

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-138579

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 25/06		6958-4H		
	25/12	6958-4H		
C 1 0 M 101/02		9159-4H		
	105/02			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-152228	(71)出願人	592115593 エクソン リサーチ アンド エンジニア リング カンパニー アメリカ合衆国, ニュージャージー 07932, フローハム パーク, パーク ア ベニュー 180
(22)出願日	平成6年(1994)7月4日	(72)発明者	バル クリシャン コール アメリカ合衆国, ニュージャージー 07869, ランドルフ, ハッチンズ レーン 2
(31)優先権主張番号	0 8 7 3 0 9	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(32)優先日	1993年7月2日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐劣化性の潤滑油又は特殊油の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ロウ異性化油及び／又は炭化水素合成液体製品の日光安定性、泡立ち特性、色、エンジン性能試験挙動、酸素付加体、及び熱安定性を改善する。

【構成】 ロウ異性化油及び／又は炭化水素合成液体製品を特定のシリカ吸着剤と接触させる。このシリカ吸着剤は、孔径少なくとも100 Å、好ましくは少なくとも125 Å、最も好ましくは少なくとも150 Åであり、ナトリウムを除いてアルカリ／アルカリ土類イオン濃度が125 ppm より大きく、鉄含量が40 ppm 未満であり、ジルコニウム含量が130 ppm 未満である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光、熱及び空気に曝したとき劣化に対して抵抗性であり、エンジン性能試験、泡試験及び着色試験をパスする潤滑油又は特殊油の製造方法であって、ロウ異性化油、炭化水素合成液体製品及びこれらの混合物から選ばれる炭化水素油をシリカ吸着剤と接触させることを含み、前記シリカ吸着剤は孔径が少なくとも100 Åであり、アルカリ/アルカリ土類イオン濃度が、ナトリウムを除いて、約125ppm未満であり、鉄含量が約40ppm未満であり、ジルコニウム含量が約130ppm

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、汚染され、そのため許容できない熱安定性、酸化付加体含量、着色、日光安定性、エンジン性能試験結果及び泡立ち特性を有するロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品（ガス転化液体製品としても知られている）を、これら特性に関して、前記油又は液体製品を孔径少なくとも約100 Å、ナトリウムを除くアルカリ/アルカリ土類イオン含量が約125ppmより多く、鉄含量が40ppm未満であり、ジルコニウム含量が130ppm未満であるシリカと接触させることを含むプロセスによって改善することに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】基油又は添加成分としてロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品を用いて製造される潤滑油は、着色、日光安定性、酸素付加体含量、エンジン性能試験結果、泡立ち性及び熱安定性に関して厳密な性能ガイドラインに合致しなければならない。ロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品を、基油それ自体として又は配合潤滑油又は特殊油（例えば、伝達流体、冷却機油、電気油等）に使用するとき、そのような油をそのような用途に用いることを妨げる前記油のある種の否定的特性を、克服し及び/又は和らげるか、もしくは除去する必要性があった。これらの油は、製造過程において、及び/又は輸送

もしくは貯蔵の期間に、相当量の有害な酸素付加体を蓄積する。

【0003】油系原料中に酸素付加体が存在することを避けるべきことは長く知られてきた。この目的を達成するための種々の方法が文献に記載されている。

【0004】米国特許No. 3529944は、油に酸化促進剤を加えて酸化生成物を生成し、次いでこの油を固体、粒状吸着媒体に通して不純物を除くことにより、炭化水素油の酸化特性を改善しうることを開示している。適当な吸着剤としては、一般に天然の又は合成の粘土、

フーラー土、アタパルジャイト、シリカゲル及び吸着性触媒が挙げられる。

【0005】米国特許No. 3684684は、潤滑油留分を過酷な水素添加、脱蠟及び粘土接触に付すことにより、紫外線に安定で、改善された色及び粘度指数を有する潤滑油を製造することを開示している。

【0006】米国特許No. 3671423は、水素化分解された高沸点留分をY-型モレキュラーシーブを含むシリカーアルミナゲルに通すことにより、この油留分の光及び空気安定性を改善している。

【0007】米国特許No. 4561967は、潤滑油を、中くらいの孔径の、シリカ対アルミナ比が約20:1より大きく、水素型のゼオライトと接触させ、この際、前記ゼオライトは水素添加成分を含まず、前記接触は水素の不存在下に、圧力13バール未満、温度約260℃～610℃及びLHSV0.5～200で行うことにより潤滑油を安定化させる方法を開示している。

【0008】これらの開示にも拘わらず、潤滑油、トランス流体、冷却機油、絶縁油又は他の特殊油製品に用いられるロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品の色、日光安定性、酸素付加体含量、熱安定性、泡立ち特性及びエンジン性能試験結果を改善する、低コストの、低エネルギーの、再現性のある方法が見いだされれば、有益であろう。

## 【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】汚染され、そのため許容できない熱安定性、着色、酸化付加体含量、日光安定性、泡立ち特性及びエンジン性能試験挙動を有するロウ異性化油、炭化水素合成液体製品、及びこれらの混合物を、これら特性に関して、前記汚染された異性化油又は汚染された炭化水素合成液体製品及びこれらの混合物を、以下のシリカ吸着剤と接触させることにより、改善することができるが見いだされた。前記シリカ吸着剤は、孔径少なくとも100 Å、好ましくは少なくとも125 Å、最も好ましくは少なくとも150 Åであり、ナトリウムを除くアルカリ/アルカリ土類イオン濃度が約125ppmより多く、好ましくは約150ppmより多く、より好ましくは約300ppmより多く、最も好ましくは約800ppmより多く、鉄含量が約40ppm未満であり、好ましくは約30ppm未満であり、最も好ましくは約25ppm未満であり、そしてジルコニウム含量が約130ppm未満であり、好ましくは約115ppm未満であり、最も好ましくは約100ppm未満である。ロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品は、シリカ負荷量約1mL/gより大、好ましくは約2.5～3000mL/g、最も好ましくは約10～156mL/gで、いずれかの都合のよい温度、例えば油の凝固点の丁度上から沸点の丁度下、好ましくは約周囲温度～100℃で、そしていずれかの都合のよい圧力、例えば約大気圧～約50気圧、好ましくは約大気圧～約10

気圧で、特定のシリカ吸着剤と接触させる。接触は酸素付加体をシリカに吸着させるのに十分な時間行い、そして一般に上限はないが、通常2時間未満であり、約2分～2時間、好ましくは約10分～約1時間であり、最も好ましくは約10分～約30分である。

【0010】接触は、バッチ方式で、例えば、ある量の油のある量の吸着体に加え、放置し、次いで前記油を排出し、そして新しい油装入材料を加えるという方式で行いうる。

【0011】これに代えて、接触は、固定床、移動床、疑似移動床又は磁氣的に安定化された流動床を用い、逆流(upflow)の又は順流(downflow)の連続油循環を用いる連続条件下に行いうる。好ましくは、運転方式は順流であるべきである。逆流方式においては床は静的であり、接触時間は約10分～約30分である。

【0012】流出油がその目的性能のいずれかを達成するに失敗すること、例えば色漏れ(color break through)又は泡立ち試験の失格等により明らかとなる、吸着剤が容量限界に到達したとき、前記吸着剤はこれに脱着剤を通すことにより再生される。前記脱着剤は、トルエン、メタノール、塩化メチレン等であり、一般に吸着された酸素付加体汚染物質を溶解するどんな溶剤も用いうる。前記脱着剤は、分離と脱着剤リサイクルを便ならしめるために、沸点が、酸素付加体のそれとは少なくとも10℃異なるべきである。次いで、この再生された吸着剤は再使用できるが、一方で脱着剤は回収とリサイクルの為に蒸留ゾーンへ送ってもよい。濃縮された汚染物質はその構造に適した過程に従って取扱いうる。従って、油をここに述べたように吸着剤で処理し、吸着剤が汚染物質で飽和されたときは脱着剤を用いてこの吸着剤を再生し、吸着剤をリサイクルし、そして脱着剤を再使用のために回収することを含む集積されたプロセスが予想される。

【0013】このシリカ吸着プロセスによって利益を受ける油は、潤滑油又は特殊油の製造において基油又は添加油として用いられるロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品である。

【0014】ロウ異性化油は、一般に、異性化触媒、例えばハロゲン化された耐火金属酸化物上の第6族又は第8族金属によるロウの異性化によって製造され、330℃以上、好ましくは330℃～約600℃の範囲で沸騰する油である。好ましいロウの異性化方法については、特に米国特許No. 5059299を参照のこと。異性化されるロウは、石油炭化水素又はCO及びH<sub>2</sub>をパラフィンに転化するフィッシュャートロプス法によって製造された合成油の溶剤脱ロウによって回収された粗ロウでありうる。

【0015】予想されるように、異性化触媒はロウ供給原料中のヘテロ原子化合物(即ち、N又はS化合物)の

存在により失活しやすいので、ロウ供給原料からそのようなヘテロ原子物質を除くよう注意しなければならない。合成フィッシュャートロプスロウのような高純度ロウを処理するときは、そのような注意は必要でないであろう。そのような場合には、そのようなロウを非常に温和な水素処理することで、異性化触媒の保護を保証するに充分であろう。一方では、天然石油源から得られるロウは、ヘテロ原子化合物を含むかなりの量の油及び多量のヘテロ原子化合物を含む。そのような場合には、異性化触媒に曝すべき原料として耐えうるものと、この業界で一般に認められている水準までヘテロ原子化合物の量を減らすために、粗ロウを水素処理すべきである。そのような水準は、一般にN含量が約1～5ppmで、硫黄含量が約1～20ppm、好ましくは窒素含量2ppm以下、硫黄含量5ppm以下であろう。この水素処理ステップは、典型的な水素処理触媒、例えばアルミナ上のCo/Mo、Ni/Mo、又はNi/Co/Moを用い、標準的な商業的に受け入れうる条件、例えば温度280℃～400℃、空間速度0.1～2.0V/V/hr、圧力500～3000psigH<sub>2</sub>、及び水素ガス速度500～5000SCF/gの下で行われるであろう。

【0016】フィッシュャートロプスロウを処理するときは、加工の観点から、そのようなロウを米国特許No. 4943672の方法に従って処理するのが好ましい。フィッシュャートロプスロウを水素処理触媒及び水素で処理し、酸素付加体及びこのロウの痕跡金属量を減らし、このロウを部分的に水素化分解/異性化し、その後水素化異性化ゾーンでアルミナ上のフッ化第8族金属と接触させることにより、この水素処理されたフィッシュャートロプスロウを留出油及び軽質留分(650°F以下)に転化する条件下に水素化異性化する。

【0017】米国特許No. 4943672では、水素処理は比較的過酷な条件で行われており、温度は650°F～775°F(約343℃～412℃)、水素圧は約500～2500psig、空間速度は約0.1～2.0v/v/hr、そして水素ガス速度は約500～5000SCF/bblである。水素処理触媒は典型的なアルミナ上のCo/Mo又はNi/Mo並びにシリカ/アルミナベース上のCo及び/又はNi並びにMo及び/又はWという他の組み合わせを含む。前記水素処理触媒は、典型的には予備硫化されるが、非硫化水素処理触媒を用いるのが好ましい。

【0018】異性化は、温度約270℃～400℃、好ましくは300℃～360℃、圧力500～3000psigH<sub>2</sub>、好ましくは1000～1500psigH<sub>2</sub>、水素ガス速度1000～10,000SCF/bbl、及び空間速度0.1～10v/v/hr、好ましくは1～2v/v/hrの条件下に行われている。

【0019】異性化に続いて、異性化体を潤滑油留分及び燃料留分に分留し、潤滑油留分を330℃以上の範

困、好ましくは370℃以上の範囲、又は更に高い範囲で沸騰する留分として識別する。次いで、この潤滑油留分は脱蠟して流動点約-21℃以下とする。脱蠟は非転化ロウの再循環を許容する方法によって達成される。それは、本発明方法においては、この非転化油は異性化装置に再循環されるからである。この再循環ロウは主ロウ貯蔵器に再循環し、水素処理装置に通して、異性化触媒に有害でありうる同伴された溶剤の全てを除く水素処理装置に通すのが好ましい。これに代えて、分離されたストリッパーを用いて同伴された脱蠟溶剤又は他の汚染物を除いてもよい。非転化ロウを再循環するのであるから、接触脱蠟のようなロウを破壊する脱蠟過程は推奨できない。溶剤脱蠟が利用され、典型的な脱蠟溶剤が用いられる。溶剤脱蠟は、典型的な脱蠟溶剤、例えばC<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>ケトン(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びこれらの混合物)、C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>芳香族炭化水素(例えばトルエン)並びにケトン及び芳香族炭化水素の混合物(例えば、MEK/トルエン)、自動冷却溶剤、例えば通常はガス状の液化されたC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素、例えばプロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン及びこれらの混合物等を、フィルター温度-25℃~-30℃で利用する。異性化物、特に重質ロウ(例えば、ブライストックロウ)から混和性の条件下で得られた異性化物を脱蠟し、これにより高いフィルター速度で最高収率の脱蠟油を生ずる好ましい溶剤は、温度-25℃~-30℃で用いられるMEK/MIBK(20/80v/v)の混合物である。

【0020】米国特許No. 5158671は、異性化物を種々の留分に分別し前記留分を脱蠟する前に、異性化装置からの全液体生成物(total liquid product (TLP))を、異性化触媒又は単に耐火物金属酸化物上の第8族貴金属触媒を用いて温和な条件で処理し、異性化物中のPNA及び他の汚染物質を減らし、これにより改善された日光安定性の油を生ずるのが有利であることが見いだされたことを報告している。

【0021】その態様において、全異性化物は異性化触媒の装填物又は例えば転移(transition)アルミナ上の第8族貴金属を通す。温和な条件、例えば温度約170℃~270℃、好ましくは約180℃~220℃、圧力約300~1500psiH<sub>2</sub>、好ましくは500~1000psiH<sub>2</sub>、水素ガス速度約500~10,000SCF/bbl、好ましくは1000~5000SCF/bbl、及び流速約0.25~10v/v/hr、好ましくは約1~4v/v/hrである。上記範囲の上限温度は、同様に上記範囲の上限圧力を用いるとき用いるべきである。1500psiを超える圧力を用いるときは、上記範囲を超える温度を用いることができるが、そのような高い圧力は経済的に実用的でないであろう。

【0022】全異性化物を、分離された専用の装置中で、これらの温和な条件下に処理できるし、また、前記異性化反応器からのTLPをタンクに貯蔵し、次に温和な条件下に上記異性化反応器を通すこともできる。この温和な第2段階処理に先立って前記第1段階生成物を分留することは不必要であることが見いだされた。全生成物を、この温和な第2段階処理に付すと、その後の分留と脱蠟により高水準の日光安定性及び酸化安定性を示す基油を生じる、油製品を生ずる。これらの基油は、従来の触媒、例えばKF-840又はHDN-30(例えばアルミナ上のCo/Mo)を用い、従来条件下にその後のハイドロフィニシングに付して、望ましくないプロセス不純物を除き、更に製品の品質を改善できる。

【0023】本発明によってどんなロウ異性化油も利益を受けうるが、好ましい油は一般には、流動点約-18℃以下、粘度指数少なくとも140、動粘度100℃で5.6~5.9cSt、ノアック(Noack)揮発性(wt%損失)最大9.0、及び引火点最低約230℃を有する留分である。

【0024】本発明のシリカ吸着法によって利益を受ける油は、また、CO及びH<sub>2</sub>のフィッシュアトロプス法転化によって得られる液体生成物(ガス転化液体生成物)である。この場合、約320~約700℃で沸騰する液体生成物をシリカ吸着プロセスに付す。固体の、ロウ状フィッシュアトロプス生成物は、上述のようにして異性化され、異性化油はそれ自体又はフィッシュアトロプス法で得られた軽質液体生成物留分と組み合わせ、次に本発明のシリカ吸着法に従って処理される。例えば、米国特許No. 4832819参照のこと。

【0025】ロウ異性化油留分及び/又は炭化水素合成液体生成物は、当業者に便宜ないずれかの方法でシリカと接触される。従って、バッチ式又は連続式接触、順流又は逆流の形式は、等しく許容できる。

【0026】同様に、当業者にとって便宜な温度及び圧力条件下に、接触が行われる。採用される温度は、一般に油が液状(即ち、油の凝固点と沸点の間)であるようなもの、好ましくは約20~100℃が用いられる。用いられる圧力は、一般に大気圧~約30気圧、好ましくは大気圧~約10気圧である。

【0027】接触時間は、一般に2時間未満で、約2分~2時間、好ましくは約10分~約1時間、最も好ましくは約10分~約30分である。

【0028】前記ロウ異性化油及び/又は炭化水素合成液体製品が、改善された色、日光安定性、熱安定性、泡立ち特性、エンジン性能試験結果及び酸化付加体含量、を有するためには、前記吸着ステップは、孔径少なくとも100Å、好ましくは少なくとも125Å、最も好ましくは少なくとも150Åであり、ナトリウムを除くアルカリ/アルカリ土類イオン濃度が約125ppmより多く、好ましくは約150ppmより多く、より好ましくは

約300ppmより多く、最も好ましくは約800ppmより多く、鉄含量が約40ppm未満であり、好ましくは約30ppm未満であり、最も好ましくは約25ppm未満であり、そしてジルコニウム含量が約130ppm未満であり、好ましくは約115ppm未満であり、最も好ましくは約100ppm未満であることを特徴とするシリカ吸着剤を用いなければならない。

【0029】改善された色とは、ASTM-D1500試験法で測定してASTM色が<0.5、好ましくは0を有する流れを生成する事を意味する。

【0030】改善された熱安定性とは、直接の定量測定によって、酸化物付加体の増加も無く、基油の分解もないことを意味する。熱安定性は前記油サンプルを空气中で約200℃に加熱し、この温度に保持することにより測定される。目標は約45日間に亘ってベースライン（時間ゼロ）において酸化物付加体に増加がない事である。分解に対する安定性は、単に周囲温度で暗所にて放置したとき油中に形成されるスラッジを測定することにより測定される。目標は、約45日に亘ってベースライン値（時間ゼロ）を超えるスラッジの増加がないことである。

【0031】改善された日光安定性とは、日光に超過時間曝されたとき、当業者によって確立された色規格を油が保持する事を意味する。典型的には、目標期間45日の安定性が、優れている、と考えられる。

【0032】改善された酸化物付加体含量とは、油が500ppm未満の酸化物付加体を有することを意味する。

【0033】改善された泡立ち性向とは、ASTM D892法で評価したとき、泡高さが80ミル未満、好ましくは60ミル未満であることを意味する。

【0034】改善されたエンジン性能結果とは、油がラッカーメリット(Lacquer merit)及びカー

ボングループフィルバリュー(carbon groove fill value)の両方をクリーン150N油を示すことである。(Obert, F. Edward, "Internal Combustion Engines and Air Pollution" Harper & Row, Publishers, Inc., New York 1973参照。)

【0035】本発明の目的は、従って、吸着剤処理の後次の目標又は規格に適合する油生成物を製造することである：

10	色-透明かつ光沢性	<0.5	(規格)
	触媒されていない及び		
	触媒された全酸	<50	(目標)
	Petter W-1 試験		
	ラッカーメリット	10に接近、	(目盛り0~10)
	Land 2	6.0 (最小)	(目標)
	カーボンフィル試験		
	グループ 1	40% (最大)	(目標)
20	グループ 2	40% (最大)	(目標)
	泡		
	十分に泡立てられた泡		
	ステージ 1	<50	- 0
	ステージ 2	<50	- 0
	ステージ 3	<50	- 0

【0036】

【実施例】

(例1) 誘導結合形高周波プラズマ/アトムック発光分光法を用いてシリカゲル#646及びシリカゲル#12を分析した。その結果を表1及び表2に示す。

【0037】

【表1】

9		シリカゲル#646		10		
				単位: PPM		
初期体積又は重量	最終体積又は重量	乗数	希釈因子			
2.5117	50.0000	1.0000	19.9068			
選択されたグループ: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & Zrで灰化						
元 素:	Al	Be	Bi	Ca	Cd	Co
濃 度:	137	ND<0.050	ND<1.4	730	ND<0.12	(0.2)
[信頼性]	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]
	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
	0.56	ND<0.040	39.0	(48)	(0.2)	167
	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]
	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb
	ND<0.080	ND<0.20	483	ND<0.42	ND<0.40	ND<1.1
	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]
	Tl	V	Y	Zn	Zr	
	(1)	(0.1)	ND<0.100	0.12	128	
	[20]	[78]	[100]	[100]	[100]	
報告された元素の合計		: 1730 PPM				
酸化物として計算した合計		: 2500 PPM				

【0038】

\* \* 【表2】

		シリカゲル#12		単位: PPM		
初期体積又は重量	最終体積又は重量	乗数	希釈因子			
2.5048	50.0000	1.0000	19.9617			
選択されたグループ: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> & Zrで灰化						
元 素:	Al	Be	Bi	Ca	Cd	Co
濃 度:	127	ND<0.050	ND<1.4	25.8	ND<0.12	(0.1)
[信頼性]	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]	[99]
	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
	0.73	(0.94)	49.0	ND<10.0	ND<0.060	7.90
	[100]	[94]	[100]	[100]	[100]	[98]
	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb
	ND<0.080	(0.94)	570	ND<0.42	(0.9)	ND<1.1
	[100]	[100]	[100]	[100]	[95]	[100]
	Tl	V	Y	Zn	Zr	
	(2)	0.31	ND<0.100	0.39	162	
	[28]	[84]	[100]	[100]	[100]	
報告された元素の合計		: 948 PPM				
酸化物として計算した合計		: 1350 PPM				

【0039】 (例2) この例においては、ロウ含有 (< 10%) 油を、水素処理触媒に、約345℃、1000 psia H<sub>2</sub> (合計圧力1300 psia)、LHSV 0.7に通し、次いでこれをPt/F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に、340℃で、H<sub>2</sub> 圧力1000 psi (合計圧力1

500 psia)、LHSV1.3に通して異性化し、次いで温和な最終条件として、Pt/F/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に、200℃で、H<sub>2</sub> 圧力1000 psia (合計圧力1500 psia)、LHSV2.5に通し、最後にMEK/MIBKを用いて脱蠟し流動点-21℃とし、

分留することにより、潤滑油留分を製造した。500～800°Fの範囲で沸騰する留分をシリカ処理したもの及びしないものについて、その泡立ち性向を測定し評価した。その結果を表3に示す。処理されたサンプルは、約109gのシリカを含む固定床(1×25インチ)に\*

\*逆流を通してロウ異性化油を流すことにより調製した。このシリカカラムを24℃、供給流速20cc/分に維持した。

【0040】

【表3】

泡立ち特性

ベースストック	シリカゲル			シリカゲル
	グレード12			グレード646
連続番号1	180/0			50/0
連続番号2	測定せず(NM)			0/0
連続番号3	測定せず(NM)			70/0
ベースストック				
消泡剤 <sup>1)</sup>	50 ppm	100 ppm	200 ppm	20 ppm
連続番号1*	155/0	135/0	35/0	0/0
連続番号2*	NM	NM	NM	0/0
連続番号3*	NM	NM	NM	0/0
全体評価	失格			合格
日光安定性試験	行なわず			> 107日

- \* 連続番号1は75°Fで実施
- 連続番号2は200°Fで実施
- 連続番号3は200°Fで加熱し、75°Fで冷却し、次いで試験を行なった。

1) 消泡剤はダウコーニング社のPC 1244(シリコーン消泡剤)である

泡立ち試験はASTM D892法による。

【0041】(例3)許容できない色ASTM色=0。 ※シリカの処理能力を測定した。その結果を表4に示す。

5のロウ異性化油を、2つの異なったグレードのシリカ 【0042】

を用いて処理し、色に対するシリカの吸着の効果及びシ ※30 【表4】

実験	グレード	孔径(Å)	gm SiO <sub>2</sub>	ml 油	色	容量(ml/g)
1	12	22	860	2200	0.1	2.5
2	12	22	826	1500	0.1	2.0
3	646	150	388	3800	0.0	10.0
4	646	150	377	14500	0.0	39.0

【0043】これらの試験は、従来のSiO<sub>2</sub>-12よりもSiO<sub>2</sub>-646で操作する方が利益があることを示している。着色体の漏れだし迄の容量は、孔径150Åの材料が孔径22Åの材料よりも略20倍高い。 ★測定するために追加の試験実験を行った。その結果を表5に示す。

【0045】

【表5】

【0044】(例4)シリカゲル#646の最大容量を★

実験	シリカ グレード	孔径(Å)	gm SiO <sub>2</sub>	ml 油	色	容量 (ml/g)
BT	646	150	109	0-4000	0.0	37.0
				4000-8000	0.1	73.0
				8000-17000	0.2	156.0

【0046】約109gのシリカ646を含む固定床(1×25インチ)を逆流に(upflow)通してロウ異性化油を流すことにより処理されたサンプルを調製 50 した。このカラムのシリカを、24℃に維持し、原料の流速を20cc/分とした。カラムからの流出液の色漏れを、集めた体積について観察した結果を表5に示す。

【0047】(例5)許容できない酸素付加体含量を有する異性化油を許容できる酸素付加体含量を有する油に転化する吸着剤の能力を調べた。その結果を表6に示す。処理前に前記油は酸素付加体含量が2300ppmで\*

\*あった。  
【0048】  
【表6】

SiO <sub>2</sub> グレード	SiO <sub>2</sub> (g)	異性化油(ml)	酸素付加体(ppm)
646	104	300	220
12	820	500	536

【0049】(例6)シリカ646を用いて汚染された異性化油から有害物質を吸着すると、汚染物質を除いて油の性能を改善し、しかも汚染されていない異性化油又は典型的なハイドロファイニングに付された異性化油に較べて油の特性を変えず、汚染されていない異性化油又はハイドロファイニングされた異性化油に比肩しうる油を生成した。これらの結果を表7、8及び9に示す。 ※

※【0050】以下に結果を報告する複数の油は、清浄な異性化油、時間の経過により汚染された異性化油、製造時に汚染されていた異性化油、及び製造時に汚染されていたがハイドロファイニングされた又はシリカで処理された異性化油、に識別される。

【0051】  
【表7】

	清浄な異性化油	時間経過により汚染された油	製造時に汚染されていた油	製造時に汚染されたハイドロファイニングされた油	製造時に汚染されていたがシリカで清浄にした油
1720cm <sup>-1</sup> でのIRピーク	NO	NO	NO	NO	NO
酸素付加体、ppm	Nil	500	1.500	Nil	Nil
KV 100℃, cSt	5.82	5.82	5.84	5.83	5.83
VI	139	143	143	142	142
NOACK、重量損失	9.1	8.8	7.8	7.5	8.2
流動点、℃	-21	-21	-18	-18	-18
引火点、℃	234	236	239	239	240

【0052】

★ ★【表8】

清浄な異性化油	時間経過により汚染された油 Purfleet Tank 8587	製造時に汚染されていた油 Rawley Tank 524	製造時に汚染されたハイドロファイニングされた油	製造時に汚染されていたがシリカで清浄にした油
---------	-------------------------------------	---------------------------------	-------------------------	------------------------

泡

ベースストック

ステージ1	100-0	400-0	140-0	20-0	50-0
ステージ2	20-0	10-0	50-0	0-0	0-0
ステージ3	100-0	350-0	250-0	20-0	70-0

消泡剤を20 ppm配合

ステージ1	0-0	90-0	200-0	0-0	0-0
ステージ2	0-0	20-0	100-0	0-0	0-0
ステージ3	0-0	120-0	300-0	0-0	0-0
総合評価	合格	失格	失格	合格	合格

消泡剤を50 ppm配合

ステージ1	—	0-0	290-0	—	—
ステージ2	—	0-0	350-0	—	—
ステージ3	—	0-0	350-0	—	—
総合評価	—	合格	失格	—	—

【0053】

【表9】



	15	16	16	16	16
	清浄な 異性化油	時間経過により汚染 された油 Purfleet Tank 8587	製造時に汚染され ていた油 Fawley Tank 524	製造時に汚染され ハイドロファイニ ングされた油	製造時に汚染され ていたがシリカで 清浄にした油
USC					
分解温度、℃	184	185	183	185	185
イニシエーター指数	18.6	16.6	14.6	19.3	19.1
IP 306					
触媒せず					
揮発性酸	8.3	7.4	11	4.6	7.6
溶解性酸	26	58	87	54	42
全酸	55	65	77	59	49
スラッジ	1.3	1.0	0.9	0.9	1.0
ストップ%	19	22	26	20	—
触媒したもの					
揮発性酸	8.5	7.6	11	1.5	6.4
溶解性酸	45	36	51	26	36
全酸	54	43	61	27	19
スラッジ	1.5	0.7	0.7	0.5	0.6
ストップ%	19	15	20	9.2	14
PETTER M-1					
ラッカーメリット					
-Land 1	0.0	1.2	0.4	0.0	4.5
-Land 2	7.7	4.7	3.3	2.2	9.9
カーボンフィル、%					
-グループ1	22	30	48	22	22
-グループ2	44	41	45	38	38

## フロントページの続き

(72)発明者 クレイグ ヤング サボック  
アメリカ合衆国、ニュージャージー  
07960, モリスタウン, スカイライン ド  
ライブ 36

(72)発明者 ロッコ アンソニー フィアト  
アメリカ合衆国, ニュージャージー  
07920, バスキング リッジ, ウェクスフ  
ォード ウエイ 27

(72)発明者 エドワード ニッセン  
アメリカ合衆国, ニュージャージー  
07055, パサイック, プールバード 265