

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-503629

(P2008-503629A)

(43) 公表日 平成20年2月7日(2008.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 45/64 (2006.01)	C 1 O G 45/64	4 H O 2 9
C 1 O G 67/02 (2006.01)	C 1 O G 67/02	4 H 1 0 4
C 1 O G 2/00 (2006.01)	C 1 O G 2/00	
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 105/04 (2006.01)	C 1 O M 105/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-517301 (P2007-517301)	(71) 出願人	390023685
(86) (22) 出願日	平成17年6月23日 (2005.6.23)		シエル・インターナショナル・リサーチ
(85) 翻訳文提出日	平成18年12月22日 (2006.12.22)		・マーチャツピイ・ペー・ウイ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/052955		SHELL INTERNATIONAL
(87) 国際公開番号	W02006/003119		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開日	平成18年1月12日 (2006.1.12)		PPIJ BESLOTEN VENNO
(31) 優先権主張番号	PCT/EP2004/051248		OTSHAP
(32) 優先日	平成16年6月25日 (2004.6.25)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ーグ, カレル・ヴァン・ビラントラーン
(31) 優先権主張番号	04258134.8		30
(32) 優先日	平成16年12月24日 (2004.12.24)	(74) 代理人	100064355
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑基油の製造方法及びその使用法

(57) 【要約】

【課題】 フィッシャー・トロプシュ誘導原料からシール膨潤特性を向上した基油を製造する方法を提供すること。

【課題手段】 (i) 流動点が -5°C 未満で、芳香族含有量が $0\sim 20$ 重量%で、ナフテン系化合物の含有量が $15\sim 90$ 重量%の石油誘導原料と (ii) フィッシャー・トロプシュ誘導原料との混合物 (但し、混合物中の石油誘導原料 (i) の含有量は $5\sim 50$ 重量%) に対し接触的流動点降下処理を行うことによる、シール膨潤特性を向上したイソパラフィン系基油の製造法。本発明はこうして得られた基油のギヤオイル及び作動油用への使用法にも関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 流動点が -5°C 未満で、芳香族含有量が $0\sim 20$ 重量%で、かつナフテン系化合物の含有量が $15\sim 90$ 重量%の石油誘導原料と(ii) フィッシャー・トロプシュ誘導原料との混合物(但し、混合物中の石油誘導原料(i)の含有量は $5\sim 50$ 重量%)に対し接触的流動点降下処理を行うことを特徴とするシール膨潤特性を向上したイソパラフィン系基油の製造方法。

【請求項 2】

流動点硬化処理の混合原料中の硫黄含有量が 50 ppm 未満であり、流動点硬化処理の混合原料中の窒素含有量が 10 ppm 未満である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

石油誘導原料は、飽和物含有量が 98 重量%を超え、粘度指数が $80\sim 150$ であり、硫黄含有量が 0.001 重量%未満である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

石油誘導原料が、 100 バールを超える水素圧で行った水素化仕上げ工程を含む方法で得られたものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

流動点硬化処理を行った後、芳香族含有量が 1 重量%未満となるように、基油が水素化される請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

接触的流動点降下処理が、第 V I I I 族金属及び細孔径が $0.35\sim 0.8\text{ nm}$ の中間細孔サイズゼオライトを含む触媒とバインダーとの存在下で行う接触脱蠟方法である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 7】

フィッシャー・トロプシュ誘導原料と石油誘導原料との流動点の差が 40°C 未満である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

フィッシャー・トロプシュ誘導原料と石油誘導原料との流動点の差が 20°C 未満である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

接触的流動点硬化処理を行った後、該脱蠟流出流から水素が分離され、硫化水素の除去に選択的な不均質吸着剤と接触し、更に前記接触的流動点硬化処理に再循環される請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 10】

吸着剤が酸化亜鉛である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

フィッシャー・トロプシュ原料がフィッシャー・トロプシュ生成物の水素化異性化処理により得られる請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

水素化異性化したフィッシャー・トロプシュ原料が以下の工程：

40

(a) フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化分解／水素化異性化する工程、

(b) 工程(a)の生成物を蒸留により1つ以上のガス油フラクションと高沸点フィッシャー・トロプシュ誘導原料とに分離する工程、

により得られる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程(a)の原料として使用されるフィッシャー・トロプシュ生成物は、フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数 60 以上の化合物と炭素原子数 30 以上の化合物との重量比が 0.4 以上であり、かつフィッシャー・トロプシュ生成物中の化合物の 30 重量%以上は炭素原子数 30 以上のものである請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

50

請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法で得られた基油をギヤオイル用に使用する方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法で得られた基油を作動油用に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソパラフィン系基油の製造方法及び該基油生成物を作動液用及びクランクケース用に使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

WO-A-0246333には、T95%点が621℃を超えるフラクションを溶剤脱蠟し、一方、T95%点が621℃未満のフラクションを接触脱蠟して、2種の粘度グレードの基油を製造する方法が記載されている。高温沸点の方又は低温沸点の方のフラクションは、任意にスラック蠟、原油の蒸留物、原油の脱アスファルト残留原料であってもよい。

【0003】

NL-C-1015035には、フィッシャー・トロプシュ誘導原料から水素化異性化工程を行って、基油を製造する方法が記載されている。水素化異性化工程の流出流を蒸留して、沸点が380℃を超える残留物が得られる。この残留物に対し、白金及びフェリエライトを含有する触媒を用いて接触脱蠟処理を行う。

US-A-6294077には、ZSM-5及び白金からなる触媒を用いた接触脱蠟処理が記載されている。

【0004】

US-A-6025305は、フィッシャー・トロプシュ蠟原料をまず水素化異性化する方法を開示している。次に水素化異性化の流出流は、燃料と潤滑油とに分離する。この文献には流動点降下処理は開示されていない。

US-A-2002/0146358には、フィッシャー・トロプシュ蠟原料の水素化異性化法が記載されている。水素化異性化工程の流出流を蒸留して、炭素原子数20以上の化合物を含む塔底フラクションが得られる。この塔底フラクションは接触脱蠟処理を行ってよい。

【0005】

WO-A-0157166にはフィッシャー・トロプシュ蠟から得られた高級パラフィン系基油をモーターエンジン潤滑油配合物に使用することが記載されている。実施例には、この種の配合物はエステルからなることが示され、この特許の説明によれば、エステルは添加剤溶解力のような他の所望特性を付与するために添加される。

【0006】

前記方法で製造したほぼイソパラフィン系の基油による問題は、このような基油を例えばクランクケース（ギヤオイル）用に使したり、或いはオイルとシールとが接触する作動液の一部として使用する場合、シールを十分に膨潤させるには追加の処置を取らなければならないことである。

【特許文献1】WO-A-0246333

【特許文献2】NL-C-1015035

【特許文献3】US-A-6294077

【特許文献4】US-A-6025305

【特許文献5】US-A-2002/0146358

【特許文献6】WO-A-0157166

【特許文献7】WO-A-2004053029

【特許文献8】WO-A-9801515

10

20

30

40

50

- 【特許文献 9】US-A-5 976 354
- 【特許文献 10】WO-A-2 004 044 097
- 【特許文献 11】EP-A-6 992 25
- 【特許文献 12】EP-A-6 498 96
- 【特許文献 13】WO-A-9 718 278
- 【特許文献 14】EP-A-7 053 21
- 【特許文献 15】EP-A-9 941 73
- 【特許文献 16】US-A-4 851 109
- 【特許文献 17】EP-A-0 909 304
- 【特許文献 18】EP-A-1 137 741 10
- 【特許文献 19】EP-A-1 392 799
- 【特許文献 20】EP-A-1 311 651
- 【特許文献 21】WO-A-9 802 502
- 【特許文献 22】WO-A-0 027 950
- 【特許文献 23】WO-A-9 500 604
- 【特許文献 24】EP-A-0 883 664
- 【特許文献 25】EP-A-0 863 963
- 【特許文献 26】EP-A-7 769 59
- 【特許文献 27】EP-A-6 683 42
- 【特許文献 28】US-A-4 943 672 20
- 【特許文献 29】US-A-5 059 299
- 【特許文献 30】WO-A-9 934 917
- 【特許文献 31】WO-A-9 920 720
- 【特許文献 32】AU-A-6 983 92
- 【特許文献 33】WO-A-9 410 264
- 【特許文献 34】EP-A-0 582 347
- 【特許文献 35】WO-A-9 220 759
- 【特許文献 36】WO-A-9 201 657
- 【特許文献 37】WO-A-0 107 538
- 【特許文献 38】US-A-2 004 006 558 1 30
- 【特許文献 39】EP-A-1 029 029
- 【特許文献 40】US-A-4 859 311
- 【特許文献 41】WO-A-9 718 278
- 【特許文献 42】US-A-5 053 373
- 【特許文献 43】US-A-5 252 527
- 【特許文献 44】US-A-4 574 043
- 【特許文献 45】US-A-5 157 191
- 【特許文献 46】WO-A-2 000 295 11
- 【特許文献 47】EP-B-8 321 71
- 【特許文献 48】WO-A-9 802 503 40
- 【特許文献 49】WO-A-9 410 263
- 【非特許文献 1】Lubricant Base Oil and Wax Processing, Avilino Sequeira, Jr, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, p119~150のChapter 6
- 【非特許文献 2】Ryland, Lloyd B., Tamale, M. W. 及びWilson, J. N., Cracking Catalysts, Catalysis; 第V II 巻、編集Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, New York、1960、pp. 5-9
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】 50

【0007】

本発明の目的は、フィッシャー・トロプシュ誘導原料からシール膨潤特性を向上した基油を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は以下の方法により達成される。(i)流動点が -5°C 未満で、芳香族含有量が $0\sim 20$ 重量%で、かつナフテン系化合物の含有量が $15\sim 90$ 重量%の石油誘導原料と(ii)フィッシャー・トロプシュ誘導原料との混合物(但し、混合物中の石油誘導原料(i)の含有量は $5\sim 50$ 重量%)に対し接触的流動点降下処理を行うことを特徴とするシール膨潤特性を向上したイソパラフィン系基油の製造方法。

10

【発明の効果】

【0009】

出願人は、前述のような混合物を接触脱蠟すると、シール膨潤特性を向上したイソパラフィン系基油が得られることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

石油誘導原料の流動点は、 -5°C 未満、好ましくは -10°C 未満、更に好ましくは -15°C 未満である。石油誘導原料の芳香族含有量は、 $0\sim 20$ 重量%、ナフテン系化合物の含有量は $15\sim 90$ 重量%である。これらの含有量は周知の技術、例えば本明細書の実施例1に記載した技術により測定できる。石油誘導原料の飽和物含有量は、好ましくは 90 重量%を超え、更に好ましくは 95 重量%を超え、なお更に好ましくは 98 重量%を超え、最も好ましくは 99 重量%を超える。硫黄含有量は、好ましくは 0.03 重量%未満、更に好ましくは 0.01 重量%未満、なお更に好ましくは 0.001 重量%未満である。このように硫黄及び窒素の含有量が少なく、飽和物の含有量が多いこのような通常の脱蠟油を用いる利点は、本発明方法の流動点降下工程を行った後、追加の水素化仕上げ工程を必要としないことである。接触脱蠟は、引続く水素化仕上げに要する高圧で行う必要がなければ有利である。これに対し、本発明方法は、 $15\sim 70$ バールという更に好ましい低水素圧で行うことができる。

20

【0011】

フラクション中の芳香族、硫黄及び窒素の含有量を低減すると共に、粘度指数のような幾つかの所望特性を向上するため、好ましくは石油誘導原料には、水素化処理工程を行っておく。水素化処理工程後には、任意に水素化分解工程を行ってよい。低流動点は、好ましくは溶剤脱蠟、更に好ましくは接触脱蠟工程により達成される。これらの方法は、例えば石油誘導の真空蒸留物又は脱アスファルト油から基油を製造する際に行われる。

30

【0012】

極めて関心のある石油誘導原料は、例えば水素化処理で製造されるような、いわゆるAPIグループII又はグループIIIの基油である。基油を製造するための好適な水素化処理方法は、例えばWO-A-2004053029、WO-A-9801515、US-A-5976354及びWO-A-2004044097に記載されている。好適には基油は、燃料水素化分解器の塔底フラクションから作られる。本発明では燃料水素化分解器とは、主生成物がナフサ、ケロシン及びガス油である水素化分解法を意味する。ここで、水素化処理-水素化分解器の原料のうち、沸点が 370°C より高いフラクションが水素化処理-水素化分解法で沸点が 370°C より低い生成物に転化する前記フラクションの重量%で表した転化率は、通常、 50 重量%を超える。所望の基油に脱蠟可能な塔底フラクションを生成できる燃料水素化分解法の例は、EP-A-699225、EP-A-649896、WO-A-9718278、EP-A-705321、EP-A-994173及びUS-A-4851109に記載されている。

40

【0013】

燃料水素化分解器は、予備水素化処理工程及び引続く水素化分解工程よりなる2工程で操作される。水素化処理工程では、窒素及び硫黄が除去され、一方、芳香族はナフテンま

50

で飽和される。

【0014】

このような水素化仕上げ工程は、特に鉱油誘導脱蠟油自体が水素化仕上げ工程、好ましくは100バールを超える水素圧で行う水素化仕上げ工程を含む方法で作られるならば、省略可能である。このような水素化仕上げ法の例は、例えば以下に説明する方法である。

【0015】

油は、好ましくは鉱物原油供給原料の真空蒸留物又は脱アスファルト真空蒸留残留物から、或いはスラック蠟のような蠟状原料から出発して作られる。この方法には、硫黄及び極性化合物を好ましい範囲まで低減する水素化処理工程が含まれる。粘度指数は、好ましくは80～150であるが、良好な結果は、粘度指数80～120の鉱油で達成される。

10

【0016】

油のT10重量%回収点は、好ましくは200～450℃、更に好ましくは300～420℃であり、T90重量%回収点は、好ましくは300～550℃、更に好ましくは400～550℃である。このように広範囲の沸点を有する油を使用すると、得られる基油は、100℃での動粘度が2cStの低粘度グレードの基油から100℃での動粘度が15cStの高粘度グレードの基油に至るまで両グレードの基油ともイソパラフィン含有量の低下が可能であることが見い出された。

【0017】

脱蠟油自体は、例えばLubricant Base Oil and Wax Processing, Avilino Sequeira, Jr, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, p119～150のChapter 6に記載されるような周知の方法で得られる。好ましい広範な沸点範囲の油は、各種粘度グレード、好ましくはAPIグループII又はIIIの各種粘度グレードの基油を混合することにより製造できる。この方法で使用可能な油を生成する方法は、例えばEP-A-0909304、EP-A-1137741、EP-A-1392799、EP-A-1311651に記載されている。好適な脱蠟油は、例えばShellのXHVI-4、XHVI-5、2及びXHVI-8基油製品又はExxonMobilのVisom基油グレード及びそれらの混合物である。本発明で使用される基油を生成する可能な工業的方法は、エクソンモービルのMSDW（商標）/MAXSAT（商標）型の方法で、この方法は芳香族が1重量%未満、硫黄が1ppm未満で、粘度指数が120より大きく、流動点が-15℃未満の基油を生成すると言われる。

20

30

【0018】

前記記載に適合する更に好ましい脱蠟油は、前述のような燃料の水素化分解器の塔底フラクションを接触脱蠟し、次いで水素化仕上げ工程を行って得られるものである。この方法を説明した刊行物は、例えばWO-A-9802502、WO-A-0027950、WO-A-9500604、EP-A-0883664及びEP-A-0863963である。

【0019】

本発明の流動点降下処理に前述のように脱蠟油を加える更なる利点は、例えば残留蠟、極性物、硫黄又は窒素のような油中の望ましくない化合物が前記処理により更に減少できることである。更に他の利点は、最終基油の沸点範囲特性、流動点及び／又は粘度が、脱蠟条件の制御及び脱蠟処理で得られる生成物を更に任意に蒸留することにより、簡単な方法で制御できることである。このような脱蠟油の添加は、本発明方法において広範な各種脱蠟油を使用可能にするので有利である。例えばこれらの油を、100%フィッシャー・トロプシュ誘導原料の脱蠟後又は最終蒸留後にブレンドする場合、石油誘導ブレンド用成分には、例えばNoack揮発減量及び粘度のような、かなり厳しい特性規格が必要であった。したがって、本発明方法によれば、前記特性を有する広範な各種脱蠟油の使用が可能となる上、所望のパラフィン含有量及び特にNoack揮発減量及び流動点のような他の所望の基油特性を有する基油が得られる。

40

【0020】

50

フィッシャー・トロプシュ誘導原料は、好ましくは、水素化異性化されたフィッシャー・トロプシュ蠟である。このような原料は、周知の方法、例えばいわゆる商用 S a s o l 法、商用 S h e l l 中間蒸留物合成法又は E x x o n M o b i l “ A G C - 2 1 ” 法で得られる。これらの方法及びその他の方法は、例えば E P - A - 7 7 6 9 5 9、E P - A - 6 6 8 3 4 2、U S - A - 4 9 4 3 6 7 2、U S - A - 5 0 5 9 2 9 9、W O - A - 9 9 3 4 9 1 7 及び W O - A - 9 9 2 0 7 2 0 に記載されている。これらの文献に記載されるように、この方法は一般にフィッシャー・トロプシュ合成及び水素化異性化工程を含んでいる。本発明方法の原料に使用される水素化異性化フィッシャー・トロプシュ原料の製造方法は、以下の工程：

- (a) フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化分解／水素化異性化する工程、
- (b) 工程 (a) の生成物を、蒸留により 1 つ以上のガス油フラクションと、本発明による高沸点のフィッシャー・トロプシュ誘導原料とに分離する工程を含む。

【0021】

工程 (a) で原料として使用されるフィッシャー・トロプシュ生成物は、好ましくは、フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数 6 0 以上の化合物と炭素原子数 3 0 以上の化合物との重量比が少なくとも 0. 2 で、フィッシャー・トロプシュ生成物中の化合物の 3 0 重量%以上が炭素原子数 3 0 以上の化合物である生成物である。

【0022】

出願人は、この比較的重質の供給原料に対して水素化分解／水素化異性化工程を行うことにより、工程 (a) の原料を基準として計算して高収率のガス油が得られることを見出した。更なる利点は、両燃料、例えばガス油及びフィッシャー・トロプシュ誘導原料が 1 つの水素化分解／水素化異性化工程方法で製造されることである。本発明の好ましい実施態様では、工程 (b) においてフィッシャー・トロプシュ誘導原料より高沸点のフラクションが単離され、工程 (a) に再循環される。

【0023】

更なる利点は、比較的重質の原料に対し工程 (a) を行なうことにより、既に特定含有量のシクロパラフィンを含むフィッシャー・トロプシュ誘導原料が製造されることである。

【0024】

工程 (a) で使用される比較的重質のフィッシャー・トロプシュ生成物は、炭素原子数 3 0 以上の化合物を更に好ましくは 5 0 重量%以上、なお更に好ましくは 5 5 重量%以上含有する。更に、フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数 6 0 以上の化合物と炭素原子数 3 0 以上の化合物との重量比は、更に好ましくは少なくとも 0. 4、なお更に好ましくは少なくとも 0. 5 0 である。好ましくはフィッシャー・トロプシュ生成物は、A S F - α 値 (A n d e r s o n - S c h u l z - F l o r y 連鎖成長ファクター) が少なくとも 0. 9 2 5、好ましくは少なくとも 0. 9 3 5、更に好ましくは少なくとも 0. 9 4 5、なお更に好ましくは少なくとも 0. 9 5 5 の C_{20} + フラクションを含有する。

【0025】

フィッシャー・トロプシュ生成物の初期沸点は、4 0 0 °C 以下の範囲であってよいが、好ましくは 2 0 0 °C 未満である。炭素原子数 4 以下の化合物及びその沸点範囲の沸点を有する化合物は、いずれも工程 (a) でフィッシャー・トロプシュ合成生成物を使用する前に、フィッシャー・トロプシュ合成生成物から分離することが好ましい。以上、詳細に説明したフィッシャー・トロプシュ生成物は、本発明で定義した水素化転化工程を行っていないフィッシャー・トロプシュ生成物である。したがって、フィッシャー・トロプシュ生成物中の非分岐化合物の含有量は 8 0 重量%を超える。工程 (a) では、このようなフィッシャー・トロプシュ生成物以外に、更に他のフラクションも処理してよい。可能な他のフラクションは、好適には工程 (b) で得られる任意の高沸点フラクション、該フラクションの一部及び／又は本発明方法の流動点降下処理で得られるような規格外の基油フラクションであってよい。

【0026】

このようなフィッシャー・トロプシュ生成物は、前述のように、比較的重質のフィッシャー・トロプシュ生成物を生成するいずれの方法によっても得られる。フィッシャー・トロプシュ法の全てが必ずしもこのような重質生成物を生成するとは限らない。好適なフィッシャー・トロプシュ法は、WO-A-9934917及びAU-A-698392に記載されている。これらの方法は、前述のようなフィッシャー・トロプシュ生成物を生成できる。

【0027】

フィッシャー・トロプシュ生成物は、硫黄及び窒素含有化合物を含有しないか、或いは極めて微量含有する。これは、殆ど不純物を含まない合成ガスを使用するフィッシャー・トロプシュ反応で誘導された生成物に普通のことである。硫黄及び窒素水準は、一般に現在、硫黄に対しては2 ppm、窒素に対しては1 ppmをそれぞれの検出限界とする限界未満である。

【0028】

フィッシャー・トロプシュ反応の反応生成物中に存在する若干の酸素化物を除去すると共に、オレフィン化合物を飽和させるため、フィッシャー・トロプシュ生成物に対して任意にマイルドな水素化処理を行ってもよい。このような水素化処理はEP-B-668342に記載されている。水素化処理工程のマイルド性は、この工程での転化程度が好ましくは20重量%未満、更に好ましくは10重量%未満として表わされる。ここで転化率は、370℃よりも高い沸点を有する原料が、370℃より低い沸点を有するフラクションまで反応する該原料の重量%として定義する。このようなマイルドな水素化処理後、炭素原子数4以下の低沸点化合物及びその沸点範囲の他の化合物は、工程(a)で使用する前に、流出流から除去することが好ましい。

【0029】

工程(a)の水素化分解／水素化異性化反応は、水素及び触媒の存在下で行うことが好ましい。触媒は、この反応に好適であるとして当業者に公知のものから選択できる。幾つかの触媒については以下に詳細に説明する。このような触媒は、原則として、当該技術分野でパラフィン分子の異性化に好適であるとして当該技術分野で公知のいずれの触媒であってもよい。一般に好適な水素化転化触媒は、非晶質シリカアルミナ、アルミナ、弗化(fluorided)アルミナ、モレキュラーシーブ(ゼオライト)又はこれら2種以上の混合物のような耐火性酸化物担体上に水素化成分を担持してなる触媒である。本発明の水素化転化工程に適用される好ましい種類の触媒は、水素化成分として白金及び／又はパラジウムを含む水素化転化触媒である。極めて好ましい水素化転化触媒は、非晶質シリカアルミナ(ASA)担体上に白金及びパラジウムを担持して構成される。白金及び／又はパラジウムは、担体の全重量に対し元素として計算して、好適には0.1～5.0重量%、更に好適には0.2～2.0重量%存在する。両方存在する場合、白金対パラジウムの重量比(元素として計算して)は、広範な限界内で変化してよいが、好適には0.05～10、更に好適には0.1～5の範囲である。ASA触媒上の好適な貴金属の例は、例えばWO-A-9410264及びEP-A-0582347に開示されている。弗化アルミナ担体上の白金のような他の好適な貴金属基触媒は、例えばUS-A-5059299及びWO-A-9220759に開示されている。この種の触媒は好ましくはモレキュラーシーブを含有せず、更に好ましくはゼオライトβを含有しない。

【0030】

好適な第二の種類の水素化転化触媒は、少なくとも1種の第VIB族金属、好ましくはタングステン及び／又はモリブデンと、少なくとも1種の第VII族非貴金属、好ましくはニッケル及び／又はコバルトとを水素化成分として含む触媒である。通常、両金属は酸化物、硫化物又はそれらの組合わせで存在する。第VIB族金属は、触媒の全重量に対し元素として計算して、好適には1～35重量%、更に好適には5～30重量%の量で存在する。第VII族非貴金属は、担体の全重量に対し元素として計算して、好適には1～25重量%、好ましくは2～15重量%の量で存在する。特に好適であることが判っている、この種の水素化転化触媒は、弗化アルミニウム上にニッケル及びタングステンを担

持してなる触媒である。

【0031】

非硫化物形態で利用できる好ましい触媒は、第V I I I族非貴金属、例えば鉄、ニッケルを、第I B族金属、例えば銅と共同で酸性支持体上に担持して構成される。この触媒の表面積は、水吸着法で測定して、 $200 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.80 \text{ ml} / \text{g}$ の範囲であり、また嵩密度は約 $0.5 \sim 1.0 \text{ g} / \text{ml}$ である。好ましくは触媒支持体は、アルミナが約30重量%未満、好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～20重量%の量で存在する非晶質シリカーアルミナである。またこの支持体は、バインダー、例えばアルミナ、シリカ、第I V A族金属酸化物、及び各種粘土、マグネシア等、好ましくはアルミナを少量、例えば20～30重量%含有してもよい。

10

【0032】

非晶質シリカーアルミナ微小球体の製造については、R y l a n d, L l o y d B., T a m a l e, M. W. 及びW i l s o n, J. N., C r a c k i n g C a t a l y s t s, C a t a l y s i s; 第V I I 巻、編集P a u l H. E m m e t t, R e i n h o l d P u b l i s h i n g C o r p o r a t i o n, N e w Y o r k, 1960、pp. 5-9に記載されている。

【0033】

この触媒は、溶液からこれら金属を支持体上に同時に含浸し、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥し、次いで空气中、 $200 \sim 550^\circ\text{C}$ で焼成して製造される。第V I I I族金属は約15重量%以下、好ましくは1～12重量%の量で存在し、一方、第I B族金属は、通常、これより少量、第V I I I族金属に対して、例えば1：2～約1：20の重量比の量で存在する。

20

【0034】

通常触媒を以下に示す。

N i、重量%	2.5～3.5
C u、重量%	0.25～0.35
A l ₂ O ₃ —S i O ₂ 重量%	65～75
A l ₂ O ₃ （バインダー）重量%	25～30
表面積	$290 \sim 325 \text{ m}^2 / \text{g}$
細孔容積（H g）	$0.35 \sim 0.45 \text{ ml} / \text{g}$
嵩密度	0.58～0.68

30

【0035】

他の種類の好適な水素化転化触媒は、ゼオライト材料、好適には少なくとも1種の第V I I I族金属成分、好ましくはP t及び／又はP dを水素化成分として含有するゼオライト材料をベースとする触媒である。好適なゼオライト材料としては、ゼオライトY、超安定Y、Z S M—5、Z S M—12、Z S M—22、Z S M—23、Z S M—48、Z S M—35、S S Z—32、フェリエライト、ゼオライトβ、モルデナイト、及びS A P O—11、S A P O—31のようなシリカーアルミノホスフェート又は前記モレキュラーシーブを含む触媒の組合せが挙げられる。好適な水素化異性化触媒の例は、例えばW O—A—9201657、W O—A—0107538又はU S—A—20040065581に記載されている。

40

【0036】

工程（b）を省略できる方法は、例えばU S—A—20040065581及びE P—A—1029029に記載されている。これらの文献には、原料を白金／ゼオライトβと接触させ、引続き流出流を白金／Z S M—48又は白金／Z S M—23脱蠟触媒と接触させて、狭い沸点範囲のフィッシャー・トロプシュ誘導蠟を基油に転化する方法が記載されている。このような陣容では、石油誘導原料は、本発明に従って白金／Z S M—48又は白金／Z S M—23触媒と接触させる前に、有利に添加できる。

【0037】

工程（a）では、原料は触媒の存在下、高温高圧下で水素と接触させる。温度は通常、

50

175～380℃、好ましくは250℃より高く、更に好ましくは300～370℃の範囲である。圧力は通常、10～250バール、好ましくは20～80バールの範囲である。水素は、ガスの1時間当り空間速度 100～10000 Nl/l/hr、好ましくは500～5000 Nl/l/hrで供給できる。炭化水素原料は、重量の1時間当り空間速度 0.1～5 kg/l/hr、好ましくは0.5 kg/l/hrを超え、更に好ましくは2 kg/l/hr未満で供給してよい。水素と炭化水素原料との比は、100～5000 Nl/kgの範囲が可能で、好ましくは250～2500 Nl/kgである。

【0038】

1パス当り370℃よりも高い沸点を有する原料が、370℃より低い沸点を有するフラクションまで反応する原料の重量%として定義する、工程(a)での転化率は、好ましくは少なくとも20重量%、更に好ましくは少なくとも25重量%であるが、好ましくは80重量%以下、更に好ましくは70重量%以下である。前記定義で使用される原料は、工程(a)の全炭化水素原料であり、したがって工程(b)で得られるような高沸点フラクションを任意に再循環させた分も含まれる。

【0039】

工程(b)では工程(a)の生成物は、1つ以上のガス油フラクションと、好ましくはT10重量%が200～450℃の沸点範囲にあるフィッシャー・トロプシュ誘導原料とに分離される。フィッシャー・トロプシュ原料から、これより高沸点のフラクションを分離する場合、該原料のT90重量%は好ましくは300℃～、好ましくは430℃～550℃である。この分離は、ほぼ大気圧条件、好ましくは1.2～2バラの圧力で第一蒸留により行うことが好ましく、第一蒸留により、工程(a)生成物の高沸点フラクションからガス油生成物と、ナフサ及びケロシンフラクションのような低沸点のフラクションとが分離される。好適には95重量%以上が370℃より高温の沸点を有する高沸点フラクションは、更に真空蒸留工程で、これより高沸点のフラクションを分離してもよい。真空蒸留は、好適には0.001～0.05バラの圧力で行う。

【0040】

工程(b)の真空蒸留は、特定範囲の沸点を有すると共に、基油最終生成物の規格に関連する動粘度を有する所望のフィッシャー・トロプシュ誘導原料が得られるように、操作することが好ましい。フィッシャー・トロプシュ誘導原料の100℃での動粘度は、好ましくは3～10 cStである。

【0041】

石油誘導原料とフィッシャー・トロプシュ誘導原料との混合物は、好適には基油生成物の所望粘度に相当する粘度を有する。この原料混合物の100℃での動粘度は、好ましくは3～10 cStである。好適な蒸留物フラクションのT10重量%は、200～450℃、好ましくは300～420℃の沸点範囲であり、T90重量%は、300～550℃、好ましくは400～550℃の沸点範囲である。混合物中の石油誘導原料のフラクションは、好ましくは5重量%より多く、更に好ましくは10重量%より多く、かつ好ましくは50重量%未満、更に好ましくは30重量%未満、なお更に好ましくは25重量%未満である。勿論、混合物中の石油誘導原料の実際の含有量は、該原料のパラフィン含有量に依存する。混合物中の硫黄含有量は50 ppm未満、及び/又は窒素含有量は、10 ppm未満が好ましい。

【0042】

好ましい実施態様ではフィッシャー・トロプシュ誘導原料は、石油誘導原料の流動点に近い流動点まで一部脱蠟してから、両原料を混合し、目標流動点まで更に脱蠟する。この実施態様の利点は、こうして石油原料の蒸留物又は軽質生成物への転化が最小化することである。ここで、流動点に近いとは、フィッシャー・トロプシュ誘導原料の流動点と石油誘導原料の流動点との差が40℃未満、好ましくは20℃未満を意味する。この流動点は、工程(b)の全原料の流動点である。フィッシャー・トロプシュ誘導原料の流動点降下は、好適にはここで説明した接触脱蠟法で行う。更に好ましくは、この予備脱蠟は、接触脱蠟反応器の塔頂床で行い、石油誘導原料は、組合せ原料が脱蠟反応器の下部触媒床、即

10

20

30

40

50

ち、更に下流の触媒床で目標流動点まで脱蠟されるように、中間段階で添加する。上部触媒床の脱蠟触媒と下部触媒床の脱蠟触媒との容量比は、1 : 9 ~ 9 : 1、更に好ましくは3 : 1 ~ 5 : 1である。

【0043】

接触脱蠟処理とは、処理毎に基油の流動点が10℃より大きく、好ましくは20℃より大きく、更に好ましくは25℃より大きく降下することと理解する。

【0044】

接触脱蠟又は流動点降下処理は、触媒及び水素の存在下で原料混合物の流動点を前記規定したように降下させるいかなる方法でも実施できる。好適な脱蠟触媒は、モレキュラーシーブ及び任意に第V I I I族金属のような水素化機能を有する金属を組合せた不均質触媒である。モレキュラーシーブ、更に好適には中間細孔サイズのゼオライトは、接触脱蠟条件下で蒸留物基油前駆体フラクションの流動点降下に良好な触媒能力を示した。中間細孔サイズゼオライトの孔径は、好ましくは0.35~0.8nmの範囲である。好適な中間細孔サイズゼオライトは、モルデナイト、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、SSZ-32、ZSM-35及びZSM-48である。他の好ましいモレキュラーシーブは、シリカーアルミナホスフェート(SAPO)材料であり、この中、SAPO-11は、例えばUS-A-4859311に記載されるように、最も好ましい。ZSM-5は、第V I I I族金属の不存在下でHZSM-5の形態で任意に使用してよい。他のモレキュラーシーブは、第V I I I族金属を添加し、組合わせて使用することが好ましい。好適な第V I I I族金属は、ニッケル、コバルト、白金及びパラジウムである。可能な組合わせの例は、Ni/ZSM-5、Pt/ZSM-23、Pd/ZSM-23、Pt/ZSM-48及びPt/SAPO-11である。好適なモレキュラーシーブ及び脱蠟条件の更なる詳細及び例は、例えばWO-A-9718278、US-A-5053373、US-A-5252527及びUS-A-4574043に記載されている。

【0045】

脱蠟触媒は、好適にはバインダーも含有する。バインダーは合成又は天然産の(無機)物質、例えば粘土、シリカ、及び/又は金属酸化物であり得る。天然産の粘土は、例えばモンモリロナイト及びカオリン属である。バインダーは好ましくは多孔質バインダー材料、例えば耐火性酸化物、例えばアルミナ、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア(酸化トリウム)、シリカーベリリア(酸化ベリリウム)、シリカーチタニアや三元組成物、例えばシリカーアルミナートリア、シリカーアルミナージルコニア、シリカーアルミナーマグネシアおよびシリカーマグネシアージルコニアがある。本質的にアルミナを含まない低酸性度の耐火性酸化物バインダー材料を使用することが更に好ましい。これらバインダー材料の例としては、シリカ、ジルコニア、二酸化チタン、二酸化ゲルマニウム、ボリアおよび前述のようなこれら2種以上の混合物がある。最も好ましいバインダーはシリカである。

【0046】

好ましい種類の脱蠟触媒は、前述のような中間ゼオライト微結晶及び本質的にアルミニウムを含まない低酸性度耐火性酸化物を含む。このアルミノシリケートゼオライト微結晶の表面は、表面脱アルミ化処理により変性したものである。好ましい脱アルミ化処理は、例えばUS-A-5157191又はWO-A-200029511に記載されるように、バインダー及びゼオライトの押出物をフルオロシリケート塩の水溶液と接触させることによる。前述のような好適な脱蠟触媒の例は、例えばWO-A-200029511及びEP-B-832171に記載されるようなシリカ結合脱アルミ化Pt/ZSM-5、シリカ結合脱アルミ化Pt/ZSM-23、シリカ結合脱アルミ化Pt/ZSM-12、シリカ結合脱アルミ化Pt/ZSM-22である。

【0047】

接触脱蠟条件は当該技術分野で公知であり、通常、200~500℃、好適には250~400℃の範囲の操作温度、10~200バール、好ましくは40~70バールの範囲の水素圧、1時間当り触媒1リットル当り油0.1~10kg(kg/l/hr)、好適

10

20

30

40

50

には0.2～5kg/l/hr、更に好適には0.5～3kg/l/hrの範囲の重量の時間当り空間速度(WHSV)、及び油1リットル当り水素100～2,000リットルの範囲の水素対油比である。接触脱蠟工程では、40～70バールの圧力で温度を315～375℃の範囲に変化させることにより、好適には-60℃より低温から-10℃まで変化する種々の流動点規格を有する基油を製造することが可能である。

【0048】

例えば脱蠟反応器の別々の触媒床のように、脱蠟工程の直ぐ上流には、任意に貴金属保護床を設けてもよい。このような保護床は、本発明の脱蠟工程の原料中に存在する残存硫黄及び特に窒素化合物を除去するのに有利である。保護床は、好適には燃料の水素化分解器の塔底フラクションを石油誘導原料として使用した場合に使用する。このような方法の一例は、WO-A-9802503に記載されている。この文献は、ここに援用する。

10

【0049】

流動点低下処理を行った後、好適には該処理中に形成された低沸点化合物は、好ましくは蒸留により、任意に初期フラッシング工程と組合わせて除去する。

【0050】

流動点降下処理の流出流に対し、好適には水素化処理を行ってもよい。水素化は、前記分別後、全流出流又は特定の基油グレードに対して行ってもよい。この処理は流動点降下生成物中の芳香族含有量を好ましくは1重量%未満に低下させるために、必要かも知れない。このような水素化は、水素化仕上げ工程とも言われる。この工程は、好適には温度180～380℃及び全圧10～250バール、好ましくは100バールを超え、更に好ましくは120～250バールで行われる。WHSV(重量の1時間当り空間速度)は、1時間当り触媒1リットル当り油0.3～2kg(kg/l.h)の範囲である。水素化は接触脱蠟反応器と同じ反応器で任意に行われる。このような反応器では、脱蠟触媒及び水素化触媒は、互いの頂部に積み重ねた床に配置される。

20

【0051】

水素化触媒は、好適には第V I I I族金属を分散した触媒を担持して構成される。可能な第V I I I族金属は、コバルト、ニッケル、パラジウム及び白金である。コバルト及びニッケルを含有する触媒は、第V I B族金属、好適にはモリブデン及びタングステンも含有してよい。好適な担体又は支持体は、低酸性度非晶質耐火性酸化物である。好適な非晶質耐火性酸化物の例としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカーアルミナ、弗化(fluorided)アルミナ、弗化シリカーアルミナ及びこれら2種以上の混合物のような無機酸化物が挙げられる。

30

【0052】

好適な水素化触媒の例は、ニッケル-モリブデン含有触媒、例えばKF-847及びKF-8010(AKZO Nobel)、M-8-24及びM-8-25(BASF)、並びにC-424、DN-190、HDS-3及びHDS-4(Criterion)；ニッケル-タングステン含有触媒、例えばNI-4342及びNI-4352(Engelhard)及びC-454(Criterion)；コバルト-モリブデン含有触媒、例えばKF-330(AKZO-Nobel)、HDS-22(Criterion)及びHPC-601(Engelhard)である。好ましくは白金含有触媒、更に好ましくは白金及びパラジウムを含有する触媒が使用される。これらパラジウム及び／又は白金を含有する触媒に好ましい担体は、非晶質シリカーアルミナである。好適なシリカーアルミナ担体の例は、WO-A-9410263に開示されている。好ましい触媒は、パラジウムと白金との合金を好ましくは非晶質シリカーアルミナ担体上に担持してなるもので、その一例の市販触媒としてCriterion Catalyst Company(Houston, TX)のC-624がある。

40

【0053】

接触的流動点降下処理を行った後又は任意の水素化仕上げ工程後、好適には脱蠟／水素化仕上げ工程の流出流から水素を分離し、硫化水素除去手段と接触させた後、前記接触的流動点降下処理に再循環させる。このような手段は、水素再循環流のアミン洗浄であって

50

よい。硫化水素の含有量が少ない、例えば100ppm未満、更には20ppm未満と予想されるならば、該再循環流中で好適な吸着剤と接触させることが好ましい。好適な不均質吸着剤の例としては、Fe、Ni、Co、Ag、Sn、Re、Mo、Cu、Pt、Pd及びZnから選ばれた金属群の少なくとも1種の金属又は酸化物が挙げられる。好ましい実施態様では、金属は、Fe、Ni、Co、Cu及びZnの少なくとも1種である。更に好ましい実施態様では、吸着剤は酸化亜鉛である。吸着剤は、例えば表面積、細孔容積及び孔径を増大させるため、無機支持体上に担持してよい。好適な支持体材料としては、必ずしも限定されるものではないが、無機耐火性支持体材料、例えばアルミナ、シリカ、ジルコニア、カーボン、炭化珪素、珪藻土、非晶質及び結晶質のシリカーアルミナ、シリカーマグネシア、アルミノホスフェート、ボリア、チタニア及び酸化亜鉛が挙げられる。好ましい支持体材料としては、アルミナ、ジルコニア及びシリカがある。これらの金属又は金属酸化物は、当該技術分野で公知の従来法で支持体上に載荷してよい。好適な担持金属及び金属酸化物をベースとする再生可能な硫黄吸着剤としては、必ずしも限定されるものではないが、下記のもものが挙げられる。Co/Al₂O₃、Co/SiO₂、Co/TiO₂、Co/ZrO₂、Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂、Ni/ZrO₂、Cu/Al₂O₃、Cu/SiO₂、Cu/ZrO₂、Fe/Al₂O₃、Fe/SiO₂、Fe/ZrO₂、Co/Cu/Al₂O₃、Co/Cu/SiO₂、Ni/Cu/SiO₂、Ni/Cu/ZrO₂、Co/Pt/Al₂O₃、Co/Pd/SiO₂、Co/Sn/Al₂O₃、Ni/Sn/SiO₂、Zn/Al₂O₃、ZnO/SiO₂、Co/ZnO、Mo/ZnO、Ni/ZnO、Co/Mo/ZnO、Ni/Mo/ZnO、Pt/ZnO、Pd/ZnO、Pt/Pd/ZnO。吸着剤は、塊状金属酸化物又は塊状金属としても使用してよく、必ずしも限定されるものではないが、微粉碎骨格金属、例えばRaney金属、どっしりした(ponderous)金属、Rieke金属及び金属スポンジが挙げられる。前記接触中の温度及び圧力条件は、好ましくは接触的流動点降下工程で規定した範囲内である。

【0054】

流動点降下処理又は任意の水素化仕上げ処理の流出流からは、1種以上の基油グレードが分別により単離できる。100℃での動粘度が2~10cSt、揮発減量(CEC L-40 T87による)が8~11%、流動点(ASTM D97による)が-20~-60℃の基油生成物が有利に得られる。

【0055】

製造した基油中のパラフィン含有量は、好ましくは75~95重量%、更に好ましくは90重量%未満で、更に好ましくは80重量%よりも多い。

以上の基油は、オートマチックトランスミッション油(ATF)、自動車エンジンオイル、絶縁油又はトランス油及び冷凍機油用の基油として好適に使用できる。SAE J-300粘度分類による0W-x及び5W-x規格(但し、xは20、30、40、50又は60である)の自動車エンジンオイルのような潤滑油配合物は、この基油を用いて有利に製造できる。

【0056】

本発明方法で得られる基油により、追加のエステル又は芳香族補助(c-o-)基油を多量に添加する必要なく、潤滑油配合物が製造できることが見い出された。このようなエステル又は芳香族補助基油は、潤滑油配合物中に好ましくは15重量%未満、更に好ましくは10重量%未満存在する。

【0057】

フィッシャー・トロプシュ法は、時には基油の最終ユーザーからは遥かに離れた遠隔地で行われる。特定の用途には、最終ユーザーは100%フィッシャー・トロプシュ誘導原料に対し操作する従来法で製造されるようなパラフィン含有量の多い基油を必ずしも必要としないことも見い出された。これらの用途には、パラフィン含有量の少ない石油誘導基油とのブレンドは、パラフィン含有量を低下させるように、行わなければならない。しかし、最終ユーザーの近くに必ずしも好適な鉱油ブレンド成分があるとは限らない。前述の

10

20

30

40

50

ように、このようなブレンド成分は、所望のブレンドを得るため、正しい揮発減量及び粘度を有することが必要である。本発明はこの問題を解消し、遠隔地でも厳密な品質特性の全てに適合させる必要のある石油誘導原料から特定の揮発減量、粘度、更には流動点及び粘度を有する所望の低パラフィン基油が製造される。こうして、例えば石油誘導原料が1つの地域から得られ、また本発明方法で得られた基油は、多数の異なる地域で販売される。好ましい実施態様では、石油誘導原料は、他の1つの地域から遠隔地に輸送され、本発明方法で作った基油の一部は、同じ容器を利用して、前記他の地域に輸送される。これは、2つの地域間の輸送能力を有効に利用できるので有利である。

【0058】

本発明方法で得られる基油は、フィッシャー・トロプシュ誘導原料のみから作った基油に比べて、シール膨潤能力が向上した。これにより、自動車のトランスミッションオイル用に特に利用可能となる。自動車のトランスミッションギヤオイルは周知の用途であり、例えば *Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie, Basel, 1984 ISBN 3-527-26022-6, 11. 6章, 279-286頁*に記載されている。好ましいギヤオイルの用途は、乗用車のトランスミッション用、及び軽質及び重質ディーゼルトランスミッション用である。マニュアル、オートマチックの両変換方式の自動車トランスミッションや、ベルト及びトロイダル (toroidal) 型の連続可変トランスミッション用が好ましいトランスミッションオイルの用途である。本発明方法で得られた基油の他の好ましい用途は、作動液組成物の一部として使用することである。作動液は周知の用途で、例えば *Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie, Basel, 1984 ISBN 3-527-26022-6, 11. 9章, 307-330頁*に記載されている。基油の好ましい用途は、*Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie, Basel, 1984 ISBN 3-527-26022-6, 11. 9. 5章, 320頁*に記載されるような高粘度指数を必要とする作動油である。これらの用途において改良基油及びこのような組成物に任意に使用される添加剤の含有量は、当業者ならば、その知識及び例えばこの欄で述べた一般的参考書に記載される一般的知識に基づいて容易に誘導できる。

【実施例】

【0059】

実施例 1

第3表に示す特性を有する広沸点範囲の脱蠟水素化仕上げ油12.7重量部を第1表に示す特性を有する Shell MDS 蠟状ラフィネート87.3重量部と混合した。この広い沸点範囲の脱蠟水素化仕上げ油は、燃料水素化分解器の塔底フラクションを接触脱蠟後、脱蠟流出流に対し水素化仕上げ工程を行って製造した。次に水素化分解器に原油原料の真空蒸留物を供給した。

この API グループ II 基油のブレンドを第1表に示す特性を有する Shell MDS 蠟状ラフィネート (No. 1) と混合した。

【0060】

【表1】

第1表

原料	広沸点範囲の脱蠟水素化仕上げ油	Shell MDS 蠟状ラフィネート 1
密度 (D20/4)	0.847	0.784
流動点 (°C)	-24	45
窒素 (重量 ppm)	< 1	< 1
硫黄 (重量 ppm)	8	< 2
動粘度 @100°C	4.679	5.098
初期沸点 (IBP) °C	137	362
IBP-390°C (重量%)	20.6	2.3
390-520°C (重量%)	67.9	88.4
520°C-FBP (重量%)	11.5	9.3
最終沸点 (FBP) °C	600	573
蠟含有量 (重量%)	蠟なし	27.1 (%)

(°)-27°Cで溶剤脱蠟後、測定。

【0061】

このブレンドを白金 0.7 重量%, ZSM-12 25 重量%及びシリカバインダーよりなる脱蠟触媒と接触させた。脱蠟条件は、水素圧 40 バール、 $WHSV = 1 \text{ kg/l.h.}$ 、水素ガス量 700 Nl/kg 原料である。実験は、2つの異なる反応温度、即ち、 317°C で行った。

【0062】

脱蠟工程の流出流の低沸点及び高沸点の生成物から沸点範囲 $400 \sim 470^\circ\text{C}$ の基油を単離した。このフラクションの収率は、ブレンド原料に対し 40 重量%であった。流動点は -30°C 、 100°C での動粘度は 4.059 cSt 、粘度指数は 129であった。このフラクションの組成を以下の方法で分析した。

【0063】

このシクロ、ノーマル及びイソパラフィンの混合物中のシクロパラフィン（ナフテン系化合物）含有量を以下の方法で測定した。同じ結果が得られる他の方法を用いてもよい。まず基油サンプルを、移動相としてヘキサン（測定法に記載）の代りにペンタンを用いた他は定量的高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）法 $IP368/01$ を用いて、極性（芳香族）相と非極性（飽和物）相とに分離する。次に、フィールド脱着／フィールドイオン化（FD/FI）インターフェースを備えた Finnigan MAT 90 質量分光計を用いて飽和物フラクション及び芳香族フラクションを分析する。なお、FI（“ソフト”イオン化技術）は、このような特定基油フラクションの炭化水素種類の炭素数及び水素欠陥を定量するのに使用される。このようなソフトイオン化技術を行うための計器条件は、電源（source）温度 30°C 、抽出電圧 5 kV 、エミッター電流 5 mA 、プローブ温度ランプ（ramp） $40 \sim 400^\circ\text{C}$ （ $20^\circ\text{C}/\text{分}$ ）である。

【0064】

質量分析での化合物種類の分類は、形成された特徴的なイオンにより決定され、普通、“z 数”で分類される。この分類は全ての炭化水素種について一般式 $C_n H_{2n+z}$ で示される。飽和物相は芳香族相とは別に分析されるので、同じ理論量を有する他の異なる（シクロ）パラフィンの含有量を測定することが可能である。分光分析計の結果は、市販のソフトウェア（Sierra Analytics LLC, 3453 Dragoo Park Drive, Modesto, Calif. GA 95350 USA から入手できる poly 32）を用いて処理し、各炭化水素種類の相対割合、並びに飽和物フラクション及び芳香族フラクションの平均分子量及び多分散性を測定する。

【0065】

前述のようにして得られた沸点範囲 $400 \sim 470^\circ\text{C}$ の基油フラクションについての組成は、前記方法を用いて測定した。この基油は、パラフィン 83 重量%、ナフテン系化合物 16 重量%及び極性化合物 1 重量%で構成されていた。

【0066】

実施例 2

実施例 1 で得られた基油 30 ml と、この基油に沈めた 2 mm 厚のエラストマーストリップ（ニトリルゴム NBR）を 100°C で 168 時間保持した。168 時間後、平均体積及び硬度を測定し、初期値と比較した。結果は第 2 表参照。

【0067】

比較例 A

実施例 1 の基油の代わりに、水素化異性化し接触脱蠟したフィッシャー・トロプシュ蠟のみから得た基油を用いた他は、実施例 2 を繰返した。この基油の流動点、粘度及び粘度指数は実施例 1 の基油と同様であった。この基油は、パラフィン 92 重量%で構成されていた。結果は第 2 表参照。

【0068】

10

20

30

40

【表 2】

第2表

		実施例 2	比較例 A
平均体積	初期 (g/cm ³)	0.8274	0.8122
	最終 (g/cm ³)	0.8534	0.8343
変化	%	3.1	2.7
平均硬度	初期*	84	83
	最終	81	81
変化	%	-3.6	-2.0

(*) BS903:Part A16:1987/ISO 1817-1985 で測定。

第 2 表の結果から、実施例 1 のシール膨潤能力が向上したことが判る。

【0069】

10

実施例 3

第 3 表に示す特性を有する蠟状ラフィネート原料 (No. 2) を、実施例 1 で使用した脱蠟触媒と“第一”脱蠟条件下で接触させて、部分脱蠟フィッシャー・トロプシュ誘導原料を製造した。“第一”脱蠟条件は水素圧 40 バール、反応器温度 306℃、WHSV = 1.67 kg/l・h、水素ガス量 750 Nl/kg 原料である。流出物の分析結果は、第 3 表に示すとおりである。

【0070】

部分脱蠟フィッシャー・トロプシュ原料 88.5 重量部を、第 3 表に示す特性を有する沸点範囲の広い脱蠟水素化仕上げ油 11.5 重量部と混合した。

部分脱蠟フィッシャー・トロプシュ原料と沸点範囲の広い脱蠟水素化仕上げ鉱油 オイルー 2 との差は +6℃であった。

20

【0071】

【表 3】

第3表

原料	蠟状ラフィネート 2	広沸点範囲の脱蠟水素化 仕上げ鉱油 オイルー 2	部分脱蠟 フィッシャー・トロプシュ原料
密度 (D20/4)	0.784	0.863	0.814
流動点 (°C)	+42	-15	-9
窒素 (重量 ppm)	<1	<1	<1
硫黄 (重量 ppm)	<2	33	<2
動粘度 @100°C	5.12	6.99	4.6
初期沸点 (IBP) °C	356	341	203
IBP-390°C (重量%)	6	8.8	11.3
390-520°C (重量%)	82	85.2	78.3
520°C-FBP (重量%)	12	6	10.4
最終沸点 (FBP) °C	565	559	565
蠟含有量 (重量%)	18.2(*)	蠟なし	分析せず

(*) -27°C で溶剤脱蠟後、測定。

30

【0072】

以上のようにして製造したブレンド原料を、実施例 1 で用いた脱蠟触媒と接触させた。“第二”脱蠟条件は水素圧 40 バール、反応器温度 315℃、WHSV = 2.83 kg/l・h、水素ガス量 500 Nl/kg 原料である。

【0073】

脱蠟工程の流出流から沸点範囲 400~470℃のフラクションが、元の Shell 1 MDS 蠟状ラフィネート及び第 3 表の沸点範囲の広い脱蠟水素化仕上げ鉱油 オイルー 2 に対し計算して、42 重量%の収率で得られた。

40

50℃を超える沸点を有するフラクションの流動点は -30℃、曇り点は -24℃、100℃での動粘度は 4.103 cSt であった。

【手続補正書】

【提出日】平成18年4月25日(2006.4.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 流動点が -5°C 未満で、芳香族含有量が $0\sim 20$ 重量%で、かつナフテン系化合物の含有量が $15\sim 90$ 重量%の石油誘導原料と(ii) フィッシャー・トロプシュ誘導原料との混合物(但し、混合物中の石油誘導原料(i)の含有量は $5\sim 50$ 重量%)に対し接触的流動点降下処理を行うことを特徴とするイソパラフィン系基油の製造方法。

【請求項 2】

流動点硬化処理の混合原料中の硫黄含有量が 50 ppm 未満であり、流動点硬化処理の混合原料中の窒素含有量が 10 ppm 未満である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

石油誘導原料は、飽和物含有量が 98 重量%を超え、粘度指数が $80\sim 150$ であり、硫黄含有量が 0.001 重量%未満である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

石油誘導原料が、 100 バールを超える水素圧で行った水素化仕上げ工程を含む方法で得られたものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

流動点硬化処理を行った後、芳香族含有量が 1 重量%未満となるように、基油が水素化される請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

接触的流動点降下処理が、第 V I I I 族金属及び細孔径が $0.35\sim 0.8\text{ nm}$ の中間細孔サイズゼオライトを含む触媒とバインダーとの存在下で行う接触脱蠟方法である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

フィッシャー・トロプシュ誘導原料と石油誘導原料との流動点の差が 40°C 未満である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

フィッシャー・トロプシュ誘導原料と石油誘導原料との流動点の差が 20°C 未満である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

接触的流動点硬化処理を行った後、該脱蠟流出流から水素が分離され、硫化水素の除去に選択的な不均質吸着剤と接触し、更に前記接触的流動点硬化処理に再循環される請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

吸着剤が酸化亜鉛である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

フィッシャー・トロプシュ原料がフィッシャー・トロプシュ生成物の水素化異性化処理により得られる請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

水素化異性化したフィッシャー・トロプシュ原料が以下の工程：

(a) フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化分解／水素化異性化する工程、
(b) 工程 (a) の生成物を蒸留により 1 つ以上のガス油フラクションと高沸点フィッシャー・トロプシュ誘導原料とに分離する工程、
により得られる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (a) の原料として使用されるフィッシャー・トロプシュ生成物は、フィッシャー・トロプシュ生成物中の炭素原子数 60 以上の化合物と炭素原子数 30 以上の化合物との重量比が 0.4 以上であり、かつフィッシャー・トロプシュ生成物中の化合物の 30 重量%以上は炭素原子数 30 以上のものである請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の方法で得られた基油をギヤオイル用に使用する方法。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の方法で得られた基油を作動油用に使用する方法
。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/052955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G45/58 C10G65/12

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)
IPC 7 C10G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 294 077 B1 (DOUGHERTY RICHARD C ET AL) 25 September 2001 (2001-09-25) column 5, line 18 - line 36 column 7, line 53 - column 9, line 39; claims 1,2; examples 3,4; table 3	1-13
X	WO 02/46333 A (CHEVRON USA INC) 13 June 2002 (2002-06-13) page 6, line 1 - line 11 page 17, line 3 - line 6; claims 1,8 page 10, line 24 - page 13, line 27 page 7, line 15 - line 24 ----- -/-	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2005

Date of mailing of the international search report

07/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/052955

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NL 1 015 035 C (INST FRANCAIS DU PETROL) 12 February 2001 (2001-02-12) page 17, line 9 - line 19 page 30; claims 1,16,17,26 page 20, line 1 - page 21, line 24 page 18, line 16 - line 26 -----	1-13
X	US 6 025 305 A (ALDRICH HAVEN SCOTT ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) column 3, line 1 - column 4, line 65 column 5, line 10 - line 18; claims 1,4 -----	1-13
X	US 2002/146358 A1 (SMITH BEN D ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10) paragraphs '0020! - '0022!, '0050!, '0085!, '0087!, '0096!, '0097!; claims 1,2,5,11 -----	1-13
X	EP 1 148 114 A (CHEVRON ORONITE JAPAN LIMITED) 24 October 2001 (2001-10-24) paragraph '0005! -----	14,15
A	US 2003/088133 A1 (O'REAR DENNIS J) 8 May 2003 (2003-05-08) paragraph '0078! - paragraph '0114!; claims 1,7 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/052955

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6294077	B1	25-09-2001	AU 767436 B2	13-11-2003
			AU 3325501 A	14-08-2001
			CA 2399616 A1	09-08-2001
			EP 1259578 A1	27-11-2002
			JP 2003522251 T	22-07-2003
			WO 0157159 A1	09-08-2001
WO 0246333	A	13-06-2002	AU 3768602 A	18-06-2002
			AU 780765 B2	14-04-2005
			AU 9343601 A	06-06-2002
			BR 0115367 A	06-01-2004
			GB 2374348 A	16-10-2002
			JP 2004515601 T	27-05-2004
			NL 1019472 C2	07-08-2002
			NL 1019472 A1	06-06-2002
			US 6773578 B1	10-08-2004
			ZA 200109932 A	27-06-2002
NL 1015035	C	12-02-2001	ES 2190303 A1	16-07-2003
			JP 2000345171 A	12-12-2000
			NL 1015035 A1	31-10-2000
			US 6602402 B1	05-08-2003
US 6025305	A	15-02-2000	CA 2337888 A1	17-02-2000
			DE 69918443 D1	05-08-2004
			DE 69918443 T2	18-08-2005
			EP 1102828 A1	30-05-2001
			JP 2003517496 T	27-05-2003
			WO 0008116 A1	17-02-2000
US 2002146358	A1	10-10-2002	AU 2768502 A	10-10-2002
			BR 0208326 A	09-03-2004
			GB 2381002 A	23-04-2003
			JP 2004526034 T	26-08-2004
			NL 1020311 C2	07-10-2002
			WO 02081598 A1	17-10-2002
			ZA 200202596 A	24-10-2002
EP 1148114	A	24-10-2001	CA 2344490 A1	18-10-2001
			JP 2001303086 A	31-10-2001
			SG 100670 A1	26-12-2003
			US 2002010103 A1	24-01-2002
US 2003088133	A1	08-05-2003	BR 0213337 A	13-10-2004
			GB 2384246 A	23-07-2003
			JP 2005507014 T	10-03-2005
			NL 1021691 C2	11-03-2004
			NL 1021691 A1	23-04-2003
			WO 03035585 A1	01-05-2003
			US 2004053796 A1	18-03-2004
			ZA 200208263 A	14-05-2003

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 1 0 N 20/00 (2006.01)	C 1 0 N	20:00	A
C 1 0 N 20/02 (2006.01)	C 1 0 N	20:02	
C 1 0 N 30/00 (2006.01)	C 1 0 N	30:00	Z
C 1 0 N 40/04 (2006.01)	C 1 0 N	40:04	
C 1 0 N 40/08 (2006.01)	C 1 0 N	40:08	
C 1 0 N 70/00 (2006.01)	C 1 0 N	70:00	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,L T,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 エティエンヌ・デュホウクス
フランス国 エフー７６６５０ プティ クロンヌ ルート デパルトマンタル ナンバー ３
- (72)発明者 ジルベール・ロベール・ベルナル・ジェルメーヌ
フランス国 エフー７６６５０ プティ クロンヌ ルート デパルトマンタル ナンバー ３
- (72)発明者 ユナス・サヤド・フセイン
オランダ国 エヌエルー１０３１ シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ ３
- (72)発明者 ジャネット・マリアン・スミザーズ
イギリス国 チェスター チェシャー シーエイチ２ ４エヌユー インス プール レーン (番地なし)
- (72)発明者 ヴィーヘル・デルク・エヴェルト・ステューンゲ
オランダ国 エヌエルー１０３１ シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ ３
- (72)発明者 デヴィッド・ジョン・ウエドロック
イギリス国 チェスター チェシャー シーエイチ２ ４エヌユー インス プール レーン (番地なし)

Fターム(参考) 4H029 DA01 DA09 DA10 DA11 DA12
4H104 BA02A DA02A EA02R LA20 PA02 PA03