

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147184 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 65/02 (2006.01) C10M 101/02 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01) C10M 177/00 (2006.01)
C01B 39/04 (2006.01) C10N 70/00 (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059590
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (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 2012-082542 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早坂 和章(HAYASAKA Kazuaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
永易 圭行(NAGAYASU Yoshiyuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
岩間 真理絵(IWAMA Marie); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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: METHOD FOR PRODUCING LUBRICANT BASE OIL

(54) 発明の名称: 潤滑油基油の製造方法

(57) Abstract: This method for producing a lubricant base oil has a step in which a stock oil containing hydrocarbons having at least 21 carbon atoms is brought into contact with a first catalyst and a second catalyst in the order thereof in the presence of hydrogen, said method being characterized in that: the first catalyst includes a carrier containing a binder and a zeolite having a 10-membered ring one-dimensional pore structure, and platinum and/or palladium carried by the carrier; the zeolite is derived from an ion-exchanged zeolite obtained by ion-exchanging, in a solution containing ammonium ions and/or protons, an organic template-containing zeolite that includes an organic template and has a 10-membered ring one-dimensional pore structure; the carbon content of the catalyst is 0.4-3.5 mass%; the second catalyst has a carrier containing a zeolite having a 10-membered ring one-dimensional pore structure, and platinum and/or palladium carried by the carrier; the total amount of the platinum and/or palladium supported based on 100 pts. mass of the carrier is 0.05-0.4 pts. mass in terms of metal atoms; and the ratio (V1 / V2) of the volume of the first catalyst (V1) and the volume of the second catalyst (V2) is 70/30-90/10.

(57) 要約: 本発明の潤滑油基油の製造方法は、水素の存在下、炭素数が 21 以上の炭化水素を含む原料油を、第 1 の触媒及び第 2 の触媒にこの順で接触させる工程を有し、第 1 の触媒が、10 員環一次元状細孔構造を有するゼオライト、及びバインダーを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を含有し、上記ゼオライトは、有機テンプレートを含有し 10 員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトに由来するものであり、触媒に含まれるカーボン量が 0.4～3.5 質量％であり、第 2 の触媒が、10 員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を有し、前記白金及び／又はパラジウムの総担持量が金属原子換算で担体 100 質量部に対して 0.05～0.4 質量部である触媒であり、第 1 の触媒の容積 V1 と第 2 の触媒の容積 V2 との比 V1 / V2 が 70 / 30～90 / 10 であることを特徴とする。

WO 2013/147184 A1

明 細 書

発明の名称：潤滑油基油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、潤滑油基油の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石油製品のなかで、例えば潤滑油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十分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。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（以下、「F T合成油」と略す。）が、硫黄化合物等の環境負荷物質を含まない点で、潤滑油を製造する際の原料油として注目を集めているが、この炭化水素類はワックス成分で構成される。

[0003] 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（例えば、特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2006-502297号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 接触脱蠟する原料油が重質になると、生成油の流動点が所定値を満足した場合であっても曇り点が目標値を満足しない場合がある。このような現象は、例えばブライトストックなどの重質潤滑油基油の製造において問題となる。原因物質として微量の超長鎖部分を分子内に有する炭化水素が考えられて

いる。原因物質を除去する方法として溶剤脱蠟、遠心分離、吸着分離などの手段があるが、いずれも効率的な方法とはいえずコスト面から実用的ではない。

[0006] 本発明は、流動点及び曇り点が十分に低い重質潤滑油基油を効率よく得ることが可能な潤滑油基油の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一側面は、水素の存在下、炭素数が21以上の炭化水素を含む原料油を、第1の触媒及び第2の触媒にこの順で接触させる工程を有し、第1の触媒が、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライト、及びバインダーを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を含有する水素化異性化触媒であって、上記ゼオライトは、有機テンプレートを含出し10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトに由来するものであり、触媒に含まれるカーボン量が0.4～3.5質量％であり、第2の触媒が、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を有し、前記白金及び／又はパラジウムの総担持量が金属原子換算で担体100質量部に対して0.05～0.4質量部である触媒であり、第1の触媒の容積V1と第2の触媒の容積V2との比V1/V2が70/30～90/10であることを特徴とする潤滑油基油の製造方法を提供する。

[0008] 本明細書において、水素化異性化触媒のカーボン量は、酸素気流中燃焼－赤外線吸収法により分析することにより算出される。具体的には、炭素・硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製E M I A－920V）を用いて、酸素気流中で触媒を燃焼し、赤外線吸収法にて炭素量の定量が行われる。

[0009] 本発明の潤滑油基油の製造方法によれば、流動点及び曇り点が十分に低い重質潤滑油基油を効率よく得ることができる。

[0010] 上記の効果が得られる理由を本発明者らは以下のとおり推察する。すなわ

ち、第1の触媒及び第2の触媒に含有されるゼオライトが10員環一次元状細孔構造を有することにより、曇り点を悪化させる原因物質と考えられる超長鎖パラフィン構造を分子内に有する炭化水素を選択的に細孔内に吸着することができ、上記特定のカーボン量を有する第1の触媒により水素化異性化が効率よく行われ、且つ、水素化異性化後も残存する超長鎖パラフィン構造を分子内に有する炭化水素については上記特定の活性金属を上記特定の割合で有する第2の触媒によって分解されることにより、潤滑油基油の収率は十分維持しつつ流動点及び曇り点の双方の改善が可能となったと考えられる。

[0011] 上記第1の触媒が、触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積が0.02～0.12 cc/gであり、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当たりのミクロ細孔容積が0.01～0.12 cc/gであることが好ましい。

[0012] 本明細書において、水素化異性化触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積は、窒素吸着測定と呼ばれる方法にて算出される。すなわち、触媒について、液体窒素温度（-196℃）で測定した窒素の物理吸着脱離等温線を解析、具体的には、液体窒素温度（-196℃）で測定した窒素の吸着等温線を $t-p-l-o-t$ 法により解析することにより、触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積が算出される。また、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当たりのミクロ細孔容積についても、上記の窒素吸着測定により算出される。

[0013] 本明細書においてミクロ細孔とは、国際純正・応用化学連合 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) で定義されている「直径が2 nm以下の細孔」を指す。

[0014] また本発明の他の一側面は、水素の存在下、炭素数が21以上の炭化水素を含む原料油を、第1の触媒及び第2の触媒にこの順で接触させる工程を有し、第1の触媒が、有機テンプレート含有し10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトと、バインダーと、が含まれる混合物を、N₂雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体を得る第1工程と、担体前駆体に白金塩及び／又はパ

ラジウム塩を含ませた触媒前駆体を、分子状酸素を含む雰囲気下、 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成して、ゼオライトを含む担体に白金及び／又はパラジウムが担持された水素化異性化触媒を得る第2工程とを備える水素化異性化触媒の製造方法に得られる水素化異性化触媒であり、第2の触媒が、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を有し、白金及び／又はパラジウムの総担持量が金属原子換算で担体100質量部に対して0.05～0.4質量部である触媒であり、第1の触媒の容積 V_1 と第2の触媒の容積 V_2 との比 V_1/V_2 が70/30～90/10であることを特徴とする潤滑油基油の製造方法を提供する。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、流動点及び曇り点が十分に低い重質潤滑油基油を効率よく得ることが可能な潤滑油基油の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明に係る潤滑油基油の製造方法を実施する潤滑油基油製造装置の一例を示すフロー図である。
- [図2]本発明に係る潤滑油基油の製造方法を実施する潤滑油基油製造装置の他の例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において、同一または相当要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。
- [0018] 図1は、本発明に係る潤滑油基油の製造方法を実施する潤滑油基油製造装置の一例を示すフロー図である。図1に示される潤滑油基油製造装置100は、パラフィン系炭化水素を含む原料から、潤滑油基油として有用な成分を含有する炭化水素油を製造する装置である。
- [0019] 図1に示される炭化水素油製造装置100は、パラフィン系炭化水素を含む原料（原料油）を水素化処理する反応塔10と、反応塔10から得られる

生成油を所望の留分に分留するための第1蒸留塔15及び第2蒸留塔20とを備えている。そして、反応塔10の塔頂部には原料油を反応塔10に供給するための供給ラインL1が接続されており、さらにこのラインL1には水素が導入されるラインL2が接続されている。これらのラインを通じて反応塔10に原料油及び水素が供給される。また、反応塔10の底部と蒸留塔20とが移送ラインL3で接続されており、反応塔10から得られる生成油はこのラインL3を通じて第1蒸留塔15に送られる。第1蒸留塔15には、第1蒸留塔15で分留されたナフサ留分、灯軽油留分及び潤滑油留分を取り出すためのラインL4、L5及びL6が接続されている。ラインL6は第2蒸留塔20に接続され、潤滑油留分を第2蒸留塔20に供給することができる。第2蒸留塔20には、第2蒸留塔20で分留された各種の潤滑油基油を取り出すためのラインL8、L9及びL10が接続されている。

[0020] 本実施形態においては、反応塔10が、第1の触媒を含んでなる第1の触媒層12、及び、第2の触媒を含んでなる高い第2の触媒層14を塔頂部側からこの順で有している。

[0021] 水素化処理に供されるパラフィン系炭化水素としては、その炭素数については特に制限はないが、例えば炭素数21～100の炭化水素を含むものが挙げられる。本実施形態においては、炭素数が30以上の炭化水素を含む原料油、好ましくは炭素数40以上の炭化水素油を50質量%以上含む原料油が水素化処理に供される。

[0022] 上記の原料油は、F T合成油、減圧軽油、減圧軽油水素化分解塔底油、減圧残油溶剤脱瀝油を分留して得られる留分を用いることができる。

[0023] 本実施形態の第1の触媒として、有機テンプレート含有し10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトと、バインダーと、が含まれる混合物を、N₂雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体を得る第1工程と、担体前駆体に白金塩及び／又はパラジウム塩を含ませた触媒前駆体を、分子状酸素を含む雰囲気

気下、350～400℃の温度で焼成して、ゼオライトを含む担体に白金及び／又はパラジウムが担持された水素化異性化触媒を得る第2工程とを備える水素化異性化触媒の製造方法によって得られる水素化異性化触媒を用いることができる。

[0024] 本実施形態で用いられる有機テンプレート含有ゼオライトは、ノルマルパラフィンの水素化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員環からなる一次元状細孔構造を有する。このようなゼオライトとしては、AEL、EUO、FER、HEU、MEL、MFI、NES、TON、MTT、WEI、*MRE及びSSZ-32などが挙げられる。なお、上記の各アルファベット三文字は、分類分けされたモレキュラーシーブ型ゼオライトの各構造に対して、国際ゼオライト協会構造委員会(The Structure Commission of The International Zeolite Association)が与えている骨格構造コードを意味する。また、同一のトポロジーを有するゼオライトは包括的に同一のコードで呼称される。

[0025] 上記有機テンプレート含有ゼオライトとしては、上記の10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトの中でも、高異性化活性及び低分解活性の点で、TON、MTT構造を有するゼオライト、*MRE構造を有するゼオライトであるZSM-48ゼオライト、及びSSZ-32ゼオライトが好ましい。TON構造を有するゼオライトとしては、ZSM-22ゼオライトがより好ましく、また、MTT構造を有するゼオライトとしては、ZSM-23ゼオライトがより好ましい。

[0026] 有機テンプレート含有ゼオライトは、シリカ源、アルミナ源及び上記所定の細孔構造を構築するために添加する有機テンプレートから、公知の方法によって水熱合成される。

[0027] 有機テンプレートは、アミノ基、アンモニウム基等を有する有機化合物であり、合成するゼオライトの構造に応じて選択されるものであるが、アミン誘導体であることが好ましい。具体的には、アルキルアミン、アルキルジア

ミン、アルキルトリアミン、アルキルテトラミン、ピロリジン、ピペラジン、アミノピペラジン、アルキルペンタミン、アルキルヘキサミン及びそれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも一種であることがより好ましい。上記アルキルの炭素数は、4～10が挙げられ、好ましくは6～8である。なお、代表的なアルキルジアミンとしては、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-ジアミノオクタン等を例示できる。

[0028] 10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを構成する珪素とアルミニウム元素とのモル比（ $[Si]/[Al]$ ）（以下、「 Si/Al 比」という。）は、10～400であることが好ましく、20～350であることがより好ましい。 Si/Al 比が10未満の場合には、ノルマルパラフィンの転換に対する活性は高くなるが、イソパラフィンへの異性化選択性が低下し、また反応温度の上昇に伴う分解反応の増加が急激となる傾向にあることから好ましくない。一方、 Si/Al 比が400を超える場合には、ノルマルパラフィンの転換に必要な触媒活性が得られにくくなり好ましくない。

[0029] 合成され、好ましくは洗浄、乾燥された上記有機テンプレート含有ゼオライトは、対カチオンとして通常アルカリ金属カチオンを有し、また有機テンプレートが細孔構造内に包含される。本発明に係る水素化異性化触媒を製造する際に用いる有機テンプレートを含むゼオライトとは、このような、合成された状態のもの、すなわち、ゼオライト内に包含される有機テンプレートを除去するための焼成処理がなされていないものであることが好ましい。

[0030] 上記有機テンプレート含有ゼオライトは、次に、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換される。イオン交換処理により、有機テンプレート含有ゼオライト中に含まれる対カチオンは、アンモニウムイオン及び／又はプロトンに交換される。またそれと同時に、有機テンプレート含有ゼオライト中に包含される有機テンプレートの一部が除去される。

[0031] 上記イオン交換処理に使用する溶液は、水を少なくとも50容量%含有する溶媒を用いた溶液であることが好ましく、水溶液であることがより好まし

い。また、アンモニウムイオンを溶液中に供給する化合物としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等の無機及び有機の各種のアンモニウム塩が挙げられる。一方、プロトンを溶液中に供給する化合物としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸が利用される。有機テンプレート含有ゼオライトをアンモニウムイオンの存在下でイオン交換することにより得られるイオン交換ゼオライト（ここでは、アンモニウム型ゼオライト）は、後の焼成の際にアンモニアを放出し、対カチオンがプロトンとなってブレンステッド酸点となる。イオン交換に用いるカチオン種としてはアンモニウムイオンが好ましい。溶液に含まれるアンモニウムイオン及び／又はプロトンの含有量は、使用する有機テンプレート含有ゼオライトに含まれる対カチオン及び有機テンプレートの合計量に対して10～1000当量となるように設定されることが好ましい。

[0032] 上記イオン交換処理は、粉末状の有機テンプレート含有ゼオライト担体に対して行ってもよく、またイオン交換処理に先立って、有機テンプレート含有ゼオライトにバインダーである無機酸化物を配合し、成型を行い、得られる成型体に対して行ってもよい。但し、上記の成型体を焼成することなくイオン交換処理に供すると、当該成型体が崩壊、粉化する問題が生じやすくなることから、粉末状の有機テンプレート含有ゼオライトをイオン交換処理に供することが好ましい。

[0033] イオン交換処理は、定法、すなわち、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液、好ましくは水溶液に有機テンプレートを含むゼオライトを浸漬し、これを攪拌又は流動する方法によって行うことが好ましい。また、上記の攪拌又は流動は、イオン交換の効率を高めるために加熱下に行うことが好ましい。本発明においては、上記水溶液を加熱し、沸騰、還流下でイオン交換する方法が特に好ましい。

[0034] 更に、イオン交換の効率を高める点から、溶液によってゼオライトをイオン交換する間に、溶液を一回又は二回以上新しいものに交換することが好ま

しく、溶液を一回又は二回新しいものに交換することがより好ましい。溶液を一回交換する場合、例えば、有機テンプレート含有ゼオライトをアンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液に浸漬し、これを1～6時間加熱還流し、次いで、溶液を新しいもの交換した後、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。

[0035] イオン交換処理により、ゼオライト中のアルカリ金属等の対カチオンのほぼ全てをアンモニウムイオン及び／又はプロトンに交換することが可能である。一方、ゼオライト内に包含される有機テンプレートについては、上記のイオン交換処理によりその一部が除去されるが、同処理を繰り返し行っても、その全てを除去することは一般に困難であり、その一部がゼオライト内部に残留する。

[0036] 本実施形態では、イオン交換ゼオライトとバインダーとが含まれる混合物を窒素雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体を得る。

[0037] イオン交換ゼオライトとバインダーとが含まれる混合物は、上記の方法にて得られたイオン交換ゼオライトに、バインダーである無機酸化物を配合し、得られる組成物を成型したものが好ましい。無機酸化物をイオン交換ゼオライトに配合する目的は、成型体の焼成によって得られる担体（特には、粒子状の担体）の機械的強度を、実用に耐えられる程度に向上することにあるが、本発明者は、無機酸化物種の選択が水素化異性化触媒の異性化選択性に影響を与えることを見出している。このような観点から、上記無機酸化物として、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、マグネシア、セリア、酸化亜鉛及び酸化リン並びにこれらの2種以上の組み合わせからなる複合酸化物から選択される少なくとも一種の無機酸化物が用いられる。中でも、水素化異性化触媒の異性化選択性が更に向上するとの観点から、シリカ、アルミナが好ましく、アルミナがより好ましい。また、上記「これらの2種以上の組み合わせからなる複合酸化物」とは、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、マグネシア、セリア、酸化亜鉛、及び酸化リンのうちの少なくとも2種の成分からなる複合酸化物であるが、複合酸化物を基

準として50質量%以上のアルミナ成分を含有するアルミナを主成分とする複合酸化物が好ましく、中でもアルミナ-シリカがより好ましい。

[0038] 上記組成物におけるイオン交換ゼオライトと無機酸化物との配合比率は、イオン交換ゼオライトの質量：無機酸化物の質量の比として、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは30：70～85：15である。この比が10：90よりも小さい場合には、水素化異性化触媒の活性が充分ではなくなる傾向にあるため好ましくない。一方、上記比が90：10を超える場合には、組成物を成型及び焼成して得られる担体の機械的強度が充分ではなくなる傾向にあるため好ましくない。

[0039] イオン交換ゼオライトに上記の無機酸化物を配合する方法は特に限定されないが、例えば両者の粉末に適量の水等の液体を添加して粘ちょうな流体とし、これをニーダー等により混練する等の通常行われる方法を採用することができる。

[0040] 上記イオン交換ゼオライトと上記無機酸化物とを含む組成物或いはそれを含む粘ちょうな流体は、押出成型等の方法により成型され、好ましくは乾燥されて粒子状の成型体となる。成型体の形状としては特に限定されないが、例えば、円筒状、ペレット状、球状、三つ葉・四つ葉形の断面を有する異形筒状等が挙げられる。成型体の大きさは特に限定されないが、取り扱いの容易さ、反応器への充填密度等の観点から、例えば長軸が1～30mm、短軸が1～20mm程度であることが好ましい。

[0041] 本実施形態においては、上記のようにして得られた成型された成型体を、N₂雰囲気下、250～350℃の温度で加熱して担体前駆体とすることが好ましい。加熱時間については、0.5～10時間が好ましく、1～5時間がより好ましい。

[0042] 本実施形態において、上記加熱温度が250℃より低い場合は、有機テンプレートが多量に残留し、残留したテンプレートによってゼオライト細孔が閉塞する。異性化活性点は細孔ポアマウス付近に存在すると考えられており、上記の場合、細孔閉塞によって反応基質が細孔内へ拡散できなくなり、活

性点が被覆されて異性化反応が進行しにくくなり、ノルマルパラフィンの転化率が十分に得られにくくなる傾向にある。一方、加熱温度が350℃を超える場合には、得られる水素化異性化触媒の異性化選択性が十分に向上しない。

[0043] 成型体を加熱して担体前駆体とするときの下限温度は280℃以上が好ましい。また、上限温度は330℃以下が好ましい。

[0044] 本実施形態では、上記成型体に含まれる有機テンプレートの一部が残留するように上記混合物を加熱することが好ましい。具体的には、後述の金属担持後の焼成を経て得られる水素化異性化触媒に含まれるカーボン量が0.4～3.5質量%、好ましくは0.4～3.0質量%、より好ましくは0.4～2.5質量%、更に好ましくは0.4～1.5質量%となるように加熱条件を設定することが好ましい。さらに、後述の金属担持後の焼成を経て得られる水素化異性化触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積が0.02～0.12cc/gであり、当該触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのミクロ細孔容積が0.01～0.12cc/gとなるように加熱条件を設定することが好ましい。

[0045] 次に、上記担体前駆体に白金塩及び／又はパラジウム塩を含ませた触媒前駆体を、分子状酸素を含む雰囲気下、350～400℃、好ましくは380～400℃、より好ましくは400℃の温度で焼成して、ゼオライトを含む担体に白金及び／又はパラジウムが担持された水素化異性化触媒を得る。なお、「分子状酸素を含む雰囲気下」とは、酸素ガスを含む気体、中でも好ましくは空気と接触することを意味する。焼成の時間は、0.5～10時間であることが好ましく、1～5時間であることがより好ましい。

[0046] 白金塩としては、例えば、塩化白金酸、テトラアンミンジニトロ白金、ジニトロアミノ白金、テトラアンミンジクロロ白金などが挙げられる。塩化物塩は反応時に塩酸が発生して装置腐食の恐れがあるため、塩化物塩以外で白金が高分散する白金塩であるテトラアンミンジニトロ白金が好ましい。

[0047] パラジウム塩としては、例えば、塩化パラジウム、テトラアンミンパラジ

ウム硝酸塩、ジアミノパラジウム硝酸塩などが挙げられる。塩化物塩は反応時に塩酸が発生して装置腐食の恐れがあるため、塩化物塩以外でパラジウムが高分散するパラジウム塩であるテトラアンミンパラジウム硝酸塩が好ましい。

[0048] 本実施形態に係るゼオライトを含む担体における活性金属の担持量は、担体の質量を基準として、0.001～20質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。担持量が0.001質量%未満の場合には、所定の水素化／脱水素機能を付与することが困難となる。一方、担持量が20質量%を超える場合には、当該活性金属上での炭化水素の分解による軽質化が進行しやすくなり、目的とする留分の収率が低下する傾向にあり、さらには触媒コストの上昇を招く傾向にあるため好ましくない。

[0049] また、本実施形態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、触媒活性の持続性の観点から、活性金属として、ニッケル－コバルト、ニッケル－モリブデン、コバルト－モリブデン、ニッケル－モリブデン－コバルト、ニッケル－タングステン－コバルト等の組み合わせを含むことが好ましい。これらの金属の担持量は、担体の質量を基準として、0.001～50質量%が好ましく、0.01～30質量%がより好ましい。

[0050] 本実施形態では、上記担体前駆体に残留させた有機テンプレートが残留するように上記触媒前駆体を焼成することが好ましい。具体的には、得られる水素化異性化触媒に含まれるカーボン量が0.4～3.5質量%、好ましくは0.4～3.0質量%、より好ましくは0.4～2.5質量%、更に好ましくは0.4～1.5質量%となるように加熱条件を設定することが好ましい。さらに、得られる水素化異性化触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積が0.02～0.12cc/gであり、当該触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのミクロ細孔容積が0.01～0.12cc/gとなるように加熱条件を設定することが好ましい。

[0051] 水素化異性化触媒のカーボン量は、酸素気流中燃焼－赤外線吸収法により

分析することにより算出される。具体的には、炭素・硫黄分析装置（例えば、株式会社堀場製作所製 E M I A - 9 2 0 V）を用いて、酸素気流中で触媒を燃焼し、赤外線吸収法にて炭素量の定量が行われる。

[0052] 水素化異性化触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積は、窒素吸着測定と呼ばれる方法にて算出される。すなわち、触媒について、液体窒素温度（ -196°C ）で測定した窒素の物理吸着脱離等温線を解析、具体的には、液体窒素温度（ -196°C ）で測定した窒素の吸着等温線を $t - p \mid o t$ 法により解析することにより、触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積が算出される。また、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのミクロ細孔容積についても、上記の窒素吸着測定により算出される。

[0053] 触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのミクロ細孔容積 V_z は、例えば、バインダーがミクロ細孔容積を有していない場合、水素化異性化触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積の値 V_o と、触媒におけるゼオライトの含有割合 M_z （質量%）から下記式に従って算出することができる。

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

[0054] 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、好ましくは水素化異性化の反応を行う反応器に充填後に還元処理されたものであることが好ましい。具体的には、分子状水素を含む雰囲気下、好ましくは水素ガス流通下、好ましくは $250 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ にて、0.5～5時間程度の還元処理が施されたものであることが好ましい。このような工程により、炭化水素油の脱蠟に対する高い活性をより確実に触媒に付与することができる。

[0055] また本実施形態において第1の触媒として、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライト、及びバインダーを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を含有し、上記ゼオライトは、有機テンプレート含有し10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトに由来するものであり、触媒に含まれる力

ーボン量が0.4～3.5質量%であるものが好ましい。更に、触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積が0.02～0.12 cc/gである水素化異性化触媒であって、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのミクロ細孔容積が0.01～0.12 cc/gである水素化異性化触媒を用いることがより好ましい。

[0056] また、上記触媒に含まれるカーボン量は、0.4～3.0質量%が好ましく、0.4～2.5質量%がより好ましく、0.4～1.5質量%が更に好ましい。

[0057] 上記の水素化異性化触媒は、上述した方法により製造することができる。触媒に含まれるカーボン量、触媒の単位質量当りのミクロ細孔容積及び触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのミクロ細孔容積は、イオン交換ゼオライトとバインダーとが含まれる混合物におけるイオン交換ゼオライトの配合量、当該混合物のN₂雰囲気下での加熱条件、触媒前駆体の分子状酸素を含む雰囲気下での加熱条件を適宜調整することにより上記範囲内にすることができる。

[0058] 本実施形態の第2の触媒としては、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を有し、白金及び／又はパラジウムの総担持量が金属原子換算で担体100質量部に対して0.05～0.4質量部である触媒が用いられる。

[0059] 本実施形態においては、反応中に生成する不安定物質の水素添加による安定化が不十分となり、コーク生成速度が速くなることで触媒失活が早まるのを防ぐ目的で、白金及び／又はパラジウムの総担持量は金属原子換算で担体100質量部に対して0.05質量部以上であり、好ましくは0.08質量部以上である。一方、曇り物質除去反応が抑制されるのを防ぐ目的で、白金及び／又はパラジウムの総担持量は金属原子換算で担体100質量部に対して0.4質量部以下であり、好ましくは0.2質量部以下である。

[0060] 上記の触媒を構成するゼオライトは、水熱合成された後のゼオライトを、例えば、分子状酸素を含む雰囲気下に550℃程度以上の温度にて焼成する

ことにより得られる。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、焼成による賦活を行うことにより、第2の触媒を得ることができる。

[0061] 第2の触媒の担体は、バインダーを含有することができる。バインダーとしては、無機酸化物が挙げられ、具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、マグネシア、セリア、酸化亜鉛及び酸化リン並びにこれらの2種以上の組み合わせからなる複合酸化物から選択される少なくとも一種の無機酸化物を用いることができる。中でも、パラフィン分解活性抑制の観点から、シリカ、アルミナが好ましく、アルミナがより好ましい。また、触媒の圧壊強度を保つ観点から、複合酸化物を基準として50質量%以上のアルミナ成分を含有するアルミナを主成分とする複合酸化物が好ましく、中でもアルミナ-シリカがより好ましい。

[0062] 本実施形態に係る第2の触媒の担体におけるゼオライトと無機酸化物との配合比率は、ゼオライトの質量：無機酸化物の質量の比として、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは30：70～85：15である。この比が10：90よりも小さい場合には、触媒活性が充分ではなくなる傾向にあるため好ましくない。一方、上記比が90：10を超える場合には、担体の機械的強度が充分ではなくなる傾向にあるため好ましくない。

[0063] 本実施形態においては、第1の触媒層を構成する第1の触媒の容積 V_1 と第2の触媒層を構成する第2の触媒の容積 V_2 との比 V_1/V_2 が、70/30～90/10である。上記比が70/30よりも小さい、すなわち、第1の触媒の容積 V_1 が少なすぎると、潤滑油の流動点を十分低くすることができず、一方、上記比が90/10よりも大きい、すなわち、第2の触媒の容積 V_2 が少なすぎると、曇り点悪化物質の除去が十分でなくなる。所定の流動点と曇り点を両立しながら潤滑油の収率を維持する観点から、 V_1/V_2 は、2.6～7.3が好ましく、3.0～5.7がより好ましい。

[0064] また本実施形態においては、例えば、反応塔10が有する第1の触媒層及

び第2の触媒層を流れ方向に垂直な平面で切断したときの断面積が切断位置によらず一定である場合、図1に示される第1の触媒層の厚みD1と第2の触媒層の厚みD2との比 $[D1/D2]$ を70/30～90/10の範囲内とすることができ、2.6～7.3の範囲内とすることが好ましく、3.0～5.7の範囲内とすることがより好ましい。

[0065] 反応塔10での水素化処理は、次のような反応条件下で行うことができる。水素分圧としては、1～20MPaが挙げられるが、3～15MPaが好ましい。原料油の液空間速度(LHSV)としては、0.1～5h⁻¹が挙げられるが、1～3h⁻¹が好ましい。水素/油比としては、100～1500NL/Lが挙げられ、200～1000NL/Lが好ましい。

[0066] また、水素化処理における反応温度としては、200～400℃が挙げられるが、250～380℃が好ましく、300～350℃がより好ましい。

[0067] 本実施形態においては、粘度指数及び流動点に優れた潤滑油基油を得る観点から、下記式(1)で定義されるノルマルパラフィンの転化率が100質量%となる条件で原料油を水素化処理することが好ましい。

ノルマルパラフィンの転化率(%) = $[1 - (\text{水素化処理後に得られる生成油100質量部に含まれる炭素数21以上のノルマルパラフィンの総質量部}) / (\text{水素化処理前の原料油100質量部に含まれる炭素数21以上のノルマルパラフィンの総質量部})] \times 100$... (1)

[0068] 本明細書において、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、原料油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。

[0069] 図1に示される反応塔10では被処理物をダウンフローで供給するが、必要に応じて第1の触媒層12及び第2の触媒層14の順序を逆にし、アップフローで供給することもできる。この場合、生成油は反応塔10の塔頂部か

ら第1蒸留塔15へと移送される。

[0070] また、本実施形態においては、2段の触媒層を備える反応塔10の代わりに3段以上の触媒層を備える反応塔を用いて水素化処理を実施してもよい。この場合、第1の触媒の総容積と第2の触媒の総容積とが上記の比を満足するように各触媒層が充填されていればよい。

[0071] 反応塔10において実施される水素化処理には、水素化分解及び水素化異性化の双方が包含される。また、水素化分解と水素化異性化の両反応が複雑に絡み合いながら進行する場合も含まれる。なお、分解とは分子量の低下を伴う化学反応を意味し、異性化とは分子量及び分子を構成する炭素数を維持したまま、炭素骨格の異なる他の化合物への転換を意味する。

[0072] 第1蒸留塔15及び第2蒸留塔20としては、公知の蒸留塔を使用できる。

[0073] 第1蒸留塔15では蒸留によって、反応塔10から得られる生成油が、例えば、軽質留分（ナフサ、灯軽油留分）と潤滑油留分に分留される。軽質留分（ナフサ、灯軽油留分）はそれぞれ第1蒸留塔15に接続されたラインL4及びL5から回収できる。潤滑油留分は、第1蒸留塔15の塔底に接続されたラインL6から第2蒸留塔20に供給され、第2蒸留塔20において減圧蒸留される。なお、本実施形態においては、第1蒸留塔に替えて分離塔を用いて生成油の分離を行うことができる。

[0074] 蒸留塔20では、潤滑油留分が、例えば、70P a l e（沸点330～410℃の留分）、SAE-10（沸点410～470℃の留分）、SAE-20（沸点470～520℃の留分）、SAE-30（沸点520～560℃の留分）、ブライトストック（沸点560℃以上の留分）のように所望の留分に分別される。これらの留分は、例えば、第2蒸留塔20に接続されたラインL8～L10から回収できる。

[0075] 上記の潤滑油基油の製造装置100によれば、曇り点が十分改善された重質な潤滑油基油を得ることができる。

[0076] 図2は、本発明に係る潤滑油基油の製造方法が実施される炭化水素油製造

装置の他の例を示すフロー図である。図2に示される潤滑油基油の製造装置110は、潤滑油基油の製造装置100における反応塔10に代えて、移送ラインL8を介して直列に接続された2つの反応塔30及び40を備えていること以外は潤滑油基油の製造装置100と同様の構成を有している。潤滑油基油の製造装置110では、反応塔30が上述した第1の触媒層と同様の触媒層16を備え、反応塔40が上述した第2の触媒層と同様の触媒層18を備えており、これら2つの反応塔30及び40によって原料油の水素化処理が実施される。

[0077] 反応塔30及び反応塔40での水素化処理は、次のような反応条件下で行うことができる。水素分圧としては、1～20MPaが挙げられるが、3～15MPaが好ましい。原料油の液空間速度（LHSV）としては、0.1～5h⁻¹が挙げられるが、0.5～3h⁻¹が好ましい。水素／油比としては、100～1500NL/Lが挙げられ、200～1000NL/Lが好ましい。

[0078] 本実施形態においては、触媒層16を構成する第1の触媒の容積V1と触媒層18を構成する第2の触媒の容積V2との比V1/V2が、70/30～90/10である。製造装置100の場合と同様の理由から、V1/V2は、2.6～7.3が好ましく、3.0～5.7がより好ましい。

[0079] また本実施形態においては、例えば、反応塔30が有する第1の触媒層及び反応塔40が有する第2の触媒層を流れ方向に垂直な平面で切断したときの断面積が切断位置によらず一定である場合、図2に示される第1の触媒層の厚みD3と第2の触媒層の厚みD4との比[D3/D4]を70/30～90/10の範囲内とすることができ、2.6～7.3の範囲内とすることが好ましく、3.0～5.7の範囲内とすることがより好ましい。

[0080] 本実施形態に係る潤滑油基油の製造方法においては、上記水素化処理を経て得られる生成油を、例えば水素化仕上げ（hydrofinishing）によって、更に処理することができる。水素化仕上げは、一般的に、水素存在下、担持金属水素化触媒（例えば、白金および／またはパラジウムが担

持されたアルミナ等)に被仕上げ物を接触させることにより実施できる。このような水素化仕上げを行うことにより、生成油の色相、酸化安定性等が改良され、製品の品質を向上させることができる。水素化仕上げは、上記第1の触媒及び第2の触媒が含まれるラインとは別の反応設備において実施してもよいが、反応器内に設けられた本発明に係る第2の触媒を含んでなる第2の触媒層の下流側に水素化仕上げ用の触媒層を設けて行ってもよい。

実施例

[0081] [触媒の製造]

(製造例1)

<ZSM-22ゼオライトの製造>

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

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 上記の操作にて得たゲル状物を、内容積120 mLのステンレス鋼製オートクレーブ反応器に移し、150℃のオーブン中で60時間、約60 rpmの回転速度でオートクレーブ反応器をタンブリング装置上で回転させ、水熱合成反応を行った。反応終了後、反応器を冷却後開放し、60℃の乾燥器中で一夜乾燥して、Si/AI比が45であるZSM-22を得た。

[0085] <有機テンプレートを含有するZSM-22のイオン交換>

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

[0086] 上記にて得られたZSM-22をフラスコ中に取り、ZSM-22ゼオライト1 g当り100 mLの0.5 N-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0.5 N-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。

[0087] その後、固形分をろ過により採取し、イオン交換水で洗浄し、60℃の乾燥器中で一晩乾燥して、イオン交換されたNH₄型ZSM-22を得た。このZSM-22は、有機テンプレートを含んだ状態でイオン交換されたものである。

[0088] <バインダー配合、成型、焼成>

上記で得たNH₄型ZSM-22と、バインダーであるアルミナとを質量比7:3にて混合し、ここに少量のイオン交換水を添加して混練した。得られた粘ちょうな流体を押出成型機に充填、成型し、直径約1.6 mm、長さ約10 mmの円筒状の成型体を得た。この成型体を、N₂雰囲気下、300℃にて3時間加熱して、担体前駆体を得た。

[0089] <白金担持、焼成>

テトラアンミンジニトロ白金[Pt(NH₃)₄](NO₃)₂を、担体前駆体のあらかじめ測定した吸水量に相当するイオン交換水に溶解して含浸溶液を得た。この溶液を、上記の担体前駆体に初期湿潤法により含浸し、ZSM-22ゼオライトの質量に対して、0.3質量%の白金量となるように担持

を行った。次に、得られた含浸物（触媒前駆体）を60℃の乾燥中で一晩乾燥した後、空気流通下、400℃で3時間焼成して、カーボン量が0.56質量%である水素化異性化触媒E-1を得た。なお、カーボン量は、堀場製作所製E M I A-920Vを使用して、酸素気流中燃焼-赤外線吸収法で測定した。

[0090] 更に、得られた水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積を以下の方法で算出した。まず、水素化異性化触媒に吸着した水分を除去するため、150℃、5時間の真空排気する前処理を行った。この前処理後の水素化異性化触媒について、日本ベル（株）社製 BELSORP-maxを使用して液体窒素温度（-196℃）で窒素吸着測定を行った。そして、測定された窒素の吸着等温線を $t-p$ $l-o$ t 法にて解析し、水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積（cc/g）を算出した。

[0091] 更に、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積 V_z を下記式に従って算出した。なお、バインダーとして用いたアルミナについて上記と同様に窒素吸着測定を行ったところ、アルミナがマイクロ細孔を有さないことが確認された。

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

式中、 V_o は水素化異性化触媒の単位質量当りのマイクロ細孔容積を示し、 M_z は触媒に含有されるゼオライトの含有割合（質量%）を示す。

[0092] 水素化異性化触媒E-1の単位質量当りのマイクロ細孔容積は、0.055 cc/gであり、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当りのマイクロ細孔容積は、0.079 cc/gであった。

[0093] （製造例2）

まず、製造例1と同様にして、Si/Al比が45であるZSM-22を得た。ZSM-22を石英管炉に充填し、窒素気流下、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。

- [0094] 焼成したZSM-22を室温まで冷却した後、これをフラスコに移し、0.5M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、NH₄型ZSM-22を得た。
- [0095] 上記で得たNH₄型ZSM-22と、バインダーであるアルミナとを質量比7:3にて混合し、ここに少量のイオン交換水を添加して混練した。得られた粘ちょうな流体を押出成型機に充填、成型し、直径約1.6mm、長さ約10mmの円筒状の成型体を得た。この成型体を、N₂雰囲気下、300℃にて3時間加熱して、担体前駆体を得た。
- [0096] 上記で得られた担体前駆体に対して、以下の方法により白金及びパラジウムの担持を行った。
- [0097] まず、テトラアンミンジニトロ白金(II)及びテトラアンミンジニトロパラジウムを最小限の量のイオン交換水に溶解した。この溶液を、上記の担体前駆体に初期湿潤法により含浸し、ZSM-22の質量に対して0.1質量%の白金量及び0.3質量%のパラジウム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、空気流通下、400℃で3時間焼成して、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125~250μmの不定形の粒状体とした。こうして触媒E-2を得た。
- [0098] (製造例3)
- 白金及びパラジウムの担持量をそれぞれ0.1質量%及び0.1質量%としたこと以外は製造例2と同様にして、触媒E-3を得た。
- [0099] (製造例4)
- 白金及びパラジウムの担持量をそれぞれ0.1質量%及び0.2質量%としたこと以外は製造例2と同様にして、触媒E-4を得た。
- [0100] (製造例5)
- 白金及びパラジウムの担持量をそれぞれ0.01質量%及び0.01質量%としたこと以外は製造例2と同様にして、触媒E-5を得た。

[0101] [原料油]

以下の原料油を用意した。

R-1 : FT合成油の減圧蒸留塔底油（沸点560℃以上、炭素数21以上の炭化水素の含有割合：100質量%）

R-2 : 中東原油の減圧蒸留塔底油をプロパン脱瀝工程でアスファルトを除いた脱アスファルト油（沸点550℃以上、炭素数21以上の炭化水素の含有割合：100質量%）

R-3 : 上記R-1と上記R-2とを容量比 $R-1/R-2=50/50$ で混合した混合油。

[0102] [潤滑油基油の製造]

（実施例1）

固定床反応器の上流側（上層）に触媒E-1を80ml、下流側（下層）に触媒E-2を20mlそれぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設けた。

[0103] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-1をLHSV：1.0h⁻¹で供給して、水素気流下、水素圧力5MPa、反応温度331℃で水素化処理した。

[0104] 生成油を蒸留して沸点550℃以上の留分を得た。この留分の粘度指数は159、流動点は-15℃、曇り点は-10℃であった。また、この留分の原料油に対する収率は80質量%であった。

[0105] なお、粘度指数、流動点及び曇り点はそれぞれJIS K2283で規定する粘度指数算出方法、JIS K2269で規定する流動点試験方法、JIS K2269で規定する曇り点試験方法に従って測定した。

[0106] （実施例2）

固定床反応器の上流側（上層）に触媒E-1を90ml、下流側（下層）に触媒E-3を10mlそれぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設けた。

[0107] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-1をLH

S V : 1.0 h⁻¹で供給して、水素気流下、水素圧力5 MP a、反応温度321℃で水素化処理した。

[0108] 生成油を蒸留して沸点550℃以上の留分を得た。この留分の粘度指数は159、流動点は-15℃、曇り点は-4℃であった。また、この留分の原料油に対する収率は78質量%であった。

[0109] (実施例3)

固定床反応器の上流側(上層)に触媒E-1を70 ml、下流側(下層)に触媒E-4を30 mlそれぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設けた。

[0110] 次に、反応器の塔頂(触媒層の上層側)より、原料油としてR-1をL H S V : 1.0 h⁻¹で供給して、水素気流下、水素圧力5 MP a、反応温度318℃で水素化処理した。

[0111] 生成油を蒸留して沸点550℃以上の留分を得た。この留分の粘度指数は158、流動点は-15℃、曇り点は-13℃であった。また、この留分の原料油に対する収率は74質量%であった。

[0112] (実施例4)

固定床反応器の上流側(上層)に触媒E-1を80 ml、下流側(下層)に触媒E-2を20 mlそれぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設けた。

[0113] 次に、反応器の塔頂(触媒層の上層側)より、原料油としてR-2をL H S V : 1.0 h⁻¹で供給して、水素気流下、水素圧力10 MP a、反応温度341℃で水素化処理した。

[0114] 生成油を蒸留して沸点550℃以上の留分を得た。この留分の粘度指数は110、流動点は-12.5℃、曇り点は-10℃であった。また、この留分の原料油に対する収率は79質量%であった。

[0115] (実施例5)

固定床反応器の上流側(上層)に触媒E-1を80 ml、下流側(下層)に触媒E-2を20 mlそれぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設

けた。

[0116] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-3をLH
SV: 1.5 h^{-1} で供給して、水素気流下、水素圧力10 MPa、反応温度
345°Cで水素化処理した。

[0117] 生成油を蒸留して沸点550°C以上の留分を得た。この留分の粘度指数は
131、流動点は-15°C、曇り点は-8°Cであった。また、この留分の原
料油に対する収率は82質量%であった。

[0118] （比較例1）

固定床反応器に触媒E-1のみを100 ml 充填し、反応器内に1層構成
の触媒層を設けた。

[0119] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-1をLH
SV: 1.0 h^{-1} で供給して、水素気流下、水素圧力5 MPa、反応温度3
30°Cで水素化処理した。

[0120] 生成油を蒸留して沸点550°C以上の留分を得た。この留分の粘度指数は
159、流動点は-15°C、曇り点は15°Cであった。また、この留分の原
料油に対する収率は68質量%であった。

[0121] （比較例2）

固定床反応器に触媒E-1のみを100 ml 充填し、反応器内に1層構成
の触媒層を設けた。

[0122] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-2をLH
SV: 1.0 h^{-1} で供給して、水素気流下、水素圧力5 MPa、反応温度3
31°Cで水素化処理した。

[0123] 生成油を蒸留して沸点550°C以上の留分を得た。この留分の粘度指数は
108、流動点は-12.5°C、曇り点は6°Cであった。また、この留分の
原料油に対する収率は62質量%であった。

[0124] （比較例3）

固定床反応器の上流側（上層）に触媒E-1を95 ml、下流側（下層）
に触媒E-2を5 ml それぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設け

た。

[0125] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-1をLH
SV : 1.0 h^{-1} で供給して、水素気流下、水素圧力5 MPa、反応温度3
18 °Cで水素化処理した。

[0126] 生成油を蒸留して沸点550 °C以上の留分を得た。この留分の粘度指数は
159、流動点は-15 °C、曇り点は10 °Cであった。また、この留分の原
料油に対する収率は76質量%であった。

[0127] （比較例4）

固定床反応器の上流側（上層）に触媒E-1を80 ml、下流側（下層）
に触媒E-5を20 mlそれぞれ充填し、反応器内に2層構成の触媒層を設
けた。

[0128] 次に、反応器の塔頂（触媒層の上層側）より、原料油としてR-1をLH
SV : 1.0 h^{-1} で供給して、水素気流下、水素圧力10 MPa、反応温度
345 °Cで水素化処理した。

[0129] 生成油を蒸留して沸点550 °C以上の留分を得た。この留分の粘度指数は
157、流動点は-15 °C、曇り点は14 °Cであった。また、この留分の原
料油に対する収率は81質量%であった。

[0130]

[表1]

	原料油	第1の触媒 の種類	第2の触媒			第1の触媒の容積 ／第2の触媒の容積	生成油*の 粘度指数	生成油*の 流動点、℃	生成油*の 曇り点、℃
			種類	Pt担持量 (質量%)	Pd担持量 (質量%)				
実施例 1	R-1	E-1	E-2	0.1	0.3	80/20	159	-15.0	-10
実施例 2	R-1	E-1	E-3	0.1	0.1	90/10	159	-15.0	-4
実施例 3	R-1	E-1	E-4	0.1	0.2	70/30	158	-15.0	-13
実施例 4	R-2	E-1	E-2	0.1	0.3	80/20	110	-12.5	-10
実施例 5	R-3	E-1	E-2	0.1	0.3	80/20	131	-15.0	-8
比較例 1	R-1	E-1	-	-	-	100/0	159	-15.0	15
比較例 2	R-2	E-1	-	-	-	100/0	108	-12.5	6
比較例 3	R-1	E-1	E-2	0.1	0.3	95/5	159	-15.0	10
比較例 4	R-1	E-1	E-5	0.01	0.01	80/20	157	-15.0	14

* : 沸点 550℃以上の留分。

[0131] 表に示されるように、本発明に係る第１の触媒及び第２の触媒を所定の割合で積層した触媒層に原料油を通油して水素化処理を行うことにより、高い粘度指数と低い流動点を有するとともに曇り点が十分に低い潤滑油基油を得ることができる。

符号の説明

[0132] １０，３０，４０…反応塔、１２…第１の触媒層、１４…第２の触媒層、１５…第１蒸留塔、１６…触媒層（第１の触媒層）、１８…触媒層（第２の触媒層）、２０…第２蒸留塔、１００，１１０…潤滑油基油製造装置。

請求の範囲

[請求項1] 水素の存在下、炭素数が21以上の炭化水素を含む原料油を、第1の触媒及び第2の触媒にこの順で接触させる工程を有し、

前記第1の触媒が、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライト、及びバインダーを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を含有する水素化異性化触媒であって、前記ゼオライトは、有機テンプレートを含有し10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトに由来するものであり、触媒に含まれるカーボン量が0.4～3.5質量％であり、

前記第2の触媒が、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を有し、前記白金及び／又はパラジウムの総担持量が金属原子換算で担体100質量部に対して0.05～0.4質量部である触媒であり、前記第1の触媒の容積V1と前記第2の触媒の容積V2との比V1/V2が70/30～90/10であることを特徴とする潤滑油基油の製造方法。

[請求項2] 前記第1の触媒が、触媒の単位質量当たりのミクロ細孔容積が0.02～0.12cc/gであり、触媒に含有されるゼオライトの単位質量当たりのミクロ細孔容積が0.01～0.12cc/gであることを特徴とする請求項1に記載の潤滑油基油の製造方法。

[請求項3] 水素の存在下、炭素数が21以上の炭化水素を含む原料油を、第1の触媒及び第2の触媒にこの順で接触させる工程を有し、

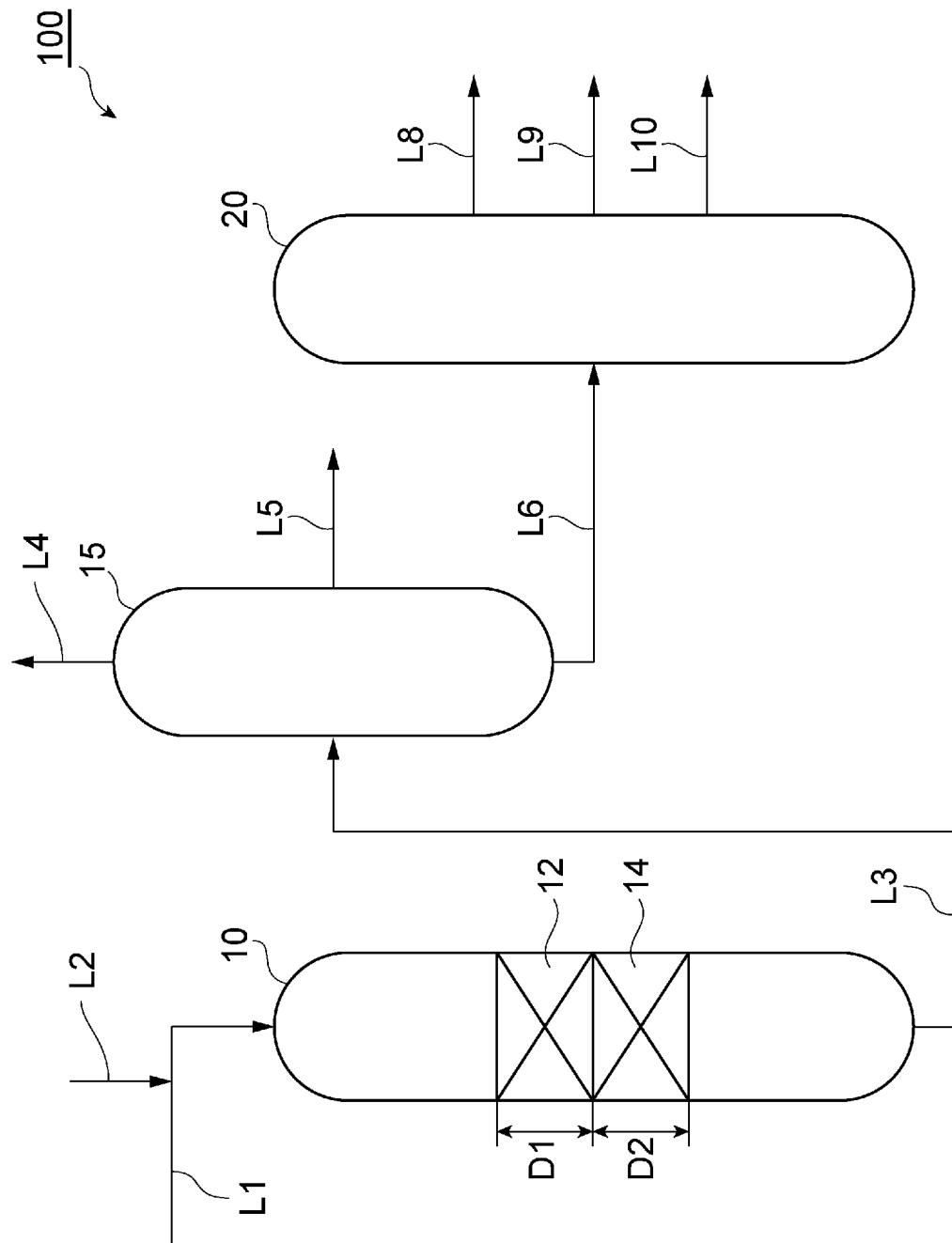
前記第1の触媒が、有機テンプレートを含有し10員環一次元状細孔構造を有する有機テンプレート含有ゼオライトを、アンモニウムイオン及び／又はプロトンを含む溶液中でイオン交換して得られるイオン交換ゼオライトと、バインダーと、が含まれる混合物を、N₂雰囲気

気下、 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱して担体前駆体を得る第1工程と、前記担体前駆体に白金塩及び／又はパラジウム塩を含ませた触媒前駆体を、分子状酸素を含む雰囲気下、 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成して、ゼオライトを含む担体に白金及び／又はパラジウムが担持された水素化異性化触媒を得る第2工程と、を備える水素化異性化触媒の製造方法に得られる水素化異性化触媒であり、

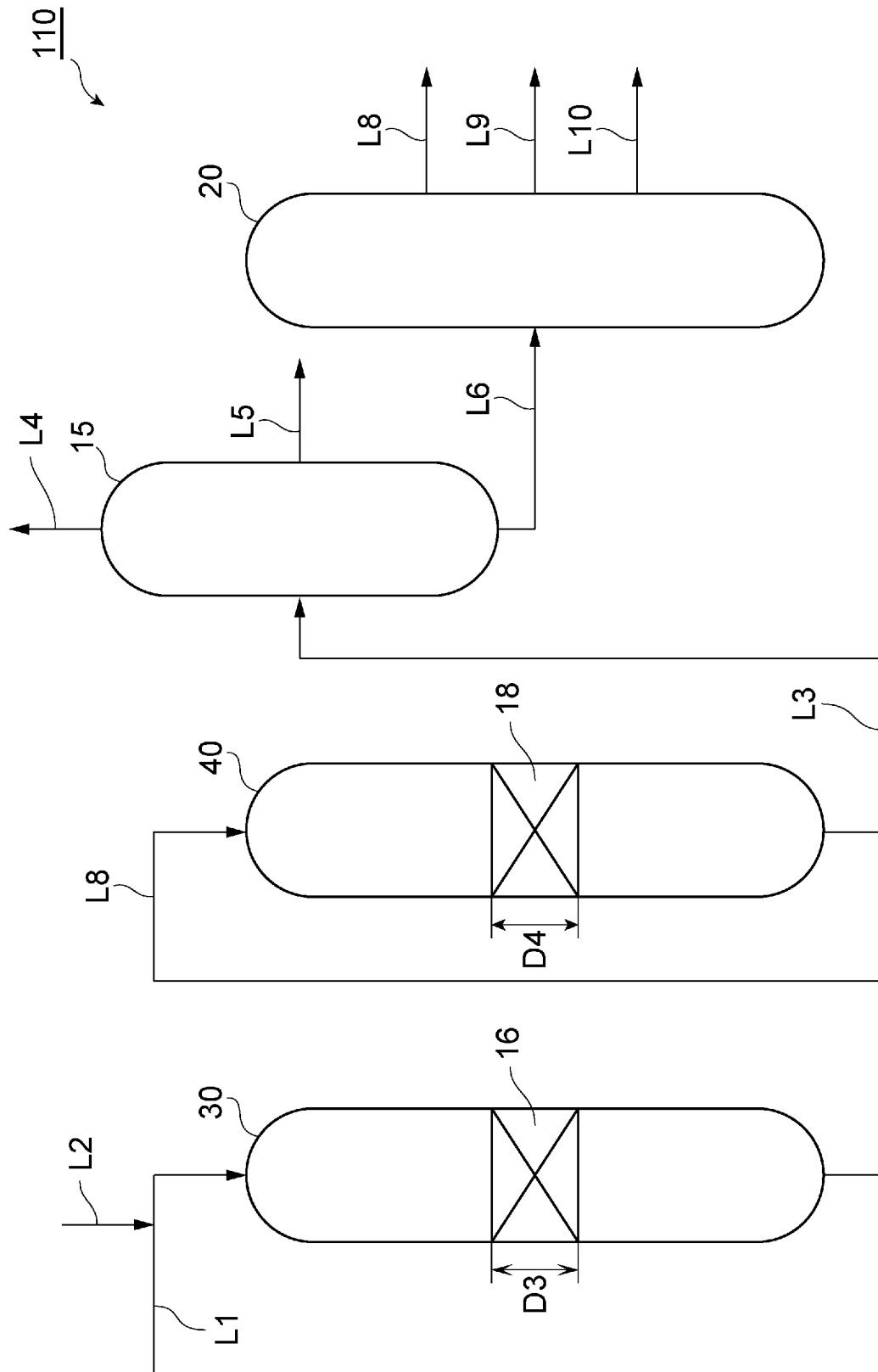
前記第2の触媒が、10員環一次元状細孔構造を有するゼオライトを含む担体と、該担体に担持された白金及び／又はパラジウムと、を有し、前記白金及び／又はパラジウムの総担持量が金属原子換算で担体100質量部に対して0.05～0.4質量部である触媒であり、

前記第1の触媒の容積 V_1 と前記第2の触媒の容積 V_2 との比 V_1/V_2 が70/30～90/10であることを特徴とする潤滑油基油の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G65/02(2006.01)i, B01J29/74(2006.01)i, C01B39/04(2006.01)i, C10G45/64(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M177/00(2006.01)i, C10N70/00(2006.01)n

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)

C10G65/02, B01J29/74, C01B39/04, C10G45/64, C10M101/02, C10M177/00, C10N70/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/099111 A1 (Nippon Oil Corp.), 13 August 2009 (13.08.2009), entire text & EP 2248585 A1 & AU 2009211658 A & CN 101939102 A & KR 10-2010-0127771 A & TW 200950883 A & RU 2010137351 A	1-3
A	JP 2009-242652 A (Nippon Oil Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text (Family: none)	1-3

☒ 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
13 June, 2013 (13.06.13)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/021513 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), entire text & US 2012/0217186 A1 & EP 2468840 A1 & AU 2010285834 A & CN 102471704 A & TW 201113364 A & KR 10-2012-0064674 A	1-3
A	WO 2012/005981 A2 (CHEVRON U.S.A. INC.), 12 January 2012 (12.01.2012), entire text & CN 102695781 A & CA 2801772 A & SG 186053 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10G65/02(2006.01)i, B01J29/74(2006.01)i, C01B39/04(2006.01)i, C10G45/64(2006.01)i, C10M101/02(2006.01)i, C10M177/00(2006.01)i, C10N70/00(2006.01)n

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. C10G65/02, B01J29/74, C01B39/04, C10G45/64, C10M101/02, C10M177/00, C10N70/00

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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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
A	WO 2009/099111 A1（新日本石油株式会社）2009.08.13, 全文 & EP 2248585 A1 & AU 2009211658 A & CN 101939102 A & KR 10-2010-0127771 A & TW 200950883 A & RU 2010137351 A	1-3
A	JP 2009-242652 A（新日本石油株式会社）2009.10.22, 全文（ファミリーなし）	1-3

☒ 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 3 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 3

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）

古妻 泰一

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

4 V

3 4 0 8

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
A	WO 2011/021513 A1 (J X 日 鉱 日 石 エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社) 2011. 02. 24, 全文 & US 2012/0217186 A1 & EP 2468840 A1 & AU 2010285834 A & CN 102471704 A & TW 201113364 A & KR 10-2012-0064674 A	1-3
A	WO 2012/005981 A2 (CHEVRON U. S. A. INC.) 2012. 01. 12, 全文 & CN 102695781 A & CA 2801772 A & SG 186053 A	1-3