



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115010146 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 06

(21) 申请号 202110244821.X

C10G 11/05 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.05

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 林伟 王鹏 韩蕾 周翔 宋海涛

王丽霞 王若瑜 郑学国 赵留周

(51) Int. Cl.

C01B 39/40 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B01J 29/40 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

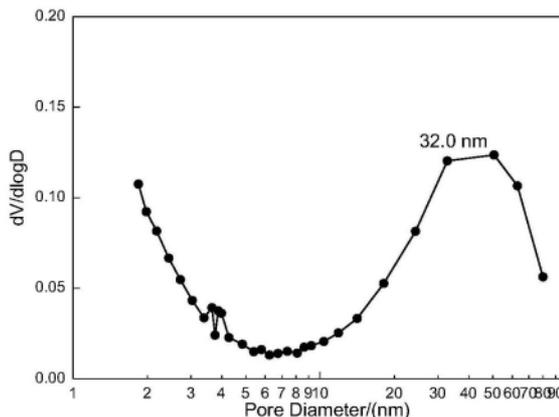
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛及其制备方法

(57) 摘要

一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛及其制备方法,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛颗粒的平均颗粒尺寸为0.5-0.7 μm,颗粒的中间具有块状晶体,晶粒的平均晶粒尺寸为30-80nm,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的最可几孔径为30-55nm和150-190nm。其合成方法,包括如下步骤:(1)模板剂和水、碱金属氢氧化物,碱金属氢氧化物完全溶解后加入铝源,室温下搅拌0.5-5.0小时;(2)将步骤(1)得到的第一混合液在30℃-50℃加入硅源,搅拌0.5小时以上;(3)晶化;(4)回收ZSM-5分子筛。本发明提供的ZSM-5分子筛用于较大环烷烃转化具有较好效果。



1. 一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中:

所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛颗粒的平均颗粒尺寸为0.5-0.7 μm ,晶粒的平均晶粒尺寸为30-80nm,颗粒的中间具有块状晶体,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的最可几孔径为30-55nm和150-190nm。

2. 根据权利要求1所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其特征在于,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛颗粒中间具有块状晶体,所述中间块状晶体表面积占所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛颗粒表面积的比值为40-80%。

3. 根据权利要求1所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其特征在于,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的相对结晶度为80-100%。

4. 根据权利要求1所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其特征在于,低温氮吸附容量法测得的所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的最可几孔径为30-55nm。

5. 根据权利要求1所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其特征在于,低温氮吸附容量法测得的所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的孔径在24-51nm范围内孔的孔体积占总累积孔体积的25-55%,孔径在10-90nm范围内孔的孔体积占总累积孔体积的30-75%。

6. 根据权利要求1所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其特征在于,低温氮吸附容量法测得的所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的介孔面积占总比表面积的4-8%,介孔体积占总孔体积的15-40%。

7. 根据权利要求1所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其特征在于,压汞法测得的所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的大孔孔分布最可几孔径为150-190nm,平均孔径为230-330nm。

8. 一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,包括如下步骤:

(1) 模板剂、水和碱金属氢氧化物混合,碱金属氢氧化物完全溶解后加入铝源,室温下搅拌0.5h以上例如0.5-5h;得到第一混合液;

(2) 步骤(1)得到的第一混合液在30 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ 加入硅源,搅拌0.5小时以上例如0.5-5h;得到前驱液;所述前驱液的物质的量的配比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10-500$, $\text{R}/\text{SiO}_2=0.05-0.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5-75$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.01-2$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1-3$;其中R表示模板剂;

(3) 将前驱液晶化;

(4) 晶化结束后,回收ZSM-5分子筛。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述硅源为硅溶胶、水玻璃、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、固体硅胶中的一种或多种;所述铝源为铝酸钠、硫酸铝、氯化铝、异丙醇铝、铝溶胶中的一种或多种优选为氯化铝;所述的碱金属氢氧化物为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种;所述的模板剂为四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、正丁胺、己二胺中的一种或多种。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述前驱液的物质的量的配比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20-290$, $\text{R}/\text{SiO}_2=0.15-0.4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=31-75$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.04-0.4$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2-0.7$ 。

11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述晶化为在160-180 $^{\circ}\text{C}$ 下动态晶化12-60h;所述回收分子量包括过滤,洗涤,干燥和焙烧,所述焙烧的焙烧温度例如为400-600 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间例如为2-6h。

一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种ZSM-5纳米团聚体分子筛及其制备方法。

背景技术

[0002] 沸石分子筛是一类具有骨架结构的微孔晶体材料,具有特定尺寸、形状的孔道结构,较大的比表面以及较强的可调的酸性质,广泛地应用于石油炼制与加工的过程,如催化裂化、烷烃异构化、催化重整以及甲苯歧化等催化反应。催化材料是新型催化剂的核心,为了实现分子筛催化剂的择形性能,减少催化剂的活性损失,实现高选择性前提下的高活性,迫切需要开发性能更优的择形催化剂。ZSM-5具有独特的孔道结构,并有良好的择形催化和异构化性能、高热和水热稳定性、高比表面积、宽硅铝比变化范围、独特的表面酸性和较低结碳量的特点,被广泛用作催化剂和催化剂载体,并成功用于烷基化、异构化、歧化、催化裂化、甲醇制汽油、甲醇制烯烃等生产工艺。

[0003] 多级孔ZSM-5分子筛,结合了微孔分子筛的强酸性、水热稳定性和介孔分子筛的孔径优势,成为当前催化、吸附、分离等领域研究的热点。当前合成多级孔ZSM-5分子筛的方法主要有模板剂法、后处理法、无模板剂法等。CN108658093A公开了一种制备多级孔ZSM-5分子筛的方法,即以阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵作为软模板剂,利用干胶转化法合成出多级孔ZSM-5分子筛。Sashkina采用聚苯乙烯球作为硬模板水热处理制备了多级孔ZSM-5沸石,以上模板剂法制备多级孔ZSM-5需要向体系中添加大量的介孔模板剂,成本昂贵,且废液不利于环境保护。后处理法一般包括酸处理、碱处理等,但后处理法脱铝、脱硅容易导致部分骨架结构崩塌,且分子筛收率较低,在工业应用上有一定限制。

[0004] 无模板剂法不需要添加介孔模板剂,降低成本的同时也避免环境污染。无模板剂法主要是纳米晶堆积或自组装制备多级孔分子筛,现有技术合成的多级孔道分子筛,介孔孔径比较小,大介孔数量较少,且少有大孔存在,在用于分子较大的环烷环转化时,存在效率不高的问题。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题,是提供一种具有ZSM-5结构的纳米团聚体分子筛。

[0006] 本发明中,所述分子筛的晶粒尺寸为分子筛晶粒投影面中最宽处的尺寸。颗粒尺寸为分子筛颗粒投影面中最宽处的尺寸。可通过测量分子筛的投射电镜(TEM)图或扫描电镜(SEM)晶粒或颗粒的最大外接圆直径得到。平均晶粒尺寸为随机测量的10个晶粒尺寸的平均值;平均颗粒尺寸为随机测量10个颗粒尺寸的平均值。

[0007] 本发明提供一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛颗粒的平均颗粒尺寸为0.5-0.7 μm ,晶粒的平均晶粒尺寸为30-80nm,颗粒中间具有块状晶体,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的最可几孔径为30-55nm和150-190nm。

[0008] 根据上述技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,一种实施方式,其颗粒的中间有块状晶体,外表面由纳米晶体堆积而成,纳米晶体间的堆积构成晶间孔,纳米晶体

晶粒的平均晶粒尺寸优选为30-80nm;中间块状晶体表面积占分子筛颗粒表面积比值为40-80%。所述的中间块状晶体表面积占分子筛颗粒的表面积比值为颗粒TEM(投射电镜)图像中块状晶体部分的投影的面积与分子筛颗粒投影的面积比。随机测量10个颗粒的中间块状晶体表面积占分子筛颗粒的表面积比值,取其平均值作为样品的中间块状晶体表面积占分子筛颗粒的表面积比值。中间块状晶体有利于提高所述分子筛的水热稳定性。

[0009] 优选的,所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的颗粒呈现球形形貌。过分子筛颗粒中心的最大尺寸与最短尺寸的比值为约1.0例如为0.98-1.0。

[0010] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中,所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛相对结晶度为80.0-100.0%。

[0011] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中,所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛低温氮吸附容量法测得的最可几孔径在30-55nm。本发明所述的孔径是指直径。低温氮吸附容量法测量孔径分布方法参考RIPP151-90的分析方法(《石油化工分析方法,RIPP试验方法》,科学出版社,1990年出版)。所述总累积孔体积是孔径为1-100nm孔的总孔体积。

[0012] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中,低温氮吸附容量法测得的孔径在24-51nm范围内孔的孔体积占总累积孔体积的25-55%。

[0013] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中,低温氮吸附容量法测得的孔径在10-90nm范围内孔的孔体积占总累积孔体积的30-75%。

[0014] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中,低温氮吸附容量法测得的介孔体积占总孔体积的15-40%。

[0015] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,其中,所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛介孔面积占总比表面积的4-8%。

[0016] 根据上述任一方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,具有孔径大于100nm的大孔。压汞法测得的所述多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的大孔最可几孔径为150-190nm,平均孔径为230-330nm。压汞法测量大孔孔径分布参见GB/T 21650.1-2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度,第一部分压汞法》。

[0017] 本发明还提供一种多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,包括如下步骤:

[0018] (1) 将模板剂、水和碱金属氢氧化物混合,碱金属氢氧化物完全溶解后加入铝源,于室温下搅拌至少0.5小时得到混合液;

[0019] (2) 将步骤(1)得到的混合液升温至30℃-50℃,然后加入硅源,搅拌至少0.5小时;得到前驱液;

[0020] (3) 将前驱液晶化;

[0021] (4) 晶化结束后,回收ZSM-5分子筛。

[0022] 本发明提供的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,所述硅源可是硅溶胶、水玻璃、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、固体硅胶中的一种或多种;所述铝源可以是铝酸钠、硫酸铝、氯化铝、异丙醇铝、铝溶胶中的一种或多种优选为氯化铝;所述的碱金属氢氧化物可以氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种;所述的模板剂可以是四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、正丁胺、己二胺中的一种或多种。

[0023] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,其中,

物料之间的物质的量的配比使所述前驱液中： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比=10-500例如20-300。

[0024] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,其中,所述前驱液中： R/SiO_2 摩尔比=0.05-0.5例如0.15-0.4或0.17-0.37。其中R表示模板剂。

[0025] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,其中,所述前驱液中： $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比=5-75例如30-75。

[0026] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,其中,所述前驱液中：碱金属氧化物/ SiO_2 摩尔比=0.01-2例如0.04-0.4或0.049-0.34。所述碱金属氧化物优选为 Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比=0.01-2例如0.04-0.4或0.049-0.34。

[0027] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,其中,所述前驱液中： OH^-/SiO_2 摩尔比=0.1-3例如0.2-0.6。

[0028] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,优选的,所述前驱液的物质的量的配比为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20-290$ 或 $20-50$, $\text{R}/\text{SiO}_2=0.15-0.40$ 或 $0.17-0.37$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=31-75$,碱金属氧化物/ $\text{SiO}_2=0.04-0.4$ 或 $0.04-0.35$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.2-0.6$,所述碱金属氧化物优选为 Na_2O 。

[0029] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,优选的,步骤(1)中,将模板剂和水混合均匀,形成的混合物中加入碱金属氢氧化物,碱金属氢氧化物完全溶解后加入铝源,搅拌0.5小时以上例如0.5-5h或0.5-2.0h。所述的水例如去离子水或脱阳离子水。

[0030] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,优选的,步骤(2)中,使所述混合液的温度为 $30-50^\circ\text{C}$,然后加入硅源,于 $30^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$ 搅拌0.5小时以上例如0.5-5.0h,得到前驱液。

[0031] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,优选的,步骤(3)将前驱液晶化,所述晶化例如动态晶化,例如在 $160-180^\circ\text{C}$ 下动态晶化12-60h,所述动态晶化例如搅拌下晶化。

[0032] 根据上述任一技术方案所述的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,晶化结束后回收多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛。所述回收为本领域技术人员所熟知,所述的回收通常包括过滤、洗涤、干燥和焙烧中的一个或多个步骤。所述的过滤例如离心过滤、抽滤、板框过滤,这为本领域技术人员所熟知。所述洗涤例如可以用水洗涤至洗涤后的滤液呈中性,以洗掉没有反应的模板剂,洗掉钠离子,所述的干燥例如烘干、气流干燥、闪蒸干燥、喷雾干燥,所述的焙烧例如在 $400-600^\circ\text{C}$ 下焙烧2-6h。

[0033] 本发明,所述室温为 $15-30^\circ\text{C}$ 。

[0034] 本发明提供的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛,分子筛颗粒的中央具有块状晶体,外表面具有ZSM-5纳米晶粒,富含ZSM-5纳米晶粒堆积构成的晶间介孔和大孔,具有良好的水热稳定性。本发明提供的ZSM-5分子筛,介孔可几孔径比较大,说明具有较多的介孔。本发明提供的ZSM-5分子筛具有良好的物化性质和催化性能,具有良好的大分子筛裂化性能,尤其是用于大分子环烷烃的烃转化,具有良好的开环裂化性能。

[0035] 本发明提供的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的合成方法,不使用介孔模板剂情况下制得具有特定介孔和大孔分布的ZSM-5分子筛,操作简单。所得到分子筛具有块状中心和纳米晶粒堆积形成的外层,可以在具有纳米晶粒和介孔、大孔结构的情况下具有较高

的水热稳定性,可以具有良好的大分子环烷环开环裂化性能。

附图说明

- [0036] 图1为实施例1样品的SEM图;
[0037] 图2为实施例1样品的TEM图;
[0038] 图3为实施例1样品的N₂吸附、脱附曲线。
[0039] 图4为实施例1样品的N₂脱附孔径分布图。

具体实施方式

- [0040] 下面实施例将对本发明作进一步的说明,但并不因此而限制本发明。
- [0041] 实施例和对比例中,通过SEM或TEM测量分子筛的晶粒尺寸和颗粒尺寸,随机测量10个晶粒尺寸,取其平均值,得到分子筛样品的平均晶粒尺寸。随机测量10个颗粒,取其平均值,得到分子筛样品的平均颗粒尺寸。
- [0042] 所述的介孔表面积和比表面积、孔体积(总孔体积)、孔径分布采用低温氮吸附容量法测量,使用美国Micromeritics公司ASAP2420吸附仪,样品分别在100℃和300℃下真空脱气0.5h和6h,于77.4K温度下进行N₂吸附脱附测试,测试样品在不同比压条件下对氮气的吸附量和脱附量,获得N₂吸附-脱附等温曲线。利用BET公式计算BET比表面积(总比表面积),t-plot计算微孔面积。
- [0043] 大孔孔径分布通过压汞法测定,测试设备AUTO PORE V 9600压汞仪,测试标准采用GB/T21650.1-2008,平均孔径是4倍的孔体积除以孔表面积。
- [0044] 以下实施例中,室温是25℃。
- [0045] 实施例1
- [0046] (1)称量91.0克的四丙基氢氧化铵溶液(浓度25.0重量%),加入395克去离子水,室温搅拌10min;
- [0047] (2)然后加入1.8克的氢氧化钠颗粒,使氢氧化钠完全溶解,再加入7.8克的六水氯化铝,混合均匀,在室温下搅拌1.0h;
- [0048] (3)升温至40℃,加入94.7克正硅酸乙酯,在40℃水浴条件下搅拌2.0h;得到前驱液;
- [0049] (4)将前驱液移入合成釜中,在170℃下动态晶化48h;
- [0050] (5)晶化结束后,离心过滤,洗涤,干燥,在550℃下焙烧4h。
- [0051] 实施例2
- [0052] (1)称量39.0克的四丙基溴化铵水溶液(质量分数98重量%),加入314.0克去离子水,室温搅拌30min;
- [0053] (2)然后加入9.7克的氢氧化钠颗粒,使氢氧化钠完全溶解,再加入3.5克的铝酸钠,混合均匀,在室温下搅拌2.0h;
- [0054] (3)升温至40℃,加入84.5克正硅酸甲酯,在40℃水浴条件下搅拌2.0h;
- [0055] (4)将前驱液移入合成釜中,在170℃下动态晶化48h;
- [0056] (5)晶化结束后,离心过滤,洗涤,干燥,在500℃下焙烧6h。
- [0057] 实施例3

[0058] (1) 称量84.7克的四丙基氢氧化铵水溶液(浓度25.0重量%),加入547.0克去离子水,室温搅拌60min;

[0059] (2) 然后加入2.48克的氢氧化钠颗粒,使氢氧化钠完全溶解,再加入7.0克的异丙醇铝,混合均匀,在室温下搅拌1.5h;

[0060] (3) 升温至40℃,加入97.8克正硅酸乙酯,在40℃、水浴条件下搅拌4.0h;得到前驱液;

[0061] (4) 将前驱液移入合成釜中,在170℃下动态晶化48h;

[0062] (5) 晶化结束后,离心过滤,洗涤,干燥,在550℃下焙烧4h。

[0063] 实施例4

[0064] (1) 称量96.4克的四丙基氢氧化铵水溶液(浓度25.0重量%),加入542克去离子水,室温搅拌10min;

[0065] (2) 然后加入2.8克的氢氧化钠颗粒,使氢氧化钠完全溶解,再加入10.8克的六水氯化铝,混合均匀,在室温下搅拌1.0h;

[0066] (3) 升温至40℃,加入121.1克正硅酸乙酯,在40℃水浴条件下搅拌2.0h;得到前驱液;

[0067] (4) 将前驱液移入合成釜中,在170℃下动态晶化48h;

[0068] (5) 晶化结束后,离心过滤,洗涤,干燥,在550℃下焙烧4h。

[0069] 实施例5

[0070] (1) 称量34.2克的四丙基溴化铵水溶液(质量分数98重量%),加入408.0克去离子水,室温搅拌30min;

[0071] (2) 然后加入8.45克的氢氧化钠颗粒,使氢氧化钠完全溶解,再加入6.2克的铝酸钠,混合均匀,在室温下搅拌2.0h;

[0072] (3) 升温至40℃,加入157.8克正硅酸甲酯,在40℃水浴条件下搅拌2.0h;得到前驱液;

[0073] (4) 将前驱液移入合成釜中,在170℃下动态晶化48h;

[0074] (5) 晶化结束后,离心过滤,洗涤,干燥,在500℃下焙烧6h。

[0075] 实施例6

[0076] (1) 称量79.4克的四丙基氢氧化铵水溶液(浓度25.0重量%),加入521.0克去离子水,室温搅拌60min;

[0077] (2) 然后加入3.47克的氢氧化钠颗粒,使氢氧化钠完全溶解,再加入9.0克的六水氯化铝,混合均匀,在室温下搅拌1.5h;

[0078] (3) 升温至40℃,加入97.8克正硅酸乙酯,在40℃水浴条件下搅拌4.0h;得到前驱液;

[0079] (4) 将前驱液移入合成釜中,在170℃下动态晶化48h;

[0080] (5) 晶化结束后,离心过滤,洗涤,干燥,在550℃下焙烧4h。

[0081] 实施例1-6得到的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛的性质和前驱液配比见表1。

[0082] 反应评价

[0083] 上述实施例1-6制备的多级孔ZSM-5纳米团聚体分子筛进行铵交换后,使氧化钠含量低于0.1重量%,得到H型分子筛,铵交换条件为:分子筛:氯化铵:H₂O=1:0.5:10,铵交换

温度85℃,铵交换时间1h。铵交换后,过滤、洗涤、烘干后550℃焙烧2h。

[0084] 上述得到的H型分子筛样品在固定床微反装置FB上进行评价,原料油为模型化合物十氢萘,评价条件为:反应温度为600℃,剂油比(重量)为0.3,进油时间为75秒,结果列于表2中。

[0085] 表1

参数	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
平均晶粒尺寸, nm	80	42	78	40	35	58
平均颗粒尺寸, μm	0.70	0.62	0.68	0.5	0.65	0.60
形貌	球形	球形	球形	球形	球形	球形
中间块状晶体表面积占分子筛颗粒表面积的比值, %	48	42	57	75.5	64.7	79
相对结晶度, %	94	89	95	91	87.9	92.8
介孔最可几孔径, nm	32	40	35	48	45	50
24.0 - 51.0 nm 范围内孔体积占总累积孔体积比例, %	42.6	39.4	49.7	30.0	40.0	37.0
10.0 - 90.0 nm 范围内孔体积占总累积孔体积比例, %	65.5	58.7	74.1	38.8	48.7	42.4
介孔面积占总表面积比例, %	7.9	6.2	8.0	6.5	4.1	7.6
介孔体积占总孔体积比例, %	37.3	31.4	38.3	24.5	16.7	32.3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	27.9	25	26.8	25.8	26.6	24.9
R/SiO_2	0.256	0.368	0.23	0.212	0.173	0.216
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	61.5	44.7	75	61.2	31	71.3
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.049	0.338	0.066	0.06	0.161	0.092
OH^-/SiO_2	0.355	0.597	0.362	0.212	0.279	0.4

[0087] 表2

样品	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
反应温度/℃	600	600	600	600	600	600
反应压力/MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
反应时间/s	75	75	75	75	75	75
剂油比/重量比	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
转化率/%	24.7	23.0	23.8	25.4	22.7	24.5
产物收率/%						
乙烯	3.02	2.86	2.90	3.15	2.87	3.08
丙烯	4.51	4.16	4.36	4.83	4.00	4.40
碳四烯烃	2.23	1.87	1.96	2.34	1.84	2.18

[0089] 由表2可见,本本发明提供的ZSM-5分子筛十氢萘转化活性更高,低碳烯烃尤其是碳四烯烃(C_4^-)收率较高,此外,乙烯和丙烯收率较高。可见,本发明提供的ZSM-5分子筛具有更高的开环裂化活性,对于分子较大的环烷烃具有较好的裂化效果。

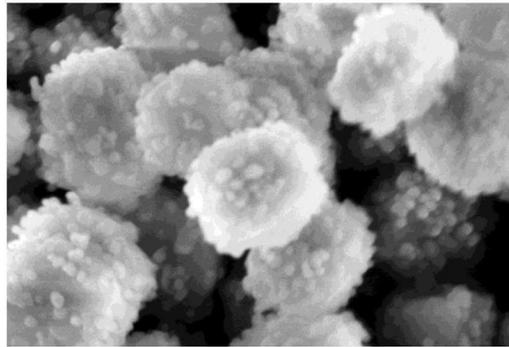


图1

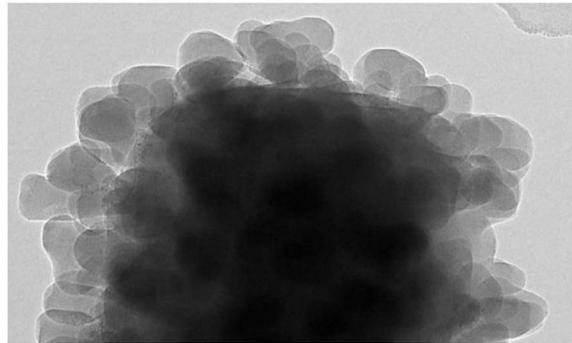


图2

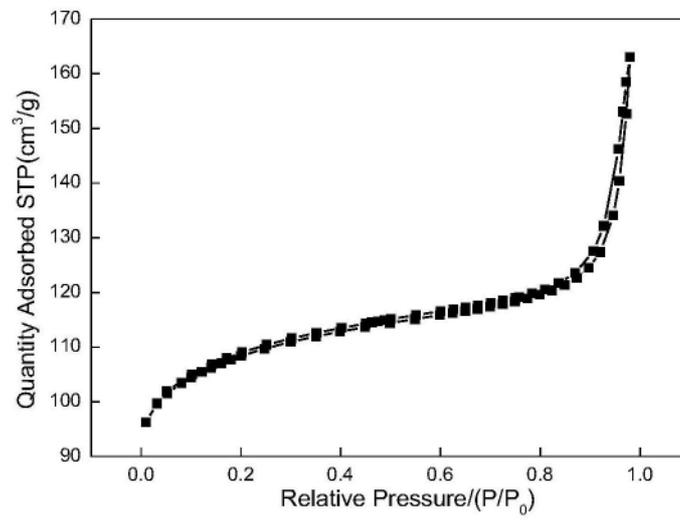


图3

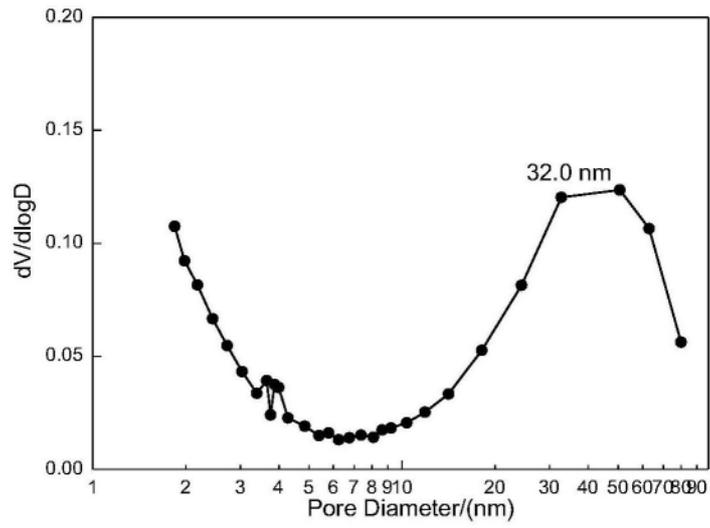


图4