

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 8 月 13 日(13.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/099111 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/74 (2006.01) C10G 35/095 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) C10G 45/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051906
- (22) 国際出願日: 2009 年 2 月 4 日(04.02.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-029282 2008 年 2 月 8 日(08.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社(NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早坂 和章 (HAYASAKA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HYDROISOMERIZATION CATALYST, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, METHOD OF DEWAXING HYDROCARBON OIL, AND PROCESS FOR PRODUCING LUBE BASE OIL

(54) 発明の名称: 水素化異性化触媒及びその製造方法、炭化水素油の脱蠟方法、並びに潤滑油基油の製造方法

(57) Abstract: A hydroisomerization catalyst characterized by comprising nanocrystals which have a pore structure comprising a 10-membered ring or 8-membered ring and in which the ratio of the pore volume to the outer surface area ([pore volume]/[outer surface area]) is 2.0×10^{-4} to 8.0×10^{-4} mL/m². The catalyst is further characterized by being obtained by burning a catalyst composition which comprises: either an ion-exchanged molecular sieve obtained by subjecting a molecular sieve having an organic template to ion exchange in a solution containing a cation species or a burning product obtained by burning the ion-exchanged molecular sieve; and at least one metal deposited on the ion-exchanged molecular sieve or burning product and selected from the group consisting of the metals belonging to Groups 8 to 10 of the periodic table, molybdenum, and tungsten.

(57) 要約: 本発明の水素化異性化触媒は、10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比 ([細孔容積] / [外表面積]) が 2.0×10^{-4} mL/m² ~ 8.0×10^{-4} mL/m² であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含有するモレキュラーシーブを、カチオン種を含有する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若しくはその焼成物と、上記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物上に担持された、元素の周期表第8~10族に属する金属、モリブデン及びタンゲ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。

WO 2009/099111 A1

明 細 書

水素化異性化触媒及びその製造方法、炭化水素油の脱蠟方法、並びに潤滑油基油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規な水素化異性化触媒及びその製造方法、並びに、水素化異性化触媒を用いた炭化水素油の脱蠟方法および潤滑油基油の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石油製品の中で、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。また、近年、フィッシャー・トロプシュ合成法により得られる炭化水素類が、イオウ化合物等の環境負荷物質を含まない点で、潤滑油や燃料を製造する際の原料油として注目を集めているが、この炭化水素類にも多くのワックス成分が含まれている。

[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、適用可能な原料油種が限定されること、さらには製品収率が原料油種により制限されてしまうことなどの問題がある。

[0004] 一方、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脱蠟技術としては、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接触脱蠟が知られている。また、接触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元素の周期表第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前記の金属を担持した触媒が知られている。

[0005] 接触脱蠟は炭化水素油の低温流動性を改善する方法として有効であるが、潤滑油

用基油や燃料基油に適した留分を得るためにはノルマルパラフィンの転化率を十分高くする必要がある。しかし、接触脱蠟で使用される上記触媒は異性化能とともに炭化水素の分解能も有していることから、炭化水素油を接触脱蠟する場合、ノルマルパラフィンの転化率の上昇に伴い炭化水素油の軽質化も進行して所望の留分を収率よく得ることが困難であった。特に、高粘度指数及び低流動点が要求される高品質の潤滑油用基油を製造する場合、炭化水素油の接触脱蠟により目的留分を経済性よく得ることが非常に難しく、そのため、かかる分野ではポリアルファオレフィン等の合成系基油が多く使用されていた。

[0006] 上記事情から、潤滑油基油及び燃料基油の製造分野において、ワックス成分を含む炭化水素油から所望のイソパラフィン留分を収率よく得るための接触脱蠟技術が求められている。

[0007] これまでにも、接触脱蠟で用いる触媒の異性化選択性を向上させる試みがなされている。例えば、下記特許文献1には、周期律表第VIII族等の金属を含むZSM-22、ZSM-23、ZSM-48等の中程度の大きさの一次元状細孔を有し、結晶子の大きさが約 0.5μ を越えないモレキュラーシーブからなる触媒に、直鎖状またはわずかに分岐を有する炭素数10以上の炭化水素原料を異性化条件下に接触せしめ、脱蠟された潤滑油を製造するプロセスが開示されている。

[0008] なお、接触脱蠟用の触媒を構成するモレキュラーシーブは、所定の細孔構造を構築するために、通常、アミノ基、アンモニウム基等を有する有機テンプレートの存在下に水熱合成して製造される。そして、合成されたモレキュラーシーブは、例えば、下記非特許文献1の453ページ、「2. 1. Materials」項、最終段落に記載されているように、分子状酸素を含む雰囲気下、例えば 550°C 程度以上の温度で焼成されることにより、含有する有機テンプレートが除去される。次に、焼成されたモレキュラーシーブは、例えば、下記非特許文献1の453ページ、「2. 3. Catalytic experiments」項に記載されているように、典型的にはアンモニウムイオンを含有する水溶液中でアンモニウム型にイオン交換される。イオン交換後のモレキュラーシーブには、さらに元素の周期表第8～10族等の金属成分が担持される。そして、金属成分が担持されたモレキュラーシーブは、乾燥、必要により成形等の工程を経て反応器に充填さ

れ、典型的には400℃程度の温度において分子状酸素を含む雰囲気下に焼成され、さらに同程度の温度において水素等により還元処理を行うことによって、二元機能触媒としての触媒活性が付与される。

[0009] 特許文献1:米国特許第5, 282, 958号公報

非特許文献1:J. A. Martens et al., J. Catal., 2006, 239, 451.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記特許文献1に記載の製造プロセスにあっても、触媒の異性化選択性が十分とはいえず、分解活性が十分に抑制されていないために、ノルマルパラフィン成分を含む炭化水素油から所望の潤滑油基油又は燃料基油に適したイソパラフィン留分を高収率で得ることは困難であった。特に、高性能潤滑油の基油の製造においては、ノルマルパラフィンを実質的に含まない程度までその転化率を高める必要があり、その場合、ノルマルパラフィン及び／又は異性化生成物であるイソパラフィンの分解反応が盛んとなり、経済性をもった収率で目的とするイソパラフィン留分を得ることができなかった。

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油の水素化異性化において、ノルマルパラフィン転化率を十分に高めたときのノルマルパラフィン及び／又は生成したイソパラフィンの分解反応活性が十分に低く、高い異性化選択性を有する水素化異性化触媒、およびこの水素化異性化触媒の製造方法、並びに、この水素化異性化触媒を用いた炭化水素油の脱蠟方法及び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

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の結晶形態を有する微結晶からなる特定のモレキュラーシーブを有機テンプレートが含まれる状態でイオン交換処理を施して得られるイオン交換モレキュラーシーブに、特定の金属を担持させて製造された触媒が、ノルマルパラフィン(ノルマルデカン)の水素化異性化反応において、ノルマルパラフィンの転化率が高い領域で低い分解反応活性を示し、従来の触媒を用いる場合に比べて目的とするイソパラフィン留分の収率を高めること

ができる、すなわち、上記触媒が、高い異性化活性と低い分解活性とを高水準で両立して高い異性化選択性を有するものであるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

[0013] なお、本発明者らは、上記特定の結晶形態を有する微結晶についての検討を以前から行っており、文献「K. Hayasaka et al. , Chemistry—A European Journal, 2007, 13, 10070—10077. 」において、ZSM—22のナノ結晶(ナノロッド)に白金を担持した水素化異性化触媒が、通常の大サイズの結晶をもつZSM—22に白金を担持した水素化異性化触媒に比較して低活性であることを報告している。しかし、このようなナノ結晶に対して上記特定のイオン交換処理を施すことにより、高転化率領域での異性化選択性が向上することは予想外の結果であった。

[0014] 本発明の水素化異性化触媒は、10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比([細孔容積]/[外表面積])が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2$ であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを、カチオン種を含む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若しくはその焼成物と、上記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物上に担持された、元素の周期表第8～10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を特徴とする。

[0015] なお、ここでいう元素の周期表とは、国際純正及び応用化学連合(IUPAC)が規定する長周期型の表を指す。

[0016] 本発明の水素化異性化触媒によれば、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油の水素化異性化において、ノルマルパラフィン転化率を十分に高めたときのノルマルパラフィン及び／又は生成したイソパラフィンの分解反応を十分抑制することができ、高い異性化選択性を発現することができる。ノルマルパラフィン成分を含む炭化水素油の水素化異性化に本発明の水素化異性化触媒を用いることにより、所望の潤滑油基油又は燃料基油に適したイソパラフィン留分を高収率で得ることが可能となる。また、本発明の水素化異性化触媒は、特に、高性能潤滑油の基油の製造に有用である。

[0017] 本発明の水素化異性化触媒においては、異性化活性及び選択性の観点から、上記

有機テンプレートを含むするモレキュラーシーブは、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48型ゼオライトであることが好ましい。

[0018] また、触媒の異性化活性の観点から、上記イオン交換モレキュラーシーブは、上記有機テンプレートを含むするモレキュラーシーブをアンモニウムイオン又はプロトンの存在下でイオン交換することにより得られるものであることが好ましい。

[0019] また、イオン交換の効率等の観点から、上記イオン交換モレキュラーシーブは、水を主たる溶媒としカチオン種を含むする溶液中で上記有機テンプレートを含むするモレキュラーシーブをイオン交換することにより得られるものであることが好ましい。

[0020] 更に、イオン交換の効率等の観点から、上記イオン交換モレキュラーシーブは、上記溶液を1回又は2回以上新しいものに交換して上記有機テンプレートを含むするモレキュラーシーブをイオン交換することにより得られるものであることが好ましい。

[0021] また、本発明の水素化異性化触媒においては、異性化活性の観点から、上記触媒組成物が、上記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物上に担持された白金及び／又はパラジウムを含むことが好ましい。

[0022] また、本発明の水素化異性化触媒は、上記触媒組成物を、分子状酸素を含む雰囲気下で焼成した後、分子状水素を含む雰囲気下で還元することにより得られるものであることが好ましい。

[0023] また、本発明の水素化異性化触媒においては、所望の異性化能、触媒組成物の成形性及び機械的強度が得られやすくなる点で、上記触媒組成物が、上記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部とを含むことが好ましい。

[0024] また、本発明の水素化異性化触媒においては、所望の異性化能、触媒組成物の成形性及び機械的強度の点で、上記触媒組成物が、上記イオン交換モレキュラーシーブ1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部とを含む担体組成物を焼成して得られる担体、及び該担体上に担持された上記金属を含むことが好ましい。

- [0025] 本発明はまた、10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比([細孔容積]/[外表面積])が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2$ であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを水熱合成する工程aと、上記有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを、カチオン種を含む溶液中でイオン交換することによりイオン交換モレキュラーシーブを得る工程bと、上記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物に、元素の周期表第8～10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種の金属を担持して触媒組成物を得る工程cと、上記触媒組成物を焼成する工程dとを備える水素化異性化触媒の製造方法を提供する。
- [0026] 本発明の水素化異性化触媒の製造方法によれば、上記工程を備えることにより、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油の水素化異性化において、ノルマルパラフィン転化率を十分に高めたときのノルマルパラフィン及び／又は生成したイソパラフィンの分解反応活性が十分に低く、高い異性化選択性を有する水素化異性化触媒を得ることができる。
- [0027] 本発明の水素化異性化触媒の製造方法においては、上記工程cにおいて、上記イオン交換モレキュラーシーブ1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部とを含む担体組成物を焼成して得られる担体に、元素の周期表第8～10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種の金属を担持して上記触媒組成物を得ることが好ましい。
- [0028] 本発明はまた、水素の存在下、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含む炭化水素油と、上記本発明の水素化異性化触媒と、を接触せしめて、上記ノルマルパラフィンの一部又は全部をイソパラフィンに転化する炭化水素油の脱蠟方法を提供する。
- [0029] 上記炭化水素油は、スラックワックス、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、ペトラタム及びフィッシャー・トロプシュ合成ワックス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好ましい。
- [0030] 本発明はまた、水素の存在下、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含む炭

化水素油と、上記本発明の水素化異性化触媒とを、下記式(I)で定義される上記ノルマルパラフィンの転化率が実質的に100質量%となる条件で接触させる工程を備える潤滑油基油の製造方法を提供する。

[数1]

$$\text{ノルマルパラフィンの転化率(\%)} = \left[1 - \frac{\left(\frac{\text{接触後の炭化水素油中に含まれるCn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}}{\text{接触前の炭化水素油中に含まれるCn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}} \right)}{\left(\frac{\text{接触前の炭化水素油中に含まれるCn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}}{\text{接触前の炭化水素油中に含まれるCn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (I)$$

[式(I)中、Cnは、接触前の炭化水素油中に含まれる炭素数10以上のノルマルパラフィンのうちで最小の炭素数を示す。]

発明の効果

[0031] 本発明によれば、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油の水素化異性化において、ノルマルパラフィン転化率を十分に高めたときのノルマルパラフィン及び／又は生成したイソパラフィンの分解反応活性が十分に低く、高い異性化選択性を有する水素化異性化触媒、およびこの水素化異性化触媒の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、水素化異性化触媒を用いて、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油から潤滑油基油及び／又は燃料基油に適した炭化水素油を安定して高収率で得ることを可能とする炭化水素油の脱蠟方法、並びに、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油から高性能の潤滑油基油を高収率で得ることを可能とする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

[0032] [図1]ノルマルデカンを用いた異性化反応から得られた、反応温度に対するノルマルデカン転化率及びC10異性体収率をプロットした図である。

[図2]ノルマルデカンを用いた異性化反応から得られた、反応温度に対するノルマルデカン転化率及びC10異性体収率をプロットした図である。

発明を実施するための最良の形態

[0033] <水素化異性化触媒>

本発明の水素化異性化触媒は、10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比（[細孔容積]/[外表面積]）が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2$ であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含む分子篩を、カチオン種を含む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分子篩若しくはその焼成物と、上記イオン交換分子篩若しくはその焼成物上に担持された、元素の周期表第8～10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。

[0034] なお、本発明の水素化異性化触媒において、触媒組成物が、イオン交換分子篩の焼成物と、この焼成物に担持された上記金属を含むものである場合、イオン交換分子篩の焼成物は、イオン交換分子篩を含んでなる担体組成物を焼成して得られる担体として触媒組成物に含まれてもよく、上記焼成物に担持された上記金属は、上記担体に担持された形態で触媒組成物に含まれてもよい。

[0035] 本発明の水素化異性化触媒に係る有機テンプレートを含む分子篩は、有機テンプレートの存在下に水熱合成されるもの（以下、合成分子篩という）であれば特に限定されないが、ゼオライトであることが好ましい。また、有機テンプレートを含む分子篩は、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ゼオライトであることがより好ましい。このような分子篩として具体的には、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、及びZSM-48型ゼオライト、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型ゼオライトなどが挙げられる。なお、上記の各アルファベット三文字は、分類分けされた分子篩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。

- [0036] 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、結晶性アルミノシリケートZSM-48が好ましい。TON構造を有するゼオライトとしては、結晶性アルミノシリケートZSM-22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、結晶性アルミノシリケートZSM-23がより好ましい。
- [0037] 合成モレキュラーシーブとして、上記結晶性アルミノシリケートZSM-22、ZSM-23又はZSM-48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($[\text{Si}]/[\text{Al}]$) (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。
- [0038] 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。
- [0039] 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種であることがより好ましい。
- [0040] 本発明の水素化異性化触媒を構成するモレキュラーシーブはナノ結晶の形態を有する。ここでいうナノ結晶とは、前述の文献「K. Hayasaka et al., Chemistry—A European Journal, 2007, 13, 10070—10077.」(以下、非特許文献2という)に記載の「nanorod」に相当するものであり、短軸方向の長さ(幅、「D」)が25nm程度以下の大きさを有する微結晶をいう。
- [0041] ナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブの製造方法は特に限定されないが、

例えば、通常の水熱合成によるモレキュラーシーブの合成において、合成時間を通常よりも短時間とし、合成の初期に生成するナノ結晶が通常の結晶へと凝集する前の段階で合成を終了することにより、ナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブを得ることができる。なお、この製造方法の詳細は、前述の非特許文献2に記載がある。非特許文献2の図2に示されるように、ZSM-22の水熱合成の開始後、一定の時間が経過するまでは、短軸方向の長さが15nm程度のナノ結晶が生成する。水熱合成時間がある時間を超えると急激にナノ結晶の凝集が起こり、凝集結晶が生成して結晶の短軸方向の長さが30nmを超え、35nm程度まで増大する。そして、その後の水熱合成時間の経過に対しては結晶の短軸方向の長さは大きく変化することはない。

[0042] 本発明の水素化異性化触媒を構成する上記ナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブは、結晶の短軸方向の長さが5～30nmの範囲にあることが好ましく、結晶の短軸方向の長さが5～25nmの範囲にあることがより好ましい。短軸の長さが5nm未満の場合には、結晶の形成が不十分となり、触媒を焼成して活性化する際にモレキュラーシーブの結晶が破壊されやすくなるため、触媒の活性が著しく低下する傾向にある。また、短軸の長さが5nm未満の場合、分析的手法により結晶の短軸の長さを定量することが困難となる。一方、結晶の短軸方向の長さが30nmを超える凝集結晶から構成される触媒は、高いノルマルパラフィン転化率の領域におけるノルマルパラフィン及び／又はイソパラフィンの分解反応活性が高くなる傾向にあり、目的とするイソパラフィン留分を十分に高い収率で得ることが困難となる傾向にある。

[0043] ここでいう結晶の短軸方向の長さの定量は、非特許文献2の「Experimental Section」に記載の、X線回折分析(XRD)、 -196°C における窒素吸着試験、及び透過型電子顕微鏡観察(TEM)によって行うことができる。なお、上記ナノ結晶の短軸方向の長さの好ましい範囲は、XRDによるものである。

[0044] 本発明の水素化異性化触媒を構成するナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブは、凝集結晶と比較して、非特許文献2に記載の -196°C における窒素吸着試験から定量される結晶の細孔容積が小さく、結晶の外表面積が大きく、外表面積に対する細孔容積の比(細孔容積／外表面積比)が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4}$

mL/m^2 の範囲内にあるものである。更に、上記比は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{mL}/\text{m}^2 \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{mL}/\text{m}^2$ であることが好ましい。上記モレキュラーシーブの細孔容積/外表面積比が上記下限値未満の場合、結晶の形成が不十分となり、触媒を焼成して活性化する際にモレキュラーシーブの結晶が破壊されやすくなるため、かかるモレキュラーシーブから構成される水素化異性化触媒は活性が著しく低下する傾向にあり、一方、上限値を超える場合、かかるモレキュラーシーブから構成される水素化異性化触媒では、高いノルマルパラフィン転化率領域における異性化選択性が低下する傾向にある。なお、モレキュラーシーブの細孔容積及び外表面積は、焼成により有機テンプレートが除去され、その後イオン交換処理された状態のモレキュラーシーブについて、 -196°C における窒素吸着試験を行って定量された値が採用される。焼成による有機テンプレートの除去は、例えば、水熱合成後のモレキュラーシーブを、石英管炉中、窒素気流下に加熱して $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 400°C まで昇温後そのまま6時間保持し、その後、酸素気流に切替え、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度でさらに 550°C まで昇温し、その後 550°C にて約12時間保持することにより行うことができる。また、その後のイオン交換処理は、例えば焼成したモレキュラーシーブに 0.5N 塩化アンモニウム水溶液を加えて約12時間加熱環流することにより行うことができる。イオン交換終了後、ろ過により固形分を採取し、イオン交換水により洗浄し、 60°C の乾燥器中で約12時間乾燥して得られる有機テンプレートが除去され、イオン交換されたモレキュラーシーブが、前記細孔容積及び外表面積の測定用試料として用いられる。

- [0045] ところで、従来の水素化異性化触媒を構成するモレキュラーシーブは、水熱合成された後、その中に存在する有機テンプレートを除去する目的で、通常、分子状酸素を含む雰囲気下に 550°C 程度以上の温度にて焼成される。この温度は、有機テンプレートを十分に燃焼し除去するために選択されるものである。そして、この焼成の後、イオン交換、金属成分の担持、焼成による賦活が行われて、従来の触媒が製造される。これに対して、本発明に係る水素化異性化触媒は、上記特定の微結晶からなり、有機テンプレートを含む状態のモレキュラーシーブが、カチオン種を含有する溶液中でのイオン交換処理に供され、それにより得られるイオン交換モレキュラーシーブを用いて製造されるものである。

- [0046] 本発明において、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ければよい。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℃以下が更に好ましい。本発明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。
- [0047] 有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを、イオン交換処理に供する前に、有機テンプレートが実質的に全て燃焼、除去される条件で該モレキュラーシーブの焼成を行った場合、本発明の水素化異性化触媒が有することのできる特性、すなわち、ノルマルパラフィンの水素化異性化反応において、ノルマルパラフィン転化率が高い領域でノルマルパラフィン及び／又はイソパラフィンの分解反応が十分に抑制されるという特性が得られなくなる傾向にある。
- [0048] 本発明の水素化異性化触媒を構成するイオン交換モレキュラーシーブを得るためのイオン交換は、有機テンプレートを含有するモレキュラーシーブを、好ましくは水を主たる溶媒とし、カチオン種を含有する溶液中でイオン交換することにより行われる。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。
- [0049] 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。

- [0050] 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。
- [0051] 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、プロトン又はアンモニウムイオンが好ましい。カチオン種としてプロトンを用いる場合、通常、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸が利用される。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。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。溶液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。
- [0052] 上記イオン交換は、粉末状の合成モレキュラーシーブ、合成モレキュラーシーブの成形体若しくは合成モレキュラーシーブとバインダとの混合物の成形体を、カチオン種を含む溶液、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。
- [0053] 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、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。
- [0054] 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ブに接触させる溶液の量は、合成モレキュラーシーブ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ブ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、カチオン種を含有する水溶液に合成モレキュラーシーブを浸漬し、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。

[0055] イオン交換されたモレキュラーシーブは、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。

[0056] イオン交換モレキュラーシーブ上には、元素の周期表第8～10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。元素の周期表第8～10族に属する好ましい金属としては、鉄、ルテニウム、オスmium、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。さらにこれらの中でも、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。元素の周期表第8～10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。

[0057] また、本発明に係る水素化異性化触媒が含イオウ化合物及び／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ブ上に担持させる金属の組み合わせとして好ましい。

[0058] イオン交換モレキュラーシーブ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。

- [0059] イオン交換モレキュラーシーブ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ブの質量に対して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。
- [0060] 上記のイオン交換モレキュラーシーブと、このイオン交換モレキュラーシーブ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ブ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。
- [0061] 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ブに有機テンプレートが残留している場合、この残留した有機テンプレートを燃焼し、完全に除去することも可能である。更に、本発明では、比較的低温での焼成によって有機テンプレートを十分除去できる。これは、本発明に係るイオン交換モレキュラーシーブ上には酸化反応に対する触媒能を有する上記金属が担持されていることから、その作用によって、より低温において有機テンプレートの酸化反応(燃焼)を進行させることが可能となるためと考えられる。
- [0062] また、イオン交換モレキュラーシーブがアンモニウム型モレキュラーシーブである場合、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、ブレストッド酸点が形成される。
- [0063] 本発明に係る水素化異性化触媒は、上記の焼成処理に続いて、好ましくは分子状水素を含む雰囲気下、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。このような工程を経ることによ

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。

[0064] 本発明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。

[0065] 触媒組成物におけるイオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物の含有量は、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。

[0066] また、触媒組成物は、触媒の成形性及び成形された触媒の機械的強度を向上させる観点から、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イオン交換モレキュラーシーブと上記多孔質酸化物との含有割合は、1～90質量部及び99～10質量部であることが好ましく、10～80質量部及び90～20質量部であることがより好ましい。なお、本発明に係る水素化異性化触媒において、触媒組成物が、イオン交換モレキュラーシーブの焼成物と、この焼成物に担持された上記金属とを含むものである場合、イオン交換モレキュラーシーブの焼成物は、イオン交換モレキュラーシーブを含んでなる担体組成物を焼成して得られる担体として触媒組成物に含まれてもよく、上記焼成物に担持された上記金属は、上記担体に担持された形態で触媒組成物に含まれてもよい。

[0067] 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ブ上に担持する前に、イオン交換モレキュラーシーブ及び多孔質酸化物を含む担体組成物からなる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ブと多孔質酸化物とを混合し成形してもよい。本発明においては、前者が好ましい。すなわち、カチオン種を含有する溶液中で有機テンプレートを含有する合成モレキュラーシーブをイオン交換した後、このイオン交換モレキュラーシーブ、上記多孔質酸化物、及び必要に応じてその他バインダ成分を混合した担体組成

物を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に焼成されることが好ましい。更に、触媒組成物は、イオン交換モレキュラーシーブ1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部と、を含む担体組成物を成形し焼成して得られる担体、及び該担体上に担持された上記金属を含むことが好ましい。

[0068] 本発明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ブ若しくはその焼成物上に元素の周期表第8～10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ブ若しくはその焼成物及び／又は多孔質酸化物上に元素の周期表第8～10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。

[0069] <水素化異性化触媒の製造方法>

次に、本発明の水素化異性化触媒の製造方法について説明する。

[0070] 本発明の水素化異性化触媒の製造方法は、10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比（[細孔容積]/[外表面積]）が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2$ であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを水熱合成する工程aと、上記有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを、カチオン種を含有する溶液中でイオン交換することによりイオン交換モレキュラーシーブを得る工程bと、上記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物に、元素の周期表第8～10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種の金属を担持して触媒組成物を得る工程cと、上記触媒組成物を焼成する工程dとを備える。

[0071] 上記工程aにおける上記有機テンプレートを含むモレキュラーシーブの合成方法としては、本発明に係る水素化異性化触媒の説明で述べた方法が挙げられる。また、モレキュラーシーブは、ナノ結晶の短軸方向の長さが5～25nmの範囲内になるよう、水熱合成時間、温度などを適宜調整し、合成することが好ましい。

- [0072] 上記工程bにおける有機テンプレートを含むするモレキュラーシーブのイオン交換の方法としては、本発明に係る水素化異性化触媒の説明で述べた方法が挙げられる。
- [0073] 上記工程cにおける、イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物上に上記金属を担持する方法としては、本発明に係る水素化異性化触媒の説明で述べた方法が挙げられる。
- [0074] 本発明の水素化異性化触媒の製造方法においては、上記工程cにおいて、上記イオン交換モレキュラーシーブ1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部とを含む担体組成物を焼成して得られる担体に、元素の周期表第8～10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種の金属を担持して上記触媒組成物を得ることが好ましい。
- [0075] 上記工程dにおける、触媒組成物を焼成する方法としては、本発明に係る水素化異性化触媒の説明で述べた方法が挙げられる。
- [0076] また、本発明の水素化異性化触媒の製造方法においては、上記工程dの触媒組成物の焼成の後に、好ましくは分子状水素を含む雰囲気下、250～500℃、より好ましくは300～400℃で、0.5～5時間程度の還元処理を触媒に施すことが好ましい。このような工程を経ることにより、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。
- [0077] 本発明の水素化異性化触媒の最大の特徴は、ナノ結晶の形態を有する特定のモレキュラーシーブを有機テンプレートが含まれた状態でイオン交換して得られるイオン交換モレキュラーシーブにより構成されることにある。ナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブにより構成される水素化異性化触媒については、前述の非特許文献2の10074ページ、左欄、最終段落及び「Table 2」に記載されているように、通常の結晶の形態を有するモレキュラーシーブにより構成される同触媒に比較してノルマルパラフィンの異性化(及び分解)活性が低下する。
- [0078] これに対して、本発明の水素化異性化触媒は、通常の結晶を有し、焼成により有機テンプレートを除去した後にイオン交換して得られる従来のイオン交換モレキュラー

シーブから構成される同触媒に比較して、活性は低下するものの異性化選択性が大きく向上し、特にノルマルパラフィン転化率が高い領域において著しく高い異性化選択性を示すものである。そのため、本発明の水素化異性化触媒によれば、ノルマルパラフィン転化率の高い領域で異性化生成物の収率を向上させることができる。

[0079] なお、本発明者らは、通常の結晶形態を有する特定のモレキュラーシーブを、有機テンプレートが含まれる状態でイオン交換して得られるイオン交換モレキュラーシーブにより構成される水素化異性化触媒が、焼成により有機テンプレートを除去した後にイオン交換して得られる従来のイオン交換モレキュラーシーブにより構成される同触媒に比較して、活性はやや低下するが、異性化選択性(異性化活性/(異性化活性+分解活性))が向上することを見出している。これに対して、本発明の水素化異性化触媒によれば、異性化選択性の更なる向上が可能であり、ノルマルパラフィン転化率の高い領域で異性化生成物の収率を更に向上させることができる。

[0080] 本発明の水素化異性化触媒において、上記のような特徴が発現される機構については定かではないが、本発明者らは以下のとおり推察する。

[0081] モレキュラーシーブ中の酸点には、ノルマルパラフィンの異性化に寄与するものと、ノルマルパラフィンの分解に寄与するものがあると考えられている。このうち前者は、モレキュラーシーブの細孔入り口近傍にある酸点、後者は細孔内部にある酸点との学説が提案されている。後者においては、異性化により生成する分岐の少ないイソパラフィンについても分解されると考えられている。ナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブは、凝集結晶の形態を有するモレキュラーシーブに比較して両方の酸点が少なく、異性化活性も分解活性も共に低いと考えられる。

[0082] 一方、有機テンプレートを含有するモレキュラーシーブをイオン交換して得られるイオン交換モレキュラーシーブから構成される水素化異性化触媒は、焼成により有機テンプレートを除去した後にイオン交換して得られる従来のイオン交換モレキュラーシーブから構成される同触媒に比較して、異性化活性は低下するものの、分解活性がそれ以上に低下するため、結果として高い異性化選択性を有することができる。これは、前者の触媒においては、後者の触媒に比較して、何らかの理由により細孔内部の酸点が生成し難いことによると推定される。

[0083] 本発明の水素化異性化触媒においては、ナノ結晶の形態を有するモレキュラーシーブを有機テンプレートが含有される状態でイオン交換することにより、細孔内部の酸点の生成が更に少なくなっていることが推定され、これによりノルマルパラフィンの転化率が高い領域においても異性体収率が高く保たれる程度に、異性化選択性が向上しているのではないかと本発明者らは考えている。

[0084] 本発明の水素化異性化触媒を、高沸点のノルマルパラフィンを主成分とする炭化水素油の水素化異性化に適用することにより、特に高性能の潤滑油基油に求められる、ノルマルパラフィンを実質的に含有しない高沸点のイソパラフィン留分を、経済性のある収率で製造することが可能になる。

[0085] <炭化水素油の脱蠟方法>

次に、本発明の炭化水素油の脱蠟方法について説明する。本発明の炭化水素の脱蠟方法は、水素存在下、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含有する炭化水素油と、上記の本発明の水素化異性化触媒と、を接触せしめてノルマルパラフィンの一部又は全部をイソパラフィンに転化する工程を備える。

[0086] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法に供される炭化水素油は、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含有するものであれば特に限定されず、好ましくは、炭素数15以上のノルマルパラフィンを含有するものである。具体的には、灯油及びジェット燃料のような比較的軽質の蒸留留分から、全ての原油、常圧蒸留残油、真空塔残油、減圧残油、循環油、合成原油（例えば、シェール油、タール油等）、軽油、減圧軽油、蠟下油、FT合成油から誘導される燃料留分若しくはワックス分、及び他の重油のような高沸点原料油に及ぶ様々なものが挙げられる。また、これらの炭化水素油は、ノルマルパラフィンの他に側鎖に長鎖の直鎖状アルキル基を有するナフテン系炭化水素、あるいは芳香族炭化水素からなるワックス成分を含んでいてもよい。

[0087] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法によって脱蠟される炭化水素油として特に好ましいものは、沸点が約180℃以上の炭素数10以上の炭化水素から構成される炭化水素油である。これより軽質の炭化水素油は、通常、低温における流動性に影響を与えるワックス成分を実質的に含有していないため、脱蠟を行う必要性が低く、本発明による効果が得られにくくなる。

[0088] 一方、ワックス成分を含む留出原料油、すなわち軽油、灯油及びジェット燃料を包含する中間油留分原料油、潤滑油原料油、暖房用油、並びに、他の蒸留留分であって、それらの流動点及び粘度が所定の範囲内に維持される必要のある当該留分に対して本発明に係る脱蠟方法を適用することは特に有効である。このような炭化水素油としては、例えば、水素化処理又は水素化分解された軽油、重質軽油、減圧軽油、潤滑油ラフィネート、潤滑油原料、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、高流動点ポリオレフィン、直鎖 α オレフィンワックスなどが挙げられる。これらは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0089] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法における水素化異性化反応の温度は、一般には200～450℃、好ましくは220～400℃である。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、目的とする基油の収率が低下する傾向にある。

[0090] 本発明の炭化水素油の脱蠟における水素化異性化反応の圧力は、一般には0.1～20MPa、好ましくは0.5～15MPaである。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。

[0091] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法における水素化異性化反応の炭化水素油の触媒に対する液空間速度は、一般には0.01～100hr⁻¹、好ましくは0.1～50hr⁻¹である。液空間速度が0.01hr⁻¹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、目的とする基油の生産効率が低下する傾向にある。一方、液空間速度が100hr⁻¹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。

[0092] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法における水素化異性化反応の水素と炭化水素油との供給比率は、一般には100～1000Nm³/m³、好ましくは200～800Nm³/m³

である。供給比率が $100\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 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 $1000\text{Nm}^3/\text{m}^3$ を超える場合、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。

[0093] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法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、目的とする基油の用途に応じて適宜調節される。

[0094] <潤滑油基油の製造方法>

次に、本発明の潤滑油基油の製造方法について説明する。本発明の潤滑油基油の製造方法は、水素の存在下、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含む炭化水素油と、上記の本発明の水素化異性化触媒とを、下記式(I)で定義されるノルマルパラフィンの転化率が実質的に100質量%となる条件で接触させることを特徴とする。ここで、「転化率が実質的に100質量%」とは、接触後の炭化水素油中に含まれるノルマルパラフィンの含有量が0.1質量%以下であることを意味する。

[数2]

$$\text{ノルマルパラフィンの転化率(\%)} = \left[1 - \frac{\left(\frac{\text{接触後の炭化水素油中に含まれる Cn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}}{\text{接触前の炭化水素油中に含まれる Cn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}} \right)}{\left(\frac{\text{接触前の炭化水素油中に含まれる Cn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}}{\text{接触前の炭化水素油中に含まれる Cn以上のノルマルパラフィンの総質量\%}} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (I)$$

[式(I)中、Cnは、接触前の炭化水素油中に含まれる炭素数10以上のノルマルパラフィンのうちで最小の炭素数を示す。]

[0095] 本発明の潤滑油基油の製造方法に供される炭化水素油は、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含むものであれば特に限定されないが、好ましくは、所望する潤滑油基油の初留点よりも高い初留点を有する炭化水素油を含むことが好ましい。このような原料油としては、常圧換算の沸点が 360°C を超える留分である石油留分、合成油・ワックスなどが好適であり、具体的には、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、高流動点ポリオレフィ

ン、直鎖 α オレフィンワックスなどが挙げられる。これらは、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ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、含イオウ化合物、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。

[0096] 上記の比較的重質の炭化水素油を原料油とし、これを水素存在下、本発明に係る水素化異性化触媒と接触させることにより、炭化水素油中に含まれるノルマルパラフィンの異性化、すなわち炭化水素油の脱蠟反応を、軽質化を十分抑制しつつ進行させることができる。これにより、常圧換算の沸点が360℃を超える留分の割合が90容量%以上である潤滑油基油を高い収率で得ることができる。また、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潤滑油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%以下であることが要求されるが、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。

[0097] ノルマルパラフィンを含む炭化水素油の水素化異性化においては、通常、例えば反応温度を高めることにより、ノルマルパラフィンの転化率を上昇させることができ、得られる反応生成物中のノルマルパラフィン含有量を低くすることができるので、炭化水素油の低温流動性を向上させることができる。しかし、反応温度を高めると、原料の炭化水素油及び異性化生成物の分解反応が促進されるので、ノルマルパラフィンの転化率の上昇とともに軽質留分が増加する。この軽質留分の増加は、炭化水素油の粘度指数を低下させる原因となることから、潤滑油基油としての性能を所定の範囲に収めるためには、蒸留等によりこの軽質留分を分離、除去する必要がある。特に、米国石油協会の潤滑油グレードの分類によるグループIII+等の高性能の潤滑油基油を炭化水素油の接触脱蠟によって製造する場合には、原料である炭化水素油中のノルマルパラフィン転化率を実質的に100%とする必要がある。従来の接触脱蠟用触媒を用いた潤滑油基油の製造方法では、ノルマルパラフィン転化率を実質的に100%とする条件では、上記高性能の潤滑油基油の収率は極端に低いものとなる。

これに対して、本発明に係る潤滑油基油の製造方法によれば、ノルマルパラフィン転化率を実質的に100%となる条件で水素化処理工程を行った場合であっても、上記高性能の潤滑油基油の収率を高水準に維持することができる。

[0098] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法及び潤滑油基油の製造方法を実施するための設備については特に限定されず、公知のものを使用することができる。反応設備としては、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。

[0099] 本発明の炭化水素油の脱蠟方法及び潤滑油基油の製造方法においては、上記水素化異性化反応による脱蠟工程の前段階として、供給原料の炭化水素油を水素化処理又は水素分解処理してもよい。その設備、触媒、反応条件は公知のものが使用される。これらの前処理を実施することにより、本発明に係る水素化異性化触媒の活性をより長期間に亘って維持することができ、また、生成物中の含イオウ及び含窒素化合物などの環境負荷物質を低減することができる。

[0100] また、本発明の潤滑油基油の製造方法においては、上記脱蠟工程で得られる反応生成物を、例えば水素化仕上(hydrofinishing)によって、更に処理することができる。水素化仕上は、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を行うことにより、脱蠟工程で得られた反応生成物の色相、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。水素化仕上は、上記脱蠟工程とは別の反応設備において実施してもよいが、脱蠟工程を行う反応器内に設けられた本発明に係る水素化異性化触媒の触媒層の下流側に水素化仕上用の触媒層を設けて、上記脱蠟工程に続けて行ってもよい。

[0101] 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接触脱蠟反応においては、原料の炭化水素及び異性化生成物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。

実施例

[0102] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0103] (実施例1及び比較例1～7)

1. モデル反応による触媒の評価

1-1. 触媒の製造

1-1-1. ZSM-22型ゼオライトの製造

Si/Al比が30である結晶性アルミノシリケートからなるZSM-22型ゼオライトを、前述の非特許文献2の1007ページ、「Experimental Section」に記載の方法に準拠して、以下の手順で水熱合成により製造した。

[0104] 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。

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。

[0105] 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。

[0106] 上記の操作と同様にして、上記と同一の組成を有するゲル状物を更に3つ調製した。4つのゲル状物をそれぞれ、内容積120mLのステンレス鋼製オートクレーブ反応器4本に移し、150℃のオーブン中で、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ながら、それぞれ27時間、29時間、31時間、33

時間水熱合成反応を進行させた。それぞれの反応の終了後、反応器を冷却し、各反応器から生成した固形分をろ過により採取し、イオン交換水による洗浄を行い、60℃の乾燥器中で一夜乾燥して、Si／Al比が30であるZSM-22を4種類得た。

[0107] 1-1-2. 有機テンプレートを含有したZSM-22のイオン交換

上記で得られた4種のZSM-22の一部を取り、それぞれ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。

[0108] 上記で得られたZSM-22をそれぞれフラスコ中に取り、各ZSM-22 1g当り100 mL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。

[0109] その後、それぞれの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NH₄型ZSM-22をそれぞれ得た。これらの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。以下、上記で得られた各NH₄型ZSM-22を、「ZSM-22[27]IE」、「ZSM-22[29]IE」、「ZSM-22[31]IE」、「ZSM-22[33]IE」と表記する。ここで、IEとは、焼成せずに有機テンプレートを含む状態でイオン交換されたことを表し、[]内の数字は、水熱合成時間を表わす。

[0110] 1-1-3. 焼成による有機テンプレート除去後のイオン交換

上記で得られた4種のZSM-22のそれぞれを石英管炉に充填し、窒素気流下に加熱して5℃／分の速度で400℃まで昇温し、そのまま6時間保持した。その後、流通する気体を酸素ガスに切替え、5℃／分の速度でさらに550℃まで昇温し、そのまま550℃にて一晩保持した。ここでは、窒素気流中、400℃での焼成により有機テンプレート中の主として水素が分解脱離して炭素状物質へと変換され、酸素気流中550℃での焼成により炭素状物質が酸化(燃焼)されることにより有機テンプレートが除去される。なお、このような2段階の焼成を行うことで、直接酸素気流中で焼成する場合に比べて有機テンプレートの燃焼により発生する水蒸気によるスチーミングの影響をより有効に排除することができると考えられる。

[0111] 焼成した各ZSM-22を室温まで冷却した後、これらをそれぞれフラスコに移し、0.5N-塩化アンモニウム水溶液を加えて一晩加熱環流し、イオン交換を行った。イオン交換終了後、ろ過により固形分を採取し、イオン交換水により洗浄し、60℃の乾燥器中で一晩乾燥して、各NH₄型ZSM-22を得た。これらのZSM-22は、有機テンプレートを含んでいない状態でイオン交換されたものである。以下、上記で得られた各NH₄型ZSM-22を、「ZSM-22[27]C-IE」、「ZSM-22[29]C-IE」、「ZSM-22[31]C-IE」、「ZSM-22[33]C-IE」と表記する。ここで、C-IEとは、焼成して有機テンプレートを含まない状態でイオン交換されたことを表し、[]内の数字は、水熱合成時間を表わす。

[0112] 上記により得られた各ZSM-22について、-196℃における窒素の吸着実験よりBET表面積、外表面積、及び細孔容積を定量した。なお、定量方法の詳細は、前述の非特許文献2の「Experimental Section」に記載の通りである。また、この結果から、ナノ結晶の判定の指標である「細孔容積／外表面積」を算出した。結果を表1に示す。

[0113] [表1]

水熱合成時間(h)	27	29	31	33
水熱合成後の処理	C-IE	C-IE	C-IE	C-IE
BET表面積(m ² /g)	273	266	256	250
外表面積(m ² /g)	132	84	80	62
細孔容積(ml/g)	0.064	0.084	0.081	0.087
細孔容積／外表面積 ×10 ⁴ (ml/m ²)	4.8	10	10	14

[0114] 水熱合成時間27時間のZSM-22は、大きな外表面積(132m²/g)及び小さな細孔容積(0.064mL/g)となり、ナノ結晶の特性を示している。一方、水熱合成時間29時間、31時間、33時間の各ZSM-22は、小さな外表面積(62～84m²/g)及び大きな細孔容積(0.081～0.087mL/g)となり、ナノ結晶の凝集が既に生じていることが判る。すなわち、上記の結果は、水熱合成時間27時間と29時間の間に

において、急激にナノ結晶の凝集が進行していることを示している。

[0115] 1-1-4. ZSM-22への白金担持及び成形

上記により得られた、「ZSM-22[27]IE」、「ZSM-22[29]IE」、「ZSM-22[31]IE」、「ZSM-22[33]IE」、「ZSM-22[27]C-IE」、「ZSM-22[29]C-IE」、「ZSM-22[31]C-IE」、「ZSM-22[33]C-IE」のそれぞれに対して、以下の方法により白金担持、及び成形を行った。

[0116] まず、テトラアンミンジクロロ白金(II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)を最小限の量のイオン交換水に溶解した。この溶液を、上記の各 NH_4 型ZSM-22に初期湿潤法により含浸し、ZSM-22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、これらを、60℃の乾燥器中で一晩乾燥した後、打錠成形により円盤状に成形し、さらに粗く粉碎し、篩い分けにより最大粒径125~250 μm の不定形の粒状体とした。

[0117] 1-1-5. 触媒の活性化

上記により得られた、白金を担持した NH_4 型ZSM-22のそれぞれ50mgを、反応に用いるマイクロリアクター(詳細は後述)に充填し、400℃にて酸素気流中で1時間焼成し、続いて水素気流中で1時間還元処理を行い、触媒の活性化を行った。

[0118] ここで、白金が担持され、活性化処理により対イオンがプロトンとなった各ZSM-22については、「Pt/H-ZSM-22[27]IE」、「Pt/H-ZSM-22[27]C-IE」のように表記する。

[0119] 1-2. ノルマルデカンを用いた異性化反応による触媒の評価

上記により得られた各触媒について、ノルマルデカンを用いた異性化反応により触媒特性の評価を行った。

[0120] 1-2-1. 反応装置

反応は、前述の内径2.1mm、長さ30mmのステンレス鋼製管からなる固定床型マイクロリアクターを用いて行った。その最下部に50mgの触媒が充填される。また、マイクロリアクターには、触媒活性化用の酸素ガス及び水素ガス、ページ用の窒素ガス、そして反応原料であるノルマルデカン蒸気を含む水素ガスがバルブにより切り替えられて供給される。反応原料のノルマルデカンは、一定温度に加熱されたノルマルデカン蒸気飽和装置に水素ガスを通じることにより、水素ガスに同伴されてマイクロリア

クターに供給され、反応は気相で行われる。また、反応生成物ガスは、マイクロリアクターの下流に設けられ、圧力が制御されたサンプリングバルブにより採取され、ジメチルポリシロキサンを固定相とするマルチキャピラリーカラムが備えられたガスクロマトグラフ装置(GC)に送られて分析される。

[0121] 1-2-2. 反応操作

上記の反応装置においては、触媒の活性化及びノルマルデカンの反応に対して、ガスの選択、ガス流速、反応温度、各バルブの選択、反応生成物のサンプリング及びGCの操作等、一連の操作が行われる。基本的な操作は、まずマイクロリアクターに充填された触媒の活性化処理を400℃にて行い、系の窒素ガスによるパージ及びマイクロリアクター温度の150℃への変更の後、ノルマルデカン蒸気を含む水素ガスを導入し異性化反応を開始する。1時間後に反応生成物ガスを採取、分析し、反応温度を160℃に変更、再び1時間の安定化の後に反応生成物ガスを採取、分析する。以後、反応温度を10℃ずつ高め、反応温度300℃まで安定化、生成物の分析を同様に繰り返す。

[0122] 1-2-3. 反応条件

水素存在下でのノルマルデカンの異性化反応は下記の条件により行った。

原料ノルマルデカン : 試薬(純度99%以上)をそのまま使用。

反応圧力 : 0.45MPa。

水素／ノルマルデカン比: 375モル／モル。

反応温度 : 150～300℃、10℃ずつ昇温

[0123] 1-2-4. 反応結果

上記のノルマルデカンを用いた異性化反応から得られた、ノルマルデカン転化率(質量%)、C10異性体収率(質量%)の結果を図1及び図2に示す。なお、ノルマルデカン転化率及びC10異性体収率はそれぞれ、下記式により定義される。

[0124] ノルマルデカン転化率(質量%)=[100-反応生成物中のノルマルデカン含有率(質量%)]

[0125] C10異性体収率(質量%)=[反応生成物中のC10イソパラフィン合計含有率(質量%)]

[0126] 図1(a)は、Pt/H-ZSM-22[27]IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(実施例1)及びPt/H-ZSM-22[27]C-IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例1)について、図1(b)はPt/H-ZSM-22[29]IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例2)及びPt/H-ZSM-22[29]C-IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例3)について、反応温度に対してノルマルデカン転化率(破線)及びC10異性体(イソデカン)収率(実線)をそれぞれプロットした図である。また、図2(a)は、Pt/H-ZSM-22[31]IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例4)及びPt/H-ZSM-22[31]C-IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例5)について、図2(b)はPt/H-ZSM-22[33]IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例6)及びPt/H-ZSM-22[33]C-IEを使用したノルマルデカンの異性化反応(比較例7)について、反応温度に対してノルマルデカン転化率(破線)及びC10異性体(イソデカン)収率(実線)をそれぞれプロットした図である。各図のプロットにおいて、丸(○)は「IE」処理、四角(□)は「C-IE」処理によるZSM-22から構成される触媒を用いた反応を示す。

[0127] 図1及び2に示されるように、ナノ結晶からなるZSM-22[27]C-IEから構成される触媒は、ナノ結晶が凝集した結晶であるZSM-22[29]C-IE、ZSM-22[31]C-IE、ZSM-22[33]C-IEから構成される触媒に比較して、活性が低下する(ノルマルデカン転化率の曲線が高温側にシフトする)ことが分かる。また、IE処理したZSM-22から構成される触媒は、C-IE処理したZSM-22から構成される触媒に比較して、活性は低下するものの、異性化選択性が向上し、C10異性体収率の最大値は増加することが分かる。この傾向は、ZSM-22がナノ結晶である場合も、凝集した結晶である場合にも見られる。そして、ナノ結晶からなるZSM-22[27]IEから構成される触媒(Pt/H-ZSM-22[27]IE)(実施例1に係る触媒)は、C10異性体収率の曲線が反応温度に対して幅広となり、広い反応温度に対して高い異性体収率を示している。特に、反応温度が高く、ノルマルデカン転化率が高い(100%近傍の)領域において、他の触媒(比較例1～7に係る触媒)に比較して高いC10異性体収率を与えていることが確認された。

[0128] (実施例2)

2. ワックスの脱蠟による潤滑油基油の製造

上記により得られたZSM-22[27]IEを構成成分とし、バインダと共に成型した水素化異性化触媒を製造し、これを用いて石油由来のワックスの水素化異性化による脱蠟を行い、潤滑油基油の製造を行った。

[0129] 2-1. 触媒の製造

2-1-1. ZSM-22[27]IEの製造

上記実施例1と同様にしてZSM-22[27]IEを用意した。

[0130] 2-1-2. バインダ配合、成型、焼成

ZSM-22[27]IEと、バインダとしてのアルミナとを、ZSM-22[27]IE:アルミナの質量比が70:30となるように配合し、少量のイオン交換水を添加して混練し、さらに押出成型により直径約1.5mm、長さ約5mmの円筒状の成型体を得た。次に、この成型体を空気流通下に400℃にて3時間焼成した。

[0131] 2-1-3. 白金担持、焼成

上記で得られた焼成された成型体に対して、テトラアンミンジクロロ白金の水溶液を初期湿潤法により含浸し、ZSM-22[27]IEの質量に対する白金の担持量が0.5質量%となるように、白金の担持を行った。さらに、この白金担持物を空気流通下に400℃にて3時間焼成して水素化異性化触媒を得た。

[0132] 2-1-4. 触媒の活性化

内径15mm、長さ380mmのステンレス鋼製反応管に上記水素化異性化触媒100mlを充填し、水素流通下(水素分圧3MPa)に触媒層平均温度350℃にて12時間還元処理を行って触媒の活性化を行った。

[0133] 2-2. ワックスの脱蠟による潤滑油基油の製造

2-2-1. 反応装置

上記の活性化された水素化異性化触媒が充填された反応管を備えた固定床連続流通式反応装置を用い、ワックスの脱蠟による潤滑油基油の製造を行った。上記の反応装置にはガスクロマトグラフが接続されており、これにより反応器出口における生成物を分析することができる。

[0134] 2-2-2. 原料

ワックス原料として石油系ワックス(炭素数分布C20～C43)を用意した。

[0135] 2-2-3. 反応操作

反応温度200℃、水素分圧3MPa、LHSV 2.0h⁻¹、水素／油比500NL／Lの条件にて上記ワックス原料を通油し、水素化異性化反応による脱蠟を開始した。72時間反応後、反応生成物を採取、分析した。その後、水素分圧、LHSV、水素／油比はそのままに、反応温度を段階的に350℃まで高め、原料油転化率を増加させた。それぞれの反応温度にて72時間反応し、安定化したところでそれぞれの反応生成物の採取、分析を行い、次の反応温度へ昇温する操作を繰り返した。

[0136] 上記各反応温度における生成物の分析の結果、反応温度330℃以上において原料中のノルマルパラフィン転化率が100%となった。

[0137] 2-2-4. 潤滑油基油留分の採取

反応温度330℃にて得られた生成油を、ナフサ、灯軽油留分とその他の重質留分(沸点330℃以上)に分留した。得られた重質留分にはノルマルパラフィンは検出されなかった。この重質留分をさらに分留することで、沸点範囲が330～410℃、100℃における動粘度が 2.7 ± 0.1 cStである潤滑油基油留分、及び、沸点範囲が410～450℃、100℃における動粘度が 4.0 ± 0.1 cStである潤滑油基油留分を得た。両留分の収率はそれぞれ原料油対比で30%および45%であった。沸点範囲が410～450℃である留分の流動点は-27.5℃、粘度指数は142であった。

[0138] 以上のとおり、ZSM-22[27]IEおよびアルミナバイндаから成型され、白金が担持された触媒を用いて、ワックスの脱蠟を行うことにより、高性能の潤滑油基油が高い収率で得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明によれば、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油の水素化異性化において、ノルマルパラフィン転化率を十分に高めたときのノルマルパラフィン及び／又は生成したイソパラフィンの分解反応活性が十分に低く、高い異性化選択性を有する水素化異性化触媒、およびこの水素化異性化触媒の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、水素化異性化触媒を用いて、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油から潤滑油基油及び／又は燃料基油に適した炭化水素油を安定して高収率

で得ることを可能とする炭化水素油の脱蠟方法、並びに、ノルマルパラフィンを含む炭化水素油から高性能の潤滑油基油を高収率で得ることを可能とする潤滑油基油の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比([細孔容積]/[外表面積])が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2$ であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含む分子篩を、カチオン種を含む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分子篩若しくはその焼成物と、
- 前記イオン交換分子篩若しくはその焼成物上に担持された、元素の周期表第8～10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水素化異性化触媒。
- [2] 前記有機テンプレートを含む分子篩が、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48型ゼオライトである、請求項1に記載の水素化異性化触媒。
- [3] 前記イオン交換分子篩が、前記有機テンプレートを含む分子篩をアンモニウムイオン又はプロトンの存在下でイオン交換することにより得られるものである、請求項1又は2に記載の水素化異性化触媒。
- [4] 前記イオン交換分子篩が、水を主たる溶媒としカチオン種を含む溶液中で前記有機テンプレートを含む分子篩をイオン交換することにより得られるものである、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の水素化異性化触媒。
- [5] 前記イオン交換分子篩が、前記溶液を1回又は2回以上新しいものに交換して前記有機テンプレートを含む分子篩をイオン交換することにより得られるものである、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の水素化異性化触媒。
- [6] 前記触媒組成物が、前記イオン交換分子篩若しくはその焼成物上に担持された白金及び／又はパラジウムを含む、請求項1～5のうちのいずれか一項に記載の水素化異性化触媒。
- [7] 前記触媒組成物を、分子状酸素を含む雰囲気下で焼成した後、分子状水素を含む雰囲気下で還元することにより得られる、請求項1～6のうちのいずれか一項に記載の水素化異性化触媒。

載の水素化異性化触媒。

- [8] 前記触媒組成物が、前記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部と、を含む、請求項1～7のうちのいずれか一項に記載の水素化異性化触媒。
- [9] 前記触媒組成物が、前記イオン交換モレキュラーシーブ1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部と、を含む担体組成物、を焼成して得られる担体、及び該担体上に担持された前記金属、を含む、請求項1～8のうちのいずれか一項に記載の水素化異性化触媒。
- [10] 10員環又は8員環からなる細孔構造を有し、外表面積に対する細孔容積の比（[細孔容積]/[外表面積]）が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/m}^2$ であるナノ結晶からなり、有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを水熱合成する工程aと、
前記有機テンプレートを含むモレキュラーシーブを、カチオン種を含む溶液中でイオン交換することによりイオン交換モレキュラーシーブを得る工程bと、
前記イオン交換モレキュラーシーブ若しくはその焼成物に、元素の周期表第8～10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種の金属を担持して触媒組成物を得る工程cと、
前記触媒組成物を焼成する工程dと、
を備える、水素化異性化触媒の製造方法。
- [11] 前記工程cにおいて、前記イオン交換モレキュラーシーブ1質量部～90質量部と、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、マグネシア及び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99質量部～10質量部と、を含む担体組成物、を焼成して得られる担体に、元素の周期表第8～10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、を担持して前記触媒組成物を得る、請求項10に記載の水素化異性化触媒の製造方法。
- [12] 水素の存在下、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含む炭化水素油と、請

求項1～9のいずれか一項に記載の水素化異性化触媒と、を接触せしめて、前記ノルマルパラフィンの一部又は全部をイソパラフィンに転化する、炭化水素油の脱蠟方法。

[13] 前記炭化水素油が、スラックワックス、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、ペトラタム及びフィッシャー・トロプシュ合成ワックスからなる群より選択される少なくとも一種である、請求項12に記載の炭化水素油の脱蠟方法。

[14] 水素の存在下、炭素数10以上のノルマルパラフィンを含有する炭化水素油と、請求項1～9のいずれか一項に記載の水素化異性化触媒とを、下記式(I)で定義される前記ノルマルパラフィンの転化率が実質的に100質量%となる条件で接触させる工程、
を備える、潤滑油基油の製造方法。

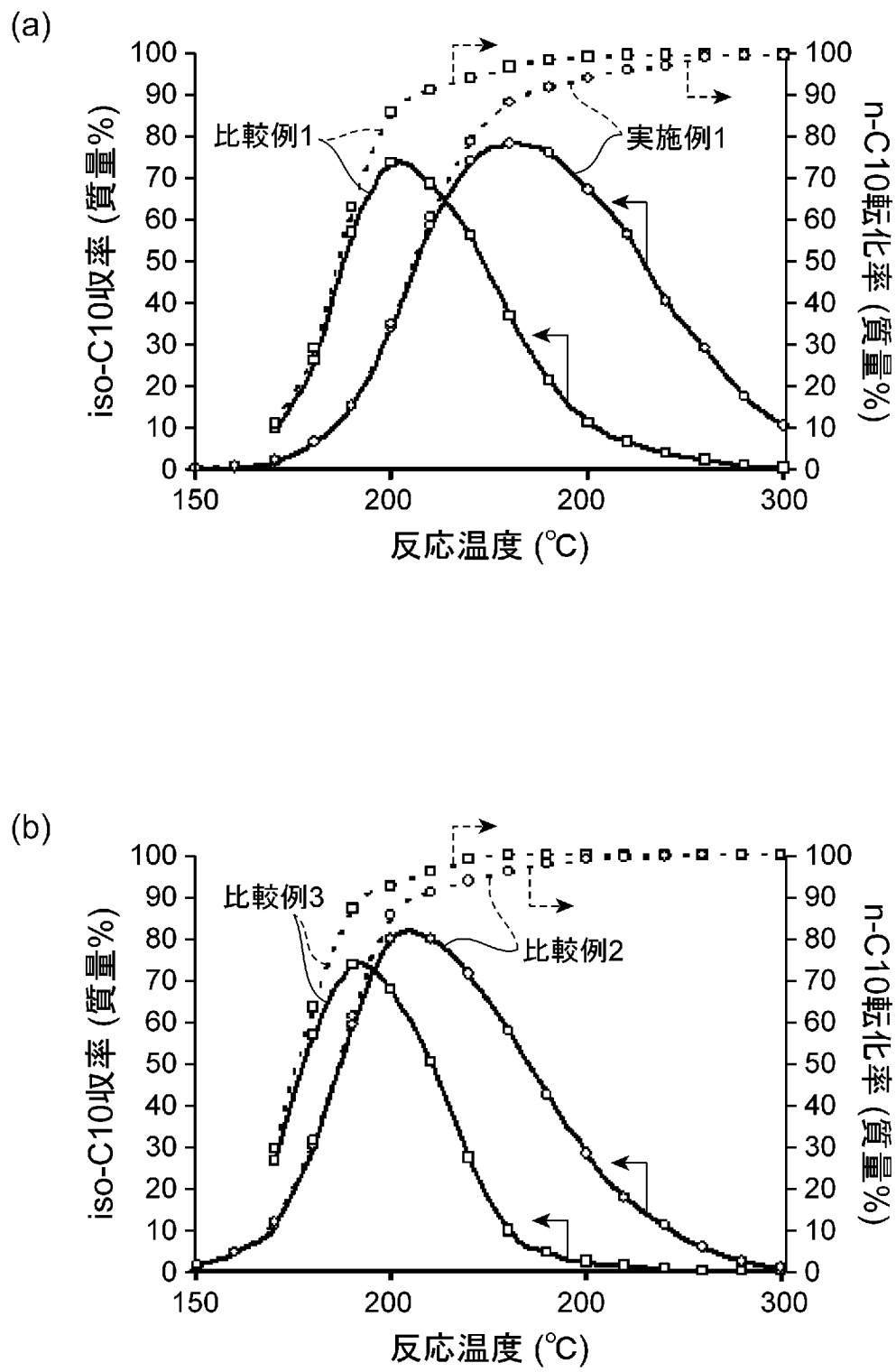
[数1]

$$\text{ノルマルパラフィンの転化率(\%)} = \left[1 - \frac{\left(\text{接触後の炭化水素油中に含まれる} \right.}{\left(\text{Cn以上のノルマルパラフィンの総質量\%} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (I)$$

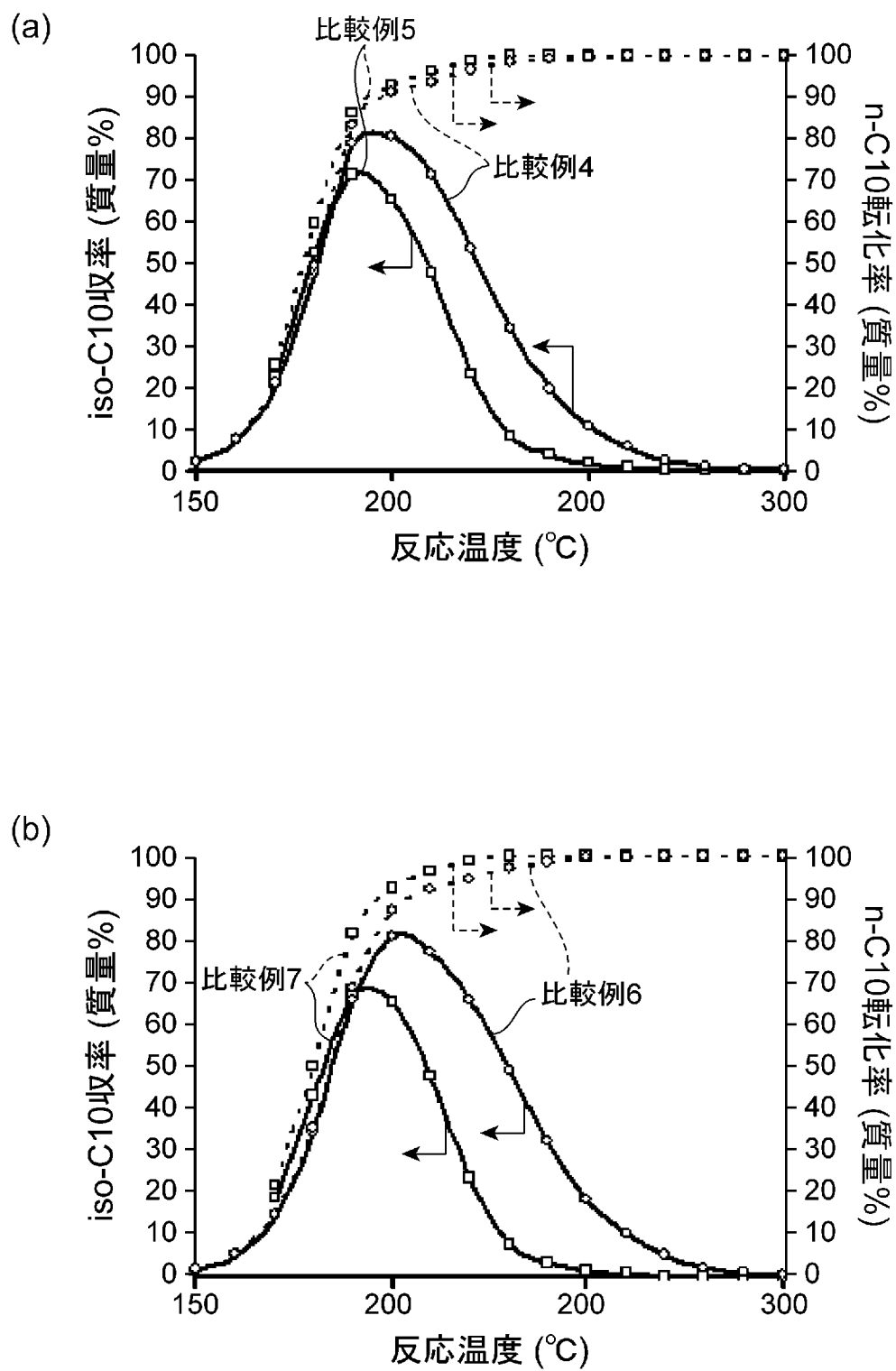
$$\left[\frac{\left(\text{接触前の炭化水素油中に含まれる} \right.}{\left(\text{Cn以上のノルマルパラフィンの総質量\%} \right)} \right]$$

[式(I)中、Cnは、接触前の炭化水素油中に含まれる炭素数10以上のノルマルパラフィンのうちで最小の炭素数を示す。]

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/74(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C10G35/095(2006.01)i, C10G45/64(2006.01)i

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)

B01J29/74, B01J35/10, C10G35/095, C10G45/64

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HAYASAKA, Kazuaki et al, Formation of ZSM-22 Zeolite Catalytic Particles by Fusion of Elementary Nanorods, Chemistry- A European Journal, 2007.09.17, Vol.13 Issue 36, p.10070-10077	1-14
Y	JP 1-308237 A (Mobil Oil Corp.), 12 December, 1989 (12.12.89), Claim 1; page 2, upper right column, line 15 to page 3, lower left column, line 3; page 5, lower column, table 2 & US 4312790 A & US 4385195 A & EP 38141 A2	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2009 (15.04.09)Date of mailing of the international search report
28 April, 2009 (28.04.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-505576 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 12 February, 2003 (12.02.03), Claims 1, 11; Par. Nos. [0011], [0014], [0018], [0022] to [0025] & EP 1204723 A & WO 2001/007538 A1	8, 9, 11-14
Y	JP 2001-146418 A (Institut Francais du Petrole), 29 May, 2001 (29.05.01), Claims 17 to 20; Par. Nos. [0038] to [0040], [0064] to [0068] & US 6548040 B1 & EP 1088791 A1	8, 9, 11
Y	JP 5-508876 A (Chevron Research and Technology Co.), 09 December, 1993 (09.12.93), Claims 1 to 3, 8, 13; page 5, lower right column, lines 1 to 18; page 6, lower left column, lines 10 to 13; examples 1, 2 & US 5282958 A & WO 1992/001657 A1	12-14
A	JP 2003-33658 A (Korea Advanced Institute Science and Technology), 04 February, 2003 (04.02.03), Claims 1, 11; Par. Nos. [0001], [0020] & US 2003/0017937 A1 & DE 10133175 A	1-14
A	ZHANG, Shengzhen et al, Synthesis, characterization and hydroisomerization catalytic performance of nanosize SAPO-11 molecular sieves, Catalysis Letters, 2007.10, Vol.118, No.1-2, p.109-117	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J29/74(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C10G35/095(2006.01)i, C10G45/64(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J29/74, B01J35/10, C10G35/095, C10G45/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	HAYASAKA, Kazuaki et al, Formation of ZSM-22 Zeolite Catalytic Particles by Fusion of Elementary Nanorods, Chemistry- A European Journal, 2007.09.17, Vol.13 Issue 36, p.10070-10077	1-14
Y	JP 1-308237 A (モービル・オイル・コーポレーション) 1989.12.12, 請求項 1、第 2 頁右上欄第 1 5 行-第 3 頁左下欄第 3 行、第 5 頁下欄表 2 & US 4312790 A & US 4385195 A & EP 38141 A2	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4 G

4 4 8 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-505576 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ) 2003.02.12, 請求項1, 11、【0011】、【0014】、【0018】、【0022】—【0025】 & EP 1204723 A & WO 2001/007538 A1	8, 9, 11-14
Y	JP 2001-146418 A (アンスティテュ フランセ デュ ペトロール) 2001.05.29, 請求項17-20、【0038】—【0040】、【0064】—【0068】 & US 6548040 B1 & EP 1088791 A1	8, 9, 11
Y	JP 5-508876 A (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー カンパニー) 1993.12.09, 請求項1-3, 8, 13、第5頁右下欄第1行-18行、第6頁左下欄第10行-13行、実施例1, 2 & US 5282958 A & WO 1992/001657 A1	12-14
A	JP 2003-33658 A (韓国科学技術院) 2003.02.04, 請求項1, 11、【0001】、【0020】 & US 2003/0017937 A1 & DE 10133175 A	1-14
A	ZHANG, Shengzhen et al, Synthesis, characterization and hydroisomerization catalytic performance of nanosize SAPO-11 molecular sieves, Catalysis Letters, 2007.10, Vol.118, No.1-2, p.109-117	1-14