(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3581198号
(P3581198)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年7月30日(2004.7.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C10G 45/62	C10G 45/62	
B01J 23/42	B01J 23/42	X
C10G 45/64	C10G 45/64	
C10G 73/38	C10G 73/38	

請求項の数 1　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-285139
(22)出願日　平成7年11月1日(1995.11.1)
(65)公開番号　特開平8-209153
(43)公開日　平成8年8月13日(1996.8.13)
審査請求日　平成14年10月24日(2002.10.24)
(31)優先権主張番号　332988
(32)優先日　平成6年11月1日(1994.11.1)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　592115593
エクソン　リサーチ　アンド　エンジニアリング　カンパニー
アメリカ合衆国，ニュージャージー　０７９３２，フローハム　パーク，パーク　アベニュ　１８０
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100096932
弁理士　小川　泰二郎
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ロウ性原料の水素異性化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水素異性化条件下で触媒上でロウ性原料を水素異性化する方法であって、当該触媒が、２－メチルペント－２－エンを３－メチルペント－２－エンおよび４－メチルペント－２－エンに変換する能力を持ち３－メチルペント－２－エン対４－メチルペント－２－エンのモル比として表される酸性度が０．３から２．３の範囲にある酸性度を有する、それぞれ別個の触媒粒子のペアーを含み、各触媒ペアーのそれぞれ別個の粒子が、採用した触媒ペアーで用いるそれぞれ別個の触媒粒子ペアーの酸性度において約０．１から約０．９モル比単位の相違が存在する異なる酸性度を有する前記ロウ性原料の水素異性化方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、より大きい粘度指数および／または改良された揮発性を有する潤滑油基礎原料油を製造するために組み合わせた触媒を用いる、ロウおよび／またはロウ性原料、例えばロウ性留出油またはロウ性ラフィネートの水素異性化に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
ロウおよびロウ性原料を潤滑油の沸騰範囲内で沸騰する液体製品に異性化すること、およびそれを実施する上で有用な触媒は、文献で周知である。一般に好ましい触媒は、ハロゲン化された耐火性酸化金属担体上の第ＶＩＩＩ族貴金属（例えばフッ素化アルミナ上の白

金）を含む。他の有用な触媒は、耐火金属粗担体（例えばシリカ／アルミナ、これはイットリアのようなドーパントを用いることによってその酸性度を制御される）上の第ＶＩＩＩ族貴金属を含むことができる。種々の触媒を利用する異性化工程が様々な特許文献に開示され特許請求が為されている（米国特許第５０５９２９９号；同５１５８６７１号；同４９０６６０１号；同４９５９３３７号；同４９２９７９５号；同４９００７０７号；同４９３７３９９号；同４９１９７８６号；同５１８２２４８号；同４９４３６７２号；同５２００３８２号；同４９９２１５９号を参照）。改善された活性、選択性、寿命を示す異なる新規な触媒または触媒系の探索は、今もなお絶え間無く続いている。

【０００３】

【課題を解決するための手段】

本発明は、例えばロウのようなロウ含有原料（例えば、スラックワックスまたはフィッシャー－トロプシュワックス）、および／またはロウ性留出油またはロウ性ラフィネートを、０．３から２．３の範囲の酸性度（以下に述べるマクビッカー－クラマー法（ＭｃＶｉｃｋｅｒ－Ｋｒａｍｅｒ　ｔｅｃｈｎｉｑｕｅ）により決定）を有する２種の触媒を用いて水素異性化を実施するための方法に関する。この場合、この触媒ペアーは、０．１から約０．９単位、好ましくは約０．２から約０．６単位異なる酸性度を有し、当該触媒ペアーは、水素異性化反応帯中に別個の粒子床として、あるいは各触媒のそれぞれ別個の粒子の均質な混合物として用いられる。

【０００４】

用いる触媒ペアーの別々の触媒成分を含むそれぞれ別個の各粒子群の酸性度を決定する場合、提示される酸性度は、特定の各触媒成分粒子自体の酸性度であることが好ましく、酸性度が広範囲に異なる粒子混合物の平均であるべきではない。したがって、触媒ペアー粒子の一つの群の酸性度は、その測定された群の全ての粒子の実際の固有の酸性度であるべきで、広範囲な個々の変動を基にした平均ではない。同様に、触媒ペアー粒子の他の群についても、提示される酸性度はその群を構成している全ての粒子の典型であるべきで、その群の中で大きく変動する酸性度の平均ではない。

【０００５】

触媒の酸性度は、“　液体酸および固体酸の性状を調べる手段としての水素化物転移とオレフィン異性化”マクビッカーとクラマー（ＭｃＶｉｃｋｅｒ　ａｎｄ　Ｋｒａｍｅｒ）、Ａｃｃ　Ｃｈｅｍ　Ｒｅｓ　１９，１９８６、７８－８４ページ（“Ｈｙｄｒｉｄｅ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　＆　Ｏｌｅｆｉｎ　Ｉｓｏｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ　ａｓ　Ｔｏｏｌｓ　ｔｏ　Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚｅ　Ｌｉｑｕｉｄ　ａｎｄ　Ｓｏｌｉｄ　Ａｃｉｄｓ”，ＭｃＶｉｃｋｅｒ　＆　Ｋｒａｍｅｒ）に記載された方法で測定される。

【０００６】

この方法は、触媒物質の２－メチルペント－２－エンを３－メチルペント－２－エンおよび４－メチルペント－２－エンに変換する能力を測定する。

【０００７】

より酸性の強い物質は、より多くの３－メチルペント－２－エンを生じるであろう（炭素原子の構造的な再配置に付随して）。２００℃での３－メチルペント－２－エン対４－メチルペント－２－エンの比は、酸度の変換された尺度である。本発明の目的のためには、高い酸性度を有する触媒とは、比が１．１～２．３で、一方、低酸性度触媒は、０．３～１．１の比をもつ。

【０００８】

低または高酸性度群の触媒には、例えば、多孔性耐火酸化金属担体（例えばアルミナ、シリカ－アルミナ、チタニア、ジルコニアなど）、または天然もしくは合成ゼオライト（例えばオフレタイト、ゼオライトＸ、ゼオライトＹ、ＺＳＭ－５、ＺＳＭ－２２など）が含まれるが、これらは、さらに追加の触媒成分を含有する。この触媒成分は、第ＶＩ族Ｂ、第ＶＩＩ　族Ｂ、第ＶＩＩＩ族の金属およびその混合物から成る群から選ばれるが、好ましくは第ＶＩＩＩ族金属で、より好ましくは第ＶＩＩＩ族貴金属で、最も好ましくは白金およびパラジウムであり、０．１から５重量％、より好ましくは０．１から２重量％、最

も好ましくは０．３から１重量％の範囲の量で存在する。これらはまた、ハロゲン、三価の燐、ホウ素、イットリア、希土類元素酸化物およびマグネシアから成る群、好ましくはハロゲン、イットリア、マグネシアから成る群、最も好ましくはフッ素、イットリア、マグネシアから成る群から選ばれる促進剤および／またはドーパントも含むことができる。ハロゲンが用いられる場合は、それは、０．１から１０重量％、好ましくは０．１から５重量％、より好ましくは０．１から２重量％、最も好ましくは０．５から１．５重量％の範囲の量で存在する。

【０００９】

酸性度を示さない、又は明らかにしない触媒（例えばガンマーアルミナ）については、促進剤（例えばフッ素、これは酸性度を付与することが分かっている）を当該技術分野で周知の方法にしたがって使用することによって、触媒に酸性度を付与することができる。したがって、アルミナ上の白金触媒の酸性度は、触媒に取り込まれるフッ素の量を制御することによって、非常に細かく調節することができる。同様に、触媒粒子は、シリカアルミナ上に取り込まれた触媒金属のような物質もまた含むことができる。そのような触媒の酸性度は、シリカ－アルミナ基材に取り込まれるシリカの量を注意深く制御するか、または米国特許第５２５４５１８号（マクビッカー、ゲーツおよびミセオ（ＭｃＶｉｃｋｅｒ，Ｇａｔｅｓ　＆　Ｍｉｓｅｏ）に付与）に従って、酸性度の高いシリカ－アルミナ触媒で開始しさらに弱い塩基性ドーパント（例えばイットリアまたはマグネシア）を用いてその酸性度を減少させることによって調節することができる。

【００１０】

多数の触媒について、マクビッカー／クラマー法によって決定される酸性度（すなわち、２００℃、２．４ｗ／ｈ／ｗ、１．０時間の原料供給で２－メチルペント－２－エンを３－メチルペント－２－エンおよび４－メチルペント－２－エンに変換できる能力、この場合、酸性度は、４－メチルペント－２－エンに対する３－メチルペント－２－エンのモル比によって表される）は、白金を加えたフッ素化アルミナ触媒のフッ素含有量、および白金を加え、イットリアでドープしたシリカ／アルミナ触媒のイットリア含有量と相関性を有していた。このことは下記で報告する。

【００１１】

フッ素化の種々のレベルにおけるフッ素化アルミナ上の０．３％白金の酸性度：

フッ素含有量（％）	酸性度（マクビッカー／クラマー）
０．５	０．５
０．７５	０．７
１．０	１．５
１．５	２．５
０．８３	１．２（内挿法による）

【００１２】

天然にシリカを２５重量％含み、イットリアでドープした
シリカ／アルミナ中の０．３％白金の酸性度：

イットリア含有量（％）	酸性度（マクビッカー／クラマー）
４．０	０．８５
９．０	０．７

【００１３】

触媒の特定の成分や触媒の成分構成は広く変化させることができるが、一方、本発明の実施で重要なことは、用いられる触媒はその酸性度という点において特徴を有するということである。したがって、触媒ペアー間で約０．１から約０．９モル比単位、好ましくは触媒ペアー間で約０．２から約０．６モル比単位の違いが存在すべきである。

【００１４】

水素異性化工程の実施においては、用いられるペアーとなった各触媒の比は、１：１０から１０：１、好ましくは１：３から３：１、より好ましくは２：１から１：２の範囲にある。

【００１５】
本発明の実施においては、異性化されるべき原料は、いずれのロウ、またはロウ含有原料、例えばスラックワックスまたはフィッシャー－トロプシュワックスでもよい。スラックワックスは、溶媒またはプロパン脱ロウによって石油の炭化水素から回収されるロウで、上限が約５０％まで変動可能な随伴油、好ましくは３５％、より好ましくは２５％の油を含んでいてよい。フィッシャー－トロプシュワックスは、ＣＯおよびH_2　の触媒反応によって製造される合成ロウである。他のロウ性原料、例えばロウ性留出油およびロウ性ラフィネートもまた原料として用いることができる。
【００１６】
天然の石油源から得られるロウ性原料は、大量のイオウおよび窒素化合物を含み、これらは、ロウの水素異性化の触媒を不活性化することが知られている。
【００１７】
この不活性化を防止するためには、原料は１０ｐｐｍより多いイオウを含まず、好ましくは２ｐｐｍ未満で、さらに窒素は２ｐｐｍより多くを含まず、好ましくは１ｐｐｍ未満である。
【００１８】
このような制限を満たすためには、原料を好ましくは水素処理し、イオウおよび窒素含有量を減少させる。
【００１９】
水素処理は、何れの代表的な水素処理触媒（例えばアルミナ上のＮｉ／Ｍｏ、アルミナ上のＣｏ／Ｍｏ、アルミナ上のＣｏ／Ｎｉ／Ｍｏ（例えば、ＫＦ－８４０、Ｋｆ－８４３、ＨＤＮ－３０、Ｃｒｉｔｅｒｉｏｎ　Ｃ－４１１など））を用いても実施できる。米国特許第５１２２２５８号に記載されているような、バルク金属触媒（ｂｕｌｋ　ｍｅｔａｌ　ｃａｔａｌｙｓｔｓ）（例えばＮｉ／Ｍｎ／Ｍｏ硫化物、Ｃｏ／Ｎｉ／Ｍｏ硫化物）を用いることが好ましい。
【００２０】
水素処理は、２８０～４００℃、好ましくは３４０～３８０℃の範囲の温度で、５００～３０００ｐｓｉ、好ましくは１０００～２０００ｐｓｉの範囲の圧で、水素処理ガス速度５００～５０００ｓｃｆ／ｂｂｌで実施される。
【００２１】
前記触媒系を利用する異性化工程は、２７０～４００℃、好ましくは３３０～３６０℃の温度で、５００～３０００ｐｓｉ、好ましくは１０００～１５００ｐｓｉの範囲の圧で、水素処理ガス速度は１０００～１００００ＳＣＦ／ｂｂｌ，好ましくは１０００～３０００ＳＣＦ／ｂｂｌで、流速は０．１～１０ＬＨＳＶ、好ましくは０．５～２ＬＨＳＶで実施される。一方の成分がその酸性度基準の低酸性度末端（例えば０．５）にあるような触媒ペアーを用いるときは、上に挙げた範囲の中でより厳しい異性化条件を採用する必要がある。逆に、低酸性度成分がその基準範囲の高い方の端に近い場合は、前述の範囲内のよりゆるやかな異性化条件を採用することができる。一般に、比較的ゆるやかな条件下でロウ異性化を実施するのが好ましい。なぜならば、このような条件下での実施によって優れた安定性をもつ生成物が得られるからである。したがって、約１０００ｐｓｉ、約３６０℃以下の温度が、所望の安定な生成物の高収量を達成するために望ましい。
【００２２】
水素処理および水素異性化工程の両方において、用いられる水素は、純粋でも工場水素（約５０～１００％H_2　）でもよい。
【００２３】
異性化の後、全液体生成物は潤滑油部分及び燃料部分に分留されるが、潤滑油部分は３３０℃以上の範囲、好ましくは３７０℃以上の範囲またはそれ以上で沸騰する留分として区分される。続いて、この潤滑油留分を脱蝋して、流動点を約－２１℃またはそれ以下とする。脱臘は、未変換のロウの回収を可能にする技術によって達成されるが、これは、本発明の工程においては、この未変換のロウは異性化装置に再循環されるからである。この再

循環ロウは、主ロウ貯留槽に回収され、水素処理装置を通って、異性化触媒に有害な可能性がある一切の付随する脱臘溶媒が除去される。

【００２４】

溶媒による脱臘が採用され、典型的な脱臘溶媒が用いられる。溶媒脱臘では、C_3～C_6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およびその混合物）、C_6～C_{10}芳香族炭化水素（例えばトルエン）、ケトンおよび芳香族化合物の混合物（例えばＭＥＫ／トルエン）のような典型的な脱臘溶媒、液化（通常は気体）C_2～C_4炭化水素（例えばプロパン、プロピレン、ブタン、ブチレンおよびその混合物など）のような自動車冷房溶媒が、－２５℃～－３０℃のフィルター温度で用いられる。異性化物（特により重質のロウ（例えばブライトストックワックス）から誘導された異性化物）を混合状態下で脱臘し、それによって最高の収量で脱臘油を高いフィルター速度で製造するための好ましい溶媒は、－２５℃～－３０℃の温度で用いられるＭＥＫ／ＭＩＢＫ（２０／８０ｖ／ｖ）である。－２１℃より低い流動点は、より低いフィルター温度および当該溶媒の別の比を用いて達成できるが、不利益が存在する。なぜならば、溶媒－原料系は混和しなくなり、脱臘油の収量を低下させフィルター速度を減少させるからである。

【００２５】

異性化装置からの全液体生成物（ＴＬＰ）は、異性化触媒または単純に耐火性酸化金属触媒上の第ＶＩＩＩ族貴金属を用いて、第二段階で穏やかな条件で有利に処理され、異性化物中のＰＮＡおよび他の夾雑物を減少させ、したがって日光安定性が改善された油を採取できることが分かった。この態様は、米国特許第５１５８６７１号の主題である。全異性化物は異性化触媒充填物上、または単に例えば遷移アルミナ上の第ＶＩＩＩ族貴金属上を通される。穏やかな条件（例えば約１７０～２７０℃、好ましくは約１８０～２２０℃の温度範囲、約３００～１５００ｐｓｉのH_2、好ましくは５００～１０００ｐｓｉのH_2の圧力、約５００～１０，０００ＳＣＦ／ｂｂｌ、好ましくは１０００～５０００ＳＣＦ／ｂｂｌの水素ガス速度、約０．２５～１０ｖ／ｖ／ｈ、好ましくは約１～４ｖ／ｖ／ｈの流速）が用いられる。該範囲内の最高温度は、同様に上記に挙げた範囲の中で最高圧を用いたときのみ採用するべきである。上記温度範囲を上まわる温度は、１５００ｐｓｉを越える圧を用いる場合に採用してもよいが、そのような高圧は実際的または経済的ではない。

【００２６】

全異性化物は別々の専用装置でこれら穏やかな条件下において処理してもよく、また異性化リアクターからのＴＬＰはタンク貯蔵で保存し、続いて当該穏やかな条件の下で上記の異性化リアクターに通してもよい。第一段階の生成物をこの第二段階の穏やかな処理の前に分留することは不要であることが分かった。全生成物をこの穏やかな第二段階の処理に付すことによって、その後の分留に際して、高水準の日光安定性と酸化安定度を示す基油をもたらす油生成物を生じる。これらの基油は、ＫＦ－８４０またはＨＤＮ－３０（例えば、アルミナ上のＣｏ／ＭｏまたはＮｉ／Ｍｏ）のような通常の触媒を通常の条件で用いて、その後のハイドロフィニシングに付して不要な工程不純物を取り除き、さらに生成物の品質を改良することができる。

【００２７】

【実施例】

（バックグラウンド－１）

２３．７％のロウを含む６００Ｎラフィネートの変換に関して、９．０重量％のイットリア処理シリカ－アルミナ（元のシリカ－アルミナのシリカ含有量は２５％）上に０．３％白金を含む触媒（触媒Ａ）を評価した。ロウ性ラフィネート原料を、３６０℃、１０００ｐｓｉH_2、１５００ＳＣＦ／ｂｂｌおよび０．７ｖ／ｖ／ｈでＫＦ－８４０を用いて水素処理した。

【００２８】

続いて、この水素処理した原料を、３７０℃、１．０ＬＨＳＶ（ｖ／ｖ／ｈ）、処理ガス速度２５００ＳＣＦH_2／ｂｂｌおよび１０００ｐｓｉｇの圧でイットリアでドープし

たシリカ／アルミナ触媒と接触させた。そのような処理の後、生成物を分析したところ、２６．９％のロウを含むことが分かったが、これは、触媒Ａがロウの消失に影響を与えることについて明らかな能力を持たない、すなわち、水素異性化活性を持たないことを示している。脱臘された油生成物の粘度指数（ＶＩ）は、脱臘原料の粘度指数９１．６と比較して１０５まで増加したが、一方、この粘度指数増加は、ナフテン環開環に原因があり、選択的なロウ異性化ではない。

【００２９】

（バックグラウンド－２）

０．５％Ｆ／Al_2O_3 触媒上に０．３％白金を含む触媒（触媒Ｂ）を、６００Ｎラフィネートの変換に関して同様に評価した。このラフィネートはドライベースで３４．６％のロウを有していた。３７５℃、１００ｐｓｉH_2 圧、１５００ＳＣＦH_2 ／ｂｂｌおよび０．７ＬＨＳＶで、この原料をＫＦ－８４０上で水素処理した。この水素処理原料を下記に記載した種々の条件下で０．５％Ｆ触媒と接触させた。

【００３０】

異性化条件

温度 (℃)	異性化LHSV (v／v／h)	370℃以下の留分 (重量%)	370℃以上残留ロウ含有量 (重量%)	DWO 粘度指数
３４０	０．５	１４．０	３３．８	１１４
３４５	０．５	１５．６	３１．７	１１４
３５２	０．５	１９．１	２３．１	１１６
３８２	１．５	２４．７	２７．８	１２１
３９０	１．５	２９．５	１５．０	１２２

【００３１】

バックグラウンド例１および２の結果を比較して、イットリア処理触媒（触媒Ａ）はロウ変換について選択的ではなかったが、一方、０．５％Ｆ触媒（触媒Ｂ）は、ロウ含有量における減少および粘度指数における増加によって明らかなように、より厳しい条件でロウを選択的に変換した。

【００３２】

（バックグラウンド－３）

ワックス中に１７％の油を含む６００Ｎスラックワックスの変換について触媒Ｂを評価した。このスラックワックスを、２通りの異なる温度でＫＦ８４０上で水素処理し、続いてこの水素処理ロウ原料を、種々の異なる温度で触媒Ｂと接触させた。結果は、１０から２０％の３７０℃以下の留分について下記に記載する。

【００３３】

水素処理条件は、１０００ｐｓｉｇ、０．７ＬＨＳＶおよび１５００ＳＣＦ／ｂｂｌであった。

【００３４】

	異性化条件＊		DWO生成物特性		
水素処理温度 (℃)	温度 (℃)	LHSV (v/v/h)	100℃の粘性 (cSt)	370℃以上の留分 残留ロウ含有量 (重量%)	VI
340	362	1.5	6.707	59.0	145.0
340	372	1.5	6.399	46.8	146.2
340	388	1.5	5.747	20.7	144.5
340	382	1.5	5.986	29.5	145.5
370	382	1.5	5.767	21.2	145.1

＊他の条件は１０００ｐｓｉH_2、２５００ＳＣＦ／ｂｂｌ

【００３５】

バックグラウンド例１、２および３を比較して、触媒Ｂは、６００Ｎラフィネートおよびスラックワックスの両方について選択的ロウ変換を達成するが、異性化時に必要とされる高温（１０００ｐｓｉで＞３６０℃）ゆえに、生成物の安定性は貧弱であることが分かる。したがって、１つの原料について効果を発揮する触媒はいずれも他の原料にも等しく効果を発揮するといってもよいであろう。反対に、触媒が１つの原料、例えばラフィネートについて効果が低い場合は、他のもの、例えばロウについても効果は低いと予想されるであろう。この考えに従えば、イットリアでドープした触媒はラフィネートに存在するワックスに評価し得る効果をもたないので、それは、スラックワックス原料においても殆ど効果を持たないであろうと予想される。

【００３６】

（バックグラウンド－４）

１％Ｆ／Al_2O_3 上の０．３％白金（触媒Ｃ）を、６００Ｎスラックワックス原料における効果について評価した。８３％ワックス（１７％油）を含む６００Ｎスラックワックス原料をＫＦ８４０上で水素処理し、一方、７７％ワックス（２３％油）含有６００Ｎスラックワックス原料サンプルを、硫化ニッケル、マンガン、モリブデンを含むバルク金属触媒上で水素処理を実施した（米国特許第５１２２２５８号参照）。

【００３７】

続いて、水素処理ワックスを種々の条件下で触媒Ｃと接触させた。結果は、１５から２０％の３７０℃以下の範囲における変換について下記に示す。

【００３８】

		異性化条件			脱臘油生成物の特性		
水素処理触媒	水素処理温度(℃)	温度(℃)	LHSV(v/v/h)	圧力(Psi,H_2)	370℃以上の留分残留ロウ含有量(重量%)	100℃の粘性 cSt	ＶＩ
(a)原料ワックス含有量 83%							
KF-840	340	352	1.5	1000	41.1	6.026	140.7
KF-840	360	353	1.5	1000	38.5	5.897	141.4
KF-840	370	352	1.5	1000	37.1	5.798	143.2
(b)原料ワックス含有量 77%							
		LHSV		LHSV	圧(psig)		
バルク	340	0.7	358	1.5	1000	40.1	6.136	138.0
バルク	355	0.7	360	1.5	1000	38.1	5.897	140.0
バルク	370	0.7	360	1.5	1000	36.6	5.760	141.0

【００３９】
予想したように、より大きな粘度指数の生成物が、より高いワックス含有量をもつ原料から製造された。
【００４０】
これらの結果をバックグラウンド例３（触媒Ｂ）と比較することによって、フッ素含有量の高い触媒（触媒Ｃ）を用いるロウの異性化はより低温で達成できるが、ほぼ同じ残留ロウ含有量に対して粘度指数の低い生成物を生じることが示された。しかしながら、触媒Ｂ（低フッ素含有量）に勝る触媒Ｃ（高フッ素含有量）の重要な利点は、その生成物を、米国特許第５１５８６７１号に記載された工程（すなわち、異性化触媒または簡単に第ＶＩＩ族貴金属もしくは耐火性酸化金属担体触媒を用いる、第二段階の穏やかな条件下での処理）によって、その後で安定化させることができるということである。
【００４１】
（バックグラウンド－５）
７８％のロウを含む６００Ｎスラックワックス（２２％油）のサンプルを、種々の温度条件でＫＦ－８４０触媒上で水素処理した。他の水素処理条件は、圧が１０００ｐｓｉｇ、ＬＨＳＶは０．７、処理ガス速度は１５００ＳＣＦ／ｂｂｌであった。続いて、この水素処理スラックワックスを、Ｂ触媒とＣ触媒の分離床を１対２で含む（単一リアクター内）二重触媒系と異性化のために接触させた。原料はまずＢ触媒と接触させた。異性化条件は、実施した各反応についてリアクター内で均質であった。結果を以下に記載する。
【００４２】
１５から２０％の３７０℃以下の留分で、変換生成物のＶＩ（粘度指数）は、用いた条件により約１３８から１４１の範囲にあった。これは、触媒Ｃのみを用いて得られた結果と同じで、触媒Ｂのみを用いた場合とほぼ同じ程度に良好であった。この例は、触媒ペアーを用いるときの触媒ペアー間に存在し得る酸性度における最大差異を示している。すなわち、３－メチルペント－２－エン対４－メチルペント－２－エンの比によって求められるように、低酸性度触媒と高酸性度触媒間の差異は、０．９単位またはそれ未満、好ましくは０．１と０．９単位の間でなければならない。
【００４３】

	異性化条件＊		脱臘油の特性		
水素処理温度 (℃)	温度 (℃)	ＬＨＳＶ (v/v/h)	370℃以上の留分の残留ロウ含有量 (重量%)	100℃での粘度 (cSt)	ＶＩ
350	340	0.9	37.0	5.819	140.2
350	345	0.9	30.9	5.787	140.9
350	345	0.9	30.4	5.789	138.1
370	336	0.9	45.6	5.996	140.2
370	340	0.9	39.7	5.854	141.6

＊他の条件は１０００ｐｓｉｇ、処理ガス速度は２５００ＳＣＦ／ｂｂｌ。

【００４４】

（例１）

７７％ロウを含む６００Ｎスラックワックス（油２３％）のサンプルを米国特許第５１２２２５８号に記載された多金属ＮｉＭｎＭｏＳ触媒上で、一連の条件（種々の温度、１０００ｐｓｉｇの圧、１５００ＳＣＦ／ｂｂｌの水素処理ガス速度、０．７ＬＨＳＶ）で水素処理した。

【００４５】

続いて、この水素処理スラックワックスを２種の異なる触媒上で水素異性化を実施した。第一の系は触媒Ｃのみを含み、触媒Ｃは、３－メチルペント－２－エン対４－メチルペント－２－エンの比が約１．５である高酸性度物質として記述される。

【００４６】

第二の触媒系は、触媒Ｃと触媒Ａの組み合わせを含み、触媒Ａは、３－メチルペント－２－エン対４－メチルペント－２－エンのモル比が０．７である低酸性度触媒として記述される。この系では、重ね床配置にした２部のＡと１部のＣでつりあった。リアクター床は、低酸性度触媒である触媒Ａがまず原料と接触するように構成された（ただしこれは必ずしも必須でも、本発明の重要な特徴でもない）。

【００４７】

結果を表１に示すが、この結果は、触媒Ｃ単独で、しかも安定な生成物を生じる条件で達成されるよりも高いＶＩの生成物が生成されることを示している。これは、触媒Ａはそれ自体明瞭な異性化活性をもたない（バックグラウンド例１参照）という事実からみて驚くべきことである。

【００４８】

表１

		異性化条件＊		脱臘油の特性		
水素処理温度（℃）	異性化触媒	温度（℃）	LHSV (v/v/h)	370℃以上の留分の残留ロウ含有量（重量%）	100℃での粘度（cSt）	ＶＩ
340	C	358	1.5	40.1	6.14	138
355	C	360	1.5	38.1	5.89	140
370	C	360	1.5	36.6	5.76	141
355	１Ａ：２Ｃ	357	1.0	34.8	5.65	142.2
355	１Ａ：２Ｃ	360	1.5	36.2	5.77	141.8

＊他の条件は１０００ｐｓｉH_2、処理ガス速度は２５００ＳＣＦ／ｂｂｌ。

【００４９】

（例２）

この例は、例１で明らかとなった利点は２種の異なる酸性度をもつ触媒を対にすることによって生じることを示す。このような利点は、算術的に同じ平均的酸性度をもつ１つの触媒を対として用いても認められない。０．８３％Ｆまたは白金／アルミナを含む触媒Ｄは、（内挿法による）酸性度１．１を有するが、これは例１の触媒の算術的平均と同じである。すなわち、１／３の触媒Ａと２／３の触媒Ｃの算術的平均は、０．７×１／３＋１．５×２／３＝１．２酸性度平均である。

【００５０】

８３％ロウを含む６００Ｎスラックワックス（油１７％）のサンプルをＫＦ－８４０触媒上で、３５０℃、１０００ｐｓｉH_2　、処理ガス速度１５０．０ＳＣＦ／ｂｂｌで水素処理した。次いでこの水素処理したロウを触媒Ｄに通して異性化した。その結果を表２に示す。

【００５１】

表２の結果をバックグラウンド例４で触媒Ｃを用いた結果と比較すると、１％Ｆ触媒Ｃと．８３％Ｆ触媒Ｄを用いて生成された生成物との間に明らかな相違は無いことが分かる。

【００５２】

表２

		異性化条件		脱臘油の特性			
水素処理触媒	異性化触媒	温度（℃）	LHSV (v/v/h)	370℃以下の留分の変換	370℃以上の留分の残留ロウ含有量（重量%）	100℃の粘性（cSt）	ＶＩ
KF-840	D	357	1.5	19.7	25.7	5.73	140.0
	D	347	1.0	18.4	26.7	5.79	138.9

例１の結果を例２の結果と比較して、多成分触媒系は優れたＶＩを示す極めて異なる生成物を生じることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 イアン アルフレッド コディ
アメリカ合衆国, ルイジアナ ７０８０８, バトン ルージュ, ジョリー ドライブ ３８１０
(72)発明者 アルバート ラベラ
カナダ国, オンタリオ エヌ7エス 5エックス8, サーニア, ウィロー グレン ストリート ４６

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開平０６－１７０２２７（ＪＰ, Ａ）
特開平０６－０３９２８３（ＪＰ, Ａ）
特表平０６－５０７８３２（ＪＰ, Ａ）
特開平０３－２８１５９６（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C10G 45/62
B01J 23/42
C10G 45/64
C10G 73/38