

一种石蜡烃择形异构化催化剂及其制备方法和应用

5 技术领域

本发明涉及一种异构化催化剂，具体涉及一种石蜡烃择形异构化催化剂。本发明还涉及上述催化剂的制备和应用。

背景技术

10 含蜡原料油主要包括柴油、AGO、VGO、白油、加氢裂化尾油及润滑油馏分等。其中所述的蜡是指长链正构烷烃或带有少量短侧链的长链烃类化合物，包括带有少量短侧链的长链烷烃、长链烷基芳烃和长链烷基环烷烃。含蜡原料油，尤其是源于石蜡基原油的重质馏分油中含有较多的蜡，凝点较高，低温流动性差，在储存、运输和使用过程中，随环境温度的降低会使油变稠，甚至凝
15 固，从而堵塞输油管线和中断发动机的供油使发动机发生故障。目前解决含蜡原料油因蜡凝固而引起的各种问题的方法很多，其中主要的手段是脱蜡，包括溶剂脱蜡、催化脱蜡和异构脱蜡。

溶剂脱蜡就是利用蜡在溶剂中的溶解性能来除去，这种方法的缺点是溶剂选择困难、浪费大量的有机溶剂、对人体有害并且污染环境、设备投资和操作
20 费用高及产品质量受原料限制。

催化脱蜡就是使用具有择形裂解功能的催化剂，使馏分中的蜡组分发生选择催化裂化，生成较小分子的烃类，例如美国专利 USP.4247388 和 USP.4659311 就是使用催化脱蜡的方法除去润滑油中的蜡，这种方法的缺点是由于把大量的高价值的大分子化合物转化为低价值的小分子物质，使基础油收率低、粘度指
25 数损失大、副产物价值低。

异构脱蜡是指利用含分子筛催化剂的独特孔道结构，只允许大分子蜡进入催化剂的孔道发生异构化反应生成异构烷烃，达到选择性脱蜡的效果。异构烷烃与相同分子量的蜡相比具有更低的凝点和倾点，并且仍保留在重质馏分油中。与前两种脱蜡方法相比，异构脱蜡的方法在降凝的同时，能够使原料油的粘度
30 指数较高，并且收率也得到大大提高。异构脱蜡的目的是使高熔点蜡转化为熔点较低的异构烷烃，但是异构化程度高的烷烃熔点反而较高，所以就必须控制蜡分子的异构化程度，这就对催化剂中酸性组分的酸性质和孔结构以及加氢组

分提出了严格的要求。一般来讲酸性组分要有强度适中、酸量较多和具有空间限制作用的孔结构，并且活性金属组分具有快速的加氢/脱氢活性，防止叔正碳离子的进一步异构、乃至裂解。

目前关于异构脱蜡催化剂的报导很多，例如，美国专利 US5990371、US5833837、US5817907、US5149421、US5135638、US5110445、US4919788、US4419420、US4601993、US4599162、US4518485 等都是涉及异构脱蜡技术，其中使用的酸性组分主要有丝光沸石、SAPO-11、SAPO-31、SAPO-41、ZSM-23、SSZ-32、TON 型分子筛等，其中 TON 型分子筛主要有 ZSM-22、Nu-10、KZ-2 和 ISI-1 等。虽然上述这些材料具有强度适中的酸性中心和与蜡分子相匹配的孔结构，对多支链异构体有明显的空间限制，都能够在一定程度上使石蜡烃发生异构化反应，但是由于在催化剂制备过程中，会使大部分的酸性中心被覆盖，得到的催化剂酸性较弱，活性和选择性较低，另外，催化剂的稳定性与其酸性密切相关，酸性较强的催化剂耐硫氮中毒能力强，稳定性好，但是也更容易发生裂解等副反应。

发明内容

为克服现有技术中的不足，本发明提供了一种活性高、选择性好的石蜡烃异构化催化剂。所述催化剂用于石蜡烃的择形异构化，不但能够降低含石蜡烃的原料油的凝点，而且还能提高液体产品的收率，尤其是用于润滑油馏分的择形异构脱蜡过程，能够提高润滑油基础油的收率及粘度指数。本发明还提供了上述催化剂的制备方法及应用。

本发明提供了一种石蜡烃异构化催化剂，包括稀土改性的 TON 分子筛和氧化锆改性的无机耐熔氧化物以及第Ⅷ族贵金属。

上述催化剂中，所述稀土改性 TON 型分子筛与氧化锆改性无机耐熔氧化物的重量比为 10:90~90:10，优选为 30:70~80:20；所述第Ⅷ族金属含量以金属计为 0.1~10wt%，优选 0.2~5.0 wt %。

上述催化剂中，所述稀土改性 TON 分子筛中，稀土氧化物的含量为 0.5~60.0wt%，优选为 10.0~40.0wt%；氧化锆改性无机耐熔氧化物中，氧化锆的含量为 0.1~50.0wt%，优选为 5.0~30.0wt%。

上述催化剂中，所述 TON 分子筛可以是具有 TON 结构的任意分子筛，可以使用商购分子筛，也可以按现有方法制备。如选自 ZSM-22、Nu-10、KZ-2 和 ISI-1 中的至少一种，其中优选 ZSM-22 分子筛。TON 型分子筛硅铝摩尔比

为 50~200, 优选为 70~150。所述的 TON 分子筛优选氢型 TON 分子筛。直接合成的 TON 型分子筛一般含有碱金属或碱土金属的阳离子, 需通过常规的铵离子交换后焙烧的方法得到氢型 TON 分子筛。

上述催化剂中所述稀土元素为本领域普通技术人员所公知, 包括镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、钪、铈、镧中的至少一种, 优选为镧或/和铈。

上述催化剂中, 所述第Ⅷ族金属优选铂和/或钯, 最优选为铂。

上述催化剂中, 所述无机耐熔氧化物选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁和黏土中的至少一种, 优选为氧化铝和/或氧化硅, 更优选为氧化铝。

本发明所述催化剂的比表面为 $200 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.3 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ 。本发明中催化剂的比表面和孔容是采用 ASAP 2400, 低温液氮吸附法, 经过 BET 计算得到。

本发明还提供了上述催化剂的制备方法, 包括:

a 将稀土负载到 TON 分子筛上, 经过干燥、焙烧, 得到稀土改性 TON 分子筛;

b 将锆负载到无机耐熔氧化物上, 经过干燥、焙烧, 得到氧化锆改性无机耐熔氧化物;

c 将稀土改性 TON 分子筛和氧化锆改性无机耐熔氧化物混捏、成型, 经过干燥、焙烧, 得到催化剂载体;

d 将第Ⅷ族金属负载到载体上, 再通过干燥、焙烧处理, 得到石蜡烃择形异构化催化剂。

上述方法中, 步骤 a 中所述的稀土负载到分子筛上可采用离子交换法、浸渍法或混捏法。其中采用离子交换法或浸渍法时, 配制含稀土的溶液所用的含稀土化合物选自氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐中的一种或多种, 优选为选自氯化物和/或硝酸盐, 更优选为硝酸盐。采用混捏法时, 是将含稀土的溶液与分子筛充分混合, 配制含稀土溶液采用的化合物选自氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐中的一种或多种, 优选为氧化物和/或硝酸盐, 更优选为氧化物。

上述方法中, 步骤 b 中所述的锆负载到无机耐熔氧化物上可采用浸渍法或混捏法。其中采用浸渍法时, 配制含锆的溶液所用的含锆化合物为选自硝酸锆、氯化氧锆、硫酸锆、硫酸氧锆、异丙醇锆中的一种或多种, 优选为硝酸锆和/

或氯化锆，更优选为硝酸锆。采用混捏法时，是将含锆溶液与无机耐熔氧化物的前驱物充分混合，配制含锆溶液的化合物为氧化锆、硝酸锆、氯化氧锆、硫酸锆、硫酸氧锆中的一种或多种，优选为硝酸锆和/或氧化锆，更优选为氧化锆。无机耐熔氧化物为选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁、高岭土和黏土中的至少一种，优选为氧化铝和高岭土，更优选为氧化铝。氧化铝的前驱物可以选自薄水铝石、拟薄水铝石、一水硬铝石、三水铝石和拜铝石中的至少一种，优选为拟薄水铝石。

上述方法中，步骤 c 中，具体方法可包括将稀土改性 TON 型分子筛、氧化锆改性无机耐熔氧化物、助挤剂、水和胶溶剂充分混捏成可塑膏状物，挤条成型，经过干燥和焙烧，得到催化剂载体。所述的胶溶剂为无机酸或有机酸，优选为无机酸，更优选为盐酸和硝酸，最优选为硝酸；其中所用硝酸溶液的质量浓度为 1.0% ~ 30.0%，优选为 1.0% ~ 5.0%，用量以能够使混捏料为可塑块状物为准。步骤 c 中在催化剂成型过程中为了利于挤条成型，可采用助挤剂，例如石墨、淀粉、纤维素和田菁粉等。

上述方法中，步骤 d 中所述的负载方法可以采用目前常用的金属负载方法，例如浸渍或离子交换等，优选为浸渍的方法，更优选为饱和浸渍的方法。饱和浸渍的方法就是用一定量的加氢组分化合物配制成载体饱和吸附量的溶液，然后将溶液与载体混合。加氢组分化合物为可采用本领域常用的溶解于水的盐类，例如氯铂酸溶液、铂胺配合物溶液、钨胺配合物溶液、硝酸钨溶液、氯化钨溶液及其有机配合物溶液。

上述方法中的 4 个步骤中所用的所述的干燥条件可以相同，如在常温至 300℃ 下干燥 1~48h；所述干燥条件也可以不同。步骤 a、b 和 c 的焙烧条件可以相同，如 400℃~900℃ 下焙烧 0.5h~10.0h；所述的焙烧条件也可以不同。步骤 d 中所述的焙烧条件为 300℃~600℃ 焙烧 1h~8h。

本发明还提供了一种石蜡烃的异构化方法，所述含石蜡烃的原料油在上述催化剂的存在下进行异构化反应。

上述方法中，所述含石蜡烃的原料油可以为初馏点 140℃ 以上的原料，例如柴油、白油、常压重馏分油（AGO）、减压馏分油（VGO）、加氢裂化尾油、或石蜡等。上述方法尤其适用于石蜡含量较高的润滑油馏分油的处理。对于含硫、氮杂质含量较高的含石蜡烃的原料油一般需进行加氢精制后再进行异构处理。

上述方法中，所述异构化反应条件为，氢气压力 2~20Mpa，温度

260~400℃，体积空速 0.5~4.0h⁻¹，氢与含石蜡烃的原料油的体积比 200~1000。优选地，所述异构化反应条件为，氢气压力 5~10MPa，温度 320~380℃，体积空速 1.0~3.0h⁻¹，氢与含石蜡烃的原料油的体积比 300~900。

5 本发明催化剂在使用前需要进行还原处理，还原条件如下：在氢气存在下，温度 300~500℃，压力 0.5~10MPa，时间 1~12h。

本发明催化剂包括催化剂载体和第Ⅷ族活性金属组分。催化剂载体的固体酸性提供异构化活性中心。由于稀土元素能够与分子筛的 B 酸位作用，这样不仅能使分子筛的酸强度降低，而且能够产生更多的酸位，为催化剂提供更多的活性位的同时，避免了强酸位的结焦和积炭等副反应，使催化剂的活性和稳定性都得到明显的提高。经过锆改性无机耐熔氧化物能够产生大量的 L 酸位，L 酸位的受电子性能能够提高催化剂与石蜡烃的作用，从而增加石蜡烃与催化剂上活性位的接触机会，同时，生成的大量 L 酸位能够促进石蜡烃脱氢生成更多的异构中间体，提高催化剂的异构化反应选择性。通过稀土改性 TON 分子筛与锆改性无机耐熔氧化物的协同作用，调变催化剂表面的酸性质，分别强化不同位置的酸性中心和酸强度，有目的地促进石蜡烃的异构反应活性的同时，抑制副反应的发生。第Ⅷ族活性金属组分提供的加氢/脱氢活性中心，具有快速的加氢/脱氢活性，防止叔正碳离子的进一步异构、乃至裂解，减少副反应的发生。

通过稀土改性 TON 分子筛和氧化锆改性无机耐熔氧化物制成催化剂载体与负载的第Ⅷ族活性金属组分的协同作用，使催化剂在催化石蜡烃异构反应时的活性高，且能够减少裂解反应等副反应的发生，具有较高的异构化选择性，不但能降低含石蜡烃的原料油的凝点，而且还能提高液体产品的收率，尤其应用于石蜡含量较高的润滑油馏分油的异构脱蜡过程时，具有润滑油基础油产品收率高，倾点（凝点）低和粘度指数高的特点。并不是说简单地将氧化锆引入催化剂就能具有上述的效果，正如本发明中的对比例所示，将氧化锆与氧化铝机械混合物与稀土改性的 TON 分子筛复合后负载Ⅷ族活性金属得到的催化剂并不能起到上述的效果。而仅是通过负载锆改性的无机耐熔氧化物与稀土改性 TON 分子筛组成的载体才能与负载的第Ⅷ族活性金属组分的产生协同作用，得到的本发明所述的催化剂才能具有提高异构选择性和降低副反应的发生的效果。

利用本发明提供的催化剂可应用于各种含石蜡烃的原料的异构脱蜡过程，尤其可应用于石蜡含量较高的润滑油馏分油的异构脱蜡过程时，具有润滑油基

础油的倾点（凝点）低、收率高以及粘度指数高的特点，具有较高的应用价值。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行进一步说明，但不应构成对本发明的任何限制。

实施例 1

催化剂 E-1 的制备。

（1）氢型 TON 型分子筛的制备

10 本实施例所用 TON 型分子筛是按照中国专利 CN1565969A 实施例 1 的方法制备，得到的分子筛硅铝摩尔比为 92，比表面积 $223\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.21mL/g 。

上述合成的分子筛含有碱金属或碱土金属的阳离子，与铵阳离子进行交换，随后经过 $316^\circ\text{C}\sim 540^\circ\text{C}$ 的空气中焙烧 1~10 小时，所得氢型分子筛的编号为 S-1。

15 （2）取 1000 克质量浓度为 20%（以氧化镧计）的硝酸镧溶液与 800 克 S-1 分子筛进行充分混合，然后在 130°C 条件下干燥 24 小时， 750°C 条件下焙烧 3 小时，得到氧化镧质量含量为 20% 的改性 S-1 分子筛。编号为 LS-1 分子筛。

20 （3）将 500 克质量浓度为 10%（以氧化锆计）的硝酸锆溶液与 450 克（以氧化铝计）氢氧化铝（德国 Condean 公司生产的 SB）进行充分混合，然后在 50°C 条件下干燥 48 小时， 400°C 条件下焙烧 8 小时，得到氧化锆质量含量为 10% 的改性氧化铝，编号为 GS-1 氧化铝。

25 （4）将 100 克 LS-1 分子筛、100 克 GS-1 氧化铝和 10 克田菁粉混合均匀，然后加入 230ml 水和 14ml 浓硝酸（质量浓度为 66.5%），充分混捏，使之成为膏状可塑物，在挤条机上挤出直径为 1.5mm 的圆柱条，圆柱条在 100°C 下干燥 16 小时，然后在空气气氛中 550°C 焙烧 4 小时得到本发明催化剂载体 ES-1。

（5）将 100 克 ES-1 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液饱和浸渍，然后再 100°C 干燥 8 小时，在空气气氛中 500°C 焙烧 3h，制得含 0.38wt%Pt 的催化剂 E-1，其数据见表 1。

异构脱蜡反应

30 反应原料为含蜡的润滑油馏分油，其主要性质见表 1 所示，异构脱蜡反应在 200ml 中型固定床反应器进行，催化剂装填量为 200ml。进料前对催化剂进行预还原，使催化剂上的活性金属转变为还原态，还原条件为：温度 400°C ，

压力 6.0MPa, 时间 8 小时。反应条件及数据结果见表 3。

表 1 原料油主要性质

密度 (20℃), kg/m ³	861.1
硫, μg/g	4.0
氮, μg/g	1.2
粘度 (40℃), mm/s ²	29.69
倾点, °C	21
蜡含量, wt %	9.8
馏程, °C (D1160)	
IBP/10 %	227/399
30 %/50 %	428/441
70 %/90 %	455/469
95 %/EBP	477/500

注: IBP 和 EBP 分别表示初馏点和终馏点。

实施例 2

- 5 催化剂的制备同实施例 1, 不同之处在于用硝酸铈取代硝酸镧, 用含有 H₂PtCl₆ 的溶液饱和浸渍, 制得含 0.74%Pt 的本发明催化剂 E-2, 催化剂的数据见表 2。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

实施例 3

- 10 催化剂同实施例 1, 不同之处在于载体中改性分子筛和无机耐熔氧化物的质量比为 3:7, 其中氧化镧在分子筛中的质量含量为 35%, 氧化锆在无机耐熔中的质量含量为 15%, 并且所用的 TON 分子筛为氢型 Nu-10 分子筛, 所用的耐熔氧化物为高岭土和氧化铝的混合物, 用含有 Pd(NO₃)₂ 溶液饱和浸渍。本发明所用 NU-10 分子筛是按照美国专利 US4900528 实施例 1 的方法制备, 得到
15 的分子筛硅铝摩尔比为 86, 比表面积 213m²/g, 孔容 0.20mL/g。通过如实施例 1 中的方法转化成酸性 Nu-10 分子筛即氢型 Nu-10 分子筛, 编号为 S-2。制备含 2.0%Pd 的本发明催化剂 E-3, 催化剂数据见表 2, 反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

20 实施例 4

催化剂同实施例 1, 不同之处在于载体中改性分子筛和无机耐熔氧化物的质量比为 3:7, 其中氧化镧在分子筛中的质量含量为 35%, 氧化锆在无机耐熔氧化物中的质量含量为 15%, 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的溶液的饱和浸渍, 制得含 1.05%Pt 的本发明催化剂 E-4, 催化剂的数据见表 2。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

实施例 5

催化剂同实施例 1, 不同之处在于载体中改性分子筛和无机耐熔氧化物的质量比为 6:4, 其中氧化镧在分子筛中的质量含量为 30%, 氧化锆在无机耐熔氧化物中的质量含量为 20%, 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的溶液饱和浸渍, 制得含 0.52%Pt 的本发明催化剂 E-5, 催化剂的数据见表 2。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

实施例 6

催化剂同实施例 1, 不同之处在于载体中改性分子筛和无机耐熔氧化物的质量比为 7:3, 其中氧化镧在分子筛中的质量含量为 15%, 氧化锆在无机耐熔氧化物中的质量含量为 25%, 用含有 H_2PtCl_6 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 混合的溶液饱和浸渍, 制得含 0.21%Pt、0.40%Pd 的本发明催化剂 E-6, 催化剂的数据见表 1。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

实施例 7

催化剂同实施例 1, 不同之处在于载体中改性分子筛和无机耐熔氧化物的质量比为 8:2, 其中氧化镧在分子筛中的质量含量为 12%, 氧化锆在无机耐熔氧化物中的质量含量为 28%, 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的溶液饱和浸渍, 制得含 0.38%Pt 的本发明催化剂 E-7, 催化剂的数据见表 2。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

对比例 1

催化剂同实施例 2, 不同之处在于所用分子筛不经过含稀土元素溶液处理, 氧化铝也不经过氧化锆处理, 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的溶液饱和浸渍, 制备含 0.73%Pt 的对比催化剂 C-1。催化剂的数据见表 1。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

对比例 2

催化剂采用 CN200610134164.9 中实施例 1 的制备方法, 先在所用分子筛上负载上质量含量为 10%氧化镧, 然后将分子筛、SB 氧化铝充分混合, 然后加入稀硝酸和适量的水, 混捏成可塑膏状物, 挤条成直径为 1.2mm 的圆柱形条, 该成型物再经 110℃恒温 8 小时, 550℃下恒温 4 小时, 得到催化剂载体, 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液饱和浸渍, 然后再 150℃干燥 4 小时, 在空气气氛中 550℃焙烧 6h, 制得含 0.38wt%Pt 的催化剂 C-2, 其数据见表 2, 反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

对比例 3

催化剂同实施例 1, 不同之处在于无机耐熔氧化物为氧化铝和氧化锆的机械混合物, 其中氧化铝和氧化锆的质量比为 9:1, 将分子筛、氧化铝、氧化锆及田菁粉混合均匀, 按实施例 1 的方法和过程, 用含有 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的溶液饱和浸渍, 制备含 0.73%Pt 的对比催化剂 C-3。催化剂的数据见表 2。反应原料和还原处理条件同实施例 1。反应条件及数据结果见表 3。

表 2 催化剂数据

	催化剂	改性分子筛: 改性 Al_2O_3 wt:wt	La_2O_3 ① wt%	ZrO_2 ② wt%	Pt wt%	Pd wt%	比表面积 m^2/g	孔容 ml/g
实施例 1	E-1	50:50	20.0	10.0	0.38	-	244	0.33
实施例 2	E-2	50:50	20.0③	10.0	0.74	-	261	0.41
实施例 3	E-3	30:70④	35.0	15.0	-	2.0	248	0.34
实施例 4	E-4	30:70	35.0	15.0	1.05	-	232	0.30
实施例 5	E-5	60:40	30.0	20.0	0.52	-	230	0.35
实施例 6	E-6	70:30	15.0	25.0	0.21	0.40	240	0.35
实施例 7	E-7	80:20	12.0	28.0	0.38	-	239	0.32
对比例 1	C-1	50:50	0	0	0.73	-	246	0.36
对比例 2	C-2	75:25	10	0	0.38	--	242	0.33
对比例 3	C-3	50:50⑤	20.0	10.0	0.38		252	0.35

①以改性分子筛质量为基准; ②以改性耐熔氧化物质量为基准; ③氧化铈; ④30wt%高岭土和余量氧化铝; ⑤氧化锆氧化铝的机械混合物。

表 3 异构脱蜡反应

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	对比例 1	对比例 2	对比例 3
催化剂	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	C-1	C-2	C-3
反应压力 MPa	9									
体积空速 h ⁻¹	1.0									
氢/油体积比	800									
反应温度℃	335	345	337	340	338	330	338	328	330	330
C ₅ ⁺ 液相收率 wt%	97.2	98.6	98.4	97.1	98.7	96.9	97.2	90.2	92.4	93.8
润滑油基础油 收率 wt%	82.3	83.4	84.8	83.6	82.4	80.3	78.7	73.6	74.6	74.9
润滑油基础油 粘度指数	126	129	128	129	128	128	125	106	112	113
润滑油基础油 倾点 ℃	-22	-23	-21	-22	-21	-22	-22	-22	-21	-21

表 3 中的数据显示,与对比催化剂相比,采用本发明提供的催化剂用于润
5 滑油馏分的加氢异构化脱蜡过程,在润滑油基础油倾点相近时,C₅⁺液相收率
提高 3wt%~8wt%,润滑油基础油收率提高 3wt%~10wt%,产品的粘度指数提
高 10%以上。

权 利 要 求 书

1. 一种石蜡烃异构化催化剂，包括稀土改性的 TON 分子筛和氧化锆改性的无机耐熔氧化物以及第Ⅷ族贵金属。

5 2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述稀土改性 TON 型分子筛与氧化锆改性无机耐熔氧化物的重量比为 10: 90~90: 10，所述第Ⅷ族金属含量以金属计为 0.1~10wt%。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂，其特征在于，所述稀土改性 TON 型分子筛与氧化锆改性无机耐熔氧化物的重量比为 30: 70~80: 20，催化剂中，第
10 Ⅷ族金属含量以金属计为 0.2~5.0 wt %。

4. 根据权利要求 1~3 中任意一项所述的催化剂，其特征在于，所述稀土改性 TON 分子筛中，稀土氧化物的含量为 0.5~60.0wt%，氧化锆改性无机耐熔氧化物中，氧化锆的含量为 0.1~50.0wt%。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂，其特征在于，所述稀土改性 TON 分子
15 筛中，稀土氧化物的含量为 10.0~40.0wt%，所述氧化锆改性无机耐熔氧化物中，氧化锆的含量为 5.0~30.0wt%。

6. 根据权利要求 1~5 中任意一项所述的催化剂，其特征在于，所述 TON 分子筛选自 ZSM-22、Nu-10、KZ-2 和 ISI-1 中的至少一种，所述稀土元素选自镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、铉、铊、铋和镱中的至少一种。

20 7. 根据权利要求 6 所述的催化剂，其特征在于，所述 TON 型分子筛为 ZSM-22 分子筛，所述稀土元素为镧和/或铈。

8. 根据权利要求 6 所述的催化剂，其特征在于，所述 TON 分子筛中硅与铝的摩尔比为 50~200，所述 TON 型分子筛为氢型分子筛。

9. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的催化剂，其特征在于，所述无机
25 耐熔氧化物选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁和黏土中的至少一种。

10. 根据权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于，所述无机耐熔氧化物为氧化铝和/或氧化硅。

11. 根据权利要求 1~10 中任意一项所述的催化剂，其特征在于，所述第
30 Ⅷ族金属为铂和/或钯。

12. 一种制备权利要求 1~11 中任意一项所述催化剂的方法，包括：

a 将稀土负载到 TON 分子筛上，经过干燥、焙烧，得到稀土改性 TON 分

子筛；

b 将锆负载到无机耐熔氧化物上，经过干燥、焙烧，得到氧化锆改性无机耐熔氧化物；

5 c 将稀土改性 TON 分子筛和氧化锆改性无机耐熔氧化物混捏、成型，经过干燥、焙烧，得到催化剂载体；

d 将第Ⅷ族金属负载到载体上，再通过干燥、焙烧处理，得到石蜡烃择形异构化催化剂。

13. 一种石蜡烃的择形异构方法，所述含石蜡烃的原料油在权利要求 1~11 中任意一项所述催化剂的存在下进行异构化反应。

10 14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述异构反应条件为，氢气压力 2~20MPa，温度 260~400℃，体积空速 0.5~4.0h⁻¹，氢与原料的体积比 200~1000。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述氢气压力 5~10MPa，温度 320~380℃，体积空速 1.0~3.0h⁻¹，氢与原料的体积比 300~900。