 527 (1965); 6, 278 (1966); 及び61, 395 (1980)に記載されており、欧州特許出願第0 464 547号で論じられている。アルファ値は、触媒活性金属を含んでいない触媒担体上で測定する。

【0003】本明細書では、水素化変換プロセスという用語は、水素化分解反応と水素異性化反応とを生起させ、耐火性酸化物担体を含む触媒の存在下で実施されるプロセスを意味する。本明細書で使用される水素異性化プロセスという用語は、水素異性化反応と水素化分解反応とを生起させるが、水素化変換の後で実施され、通常は水素化分解が水素化変換プロセスの場合ほどには生起しないプロセスを意味する。

【0004】耐火性酸化物担体を含む水素化変換触媒の欠点は、特に該触媒を例えば2年以上の長期にわたって使用した場合に、高い操作温度が必要とされることにある。触媒の失活を補償するためには、通常反応温度を高くする。350℃を超えると、そして特に400℃を超えると、フィッシャーートロブシュ蠟の少なくとも一部分が望ましくない芳香族化合物に変換される。そこで、耐火性酸化物担体と水素化/脱水素化活性を有する触媒活性金属とを含む触媒を使用しながら、400℃を十分に下回る操作温度、好ましくは350℃未満の操作温度で水素化変換プロセスを実施することができるような方法の発見が待望された。驚いたことに、フィッシャーートロブシュ蠟（炭化水素蠟）を、該炭化水素蠟の水素異

性化又は水素化分解が実質的に生起しないような条件下で、水素化触媒を存在させてまず水素と接触させると、水素化変換触媒を例えば2年以上の長期にわたって使用した後でも、400℃未満、さらには350℃未満の反応温度で水素化変換プロセスを実施できることが判明した。先に水素化ステップにかけずにフィッシャー・トロープシュを水素化変換触媒と接触させる方法と比べると、反応温度を5℃以上、好ましくは10℃以上降下させることができる。更に、水素化変換触媒は、先に水素化を行うステップを含む方法では、失活速度が遥かに遅いことが判明した。従って、触媒活性の損失を補償するために必要な反応温度の上昇速度を遥かに低下させることができる。また、最も驚いたことに、水素化ステップと水素化変換ステップとを含む方法は、水素化変換ステップのみを含む先行技術の方法と比べて、潤滑用ベース油範囲の沸点を有する有用な炭化水素に対して大きな選択性を示すことが判明した。

【0005】そこで本発明は、蠟状ラフィネートを流動点降下処理にかけ、そこから潤滑用ベース油を回収する操作を含む、潤滑用ベース油製造方法を提供する。前記蠟状ラフィネートは、炭化水素生成物を、耐火性酸化物担体に担持された水素化/脱水素化活性を有する触媒活性金属を含む水素化変換触媒の存在下で、前記炭化水素生成物の水素化分解及び水素異性化が生起するような条件下で水素と接触させて蠟状ラフィネートを得ることにより製造したものであり、前記炭化水素生成物は、

(a) 一酸化炭素と水素との混合物を高温高压で炭化水素合成触媒と接触させて実質的にパラフィン系の炭化水素蠟を製造し、(b) 得られた炭化水素蠟を、水素化触媒の存在下で、前記炭化水素蠟の水素異性化又は水素化分解が実質的に生起しないような条件下で水素と接触させて炭化水素生成物を得ることにより製造したものである。

【0006】本明細書では、本発明の方法のステップ(b)の、水素化分解又は水素異性化が実質的に生起しないような条件とは、ステップ(b)の、沸点が370℃を超える供給原料の留分から沸点370℃未満の留分への変換が、重量%で表して10%未満であるような条件であると定義される。水素化変換ステップで、炭化水素生成物の水素化分解及び水素異性化が生起するような条件とは、前述のように定義される変換が15%以上であるような条件であると定義される。本明細書で炭化水素蠟について使用される「実質的にパラフィン系の」という用語は、パラフィンを70重量%以上、好ましくは80重量%以上含む炭化水素混合物を意味する。本発明の方法で製造した炭化水素蠟は通常、90重量%以上のパラフィン、より典型的には95重量%以上のパラフィンを含む。

【0007】本発明の方法のステップ(a)では、一酸化炭素と水素との混合物からなる供給原料を、高温高压

で、パラフィン系炭化水素の合成で活性を示す触媒と接触させる。一酸化炭素と水素との混合物を製造するための適当な方法は当業者によく知られており、例えば、典型的には天然ガスの形態を有するメタンの部分的酸化、及びメタンの蒸熱改質(steam reforming)といったような方法がある。供給原料中の一酸化炭素及び水素の相対量は広範囲で変化させ得、使用する正確な触媒及び操作条件に従って選択し得る。典型的には、触媒と接触させる供給原料は、一酸化炭素及び水素を2.5未満、好ましくは1.75未満の水素/一酸化炭素モル比で含む。より好ましくは、水素/一酸化炭素の比は0.4~1.5、特に0.9~1.3の範囲である。非変換一酸化炭素及び/又は水素は合成生成物から分離して、合成反応器の入り口に再循環させ得る。パラフィン系炭化水素の合成で使用するのに適した触媒は当業者に公知である。典型的には、該触媒は、触媒活性成分として、元素周期表のV I I I族の金属を含む。V I I I族の特定の触媒活性金属としては、ルテニウム、鉄、コバルト及びニッケルが挙げられる。本発明の方法では、触媒活性金属としてコバルトを含む触媒が好ましい。触媒活性金属は多孔質担体で担持するのが好ましい。多孔質担体は任意の適当な耐火性金属酸化物もしくはケイ酸塩又はこれらの混合物の中から選択し得る。好ましい担体の特定具体例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいのは、シリカ及び/又はアルミナからなる担体である。触媒活性金属は、当業者に公知の任意の方法、例えば同時磨砕(cocomilling)、含浸又は沈殿によって、担体と合体し得る。含浸は特に好ましい方法であり、担体と触媒活性金属の化合物とを、液体の存在下で、最も有利には前記金属化合物の溶液の形態を有する液体の存在下で接触させることからなる。活性金属の化合物は無機又は有機であってよいが、好ましいのは無機化合物、特に硝酸塩である。使用する液体も有機又は無機であってよい。最も有利な液体は水である。担体上に存在する触媒活性金属の量は、典型的には担体物質100重量部当たり1~100重量部、好ましくは10~50重量部である。触媒活性金属は、一種類以上の金属促進剤又は助触媒と一緒に触媒中に存在し得る。促進剤は、当該特定促進剤に応じて、金属又は金属酸化物の形態を有し得る。適当な金属酸化物促進剤としては、周期表のI I A族、I I I B族、I V B族、V B族又はV I B族の金属の酸化物、ランタニド及び/又はアクチニドの酸化物が挙げられる。触媒は、好ましくは、周期表のI V B族の元素、特にチタン又はジルコニウムの酸化物を含む。特に好ましいのはジルコンを含む触媒である。金属酸化物促進剤の代わりに、又は該促進剤に加えて、触媒は周期表のV I I B族及び/又はV I I I族から選択した金属促進剤を含み得る。好ましい金属促進剤としては、プラチナ及びパラジウムが挙げられ

る。最も適当な触媒は、触媒活性金属としてコバルトを含み、且つ促進剤としてジルコンを含む。促進剤は、触媒活性成分について上記した方法のうち任意のものを使用して触媒中に含ませ得る。触媒に促進剤を含ませる場合の促進剤の量は、典型的には担体物質100重量部当たり1~60重量部、好ましくは2~40重量部である。炭化水素合成は高温高压条件下で実施する。典型的には、125~300℃、好ましくは175~250℃の範囲の温度で合成を実施する。反応圧力は、典型的には5~100バール、好ましくは12~50バールである。合成は、種々の型の反応器及び反応システム (recation regime)、例えば固定床システム、スラリー相システム又は沸騰床 (ebullating bed) システムで実施し得る。

【0008】合成ステップ(a)の炭化水素蠟は、本発明の方法のステップ(b)で水素化処理にかける。合成段階の流出液全体を水素化ステップに直接導入してもよい。しかしながら好ましくは、合成段階の炭化水素蠟から、非変換一酸化炭素及び水素と合成中に生成された水とを分離する。所望であれば、合成段階の低分子量生成物、特にC<sub>4</sub>-留分、例えばメタン、エタン及びプロパンも水素化処理の前に除去し得る。分離は、当業者に良く知られている蒸留方法を用いて有利に実施し得る。あるいは、炭化水素蠟を、沸点が例えば330℃未満又は370℃未満の低沸点留分と、沸点が330℃を超えるか又は370℃を超える少なくとも一種類の高沸点留分とに分離し、該高沸点留分を本発明の方法で処理してもよい。分離は、真空蒸留又はショートパス (short path) 蒸留、例えば真空フィルム蒸留 (wiped film) 蒸発器を使用) を用いて実施し得る。水素化段階、即ち段階(b)では、炭化水素生成物を水素化触媒の存在下で水素と接触させる。この段階で使用するのに適した触媒は当業者に公知である。典型的には、該触媒は、元素周期表のVIB族及びVII族から選択した一種類以上の金属、特にモリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、プラチナ及びパラジウムの中から選択した一種類以上の金属を、触媒活性成分として含む。好ましくは、該触媒は、ニッケル、プラチナ及びパラジウムの中から選択した一種類以上の金属を触媒活性成分として含む。特に適当な触媒は、ニッケルを触媒活性成分として含む。水素化段階で使用するための触媒は、典型的には、耐火性金属酸化物又はケイ酸塩を担体として含む。適当な担体物質としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア、チタニア及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の方法で使用する触媒に含ませるための好ましい担体物質は、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ及びケイ藻土 (diatomaceous earth, kieselguhr) である。該触媒は、触媒活性成分を、担体物質100重

量部当たり0.05~80重量部、好ましくは0.1~70重量部含む得る。触媒中に存在する触媒活性金属の量は、当該特定金属に応じて変化する。水素化段階で使用するのに特に適した触媒の一つは、ニッケルを担体物質100重量部当たり30~70重量部の量で含む。特に適した別の触媒は、プラチナを担体物質100重量部当たり0.05~2.0重量部の量で含む。本発明の方法の水素化段階で使用するのに適した触媒は市販されており、又は当業者に公知の方法、例えば炭化水素合成触媒について上記した方法で製造し得る。水素化段階では、炭化水素蠟を高温高压で水素と接触させる。操作温度は典型的には100~300℃、より好ましくは150~275℃、特に175~250℃である。典型的には、操作圧力は5~150バール、好ましくは10~50バールである。水素は、100~10000Nl/l/hr、より好ましくは250~5000Nl/l/hrの範囲の気体毎時空間速度で水素化段階に供給し得る。処理する炭化水素蠟は、典型的には0.1~5kg/l/hr、より好ましくは0.25~2.5kg/l/hrの範囲の重量毎時空間速度で水素化段階に供給する。水素対炭化水素蠟の比は100~5000Nl/kgとし得、好ましくは250~3000Nl/kgとする。水素化段階は、供給原料の異性化又は水素化分解が実質的に生じしないような条件下で実施する。実質的な水素化分解又は水素異性化の生起を伴わずに所望の度合いの水素化を達成するために必要とされる正確な操作条件は、水素化段階に供給される炭化水素蠟の組成と、使用する特定触媒とに応じて変化する。前述のように、水素化段階における条件の厳密さ、従って水素化分解及び異性化の発生度合いを測る基準としては、供給炭化水素の変換度合いを決定し得る。この場合、%で表される変換率は、水素化の間に沸点370℃未満の留分に変換される、370℃を超える沸点の供給原料留分の重量%であると定義される。水素化段階の変換率は10%未満、好ましくは8%未満、より好ましくは5%未満である。

【0009】本発明の方法では、水素化段階から出る炭化水素生成物は実質的に、潤滑用ベース油の沸点範囲以上の沸点範囲を有する高分子量パラフィン系炭化水素からなる。潤滑用ベース油は典型的には、330℃以上、好ましくは370℃以上の5重量%沸点を有する。潤滑用ベース油の沸点範囲は650℃まで、好ましくは600℃までであり得る。これらの沸点及び沸点範囲は、大気圧での沸点(範囲)である。この炭化水素生成物の少なくとも一部分を、本発明の方法の水素化変換ステップにかけて蠟状ラフィネートを生成する。所望であれば、水素化段階の流出液全体を水素化変換段階に直接給送し得る。しかしながら、好ましくは、水素化変換段階の前に、低分子量炭化水素、特にC<sub>4</sub>-留分を高分子量炭化水素から分離する。該分離は、当業者によく知られてい

る蒸留技術によって行うと有利であり得る。炭化水素生成物の残りのC<sub>+</sub>留分の少なくとも一部分を、その後の水素化変換段階用の供給原料として使用する。

【0010】水素化変換段階では、適当な触媒の存在下で水素を用いて水素化段階の炭化水素生成物を水素化分解及び水素異性化にかけることにより、前記生成物から蠟状ラフィネートを製造する。典型的には、前記触媒は、元素周期表のVIB族及びVII族から選択した一種類以上の金属、特にモリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、プラチナ及びパラジウムの中から選択した一種類以上の金属を、触媒活性成分として含む。好ましくは、該触媒は、ニッケル、プラチナ及びパラジウムの中から選択した一種類以上の金属を触媒活性成分として含む。触媒活性成分としてプラチナを含む触媒は、水素化変換段階で使用するのに特に適していることが判明した。水素化変換段階で使用するための触媒は、典型的には、耐火性金属酸化物を担体として含む。適当な担体物質としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニア、チタニア及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の方法で使用する触媒に含ませるための好ましい担体物質は、シリカ、アルミナ及びシリカーアルミナである。特に好ましい触媒は、シリカーアルミナ担体に担持されたプラチナを含む。所望であれば、ハロゲン部分、特にフッ素、又はリン部分を担体に与えることによって、触媒担体の酸度を増加させ得る。これは特に、触媒担体自体が酸性ではない場合、例えば触媒担体がアルミナ又はシリカを含んでいる場合に好ましいとされ得る。前記触媒は、触媒活性成分を、担体物質100重量部当たり0.05~80重量部、好ましくは0.1~70重量部の量で含み得る。触媒中に存在する触媒活性金属の量は、当該特定金属に応じて変化する。水素化変換段階で使用するための特に好ましい触媒は、プラチナを担体物質100重量部当たり0.05~2重量部、より好ましくは0.1~1重量部の量で含む。本発明の方法の水素化変換段階で使用するのに適した触媒は市販されており、あるいは当業者によく知られている方法、例えば炭化水素合成触媒の製造について上述した方法で製造し得る。本発明の方法の水素化変換段階では、水素化段階の炭化水素生成物を、高温高压で、触媒の存在下で水素と接触させる。典型的には、蠟状ラフィネートを得るのに必要な温度は175~380℃、好ましくは250~350℃、より好ましくは250~330℃の範囲である。加える圧力は、典型的には10~250バール、より好ましくは25~250バールである。水素は、100~10000Nl/l/hr、好ましくは500~5000Nl/l/hrの気体毎時空間速度で供給し得る。炭化水素供給原料は、0.1~5kg/l/hr、好ましくは0.25~2kg/l/hrの重量毎時空間速度で供給し得る。水素対炭化水素供給原料の比は10

0~5000Nl/kgとし得、好ましくは250~2500Nl/kgである。水素化段階について上述したように、水素化変換段階で生起する水素化分解及び異性化の度合いは、前述のように定義される370℃を超える沸点の留分の変換率を調べることによって測定し得る。典型的には、水素化変換段階は、20%以上、好ましくは25%以上、但し好ましくは50%以下、より好ましくは45%以下の変換率で操作する。

【0011】水素化及び水素化変換の両方の段階の操作に必要とされる水素は、当業者によく知られている方法、例えば製油所燃料ガスの蒸熱改質によって生成し得る。

【0012】蠟状ラフィネートは次いで流動点降下処理にかけて、流動点を少なくとも-12℃、好ましくは少なくとも-18℃、より好ましくは少なくとも-24℃まで降下させる。流動点降下処理は当業者によく知られており、例えば溶剤脱蠟、触媒脱蠟、(水素化)異性化(脱蠟)及び/又は流動点降下剤の添加がある。最後に述べた処理は通常、潤滑用ベース油の製造では好ましくない。なぜなら、ベース油に含まれている添加剤が比較的早く劣化し得、最終的ベース油を製造するための種々のベース油と添加剤パッケージとのブレンドが問題となり得るからである。

【0013】触媒脱蠟は当業者によく知られている。触媒脱蠟プロセスでは、直鎖パラフィン及びやや分枝鎖状のパラフィンを分解して、潤滑用ベース油の沸点範囲より低い沸点を有する生成物を得る。しかしながら、使用する触媒は、蠟分子のみに対する選択性が十分ではない。実際、極めて高いVIと十分に低い流動点を有する分枝鎖パラフィンも、低沸点生成物に分解される。このようにして、これらの化合物が潤滑用ベース油の範囲を下回る沸点の生成物に分解されると、溶剤脱蠟プロセスによって製造した潤滑用ベース油より低いVIを有する潤滑用ベース油が形成される。また、溶剤脱蠟と比べて、潤滑用ベース油の収率が低い。それにもかかわらず、触媒脱蠟プロセスの操作コストは通常溶剤脱蠟プロセスの操作コストより低いため、商業的には触媒脱蠟が使用されている。触媒脱蠟プロセスで使用し得る触媒としては、束縛指数(constraint index)1~12のゼオライト、特にMFI構造タイプのゼオライト、例えばZSM-5、-11、-22、-23、-35、並びに欧州特許出願第0100115号、第0178699号及び第0380180号に記載のFerrierite及び複合結晶質ケイ酸塩が挙げられる。別の適当な触媒脱蠟触媒はモルデナイト(mordenite)を含む。所望であれば、欧州特許出願第0237655号及び欧州特許出願第0161833号に記載のように、蠟状ラフィネート供給原料を種々の留分に分割し、次いで種々の留分を種々の脱蠟触媒を用いて別個に処理してもよい。該触媒は

典型的には、元素周期表のV I b族、V I I b族及びV I I I族から選択した一種類以上の触媒活性金属を含む。触媒脱蠟プロセスは典型的には、200~500℃の温度、5~100バールの水素圧、0.1~5kg/l/hの空間速度、及び100~2500Nl/kgの水素/油比で実施する。

【0014】溶剤脱蠟は当業者によく知られており、一種類以上の溶剤及び/又は蠟沈殿剤を蠟状ラフィネートと混合し、該混合物を-10℃~-40℃、好ましくは-20℃~-35℃の範囲の温度に冷却し、油から蠟を分離する操作を含む。蠟を含んでいる油は通常、織物繊維、例えば木綿、多孔質金属布、又は合成材料製の布からなり得るフィルター布で濾過する。溶剤脱蠟プロセスで使用し得る溶剤の具体例としては、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>ケトン（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びこれらの混合物）、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳香族炭化水素（例えばトルエン）、ケトンと芳香族との混合物（例えばメチルエチルケトンとトルエン）、自己冷却性（auto refrigerative）溶剤、例えば通常は気体状のC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素を液化したもの、例えばプロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン及びこれらの混合物が挙げられる。通常は、メチルエチルケトンとトルエンとの混合物、又はメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとの混合物が好ましい。溶剤は、濾過とプロセスへの溶剤の再循環とによって、蠟及び潤滑用ベース油から回収し得る。但し、溶剤は再循環されるものの、大量の溶剤が必要とされ且つ蠟状ラフィネート/溶剤混合物の冷却に大量のエネルギーが必要とされるため、該プロセスのコストが高いことには変わりはない。溶剤脱蠟プロセスで分離された蠟は水素化変換段階に再循環させ得、あるいは、例えば流動点降下処理が溶剤脱蠟段階及び水素異性化段階の両方を含む場合には、水素異性化段階に給送し得る。該蠟は、再循環の前に脱油（deoiling）処理にかけてもよい。あるいは、蠟を分別し、一種類以上の留分を蠟市場で売ることにも可能である。分別は、典型的にはショートパス蒸留を用いて実施する。

【0015】極めて適当な流動点降下処理は、当業界では異性化脱蠟又はアイソ脱蠟（isodewaxing）とも称されることがある水素異性化処理を含む。水素異性化処理は典型的には、蠟状ラフィネートを水素異性化触媒の存在下で水素と接触させることからなる。溶剤脱蠟処理と比べると、水素異性化処理は操作コストが低い。また、水素異性化処理には、触媒脱蠟の欠点、即ち溶剤脱蠟よりV I及び収率が低いという欠点を実質的でない。水素異性化プロセスでは、直鎖パラフィンが、V Iは依然として高いが流動点は低い、潤滑用ベース油沸点範囲の沸点を有する分枝鎖パラフィンに異性化される。水素異性化反応は好ましいものであるが、水素化分解反応はできるだけ回避しなければならない。370℃

を超える沸点の生成物から沸点370℃未満の生成物への変換率は、典型的には25%未満、好ましくは20%未満である。この変換率は通常10%を超える。このように、使用する水素異性化触媒は、水素異性化反応を触媒する活性が大きく、水素化分解反応を触媒する活性が小さいことが好ましい。そのためには、アルファ値で表される触媒の酸度が20未満でなければならないことが判明した。該触媒は好ましくは分子篩を含む。従って、好ましい具体例では、水素異性化触媒は、アルファ値が20未満、より好ましくは10未満、更に好ましくは5未満の分子篩を含む。本明細書中のアルファ値を決定するために使用するアルファ検査の実験条件には、538℃の一定温度と、J. Catalysis, 61, 395 (1980)に詳述されている可変流量とが含まれる。

【0016】本発明の具体例の一つでは、水素異性化操作で機能する分子篩は、好ましくはシリカ/アルミナのモル比が10以上、より好ましくは30以上のゼオライトである。シリカ/アルミナのモル比が大きいゼオライトは通常、シリカ/アルミナのモル比が小さいゼオライトより低い活性を有する。大きなシリカ/アルミナ比は、シリカ/アルミナ比の大きいゼオライトの合成、及び/又は蒸熱（steaming）のような脱アルミナ処理によって獲得し得る。どちらの方法も当業者にはよく知られている。あるいは、骨格（framework）アルミニウムを、酸度を低下させる別の三価元素、例えばホウ素に替えてもよい。分子篩は好ましくは、ZSM-12、モルデナイト及びゼオライトベータの中から選択する。より好ましいのはゼオライトベータである。低酸度形態のゼオライトベータは、高ケイ質（highly siliceous）形態のゼオライト、例えばシリカ/アルミナ比が50を超えるゼオライトを合成するか、又はシリカ/アルミナ比の低いゼオライトを必要な酸度まで蒸熱することによって製造し得る。別の方法として、ゼオライトの骨格アルミニウムの一部分をホウ素のような別の三価元素に替える方法もある。ゼオライトは骨格ホウ素を、典型的には0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上含むのが好ましい。ゼオライトは、ゼオライトの特徴的構造を構成する骨格の一部分をなさない構造の孔の中の物質も含み得る。本明細書中の「骨格ホウ素」という用語は、ゼオライトの骨格中に実際に存在するホウ素を意味する。ゼオライトの孔の中に存在する物質と異なり、骨格ホウ素はゼオライトのイオン交換能力に貢献する。シリカ/三価金属の比が大き且つ骨格ホウ素を含んでいるゼオライトを製造する方法は、米国特許第4269813号及び第4672049号に開示されている。典型的には、本発明の方法で使用するゼオライトベータは、前記ホウ素を0.1重量%以上を含む。該ホウ素の含量は通常5重量%以下、好ましくは2重量%以下である。合成されたゼオラ



イトのシリカ／アルミナ比は典型的には30未満である。好ましくは、ホウ素含有ゼオライトを蒸熱してアルファ値を10以下、好ましくは5以下に低下させる。典型的な蒸熱条件は公知であり、欧州特許出願第0464547号に記載されている。ゼオライトは通常、最終的触媒を形成するためにマトリックス材料（結合剤）と混合する。好ましい、非酸性耐火性酸化物結合剤、例えばシリカ、チタニア又はアルミナである。特に好ましいのはシリカである。ゼオライトは通常、20～80重量%、好ましくは50～80重量%の量のマトリックスと混合する。ゼオライトを結合剤と一緒に押出す方法は当業者に公知である。

【0017】本発明の別の具体例では、分子篩がアルミノホスフェートである。アルミノホスフェートは当業者によく知られており、例えば米国特許第4310440号、第4440871号、第4567029号及び第4793984号に記載されている。アルミノホスフェートは、ゼオライトと比べて、生来の酸度が低いという利点を有する。本明細書中のアルミノホスフェートは、アルミノホスフェート類を意味する、即ちメタローアルミノホスフェート、シリコアルミノホスフェート、メタローシリコアルミノホスフェート並\*

\*びに非金属置換アルミノホスフェート及びシリコアルミノホスフェートを含むと理解されたい。分子篩は生来の酸度を少なくともある程度有しているのが好ましいため、アルミノホスフェートは、アルミノホスフェートの骨格中に存在する別の金属が三価金属ではないメタローアルミノホスフェート、シリコアルミノホスフェート又はメタローシリコアルミノホスフェートの中から選択する。特に好ましい具体例では、アルミノホスフェートはシリコアルミノホスフェートである。ある具体例では、本発明の方法を、構造型11、31及び41の中から選択した、より好ましくは構造型11のアルミノホスフェート、特にシリコアルミノホスフェートからなる水素異性化触媒を用いて実施するのが好ましい。構造型11、31及び41のシリコアルミノホスフェートは、国際特許出願WO90/09362号に記載されている。本発明の特に好ましい具体例では、水素異性化触媒は、結晶粒子上に特別のシリカ／アルミナ分布を有する構造型11のシリコアルミノホスフェートからなる。特に、シリコアルミノホスフェート分子篩は、表1に示すX線回折パターンを特徴とする。

【0018】

【表1】

表I

d <sub>hkl</sub>	I / I <sub>0</sub> * 100
9.41 - 9.17	m
4.37 - 4.31	m
4.23 - 4.17	vs
4.02 - 3.99	m
3.95 - 3.92	m
3.84 - 3.81	m-s

m=20-70  
s=70-90  
vs=90-100

【0019】表中の記号I / I<sub>0</sub> \* 100は相対強度を表し、I<sub>0</sub>は最強線の強度であり、dは記録された線に対応する格子面間隔（単位オングストローム）である。X線粉末回折パターンは、K-アルファ／二重線銅照射を用いて、標準的方法で測定できる。シリコアルミノホスフェートは更に、表面のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>対アルミナのモル比が0.80以下であるという特徴も有し、シリコアルミノホスフェート本体（bulk）のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>対アルミナのモル比は0.96以上であり、表面のシリカ対アル

ミナのモル比はシリコアルミノホスフェート本体のそれより大きい。このシリコアルミノホスフェートは当業界ではSM-3として知られている。SM-3の製造は国際特許出願WO91/13132号に開示されている。

【0020】本発明の更に別の具体例では、異性化触媒は、国際特許出願WO93/02161号に記載のように、非層状の無機多孔性結晶質相物質を含む。水素異性化触媒は典型的には、水素化／脱水素化活性を有する触媒活性金属、例えばVIb族及びVII族の金属を含む。水素異性化触媒は、VII族金属、特にVII族貴金属、例えばプラチナ及び／又はパラジウムを含

むのが好ましい。前述のような分子篩を含む触媒担体に金属を含ませる手段は当業者によく知られており、既に説明した。前記貴金属の量は典型的には、触媒全体の0.5~5重量%、好ましくは0.5~2重量%の範囲にする。

【0021】本発明の方法の水素異性化段階では、蠟状ラフィネートを、前述の触媒の存在下で、高温高压で水素と接触させる。典型的には、潤滑用ベース油を得るのに必要な温度は175~380℃、好ましくは200~350℃である。通常加える圧力は、10~250バール、より好ましくは25~250バールである。蠟状ラ

フィネートは、0.1~20kg/l/hr、好ましくは0.1~5kg/l/hrの重量毎時空間速度で供給し得る。最終的潤滑用ベース油は、-15℃未満、より好ましくは-20℃未満の流動点を有し、135を超えるVI、好ましくは140を超えるVIを有するのが好ましい。水素化し水素化変換し水素異性化した潤滑用ベース油は、更に流動点降下処理する必要がないことが好ましい。しかしながら、蠟状ラフィネートを中間流動点まで異性化し、異性化した蠟状ラフィネートを最終流動点まで溶剤脱蠟することが望ましいこともあり得る。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/42		X		
23/44		X		
23/46		X		
	3 0 1	X		
23/745				
23/75				
23/755				
C 1 0 G 2/00		2115-4H		
C 1 0 M 159/12		9159-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 1 0 G 35/04		6958-4H		
45/34		2115-4H		
45/64		2115-4H		
47/12		2115-4H		
71/00		2115-4H		
73/08		2115-4H		
73/44		2115-4H		
			B 0 1 J 23/74	3 2 1 X
(72)発明者 ヤコプス・エイラーズ			(72)発明者 アレンド・ホエク	
オランダ国 2596 エイチ・アール、ザ・			オランダ国 1031 シー・エム アムステ	
ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン			ルダム、バトホイスウエヒ 3	
30			(72)発明者 シツツエ・アベル・ポスツマ	
(72)発明者 ジヤーン・ピエール・ギルソン			オランダ国 2596 エイチ・アール、ザ・	
フランス国76530 グラン・クロンヌ、ル			ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン	
ート・ドウ・カエン (番地なし)			30	