(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142537
(43) 공개일자 2023년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/48 (2006.01) *B01J 29/72* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C01B 39/02* (2020.01)
C07C 5/27 (2006.01) *C07C 9/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/48 (2013.01)
B01J 29/7284 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7029271
(22) 출원일자(국제) 2022년01월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/050743
(87) 국제공개번호 WO 2022/172117
국제공개일자 2022년08월18일
(30) 우선권주장
17/173,712 2021년02월11일 미국(US)

(71) 출원인
셰브런 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자
슈미트, 조엘 에드워드
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
오조, 아데올라 플로렌스
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(74) 대리인
특허법인충정

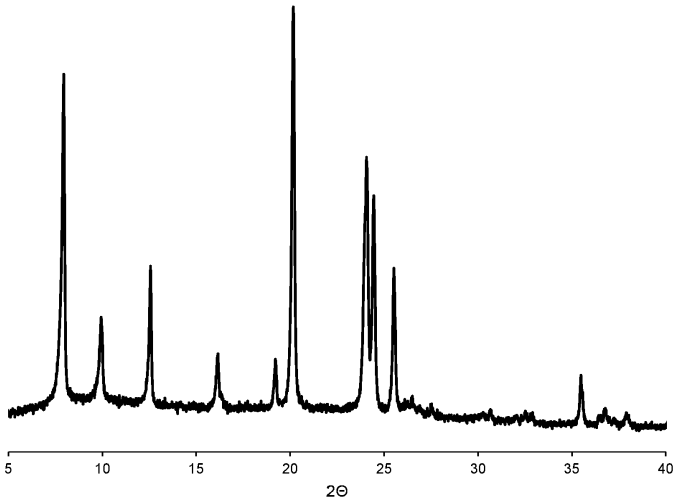
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **TON 프레임워크 유형 분자체의 합성**

(57) 요 약

고유한 특성을 갖는 TON 프레임워크 유형의 분자를 제조하는 방법이 개시된다. 방법은 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 구조 유도제 및 알루미나-코팅된 실리카 및 알루미노실리케이트 제올라이트로부터 선택된 규소 및 알루미늄의 조합 공급원으로서 사용한다. 수득된 분자체는 파라핀계 탄화수소 공급원료를 탈랍하는 공정에서 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/002 (2013.01)
C01B 39/026 (2013.01)
C07C 5/2737 (2013.01)
C07C 9/22 (2013.01)
C07C 2529/74 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

TON 프레임워크 유형의 분자체를 합성하는 방법으로서,

(1) (a) 알루미나-코팅된 실리카, FAU 프레임워크 유형의 알루미노실리케이트 제올라이트, 또는 이의 혼합물인 규소 및 알루미늄의 조합 공급원;

(b) 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함하는 구조 유도제(Q);

(c) 수산화물 이온 공급원;

(d) 물; 및

(e) 시드(seed)

를 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

(2) 반응 혼합물을 분자체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건에 적용하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물은 하기와 같이 조성물을 몰비로 갖는 것인, 방법:

SiO_2/Al_2O_3	30 내지 170
Q/SiO_2	0.03 내지 0.50
OH/SiO_2	0.05 내지 1.00
H_2O/SiO_2	5 내지 100.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물은 하기와 같이 조성물을 몰비로 갖는 것인, 방법:

SiO_2/Al_2O_3	35 내지 130
Q/SiO_2	0.04 내지 0.30
OH/SiO_2	0.10 내지 0.50
H_2O/SiO_2	10 내지 50.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 FAU 프레임워크 유형의 알루미노실리케이트 제올라이트는 제올라이트 Y인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 수산화물 이온 공급원이 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 것인, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 알칼리 금속이 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 이의 혼합물인, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 알칼리 금속 양이온/SiO_2의 몰비가 0.1 내지 1.0 범위인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 시드가 TON 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 것인, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 0.01 중량ppm 내지 10,000 중량ppm의 시드를 포함하는 것인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 규소의 별도의 공급원을 추가로 포함하는 것인, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 규소의 별도의 공급원이 콜로이드 실리카, 침전된 실리카, 발연 실리카, 알칼리 금속 실리케이트, 테트라알킬 오르토실리케이트, 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 결정화 조건이 125℃ 내지 200℃의 온도 및 1일 내지 10일의 시간을 포함하는 것인, 방법.

청구항 13

기공에 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함하는, 합성된 그대로 형태의 TON 프레임워크 유형의 분자체.

청구항 14

제13항에 있어서, 30 내지 100 범위의 SiO_2/Al_2O_3의 몰비를 갖는, 분자체.

청구항 15

제13항에 있어서, 35 내지 80 범위의 SiO_2/Al_2O_3의 몰비를 갖는, 분자체.

청구항 16

파라핀계 탄화수소 공급원료의 수소화이성질체화 공정으로서,

수소화이성질체화 조건에서 파라핀계 탄화수소 공급원료를 수소 및 TON 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계, 및 탄화수소 공급원료에 비해 분지형 탄화수소가 증가된 생성물을 생성하는 단계를 포함하며; 상기 촉매는 0.01 내지 10 중량%의 귀금속을 추가로 포함하는 것인, 공정.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 파라핀계 탄화수소 공급원료가 n-C8+ 탄화수소를 포함하는 것인, 공정.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 분자체가 30 내지 100 범위의 SiO_2/Al_2O_3의 몰비를 갖는 것인, 공정.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 분자체가 35 내지 80 범위의 SiO_2/Al_2O_3의 몰비를 갖는 것인, 공정.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 귀금속이 백금, 팔라듐, 또는 이의 혼합물을 포함하는 것인, 공정.

청구항 21

제16항에 있어서, 상기 수소화이성질체화 조건이 200℃ 내지 450℃의 온도, 0.5 내지 20 Mpa의 압력, 0.1 내지

10 h^{-1}의 시간당 액체 공간 속도, 및 35.6 내지 1781 Nm^3/m^3의 수소 순환 속도를 포함하는 것인, 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시내용은 TON 프레임워크 구조를 갖는 분자체의 개선된 제조 방법 및 탄화수소 화합물의 촉매 전환 공정에서 그렇게 제조된 분자체의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 분자체 재료는 제올라이트 명명법에 관한 IUPAC 위원회의 규칙에 따라 국제 제올라이트 협회 구조 위원회(Structure Commission of the International Zeolite Association)에 의해 분류된다. 이 분류에 따르면, 구조가 확립된 프레임워크 유형 제올라이트 및 다른 결정질 미세다공성 결정질 재료는 3글자 코드가 할당되고 "*Atlas of Zeolite Framework Types*", 6번째 개정판, Elsevier (2007)에 기재되어 있다.

[0003] 구조가 확립된 하나의 알려진 분자체는 고유한 1차원 10-원 고리 채널 시스템을 갖는 분자체인 TON으로 지정된 재료이다. TON 프레임워크 유형 분자체의 예는 ISI-1, KZ-2, NU-10, Theta-1, 및 ZSM-22를 포함한다. TON 프레임워크 유형 재료는 파라핀계 탄화수소의 탈랍화에서 촉매로서의 활성 때문에 유의한 상업적 관심 대상이다.

[0004] 본 개시내용에 따르면, 구조 유도제 및 알루미노실리케이트 출발 재료로서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 사용하여, TON-유형 분자체가 이전에 가능한 것보다 더 간단한 공정 및 더 짧은 가열 기간에 의해 합성될 수 있다는 것이 이제 밝혀졌다. 이러한 재료를 사용하여, 고유한 형태 및 물리-화학적 특성을 갖는 TON-유형 분자체를 제조할 수 있다. 또한, 결정 크기가 작은 TON-유형 분자체를 생산하는 것이 가능하다.

발명의 내용

[0005] 제1 측면에서 TON 프레임워크 유형의 분자체를 합성하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 (1) (a) 알루미나-코팅된 실리카, FAU 프레임워크 유형의 알루미노실리케이트 제올라이트, 또는 이의 혼합물인, 규소 및 알루미늄의 조합 공급원; (b) 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함하는 구조 유도제(Q); (c) 수산화물 이온 공급원; (d) 물; 및 (e) 시드(seed)를 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 (2) 반응 혼합물을 분자체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건에 적용하는 단계를 포함한다.

[0006] 제2 측면에서, 기공에 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함하는 합성된 그대로(as-synthesized) 형태의 TON 프레임워크 유형의 분자체가 제공된다.

[0007] 제3 측면에서, 파라핀계 탄화수소 공급원료의 수소화이성질체화(hydroisomerization) 공정이 제공되며, 상기 공정은 수소화이성질체화 조건에서 파라핀계 탄화수소 공급원료를 수소 및 TON 프레임워크 유형의 분자체를 포함하는 촉매와 접촉시키고, 탄화수소 공급원료에 비해 분지형 탄화수소가 증가된 생성물을 생성하는 단계를 포함하며; 여기서 촉매는 0.01 내지 10 중량%의 귀금속을 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 실시예 1에서 수득된 하소된 분자체의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴을 도시한다.

도 2(a) 및 2(b)는 다양한 배율에서 실시예 1의 생성물의 예시적인 주사 전자 현미경 사진(SEM) 이미지를 도시한다.

도 3은 실시예 2에서 수득된 하소된 분자체의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

도 4(a) 및 4(b)는 다양한 배율에서 실시예 2의 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다.

도 5는 실시예 3에서 수득된 하소된 분자체의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

도 6(a) 및 6(b)는 다양한 배율에서 실시예 3의 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다.

도 7은 실시예 4에서 수득된 하소된 분자체의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

도 8(a) 및 8(b)는 다양한 배율에서 실시예 4의 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다.

도 9는 실시예 5에서 수득된 하소된 분자체의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

도 10은 실시예 5의 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다.

도 11은 실시예 6에서 수득된 하소된 분자체의 분말 XRD 패턴을 도시한다.

도 12(a) 및 12(b)는 다양한 배율에서 실시예 6의 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다.

도 13은 실시예 5의 촉매에 대한 n-데칸 전환을 위한 온도의 함수로서 전환 플롯이다.

도 14는 실시예 5의 촉매에 대한 n-데칸 전환을 위한 전환 대 수율의 플롯이다.

도 15는 실시예 5의 촉매에 대한 n-데칸 전환을 위한 전환 함수로서 메틸노난 이성질체의 분포를 예시하는 플롯이다.

도 16은 실시예 6의 촉매에 대한 n-데칸 전환을 위한 온도의 함수로서 전환 플롯이다.

도 17은 실시예 6의 촉매에 대한 n-데칸 전환을 위한 전환 대 수율의 플롯이다.

도 18은 실시예 6의 촉매에 대한 n-데칸 전환을 위한 전환 함수로서 메틸노난 이성질체의 분포를 예시하는 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 정의

[0010] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "프레임워크 유형"은 Ch. Baerlocher, L.B. McCusker 및 D.H. Olson에 의한 "*Atlas of Zeolite Framework Types*"(Elsevier, 6번째 개정판, 2007)에 기재된 의미를 갖는다.

[0011] 용어 "합성된 그대로"는 구조 유도제의 제거 전에, 결정화 후 형태의 분자체를 지칭한다.

[0012] 용어 "Cn" 탄화수소는 분자당 n개의 탄소 원자(들)를 갖는 탄화수소 화합물을 의미한다. 용어 "Cn+" 탄화수소는 분자당 n개 이상의 탄소 원자(들)를 갖는 탄화수소 화합물을 의미한다. 용어 "Cn-" 탄화수소는 분자당 n개 이하의 탄소 원자(들)를 갖는 탄화수소 화합물을 의미한다.

[0013] 용어 "SiO_2/Al_2O_3 몰비"는 "SAR"로 약칭될 수 있다.

[0014] 분자체의 합성

[0015] TON 프레임워크 유형의 분자체는 (1) (a) 알루미나-코팅된 실리카, FAU 프레임워크 유형의 알루미노실리케이트 제올라이트, 또는 이의 혼합물인, 규소 및 알루미늄의 조합 공급원; (b) 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함하는 구조 유도제(Q); (c) 수산화물 이온 공급원; (d) 물; 및 (e) 시드를 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 (2) 반응 혼합물을 분자체의 결정을 형성하기에 충분한 결정화 조건에 적용하는 단계에 의해 합성될 수 있다

[0016] 반응 혼합물은 표 1에 제시된 범위 내의 조성물을 몰비로 가질 수 있으며:

[0017] 표 1

[0018]

	가장 넓은 범위	이차적 범위
SiO_2/Al_2O_3	30 내지 170	35 내지 130
Q/SiO_2	0.03 내지 0.50	0.04 내지 0.30
OH/SiO_2	0.05 내지 1.00	0.10 내지 0.50
H_2O/SiO_2	5 내지 100	10 내지 50

[0019] 여기서 Q는 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함한다.

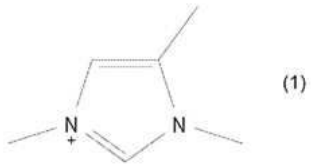
[0020] 알루미나-코팅된 실리카는 적어도 30(예를 들어, 30 내지 170, 35 내지 100, 50 내지 100, 60 내지 80, 또는 100 내지 170)의 SiO_2/Al_2O_3 몰비를 가질 수 있다. 알루미나-코팅된 실리카는 Nalco로부터 수득될 수 있다. FAU 프레임워크 유형의 알루미노실리케이트 제올라이트는 제올라이트 Y일 수 있다. 알루미노실리케이트 제올라이트는 적어도 30(예를 들어, 30 내지 100, 또는 60 내지 80)의 SiO_2/Al_2O_3 몰비를 가질 수 있다. 적합한 알루미노실

리케이트 제올라이트의 예는 Zeolyst International로부터 상업적으로 입수가능한 Y 제올라이트 CBV720, CBV760, 및 CBV780을 포함한다. 규소 및 알루미늄의 조합 공급원은 반응 혼합물에서 규소 및 알루미늄의 유일한 또는 우세한 공급원으로서 사용될 수 있다.

[0021] 반응 혼합물은 규소의 별도의 공급원을 함유할 수 있다. 존재하는 경우, 규소의 적합한 공급원은 콜로이드 실리카, 침전된 실리카, 발연 실리카, 알칼리 금속 실리케이트, 및 테트라알킬 오르토실리케이트를 포함한다.

[0022] 수산화물 이온 공급원은 알칼리 금속 수산화물일 수 있다. 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 그러나, 이 성분은 동등한 염기성을 유지하는 한 생략될 수 있다. 구조 유도제는 수산화물 이온을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 존재하는 경우, 알칼리 금속 양이온/SiO_2의 몰비는 0.05 내지 1.00(예를 들어, 0.05 내지 0.50)의 범위일 수 있다.

[0023] 구조 유도제(Q)는 하기 구조 (1)에 의해 나타낸 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함한다:



(1)

[0024]

[0025] Q의 적합한 공급원은 수산화물, 염화물, 브롬화물, 및/또는 4차 암모늄 화합물의 다른 염을 포함한다.

[0026] 반응 혼합물은 또한 바람직하게는 반응 혼합물의 0.01 내지 10,000 중량ppm(예를 들어, 100 내지 5000 중량ppm)의 양으로 전형적으로 TON 프레임워크 유형 분자체의 시드를 함유한다. 시딩(Seeding)은 TON에 대한 선택도를 개선하고/하거나 결정화 공정을 단축하는 데 유리할 수 있다.

[0027] 상기 반응 혼합물로부터 원하는 분자체의 결정화는 예를 들어 폴리프로필렌 병 또는 테플론-라이닝 또는 스테인리스 강 고압멸균기와 같은 적합한 반응 용기에서 정적, 텀블링 또는 교반 조건 하에, 사용되는 온도에서 결정화가 발생하기에 충분한 시간, 예를 들어, 약 1일 내지 10일(예를 들어, 2일 내지 7일) 동안 120℃ 내지 200℃(예를 들어, 135℃ 내지 180℃)의 온도에서 수행될 수 있다. 결정화는 일반적으로 반응 혼합물이 자생적 압력을 받도록 고압멸균기에서 압력 하에 수행된다.

[0028] 일단 원하는 분자체 결정이 형성되면, 고체 생성물을 원심분리 또는 여과와 같은 표준 기계적 분리 기술에 의해 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 회수된 결정을 물로 세척한 다음 수초 내지 수분(예를 들어, 순간 건조를 위해 5초 내지 10분) 또는 수시간(예를 들어, 75℃ 내지 150℃에서 오븐 건조를 위해 4시간 내지 24시간) 동안 건조시켜, 합성된 그대로의 분자체 결정을 수득한다. 건조 단계는 진공 하에 또는 대기압에서 수행될 수 있다.

[0029] 결정화 공정의 결과로서, 회수된 결정질 분자체 생성물은 기공 내에 합성에 사용되는 구조 유도제 중 적어도 일부를 함유한다.

[0030] 합성된 그대로의 분자체는 열적 처리, 오존 처리, 또는 합성에 사용되는 구조 유도제의 일부 또는 전부를 제거하기 위한 다른 처리에 적용될 수 있다. 구조 유도제의 제거는 열적 처리(예를 들어, 하소)를 사용하여 수행될 수 있으며 여기서 합성된 그대로의 재료는 공기, 질소, 또는 이의 혼합물로부터 선택된 대기에서 구조 유도제의 일부 또는 전부를 제거하기에 충분한 온도에서 가열된다. 부기압이 열적 처리를 위해 사용될 수 있지만, 대기압이 편의상의 이유로 바람직하다. 열적 처리는 적어도 1분 및 일반적으로 20시간 이하(예를 들어, 1 내지 8시간) 동안 적어도 370℃(예를 들어, 400℃ 내지 700℃)의 온도에서 수행될 수 있다.

[0031] TON-유형 분자체(구조 유도제의 일부 또는 전부가 제거된 경우)는 수소화 금속 성분과 조합될 수 있다. 수소화 금속 성분은 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간, 또는 수소화-탈수소화 기능이 수행될 백금 또는 팔라듐과 같은 귀금속으로부터 선택될 수 있다. 이러한 수소화 금속 성분은 다음 공정 중 하나 이상에 의해 조성물로 혼입될 수 있다: 공결정화; 조성물로의 이온 교환; 내부에 함침 또는 물리적 혼합. 금속의 양은 촉매의 0.001 내지 20 중량%(0.01 내지 10 중량%, 또는 0.5 내지 2.0 중량%)의 범위일 수 있다.

[0032] 일단 분자체가 합성되면, 유기 전환 공정에서 이용되는 온도 및 다른 조건에 저항하는 또 다른 재료와 조합하여 촉매 조성물로 제형화될 수 있다. 이러한 저항 재료는 활성 재료, 비활성 재료, 합성 제올라이트, 자연 발생 제올라이트, 무기 재료, 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 이러한 저항 재료의 예는 점토, 실리카, 티타니아, 알루미나와 같은 금속 산화물, 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 무기 재료는 자연 발생하거나, 실

리카 및 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 젤라틴성 침전물 또는 겔의 형태일 수 있다. 분자체와 함께, 즉, 결정이 활성인 합성된 그대로의 재료의 합성 동안 존재하거나 이와 조합된 저항 재료의 사용은 특정 유기 전환 공정에서 촉매의 전환 및/또는 선택도를 변화시키는 경향이 있다. 비활성 저항 재료는 적합하게는 반응 속도를 제어하기 위한 다른 수단을 이용하지 않고 생성물을 경제적이고 질서있는 순서로 수득할 수 있도록 주어진 공정에서 전환량을 제어하기 위한 희석제로서 역할을 한다. 이러한 재료는 상업적 작동 조건 하에 촉매의 파쇄 강도를 개선하기 위해 자연 발생 점토(예를 들어, 벤토나이트 및 카올린)로 혼입될 수 있다. 비활성 저항 재료(즉, 점토, 산화물 등)은 촉매용 결합제로서 기능한다. 우수한 파쇄 강도를 갖는 촉매는 상업적 사용에서 촉매가 분말-유사 재료로 분해되는 것을 방지하는 것이 바람직하게 때문에 유익할 수 있다.

[0033] 분자체와 합성될 수 있는 자연 발생 점토는 몬트모릴로나이트 및 카올린 계열을 포함하며, 이 계열은 서브벤토나이트, 및 통상적으로 Dixie, McNamee, Ga. 및 Florida 점토로 알려진 카올린 또는 주요 광물 구성성분이 할로이사이트, 카올리나이트, 딕카이트, 나크라이트, 또는 아녹자이트인 다른 것을 포함한다. 이러한 점토는 원래 채굴된 미가공 상태로 사용되거나 초기에 하소, 산 처리 또는 화학적 변형을 거칠 수 있다.

[0034] 분자체와의 합성에 유용한 결합제는 또한 실리카, 지르코니아, 티타니아, 마그네시아, 베릴리아, 알루미나, 또는 이의 혼합물로부터 선택된 무기 산화물을 포함한다.

[0035] 전술한 재료 외에도, 분자체는 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아와 같은 다공성 매트릭스 재료 뿐만 아니라 실리카-알루미나-토리아, 실리카-알루미나-지르코니아, 실리카-알루미나-마그네시아 및 실리카-마그네시아-지르코니아와 같은 삼원 조성물과 합성될 수 있다.

[0036] 분자체 및 무기 산화물 매트릭스의 상대적 비율은 복합물의 1 내지 95 중량%(예를 들어, 20 내지 90 중량%) 범위의 분자체 함량으로 광범위하게 달라질 수 있다.

[0037] 촉매는 예를 들어, 구형 또는 압출물의 형태로 통상적인 방식으로 이용된다.

[0038] 분자체의 특성화

[0039] 합성된 그대로 및 무수 형태에서, 분자체는 표 2에 제시된 범위 내의 화학적 조성을 몰비로 가질 수 있으며:

[0040] 표 2

[0041]

	가장 넓은 범위	이차적 범위
SiO_2/Al_2O_3	30 내지 100	35 내지 80
Q/SiO_2	>0 내지 ≤0.1	>0 내지 ≤0.1

[0042] 여기서 Q는 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 양이온을 포함한다.

[0043] 본원에 기재된 바와 같이 제조된 TON 프레임워크 유형 분자체는 작은 결정 크기를 가질 수 있다. 결정 크기는 개별 결정(쌍을 이루는 결정 포함)에 기반하지만 결정의 집합체는 포함하지 않는다. 결정 크기는 3차원 결정의 가장 긴 대각선 길이이다. 결정 크기의 직접 측정은 SEM 및 TEM과 같은 현미경 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, SEM에 의한 측정은 고배율(전형적으로 1000x 내지 10,000x)에서 재료의 형태를 검사하는 것을 수반한다. SEM 방법은 개별 입자가 1000x 내지 10,000x 배율에서 시야를 가로질러 합리적으로 균일하게 퍼지도록 하는 적합한 마운트(mount) 상에 분자체 분말의 대표적인 부분을 분배함으로써 수행될 수 있다. 이 집단으로부터, 무작위 개별 결정(예를 들어, 50 내지 200개)의 통계적으로 유의한 샘플을 검사하고 개별 결정의 가장 긴 대각선을 측정하고 기록한다. (확실히 큰 다결정질 응집체인 입자는 측정에 포함되지 않아야 한다.) 이러한 측정에 기반하여, 샘플 결정 크기의 산술 평균이 계산된다.

[0044] 본원에 기재된 바와 같이 합성된 TON 프레임워크 유형 분자체는 분말 X-선 회절(XRD) 패턴을 특징으로 한다. TON 프레임워크 유형 분자체를 대표하는 분말 XRD 패턴은 M.M.J. Treacy 및 J.B. Higgins에 의한 "*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*"(Elsevier, 5번째 개정판, 2007)에서 참조될 수 있다.

[0045] 본원에 보고된 X-선 회절 데이터는 구리 K-알파 방사선을 사용하는 표준 기술에 의해 수집되었다. 회절 패턴의 사소한 변경은 격자 상수의 변화로 인해 특정 샘플의 프레임워크 종의 몰비에서의 변경으로 발생할 수 있다. 또한, 충분히 작은 결정은 피크의 모양 및 강도에 영향을 미쳐, 유의한 피크 확장을 야기할 것이다. 회절 패턴의 사소한 변경은 또한 제조에 사용되는 유기 화합물의 변경으로 발생할 수 있다. 하소는 또한 XRD 패턴에 사소한

변화를 일으킬 수 있다. 이러한 사소한 작은 변화에도 불구하고, 기본적인 결정 격자 구조는 변하지 않은 채 유지된다.

[0046] 파라핀계 탄화수소 공급원료의 수소화이성질체화

[0047] 본 발명의 분자체는 탄화수소 공급원료에 비해 분지형 탄화수소가 증가된 생성물을 생성하기 위해 수소화이성질체화 조건에서 촉매와 수소가 접촉될 때 파라핀계 탄화수소 공급원료를 수소화이성질체화에서 촉매로서 사용하기에 적합하다.

[0048] 수소화이성질체화 조건은 200℃ 내지 450℃(예를 들어, 250℃ 내지 400℃)의 온도, 0.5 내지 20 MPa(예를 들어, 1 내지 15 MPa)의 압력, 0.1 내지 10 h^{-1}(예를 들어, 0.5 내지 5 h^{-1})의 시간당 액체 공간 속도, 및 35.6 내지 1781 Nm^3/m^3(예를 들어, 890 내지 1424 Nm^3/m^3)의 수소 순환 속도를 포함한다.

[0049] 탄화수소 공급원료가 n-C8+ 탄화수소(예를 들어, n-C10+ 탄화수소, 또는 n-C15+ 탄화수소)를 포함하는 경우 탄화수소 공급원료는 특이적 유형에 제한되지 않는다. 보다 구체적으로, 이러한 탄화수소 공급원료의 예는 등유 및 제트 연료와 같은 비교적 가벼운 증류 분율; 및 임의의 유형의 원유, 대기 증류 잔류물(대기 잔류물), 진공 타워 증류물, 진공 증류 잔류물(진공 잔류물), 사이클 스톡, 합성 원유(예를 들어, 셰일유, 타르유 등), 경유, 진공 경유, 납하유, 및 Fischer-Tropsch 합성유로부터 유래된 연료 분율 또는 왁스 분율; 및 다른 중유와 같은 고비점 스톡을 포함한다.

[0050] **실시예**

[0051] 하기 예시적인 실시예는 비제한적인 것으로 의도된다.

[0052] 실시예 1

[0053] 23 mL Teflon 고압멸균기에서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 하이드록사이드(0.98 mmol OH^-/g)의 수용액 3.96 g을 탈이온수 5.21 g과 혼합하였다. 이어서, CBV780 Y 제올라이트(SAR=80) 1.0 g을 첨가한 후, 제올라이트 TON의 시드를 첨가하고, 잘 혼합하였다. 밀봉된 고압멸균기를 43 rpm으로 회전시키면서 3일 동안 170℃에서 가열하였다. 재료를 여과에 의해 회수하고 다량의 물로 세척하고 마지막으로 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0054] 하소 접시에 재료의 얇은 층을 놓아 재료를 공기 중에서 하소하고 머플로에서 실온에서 120℃까지 1℃/분의 속도로 가열하고 120℃에서 2시간 동안 유지하였다. 그런 다음, 온도를 1℃/분의 속도로 최대 540℃까지 상승시키고 5시간 동안 540℃에서 유지하였다. 온도를 다시 1℃/분으로 595℃까지 상승시키고 5시간 동안 595℃에서 유지하였다. 이어서 재료를 실온으로 냉각시켰다.

[0055] 하소된 재료의 분말 XRD 패턴은 도 1에 도시되어 있고 재료가 TON 프레임워크 제올라이트임을 나타낸다. 도 2(a) 및 2(b)는 다양한 배율에서 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다. 도시된 바와 같이, 결정은 평균 길이가 1 μm 초과이고, 평균 폭이 약 0.5 μm이고, 평균 두께가 0.1 μm 미만인 원주 형태를 갖는다.

[0056] 실시예 2

[0057] 23 mL Teflon 고압멸균기에서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 하이드록사이드(0.98 mmol OH^-/g)의 수용액 0.72 g을 LiOH · H_2O 0.17 g 및 탈이온수 7.22 g과 혼합하였다. 이어서, 알루미나-코팅된 실리카(SAR=100, 26.5% 고형물, Nalco) 4.0 g을 첨가한 후, 제올라이트 TON의 시드를 첨가하고, 잘 혼합하였다. 밀봉된 고압멸균기를 43 rpm으로 회전시키면서 3일 동안 170℃에서 가열하였다. 재료를 여과에 의해 회수하고 다량의 물로 세척하고 마지막으로 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0058] 합성된 그대로의 재료를 실시예 1에 기재된 방법에 따라 하소하였다.

[0059] 하소된 재료의 분말 XRD 패턴은 도 3에 도시되어 있고 재료가 TON 프레임워크 제올라이트임을 나타낸다. 도 4(a) 및 4(b)는 다양한 배율에서 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다. 도시된 바와 같이, 결정은 평균 길이가 1 μm 초과이고 평균 두께가 0.1 nm 미만인 바늘 다발 형태였다.

[0060] 실시예 3

[0061] 23 mL Teflon 고압멸균기에서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 하이드록사이드(0.98 mmol OH^-/g)의 수용액 0.72 g을 LiOH · H_2O 0.096 g, 1 M KOH 1.76 g 및 탈이온수 5.54 g과 혼합하였다. 이어서, 알루미나-코팅된 실리카

(SAR=100, 26.5% 고형물, Nalco) 4.0 g을 첨가한 후, 제올라이트 TON의 시드를 첨가하고, 잘 혼합하였다. 밀봉된 고압멸균기를 43 rpm으로 회전시키면서 3일 동안 170℃에서 가열하였다. 재료를 여과에 의해 회수하고 다량의 물로 세척하고 마지막으로 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0062] 합성된 그대로의 재료를 실시예 1에 기재된 방법에 따라 하소하였다.

[0063] 하소된 재료의 분말 XRD 패턴은 도 5에 도시되어 있고 재료가 TON 프레임워크 제올라이트임을 나타낸다. 도 6(a) 및 6(b)는 다양한 배율에서 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다. 도시된 바와 같이, 결정은 평균 길이가 1 μm 초과이고, 평균 폭이 약 0.1 μm이고, 평균 두께가 100 nm 미만인 원주형 바늘 다발 형태였다.

[0064] 실시예 4

[0065] 23 mL Teflon 고압멸균기에서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 하이드록사이드(0.98 mmol OH^-/g)의 수용액 1.91 g을 LiOH · H_2O 0.085 g 및 탈이온수 3.42 g과 혼합하였다. 이어서 CBV780 Y 제올라이트(SAR=80) 1.0 g을 첨가한 후, 제올라이트 TON의 시드를 첨가하고, 잘 혼합하였다. 밀봉된 고압멸균기를 43 rpm으로 회전시키면서 3일 동안 150℃에서 가열하였다. 재료를 여과에 의해 회수하고 다량의 물로 세척하고 마지막으로 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0066] 합성된 그대로의 재료는 실시예 1에 기재된 방법에 따라 하소하였다.

[0067] 하소된 재료의 분말 XRD 패턴은 도 7에 도시되어 있고 재료가 TON 프레임워크 제올라이트임을 나타낸다. 도 8(a) 및 8(b)는 다양한 배율에서 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다. 도시된 바와 같이, 결정은 평균 치수가 1 μm x 1 μm미만이고 평균 두께가 50 nm 미만인 불규칙한 모양의 미세판 형태였다.

[0068] 실시예 5

[0069] 125 mL Teflon 고압멸균기에서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 하이드록사이드(0.88 mmol OH^-/g)의 수용액 5.38 g을 1 M KOH 27.24 g 및 탈이온수 21.2 g과 혼합하였다. 이어서, 알루미나-코팅된 실리카(SAR=35; 24.5% 고형물, Nalco) 21.0 g을 첨가한 다음 LUDOX® AS-30 콜로이드 실리카 7.02 g을 첨가한 후, 제올라이트 TON의 시드를 첨가하고, 잘 혼합하였다. 밀봉된 고압멸균기를 43 rpm으로 회전시키면서 2일 동안 175℃에서 가열하였다. 재료를 여과에 의해 회수하고 다량의 물로 세척하고 마지막으로 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0070] 합성된 그대로의 재료는 실시예 1에 기재된 방법에 따라 하소하였다.

[0071] 하소된 재료의 분말 XRD 패턴은 도 9에 도시되어 있고 재료가 TON 프레임워크 제올라이트임을 나타낸다. 도 10은 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다. 도시된 바와 같이, 결정은 작은 결정 크기의 섬유 바늘 다발 형태였다.

[0072] 이어서 하소된 재료를 암모늄 니트레이트 용액에서 가열하여 암모늄 형태로 전환하였다(전형적으로, 적어도 3시간 동안 85℃에서 H_2O 10 mL 중 1 g NH_4NO_3/1 g 제올라이트). 이어서 재료를 여과하였다. 총 3 회 교환을 위해 이를 2 회 반복하였다. 마지막에, 재료를 100 μS/cm 미만의 전도도까지 탈이온수로 세척하고 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0073] 산 부위 밀도는 n-프로필아민 온도-프로그램화 탈착(TPD)을 사용하여 특성화되었고 522 μmol H^+/g인 것으로 밝혀졌다.

[0074] 질소 미세기공 부피는 0.095 cm^3/g(t-플롯 분석)인 것으로 밝혀졌고 BET 표면적은 232.6 m^2/g이었다.

[0075] SAR은 유도 결합 플라즈마 - 질량 분광법(ICP-MS)에 따라 44.7인 것으로 밝혀진 재료였다.

[0076] 0.5 wt.% Pd로 팔라듐 교환을 위해, NH_4^+ 형태 재료 1.6 g을 탈이온수 15.3 g 및 0.156 N NH_4OH 용액 7.0 g과 합한 후 탈이온수 21 g 중 $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 0.36 g과 0.148N NH_4OH 용액 3 g을 합하여 제조된 팔라듐 용액 1.6 g과 합하였다. 이어서 pH를 확인하고, 필요한 경우 pH 10에 도달할 때까지 농축된 수산화암모늄을 적가하여 10으로 조정하였다. 3일 동안 실온에서 방치한 후, pH를 다시 확인하고 필요한 경우 10으로 재조정하고 1일 더 방치시켰다. 재료를 여과에 의해 회수하고, 탈이온수로 세척하고, 85℃에서 밤새 공기 건조시켰다. Pd 형태 재료를 1℃/분 램프에서 120℃까지 가열하고 120℃에서 180분 동안 유지한 다음, 1℃/분으로 482℃까지 가열하고 482℃에서 180분 동안 유지함으로써 건조 공기에서 하소하였다. 마지막으로, 재료를 5 kpsi에서 펠릿화하고, 분쇄하

고 20-40 메쉬로 체질하였다.

[0077] 실시예 6

[0078] 125 mL Teflon 고압멸균기에서 1,3,4-트리메틸이미다졸륨 하이드록사이드(0.88 mmol OH^-/g)의 수용액 5.37 g을 1 M KOH 27.18 g 및 DI 물 20.1 g과 혼합하였다. 이어서 알루미나-코팅된 실리카(SAR=80; 26.9% 고형물, Nalco) 29.0 g을 첨가한 후, 제올라이트 TON의 시드를 첨가하고, 잘 혼합하였다. 밀봉된 고압멸균기를 43 rpm의 회전으로 2일 동안 175℃에서 가열하였다. 재료를 여과에 의해 회수하고 다량의 물로 세척하고 마지막으로 85℃에서 공기 건조시켰다.

[0079] 재료를 하소하고 실시예 5에 기재된 방법에 따라 암모늄 형태로 전환하였다.

[0080] 하소된 재료의 분말 XRD 패턴은 도 11에 도시되어 있고 재료가 TON 프레임워크 제올라이트임을 나타낸다. 도 12(a) 및 12(b)는 다양한 배율에서 생성물의 예시적인 SEM 이미지를 도시한다. 도시된 바와 같이, 결정은 매우 작은 결정 크기를 갖는 다소 적층 형태를 갖는다.

[0081] 산 부위 밀도는 n-프로필아민 TPD를 사용하여 특성화되었고 340 μmol H^+/g인 것으로 밝혀졌다.

[0082] 질소 미세기공 부피는 0.10 cm^3/g(t-플롯 분석)인 것으로 밝혀졌고 BET 표면적은 240.1 m^2/g이었다.

[0083] SAR은 ICP-MS에 따라 70.1인 것으로 밝혀진 재료였다.

[0084] 0.5 wt.% Pd로의 교환을 실시예 5에 기재된 방법에 따라 수행하였다.

[0085] 실시예 7

[0086] n-헥사데칸의 수소화전환

[0087] 팔라듐 교환 샘플 0.5 g을 공급물 예열용 촉매의 상류에 로딩된 알런덤이 있는 23 인치-길이 x 0.25 인치 외부 직경 스테인리스 강 반응기 튜브의 중앙에 로딩하였다(총 압력 1200 psig; 1 기압 및 25℃에서 측정될 때 하향 흐름 수소 속도 160 mL/분; 하향 흐름 액체 공급 속도 1 mL/시간). 모든 재료를 먼저 유동 수소에서 1시간 동안 약 315℃에서 환원시켰다. 생성물을 온라인 모세관 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 30분마다 1회 분석하였다. 자동화 데이터 수집/처리 시스템에 의해 GC의 원시 데이터를 수집하고 원시 데이터로부터 탄화수소 전환을 계산하였다.

[0088] 전환은 다른 생성물(이소-C16 이성질체 포함)을 생산하기 위해 반응된 n-헥사데칸의 양으로 정의하였다. 수율은 n-C16 이외의 생성물의 중량%로 표현하였고 이소-C16을 수율 생성물로 포함하였다. 96% 전환에서의 결과는 표 3에 보고되어 있다.

[0089] 표 3

[0090] 96% 전환에서 n-헥사데칸 수소화전환의 요약

[0091]

	촉매	
	실시예 5	실시예 6
선택도	64.4	67.7
온도 [°F]	514.5	522.5
C4-균열 [wt.%]	7.3	4.3

[0092] 실시예 8

[0093] n-데칸의 수소화전환

[0094] 촉매 테스트를 위해, Pd 촉매 0.5 g(600℃에서 열중량 분석에 의해 결정된 탈수된 샘플의 중량)을 공급물 예열용 촉매의 상류에 로딩된 알런덤이 있는 23 인치-길이 x 0.25 인치 외부 직경 스테인리스 강 반응기 튜브의 중앙에 로딩하였다(총 압력 1200 psig; 1 기압 및 25℃에서 측정될 때 하향 흐름 수소 속도 12.5 mL/분; 및 하향 흐름 액체 공급 속도 1 mL/시간). 촉매를 먼저 유동 수소에서 1시간 동안 315℃에서 환원시켰다. 반응을 230℃ 내지 310℃의 온도에서 수행하였다. 생성물을 온라인 모세관 GC에 의해 대략 60분마다 1회 분석하였다. 자동화 데이터 수집/처리 시스템에 의해 GC로부터의 원시 데이터를 수집하였고 원시 데이터로부터 탄화수소 전환을 계

산하였다. 전환은 다른 생성물(이소-C10 포함)을 생산하기 위해 반응된 n-데칸의 양을 mol%로 정의한다. 이소-C10의 수율은 n-데칸 이외의 생성물의 몰 퍼센트로 표현한다. 균열 생성물(C10보다 더 작음)의 수율은 균열 생성물로 전환된 n-데칸의 몰 퍼센트로 표현한다. 결과는 도 13 내지 도 18에 도시되어 있으며, 주요 촉매 성능 지표는 표 4에 있다.

[0095] 변형된 제한 지수(CI^*)는 약 5%의 총 이성질체 수율에서 2-메틸노난 대 5-메틸노난의 비율로 계산하였고 표 4에 제시되어 있다.

[0096] 표 4

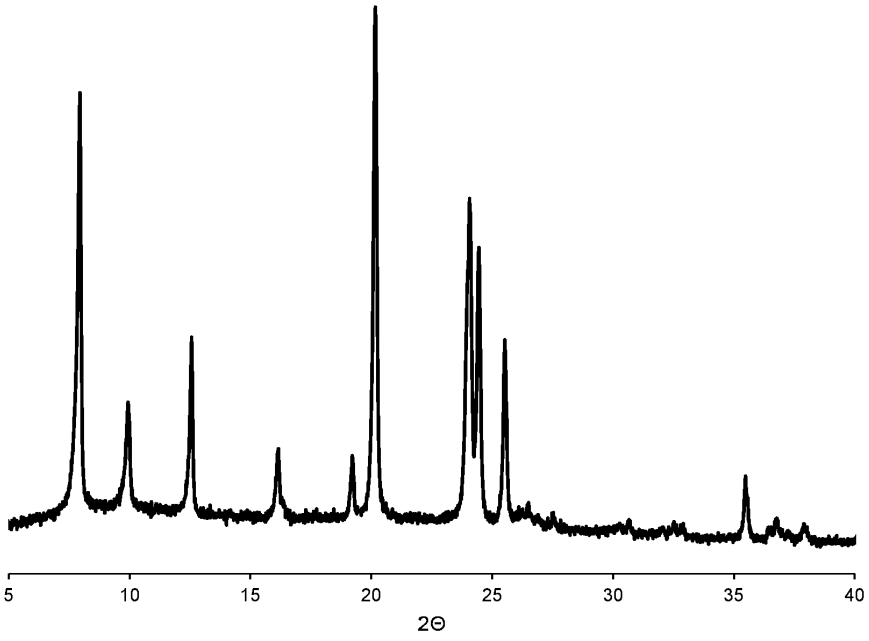
[0097] 최대 총 이성질체 수율에서 n-데칸 수소화전환의 요약

[0098]

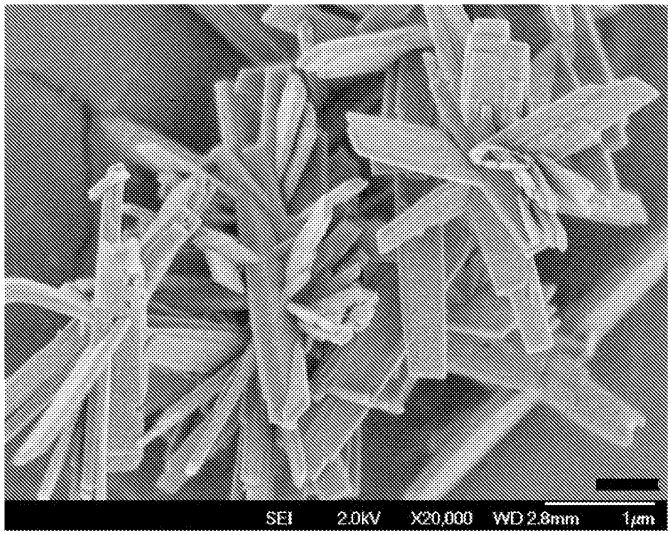
	촉매	
	실시예 5	실시예 6
최대 이성질체 수율에서 온도 [°F]	500	520
최대 총 이성질체 수율 [%]	37.9	55.3
단일-이성질체 수율 [%]	36.5	53.2
균열 [%]	38.3	33.0
전환 [%]	76.2	88.3
CI*	12.3	16.0

도면

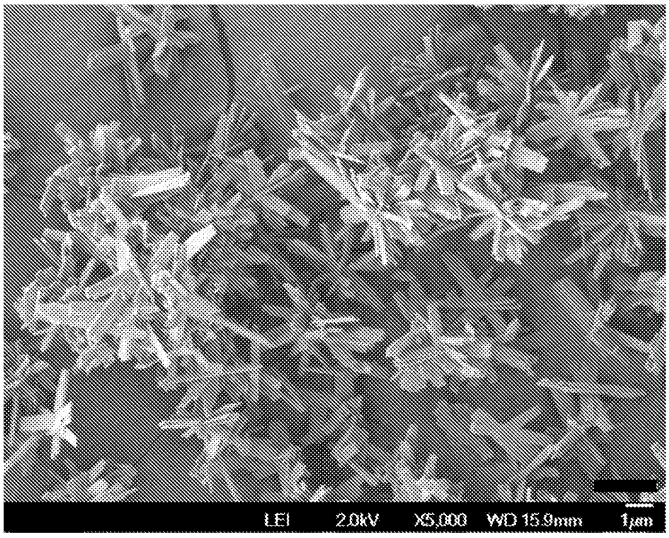
도면1



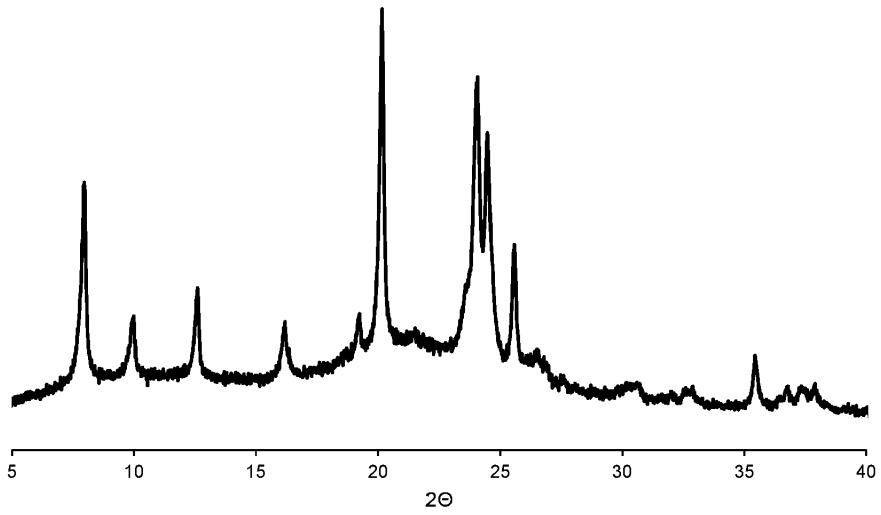
도면2a



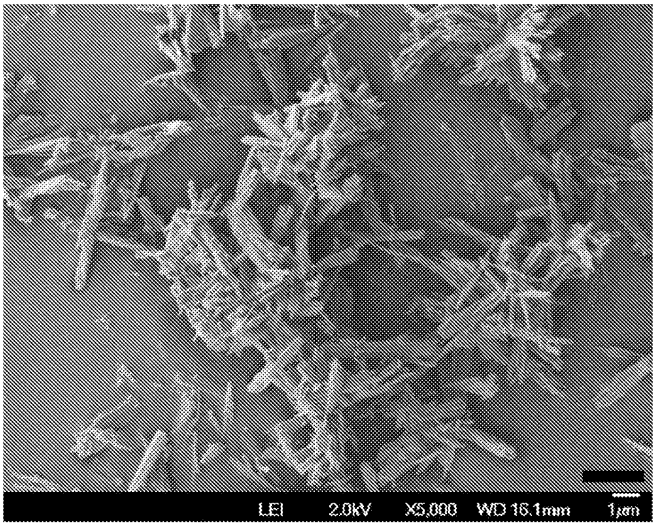
도면2b



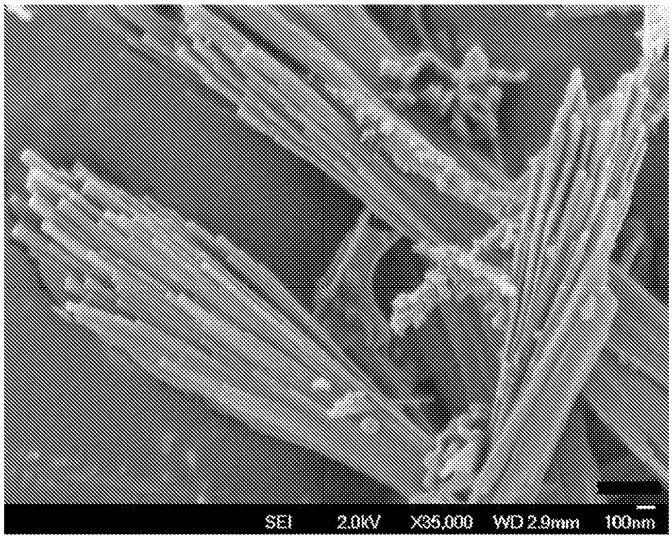
도면3



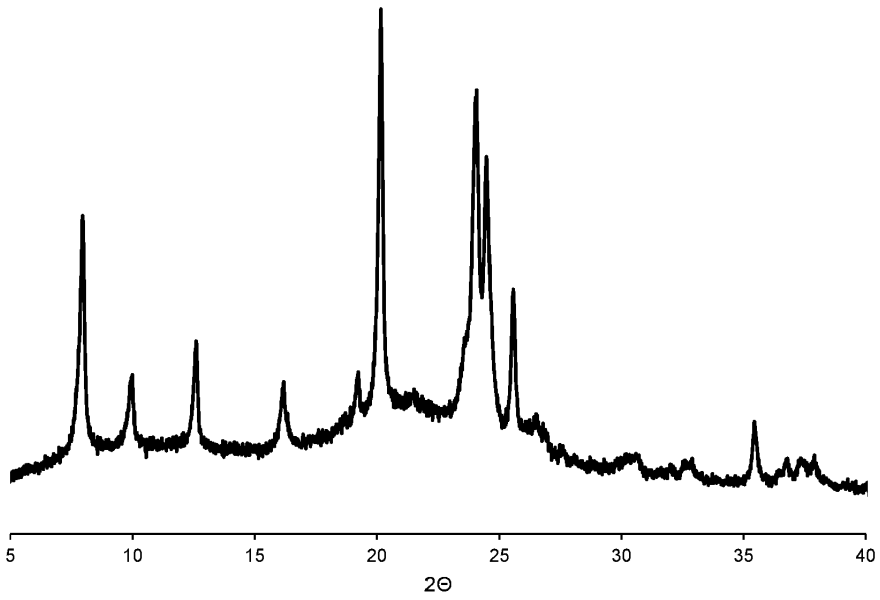
도면4a



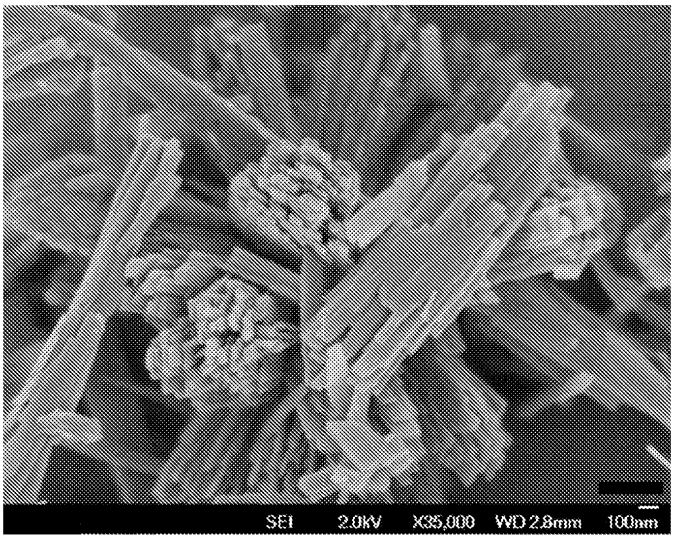
도면4b



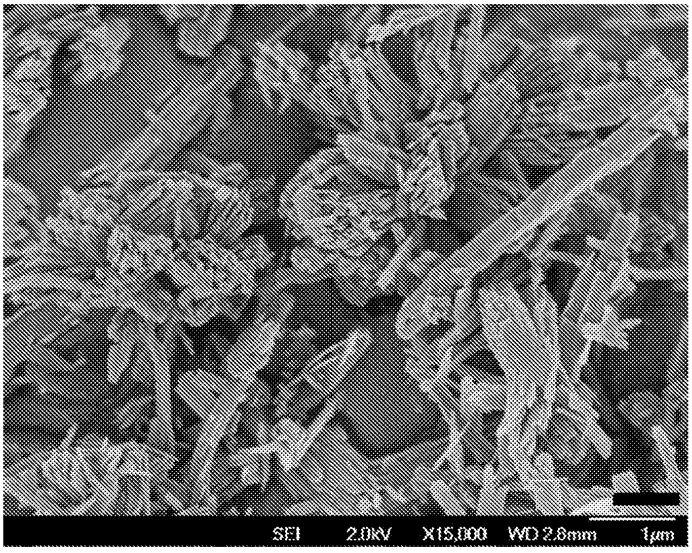
도면5



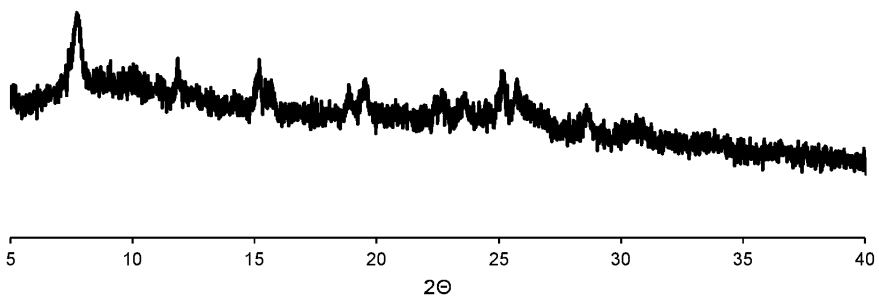
도면6a



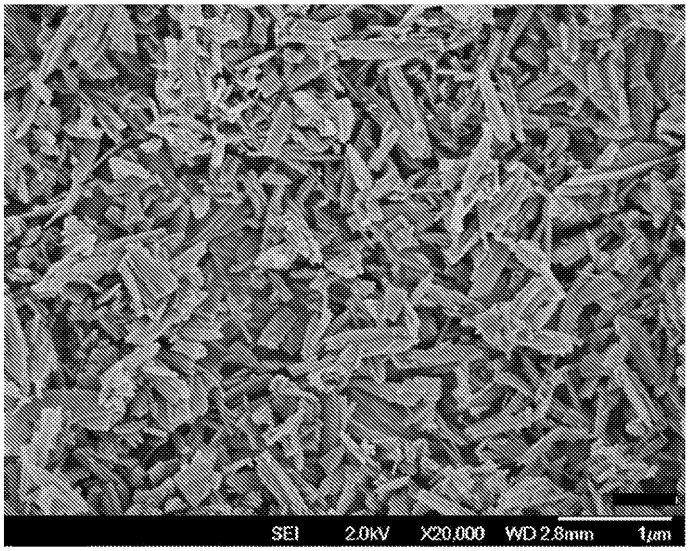
도면6b



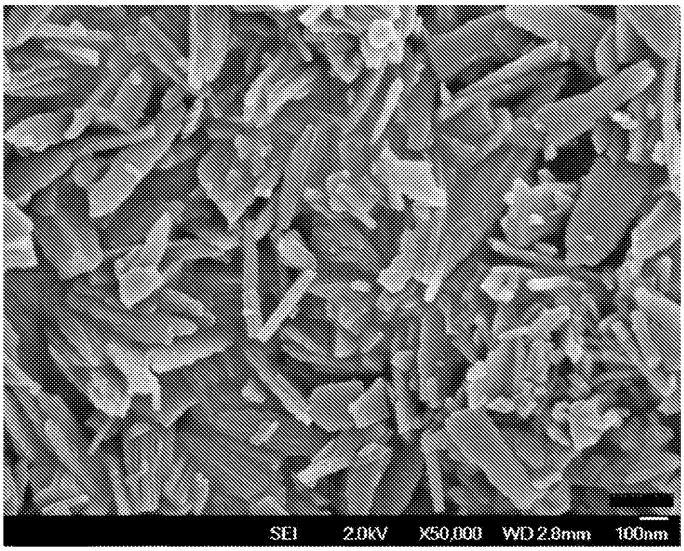
도면7



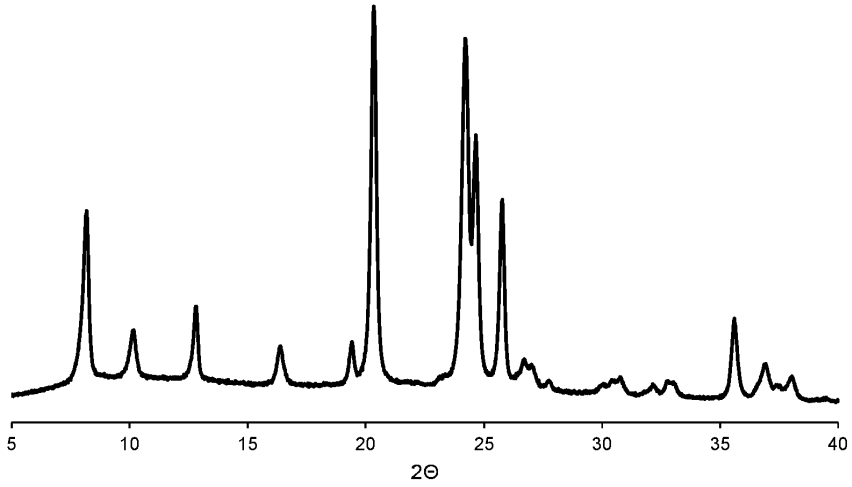
도면8a



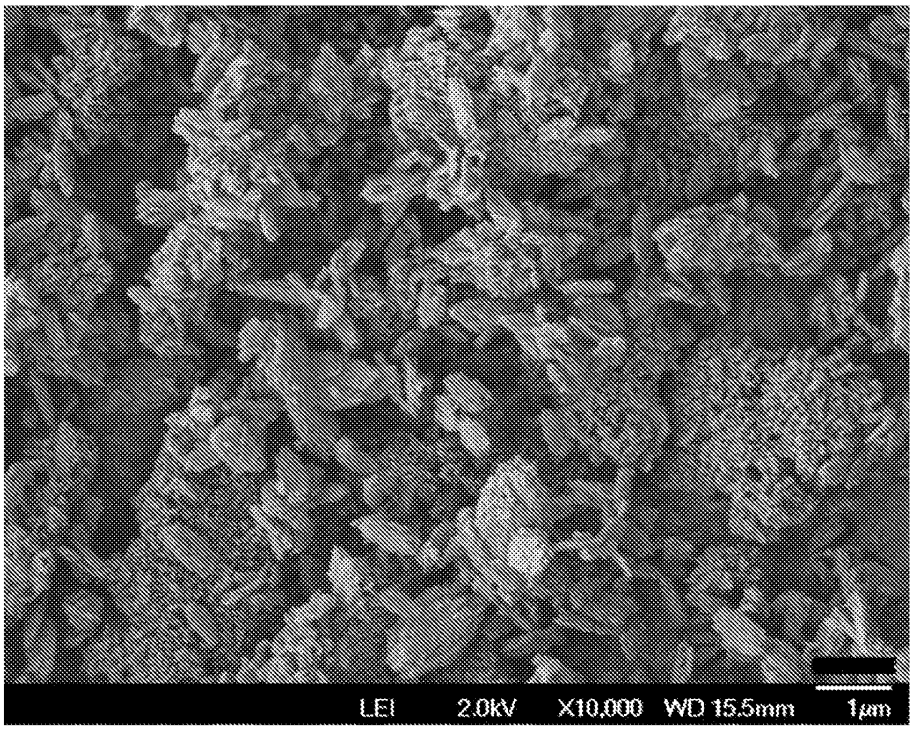
도면8b



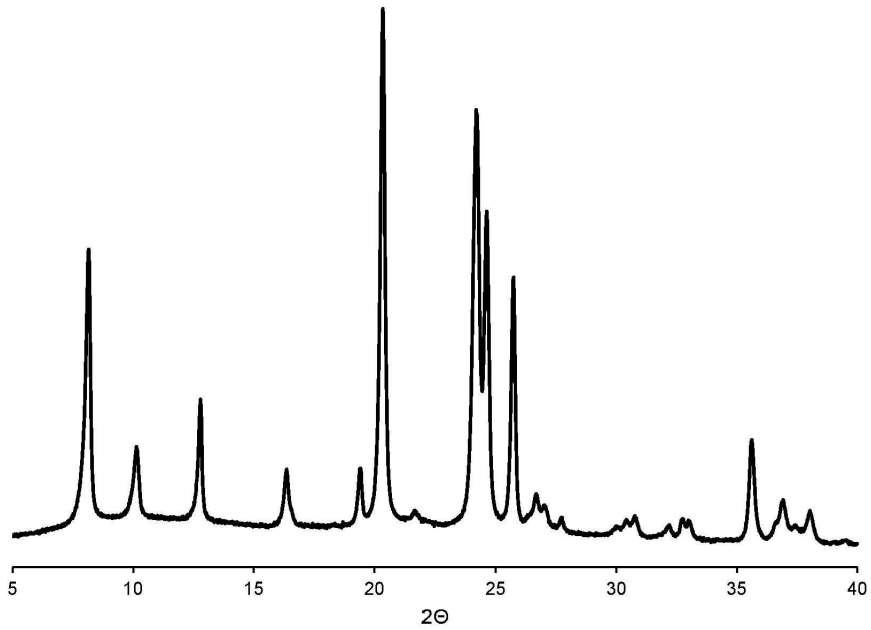
도면9



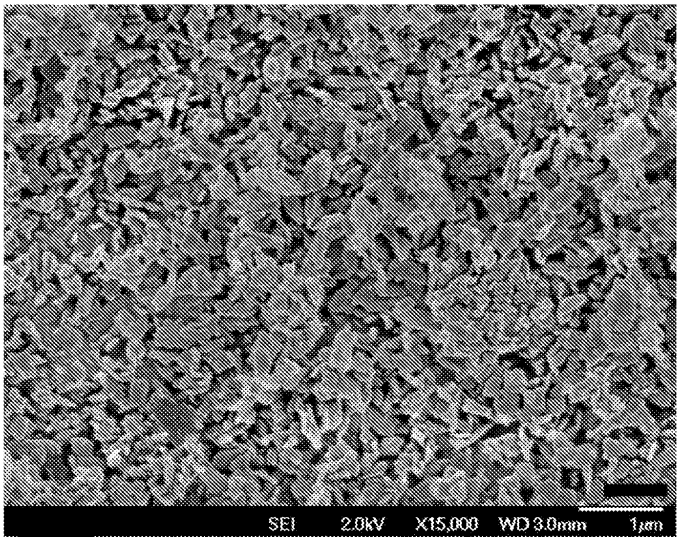
도면10



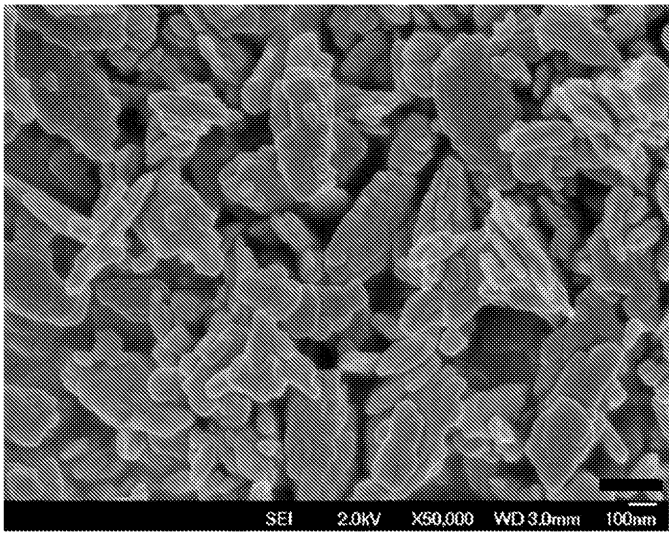
도면11



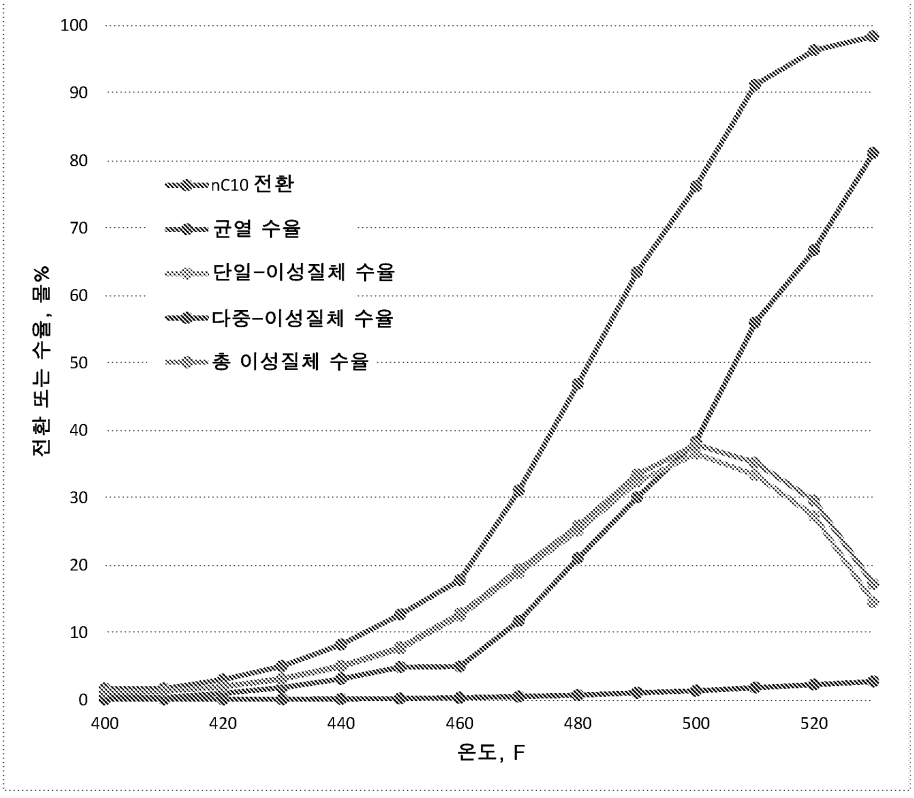
도면12a



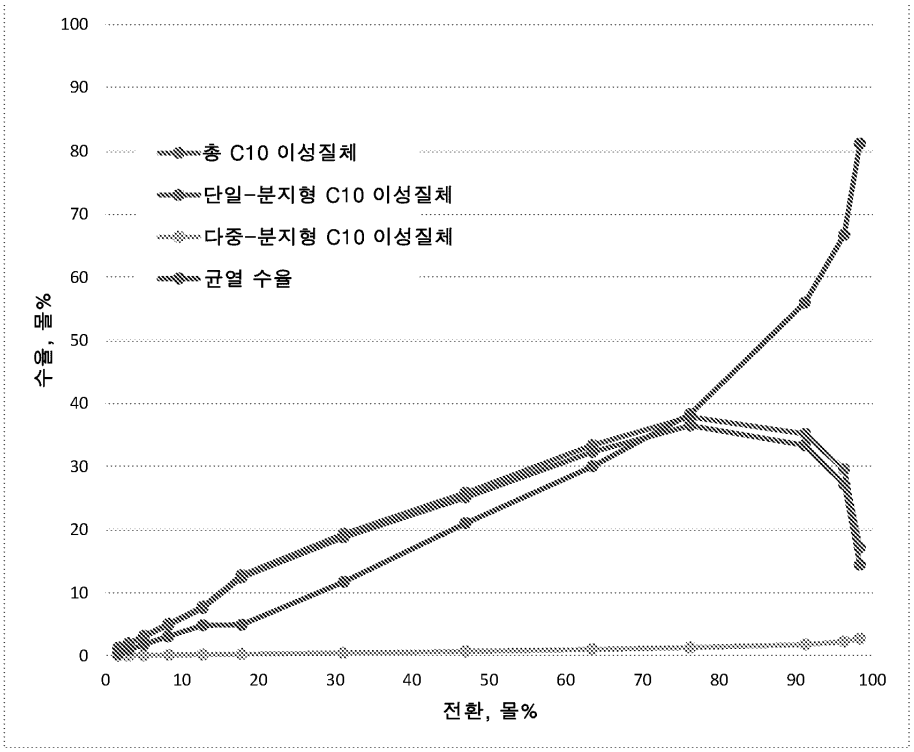
도면12b


SEI 2.0kV X50,000 WD 3.0mm 100nm

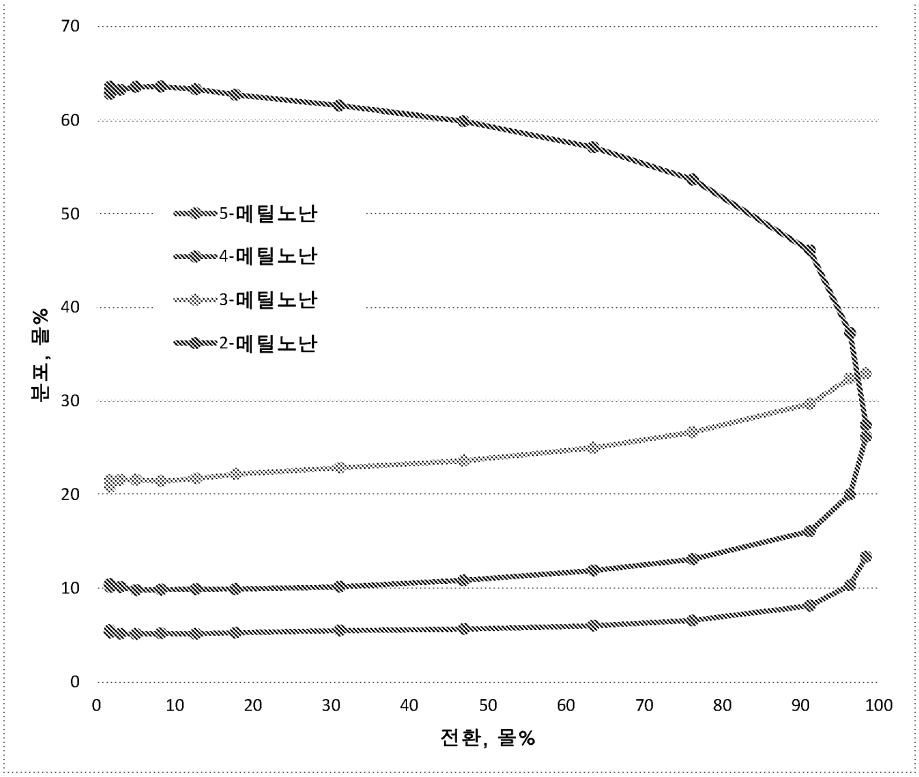
도면13


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
420
440
460
480
500
520
전환 또는 수율, 몰%
온도, F
nC10 전환
균열 수율
단일-이성질체 수율
다중-이성질체 수율
총 이성질체 수율

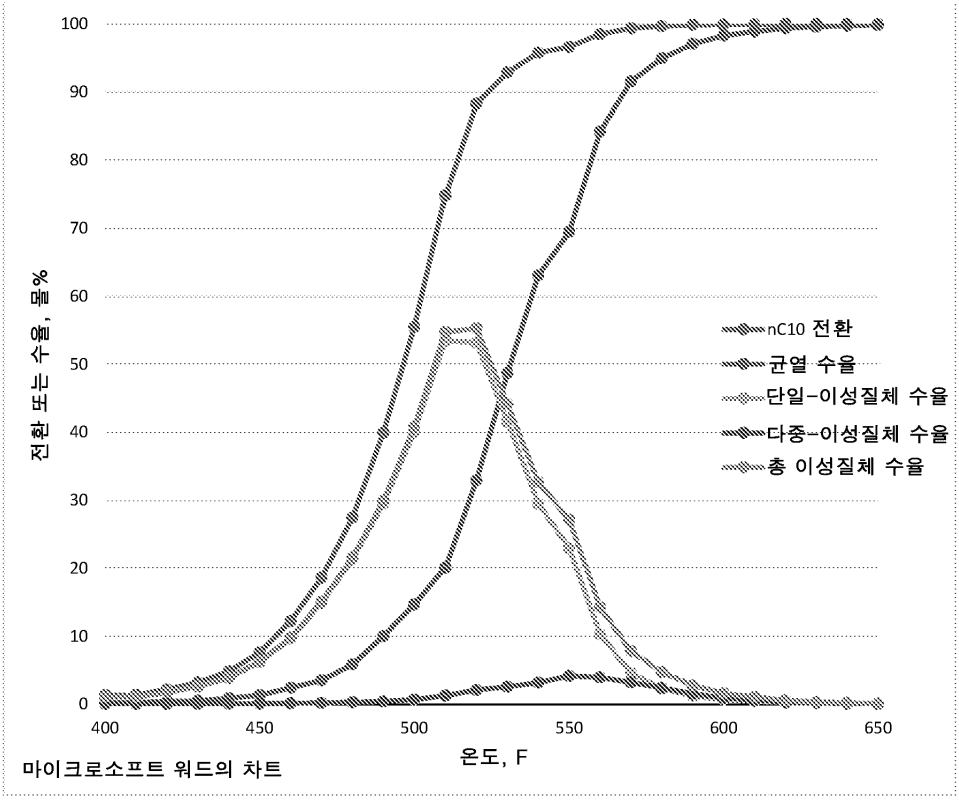
도면14


총 C10 이성질체
단일-분지형 C10 이성질체
다중-분지형 C10 이성질체
균열 수율
수율, 몰%
전환, 몰%
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

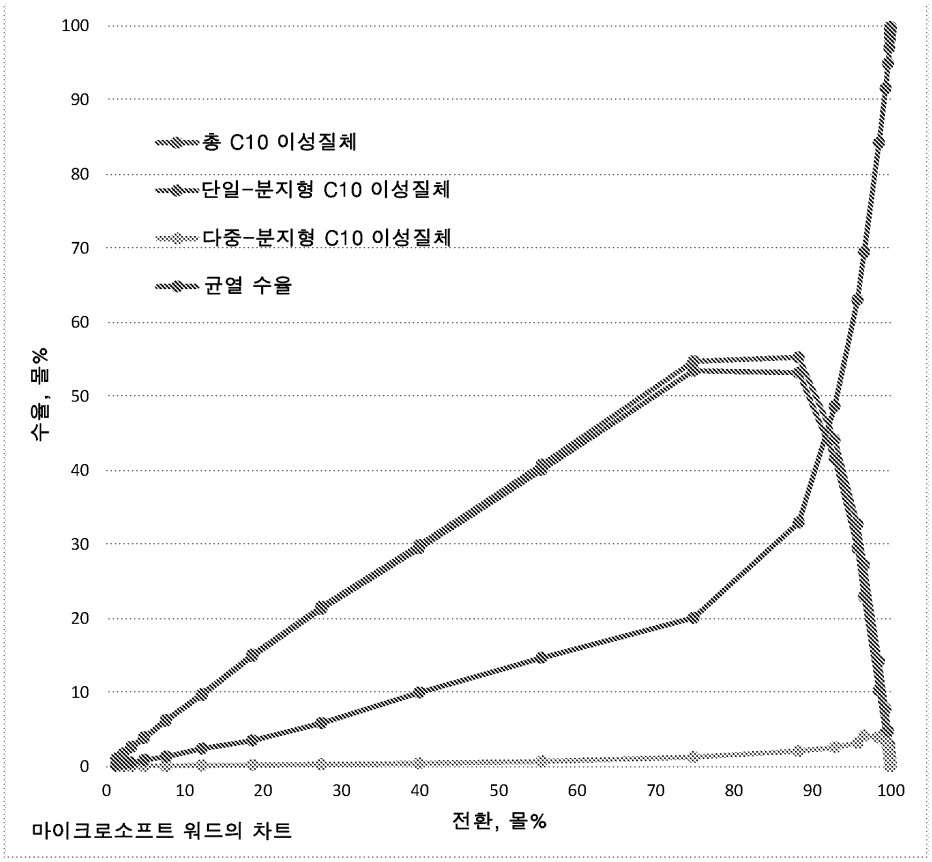
도면15


5-메틸노난
4-메틸노난
3-메틸노난
2-메틸노난
분포, 몰%
전환, 몰%
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

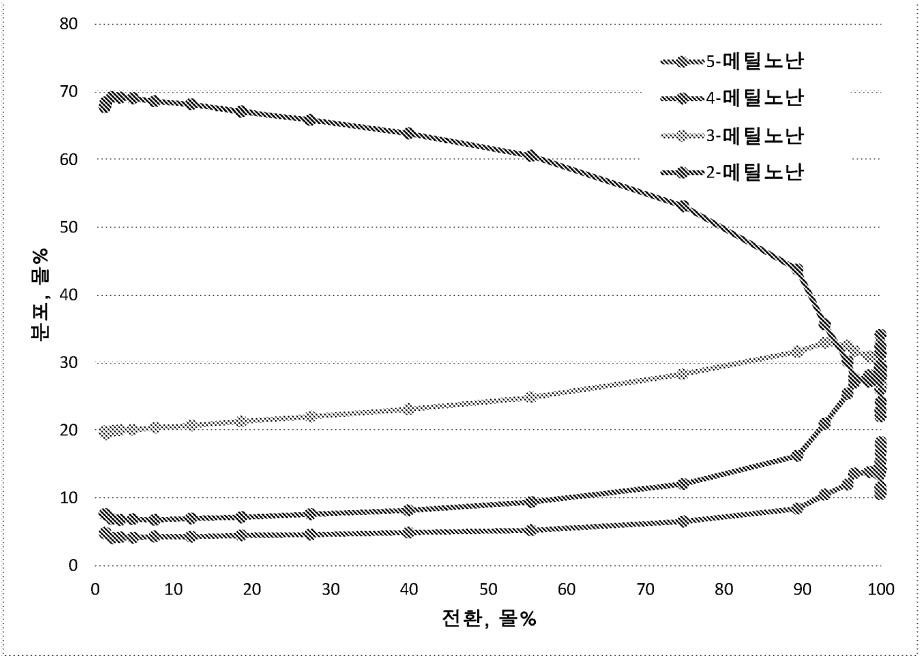
도면16


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
전환 또는 수율, 몰%
온도, F
nC10 전환
균열 수율
단일-이성질체 수율
다중-이성질체 수율
총 이성질체 수율
마이크로소프트 워드의 차트

도면17


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
총 C10 이성질체
단일-분지형 C10 이성질체
다중-분지형 C10 이성질체
균열 수율
수율, 몰%
전환, 몰%
마이크로소프트 워드의 차트

도면18


80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
5-메틸노난
4-메틸노난
3-메틸노난
2-메틸노난
분포, 몰%
전환, 몰%