(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0128493
(43) 공개일자 2023년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 29/00* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01) *B01J 29/72* (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/026 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7024199
(22) 출원일자(국제) 2021년12월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년07월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/064272
(87) 국제공개번호 WO 2022/146735
국제공개일자 2022년07월07일
(30) 우선권주장
17/138,068 2020년12월30일 미국(US)

(71) 출원인
셰브런 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자
짱, 이화
미국 캘리포니아주 94583-0806 샌래몬 피.오. 박스 6006 셰브런코포레이션 내
오조, 아데올라 플로렌스
미국 캘리포니아주 94583-0806 샌래몬 피.오. 박스 6006 셰브런코포레이션 내
레이, 판-다오
미국 캘리포니아주 94583-0806 샌래몬 피.오. 박스 6006 셰브런코포레이션 내
(74) 대리인
특허법인충정

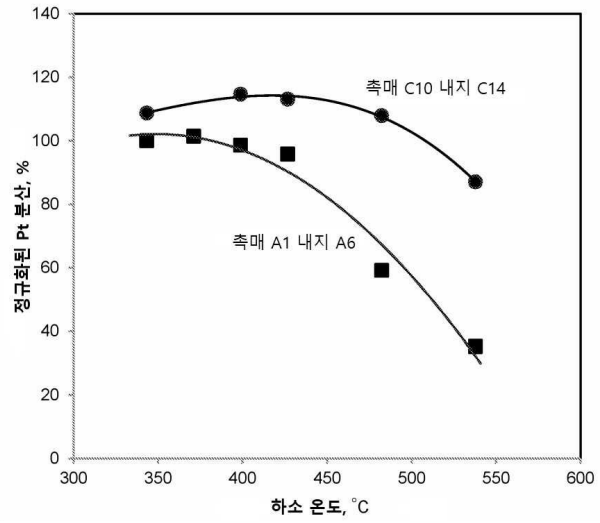
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 열 안정성을 갖는 가수소이성질화 촉매**

(57) 요 약

개선된 열 안정성 및 금속 분산 특성을 가지는 가수소이성질화 촉매의 제조 방법, 이로부터 제조된 촉매 및 이 촉매를 이용한 베이스 오일 생성물 제조 공정이 개시된다. 촉매는 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나를 포함하는 조성물로부터 제조되고, 조성물은 전형적으로 8-10족 금속 조성물의 함침을 통해 8-10족 금속을 함유하도록 개질된다. 촉매는 가수소이성질화 조건 하에서 촉매를 탄화수소 공급원료와 접촉시킴으로써 탈왁스된 베이스 오일 생성물을 생성하는 데 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/10 (2013.01)
B01J 29/005 (2013.01)
B01J 29/708 (2013.01)
B01J 29/7261 (2013.01)
B01J 29/7461 (2013.01)
B01J 35/0066 (2013.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

베이스 오일을 포함하는 탈왁스된 생성물을 제조하는 데 유용한 가수소이성질화 촉매 제조 방법으로서,

SSZ-91 분자체를 희토류 금속으로 개질된 알루미나 및 임의로, 내화성 무기 산화물 담체 전구체와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계로서, 혼합물이 약 5 내지 약 80 wt.% 범위의 SSZ-91 분자체 함량을 가지는 단계;

혼합물로부터 형상화된 미립자 물질을 형성하고, 미립자 물질을 건조시키는 단계;

건조된 미립자 물질을 하소시키는 단계;

하소된 미립자 물질을 8-10족 금속 화합물을 포함하는 용액과 접촉시켜 촉매 전구체 물질을 형성하고, 촉매 전구체 물질을 건조시키는 단계; 및

건조된 촉매 전구체 물질을 하소시켜 가수소이성질화 촉매를 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 SSZ-91 분자체가 ZSM-48 유형 제올라이트 물질을 포함하고, 상기 분자체가

총 ZSM-48-유형 물질의 적어도 70%의 폴리타입 6;

0 내지 3.5 중량%의 양의 EUO-유형 상; 및

1 내지 8의 평균 종횡비를 가지는 결정자를 포함하는 다결정성 응집체 모르폴로지를 가지는 것인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 내화성 무기 산화물 담체 전구체가 실리카, 알루미나, 세리아, 티타니아, 마그네시아, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 매트릭스 물질 및/또는 매트릭스 물질의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 내화성 무기 산화물 담체 전구체가 알루미나, 실리카-알루미나 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 매트릭스 물질 및/또는 매트릭스 물질의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 희토류 금속이 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 스칸듐, 이트륨 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 알루미나가 보에마이트, 슈도보에마이트, γ-알루미나, η-알루미나, Θ-알루미나, δ-알루미나, χ-알루미나, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알루미나가 보에마이트, 슈도보에마이트, γ-알루미나, Θ-알루미나 또는 이들의 혼합물인, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 알루미나가 보에마이트, 슈도보에마이트 또는 γ-알루미나를 포함하는 것인, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 희토류 금속으로 개질된 알루미나가 다음 특성: 100-300 m^2/g, 또는 110-250 m^2/g, 또는 120-200 m^2/g 범위의 표면적; 2.5-105 nm 범위의 기공 부피 0.6-2.0 cc/g, 또는 0.65-1.8 cc/g, 또는 0.7-1.5 cc/g의 기공 직경 범위, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 가지는 것인, 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 희토류 금속으로 개질된 알루미나가 약 1-20 wt.% 또는 1.5-15 wt.% 또는 2-10 wt.% 범위의 란타넘 함량을 가지는 란타넘으로 개질된 보에마이트 또는 γ-알루미나인, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 란타넘으로 개질된 알루미나가 다음 특성: 100-300 m^2/g, 또는 110-250 m^2/g, 또는 120-200 m^2/g 범위의 표면적; 2.5-105 nm 범위의 기공 부피 0.6-2.0 cc/g, 또는 0.65-1.8 cc/g, 또는 0.7-1.5 cc/g의 기공 직경 범위, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 가지는 것인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 형상화된 미립자 물질이 분말, 과립, 성형품 또는 압출물 형태인, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 형상화된 미립자 물질이 약 90-150 ℃ 범위의 온도에서 건조되고 약 260-650 ℃ 범위의 온도에서 하소되는 압출물인, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 8-10족 금속 화합물을 포함하는 용액이 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 8-10족 금속을 포함하는 것인, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 하소된 미립자 물질이 용액과 약 20-80 ℃ 범위의 온도에서 약 0.1-2 시간 동안 접촉되는 것인, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 촉매 전구체 물질이 약 90-150 ℃ 범위의 온도에서 건조되고, 약 260-650 ℃ 범위의 온도에서 하소되는 것인, 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 가수소이성질화 촉매가 약 0-85 wt.%의 내화성 무기 산화물 담체, 약 5-85 wt.%의 희토류 금속으로 개질된 알루미나, 약 25-85 wt.%의 총 분자체 함량, 약 0.1-1.0 wt.%의 총 활성 금속 함량, 및 약 0-10 wt.%의 총 촉진제 함량을 포함하는 것인, 방법.

청구항 18

SSZ-91 분자체를 포함하는 가수소이성질화 촉매의 귀금속 분산 및 열 안정성을 개선하는 방법으로서, 제1항의 방법에 따라 가수소이성질화 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 귀금속 분산이 동일한 SSZ-91 분자체, 동일한 내화성 무기 산화물 담체 전구체, 및 알루미나가 희토류 금속으로 개질되지 않는다는 점만 상이한 동일한 알루미나를 포함하는 촉매와 비교해서 적어도 약 2%, 또는 4%, 또는 8%, 또는 10% 증가되는 것인, 방법.

청구항 20

제1항의 방법에 따라 제조된 가수소이성질화 촉매.

청구항 21

베이스 오일 생성물 제조 공정으로서, 상기 공정은 베이스 오일 공급원료를 가수소이성질화 조건 하에서 제20항의 가수소이성질화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원 상호참조

[0002] 본 출원은 2020년 12월 30일에 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 17/138,068의 우선권을 주장하고, 이의 개시물은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 탄화수소 공급원료로부터 베이스 오일(base oil)을 생성하는 데 유용한 개선된 열 안정성을 갖는 가수소이성질화 촉매 및 공정.

배 경 기 술

[0005] 탄화수소 공급원료로부터 베이스 오일을 생성하기 위한 가수소이성질화 촉매적 탈왁스 공정은 공급물을 수소 존재 하의 탈왁스 촉매 시스템을 함유하는 반응기에 도입하는 것을 포함한다. 반응기 내에서, 공급물은 가수소이성질화 탈왁스 조건 하에서 가수소이성질화 촉매와 접촉하여 이성질화된 스트림을 제공한다. 가수소이성질화는 방향족 물질 및 잔류 질소 및 황을 제거하고, 노르말 파라핀을 이성질화하여 베이스 오일의 저온 특성을 개선한다. 이성질화된 스트림은 추가로 제2 반응기에서 가수소마무리처리 촉매와 접촉되어 베이스 오일 생성물로부터 미량의 임의의 방향족 물질, 올레핀 제거, 색상 개선 등이 일어날 수 있다. 가수소마무리처리 유닛은 알루미나 지지체 및 귀금속, 전형적으로 팔라듐, 또는 팔라듐과 조합된 백금을 포함하는 가수소마무리처리 촉매를 포함할 수 있다.

[0006] 전형적인 가수소이성질화 촉매적 탈왁스 공정에서 일반적으로 직면하는 어려움은 무엇보다도 하나 이상의 생성물에 대한 관련 생성물 규격, 예컨대 운점, 유동점, 점도 및/또는 점도 지수 한계를 충족시키고, 한편으로는 또한 양호한 생성물 수율을 유지하는 생성물을 제공하는 것을 포함한다. 또한, 생성물 품질을 추가로 개선시키기 위한 예를 들어 가수소마무리처리 동안의 추가 고도화가 예를 들어 방향족 물질 함량을 감소시키기 위해 방향족 물질을 포화시킴으로써 색상 및 산화 안정성을 위해 사용될 수 있다. 그러나 상류 가수소처리 및 가수소열분해 공정으로부터의 잔류 유기 황 및 질소의 존재는 하류 공정 및 최종 베이스 오일 생성물 품질에 유의한 영향을 미칠 수 있다.

[0007] 직쇄 파라핀의 가수소탈왁스는 가수소이성질화, 분지의 재분배 및 2차 가수소이성질화를 포함하여 많은 가수소전환 반응을 수반한다. 연속적인 가수소이성질화 반응은 분지의 재분배가 동반되는 증가된 분지화 정도를 초래한다. 증가된 분지화는 일반적으로 사슬 열분해 가능성을 증가시켜서, 더 큰 연료 수율 및 베이스 오일/루브(lube) 수율 손실을 초래한다. 따라서 가수소이성질화 전이 종의 형성을 포함하여 이러한 반응의 최소화는 증가된 베이스 오일/루브 수율을 초래할 수 있다.

[0008] 추가로, 개선된 귀금속 분산 및 촉매 열 안정성을 통해 과도한 사슬 열분해가 감소될 수 있고 이성질화 활성이 증가될 수 있다고 믿는다. 이렇게 함으로써 촉매 노화 성능(내구성)도 개선될 수 있고, 이렇게 함으로써 이러한 촉매는 증가된 수명주기 시간을 입증할 수 있고, 수명주기가 연장된 생성물의 수율 개선을 초래한다.

[0009] 따라서 바람직하지 않은 열분해 및 가수소이성질화 반응을 감소시키는 촉매를 사용하여 왁스 분자를 이성질화하기 위해서 및 촉매의 개선된 금속 분산 및 열 안정성을 제공하기 위해서 베이스 오일/루브 생성을 위한 더 견고한 촉매가 필요하다. 따라서, 촉매, 촉매 시스템, 이러한 촉매를 생성하는 방법 및 공정 뿐만 아니라 이러한 촉매의 사용을 통해 생성되는 베이스 오일/루브 생성물에 대한 지속적인 필요가 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 실시예에 기재된 촉매의 정규화된 백금 분산을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 발명의 요약

[0012] 본 발명은 가수소이성질화 촉매의 제조 방법, 그로부터 제조된 촉매, 및 왁스 함유 탄화수소 공급원료를 베이스 또는 루브 오일을 포함하는 고급 생성물로 전환하는 공정에 관한 것이다. 상기 방법 및 그로부터 제조된 촉매는 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나를 포함하는 촉매 조성물을 사용한다. 그 방법에 따라 제조된 촉매는 일반적으로 적절한 탄화수소 공급원료를 제공하고 촉매를 공급원료와 접촉시켜 가수소탈왁스된 생성물을 제공함으로써 가수소이성질화 공정에서 사용된다. 가수소이성질화 공정은 지방족, 비분지화된 파라핀계 탄화수소(n-파라핀)를 이소파라핀 및 시클릭 종으로 전환시켜, 공급원료와 비교하여 베이스 오일 생성물의 유동점 및 운점을 감소시킨다. SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나의 조합으로부터 형성된 촉매는 희토류로 개질된 알루미나를 첨가하지 않고 SSZ-91 촉매를 단독으로 사용하여 생성된 촉매와 비교할 때 개선된 금속 분산 및 열 안정성 특성을 유리하게 가진다는 것이 발견되었다. 일부 경우에서, 완성된 가수소이성질화 촉매는 공급원료를 가수소가공하여 베이스 오일 생성물을 생성하는 데 특히 적합하다.

[0013] 한 측면에서, 본 발명은 적합한 탄화수소 공급물스트림의 가수소가공을 통해 베이스 오일을 포함하는 탈왁스 생성물을 제조하는 데 유용한 가수소이성질화 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만, 본 발명의 목적 중 하나는 예를 들어 촉매 내의 개선된 금속 분산을 포함하여 개선된 열 안정성 특성을 가지는 가수소이성질화 촉매를 제공하는 것이다. 이러한 유익한 특성은 일반적으로 개선된 촉매 성능을 초래하고, 가수소이성질화 공정에서 사용하는 동안 촉매 수명을 연장시킨다.

[0014] 가수소이성질화 촉매 조성물을 제조하는 방법은 일반적으로 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나를 혼합하는 단계, 혼합물로부터 형상화된 미립자 물질을 형성하는 단계, 미립자를 건조시키고 하소시키는 단계, 하소된 미립자에 8-10족 금속을 함침시켜 촉매 전구체를 형성하는 단계, 및 촉매 전구체를 건조시키고 하소시켜 촉매를 형성하는 단계를 포함한다. 매트릭스 물질, 및 주기율표의 6족 내지 10족 및 14족으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질제가 또한 촉매 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 개질제는 2족 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[0015] 가수소이성질화 공정에서 촉매를 사용하는 공정은 일반적으로 탄화수소 공급원료를 가수소이성질화 조건 하에서 가수소이성질화 촉매와 접촉시켜 베이스 오일 생성물 또는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 가수소이성질화 촉매로부터의 생성물은 그 자체가 베이스 오일 생성물일 수 있거나, 또는 베이스 오일 생성물을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0016] **상세한 설명**

[0017] 하나 이상의 측면의 예시적인 구현예가 본원에 제공되지만, 개시된 공정들은 많은 기술을 사용하여 구현될 수 있다. 본 개시물은 본원에 예시되고 기재된 임의의 예시적인 설계 및 구현예를 포함하여, 본원에 예시된 예시적 또는 구체적 구현예, 도면 및 기술에 제한되지 않으며, 첨부된 청구범위의 등가물 전범위와 함께 첨부된 청구범위의 범위 내에서 수정될 수 있다.

[0018] 달리 지시되지 않는 한, 다음 용어, 전문용어 및 정의가 본 개시물에 적용 가능하다. 용어가 본 개시물에서 사용되지만 본원에서 구체적으로 정의되지 않은 경우에는, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed(1997)으로부터의 정의가 적용될 수 있으며, 단 정의는 본원에 적용된 임의의 다른 개시물 또는 정의와 상충하지 않거나, 또는 그 정의가 적용되는 임의의 청구항을 무한정이게 또는 불가능하게 하지 않는다. 본원에 참고로 포함된 임의의 문서에 의해 제공된 임의의 정의 또는 용법이 본원에 제공된 정의 또는 용법과 상충하는 경우에는, 본원에 제공된 정의 또는 용법이 적용되는 것으로 이해해야 한다.

[0019] "API 비중"은 ASTM D4052-11에 의해 결정되는 바와 같은 물과 비교한 석유 공급원료 또는 생성물의 비중을 지칭한다.

[0020] "점도 지수"(VI)는 ASTM D2270-10(E2011)에 의해 결정되는 바와 같은 윤활제의 온도 의존성을 나타낸다.

[0021] "진공 가스 오일"(VGO)은 베이스 오일로 고도화하기 위해 가수소가공 유닛 또는 방향족 물질 추출로 보낼 수 있는 원유 진공 증류의 부산물이다. VGO는 일반적으로 0.101 MPa에서 343 ℃(649 °F) 내지 593 ℃(1100 °F)의 비등 범위 분포를 갖는 탄화수소를 포함한다.

[0022] "처리", "처리된", "고도화하다", "고도화하는" 및 "고도화된"은 오일 공급원료와 함께 사용될 때 가수소가공으로 가공되고 있거나 가공된 공급원료, 또는 생성된 물질 또는 조 생성물이 공급원료의 분자량 감소, 공급원료의 비점 범위 감소, 아스팔텐 농도 감소, 탄화수소 자유 라디칼 농도 감소, 및/또는 불순물, 예컨대 황, 질소, 산소, 할라이드 및 금속 양 감소를 가지는 것을 기술한다.

[0023] "가수소가공"은 바람직하지 않은 불순물을 제거하고/거나 공급원료를 원하는 생성물로 전환하기 위한 목적으로 탄소질 공급원료를 더 높은 온도 및 압력에서 수소 및 촉매와 접촉시키는 공정을 지칭한다. 가수소가공 공정의 예는 가수소열분해, 가수소처리, 촉매적 탈왁스 및 가수소마무리처리를 포함한다.

[0024] "가수소열분해"는 수소화 및 탈수소화가 탄화수소의 열분해/단편화를 수반하는 공정, 예를 들어 더 무거운 탄화수소를 더 가벼운 탄화수소로 전환하는 것, 또는 방향족 물질 및/또는 시클로파라핀(나프텐)을 비시클릭(non-cyclic) 분지화된 파라핀으로 전환하는 것을 지칭한다.

[0025] "가수소처리"는 전형적으로 가수소열분해와 함께 황 및/또는 질소 함유 탄화수소 공급물을 감소된 황 및/또는 질소 함량을 갖는 탄화수소 생성물로 전환하고 (각각) 황화수소 및/또는 암모니아를 부산물로 생성하는 공정을 지칭한다. 수소 존재 하에 수행되는 이러한 공정 또는 단계는 탄화수소 공급원료의 구성요소(예를 들어, 불순물)의 가수소탈황, 가수소탈질소, 가수소탈금속 및/또는 가수소탈방향족, 및/또는 공급원료 중의 불포화 화합물의 수소화를 포함한다. 가수소처리 유형 및 반응 조건에 의존하여, 가수소처리 공정의 생성물은 예를 들어 개선된 점도, 점도 지수, 포화물 함량, 저온 특성, 휘발성 물질 및 탈분극을 가질 수 있다. 용어 "가드층"(guard layer) 및 "가드 베드"(guard bed)는 본원에서는 동의어로 및 호환가능하게 사용될 수 있으며 가수소처리 촉매 또는 가수소처리 촉매층을 지칭한다. 가드층은 탄화수소 탈왁스를 위한 촉매 시스템의 구성요소일 수 있고, 적어도 하나의 가수소이성질화 촉매로부터 상류에 배치될 수 있다.

[0026] "촉매적 탈왁스" 또는 가수소이성질화는 수소 존재 하에서 촉매와 접촉함으로써 노르말 파라핀이 그의 더 분지화된 대응물로 이성질화되는 공정을 지칭한다.

[0027] "가수소마무리처리"는 미량의 방향족 물질, 올레핀, 착색제(color body) 및 용매를 제거함으로써 가수소마무리처리된 생성물의 산화 안정성, UV 안정성 및 외관을 개선하는 것을 의도한 공정을 지칭한다. UV 안정성은 자외선 및 산소에 노출될 때의 시험 중인 탄화수소의 안정성을 지칭한다. 불안정성은 통상 Hoc 또는 흐림으로 보이는 가시적 침전물이 형성되거나, 또는 자외선 및 공기에 노출될 때 더 어두운 색이 발색될 때 지시된다. 가수소마무리처리에 대한 일반적인 설명은 미국 특허 번호 3,852,207 및 4,673,487에서 발견할 수 있다.

[0028] 용어 "수소"(Hydrogen) 또는 "수소"(hydrogen)는 수소 자체 및/또는 수소 공급원을 제공하는 화합물 또는 화합물들을 지칭한다.

[0029] "절단점"은 미리 결정된 분리 정도가 도달되는 진비점(TBP) 곡선의 온도를 지칭한다.

[0030] "유동점"은 제어된 조건 하에서 오일이 흐르기 시작하는 온도를 지칭한다. 유동점은 예를 들어 ASTM D5950에 의해 결정될 수 있다.

[0031] "운점"은 오일이 명시된 조건 하에서 냉각될 때 루브 베이스 오일 샘플이 헤이즈를 발생시키기 시작하는 온도를 지칭한다. 루브 베이스 오일의 운점은 그의 유동점과 상보적이다. 운점은 예를 들어 ASTM D5773에 의해 결정될 수 있다.

[0032] "TBP"는 ASTM D2887-13에 의한 모의 증류(SimDist)에 의해 결정되는 바와 같은 탄화수소류 공급물 또는 생성물의 비점을 지칭한다.

[0033] "탄화수소류", "탄화수소" 및 유사한 용어는 탄소 및 수소 원자만을 함유하는 화합물을 지칭한다. 탄화수소에 특정 기가 있을 경우 특정 기의 존재를 지시하는 데 다른 식별자를 사용할 수 있다(예를 들어, 할로겐화 탄화수소는 탄화수소에 동등한 수의 수소 원자를 대체하는 하나 이상의 할로겐 원자의 존재를 지시한다).

[0034] 용어 "주기율표"는 2007년 6월 22일자 IUPAC 원소 주기율표 버전을 지칭하고, 주기율표 족의 번호매김 체계는 Chem. Eng. News, 63(5), 26-27(1985)에 기재된 바와 같다. "2족"은 IUPAC 2족 원소, 예를 들어 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 지칭한다. "6족"은 IUPAC 6족 원소, 예를 들어 크로뮴(Cr), 몰리브데넘(Mo) 및 텅스텐(W)을 지칭한다. "7족"은 IUPAC 7족 원소, 예를 들어 망가니즈(Mn), 레늄(Re) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 지칭한다. "8족"은 IUPAC 8족 원소, 예를 들어 철(Fe), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 지칭한다. "9족"은 IUPAC 9족 원소, 예를 들어 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir)

및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 지칭한다. "10족"은 IUPAC 10족 원소, 예를 들어 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 지칭한다. "14족"은 IUPAC 14족 원소, 예를 들어 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 지칭한다.

[0035] 특히 "촉매 지지체"라는 용어에서 사용되는 바와 같은 용어 "지지체"는 촉매 물질이 부착되는 전형적으로 높은 표면적을 갖는 고체인 통상적인 물질을 지칭한다. 지지체 물질은 불활성일 수 있거나 또는 촉매 반응에 참여할 수 있으며, 다공성일 수 있거나 또는 비다공성일 수 있다. 전형적인 촉매 지지체는 다양한 종류의 탄소, 알루미나, 실리카 및 실리카-알루미나, 예를 들어 비정질 실리카 알루미네이트, 제올라이트, 알루미나-보리아, 실리카-알루미나-마그네시아, 실리카-알루미나-티타니아 및 다른 제올라이트 및 다른 복합 산화물을 첨가함으로써 얻은 물질을 포함한다.

[0036] "분자체"는 프레임워크 구조 내에 분자적 치수의 균일한 기공을 가지는 물질을 지칭하고, 이렇게 해서 분자체의 유형에 의존하여 특정 분자들만 분자체의 기공 구조에 접근할 수 있고 반면에 다른 분자는 예를 들어 분자 크기 및/또는 반응성 때문에 배제된다. 용어 "분자체" 및 "제올라이트"는 동의어이며, (a) 중간 및 (b) 최종 또는 표적 분자체 및 (1) 직접 합성 또는 (2) 결정화후 처리(2차 변형)에 의해 생성된 분자체를 포함한다. 2차 합성 기술은 헤테로원자 격자 치환 또는 다른 기술에 의해 중간 물질로부터 표적 물질의 합성을 허용한다. 예를 들어, 알루미노실리케이트는 중간체 보로실리케이트로부터 B 대신 Al의 결정화후 헤테로원자 격자 치환에 의해 합성될 수 있다. 이러한 기술은 예를 들어 미국 특허 번호 6,790,433에 기재된 바와 같이 알려져 있다. 제올라이트, 결정성 알루미노포스페이트 및 결정성 실리코알루미노포스페이트가 분자체의 대표 예이다.

[0037] 본 개시물에서는, 조성물 및 방법 또는 공정이 종종 다양한 구성요소 또는 단계를 "포함하는"이라는 용어로 기재되지만, 조성물 및 방법은 달리 언급되지 않는 한 또한 다양한 구성요소 또는 단계로 "본질적으로 이루어질" 수 있거나 또는 "이루어질" 수 있다.

[0038] 용어 "a", "an" 및 "the"는 복수 대체물, 예를 들어 적어도 하나를 포함하는 것을 의도한다. 예를 들어, "전이 금속" 또는 "알칼리 금속"의 개시는 달리 명시되지 않는 한 하나의 전이 금속 또는 알칼리 금속, 또는 하나 초과의 전이 금속 또는 알칼리 금속의 혼합물 또는 조합을 포함하는 것을 의도한다.

[0039] 본원의 상세한 설명 및 청구범위 내의 모든 수치는 지시된 값이 "약" 또는 "대략"으로 수식되고, 관련 분야의 통상의 기술을 가진 자에 의해 예상되는 실험 오차 및 변동을 고려한다.

[0040] 한 측면에서, 본 발명은 가수소이성질화 촉매의 제조 방법, 및 그로부터 형성된 촉매이며, 촉매는 베이스 오일 및 루브 오일을 포함하는 탈왁스 생성물을 제조하는 데 유용하다. 가수소이성질화 촉매 조성물은 일반적으로 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 것을 임의로 예를 들어 매트릭스(지지체) 물질을 포함하는 다른 구성요소와 함께 포함한다. 촉매 조성물은 8-10족 금속으로 개질되고, 또한 주기율표의 6족 내지 10족 및 14족으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질제를 포함할 수 있다. 개질제는 주기율표의 2족 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[0041] 가수소이성질화 촉매의 제조 방법은 SSZ-91 분자체를 희토류 금속으로 개질된 알루미나 및 임의로, 내화성 무기 산화물 담체 전구체와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 혼합물은 일반적으로 약 5 내지 약 80 wt.%의 범위의 SSZ-91 분자체 함량을 가지며, 형상화된 미립자 물질로 형성되고, 건조되고 하소된다. 하소된 미립자 물질을 추가로 8-10족 금속 화합물을 포함하는 용액과 접촉시켜 촉매 전구체 물질을 형성한 다음, 촉매 전구체 물질을 건조시키고 건조된 촉매 전구체 물질을 하소시켜 가수소이성질화 촉매를 형성한다.

[0042] 추가 측면에서, 본 발명은 베이스 오일을 포함하는 탈왁스 생성물을 제조하는 데 유용한 가수소이성질화 공정에 관한 것으로, 이 공정은 탄화수소 공급원료를 가수소이성질화 조건 하에서 가수소이성질화 촉매와 접촉시켜 베이스 오일 생성물 또는 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 공급원료를 먼저 가수소이성질화 촉매 조성물과 접촉시켜 제1 생성물을 제공한 후 제1 생성물을 필요에 따라 하나 이상의 다른 촉매 조성물과 접촉시켜 제2 생성물을 생성할 수 있다. 대안으로, 탄화수소 공급원료를 먼저 필요에 따라 이러한 다른 촉매 조성물과 접촉시킨 후, 그로부터의 하나 이상의 생성물 스트림을 가수소이성질화 촉매와 접촉시킬 수 있다. 그러한 배열체로부터의 생성물은 그 자체가 베이스 오일 생성물일 수 있거나, 또는 베이스 오일 생성물을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0043] 가수소이성질화 촉매 시스템 및 공정에 사용되는 SSZ-91 분자체는 예를 들어 미국 특허 번호 9,802,830; 9,920,260; 10,618,816; 및 WO2017/034823에서 기재된다. SSZ-91 분자체는 일반적으로 ZSM-48 유형 제올라이트 물질을 포함하고, 분자체는 총 ZSM-48 유형 물질의 적어도 70%의 폴리타입(polytype) 6; 0 내지 3.5 중량%의 양

의 EUO-유형 상; 및 1 내지 8의 평균 종횡비를 가지는 결정자(crystallite)를 포함하는 다결정성 응집체 모르폴로지를 가진다. SSZ-91 분자체의 산화알루미늄에 대한 산화규소의 몰비는 40 내지 220 또는 50 내지 220 또는 40 내지 200 범위일 수 있다. 일부 경우에서, SSZ-91 분자체는 총 ZSM-48 유형 물질의 적어도 70%의 폴리타입 6; 0 내지 3.5 중량%의 양의 EUO-유형 상; 및 1 내지 8의 평균 종횡비를 가지는 결정자를 포함하는 다결정성 응집체 모르폴로지를 가진다. 일부 경우에서, SSZ-91 물질은 생성물에 존재하는 총 ZSM-48 유형 물질의 적어도 90%의 폴리타입 6로 구성된다. 폴리타입 6 구조는 Structure Commission of the International Zeolite Association에 의해 프레임워크 코드 *MRE가 주어졌다. 용어 "*MRE-유형 분자체" 및 "EUO-유형 분자체"는 Atlas of Zeolite Framework Types, eds. Ch. Baerlocher, L.B. Mccusker 및 D.H. Olson, Elsevier, 6th revised edition, 2007 및 International Zeolite Association 웹사이트(http://www.iza-online.org)의 Database of Zeolite Structure에 기재된 바와 같이 International Zeolite Association 프레임워크가 지정된 모든 분자체 및 그의 이소타입을 포함한다.

[0044] 앞서 언급한 특허는 SSZ-91 분자체, 그의 제조 방법 및 그로부터 형성된 촉매에 관한 추가 세부사항을 제공한다.

[0045] 희토류로 개질된 알루미나는 일반적으로 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 스칸듐, 이트륨, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 희귀 금속으로 개질될 수 있다. 특정 경우에, 희토류로 개질된 알루미나는 보에마이트, 슈도보에마이트, γ-알루미나, Θ-알루미나 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 알루미나이고, 여기서 희토류 개질제는 란타넘을 포함한다. 일반적으로, 희토류 금속 함량은 약 1-20 wt.% 또는 1.5-15 wt.% 또는 2-10 wt.% 범위이다.

[0046] 희토류로 개질된 알루미나는 관련 분야에 알려진 방법에 따라 제조될 수 있거나, 또는 상업적 공급처(예를 들어, Sasol, Kaiyong, PIDC)로부터 얻을 수 있다. 희토류로 개질된 알루미늄 물질의 적합한 제조 방법 및 관련 일반 정보는 US 7163963 및 유사한 특허에 개시되어 있다. 예를 들어, 희토류 금속 화합물은 희토류 금속 화합물을 알루미늄 포함 물질과 혼련함으로써, 또는 대안으로, 희토류 금속 화합물의 용액을 알루미늄 포함 물질에 도포함으로써 알루미늄 포함 물질 상에 도포될 수 있고, 이렇게 함으로써 희토류로 개질된 알루미나 전구체를 형성한다. 하나 초과의 희토류 금속 화합물이 동일한 도포 단계에서 또는 상이한 도포 단계들에서 알루미늄 함유 화합물에 도포되어 촉매를 제조할 수 있다.

[0047] 희토류 금속 화합물은 희토류 금속 양이온 및 반대이온, 예컨대 음이온 및 음이온의 임의의 수화된 형태를 포함하는 염일 수 있다. 예는 니트레이트, 임의의 알카노에이트, 예컨대 옥타노에이트, 옥살레이트, 카르보네이트, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 임의의 할라이드 및 술페이트를 포함한다. 적합한 희토류 금속 화합물은 적합한 용매 예컨대 물, 또는 톨루엔, 메탄올, 아세톤, 에탄올 또는 이들의 혼합물 같은 유기 용매에 가용성인 희토류 원소의 화합물을 포함한다. 일부 경우에서, 희토류 원소는 수용성일 수 있다. 적합한 화합물은 또한 희토류 금속의 수화된 니트레이트 염을 포함할 수 있다. 희토류 원소 중 임의의 하나 또는 조합이 희토류 화합물을 포함할 수 있지만, 화합물의 적어도 하나의 금속은 3가일 수 있고, 일부 경우에서는 이트륨, 란타넘, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 및 가돌리늄으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0048] 임의의 적합한 방법이 희토류 금속 화합물을 도포하는 데 사용될 수 있지만, 일부 경우에서는 함침이 특히 유용한 방법이다. 함침은 주위 압력 하에서 또는 주위 압력 미만에서(즉, 서브-주위 압력 하에서) 수행될 수 있으며, 초기 습윤 함침이 특히 유용한 기술이다. 알려진 적합한 기술로부터의 다른 함침 기술도 사용될 수 있다.

[0049] 희토류로 개질된 알루미나 지지체는 적합한 조건 하에서 건조되어 건조된 희토류로 개질된 알루미나 전구체를 생성한다. 건조 조건은 이전 도포 단계에서 사용된 용매 또는 용매들을 본질적으로 모두 제거하기에 충분하고, 전형적으로 적어도 80 ℃의 건조 온도를 포함한다. 또한, 건조된 희토류로 개질된 알루미나 전구체를 포함하는 촉매 지지체의 추가 하소가 희토류 금속의 산화물을 포함하는 표면 피복(coverage)을 생성하는 데 효과적인 방식으로 사용될 수 있다. 전형적인 하소 조건은 희토류 금속 화합물을 희토류 금속의 산화물로 전환하고 희토류 금속 화합물의 반대이온을 분해하고/거나, 염의 경우에는, 제거하는 데 효과적일 것이다. 일부 경우에서, 건조된 희토류로 개질된 알루미나 전구체는 산화, 환원 또는 불활성(예를 들어, 질소, 헬륨 또는 아르곤) 분위기에서 약 800 ℃ 내지 약 1400 ℃, 더 특히 약 900 ℃ 내지 약 1300 ℃, 또는 약 1000 ℃ 내지 약 1300 ℃의 온도에서 하소된다. 일부 경우에서는, 산화 조건이 바람직할 수 있다. 알루미나에 희토류 산화물의 표면 피복을 적어도 부분적으로 또는 완전히 입히는 하소 조건이 또한 바람직할 수 있다. 이에 제한되지 않지만, 희토류 금속

표면 피복은 유리하게는 두께가 약 0.2 nm 내지 약 0.5 nm일 수 있다.

[0050] 희토류로 개질된 알루미나에 사용되는 알루미나는 일반적으로 예를 들어 표면적 및 기공 구조 및/또는 부피를 포함하여 유익한 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 희토류 금속으로 개질된 알루미나는 100-300 m^2/g, 또는 110-250 m^2/g, 또는 120-200 m^2/g 범위의 표면적, 및/또는 2.5-105 nm 범위의 기공 부피 0.6-2.0 cc/g, 또는 0.65-1.8 cc/g, 또는 0.7-1.5 cc/g의 기공 직경 범위, 또는 이들의 조합을 가질 수 있다. 일부 경우에서, 개질된 알루미나는 상기 범위 내의 표면적 및 기공 직경 특성을 가지는 란타넘으로 개질된 알루미나일 수 있다.

[0051] SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나 촉매 조성물은 또한 매트릭스 물질과 조합되어 베이스 물질 조성물을 형성할 수 있다. 베이스 물질은 예를 들어 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나를 매트릭스 물질과 조합하고, 혼합물을 압출하여 형상화된 압출물을 형성한 다음, 압출물을 건조시키고 하소시킴으로써 베이스 압출물로서 형성될 수 있다. 촉매 조성물은 또한 전형적으로 주기율표의 6족 내지 10족 및 14족으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질제를 추가로 포함하고, 임의로, 2족 금속을 추가로 포함한다. 개질제는 개질제 화합물을 포함하는 함침 용액의 사용을 통해 첨가될 수 있다.

[0052] 촉매 조성물에 적합한 매트릭스 물질은 알루미나, 실리카, 세리아, 티타니아, 산화텅스텐, 지르코니아 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 촉매 조성물 및 방법을 위한 알루미나는 또한 본원에 참고로 포함되는 2020년 11월 11일에 출원된 미국 출원 일련 번호 17/095,010에 기재된 바와 같은 "HNPV" 알루미나라고 약칭되는 "높은 나노기공 부피" 알루미나일 수 있다. 적합한 알루미나는 예를 들어 Sasol로부터의 Catapal® 알루미나 및 Pural® 알루미나 또는 UOP로부터의 Versal® 알루미나를 포함하여 상업적으로 입수가능하다. 일반적으로, 알루미나는 촉매 베이스에서 매트릭스 물질로 사용되는 것으로 알려진 임의의 알루미나일 수 있다. 예를 들어, 알루미나는 보에마이트, 베이어라이트, γ-알루미나, η-알루미나, Θ-알루미나, δ-알루미나, χ-알루미나, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0053] 적합한 개질제는 주기율표(IUPAC)의 6-10족 및 14족으로부터 선택된다. 적합한 6족 개질제는 6족 원소, 예를 들어 크로뮴(Cr), 몰리브데넘(Mo) 및 텅스텐(W) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다. 적합한 7족 개질제는 7족 원소, 예를 들어 망가니즈(Mn), 레늄(Re) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다. 적합한 8족 개질제는 8족 원소, 예를 들어 철(Fe), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다. 적합한 9족 개질제는 9족 원소, 예를 들어 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다. 적합한 10족 개질제는 10족 원소, 예를 들어 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다. 적합한 14족 개질제는 14족 원소, 예를 들어 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다. 또한, 임의적 2족 개질제가 존재할 수 있고, 2족 원소, 예를 들어 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 이들의 조합의 임의의 이들의 원소, 화합물 또는 이온 형태를 포함한다.

[0054] 개질제는 유리하게는 하나 이상의 10족 금속을 포함한다. 10족 금속은 예를 들어 백금, 팔라듐 또는 이들의 조합일 수 있다. 백금이 일부 측면에서의 또 다른 6족 내지 10족 및 14족 금속과 함께 적합한 10족 금속이다. 이에 제한되지 않지만, 6족 내지 10족 및 14족 금속은 Pt, Pd, Ni, Re, Ru, Ir, Sn 또는 이들의 조합으로부터 더 좁게 선택될 수 있다. 제1 및/또는 제2 촉매 조성물에서의 제1 금속으로서 Pt와 함께, 촉매 조성물에서의 임의적 제2 금속도 또한 6족 내지 10족 및 14족 금속, 예컨대 예를 들어 Pd, Ni, Re, Ru, Ir, Sn 또는 이들의 조합으로부터 더 좁게 선택될 수 있다. 더 구체적인 예에서, 촉매는 10족 금속으로서 Pt를 0.01-5.0 wt.% 또는 0.01-2.0 wt.%, 또는 0.1-2.0 wt.%, 더 특히 0.01-1.0 wt.% 또는 0.3-0.8 wt.%의 양으로 포함할 수 있다. 6족 내지 10족 및 14족 금속으로서 Pd, Ni, Re, Ru, Ir, Sn, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 임의적 제2 금속은 0.01-5.0 wt.% 또는 0.01-2.0 wt.%, 또는 0.1-2.0 wt.%, 더 특히 0.01-1.0 wt.% 및 0.01-1.5 wt.%의 양으로 존재할 수 있다.

[0055] 촉매 조성물 중의 개질제 금속 함량은 유용한 범위에 걸쳐 다양할 수 있으며, 예를 들어 촉매의 총 개질 금속 함량은 0.01-5.0 wt.% 또는 0.01-2.0 wt.%, 또는 0.1-2.0 wt.%(총 촉매 중량 기준)일 수 있다. 일부 경우에서, 촉매 조성물은 0.1-2.0 wt.%의 개질 금속 중 하나인 Pt 및 0.01-1.5 wt.%의 6족 내지 10족 및 14족으로부터 선택되는 제2 금속, 또는 0.3-1.0 wt.% Pt 및 0.03-1.0 wt.% 제2 금속, 또는 0.3-1.0 wt.% Pt 및 0.03-0.8 wt.% 제2 금속을 포함한다. 일부 경우에서, 제1 10족 금속 대 6족 내지 10족 및 14족으로부터 선택되는 임의적 제2 금속의 비는 5:1 내지 1:5, 또는 3:1 내지 1:3, 또는 1:1 내지 1:2, 또는 5:1 내지 2:1, 또는 5:1 내지 3:1,

또는 1:1 내지 1:3, 또는 1:1 내지 1:4의 범위일 수 있다. 더 구체적인 경우에서, 촉매 조성물은 0.01 내지 5.0 wt.%의 개질 금속, 1 내지 99 wt.%의 매트릭스 물질, 및 0.1 내지 99 wt.%의 조합된 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나 함량을 포함한다. 일부 경우에서, 희토류로 개질된 알루미나는 촉매 조성물의 5-85 wt.%의 양으로 존재하고, 총 분자체 함량은 촉매 조성물의 약 25-85 wt.% 범위이다.

[0056] 베이스 압출물은 임의의 적합한 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 제1 및/또는 제2 촉매 조성물을 위한 베이스 압출물은 구성요소들을 함께 혼합하고 잘 혼합된 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나 혼합물을 압출하여 베이스 압출물을 형성함으로써 편리하게 제조될 수 있다. 다음에 압출물을 건조시키고 하소시킨 다음, 임의의 개질제를 베이스 압출물에 로딩한다. 적합한 함침 기술이 개질제를 베이스 압출물에 분산시키는 데 사용될 수 있다. 그러나, 베이스 압출물의 제조 방법이 구체적인 공정 조건 또는 기술에 따라 특별히 제한되는 것을 의도하지 않는다.

[0057] 제한되지는 않지만, 전형적인 공정 조건은 SSZ-91 분자체, 희토류로 개질된 알루미나, 임의의 첨가되는 매트릭스 물질 및 임의의 첨가되는 액체가 약 20 내지 80 ℃에서 약 0.5 내지 30 분 동안 함께 혼합되고; 압출물이 약 20 내지 80 ℃에서 형성되고 약 90-150 ℃에서 0.5-8 시간 동안 건조되고; 압출물이 260-650 ℃(500-1200 °F)에서 충분한 공기 흐름 존재 하에서 0.1-10 시간 동안 하소되고; 압출물을 0.1-10 시간 동안 약 20 내지 80 ℃ 범위의 온도에서 적어도 하나의 개질제를 함유하는 금속 함침 용액과 접촉시킴으로써 압출물에 개질제가 함침되고; 금속이 로딩된 압출물이 약 90-150 ℃에서 0.1-10 시간 동안 건조되고 260-650 ℃(500-1200 °F)에서 충분한 공기 흐름 존재 하에서 0.1-10 시간 동안 하소되는 사례를 포함할 수 있다.

[0058] 탄화수소 공급물은 일반적으로 다양한 베이스 오일 공급원료로부터 선택될 수 있고, 유리하게는 가스 오일; 진공 가스 오일; 긴 잔사유; 진공 잔사유; 상압 증류물; 중질 연료; 오일; 왁스 및 파라핀; 사용유; 탈아스팔트 잔류물 또는 원유; 열적 또는 촉매적 전환 공정의 결과로 얻는 충전물(charge); 셰일 오일; 사이클 오일; 동식물 유래 지방, 오일 및 왁스; 석유 및 슬랙 왁스; 또는 이들의 조합을 포함한다. 탄화수소 공급물은 또한 400-1300 °F, 또는 500-1100 °F, 또는 600-1050 °F의 증류 범위에서 절단된 공급물 탄화수소를 포함할 수 있고/거나, 탄화수소 공급물은 약 3 내지 30 cSt 또는 약 3.5 내지 15 cSt의 KV100(100 ℃에서의 동점도) 범위를 가진다.

[0059] 일부 경우에서, 공정은 탄화수소 공급물로서 경질 또는 중질 중성 베이스 오일 공급원료, 예컨대 진공 가스 오일(VGO)에 유리하게 사용될 수 있고, 여기서 SSZ-91 및 희토류로 개질된 알루미나 촉매 조성물은 Pt 개질 금속, 또는 Pt와 또 다른 개질제의 조합을 포함한다.

[0060] 생성물(들) 또는 생성물 스트림은 하나 이상의 베이스 오일 생성물을 생성하는 데, 예를 들어 약 2 내지 30 cSt 범위의 KV100을 가지는 다수 등급을 생성하는 데 사용될 수 있다. 그러한 베이스 오일 생성물은 일부 경우에서 약 -12 ℃, 또는 -15 ℃, 또는 -20 ℃ 이하의 유동점을 가질 수 있다.

[0061] 가수소이성질화 촉매 및 공정은 또한 추가 공정 단계 또는 시스템 구성요소와 조합될 수 있고, 예를 들어 공급원료는 탄화수소 공급원료를 가수소이성질화 촉매 조성물과 접촉시키기 전에 가수소처리 촉매를 이용하여 가수소처리 조건으로 추가로 처리될 수 있고, 임의로 여기서 가수소처리 촉매는 약 0.1 내지 1 wt.% Pt 및 약 0.2 내지 1.5 wt.% Pd를 함유하는 내화성 무기 산화물 물질을 포함하는 가드층 촉매를 포함한다.

[0062] 본 공정 및 가수소이성질화 촉매에 의해 제공되는 이점 중에는 SSZ-91 촉매 조성물만 사용하는 동일한 공정과 비교해서 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나의 조합을 사용하여 생성되는 귀금속 분산의 개선이 있다. 예를 들어, 동일한 공정에서 촉매 조성물에 SSZ-91 분자체만 사용하는 것과 비교해서 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나의 조합이 촉매 조성물에 사용될 때 귀금속 분산이 적어도 약 2%, 또는 4%, 또는 8%, 또는 10% 증가될 수 있다.

[0063] 실제로, 가수소탈왁스는 주로 베이스 오일로부터 왁스를 제거함으로써 베이스 오일의 유동점을 감소시키기 위해 및/또는 운점을 감소시키기 위해 사용된다. 전형적으로, 탈왁스는 왁스를 가공하기 위한 촉매적 공정을 사용하고, 탈왁스제 공급물은 일반적으로 점도 지수를 증가시키기 위해, 방향족 물질 및 헤테로원자 함량을 감소시키기 위해, 및 탈왁스제 공급물에서 저비점 구성요소의 양을 감소시키기 위해 탈왁스 전에 고도화된다. 일부 탈왁스 촉매는 왁스질 분자를 저분자량 분자로 열분해함으로써 왁스 전환 반응을 달성한다. 다른 탈왁스 공정은 그 공정의 탄화수소 공급물에 함유된 왁스를 왁스 이성질화에 의해 전환하여 비이성질화된 분자 대응물보다 낮은 유동점을 가지는 이성질화된 분자를 생성할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 이성질화는 촉매적 가수소이성질화 조건 하에서의 왁스 분자의 이성질화에 수소를 사용하는 가수소이성질화 공정을 포함한다.

[0064] 적합한 가수소탈왁스 조건은 일반적으로 사용되는 공급물, 사용되는 촉매, 원하는 수율 및 베이스 오일의 원하는 특성에 의존한다. 전형적인 조건은 500 °F 내지 775 °F(260 ℃ 내지 413 ℃)의 온도; 15 psig 내지 3000 psig(0.10 MPa 내지 20.68 MPa 게이지)의 압력; 0.25 hr^{-1} 내지 20 hr^{-1}의 LHSV; 및 2000 SCF/bbl 내지 30,000 SCF/bbl(356 내지 5340 m^3 H_2/m^3 공급물)의 공급물에 대한 수소의 비를 포함한다. 일반적으로, 수소는 생성물로부터 분리되어 이성질화 구역으로 재활용될 것이다. 일반적으로, 본 발명의 탈왁스 공정은 수소 존재 하에서 수행된다. 전형적으로, 탄화수소에 대한 수소의 비는 탄화수소 배럴당 약 2000 내지 약 10,000 표준 입방피트 H_2, 및 통상, 탄화수소 배럴당 약 2500 내지 약 5000 표준 입방피트 H_2 범위일 수 있다. 상기 조건은 가수소처리 구역의 가수소처리 조건 뿐만 아니라 제1 및 제2 촉매의 가수소이성질화 조건에도 적용될 수 있다. 적합한 탈왁스 조건 및 공정은 예를 들어 미국 특허 번호 5,135,638; 5,282,958; 및 7,282,134에 기재되어 있다.

[0065] 방법 및 촉매 시스템 및 사용 공정이 SSZ-91 분자체 및 희토류로 개질된 알루미나를 포함하는 가수소이성질화 촉매 조성물에 관하여 기재되었지만, 예를 들어, 가수소처리 촉매(들)/단계, 가드층, 및/또는 가수소마무리처리 촉매(들)/단계를 포함하여 추가의 층상 촉매를 포함한 촉매 및 처리 단계가 존재할 수 있음을 이해해야 한다.

[0066] 본 발명은 아래의 번호가 매겨진 P1 내지 P21 문단의 범위 내에서 및 그 문단에 제시된 바와 같은 모든 구현예, 측면, 변화 및 등가물을 포함하는 것으로 여겨야 한다.

[0067] P1. 베이스 오일을 포함하는 탈왁스된 생성물을 제조하는 데 유용한 가수소이성질화 촉매 제조 방법으로서,

[0068] SSZ-91 분자체를 희토류 금속으로 개질된 알루미나 및 임의로, 내화성 무기 산화물 담체 전구체와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계로서, 혼합물이 약 5 내지 약 80 wt.% 범위의 SSZ-91 분자체 함량을 가지는 단계;

[0069] 혼합물로부터 형상화된 미립자 물질을 형성하고, 미립자 물질을 건조시키는 단계;

[0070] 건조된 미립자 물질을 하소시키는 단계;

[0071] 하소된 미립자 물질을 8-10족 금속 화합물을 포함하는 용액과 접촉시켜 촉매 전구체 물질을 형성하고, 촉매 전구체 물질을 건조시키는 단계; 및

[0072] 건조된 촉매 전구체 물질을 하소시켜 가수소이성질화 촉매를 형성하는 단계

[0073] 를 포함하는, 방법.

[0074] P2. P1에 있어서, SSZ-91 분자체가 ZSM-48 유형 제올라이트 물질을 포함하고, 분자체가

[0075] 총 ZSM-48 유형 물질의 적어도 70%의 폴리타입 6;

[0076] 0 내지 3.5 중량%의 양의 EUO-유형 상; 및

[0077] 1 내지 8의 평균 종횡비를 가지는 결정자를 포함하는 다결정성 응집체 모르폴로지를 가지는 것인, 방법.

[0078] P3. P1 및 P2 중 어느 하나에 있어서, 내화성 무기 산화물 담체 전구체가 실리카, 알루미나, 세리아, 티타니아, 마그네시아, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 매트릭스 물질 및/또는 매트릭스 물질의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.

[0079] P4. P1 내지 P3 중 어느 하나에 있어서, 내화성 무기 산화물 담체 전구체가 알루미나, 실리카-알루미나 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 매트릭스 물질 및/또는 매트릭스 물질의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.

[0080] P5. P1 내지 P4 중 어느 하나에 있어서, 희토류 금속이 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 스칸듐, 이트륨 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 것인, 방법.

[0081] P6. P1 내지 P5 중 어느 하나에 있어서, 알루미나가 보에마이트, 슈도보에마이트, γ-알루미나, η-알루미나, Θ-알루미나, δ-알루미나, χ-알루미나, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.

[0082] P7. P1 내지 P6 중 어느 하나에 있어서, 알루미나가 보에마이트, 슈도보에마이트, γ-알루미나, Θ-알루미나 또는 이들의 혼합물인, 방법.

[0083] P8. P1 내지 P7 중 어느 하나에 있어서, 알루미나가 보에마이트, 슈도보에마이트 또는 γ-알루미나를 포함하는 것인, 방법.

[0084] P9. P1 내지 P8 중 어느 하나에 있어서, 희토류 금속으로 개질된 알루미나가 다음 특성: 100-300 m^2/g, 또는 110-250 m^2/g, 또는 120-200 m^2/g 범위의 표면적; 2.5-105 nm 범위의 기공 부피 0.6-2.0 cc/g, 또는 0.65-1.8 cc/g, 또는 0.7-1.5 cc/g의 기공 직경 범위, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 가지는 것인, 방법.

[0085] P10. P1 내지 P9 중 어느 하나에 있어서, 희토류 금속으로 개질된 알루미나가 약 1-20 wt.% 또는 1.5-15 wt.% 또는 2-10 wt.% 범위의 란타넘 함량을 가지는 란타넘으로 개질된 보에마이트 또는 γ-알루미나인, 방법.

[0086] P11. P1 내지 P10 중 어느 하나에 있어서, 란타넘으로 개질된 알루미나가 다음 특성: 100-300 m^2/g, 또는 110-250 m^2/g, 또는 120-200 m^2/g 범위의 표면적; 2.5-105 nm 범위의 기공 부피 0.6-2.0 cc/g, 또는 0.65-1.8 cc/g, 또는 0.7-1.5 cc/g의 기공 직경 범위, 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 가지는 것인, 방법.

[0087] P12. P1 내지 P11 중 어느 하나에 있어서, 형상화된 미립자 물질이 분말, 과립, 성형품 또는 압출물 형태인, 방법.

[0088] P13. P1 내지 P12 중 어느 하나에 있어서, 형상화된 미립자 물질이 압출물이고, 이 압출물이 약 90-150 ℃ 범위의 온도에서 건조되고 약 260-650 ℃ 범위의 온도에서 하소되는 것인, 방법.

[0089] P14. P1 내지 P13 중 어느 하나에 있어서, 8-10족 금속 화합물을 포함하는 용액이 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 8-10족 금속을 포함하는 것인, 방법.

[0090] P15. P1 내지 P14 중 어느 하나에 있어서, 하소된 미립자 물질이 용액과 약 20-80 ℃ 범위의 온도에서 약 0.1-2 시간 동안 접촉되는 것인, 방법.

[0091] P16. P1 내지 P5 중 어느 하나에 있어서, 촉매 전구체 물질이 약 90-150 ℃ 범위의 온도에서 건조되고 약 260-650 ℃ 범위의 온도에서 하소되는 것인, 방법.

[0092] P17. P1 내지 P6 중 어느 하나에 있어서, 가수소이성질화 촉매가 약 0-85 wt.%의 내화성 무기 산화물 담체, 약 5-85 wt.%의 희토류 금속으로 개질된 알루미나, 약 25-85 wt.%의 총 분자체 함량, 약 0.1-1.0 wt.%의 총 활성 금속 함량, 및 약 0-10 wt.%의 총 촉진제 함량을 포함하는 것인, 방법.

[0093] P18. SSZ-91 분자체를 포함하는 가수소이성질화 촉매의 귀금속 분산 및 열 안정성을 개선하는 방법으로서, P1 내지 P17 중 어느 하나의 방법에 따라 가수소이성질화 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

[0094] P19. P18에 있어서, 귀금속 분산이 동일한 SSZ-91 분자체, 동일한 내화성 무기 산화물 담체 전구체, 및 알루미나가 희토류 금속으로 개질되지 않는다는 점만 상이한 동일한 알루미나를 포함하는 촉매와 비교해서 적어도 약 2%, 또는 4%, 또는 8%, 또는 10% 증가되는 것인, 방법.

[0095] P20. P1 내지 P19 중 어느 하나의 방법에 따라 제조된 가수소이성질화 촉매.

[0096] P21. 베이스 오일 생성물 제조 공정으로서, 베이스 오일 공급원료를 가수소이성질화 조건 하에서 P20의 가수소이성질화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 공정.

[0097] **실시예**

[0098] SSZ-91은 US 10,618,816에 따라 합성되었다. 알루미나는 Sasol로부터의 Catapal® 알루미나 및 Pural® 알루미나 또는 UOP로부터의 Versal® 알루미나로 제공되었다. SSZ-91 분자체는 120 이하의 실리카-알루미나 비(SAR)를 가졌다.

[0099] 희토류로 개질된 알루미나는 상업적으로 입수가능한 공급처(예를 들어, Sasol, Kaiyong, PIDC)로부터 얻었다. 대표하는 란타넘으로 개질된 알루미나를 가수소이성질화 촉매에서 희토류로 개질된 알루미나로서 사용하였다. 이들 La-도핑된 알루미나는 표 1의 특성을 가지는 것으로 특성화된다.

표 1

란타넘으로 개질된 알루미나

La으로 도핑된 알루미나 특성	LAL 1	LAL 2
La_2O_3, wt.%	4	4
BET 표면적, m^2/g	85-110	130-190
기공 부피, cc/g	0.6-0.8	0.7-0.9
알루미나 상	θ	γ

[0100]

[0101] 금속 분산은 수소 화학흡착 측정을 사용하여 평가하였다. 금속 분산은 촉매 물질의 총 금속 원자 수에 대한 반응에 이용가능한 활성 금속 원자 수의 비를 기술한다. 금속 분산 백분율은 활성 분자의 총량에 대한 이용가능한 양의 비에 100%를 곱한 것이다. 약한 흡착을 가역적 흡착이라고 부르고, 반면 강한 화학흡착을 비가역적 흡착이라고 부른다. 총 화학흡착은 약한 흡착 및 강한 흡착의 조합이다.

[0102] 금속 분산은 다음 절차를 사용하여 결정하였다: 촉매를 먼저 He 하에서 하소시키고, 수소 하에서 환원시켰다. 촉매를 60 분 동안 소개(evacuation)한 후, 35℃에서 20, 40, 60, 80 및 100 torr의 압력에 대해 총 H_2 화학흡착을 측정할 때까지 촉매를 진공으로 유지시켰다. 총 화학흡착을 측정한 후 촉매를 10 분 동안 소개하고, 등온 H_2 화학흡착을 반복하여 약한 및 강한 H_2 화학흡착 구성요소를 결정하였다. 모든 샘플의 금속 분산을 실시예 A1 촉매에 대해 결정된 강한 화학흡착으로 정규화하였다.

[0103] **실시예 A1** - 가수소이성질화 촉매 A1 제조

[0104] 가수소이성질화 촉매 A1(비교예)을 다음과 같이 제조하였다: 결정자 SSZ-91을 Sasol Catapal® 알루미나와 복합화하여 65 wt.% SSZ-91 제올라이트를 함유하는 혼합물을 제공하였다. 혼합물을 압출시키고, 건조시키고, 하소시켰다. 건조되고 하소된 압출물에 백금 함유 용액을 함침시키고 343 ℃에서 하소시켰다. 전체 백금 로딩은 0.6 wt.%였다.

[0105] **실시예 A2** - 가수소이성질화 촉매 A2 제조

[0106] 가수소이성질화 촉매 A2(비교예)를 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 371 ℃에서 하소시켰다.

[0107] **실시예 A3** - 가수소이성질화 촉매 A3 제조

[0108] 가수소이성질화 촉매 A3(비교예)를 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 399 ℃에서 하소시켰다.

[0109] **실시예 A4** - 가수소이성질화 촉매 A4 제조

[0110] 가수소이성질화 촉매 A4(비교예)를 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 427 ℃에서 하소시켰다.

[0111] **실시예 A5** - 가수소이성질화 촉매 A5 제조

[0112] 가수소이성질화 촉매 A5(비교예)를 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 482 ℃에서 하소시켰다.

[0113] **실시예 A6** - 가수소이성질화 촉매 A6 제조

[0114] 가수소이성질화 촉매 A6(비교예)를 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 538 ℃에서 하소시켰다.

[0115] **실시예 B7** - 가수소이성질화 촉매 B7 제조

[0116] 가수소이성질화 촉매 B7을 다음과 같이 제조하였다: 결정자 SSZ-91을 Sasol Catapal® 알루미나 및 17.5 wt.%의

La으로 개질된 알루미나 LAL1과 복합화하여 65 wt.% SSZ-91 제올라이트를 함유하는 혼합물을 제공하였다. 혼합물을 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 압출시키고, 건조시키고, 하소시켰다. 건조되고 하소된 압출물을 백금 함유 용액으로 함침시키고 343 ℃에서 하소시켰다. 전체 백금 로딩은 0.6 wt.%였다.

[0117] **실시예 B8** - 가수소이성질화 촉매 B8 제조

[0118] 가수소이성질화 촉매 B8을 촉매 B7에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 399 ℃에서 하소시켰다.

[0119] **실시예 B9** - 가수소이성질화 촉매 B9 제조

[0120] 가수소이성질화 촉매 B9을 촉매 B9에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 482 ℃에서 하소시켰다.

[0121] **실시예 C10** - 가수소이성질화 촉매 C10 제조

[0122] 가수소이성질화 촉매 C10을 다음과 같이 제조하였다: 결정자 SSZ-91을 Sasol Catapal® 알루미나 및 17.5 wt.%의 La으로 개질된 알루미나 LAL2와 복합화하여 65 wt.% SSZ-91 제올라이트를 함유하는 혼합물을 제공하였다. 혼합물을 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 압출시키고, 건조시키고, 하소시켰다. 건조되고 하소된 압출물에 백금 함유 용액을 함침시키고 343 ℃에서 하소시켰다. 전체 백금 로딩은 0.6 wt.%였다.

[0123] **실시예 C11** - 가수소이성질화 촉매 C11 제조

[0124] 가수소이성질화 촉매 C11을 촉매 C10에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 399 ℃에서 하소시켰다.

[0125] **실시예 C12** - 가수소이성질화 촉매 C12 제조

[0126] 가수소이성질화 촉매 C12를 촉매 C10에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 427 ℃에서 하소시켰다.

[0127] **실시예 C13** - 가수소이성질화 촉매 C13 제조

[0128] 가수소이성질화 촉매 C13을 촉매 C10에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 482 ℃에서 하소시켰다.

[0129] **실시예 C14** - 가수소이성질화 촉매 C14 제조

[0130] 가수소이성질화 촉매 C14를 촉매 C10에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 제조하였고 538 ℃에서 하소시켰다.

[0131] **실시예 D15** - 가수소이성질화 촉매 D15 제조

[0132] 가수소이성질화 촉매 D15를 다음과 같이 제조하였다: 결정자 SSZ-91을 Sasol Catapal® 알루미나 및 35 wt.%의 La으로 개질된 알루미나 LAL2와 복합화하여 45 wt.% SSZ-91 제올라이트를 함유하는 혼합물을 제공하였다. 혼합물을 촉매 A1에 사용된 것과 동일한 조건 하에서 압출시키고, 건조시키고, 하소시켰다. 건조되어 하소된 압출물에 백금 함유 용액을 함침시키고 399 ℃에서 하소시켰다. 전체 백금 로딩은 0.6 wt.%였다.

[0133] **실시예 E** - 촉매 귀금속 분산

[0134] 정규화된 Pt 분산을 비교예 A1-A6 및 본 발명의 실시예 B7-B9, C10-C14 및 D15의 촉매 각각에 대해 결정하였다. 표 2는 그 결과를 요약한다.

표 2

촉매 귀금속 분산 결과

실시예	하소 온도(℃)에서의 정규화된 Pt 분산(%)					
	343℃	371℃	399℃	427℃	482℃	538℃
A1	100	-	-	-	-	-
A2	-	101	-	-	-	-
A3	-	-	99	-	-	-
A4	-	-	-	96	-	-
A5	-	-	-	-	59	-
A6	-	-	-	-	-	35
B7	103	-	-	-	-	-
B8	-	-	103	-	-	-
B9	-	-	-	-	74	-
C10	109	-	-	-	-	-
C11	-	-	115	-	-	-
C12	-	-	-	113	-	-
C13	-	-	-	-	108	-
C14	-	-	-	-	-	87
D15	-	-	97	-	-	-

[0135]

[0136] 표 2에 나타낸 결과는 희토류로 개질된(예를 들어, La으로 도핑된) 알루미나의 첨가가 귀금속 분산 및 열 안정성을 개선시킨다는 것을 입증한다. 하소 온도가 증가할 때, 금속 분산 유지는 La으로 도핑된 촉매의 경우에 훨씬 더 좋다. 표 3은 비교(기준 사례) 촉매 A1 내지 A6와 비교해서 촉매 C10 내지 C14의 상대적 개선의 요약을 제공한다. 예를 들어, 343 ℃의 촉매 하소 온도에서, La으로 도핑된 촉매는 대략 +9%의 개선된 금속 분산을 나타낸다. 또한 하소 온도가 증가함에 따라 금속 분산의 개선이 유의하게 증가하였다는 것을 주목한다. 예를 들어, 482 ℃ 이상의 하소 온도(즉, 촉매 C13 및 C14)에서, 금속 분산은 희토류로 개질된 알루미나를 포함하지 않은 비교 A5 및 A6 촉매보다 약 50% 더 높다.

표 3

하소 온도에 기반한 촉매 귀금속 분산

실시예	하소 온도(℃)에서의 비교 촉매 대비 Pt 분산 변화					
	343℃	371℃	399℃	427℃	482℃	538℃
A1-A6	기준	기준	기준	기준	기준	기준
C10-C14	+9%	-	+16%	+17%	+49%	+52%

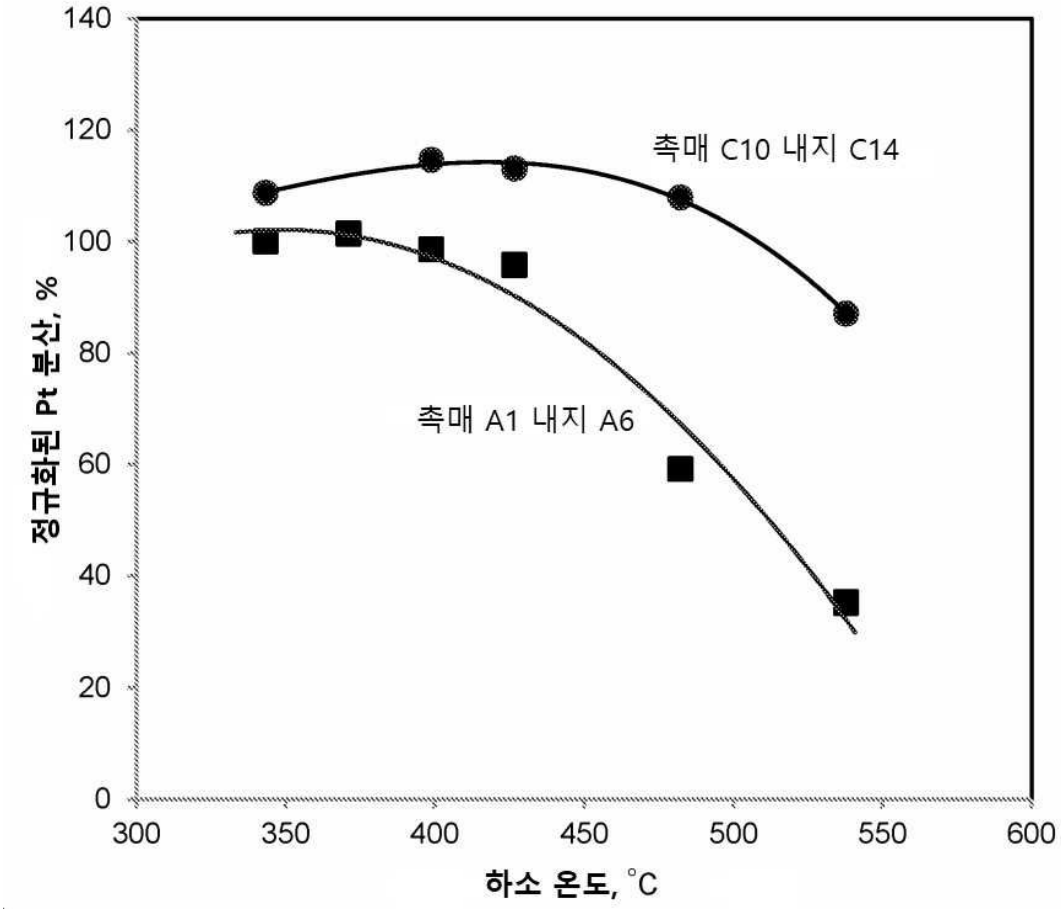
[0137]

[0138] 본 발명의 하나 이상의 구현예에 대한 전술한 설명은 주로 예시 목적을 위한 것이며, 본 발명의 본질을 여전히 포함하는 변화가 사용될 수 있음을 인식한다. 본 발명의 범위를 결정할 때는 다음 청구범위를 참조해야 한다.

[0139] 미국 특허 관행을 위해, 및 허용되는 경우 다른 특허청에서, 본 발명의 전술한 설명에 인용된 모든 특허 및 간행물은 거기에 함유된 임의의 정보가 전술한 개시물과 일치하고/거나 그것을 보충하는 한에서 본원에 참고로 포함된다.

도면

도면1


140
120
100
80
60
40
20
0
300
350
400
450
500
550
600
정규화된 Pt 분산, %
하소 온도, °C
촉매 C10 내지 C14
촉매 A1 내지 A6