

## 无粘结剂分子筛催化剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种无粘结剂分子筛催化剂及其制备方法。

### 背景技术

沸石分子筛由于具有均匀规整的孔道结构、较大的比表面积和较高的热稳定性，具有良好的择形催化性能和吸附性能，被广泛的应用在石油化工等领域。分子筛应用于工业催化时，一般不能采用 100% 的分子筛制备成催化剂应用于工业过程。分子筛的自身粘结性比较差，自身粒度过于细小，即使压片成型，强度也低于 20 牛顿，难于成型为直接应用于工业过程的催化剂。分子筛的制造成本一般比较高，如果采用 100% 的分子筛作为工业催化剂，将使得工业过程的运作成本增加。工业过程一般要求催化剂具备一定的形状和强度以适应于工业反应器。对于固定床反应器，催化剂在安装之后无需移动，但催化剂需具备一定的抗压碎强度，以防止在装剂过程中催化剂受冲击而破损，并防止安装在下层的催化剂由于承受压力而破损。催化剂的破损粉化可能导致装置压力降的上升，反应行为可能会出现异常，产品组成发生变化，不利于目标反应过程。对于流化床反应器，由于催化剂本身在反应器中不断循环流动或者湍动，催化剂颗粒与颗粒、催化剂与反应器器壁、催化剂与再生器器壁、催化剂与取热器器壁、催化剂与输送管道壁之间的摩擦和碰撞均会使催化剂磨细和破损，最终以细粉的形式逸出反应系统。这些细粉会污染环境，并使催化剂的使用成本上升。因此，无论是将分子筛应用于固定床反应器，还是应用于流化床反应器，均需将分子筛和载体材料通过粘结剂的作用形成分子筛催化剂组合物；这种分子筛组合物同时可兼具催化活性、选择性、稳定性、形状和强度，从而满足工业过程对催化剂的要求。

由于分子筛在使用过程中需要加入粘结剂成型，成型后的催化剂中，由于粘结剂包裹分子筛，造成了分子筛的有效利用率下降，导致催化剂的比表面积较低，活性也较低，又由于粘结剂无规整的孔道结构，反应原料和产物在催化剂扩散困难，容易积炭，对催化剂的寿命有一定的影响。把催化剂中的粘结剂转化为有效组分分子筛则可以克

服以上问题，提高催化剂的活性和扩散性能。

无粘结剂分子筛催化剂就是把沸石分子筛催化剂成型过程中所加入的粘结剂转化成分子筛的有效组分，使整个催化剂中不含有粘结剂成分，同时保持催化剂很好的强度。无粘结剂催化剂中由于粘结剂完全转化为分子筛成分，这样就提高了单位体积催化剂内分子筛的含量，使催化剂的活性更高，处理量更大，同时由于催化剂中不再有粘结剂，解决了粘结剂包裹分子筛降低分子筛的有效利用率和粘结剂堵塞分子筛孔道的问题，使分子筛的有效利用率和抗积碳能力大大提高。

一般无粘结剂分子筛催化剂指的是催化剂中粘结剂含量小于10%。

US6509290 专利公开了一种制备分子筛催化剂的方法，该催化剂中含有分子筛磨碎颗粒和原始分子筛。该磨碎颗粒主要来自催化剂生产工艺和反应系统再循环的碎颗粒。该方法包括将分子筛、原始粘结剂和填料、喷雾干燥的磨碎颗粒或团块和来自反应装置的非原始磨碎颗粒一起混合。将该混合物干燥，形成成品催化剂颗粒。为了增加催化剂颗粒的强度，该磨碎颗粒基本上不含焦炭。

US6153552 专利研究了一种制备分子筛催化剂的方法，该方法包括将分子筛与氧化铝溶胶一起混合，该氧化铝溶胶在溶液中制备并保持在 2-10 的 pH 值下，喷雾干燥并高温焙烧该混合物，制得耐磨催化剂。

CN1791463 专利公开了一种制备分子筛催化剂的方法，该方法包括将分子筛、液体和有效硬化量的干燥的分子筛催化剂一起混合形成淤浆，干燥该淤浆后焙烧，形成耐磨催化剂。

尽管已有一些专利涉及到了流化床催化剂的制备方法，但流化床催化剂的耐磨强度较低，需要进一步提高。

一般的分子筛是通过水热合成的方法制备的，呈粉末状，无强度，易流失，即使压片成型，强度也低于 20 牛顿，不能直接应用，工业或实验室应用时需要加入粘结剂进行挤条或喷雾成型。一般的分子筛催化剂成型过程中，要加入粘结剂的重量不少于催化剂总重量的 40%，成型后催化剂虽然有了强度，但是催化剂的有效利用率降低，活性和扩散性能变差。

## 发明内容

本发明所要解决的技术问题之一是现有技术制备的催化剂含有粘结剂，催化剂的活性较低，催化剂的孔容较小，平均孔径和孔隙率较小，扩散性能较差的问题；提供一种新的无粘结剂分子筛催化剂，该催化剂具有活性较高，催化剂的孔容较大，平均孔径和孔隙率较大，扩散性能较好的优点。

本发明所要解决的技术问题之二是提供一种新的与解决技术问题之一的无粘结剂分子筛固定床催化剂相适应的制备方法。该方法具有制备过程简单，成本较低，环保的优点。

本发明所要解决的技术问题之三是提供一种新的与解决技术问题之一的无粘结剂分子筛流化床催化剂相适应的制备方法。该方法具有制备过程简单，成本较低，环保的优点。

在本发明的第一方面，为解决上述问题之一，本发明采用的技术方案如下：一种无粘结剂分子筛催化剂，含有以下组分（以催化剂重量计）：90~100%的分子筛；0~10%粘结剂；0~10%的耐磨剂；所述催化剂孔容为 0.10~0.52 毫升/克，平均孔径为 50~100nm，孔隙率为 20~40%；其中，耐磨剂为选自棒状或针状无机材料，其长径比为 2~20。

在一种优选的实施方案中，本发明的无粘结剂型催化剂中粘结剂的含量可以低于 5%，更优选低于 2%，更优选低于 1%，以催化剂重量计。

在一种优选的实施方案中，所述催化剂孔容范围为 0.15~0.3 毫升/克，平均孔径范围为 50~70nm，孔隙率范围为 20~30%。在另一种优选的实施方案中，所述催化剂孔容范围为 0.31~0.5 毫升/克，平均孔径范围为 71~100nm，孔隙率范围为 31~40%。

在一种优选的实施方案中，所述无粘结剂分子筛催化剂中的分子筛方案包括 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、丝光沸石、Y 沸石、 $\beta$  沸石、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ZSM-5/丝光沸石、 $\beta$  沸石/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石、ZSM-5/Y、MCM-22/丝光沸石、ZSM-5/Magadiite、ZSM-5/ $\beta$  沸石/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石/Y 沸石或 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石中的至少一种。

在一种优选的实施方案中，耐磨剂选自石棉、陶瓷纤维、玻璃纤维、硅灰石矿物中的至少一种无机材料，耐磨剂的长度范围为 1~100

微米，耐磨剂的长径比范围为 3~10，以焙烧后的成品催化剂重量计，耐磨剂的含量为 2~10%。

在一种优选的实施方案中，粘结剂为选自硅溶胶或铝溶胶中的至少一种。

在本发明的第二方面，为解决上述问题之二，本发明采用的技术方案如下：一种无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

a) 以成型焙烧后的催化剂重量计，把 10~80% 的分子筛、0.1~20% 的诱导材料、0~20% 的铝的化合物和 10~80% 的氧化硅混合、成型、干燥后，得到成型催化剂前体混合物 I，混合物 I 中铝的化合物重量含量小于氧化硅的重量含量；

b) 将混合物 I 放入水蒸汽或者模板剂蒸汽中，在 100-200℃ 进行晶化处理 10~300 小时后，得到无粘结剂分子筛催化剂前体；

c) 催化剂前体经过干燥，在 400~700℃ 下焙烧 1~10 小时，得到无粘结剂分子筛催化剂；

其中，诱导材料选自：i) 元素周期表 I A 或 II A 元素的氧化物、氢氧化物或者其弱酸盐中的至少一种，或 ii) 元素周期表 I A 或 II A 元素的碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐、柠檬酸盐或铵盐中的至少一种；铝的化合物为铝盐、铝的氧化物、铝的含水氧化物或铝的氢氧化物中的至少一种。

在一种优选实施方案中，分子筛选自 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、丝光沸石、Y 沸石、β 沸石、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ZSM-5/丝光沸石、ZSM-5/β 沸石、ZSM-5/Y、MCM-22/丝光沸石、ZSM-5/Magadiite、ZSM-5/β 沸石/丝光沸石、ZSM-5/β 沸石/Y 沸石或 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石中的至少一种。

在一种优选实施方案中，模板剂选自氨水、乙二胺、三乙胺、正丁胺、己二胺、四丙基溴化铵或四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵或六亚甲基亚胺中至少一种；其中，以混合物 I 的重量计，模板剂的用量为 5~200%。

在一种优选实施方案中，I A 族元素为钠或钾中的至少一种。

在一种优选实施方案中，II A 族元素为镁或钙中的至少一种。

在一种优选实施方案中，弱酸盐为硫酸氢盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐中的至少一种。

在一种优选实施方案中，铵盐选自碳酸铵、碳酸氢铵，柠檬酸铵、草酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、磷酸铵、磷酸氢铵或磷酸氢二铵中的至少一种。

在一种优选实施方案中，以成型焙烧后的催化剂重量计，步骤 a) 中分子筛的用量范围为 20 ~ 70%。

在一种优选实施方案中，以成型焙烧后的催化剂重量计，步骤 a) 中诱导材料的用量范围为 0.5 ~ 10%。

在一种优选实施方案中，以成型焙烧后的催化剂重量计，步骤 a) 中铝的化合物用量范围为 1 ~ 15%。

在一种优选实施方案中，以成型焙烧后的催化剂重量计，步骤 a) 中氧化硅的重量百分含量范围为 30 ~ 70%。

在一种优选实施方案中，晶化温度范围为 120 ~ 200 °C，晶化时间优选范围为 20 ~ 100 小时。

在一种优选实施方案中，在步骤 a) 的成型过程中加入以成型焙烧后的催化剂重量计 0.1 ~ 2% 的选自甲基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉、可溶性淀粉或纳米碳管中至少一种的扩孔剂。

在一种优选实施方案中，由此方面制备的催化剂强度为 60~200 牛顿，更优选 100~180 牛顿。

在此方面制得的无粘结剂催化剂优选用在石脑油催化裂解制低碳烯烃和甲醇脱水制低碳烯烃的反应中。

催化剂前体混合物 I 挤条后的形状一般为切面为圆柱形、直径为 0.5~2mm 的长条状固体，干燥后破碎成每粒长度为 5 毫米的短圆柱形催化剂条，便于转晶处理和考评。本发明中的催化剂机械强度按这种形状测量计算。催化剂前体混合物 I 也可以根据需要做成蜂窝状，三叶草状、空心管状或球状等形状，其强度标准另计。

无粘结剂催化剂的表征手段中，用 XRD 测试所含的物相以及各物相的含量，用扫描电镜观察粘结剂转晶的情况以及生成的分子筛的形貌。转晶后粘结剂含量通过 XRD 物相定量以及扫描电镜照片中粘结剂的含量确定。催化剂硅铝比用化学分析的方法确定。催化剂的强度测试方法为在压力试验机上测试焙烧后的催化剂的压碎强度，所测催化剂的每颗尺寸为直径 1.5 毫米，长度 5 毫米，横放在试验机上，测量催化剂破碎时所受的最大压力，测试 10 颗催化剂压碎强度后取其平均值。

催化剂孔容、平均孔径和孔隙率测试采用压汞法测试。

在第三方面，为解决上述问题之三，本发明采用的技术方案如下：一种无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将分子筛、粘结剂、具有诱导作用的分散剂、液体介质、任选的扩孔剂、任选的基质材料、以及任选的耐磨剂均匀混合形成悬浮液，其中该分散剂选自 i) 元素周期表 IA 或 IIA 元素的弱酸盐，或 ii) 铵的碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐、柠檬酸盐；

(b) 高速（例如 6000~30000 转/分钟）剪切、分散，控制悬浮液中的物料粒度在 0.1~5 $\mu$ m 之间；

(c) 喷雾干燥该悬浮液，形成微球催化剂前体 I；

(d) 在 300~700℃ 焙烧该微球催化剂前体 I 1~10 小时，得到催化剂前体 II；

(e) 把催化剂前体 II 放入水蒸汽或者模板剂蒸气中，在 100~300℃ 晶化 10~240 小时，得到催化剂前体 III；

(f) 在 400~700℃ 焙烧该微球催化剂前体 III 1~10 小时，得到成品催化剂。

在一种优选实施方案中，分子筛选自 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、丝光沸石、Y 沸石、 $\beta$  沸石、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ZSM-5/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石、ZSM-5/Y、MCM-22/丝光沸石、ZSM-5/Magadiite、ZSM-5/ $\beta$  沸石/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石/Y 沸石或 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量计，其用量为 20-80%。

在一种优选实施方案中，粘结剂选自硅溶胶或铝溶胶中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量计，粘结剂用量优选范围为 2~50%。

在一种优选实施方案中，基质材料选自高岭土、煅烧高岭土、硅藻土、膨润土、白土或黏土中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量计，基质材料用量优选范围为 0~50%。

在一种优选实施方案中，扩孔剂选自甲基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉、可溶性淀粉或纳米碳管中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量中所含分子筛重量计，扩孔剂的用量优选范围为 0.1~5%。

在一种优选实施方案中，弱酸盐为硫酸氢盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐中的至少一种。

在一种优选实施方案中，分散剂选自柠檬酸三铵、草酸铵、碳酸铵或碳酸氢铵中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量中所含分子筛重量计，分散剂的用量优选范围为 0.01~5%。

在一种优选的实施方案中，耐磨剂选自棒状或针状无机材料，其长径比为 2~20，更优选选自石棉、陶瓷纤维、玻璃纤维、硅灰石矿物中的至少一种无机材料，耐磨剂的长度范围为 1~100 微米，耐磨剂的长径比范围为 3~10，以焙烧后的成品催化剂重量计，耐磨剂的含量为 2~10%。

在一种优选实施方案中，液体介质为蒸馏水。

在一种优选实施方案中，(a)步骤中悬浮液固体含量优选范围为 10 ~ 50%。

在一种优选实施方案中，采用高速剪切或者循环乳化的方法控制步骤 (b) 中物料粒径优选范围在 0.1~2 $\mu\text{m}$  之间。

在一种优选实施方案中，喷雾干燥条件为进口温度 180~350 $^{\circ}\text{C}$ ，出口温度 100~180 $^{\circ}\text{C}$ ，离心转速 5000~15000 转/分，出口处旋风压差为 0.5~1.0KPa。

在一种优选实施方案中，喷雾干燥制备的催化剂经过高温焙烧后，催化剂前体 II 颗粒的平均粒径优选范围在 50~90 $\mu\text{m}$  之间，比表面积优选范围在 100~300  $\text{m}^2/\text{g}$  之间，平均孔径优选范围在 1~20nm 之间，密度优选范围在 0.6~1.2 克/毫升之间，磨损指数优选范围在 0.005~1.2 重量%/小时（在添加耐磨剂的情况下，磨损指数可达到 0.001 重量%/小时）。

在一种优选实施方案中，模板剂选自氨水、乙二胺、三乙胺、正丁胺、己二胺、四丙基溴化铵或四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵或六亚甲基亚胺中至少一种；其中，以成型焙烧后的催化剂前体 II 的重量计，模板剂的用量优选范围为 5~200%。

在一种优选实施方案中，晶化温度范围为 120-200 $^{\circ}\text{C}$ ，晶化时间范围为 20~200 小时。

无粘结剂催化剂的表征手段中，用 XRD 测试所含的物相以及各物相的含量，用扫描电镜观察粘结剂转晶的情况以及生成的分子筛的形貌。转晶后粘结剂含量通过 XRD 物相定量以及扫描电镜照片中粘结剂的含量确定。催化剂硅铝比用化学分析的方法确定。催化剂的磨损指

数测试方法采用固体颗粒催化剂耐磨仪测定，氮气做载气。催化剂孔容、平均孔径和孔隙率测试采用压汞法测试。催化剂前体 II 和成品催化剂的比表面积采用氮气程序升温脱附的测量方法。

在本发明的第二方面中，通过以成型催化剂中加入的分子筛为晶种，控制适于分子筛生长的环境和物料配比，使粘结剂在晶种和诱导材料的共同诱导下，在仅水蒸汽的环境中，就可以进行成核和生长，粘结剂转化成分子筛有效成分，得到无粘结剂分子筛催化剂，达到简单环保的目的。制得的无粘结剂型分子筛催化剂中粘结剂的含量优选可以低于 2%、更优选低于 1%，甚至不含粘结剂（即催化剂中全部为分子筛和任选的耐磨剂）。单位体积内，催化剂中的分子筛含量较高，因此，单位体积内催化剂的活性点数目也较多，所以无粘结剂分子筛催化剂的活性较高。无粘结剂分子筛催化剂的由于转晶后得到的无粘结剂催化剂分子筛晶粒交错生长，晶粒间结合紧密，所以催化剂的强度可达到 120-200 牛顿/颗，优选可达到 180 牛顿/颗以上，在转晶过程中由于可以不使用模板剂，因此工艺过程简单环保。在无粘结剂分子筛催化剂的制备过程中加入了一些弱酸盐、碳酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或铵盐的情况下，在转晶过程中不但起到了诱导作用，而且由于弱酸盐的分解，催化剂中会产生一些大孔，起到了扩孔剂的作用，所以制得的催化剂具有孔容较大，平均孔径和孔隙率较大，扩散性能较好的优点。本发明制得的固定床催化剂可用在石脑油催化裂解制丙烯的反应中，乙烯丙烯的双烯重量收率优选可高于 53%，更优选高于 55%。

在本发明的第三方面中，通过加入例如选自柠檬酸三铵、草酸铵、碳酸铵或碳酸氢铵的至少一种的分散剂，使催化剂中各组分均匀分散，不易团聚，采用高速乳化剪切后，悬浊液不易分层或沉淀，制备出的催化剂表面光滑，球形度高。这些弱酸盐加热易分解，当分解时产生气体，有利于提高分子筛的空隙率、平均孔径和表面积。当分散剂选自元素周期表 IA 或 IIA 元素的弱酸盐时，该分散剂有一定的弱酸性，即使加热分解后，还有可以生产一定的碱性氧化物，这些碱性氧化物的存在，有利于使粘结剂和基质组分转化为分子筛成分，即使在没有模板剂的情况下，或者没有分子筛的情况下，这些合适的配料，在水蒸汽的环境中，也可以转化成分子筛成分。

在优选的实施方案中，由于在催化剂制备过程中加了例如选自甲

基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉、可溶性淀粉或纳米碳管中的至少一种扩孔剂，催化剂的扩散性能较好，活性较高。由于配制的浆料均匀、各物质间能紧密结合，制备的催化剂各物相间结合紧密，得到的成品催化剂具有较高的耐磨强度。由于配制的浆料均匀，通过在优选的实施方案中加入了细长的强度很高的晶体耐磨剂，使催化剂中各组分、各物质间能紧密结合，得到的成品催化剂具有较高的耐磨强度，其磨损指数可达 0.001 重量%/小时（例如 0.001~0.01 重量%/小时），取得了较好的技术效果。本发明制得的流化床催化剂用在石脑油催化裂解制丙烯的反应中，乙烯丙烯的双烯重量收率可达 50% 以上。

除非另行说明，本发明中所述的百分比均为重量百分比。

## 附图说明

图 1 为实施例 1 制备的无粘结剂 ZSM-5 催化剂的 XRD 图谱；

图 2 为实施例 1 制备的无粘结剂 ZSM-5 催化剂的扫描电镜图片；

图 3 为实施例 2 制备的无粘结剂催化剂的扫描电镜图片；

图 4 为实施例 50 制备的催化剂的扫描电镜图片；

图 5 为实施例 61 制备的无粘结剂 ZSM-5 催化剂的扫描电镜图片；

## 具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述，但不仅限于本实施例。

### 【实施例 1】

取硅铝比（分子比，下同）为 30 的 ZSM-5 分子筛 60 克，加入重量百分含量为 40% 的硅溶胶 40 克，混合搅拌均匀后，再加入 1 摩尔/升的氢氧化钠溶液 10 毫升，混合搅拌均匀，然后剂条成型，成型催化剂在 80℃ 烘干 3 小时，然后放入内胆底层含水的高压釜中，催化剂和液体水不接触，高压釜密封后放入烘箱，170℃ 晶化 60 小时后取出，然后水洗 2 次，放入烘箱内 120℃ 烘干 3 小时，在放入马弗炉内程序升温 400℃ 焙烧 2 小时，550℃ 焙烧 3 小时，制得无粘结剂 ZSM-5 催化剂。制得的催化剂结果见表 3，其 XRD 图谱如图 1 所示，其显示为纯的 ZSM-5 物相。制得的催化剂的扫描电镜图片如图 2 所示，其显示为纯的 ZSM-5 晶粒，几乎不存在无定型状态的粘结剂。无定型状态的粘结剂含量为 0.2%。测试催化剂样品的耐压碎强度为 150 牛顿/颗。

**【实施例 2】**

按中国专利 CN101428233A 实施例 1 的方法制备硅铝比为 40 的 ZSM-5/ $\beta$  沸石混晶分子筛。取 ZSM-5/ $\beta$  沸石 60 克，加入重量百分含量为 40% 的硅溶胶 40 克，混合搅拌均匀后，再加入 2 克氧化钾，混合搅拌均匀，然后剂条成型，成型催化剂在 80℃ 烘干 3 小时，然后放入内胆底层含水的高压釜中，催化剂和液体水不接触，高压釜密封后放入烘箱，165℃ 晶化 80 小时后取出，然后水洗 2 次，放入烘箱内 120℃ 烘干 3 小时，在放入马弗炉内程序升温 400℃ 焙烧 2 小时，550℃ 焙烧 3 小时，制得无粘结剂 ZSM-5/ $\beta$  沸石催化剂结果见表 3。制得的催化剂的 XRD 图谱显示为 ZSM-5 和  $\beta$  沸石共生的物相。制得的催化剂的扫描电镜图片显示为立方形的 ZSM-5 分子筛物相，球形的  $\beta$  沸石物相，几乎不存在无定型状态的粘结剂，如图 3 所示。测试催化剂样品的耐压碎强度为 160 牛顿/颗。无定型状态的粘结剂含量为 0.5%。

**【实施例 3~16】**

分别取硅铝比为 20 的丝光沸石、硅铝比为 10 的 Y 沸石 60 克、硅铝比为 40 的 MCM-22 分子筛、硅铝比为 20 的 ZSM-5/丝光沸石共生分子筛、硅铝比为 40 的 ZSM-5/ $\beta$  沸石/Y 沸石共生分子筛、硅铝比为 20 的 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石共生分子筛、硅铝比为 20 的 ZSM-23、硅铝比为 30 的 ZSM-11、硅铝比为 40 的 MCM-49、硅铝比为 60 的 MCM-56、硅铝比为 20 的 ZSM-5/Y 共生分子筛、硅铝比为 40 的 MCM-22/丝光沸石、硅铝比为 200 的 ZSM-5/Magadiite、硅铝比为 30 的 ZSM-5/ $\beta$  沸石/丝光沸石，原料配比如表 1，按照实施例 1 的方法，制得无粘结剂丝光沸石催化剂，如表 3 所示。

**【实施例 17~22】**

分别选实施例 3~8 所用的分子筛，在成型过程中加入田菁粉、甲基纤维素、可溶性淀粉、聚乙烯醇等扩孔剂，原料组成配比如表 2 所示，其它条件如实施例 1 中所述，制成无粘结剂沸石催化剂，结果如表 3 所示。

**【实施例 23】**

按照实施例 1 的方法制得无粘结剂催化剂，用浓度为 5% 的硝酸铵溶液，按催化剂和硝酸铵溶液的固液比为 1:10 的比例，在 90℃ 交换三次，然后 550℃ 焙烧 3 小时后，制得氢型的无粘结剂 ZSM-5/ $\beta$  沸石共生分子筛催化剂。采用上海高桥石化公司生产的组分为 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 的轻油为原料（原料物性指标见表 4），考评催化剂的活性，用直径为 12 毫米的固定床反应器常压下考评，反应温度范围为 650℃，反应压力为 0.02MPa，重量空速为 1 小时<sup>-1</sup>，水/原料油重量比为 1:1，反应半小时后，产物分布见表 5，得到乙烯重量收率为 28%，丙烯重量收率为 27%，双烯重量总收率为 55%（结果参见表 6）。

**【实施例 24】**

取实施例 8 制得的无粘结剂催化剂，用浓度为 5% 的硝酸铵溶液，按催化剂和硝酸铵溶液的固液比为 1:10 的比例，在 90℃ 交换三次，然后 550℃ 焙烧 3 小时后，制得氢型的无粘结剂分子筛催化剂。以甲醇为原料，用直径为 12 毫米的固定床反应器，在 450℃、重量空速 1h<sup>-1</sup>、水/甲醇重量比 1:1、压力为 0.02MPa 的条件下考评，乙烯重量收率达到 25%，丙烯重量收率达到 45%。

**【比较例 1】**

按照与实施例 1 相同的方法制备催化剂，不同之处在于不采用氢氧化钠。制得的催化剂结果见表 3。按本发明实施例 23 的方法制成氢型分子筛，并且采用同样的方法考评，结果见表 6。

表 1

| 实施例    | 原料              |    |           |           |            |               |           |           |     | 晶化<br>温度<br>(℃) | 晶化时间<br>(小时) |
|--------|-----------------|----|-----------|-----------|------------|---------------|-----------|-----------|-----|-----------------|--------------|
|        | 分子筛             |    | 铝的化合物     |           | 氧化硅<br>(克) | 诱导材料          |           | 水         |     |                 |              |
|        |                 |    |           |           |            |               |           |           |     |                 |              |
|        |                 |    |           |           |            |               |           |           |     |                 |              |
| 类型     | 用量<br>(克)       | 类型 | 用量<br>(克) | 用量<br>(克) | 类型         | 用量<br>(克)     | 用量<br>(克) | 用量<br>(克) |     |                 |              |
| 实施例 3  | 丝光沸石            | 30 | 硫酸铝       | 5         | 20         | 氢氧化钠          | 2         | 20        | 170 | 80              |              |
| 实施例 4  | Y 沸石            | 50 | 铝酸钠       | 10        | 10         | 氢氧化钾          | 14        | 4         | 180 | 10              |              |
| 实施例 5  | MCM-22          | 50 |           |           | 19         | 氢氧化镁          | 7         | 10        | 150 | 150             |              |
| 实施例 6  | ZSM-5/丝光沸石      | 80 | 氯化铝       | 10        | 15         | 氧化钙           | 20        | 4         | 160 | 200             |              |
| 实施例 7  | ZSM-5/β 沸石/Y 沸石 | 80 | 拟薄水铝石     | 1         | 80         | 氧化钾           | 0.5       | 40        | 165 | 80              |              |
| 实施例 8  | ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石 | 80 | 硝酸铝       | 5         | 20         | 氢氧化钾          | 0.1       | 20        | 180 | 60              |              |
| 实施例 9  | ZSM-23          | 10 | 硫酸铝       | 10        | 80         | 氢氧化钾          | 20        | 40        | 170 | 240             |              |
| 实施例 10 | ZSM-11          | 70 | 铝酸钠       | 10        | 25         | 氢氧化钠          | 10        | 20        | 100 | 200             |              |
| 实施例 11 | MCM-49          | 10 | 铝酸钠       | 10        | 15         | 氢氧化钠          | 5         | 4         | 150 | 80              |              |
| 实施例 12 | MCM-56          | 70 | 铝酸钠       | 5         | 20         | 氢氧化钾          | 5         | 20        | 150 | 200             |              |
| 实施例 13 | ZSM-5/Y 沸石      | 40 | 铝酸钠       | 5         | 10         | 氢氧化钠+<br>氢氧化钾 | 各 5 克     | 20        | 160 | 40              |              |
| 实施例 14 | MCM-22/丝光沸石     | 80 | 硝酸铝       | 5         | 20         | 氢氧化钾          | 0.1       | 20        | 180 | 60              |              |
| 实施例 15 | ZSM-5/Magadiite | 10 | 硫酸铝       | 10        | 80         | 氢氧化钾          | 20        | 40        | 170 | 240             |              |
| 实施例 16 | ZSM-5/β 沸石/丝光沸石 | 70 | 铝酸钠       | 10        | 25         | 氢氧化钠          | 10        | 20        | 100 | 200             |              |

表 2

| 实施例    | 原料               |               |           |       |           |            |          |       | 晶化温度<br>(℃) | 晶化时间<br>(小时) |
|--------|------------------|---------------|-----------|-------|-----------|------------|----------|-------|-------------|--------------|
|        | 分子筛<br>用量<br>(克) | 扩孔剂           |           | 铝的化合物 |           | 氧化硅<br>(克) | 诱导材料     |       |             |              |
|        |                  | 类型            | 用量<br>(克) | 类型    | 用量<br>(克) |            | 类型       | 用量(克) |             |              |
| 实施例 17 | 80               | 聚乙烯醇          | 1         | 氢氧化铝  | 1         | 80         | 硫酸氢钠     | 0.5   | 170         | 80           |
| 实施例 18 | 80               | 田菁粉           | 0.2       | 硝酸铝   | 5         | 20         | 亚硫酸氢钠    | 0.1   | 180         | 60           |
| 实施例 19 | 10               | 可溶性淀粉         | 0.1       | 硫酸铝   | 10        | 80         | 磷酸钾      | 20    | 190         | 240          |
| 实施例 20 | 70               | 甲基纤维素         | 2         | 铝酸钠   | 10        | 25         | 磷酸氢钾     | 10    | 100         | 10           |
| 实施例 21 | 10               | 田菁粉+<br>可溶性淀粉 | 1         | 铝酸钠   | 10        | 15         | 磷酸钾+硫酸氢钠 | 各 5 克 | 150         | 60           |
| 实施例 22 | 70               | 田菁粉           | 0.6       | 铝酸钠   | 5         | 20         | 磷酸二氢钾    | 5     | 150         | 300          |

表 3

| 实施例    | 所得无粘结剂<br>催化剂中沸石<br>含量(重量%) | 所得催化剂<br>中粘结剂含<br>量(重量%) | 所得催化<br>剂强度(牛<br>顿/颗) | 孔容(毫<br>升/克) | 平均孔径<br>(纳米) | 孔隙率<br>(体积<br>V%) |
|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 实施例 1  | 99.8                        | 0.2                      | 150                   | 0.34         | 62           | 32                |
| 实施例 2  | 99.5                        | 0.5                      | 160                   | 0.31         | 51           | 29                |
| 实施例 3  | 99.4                        | 0.6                      | 170                   | 0.21         | 60           | 25                |
| 实施例 4  | 98.8                        | 1.2                      | 150                   | 0.28         | 65           | 27                |
| 实施例 5  | 97.9                        | 2.1                      | 150                   | 0.26         | 64           | 26                |
| 实施例 6  | 100                         | 0                        | 190                   | 0.3          | 53           | 22                |
| 实施例 7  | 98.5                        | 1.5                      | 175                   | 0.29         | 58           | 24                |
| 实施例 8  | 98.6                        | 1.4                      | 175                   | 0.29         | 56           | 24                |
| 实施例 9  | 95.0                        | 5.0                      | 80                    | 0.31         | 71           | 30                |
| 实施例 10 | 98.4                        | 1.6                      | 160                   | 0.24         | 54           | 26                |
| 实施例 11 | 99.9                        | 0.1                      | 200                   | 0.15         | 50           | 20                |
| 实施例 12 | 95.5                        | 4.5                      | 110                   | 0.26         | 65           | 28                |
| 实施例 13 | 96.1                        | 3.9                      | 90                    | 0.32         | 69           | 29                |
| 实施例 14 | 98.5                        | 1.5                      | 175                   | 0.19         | 54           | 27                |
| 实施例 15 | 98.6                        | 1.4                      | 175                   | 0.17         | 53           | 26                |
| 实施例 16 | 95.0                        | 5.0                      | 80                    | 0.32         | 70           | 30                |
| 实施例 17 | 98.4                        | 1.6                      | 160                   | 0.17         | 55           | 28                |
| 实施例 18 | 99.9                        | 0.1                      | 200                   | 0.10         | 49           | 20                |
| 实施例 19 | 98.5                        | 1.5                      | 175                   | 0.14         | 52           | 26                |
| 实施例 20 | 98.6                        | 1.4                      | 175                   | 0.16         | 53           | 27                |
| 实施例 21 | 95.0                        | 5.0                      | 80                    | 0.27         | 70           | 31                |
| 实施例 22 | 98.4                        | 1.6                      | 160                   | 0.19         | 56           | 26                |
| 比较例 1  | 62.1                        | 37.9                     | 70                    | 0.08         | 20           | 11                |

表 4

| 项目                       | 数据    |
|--------------------------|-------|
| 密度(20℃)千克/米 <sup>3</sup> | 704.6 |
| 馏程 初馏程℃                  | 40    |
| 终馏程℃                     | 160   |
| 饱和蒸汽压(20℃)千帕             | 50.2  |
| 烷烃%(重量%)                 | 65.2  |
| 环烷烃%(重量%)                | 28.4  |
| 烯烃%(重量%)                 | 0.2   |
| 芳烃%(重量%)                 | 6.2   |

表 5

| 产物分布   | 产物重量收率(%) |
|--------|-----------|
| 甲烷     | 5.2       |
| 乙烷     | 6.1       |
| 乙烯     | 28.0      |
| 丙烷     | 6.5       |
| 丙烯     | 27.0      |
| 丁烷     | 8.7       |
| 丁烯     | 7.6       |
| 碳五以上馏分 | 8.8       |
| 其他     | 2.1       |

表 6

| 实施例    | 催化剂强度<br>(牛顿/颗) | 乙烯收率<br>(重量%) | 丙烯收率<br>(重量%) | 双烯收率<br>(重量%) |
|--------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| 实施例 23 | 150             | 28            | 27            | 55            |
| 比较例 1  | 70              | 24            | 23            | 47            |

## 【实施例 25】

取硅铝比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  分子摩尔比, 下同) 为 30 的 ZSM-5 分子筛 60 克、3.2 克田菁粉和, 混合搅拌均匀, 加入重量百分含量为 40% 的硅溶胶 40 克, 混合搅拌均匀后, 再加入 1 摩尔/升的碳酸氢钠溶液 10 毫升, 混合搅拌均匀, 然后剂条成型, 成型催化剂在 80℃ 烘干 3 小时, 然后放入内胆底层含水的高压釜中, 催化剂和液体水不接触, 高压釜密封后放入烘箱, 180℃ 晶化 60 小时后取出, 然后水洗 2 次, 放入烘箱内 120℃ 烘干 3 小时, 在放入马弗炉内程序升温 400℃ 焙烧 2 小时, 550℃ 焙烧 3 小时, 制得无粘结剂 ZSM-5 催化剂。制得的催化剂的 XRD 图谱显示为纯的 ZSM-5 物相。制得的催化剂的扫描电镜图片显示为纯的 ZSM-5 晶粒, 几乎不存在无定型状态的粘结剂。无定型状态的粘结剂含量为 0.2%。测试催化剂样品的耐压碎强度为 145 牛顿/颗。用压汞法测试, 孔容为 0.38 毫升/克, 平均孔径为 82nm, 孔隙率为 36%, 如

表 9 所示。

#### 【实施例 26】

按中国专利 CN101428233A 实施例 1 的方法制备硅铝  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  分子摩尔比为 40 的 ZSM-5/ $\beta$  沸石混晶分子筛。取 ZSM-5/ $\beta$  沸石 60 克，加入重量百分含量为 40 % 的硅溶胶 40 克，混合搅拌均匀后，再加入 1 摩尔/升的柠檬酸铵溶液 20 毫升，混合搅拌均匀，然后剂条成型，成型催化剂在 80℃ 烘干 3 小时，然后放入内胆底层含水的高压釜中，催化剂和液体水不接触，高压釜密封后放入烘箱，165℃ 晶化 80 小时后取出，然后水洗 2 次，放入烘箱内 120℃ 烘干 3 小时，在放入马弗炉内程序升温 400℃ 焙烧 2 小时，550℃ 焙烧 3 小时，制得无粘结剂 ZSM-5/ $\beta$  沸石催化剂如表 9 所示。测试催化剂样品的耐压碎强度为 160 牛顿/颗，无定型状态的粘结剂含量为 0.6%。用压汞法测试，孔容为 0.37 毫升/克，平均孔径为 80nm，孔隙率为 35%。

#### 【实施例 27~40】

分别取硅铝比为 20 的丝光沸石、硅铝比为 10 的 Y 沸石 60 克、硅铝比为 40 的 MCM-22 分子筛、硅铝比为 20 的 ZSM-5/丝光沸石共生分子筛、硅铝比为 40 的 ZSM-5/ $\beta$  沸石/Y 沸石共生分子筛、硅铝比为 20 的 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石共生分子筛、硅铝比为 20 的 ZSM-23、硅铝比为 30 的 ZSM-11、硅铝比为 40 的 MCM-49、硅铝比为 60 的 MCM-56、硅铝比为 20 的 ZSM-5/Y 共生分子筛、硅铝比为 40 的 MCM-22/丝光沸石、硅铝比为 200 的 ZSM-5/Magadiite、硅铝比为 30 的 ZSM-5/ $\beta$  沸石/丝光沸石，原料配比如表 7，按照实施例 25 的方法，制得无粘结剂丝光沸石催化剂，如表 9 所示。

#### 【实施例 41~46】

分别选实施例 27~32 所用的分子筛，在成型过程中加入田菁粉、甲基纤维素、可溶性淀粉、聚乙烯醇等扩孔剂，原料组成配比如表 8 所示，其它条件如实施例 25 所述，制成无粘结剂沸石催化剂，结果如表 9 所示。

**【实施例 47】**

按照实施例 25 的方法制得无粘结剂催化剂，用浓度为 5% 的硝酸铵溶液，按催化剂和硝酸铵溶液的固液比为 1:10 的比例，在 90℃ 交换三次，然后 550℃ 焙烧 3 小时后，制得氢型的无粘结剂 ZSM-5/ $\beta$  沸石共生分子筛催化剂。采用上海高桥石化公司生产的组分为 C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> 的轻油为原料（原料物性指标见表 4），考评催化剂的活性，用直径为 12 毫米的固定床反应器常压下考评，反应温度范围为 650℃，反应压力为 0.02MPa，重量空速为 1 小时<sup>-1</sup>，水/原料油重量比为 1:1，反应半小时后，产物分布见表 10，得到乙烯重量收率为 28%，丙烯重量收率为 28%，双烯重量总收率为 56%。

**【实施例 48】**

取实施例 32 制得的无粘结剂催化剂，用浓度为 5% 的硝酸铵溶液，按催化剂和硝酸铵溶液的固液比为 1:10 的比例，在 90℃ 交换三次，然后 550℃ 焙烧 3 小时后，制得氢型的无粘结剂分子筛催化剂。以甲醇为原料，用直径为 12 毫米的固定床反应器，在 450℃、重量空速 1h<sup>-1</sup>、水/甲醇重量比 1:1、压力为 0.02MPa 的条件下考评，乙烯重量收率达到 24%，丙烯重量收率达到 47%。

**【比较例 2】**

按照与实施例 25 相同的方法制备催化剂，不同之处在于不采用碳酸氢钠。制得的催化剂结果见表 9。

然后按照实施例 47 的方法制成氢型分子筛，并且采用同样的方法考评，结果见表 11。

表 7

| 实施例    | 原料              |  |       |       |            |      |         |       |        |     | 晶化温度<br>(℃) | 晶化时间 (小时) |
|--------|-----------------|--|-------|-------|------------|------|---------|-------|--------|-----|-------------|-----------|
|        | 分子筛             |  | 铝的化合物 |       | 氧化硅<br>(克) | 诱导材料 |         | 水     |        |     |             |           |
|        |                 |  |       |       |            | 类型   | 用量 (克)  | 类型    | 用量 (克) |     |             |           |
|        |                 |  |       |       |            |      |         |       |        |     |             |           |
| 实施例 27 | 丝光沸石            |  | 30    | 硫酸铝   | 5          | 20   | 碳酸钠     | 2     | 20     | 170 | 80          |           |
| 实施例 28 | Y 沸石            |  | 50    | 铝酸钠   | 10         | 10   | 碳酸钾     | 14    | 4      | 180 | 10          |           |
| 实施例 29 | MCM-22          |  | 50    | 铝酸钠   | 1          | 19   | 碳酸镁     | 7     | 10     | 150 | 150         |           |
| 实施例 30 | ZSM-5/丝光沸石      |  | 80    | 氯化铝   | 10         | 15   | 柠檬酸钙    | 20    | 4      | 160 | 200         |           |
| 实施例 31 | ZSM-5/β 沸石/Y 沸石 |  | 80    | 拟薄水铝石 | 1          | 80   | 碳酸氢铵    | 0.5   | 40     | 165 | 80          |           |
| 实施例 32 | ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石 |  | 80    | 硝酸铝   | 5          | 20   | 碳酸铵     | 0.1   | 20     | 180 | 60          |           |
| 实施例 33 | ZSM-23          |  | 10    | 硫酸铝   | 10         | 80   | 柠檬酸钾    | 20    | 40     | 170 | 240         |           |
| 实施例 34 | ZSM-11          |  | 70    | 铝酸钠   | 10         | 25   | 草酸钠     | 10    | 20     | 100 | 200         |           |
| 实施例 35 | MCM-49          |  | 10    | 铝酸钠   | 10         | 15   | 草酸铵     | 5     | 4      | 150 | 80          |           |
| 实施例 36 | MCM-56          |  | 70    | 铝酸钠   | 5          | 20   | 碳酸氢钾    | 5     | 20     | 150 | 200         |           |
| 实施例 37 | ZSM-5/Y 沸石      |  | 40    | 铝酸钠   | 5          | 10   | 碳酸钠+碳酸钾 | 各 5 克 | 20     | 160 | 40          |           |
| 实施例 38 | MCM-22/丝光沸石     |  | 80    | 硝酸铝   | 5          | 20   | 硫酸氢铵    | 0.1   | 20     | 180 | 60          |           |
| 实施例 39 | ZSM-5/Magadiite |  | 10    | 硫酸铝   | 10         | 80   | 亚硫酸氢铵   | 20    | 40     | 170 | 240         |           |
| 实施例 40 | ZSM-5/β 沸石/丝光沸石 |  | 70    | 铝酸钠   | 10         | 25   | 磷酸铵     | 10    | 20     | 100 | 200         |           |

表 8

| 实施例    | 原料               |               |           |       |           |            |              | 晶化温度<br>(℃) | 晶化时间<br>(小时) |           |
|--------|------------------|---------------|-----------|-------|-----------|------------|--------------|-------------|--------------|-----------|
|        | 分子筛<br>用量<br>(克) | 扩孔剂           |           | 铝的化合物 |           | 氧化硅<br>(克) | 诱导材料         |             |              |           |
|        |                  | 类 型           | 用量<br>(克) | 类 型   | 用量<br>(克) |            | 类 型          |             |              | 用量<br>(克) |
|        |                  |               |           |       |           |            |              |             |              |           |
| 实施例 41 | 80               | 聚乙烯醇          | 1         | 氢氧化铝  | 1         | 80         | 碳酸氢铵         | 0.5         | 80           |           |
| 实施例 42 | 80               | 田菁粉           | 0.2       | 硝酸铝   | 5         | 20         | 亚硫酸氢铵        | 0.1         | 60           |           |
| 实施例 43 | 10               | 可溶性淀粉         | 0.1       | 硫酸铝   | 10        | 80         | 柠檬酸铵         | 20          | 240          |           |
| 实施例 44 | 70               | 甲基纤维素         | 2         | 铝酸钠   | 10        | 25         | 磷酸氢铵         | 10          | 10           |           |
| 实施例 45 | 10               | 田菁粉+<br>可溶性淀粉 | 1         | 铝酸钠   | 10        | 15         | 磷酸铵+<br>硫酸氢铵 | 各 5 克       | 60           |           |
| 实施例 46 | 70               | 田菁粉           | 0.6       | 铝酸钠   | 5         | 20         | 磷酸二氢铵钾       | 5           | 300          |           |

表 9

| 实施例    | 所得无粘结剂<br>催化剂中沸石<br>含量(重量%) | 所得催化剂<br>中粘结剂含<br>量(重量%) | 所得催化剂<br>强度(牛顿/<br>颗) | 孔容(毫<br>升/克) | 平均孔径<br>(纳米) | 孔隙率<br>(体积<br>V%) |
|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 实施例 25 | 99.8                        | 0.2                      | 145                   | 0.38         | 82           | 36                |
| 实施例 26 | 99.4                        | 0.6                      | 160                   | 0.37         | 80           | 35                |
| 实施例 27 | 99.2                        | 0.8                      | 170                   | 0.31         | 80           | 35                |
| 实施例 28 | 98.3                        | 1.7                      | 150                   | 0.38         | 85           | 37                |
| 实施例 29 | 98.9                        | 1.1                      | 150                   | 0.36         | 84           | 36                |
| 实施例 30 | 100                         | 0                        | 180                   | 0.35         | 73           | 32                |
| 实施例 31 | 98.5                        | 1.5                      | 175                   | 0.3          | 78           | 34                |
| 实施例 32 | 98.4                        | 1.6                      | 175                   | 0.31         | 76           | 34                |
| 实施例 33 | 95.5                        | 4.5                      | 80                    | 0.51         | 100          | 30                |
| 实施例 34 | 98.3                        | 1.7                      | 160                   | 0.34         | 94           | 36                |
| 实施例 35 | 99.8                        | 0.2                      | 185                   | 0.35         | 80           | 30                |
| 实施例 36 | 95.6                        | 4.4                      | 110                   | 0.36         | 95           | 38                |
| 实施例 37 | 96.5                        | 3.5                      | 90                    | 0.42         | 99           | 39                |
| 实施例 38 | 98.3                        | 1.7                      | 175                   | 0.39         | 84           | 37                |
| 实施例 39 | 98.0                        | 2.0                      | 175                   | 0.37         | 83           | 36                |
| 实施例 40 | 95.4                        | 4.6                      | 80                    | 0.52         | 90           | 40                |
| 实施例 41 | 98.7                        | 1.3                      | 160                   | 0.37         | 85           | 38                |
| 实施例 42 | 99.9                        | 0.1                      | 180                   | 0.31         | 89           | 31                |
| 实施例 43 | 98.6                        | 1.4                      | 175                   | 0.34         | 92           | 36                |
| 实施例 44 | 98.5                        | 1.5                      | 175                   | 0.36         | 93           | 37                |
| 实施例 45 | 96.0                        | 4.0                      | 80                    | 0.47         | 100          | 40                |
| 实施例 46 | 98.3                        | 1.7                      | 160                   | 0.39         | 96           | 36                |
| 比较例 2  | 63.0                        | 37.0                     | 60                    | 0.08         | 20           | 10                |

表 10

| 产物分布   | 产物重量收率(%) |
|--------|-----------|
| 甲烷     | 5.2       |
| 乙烷     | 6.1       |
| 乙烯     | 28.0      |
| 丙烷     | 6.5       |
| 丙烯     | 27.0      |
| 丁烷     | 8.7       |
| 丁烯     | 7.6       |
| 碳五以上馏分 | 8.8       |
| 其他     | 2.1       |

表 11

| 实施例    | 催化剂强度<br>(牛顿/颗) | 乙烯收率<br>(重量%) | 丙烯收率<br>(重量%) | 双烯收率<br>(重量%) |
|--------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| 实施例 47 | 145             | 28            | 28            | 56            |
| 比较例 2  | 80              | 23            | 22            | 45            |

## 【实施例 49】

称取 500 克高岭土和田菁粉 2 克, 混合均匀后, 加入 2000 克蒸馏水, 用高速剪切机在 14000 转/分钟的转速下高速剪切 30 分钟, 然后加入 400 克硅铝分子比为 30 的 ZSM-5 分子筛, 再高速剪切 30 分钟, 然后加入含氧化铝 20 重量%的铝溶胶 500 克, 继续高速剪切 30 分钟, 再加入 1 克柠檬酸三铵, 继续高速剪切 30 分钟后, 用激光粒度仪测定此悬浮液的颗粒度, 其平均粒径为 2 微米。用喷雾干燥机喷雾成型, 喷雾成型条件为: 进口温度 240℃, 出口温度 120℃, 离心转速 10000 转/分, 出口处旋风压差为 0.7KPa, 进料速度为 1 公斤/小时, 得到形成微球催化剂前体 I。催化剂前体 I 采用程序升温焙烧, 在 400℃烧 3 小时, 然后 650℃烧 3 小时, 得到焙烧后的成型催化剂前体 II。焙烧后得到的催化剂前体 II 用激光粒度仪测定颗粒度, 其平均粒径为 70 微米, 氮气吸附脱附测定比表面积为 310m<sup>2</sup>/克, 平均孔径为 3.5nm, 催化剂密度

为在 0.8 克/毫升，采用磨耗仪测定磨耗指数为 0.02 重量%/小时。

把 200 克焙烧后的成型催化剂前体 II，放入高压釜的内胆中，内胆底层含有 50 克水和 50 克乙二胺，中间隔有筛网，催化剂放入筛网上，催化剂和液体水不接触，高压釜密封后放入烘箱，180℃晶化 80 小时后取出，然后水洗 2 次，放入烘箱内 120℃烘干 3 小时，在放入马弗炉内程序升温 400℃焙烧 2 小时，550℃焙烧 3 小时，制得无粘结剂 ZSM-5 流化床催化剂。制得的催化剂的 XRD 图谱显示为纯的 ZSM-5 物相。制得的催化剂的扫描电镜图片显示为纯的 ZSM-5 晶粒，几乎不存在无定型状态的粘结剂。无定型状态的粘结剂含量为 0.2%。其它结果见表 14。

### 【实施例 50】

按照与实施例 49 同样的方法，不同之处在于不采用模板剂乙二胺，制得的催化剂的扫描电镜图片如图 4 所示显示为含有部分粘结剂，无定型状态的粘结剂含量为 5%左右。其它结果见表 14。

### 【实施例 51~59】

采用表 12 的配料和表 13 的制备条件，其中硅溶胶为含二氧化硅 40 重量%，其他按照实施例 49 的方法，制得流化床催化剂性能如表 13 所示，制备的催化剂结果见表 14。

### 【实施例 60】

取 200 克实施例 48 的方法制得流化床 ZSM-5 催化剂，放入内径为 50 毫米的流化床反应器，采用上海高桥石化公司生产的组分为 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 的轻油为原料（原料物性指标见表 4），考评催化剂的活性，反应温度范围为 680℃，反应压力为 0.02MPa，重量空速为 1 小时<sup>-1</sup>，水/原料油重量比为 1: 1 下考评，产物分布见表 15 所示，得到乙烯重量收率为 28%，丙烯重量收率为 22%，双烯重量总收率为 50%。

### 【比较例 3】

按照与实施例 50 相同的方法制备催化剂，不同之处在于不采用分散剂，制得的催化剂结果见表 14。然后采用实施例 60 的方法考评，得到乙烯重量收率为 22.5%，丙烯重量收率为 20.3%，双烯重量总收率为 42.8%。

表 12

| 实施例    | 分子筛                |           | 基质        |           | 粘结剂       |           | 扩孔剂         |           | 分散剂         |           | 模板剂     |           |
|--------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|---------|-----------|
|        | 类型                 | 用量<br>(克) | 类型        | 用量<br>(克) | 类型        | 用量<br>(克) | 类型          | 用量<br>(克) | 类型          | 用量<br>(克) | 类型      | 用量<br>(克) |
| 实施例 51 | ZSM-5              | 400       | 高岭土       | 500       | 铝溶胶       | 500       | 甲基纤维素       | 2         | 柠檬酸三铵       | 1         | 四丙基溴化铵  | 30        |
| 实施例 52 | 丝光沸石               | 200       | 煅烧高岭土     | 700       | 铝溶胶       | 500       | 聚乙烯醇        | 10        | 碳酸氢铵        | 0.1       | 四丙基氢氧化铵 | 20        |
| 实施例 53 | Y 沸石               | 500       | 硅藻土       | 400       | 铝溶胶       | 500       | 田菁粉         | 1         | 碳酸铵         | 10        | 乙二胺     | 20        |
| 实施例 54 | $\beta$ 沸石         | 200       | 膨润土       | 500       | 铝溶胶       | 1500      | 可溶性淀粉       | 3         | 草酸铵         | 30        | 三乙胺     | 10        |
| 实施例 55 | MCM-22             | 400       | 白土        | 400       | 铝溶胶       | 1000      | 纳米碳管        | 5         | 柠檬酸三铵       | 50        | 六亚甲基亚胺  | 30        |
| 实施例 56 | ZSM-5/丝光沸石         | 100       | 黏土        | 700       | 铝溶胶       | 1000      | 可溶性淀粉       | 1         | 柠檬酸三铵       | 0.5       | 己二胺     | 20        |
| 实施例 57 | ZSM-5/Y 沸石         | 600       | 高岭土       | 200       | 硅溶胶       | 1000      | -           | -         | 柠檬酸三铵       | 2         | 氨水      | 40        |
| 实施例 58 | ZSM-5/ $\beta$ 沸石  | 300       | 高岭土       | 500       | 硅溶胶       | 1000      | 可溶性淀粉       | 20        | 柠檬酸三铵       | 10        | 四乙基氢氧化铵 | 20        |
| 实施例 59 | ZSM-5 + $\beta$ 沸石 | 各 200     | 高岭土 + 膨润土 | 各 200     | 铝溶胶 + 硅溶胶 | 各 1000    | 可溶性淀粉 + 田菁粉 | 各 5 克     | 柠檬酸三铵 + 草酸铵 | 各 2       | 乙二胺和正丁胺 | 各 20 克    |

表 13

| 实施例    | 固含量<br>(重量<br>) | 悬浮液<br>粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 喷雾成型条件        |               |                 | 催化剂前体<br>II 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 催化剂前体<br>II 比表面积<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 催化剂前体<br>II 平均孔径<br>( $\text{nm}$ ) | 催化剂前体<br>II 密度<br>(克/毫升) | 催化剂前体<br>II 磨损指数<br>(重量%/小<br>时) |
|--------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
|        |                 |                                | 离心转速<br>(转/分) | 旋风压差<br>(Kpa) | 进料速度<br>(公斤/小时) |                                       |                                               |                                     |                          |                                  |
| 实施例 51 | 20              | 2.5                            | 10000         | 0.6           | 2               | 72                                    | 295                                           | 1                                   | 0.8                      | 0.01                             |
| 实施例 52 | 30              | 3.2                            | 6000          | 0.7           | 1               | 80                                    | 290                                           | 3                                   | 1.1                      | 1.0                              |
| 实施例 53 | 10              | 4.6                            | 5000          | 0.5           | 2.5             | 100                                   | 240                                           | 5                                   | 1.2                      | 1.2                              |
| 实施例 54 | 40              | 5.1                            | 12000         | 0.4           | 3               | 65                                    | 270                                           | 3.5                                 | 0.9                      | 1.0                              |
| 实施例 55 | 25              | 2.4                            | 14000         | 0.6           | 4               | 60                                    | 260                                           | 2.8                                 | 0.8                      | 0.5                              |
| 实施例 56 | 30              | 0.5                            | 15000         | 0.8           | 5               | 58                                    | 280                                           | 10                                  | 0.6                      | 0.2                              |
| 实施例 57 | 20              | 0.1                            | 8000          | 0.9           | 2               | 76                                    | 260                                           | 15                                  | 1.2                      | 0.02                             |
| 实施例 58 | 30              | 1.0                            | 12000         | 0.6           | 1               | 70                                    | 180                                           | 10                                  | 0.7                      | 0.02                             |
| 实施例 59 | 30              | 2.8                            | 10000         | 0.5           | 0.5             | 66                                    | 100                                           | 5.4                                 | 0.8                      | 0.08                             |

表 14

| 实施例    | 所得无粘<br>结剂催化<br>剂中沸石<br>含量(重<br>量%) | 所得催化<br>剂中粘结<br>剂含量<br>(重量%) | 孔容(毫<br>升/克) | 平均孔径<br>(纳米) | 孔隙率<br>(体积<br>V%) |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 实施例 50 | 95.0                                | 5.0                          | 0.30         | 80           | 26                |
| 实施例 51 | 96.1                                | 3.9                          | 0.26         | 83           | 30                |
| 实施例 52 | 96.5                                | 3.5                          | 0.31         | 82           | 32                |
| 实施例 53 | 95.4                                | 4.6                          | 0.32         | 80           | 31                |
| 实施例 54 | 98.5                                | 1.5                          | 0.33         | 72           | 32                |
| 实施例 55 | 96.4                                | 3.6                          | 0.30         | 75           | 30                |
| 实施例 56 | 98.0                                | 2.0                          | 0.28         | 71           | 28                |
| 实施例 57 | 95.0                                | 5.0                          | 0.40         | 95           | 26                |
| 实施例 58 | 98.1                                | 1.9                          | 0.29         | 92           | 29                |
| 实施例 59 | 99.0                                | 1.0                          | 0.32         | 75           | 26                |
| 比较例 3  | 96.7                                | 3.3                          | 0.32         | 82           | 30                |

表 15

| 产物分布   | 产物重量收率 (%) |
|--------|------------|
| 甲烷     | 5.5        |
| 乙烷     | 7.6        |
| 乙烯     | 28.0       |
| 丙烷     | 7.1        |
| 丙烯     | 22.0       |
| 丁烷     | 8.2        |
| 丁烯     | 8.4        |
| 碳五以上馏分 | 9.3        |
| 其他     | 3.9        |

**【实施例 61】**

称取 500 克高岭土、田菁粉 2 克和长径比为 8 的硅灰石 20 克，混合均匀后，加入 2000 克蒸馏水，用高速剪切机高速剪切 30 分钟，然后加入 400 克硅铝分子比为 30 的 ZSM-5 分子筛，再高速剪切 30 分钟，然后加入含氧化铝 20 重量%的铝溶胶 500 克，继续高速剪切 30 分钟，再加入 1 克柠檬酸三铵，继续高速剪切 30 分钟后，用激光粒度仪测定此悬浮液的颗粒度，其平均粒径为 2 微米。用喷雾干燥机喷雾成型，喷雾成型条件为：进口温度 240℃，出口温度 120℃，离心转速 10000 转/分，出口处旋风压差为 0.7KPa，进料速度为 1 公斤/小时。喷雾成型后的颗粒采用程序升温焙烧，在 400℃烧 3 小时，然后 650℃烧 3 小时。焙烧后得到的催化剂前体 II 用激光粒度仪测定颗粒度，其平均粒径为 68 微米，比表面积为 305m<sup>2</sup>/克，平均孔径为 3.2nm，催化剂密度为在 0.9 克/毫升，采用磨耗仪测定磨耗指数为 0.001 重量%/小时。

把上述的 200 克焙烧后的成型催化剂，放入高压釜的内胆中，内胆底层含有 50 克水和 50 克乙二胺，中间隔有筛网，催化剂放入筛网上，催化剂和液体水不接触，高压釜密封后放入烘箱，180℃晶化 40 小时后取出，放入烘箱内 120℃烘干 3 小时，在放入马弗炉内程序升温 400℃焙烧 2 小时，550℃焙烧 3 小时，制得无粘结剂 ZSM-5 流化床催化剂。制得的催化剂的 XRD 图谱显示为纯的 ZSM-5 物相。制得的催化剂的扫描电镜图片如图 5 所示，显示为纯的 ZSM-5 晶粒，无定型状态的粘结剂含量为 0.3%。其它结果见表 19。

**【实施例 62 ~ 70】**

采用表 16-18 的配料和制备条件，其中硅溶胶为含二氧化硅 40 重量%，其他按照实施例 61 的方法，制得流化床催化剂性能如表 19 所示。

**【实施例 71】**

取 200 克实施例 61 的方法制得流化床 ZSM-5 催化剂，放入内径为 50 毫米的流化床反应器，采用上海高桥石化公司生产的组分为 C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> 的轻油为原料（原料物性指标见表 4），考评催化剂的活性，反应温度范围为 680℃，反应压力为 0.02MPa，重量空速为 1 小时<sup>-1</sup>，水/原料油重量比为 1: 1 下考评，得到乙烯重量收率为 27%，丙烯重量收率为 23%，双烯重量总收率为 50%。

表 16

| 实施例    | 分子筛                   |           | 基质          |           | 粘结剂         |           | 扩孔剂                   |           | 分散剂               |           | 耐磨剂              |           |           |
|--------|-----------------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-----------------------|-----------|-------------------|-----------|------------------|-----------|-----------|
|        | 类型                    | 用量<br>(克) | 类型          | 用量<br>(克) | 类型          | 用量<br>(克) | 类型                    | 用量<br>(克) | 类型                | 用量<br>(克) | 类型               | 长径<br>比   | 用量<br>(克) |
| 实施例 62 | ZSM-5                 | 400       | 高岭土         | 500       | 铝溶胶         | 500       | 甲基纤<br>维素             | 2         | 柠檬酸三<br>铵         | 1         | 硅灰石              | 6         | 10        |
| 实施例 63 | 丝光沸石                  | 200       | 煅烧<br>高岭土   | 700       | 铝溶胶         | 500       | 聚乙烯<br>醇              | 10        | 碳酸氢铵              | 0.1       | 石棉               | 10        | 2         |
| 实施例 64 | Y 沸石                  | 500       | 硅藻土         | 400       | 铝溶胶         | 500       | 田菁粉                   | 1         | 碳酸铵               | 10        | 陶瓷纤<br>维         | 20        | 20        |
| 实施例 65 | $\beta$ 沸石            | 200       | 膨润土         | 500       | 铝溶胶         | 1500      | 可溶性<br>淀粉             | 3         | 草酸铵               | 30        | 玻璃纤<br>维         | 10        | 10        |
| 实施例 66 | MCM-22                | 400       | 白土          | 400       | 铝溶胶         | 1000      | 纳米碳<br>管              | 5         | 柠檬酸三<br>铵         | 50        | 硅灰石              | 2         | 5         |
| 实施例 67 | ZSM-5/丝<br>光沸石        | 100       | 黏土          | 700       | 铝溶胶         | 1000      | 可溶性<br>淀粉             | 1         | 柠檬酸三<br>铵         | 0.5       | 玻璃纤<br>维         | 10        | 3         |
| 实施例 68 | ZSM-5/Y<br>沸石         | 600       | 高岭土         | 200       | 硅溶胶         | 1000      | -                     | -         | 柠檬酸三<br>铵         | 2         | 陶瓷纤<br>维         | 5         | 1         |
| 实施例 69 | ZSM-5/ $\beta$<br>沸石  | 300       | 高岭土         | 500       | 硅溶胶         | 1000      | 可溶性<br>淀粉             | 20        | 柠檬酸三<br>铵         | 10        | 硅灰石              | 8         | 2         |
| 实施例 70 | ZSM-5<br>+ $\beta$ 沸石 | 各<br>200  | 高岭土<br>+膨润土 | 各<br>200  | 铝溶胶<br>+硅溶胶 | 各<br>1000 | 可溶性<br>淀粉<br>+田菁<br>粉 | 各 5 克     | 柠檬酸三<br>铵+草酸<br>铵 | 各 2       | 硅灰石+<br>陶瓷纤<br>维 | 8 和<br>10 | 各 5       |

表 17

| 实施例    | 固含量<br>(重量<br>%) | 悬浮液<br>粒径<br>(um) | 喷雾成型条件          |                 |                    |                |                     | 催化剂<br>剂前体 II<br>平均粒<br>径 (um) | 催化剂<br>前体 II 比<br>表面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 催化剂<br>前体 II 平<br>均孔径<br>(nm) | 催化剂<br>前体 II 密<br>度(克/毫<br>升) | 催化剂<br>前体 II 磨<br>损指数<br>(重量%/<br>小时) |
|--------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
|        |                  |                   | 进口<br>温度<br>(℃) | 出口<br>温度<br>(℃) | 离心转<br>速 (转/<br>分) | 旋风压<br>差 (Kpa) | 进料速<br>度(公斤/<br>小时) |                                |                                              |                               |                               |                                       |
| 实施例 62 | 20               | 2.5               | 240             | 150             | 10000              | 0.6            | 2                   | 72                             | 295                                          | 1                             | 0.9                           | 0.001                                 |
| 实施例 63 | 30               | 3.2               | 180             | 170             | 6000               | 0.7            | 1                   | 80                             | 290                                          | 3                             | 1.2                           | 0.8                                   |
| 实施例 64 | 10               | 4.6               | 290             | 150             | 5000               | 0.5            | 2.5                 | 100                            | 240                                          | 5                             | 1.3                           | 0.5                                   |
| 实施例 65 | 40               | 5.1               | 300             | 120             | 12000              | 0.4            | 3                   | 65                             | 270                                          | 3.5                           | 1.0                           | 0.3                                   |
| 实施例 66 | 25               | 2.4               | 350             | 180             | 14000              | 0.6            | 4                   | 60                             | 260                                          | 2.8                           | 0.9                           | 0.005                                 |
| 实施例 67 | 30               | 0.5               | 200             | 100             | 15000              | 0.8            | 5                   | 58                             | 280                                          | 10                            | 0.7                           | 0.1                                   |
| 实施例 68 | 20               | 0.1               | 270             | 140             | 8000               | 0.9            | 2                   | 76                             | 270                                          | 15                            | 1.3                           | 0.005                                 |
| 实施例 69 | 30               | 1.0               | 240             | 120             | 12000              | 0.6            | 1                   | 70                             | 180                                          | 10                            | 0.8                           | 0.002                                 |
| 实施例 70 | 30               | 2.8               | 250             | 130             | 10000              | 0.5            | 0.5                 | 66                             | 100                                          | 5.4                           | 0.9                           | 0.02                                  |

表 18

| 实施例    | 所用模板剂   |                                  | 晶化温度<br>(℃) | 晶化时间<br>(小时) | 焙烧温度<br>(℃) | 焙烧时间<br>(小时) |
|--------|---------|----------------------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
|        | 类型      | 用量(以成型<br>焙烧后的催化<br>剂前体重量%<br>计) |             |              |             |              |
| 实施例 62 | 三乙胺     | 5                                | 180         | 80           | 600         | 2            |
| 实施例 63 | 乙二胺     | 50                               | 300         | 10           | 500         | 4            |
| 实施例 64 | 己二胺     | 30                               | 150         | 150          | 550         | 3            |
| 实施例 65 | 四乙基氢氧化铵 | 200                              | 130         | 200          | 400         | 10           |
| 实施例 66 | 六亚甲基亚胺  | 150                              | 170         | 80           | 700         | 1            |
| 实施例 67 | 三乙胺     | 100                              | 180         | 60           | 600         | 3            |
| 实施例 68 | 四丙基溴化铵  | 80                               | 190         | 240          | 550         | 4            |
| 实施例 69 | 己二胺     | 25                               | 100         | 10           | 650         | 3            |
| 实施例 70 | 四丙基氢氧化铵 | 120                              | 150         | 60           | 450         | 8            |

表 19

| 实施例    | 所得无粘结剂<br>催化剂中沸<br>石含量(重量<br>%) | 所得催化剂<br>中粘结剂含量<br>(重量%) | 孔容(毫升/克) | 平均孔径<br>(纳米) | 孔隙率<br>(体积 V%) |
|--------|---------------------------------|--------------------------|----------|--------------|----------------|
| 实施例 61 | 95.0                            | 5.0                      | 0.30     | 94           | 35             |
| 实施例 62 | 96.0                            | 4.0                      | 0.36     | 95           | 34             |
| 实施例 63 | 97.3                            | 2.7                      | 0.33     | 82           | 31             |
| 实施例 64 | 96.0                            | 4.0                      | 0.34     | 81           | 30             |
| 实施例 65 | 95.5                            | 4.5                      | 0.50     | 92           | 34             |
| 实施例 66 | 98.2                            | 1.8                      | 0.32     | 84           | 35             |
| 实施例 67 | 99.1                            | 0.9                      | 0.41     | 87           | 30             |
| 实施例 68 | 98.2                            | 1.8                      | 0.30     | 91           | 31             |
| 实施例 69 | 97.5                            | 2.5                      | 0.33     | 90           | 34             |
| 实施例 70 | 98.5                            | 1.5                      | 0.34     | 83           | 31             |

## 权 利 要 求

1. 一种无粘结剂分子筛催化剂，含有以下组分，以催化剂重量计：  
90~100%的分子筛；

0~10%粘结剂；

0~10%的耐磨剂；

所述催化剂孔容为 0.10~0.52 毫升/克，平均孔径为 50~100nm，孔隙率为 20~40%；其中，耐磨剂为选自棒状或针状无机材料，其长径比为 2~20。

2. 根据权利要求 1 所述的无粘结剂分子筛催化剂，其特征在于所述催化剂孔容为 0.15~0.3 毫升/克，平均孔径为 50~70nm，孔隙率为 20~30%。

3. 根据权利要求 1 所述的无粘结剂分子筛催化剂，其特征在于所述催化剂孔容为 0.31~0.5 毫升/克，平均孔径为 71~100nm，孔隙率为 31~40%。

4. 根据权利要求 1 所述的无粘结剂分子筛催化剂，其特征在于所述无粘结剂分子筛催化剂中的分子筛包括 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、丝光沸石、Y 沸石、 $\beta$  沸石、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ZSM-5/丝光沸石、 $\beta$  沸石/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石、ZSM-5/Y、MCM-22/丝光沸石、ZSM-5/Magadiite、ZSM-5/ $\beta$  沸石/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石/Y 沸石或 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的无粘结剂分子筛催化剂，其特征在于耐磨剂为选自石棉、陶瓷纤维、玻璃纤维、硅灰石矿物中的至少一种无机材料，耐磨剂的平均长度为 1-100 微米，长径比为 3~10，以焙烧后的成品催化剂重量计，耐磨剂含量为 2~10%。

6. 权利要求 1 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

a) 以成型焙烧后的催化剂重量计，把 10~80%的分子筛、0.1~20%的诱导材料、0~20%的铝的化合物和 10~80%的氧化硅混合、成型、干燥后，得到成型催化剂前体混合物 I，混合物 I 中铝的化合物重量含量小于氧化硅的重量含量；

b) 将混合物 I 放入水蒸汽或者模板剂蒸汽中，在 100-200℃进行

晶化处理 10~300 小时后, 得到无粘结剂分子筛催化剂前体;

c) 催化剂前体经过干燥, 在 400~700℃ 下焙烧 1~10 小时, 得到无粘结剂分子筛催化剂;

其中, 诱导材料选自: i) 元素周期表 I A 或 II A 元素的氧化物、氢氧化物或者其弱酸盐中的至少一种, ii) 元素周期表 I A 或 II A 元素的碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐、柠檬酸盐, 或 iii) 铵盐中的至少一种; 铝的化合物为铝盐、铝的氧化物、铝的含水氧化物或铝的氢氧化物中的至少一种。

7. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于模板剂选自氨水、乙二胺、三乙胺、正丁胺、己二胺、四丙基溴化铵或四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵或六亚甲基亚胺中至少一种; 其中, 以混合物 I 的重量计, 模板剂的用量为 5~200%。

8. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于 I A 元素选自钠或钾中的至少一种; II A 元素选自镁或钙中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于弱酸盐选自硫酸氢盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、磷酸盐或磷酸氢盐中的至少一种。

10. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于铵盐选自碳酸铵、碳酸氢铵, 柠檬酸铵、草酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、磷酸铵、磷酸氢铵或磷酸氢二铵中的至少一种。

11. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于以成型焙烧后的催化剂重量计, 步骤 a) 中分子筛的用量为 20~70%、诱导材料的用量为 0.5%~10%, 铝的化合物用量为 1~15%, 氧化硅的用量为 30~70%。

12. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于晶化温度为 120-200℃, 晶化时间为 20~200 小时。

13. 根据权利要求 6 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法, 其特征在于在步骤 a) 的成型过程中加入以成型焙烧后的催化剂重量计 0.1~2% 的选自甲基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉、可溶性淀粉或纳米碳

管中至少一种的扩孔剂。

14. 权利要求 1 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将分子筛、粘结剂、具有诱导作用的分散剂、液体介质、任选的扩孔剂、任选的基质材料、和任选的耐磨剂均匀混合形成悬浮液，其中该分散剂选自 i) 元素周期表 IA 或 IIA 元素的弱酸盐，或 ii) 铵的碳酸盐、碳酸氢盐、草酸盐、柠檬酸盐；

(b) 高速剪切、分散，控制悬浮液中物料的粒度在 0.1~5 $\mu$ m 之间；

(c) 喷雾干燥该悬浮液，形成微球催化剂前体 I；

(d) 在 300~700℃焙烧该微球催化剂前体 I 1~10 小时，得到催化剂前体 II；

(e) 把催化剂前体 II 放入水蒸汽或者模板剂蒸气中，在 100~300℃晶化 10~240 小时，得到催化剂前体 III；

(f) 在 400~700℃焙烧该微球催化剂前体 III 1~10 小时，得到成品催化剂。

15. 根据权利要求 6 或 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于分子筛选自 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、丝光沸石、Y 沸石、 $\beta$  沸石、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ZSM-5/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石、ZSM-5/Y、MCM-22/丝光沸石、ZSM-5/Magadiite、ZSM-5/ $\beta$  沸石/丝光沸石、ZSM-5/ $\beta$  沸石/Y 沸石或 ZSM-5/Y 沸石/丝光沸石中的至少一种，以成型焙烧后的催化剂重量计，分子筛的用量为 10~80%。

16. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于粘结剂为选自硅溶胶或铝溶胶中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量计，粘结剂用量为 2~70%。

17. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于基质材料为选自高岭土、煅烧高岭土、硅藻土、膨润土、白土或黏土中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量计，基质材料用量为 0~50%。

18. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于扩孔剂为选自甲基纤维素、聚乙烯醇、田菁粉、可溶性淀粉或纳米碳管中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量中所含分子筛重量计，扩孔剂的用量为 0.1~5%。

19. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于分散剂为选自柠檬酸三铵、草酸铵、碳酸铵或碳酸氢铵中的至少一种，以焙烧后的成品催化剂重量中所含分子筛重量计，分散剂的用量为 0.01~5%。

20. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于耐磨剂选自石棉、陶瓷纤维、玻璃纤维、硅灰石矿物中的至少一种无机材料，耐磨剂的长度范围为 1~100 微米，耐磨剂的长径比范围为 3~10，以焙烧后的成品催化剂重量计，耐磨剂的用量为 2~10%。

21. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于(a)步骤中悬浮液固体含量为 10~50wt%。

22. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于采用高速剪切或者循环乳化的方法控制步骤(b)中物料粒径在 0.1~2 $\mu\text{m}$  之间。

23. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于步骤 c) 中喷雾干燥条件为进口温度 180~350 $^{\circ}\text{C}$ ，出口温度 100~180 $^{\circ}\text{C}$ ，离心转速 5000~15000 转/分，出口处旋风压差为 0.5~1.0KPa。

24. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于喷雾干燥制备的催化剂经过高温焙烧后，催化剂前体 II 颗粒的平均粒径在 50~100 $\mu\text{m}$  之间，比表面积在 100~310  $\text{m}^2/\text{g}$  之间，平均孔径在 1~20nm 之间，密度在 0.6~1.2 克/毫升之间，磨损指数在 0.01~1.2 重量%/小时。

25. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂流化床催化剂的制备方法，其特征在于模板剂选自氨水、乙二胺、三乙胺、正丁胺、己二胺、四丙基溴化铵或四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵或六亚甲基亚胺中至少一种；其中，以成型焙烧后的催化剂前体 II 的重量计，模板剂的用量为 5~200%。

26. 根据权利要求 14 所述的无粘结剂分子筛催化剂的制备方法，其特征在于晶化温度为 120-200 $^{\circ}\text{C}$ ，晶化时间为 20~200 小时。