一种 ZSM-5 分子筛、制备方法和轻质化的方法

技术领域

本发明属于分子筛和石油化工技术领域。具体地说，本发明涉及一种 ZSM-5 分子筛及其制备方法，特别是在轻烃、石脑油轻质化制裂解原料中的应用。本发明还涉及一种轻烃、石脑油的轻质化方法，具体地说，涉及一种将轻烃、石脑油轻质化获得裂解原料的方法。

背景技术

随着炼油厂大型化、一体化、基地化的发展趋势和加工技术的发展，轻烃不再是炼油厂副产廉价产品，而逐渐成为可利用的高价值低碳资源。除了将轻烃资源转化为优质油品组分之外，其利用途径正愈加分子化和多元化。此外，随着清洁能源的迅速发展，能源消费结构发生了深刻变化，炼油产能过剩矛盾呈不断加剧之势，“油转化”成为炼油行业转型发展的主要方向之一。如何通过增产优质化工原料、降低烯烃和芳烃生产成本已成为目前及未来炼化行业“油转化”道路上面临的挑战。

乙烯是石油化工产业的龙头，乙烯产量是衡量一个国家石油化学工业发展水平的重要标志。蒸汽裂解是乙烯的主要生产工艺，通常以乙烷、丙烷、轻烃、轻石脑油、石脑油、轻柴油、加氢尾油等作为裂解原料。不同种类裂解原料的产物分布及收率存在显著差异。例如，石脑油裂解双烯（乙烯和丙烯）收率约 40%-50%，乙烷裂解制乙烯的收率可达 78%，丙烷裂解双烯收率可达 60%。研究表明裂解原料中正构烷烃含量越高、芳烃含量越低、轻质化程度越高，将越有利于增加高价值低碳烯烃产率、减少低价值焦油产生。

对于以石脑油为原料的蒸汽裂解装置，原料在总成本中占比高达 80%，原料品质是影响成本的关键因素。中国裂解装置原料大部分为石脑油，因此，通过对石脑油改质，提高裂解原料的整体利用率和高价值产品收率，愈来愈受到石化行业的重视。

目前针对石脑油的改质已经提出了许多技术方案，包括催化裂化反应、加氢反应（脱硫）、临氢异构化，以及在临氢或非临氢下使石脑油单独或与碳四液化气一起芳构化、制丙烷等。其中，芳构化改质技术原料适应性强，反应体系非临氢并可在低压下操作，装置投资少、能耗低，

可以有效转化炼厂石脑油和低碳烃类，但所得液体产品的收率和辛烷值较低。

一般来说，石脑油改质催化剂包括载体（如 ZSM-5 分子筛、丝光沸石、SAPO-34 分子筛等）和负载金属氧化物组成的双功能催化剂。其中，ZSM-5 分子筛因其独特的十元环交叉孔道体系，在这一领域的应用最为广泛。ZSM-5 分子筛其孔径大小可满足单环芳烃的生成和扩散，又能限制芳烃的缩合、稠环化和结焦；其三维交叉孔道体系既有利于反应物和产物的扩散，提高催化剂的活性中心催化效率，又能减少积炭堵塞沸石孔道的几率。

CN113385215A 公开了一种临氢改质制丙烷的催化剂的制备方法与应用。该方法是采用改性后的核壳结构 SAPO-34/ZSM-5 复合分子筛催化剂，在临氢条件下实现轻烃催化裂解生产丙烷，但用于石脑油临氢改质时，丙烷产率在 40%以下，仍有待进一步提高。

CN112209794A 提供了一种轻烃改质和丙烷脱氢联合生产丙烯的方法。该方法是将轻烃改质制丙烷与丙烷催化脱氢制丙烯组合在一起生产丙烯，其中包括轻烃改质反应区和丙烷脱氢反应区，轻烃改质产物和丙烷脱氢产物进入共同的产品回收和分离系统，分离回收的轻烃循环作为轻烃改质的原料，丙烷循环作为丙烷脱氢的原料。

CN110947417A 公开了一种由链烷烃生产丙烷和汽油的催化剂。该催化剂包括复合载体和以载体为基准计算的含量为 0.1~2.0 质量%的稀土氧化物，所述的复合载体包括 5~85 质量%的 ZSM-5 沸石、5~85 质量%的 MCM-41 沸石和 5~40 质量%的氧化铝。该催化剂用于非临氢条件下直馏石脑油改质生产丙烷和汽油，其中丙烷收率在 40%以下。

CN101747933A 公开了一种石脑油和轻烃芳构化改质方法。该方法将石脑油和 C_3-C_5 轻烃在临氢条件下进行芳构化改质反应，将低辛烷值的石脑油和低碳烃转化为高辛烷值的汽油组分和优质液化气。

CN101367048A 公开了一种凝析油芳构化催化剂的制备方法与应用，以负载金属活性组分的纳米分子筛为催化剂，使用移动床反应器可生产 BTX 三苯产品，同时副产 18-28 wt％的优质液化气，且催化剂抗积碳能力强，芳烃产品收率高。

US4190519A 公开了一种石脑油改质的组合工艺。该工艺包括：石脑油经过分馏得到含 C6 烷烃的轻石脑油和含甲基环戊烷的较重馏分，

较重馏分经重整后回收的轻组分与轻石脑油混合在非临氢条件下用ZSM-5类催化剂进行芳构化改质，得到高辛烷值汽油组分。

US6190534B1公开了一种石脑油选择性改质获得富含芳烃高辛烷值产品的组合工艺。该工艺包括：石脑油原料先在脱氢段与含铂催化剂反应得到含烯烃的中间产物，含烯烃的中间产物在芳构化段与固体酸芳构化催化剂反应，得到富含芳烃的产品。

为提高反应效率，用于石脑油轻质化的分子筛多采用纳米ZSM-5分子筛。这是由于反应物在分子筛上的扩散能力和其尺寸具有反比关系，纳米ZSM-5分子筛较小的尺寸有利于反应物接近活性中心，有助于生成物的扩散。但同时，纳米级分子筛合成过程的分离能耗、水耗极高，提高了工业化生产的成本。此外，现有文献报道多为轻烃芳构化过程中副产一部分丙烷，普遍存在丙烷收率较低的问题，使得装置循环量大，投资增加，经济效益较低。

综合而言，现有技术报道多为轻烃（或石脑油）芳构化过程中副产一部分丙烷，普遍存在丙烷收率较低的问题，使得装置循环量大，装置规模增大，投资增加。此外，现有制丙烷技术，如CN 113307717 A公开的轻烃临氢转化生产丙烷的方法，该方法主要是针对C4-C6烷烃混合物转化生产丙烷，其催化剂也仅提及采用酸性HZSM-5分子筛，而对于石脑油原料如何高选择性地生产丙烷等裂解原料并未涉及。另外，该方法所得的反应产物需要采用吸收塔、解析塔、稳定塔、脱轻烃塔等多级分离单元才能得到丙烷、混合芳烃产品，且未反应的轻烃需要循环，从而导致生产流程长、精馏能耗高、经济效益较低的问题。

发明内容

鉴于上述现有技术中存在的问题，本发明提供了一种ZSM-5分子筛及其制备方法和应用。采用本发明ZSM-5分子筛制成的催化剂用于石脑油轻质化时，能够高选择性地将石脑油（主要为C_{12}以下的烃类）转化为含C_2-C_3烷烃的优质裂解原料。

本发明第一方面提供了一种ZSM-5分子筛，所述ZSM-5分子筛的总比表面积为300-500 m^2/g，其中外比表面积占总比表面积的33%-45%，该ZSM-5分子筛的^{27}Al核磁谱中化学位移为53ppm处的峰的峰面积相对于四配位Al的峰面积之比≥50%。

本发明第二方面提供了上述 ZSM-5 分子筛的制备方法，包括：

S1. 将第一硅源、第一模板剂、第一碱源和水混合，得到晶种凝胶；其中，第一硅源为固体硅源；第一碱源与第一硅源的摩尔比为 0.05-0.10，第一模板剂与第一硅源的摩尔比为 0.05-0.10，其中第一硅源以 SiO_2 计，第一碱源以氧化物计；

S2. 将第二硅源、铝源、第二模板剂、第二碱源和水以及晶种凝胶混合，得到合成液；

S3. 对所述合成液进行晶化处理，得到 ZSM-5 分子筛。

本发明第三方面提供了用于轻质化反应的催化剂，其包含第一方面的或根据第二方面的方法制备的分子筛、粘结剂和改性金属。所述粘结剂例如为氧化铝。其中改性金属例如为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种。优选地，基于所述催化剂计，分子筛的质量含量≥70%，优选≥75%，进一步优选≥80%。优选地，基于所述催化剂计，所述改性金属的质量含量为 1%-10%，其中所述改性金属以氧化物计。优选地，基于所述催化剂计，所述粘结剂的质量含量为≤20%，优选 12%-20%。

本发明第四方面提供了一种轻质化方法，包括以下步骤：

A1. 将轻烃和/或石脑油与富氢气体混合，得到混合物；

A2. 将步骤 A1 所得的混合物与基于本发明第一方面的 ZSM-5 分子筛的或者本发明第二方面的制备方法得到的 ZSM-5 分子筛的改质催化剂或者本发明第三方面的改质催化剂接触进行改质处理，得到改质产物；

A3. 任选地，将步骤 A2 所得的改质产物经分离，分别得到富含 C2-C3 烃的裂解原料和液相，优选地，所述液相经分离，获得富含 C4-C6 烃的循环物料和混合芳烃产物，其中将循环物料循环到步骤 A2。

本发明的第五方面提供了本发明第一方面的 ZSM-5 分子筛和本发明第三方面的改质催化剂在石脑油轻质化中的应用。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

（1）本发明 ZSM-5 分子筛特别是具有特定的外比表面积占比，适宜作为石脑油轻质化催化剂组分，能够在低氢油体积比的条件下，大幅度提高裂解原料的产率。

（2）本发明的 ZSM-5 分子筛具有适当的铝（53）含量占比，适合小分子的吸附与扩散，其限域效应适合催化制备乙烷、丙烷。

（3）本发明 ZSM-5 分子筛是采用固体硅胶为硅源制备的凝胶晶种，将包括凝胶晶种的合成液在适宜条件下进行晶化制得。通过提供凝胶晶种，在合成液中提供了大量可供晶体生长利用的小晶核，由此生长出具有大比表面积的细颗粒分子筛，并且所述分子筛中外比表面占比相对高，便于反应物利用。与此相比，在不使用凝胶晶种的情况下，由合成液直接生长出的分子筛比表面积低，外比表面积占比相对低，不利于反应物利用。所得的 ZSM-5 分子筛，特别适宜作为石脑油轻质化催化剂组分，制得的石脑油轻质化催化剂用于石脑油临氢改质过程中，能够在低氢油体积比的条件下，大幅度提高裂解原料的产率。

（4）出人意料地，以固体硅胶为硅源制备的凝胶晶种导致显著增加的 Al（53）比例，这意味着位于关键通道交叉点富含活性催化位点。

（5）在本发明的轻质化方法中将石脑油原料轻质化转化为乙烷、丙烷为主的优质裂解原料，可为裂解装置石脑油原料改质，实现石脑油高效利用，有利于提高装置双烯收率，减少裂解焦油生成量。

（6）本发明在临氢条件对石脑油原料进行轻质化，可在一定程度上延缓催化剂的结焦，延长催化剂的单程操作周期。

（7）采用本发明催化剂，用于石脑油临氢轻质化过程中，能够在低氢油体积比（0.2-3.0）的条件下，大幅度提高裂解原料的产率。

（8）本发明催化剂优选采用金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂，发明人经研究发现，当 ZSM-5 分子筛的外比表面积占比为 33%~45%时，并采用特定金属改性时，所得的催化剂用于石脑油临氢轻质化过程中，能够在低氢油体积比的条件下，大幅度提高裂解原料的产率。

附图说明

图 1 为根据本发明方法的一种实施方案的工艺流程示意图，

图 2 为根据本发明方法的一种实施方案的工艺流程示意图；

图 3 为根据本发明方法的一种实施方案的工艺流程示意图；

图 4 为根据本发明方法的一种实施方案的工艺流程示意图；

图 5 为根据本发明方法的一种实施方案的工艺流程示意图；

图 6 为根据本发明方法的一种实施方案的工艺流程示意图；

图 1-6 中标记如下：A.吸附脱氮塔，B.原料-反应产物换热器，C.加热器，D.改质反应器，E.稳定塔，F.脱丙烷塔，G.脱轻烃塔，1.原料，

2.富氢气体，3. 轻质气体（C_1+C_2以及少量H_2），4. 裂解原料（C_3以及少量C_2），5. 循环物料（C_4-C_6）， 6. C_7^+物流；D1.第一轻质化反应器，D2.第二轻质化反应器，H.气液分离器、L.反应器，M.冷却器，N.气液分离罐，21.补充富氢气体，31. 气相（主要是氢气及少量甲烷）51.气相轻烃，61. 混合芳烃；S.芳构化反应器，K.冷却器，P.抽提单元，Q.冷却器，R.气液分离罐，32.C1-C3，41.气态轻烃，7.C1+H2 弛放，8.C2-C3，9.抽余油；

图 7 为实施例 1 所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 图；

图 8 为实施例 1 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 9 为实施例 1 所得 ZSM-5 分子筛的铝核磁谱图；

图 10 为实施例 2 所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 图；

图 11 为实施例 2 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 12 为实施例 4 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 13 为实施例 5 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 14 为对比例 1 所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 图；

图 15 为对比例 1 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 16 为对比例 2 所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 图；

图 17 为对比例 2 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 18 为对比例 3 所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 图；

图 19 为对比例 3 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 20 为对比例 4 所得 ZSM-5 分子筛的 XRD 图；

图 21 为对比例 4 所得 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 22 为制备例 1 所得 ZSM-5 分子筛催化剂 B 的铝核磁谱图。

跨不同的附图中，相同或相似的部件或设备使用相同或相似的附图标记表示。

具体实施方式

下面通过附图和实施例对本申请进一步详细说明。通过这些说明，本申请的特点和优点将变得更为清楚明确。

在这里专用的词“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。尽管在附图中示出了实施例的各种方面，但是除非特别指出，不必按比

例绘制附图。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值±5%范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

此外，下面所描述的本申请不同实施方式中涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

尽管术语第一、第二、第三等在本文中可用于描述各种步骤、元件、组件、区域、层和/或区段，但这些步骤、元件、组件、区域、层和/或区段不应受这些术语限制，除非另外指明。这些术语可仅用于将一个步骤、元件、组件、区域、层或区段区分于另一步骤、元件、组件、区域、层或区段。除非上下文中清楚明示，否则术语例如"第一"、"第二"和其它数值术语在本文中使用时并不暗示次序或顺序。因此，下文论述的第一步骤、元件、组件、区域、层或区段可以被称作第二步骤、元件、组件、区域、层或区段而不背离示例性实施方案的教导。

本文所用的术语仅为了描述特定的示例性实施方案而无意作为限制。除非上下文清楚地另行指明，否则如本文中所用的那样单数形式"一个"、"一种"和"该"可旨在也包括复数形式。术语"包含"、"包括"、"含有"和"具有"是包容性的，因此说明了所述特征、要素、组合物、步骤、整数、操作和/或组分的存在，但不排除一种或更多种其它特征、整数、步骤、操作、元件、组分和/或其集合的存在或加入。尽管开放式术语"包括"应被理解为用于描述和要求保护本文中所述的各种实施方案的非限制性术语，但在某些方面中，该术语相反地可替代地理解为更具限制性和局限性的术语，如"由……组成"或"基本由……组成"。由此，对叙述组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤的任意给定实施方案，本公开还特别包括由或基本由此类所述组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤组成的实施方案。在"由……组成"的情况下，替代实施方案排除任何附加的组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤，而在"基本由……组成"的情况下，从此类实施方案中排除实质上影响基本和新颖特性的任何附加的

组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤，但是不实质上影响基本和新颖特性的任何组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤可以包括在该实施方案中。

本文中描述的任何方法步骤、工艺和操作不应解释为必定要求它们以所论述或展示的特定次序实施，除非明确确定为一定的实施次序。还要理解的是，除非另行说明，可以使用附加或替代步骤。

为了说明和描述提供了实施方案的上述描述。其无意穷举或限制本公开。一个特定实施方案的单独要素或特征通常不限于该特定实施方案，而是在适用时可互换并可用于所选实施方案，即使没有明确展示或描述。其也可以以许多方式改变。此类变动不应被视为背离本公开，并且所有这样的修改都意在包括在本公开的范围内。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

下面结合图 1 对本发明方法进行详细的说明。本发明提供的石脑油的轻质化方法，包括：石脑油原料 1 先在吸附脱氮塔 A 中进行吸附脱氮预处理，预处理后的原料与富氢气体 2 混合后经原料-反应产物换热器 B 进行换热后，再经加热器 C 加热后进入改质反应器 D，与改质催化剂接触进行改质处理，得到改质产物，改质产物经原料-反应产物换热器 B 换热后进入稳定塔 E，塔顶得到轻质气体 3（C_1+C_2 以及少量 H_2），塔底物进入脱丙烷塔 F，塔顶得裂解原料 4（丙烷以及少量乙烷），塔底物进入脱轻烃塔 G，塔顶得循环物料 5（C_4-C_6），塔底得 C_7^+物流 6（混合芳烃产物），其中循环物料与预处理后的原料混合作为改质反应器 D 的原料。

下面结合图 2 对本发明方法进行详细的说明。本发明提供的石脑油的轻质化方法，包括：石脑油原料 1 先在吸附脱氮塔 A 中进行吸附

脱氮预处理，预处理后的原料与富氢气体 2 混合后经原料-反应产物换热器 B 进行换热后，再经加热器 C 加热后进入第一反应区即依次经过第一轻质化反应器 D1 和第二轻质化反应器 D2 与石脑油轻质化催化剂即第一分子筛催化剂接触进行反应，第二轻质化反应器 D2 可进补充富氢气体 21，所得产物进入第二反应区即反应器 L 与第二分子筛催化剂接触进行改质处理，得到改质产物经原料-反应产物换热器 B 换热后，再经冷却器 M，排出气相 31（主要是氢气及少量甲烷）之后，进入气液分离器 N，得到气相产物 51（裂解原料）和液相产物 61（混合芳烃）。

下面结合图 3 对本发明方法进行详细的说明。本发明提供的石脑油的轻质化方法，包括：石脑油原料 1 先在吸附脱氮塔 A 中进行吸附脱氮预处理，预处理后的原料与富氢气体 2 混合后经原料-反应产物换热器 B 进行换热后，再经加热器 C 加热后进入第一反应区即反应器 D，依次经过反应段 A1 和反应段 A2 与石脑油轻质化催化剂即第一分子筛催化剂接触进行反应，反应器 D 可进补充富氢气体 21，所得产物进入第二反应区即反应器 L 与第二分子筛催化剂接触进行改质处理，得到改质产物经原料-反应产物换热器 B 换热后，再经冷却器 M，排出气相 31（主要是氢气及少量甲烷）之后，进入气液分离器 N，得到气相产物 51（裂解原料）和液相产物 61（混合芳烃）。

下面结合图 4 对本发明方法进行详细的说明。本发明提供的轻烃、石脑油的改质方法，包括：轻烃和/或石脑油原料 1 先在吸附脱氮塔 A 中进行吸附脱氮预处理，预处理后的原料与富氢气体 2 混合后经原料-反应产物换热器 B 进行换热后，再经加热器 C 加热后进入改质反应区即改质反应器 D，所得产物经原料-反应产物换热器 B 换热后，进入稳定塔 E，塔顶气相产物进入脱丙烷塔 F，脱丙烷塔塔顶产物 32（C1-C3）作为裂解原料，脱丙烷塔塔底产物与稳定塔 E 塔底产物混合进入芳构化反应器 S，所得产物经冷却器 Q，进入气液分离器 R，得到气相产物 41（主要是未反应的少量 C4-C6，可作为循环物料），液相产物进入抽提单元 P，得到混合芳烃 61，抽余油 9 循环作为芳构化反应器进料。

下面结合图 5 对本发明方法进行详细的说明。本发明提供的轻烃、石脑油的改质方法，包括：轻烃和/或石脑油原料 1 先在吸附脱氮塔 A 中进行吸附脱氮预处理，预处理后的原料与富氢气体 2 混合后经原料-反应产物换热器 B 进行换热后，再经加热器 C 加热后进入改质反应区

即改质反应器 D1 和改质反应器 D2，改质反应器 D2 可进补充富氢气体 2，所得产物经原料-反应产物换热器 B 换热后，进入稳定塔 E，塔顶气相产物进入脱丙烷塔 F，脱丙烷塔塔顶产物 32（C1-C3）作为裂解原料，脱丙烷塔塔底产物与稳定塔 E 塔底产物混合进入芳构化反应器 S，所得产物经冷却器 Q，进入气液分离器 R，得到气相产物 41（主要是未反应的少量 C4-C6，可作为循环物料），液相产物进入抽提单元 P，得到混合芳烃 61，抽余油 9 循环作为改质反应器进料。

下面结合图 6 对本发明方法进行详细的说明。本发明提供的轻烃、石脑油的改质方法，包括：轻烃原料 1 先在吸附脱氮塔 A 中进行吸附脱氮预处理，预处理后的原料与富氢气体 2 混合后经原料-反应产物换热器 B 进行换热后，再经加热器 C 加热后进入改质反应区即改质反应器 D，所得产物经原料-反应产物换热器 B 换热后，有少量甲烷和氢气弛放 7 排出后，进入冷却器 K，然后进入气液分离罐 H，气相 8 为 C2-C3 作为裂解原料，液相进入进入芳构化反应器 S，所得产物经冷却器 Q，进入气液分离器 R，得到气相产物 41（主要是未反应的少量 C4-C6，可作为循环物料），液相产物进入抽提单元 P，得到混合芳烃 61，抽余油 9 循环作为芳构化反应器进料。

本发明第一方面提供了一种 ZSM-5 分子筛，所述 ZSM-5 分子筛的总比表面积为 300-500 m^2/g，其中外比表面积占总比表面积的 33%-45%，该 ZSM-5 分子筛的 ^{27}Al 核磁谱中化学位移为 53ppm 处的峰的峰面积相对于四配位 Al 的峰面积之比 ⩾ 50%。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛的总比表面积为 350-500m^2/g。例如，所述 ZSM-5 分子筛的总比表面积为 300m^2/g、310m^2/g、320m^2/g、330m^2/g、340m^2/g、350m^2/g、360m^2/g、370m^2/g、380m^2/g、390m^2/g、400m^2/g、410m^2/g、420m^2/g、430m^2/g、440m^2/g、450m^2/g、460m^2/g、470m^2/g、480m^2/g、490m^2/g、500m^2/g、以及这些数值中的任意两个所构成的范围。进一步优选地，所述所述 ZSM-5 分子筛的总比表面积为 350-500m^2/g，更优选 380-500m^2/g，进一步优选 400-500m^2/g。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛中，外比表面积占总比表面积的 33%-45%，优选为 34%-45%，例如为 33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%等，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛中，外比表面积为 99-225m^2/g。例如，所述 ZSM-5 分子筛的外比表面积为 100m^2/g、110m^2/g、120m^2/g、130m^2/g、140m^2/g、150m^2/g、160m^2/g、170m^2/g、180m^2/g、190m^2/g、200m^2/g、210m^2/g、220m^2/g、225m^2/g，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。进一步优选地，所述所述 ZSM-5 分子筛的外比表面积为 125-225m^2/g，更优选 132-225m^2/g。在本发明的上下文中，比表面积和外比表面积均为 BET 比表面积。比表面积通常采用 BET 氮气吸附法测定，基于多层吸附理论计算总表面积。通过 t-plot 法或 α-s 图法从总表面积中分离出微孔表面积，剩余部分即为外比表面积。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛中，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 50-250。例如，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、210、220、230、240、250。优选地，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 60-220，更优选 70-210。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛中，表面硅铝比是体相硅铝比的 30%-90%，例如 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%和 90%。优选地，表面硅铝比是体相硅铝比的 30%-85%，更优选 30%-65%。

在本发明的上下文中，硅铝比是指 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比。所述分子筛的表面硅铝比是分子筛表面至分子筛球心方向约 5nm 的厚度范围的硅铝比。表面硅铝比通过 X 射线光电子能谱（XPS）测定。分子筛的体相硅铝比是分子筛总体的硅铝比。在未特别规定的情况下，硅铝比是指体相硅铝比。

在优选的实施方案中，所述 ZSM-5 分子筛中，该 ZSM-5 分子筛的 ^{27}Al 核磁谱中化学位移为 53ppm 处的峰的峰面积相对于四配位 Al 的峰面积之比为 50-70%，例如 50-65%，例如 50-60%。例如，所述 ZSM-5 分子筛中，该 ZSM-5 分子筛的 ^{27}Al 核磁谱中化学位移为 53ppm 处的峰的峰面积相对于四配位 Al 的峰面积之比为 ⩾50%、⩾51%、⩾52%、⩾53%、⩾54%、⩾55%、⩾56%、⩾57%、⩾58%、⩾59%、⩾60%、⩾61%、⩾62%、⩾63%、⩾64%、⩾65%。例如，所述 ZSM-5 分子筛中，该 ZSM-5 分子筛的 ^{27}Al 核磁谱中化学位移为 53ppm 处的峰的峰面积相对于四配位 Al 的峰面积之比为 ⩽70%、⩽69%、⩽68%、⩽67%、⩽66%。

在上下文中，分子筛中四配位 Al 的峰面积是指四配位 Al 的全部峰面积之和。根据本发明的一些实施方案，所述分子筛 ZSM-5 中四配位 Al 占该分子筛总铝含量的≥90%，例如 90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、甚至 100%。

在分子筛 ^{27}Al 核磁谱中，骨架铝的分峰依据主要基于其配位状态、局部化学环境及动态演变特性。在 ZSM-5 分子筛中，通常将化学位移范围在 50–70 ppm 视做为分子筛的骨架铝，根据分子筛结构特点，将其细分为不同铝物种，通常在如下几处化学位移处，49ppm，53ppm，56ppm，59ppm，在这里分别记做，Al（49），Al（53），Al（56），Al（59）。

不受限于特定理论，本发明的发明人认为 ^{27}Al 核磁谱中化学位移在 53ppm（对应孔道交叉点处）处最为关键，比较适合小分子的吸附与扩散，其限域效应适合催化制乙烷、丙烷，铝（53）含量在 50-65%之间较为合适。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛为纳米片团聚体，纳米片的粒度为 20-300 nm，厚度为 10-100nm。例如，纳米片的粒度为 20nm、40nm、60nm、80nm、100nm、120nm、150nm、180nm、200nm、220nm、240nm、260nm、280nm、300nm，或者上述数值任意组合得到的范围。例如，纳米片的厚度为 10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm，或者上述数值任意组合得到的范围。

在本发明的上下文中，分子筛纳米片的平均粒度是指纳米片在最大维度，例如横向上的平均尺寸，平均厚度是指纳米片与横向垂直方向上的平均尺寸。分子筛团聚体的平均粒度是指分子筛团聚体在最大维度上的平均尺寸。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛中，纳米片团聚体的粒度为 0.3-10 μm。团聚体的粒度例如为 0.3 μm、0.5 μm、0.7 μm、1 μm、1.5 μm、2 μm、2.5 μm、3 μm、3.5 μm、4 μm、5 μm、6 μm、7 μm、8 μm、9 μm、10 μm，或者上述数值任意组合得到的范围。

在优选的实施方案中，ZSM-5 分子筛是由纳米片团聚、堆积构成的团聚体，不仅保留了纳米分子筛较大的比表面积，同时由于团聚体尺寸较大而有效降低了母液-分子筛的分离难度，降低了纳米级分子筛分离过程中的能耗和水耗，显著降低了工业生产成本。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛的孔体积为 0.24-0.35 cm^3/g。例如，所述 ZSM-5 分子筛的孔体积为 0.24 cm^3/g、0.25 cm^3/g、0.26 cm^3/g、0.27 cm^3/g、0.28 cm^3/g、0.29 cm^3/g、0.30 cm^3/g、0.31 cm^3/g、0.32 cm^3/g、0.33 cm^3/g、0.34 cm^3/g、0.35 cm^3/g，或者上述数值任意组合得到的范围。

在本发明的上下文中，孔体积，又称孔隙体积，是指多孔材料内部孔隙所占据的总体积。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛的微孔体积为 0.10-0.22 cm^3/g。例如，所述 ZSM-5 分子筛的微孔体积为 0.10 cm^3/g、0.11 cm^3/g、0.12 cm^3/g、0.13 cm^3/g、0.14 cm^3/g、0.15 cm^3/g、0.16 cm^3/g、0.17 cm^3/g、0.18 cm^3/g、0.19 cm^3/g、0.20 cm^3/g、0.21 cm^3/g、0.22 cm^3/g，或者上述数值任意组合得到的范围。

在本发明的上下文中，微孔体积是指多孔材料中，例如分子筛，孔径小于 2 纳米的微孔所占据的体积。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛的平均孔径为 2.1-3.5 nm。例如，所述 ZSM-5 分子筛的平均孔径为 2.1 nm、2.2 nm、2.3 nm、2.4 nm、2.5 nm、2.6 nm、2.7 nm、2.8 nm、2.9 nm、3.0 nm、3.1 nm、3.2 nm、3.3 nm、3.4 nm、3.5 nm，或者上述数值任意组合得到的范围。

在本发明的上下文中，平均孔径是指分子筛内部孔道直径的平均值。

在本发明的上下文中，团聚体是纳米片相互连接而形成的集合体。团聚体不仅保留了分子筛纳米片较大的比表面积，同时由于团聚体尺寸较大而有效降低了母液-分子筛的分离难度，降低了工业生产成本。

本发明第二方面提供了本发明第一方面的 ZSM-5 分子筛的制备方法，包括：

S1. 将第一硅源、第一模板剂、第一碱源和水混合，得到晶种凝胶；其中，第一硅源为固体硅源；第一碱源与第一硅源的摩尔比为 0.05-0.10，第一模板剂与第一硅源的摩尔比为 0.05-0.10，其中第一硅源以 SiO_2 计，第一碱源以氧化物计；

S2. 将第二硅源、铝源、第二模板剂、第二碱源和水以及晶种凝胶混合，得到合成液；

S3. 对所述合成液进行晶化处理，得到 ZSM-5 分子筛。

不受限于特定理论，固体硅源溶解速率较慢，释放的硅物种（如硅

酸根）更均匀，有利于形成高度有序的微孔结构。相反硅溶胶为纳米级氧化硅，在凝胶溶液中，二氧化硅颗粒活性更高，可能会导致局部凝胶不均匀，在合成中，更容易出现未转晶的氧化硅。且从生产上考虑，硅胶粉更容易运输存储，且纯度可控，适合工业生产。并且在实际催化剂开发过程中，硅胶粉在制备凝胶前驱体时，效果更好，推测在凝胶预晶化过程中，溶解释放硅源速度慢于硅溶胶的颗粒活性，在预晶化形成晶核过程中，更有利于生长出大量小晶核，以用于二次晶化纳米团聚体的生成。

在本发明的上下文中，碱源以氧化物计。例如，使用氢氧化钠的情况下，以 Na_2O 计。在使用氢氧化钾的情况下，以 K_2O 计。在氨水的情况下，以两摩尔氨计。

进一步地，步骤 S1 所述晶种凝胶的制备方法中，混合条件为 40-120℃搅拌 6-30h。

进一步地，步骤 S1 所述晶种凝胶的制备方法中，所述固体硅源为硅胶粉，其粒度为 60-800 目，优选 100-300 目。例如，所述硅胶粉的粒度可以为 60 目、80 目、100 目、120 目、140 目、160 目、180 目、200 目、220 目、240 目、260 目、280 目、300 目、350 目、400 目、450 目、500 目、550 目、600 目、650 目、700 目、750 目、800 目。更小粒度的硅胶粉也是可行的。

进一步地，步骤 S1 中第一模板剂为正丁胺、四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、乙二胺或己二胺中的至少一种。

进一步地，步骤 S1 中第一碱源为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的至少一种。

进一步地，水与第一硅源的摩尔比为 5-30；其中第一硅源以 SiO_2 计。

进一步地，第二模板剂为有机胺，优选为正丁胺、四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、乙二胺、三乙胺或己二胺中的至少一种。

进一步地，第二硅源为硅溶胶、水玻璃、白炭黑和硅胶中的至少一种，优选硅胶，更优选硅胶粉，其粒度为 60-800 目，优选 100-300 目。例如，所述硅胶粉的粒度可以为 60 目、80 目、100 目、120 目、140 目、

160 目、180 目、200 目、220 目、240 目、260 目、280 目、300 目、350 目、400 目、450 目、500 目、550 目、600 目、650 目、700 目、750 目、800 目。更小粒度的硅胶粉也是可行的。

进一步地，铝源为铝酸钠、硫酸铝、异丙醇铝中的至少一种。

进一步地，第二碱源为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的至少一种。

根据一个优选方面，第二硅源与铝源的摩尔比为 30-100；其中第二硅源以 SiO_2 计，铝源以 Al_2O_3 计。

根据一个优选方面，第二模板剂与第二硅源的摩尔比为 0.02-0.10，其中第二硅源以 SiO_2 计。

根据一个优选方面，第二碱源与第二硅源的摩尔比为 0.07-0.12，其中第二硅源以 SiO_2 计，第二碱源以氧化物计。

根据一个优选方面，水与第二硅源的摩尔比为 15-30，其中第二硅源以 SiO_2 计。

根据一个优选方面，晶种凝胶相对于第二硅源的质量比为 1%-20%，优选为 3%-10%，其中第二硅源以 SiO_2 计，晶种凝胶以 SiO_2 计。

晶化处理的常规手段是本领域技术人员所熟知的。根据一个优选方面，步骤 S3 的晶化处理的条件包括：密闭条件下晶化温度为 125-180℃，晶化时间 16-96h，例如 16-60h。根据一个优选方面，步骤 S3 的晶化可以在相对较低的温度，例如 130℃，下晶化 24-48h，然后在相对较高的温度，例如 170℃，下继续晶化 24-48h。根据一个优选方面，步骤 S3 的晶化在高压釜中进行。

上述技术方案中，在所述晶化步骤结束之后，可以通过常规已知的任何分离方式从所获得的产物混合物中分离出分子筛作为产品，由此获得本发明的 ZSM-5 分子筛。作为所述分离方式，比如可以举出对所述获得的产物混合物进行过滤、洗涤和干燥的方法以及任选的焙烧步骤。在此，所述过滤、洗涤和干燥可以按照本领域常规已知的任何方式进行。所述过滤可以采用抽滤方法。所述洗涤可以使用去离子水进行洗涤。所述干燥的干燥温度为 40~150℃，优选 50~120℃，干燥时间为 1~30 小时，优选 3~20 小时。所述焙烧目的是脱除有机模板剂和可能存在的水分等，由此获得焙烧后的分子筛。所述焙烧可以按照本领域常规已知的任何方式进行，其中，焙烧温度为 300~750℃，优选 400~650℃，焙烧时间为 1~12 小时，优选 2~10 小时，焙烧气氛为空气或者氮气气氛。

进一步地，根据本发明的分子筛可以经处理以用作改质催化剂。所述改质催化剂中，分子筛的质量含量≥70%，优选≥75%，进一步优选≥80%。

进一步地，优选地，所述改质催化剂为金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂。其中，改性金属为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种，优选为钼、镓中的至少一种。

进一步地，优选地，以金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂质量为基准，改性金属的含量为 1%-10%，例如为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%等，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

进一步地，所述改质催化剂中还可以含有粘结剂，所述粘结剂可以为氧化铝。所述粘结剂占改质催化剂质量的 20%以下，优选为 12%-20%。

本发明第三方面提供了一种轻质化方法，包括以下步骤：

A1. 将轻烃和/或石脑油与富氢气体混合，得到混合物；

A2. 将步骤 A1 所得的混合物与基于本发明第一方面的 ZSM-5 分子筛的或者基于根据本发明第二方面的制备方法得到的 ZSM-5 分子筛的改质催化剂接触进行改质处理，得到改质产物。

本发明的轻质化方法还任选地包括步骤：

A3. 将步骤 A2 所得的改质产物经分离，分别得到富含 C2-C3 烃的裂解原料和液相。优选地，所述液相经分离，获得富含 C4-C6 烃的循环物料和混合芳烃产物，其中将循环物料循环到步骤 A2。

进一步地，步骤 A1 中所述石脑油原料选自直馏汽油、加氢裂化汽油、催化裂化汽油、加氢焦化汽油、重整拔头油、重整抽余油、凝析油、裂解汽油和裂解汽油抽余油中的至少一种。

进一步地，步骤 A1 中所述石脑油原料中，初馏点为 30-120℃，终馏点为 120-220℃。

进一步地，步骤 A1 中所述轻烃和/或石脑油原料中，氮质量含量为 0.1-10ppm。优选地，所述轻烃和/或石脑油原料中氮质量含量≥3ppm 时，首先进行脱氮处理，再进行步骤 A1。所述脱氮处理的方法优选吸附脱氮。所述吸附脱氮可以采用常规的吸附脱氮剂，比如酸化处理的 X 型分子筛、Y 型分子筛、L 型分子筛和 ZSM-5 型分子筛中的一种或几种，酸化处理可以采用无机酸，比如磷酸、硝酸、硫酸等中的至少一种。比

如 CN201010543689.4 中记载的脱氮吸附剂。

进一步地，吸附脱氮的条件包括：温度为 20-150℃，压力为 0.5-15MPa，体积空速为 0.5-5h^{-1}。

进一步地，步骤 A2 中所述改质处理可以采用固定床、移动床、流化床或其组合。

进一步地，步骤 A2 中所述改质处理条件包括：石脑油进料的质量空速为 0.3-2 h^{-1}，反应温度为 280-450℃，优选为 320-380℃，反应压力为 0.5-3.0MPa，优选为 1.0-2.0 MPa，富氢气体与石脑油进料的氢油体积比为 0.2-3.0:1。

进一步地，步骤 A1 中所述富氢气体为氢气、氢气甲烷混合物和富氢干气中的至少一种。所述富氢气体中，氢气体积含量≥50%。

进一步地，所述 ZSM-5 分子筛优选为氢型 ZSM-5 分子筛。

进一步地，金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法包括：制备 ZSM-5 分子筛催化剂，然后负载金属组分，得到金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂。

进一步地，优选地，ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法包括：将 ZSM-5 分子筛以及任选的成型助剂，比如粘结剂、胶溶酸等混合成型，经干燥和焙烧，制得 ZSM-5 分子筛催化剂中间体，再经铵交换，干燥和焙烧，得到 ZSM-5 分子筛催化剂。

进一步地，ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法中，铵交换采用常规的铵交换法，目的是将 ZSM-5 分子筛转换为氢型 ZSM-5 分子筛。

进一步地，成型后的干燥和焙烧以及铵交换后的干燥和焙烧可以采用常规方式和条件进行。一般地，干燥条件如下：干燥温度为 80-150℃，干燥时间为 6-18h；焙烧条件如下：焙烧温度为 500-600℃，焙烧时间为 2-6h。

进一步地，负载金属组分的方法可采用浸渍法，可以为饱和浸渍法，过饱和浸渍法等。浸渍后经干燥和焙烧，得到所述金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂。一般地，干燥和焙烧可采用常规方式和条件进行，比如，干燥条件如下：干燥温度为 80-150℃，干燥时间为 6-18h；焙烧条件如下：焙烧温度为 500-600℃，焙烧时间为 2-6h。

进一步地，步骤 A3 中所述分离可采用精馏方式，比如设置稳定塔、脱丙烷塔、脱轻烃塔，获得裂解原料、循环物料、混合芳烃。其中，裂

解原料主要为 C_2-C_3 产物（来自脱丙烷塔塔顶气相产物），其中丙烷占比≥95v%；循环物料主要为 C_4-C_6 产物（来自脱轻烃塔塔顶气相产物）；混合芳烃为 C_7^+ 产物（来自脱轻烃塔塔底液相产物）。任选地，还可以在脱丙烷塔和脱轻烃塔之间设置脱丁烷塔，用于分离脱丙烷塔塔底产物中的 C_4，脱丁烷塔的塔顶产物主要为 C_4，再经分离得到 n-C_4（正丁烷）和 i-C_4（异丁烷），其中 n-C_4 可以作为裂解原料，脱丁烷塔塔底物进入脱轻烃塔，脱轻烃塔塔顶气相产物主要为 C_5-C_6，与 i-C_4 一起作为循环物料。

进一步地，轻烃和/或石脑油原料与富氢气体和循环物料混合之后，优选地先与步骤 A2 所得的改质产物换热后，再经加热至改质反应温度，然后再与改质催化剂接触。其中，加热可采用单独的加热装置进行。

进一步地，步骤 A2 所得的改质产物在分离之前先经冷却处理。

根据本发明第三方面的轻质化方法的一些实施方案，所述改质处理通过第一反应区和第二反应区进行；其中，所述第一反应区是用于使轻烃和/或石脑油轻质化以生产裂解原料，第二反应区是用于使长链烃发生断链反应。该方法能够将石脑油（主要为 C12 以下的烃类）高选择性地转化为主要组分为 C2-C3 烷烃的优质裂解原料，并副产混合芳烃，同时省去了复杂的分离回收系统，节约能耗，可有效提升经济效益。

根据本发明的一个优选方面，所述第一反应区采用固定床，或者采用一个或多个反应器，或者采用一个独立的固定床反应器中的一个或多个催化剂床层。

根据本发明的一个优选方面，所述第二反应区采用固定床、移动床、流化床或其组合。

根据本发明的一个优选方面，所述第一反应区装填第一分子筛催化剂。优选地，所述第一分子筛催化剂中，分子筛的质量含量占大于或等于 70%。

根据本发明的一个优选方面，所述第一反应区的反应条件如下：质量空速为 0.3-2 h^{-1}。反应温度为 280-400℃，反应压力为 0.5-2.0 MPa，所述富氢气体与石脑油的体积比为 0.3-5:1。

根据本发明的一个优选方面，所述第一反应区至少采用两个反应段。优选地，上游反应段的反应温度比相邻下游反应段的反应温度至少低 10-120℃，优选为至少低 20-80℃。本发明在第一反应区中优选下游反

应段采用比上游更苛刻的反应条件，使下游更难转化的物料继续反应，以进一步提高裂解原料的收率。

根据本发明的一个优选方面，所述第二反应区装填第二分子筛催化剂。优选地，所述分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 150-300。

根据本发明的一个优选方面，所述第二反应区的反应条件如下：反应温度为 420-550℃，反应压力为 1.0-4.0 MPa，质量空速 0.1-1.5 h^{-1}。

根据本发明的一个优选方面，离开第二反应区的反应产物与石脑油和富氢气体的混合物料先经换热后再经分离。

优选地，所述第一分子筛催化剂为金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂。其中，改性金属为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种，优选为钼、镓、锌中的至少一种，进一步优选为锌和镓。优选地，Zn 和 Ga 的质量比（以氧化物计）为 4-10:1，例如为 4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1 等，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

进一步地，优选地，以金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂质量为基准，改性金属的含量为 1%-10%，例如为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%等，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

进一步地，所述第一分子筛催化剂中还可以含有粘结剂，所述粘结剂可以为氧化铝。所述粘结剂占改质催化剂质量的 20%以下，优选为 12%-20%。

进一步地，所述金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法包括：制备 ZSM-5 分子筛催化剂，然后负载金属组分，得到金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂。

进一步地，离开第二反应区的混合反应产物与石脑油原料和富氢气体的混合物料先经换热后，再经冷却排出轻质气体（氢气及少量甲烷），然后经气液分离，所得的气相产物主要是 C1-C5，其中以乙烷和丙烷为主，可作为裂解原料，液相产物主要是混合芳烃，可作为成品汽油调和原料使用。

通过设置两个反应区，反应产物直接经气液分离，就可实现将石脑油转化为乙烷、丙烷为主的优质裂解原料，大大缩短了工艺流程，节约能耗，可有效提升经济效益。

根据本发明第三方面的轻质化方法的一些实施方案，将步骤 A3 的

液相引入芳构化反应区发生催化反应，所得反应产物经抽提，得到混合芳烃产物。

该方法能够将炼厂副产的轻烃和石脑油转化为主要组分为 C2-C3 烷烃的优质裂解原料，同时副产混合芳烃，同时省去了分离回收系统，节约能耗。

根据本发明第三方面的轻质化方法的一些实施方案，将步骤 A3 的混合反应产物经分离，所得气相产物用作裂解原料。

进一步地，步骤 A1 中所述轻烃原料和/或石脑油原料是指可以单独采用轻烃作为原料，也可以单独采用石脑油原料作为原料，还可以采用轻烃和石脑油共同作为原料。

进一步地，步骤 A1 中所述轻烃原料为碳原子数为四至八的烷烃中的至少一种，如正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷等中的至少一种，优选为碳原子数为四至六的烷烃中的至少一种。所述轻烃原料可以是同一碳原子数的烷烃混合物，如混合碳四烷烃、混合碳五烷烃、混合碳六烷烃等，也可以是几种碳原子数的烷烃的混合物，如 C4-C6 烷烃混合物。所述轻烃可以来自炼油厂催化裂化装置、重油和蜡油加工装置等。所述石脑油原料选自煤基石脑油、直馏石脑油、直馏汽油、加氢裂化汽油、催化裂化汽油、加氢焦化汽油、重整拔头油、重整抽余油、凝析油、裂解汽油和裂解汽油抽余油中的至少一种。

进一步地，步骤 A1 中所述临氢改质反应区采用固定床，可以采用一个或多个反应器，也可以采用一个独立的固定床反应器中的一个或多个催化剂床层。

进一步地，优选地，所述第一分子筛催化剂为经金属改性的基于根据本发明 ZSM-5 分子筛的催化剂。其中，改性金属为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种，优选为钼、镓、锌中的至少一种。

进一步地，负载金属组分的方法可采用浸渍法，可以为饱和浸渍法，过饱和浸渍法等。浸渍后经干燥和焙烧，得到所述金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂。一般地，干燥和焙烧可采用常规方式和条件进行，比如，干燥条件如下：干燥温度为 80-150℃，干燥时间为 6-18h；焙烧条件如下：焙烧温度为 500-600℃，焙烧时间为 2-6h。

进一步地，步骤 A1 中所述临氢改质反应区的反应条件如下：原料的质量空速为 0.3-3 h^{-1}；反应温度为 280-400℃，优选为 300-380℃；反

应压力为 0.5-3.0 MPa，优选为 1.0-2.0 MPa；富氢气体与石脑油进料氢油体积比为 0.3-5:1。

进一步地，步骤 A3 中所述芳构化反应区采用固定床、移动床或流化床。所述芳构化反应区装填芳构化催化剂。

进一步地，所述芳构化催化剂包括载体和金属氧化物，以催化剂的质量为基准，以质量分数计：1%-10%氧化锌，1%-5%氧化铜，0.1%-3%氧化镧，1%-8%磷，50%-70%分子筛，20%-40%粘结剂（优选为氧化铝作为粘结剂）。

进一步地，所述芳构化催化剂中，分子筛为 ZSM-5 分子筛、Y 型分子筛及 β 分子筛、丝光沸石、SAPO-34 分子筛中的至少一种。所述分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 40-200。

进一步地，所述芳构化催化剂可以采用本领域的常规方法制备，如浸渍法、混捏法等。

进一步地，步骤 A3 中所述芳构化反应的反应条件如下：反应温度为 420-600℃，反应压力为 0.1-2MPa，质量空速为 0.2-2 h^{-1}。

进一步地，步骤 A3 中，所述的分离在稳定塔或气液分离器中进行。气相产物主要是 C1-C3，作为裂解原料。液相产物主要是芳烃、非芳烃和水。步骤（2）抽提目的是分离液相产物中的混合芳烃，可以采用常规的抽提方法，比如抽提溶剂可以为环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜等中的至少一种，所述混合芳烃是指苯、甲苯、二甲苯等。

优选地，步骤 A2 的混合反应产物与石脑油原料和富氢气体的混合物料先经换热后，再经分离出 C2-C3（作为裂解原料）后的物料进入芳构化反应器。

本发明无需配备复杂的分离回收系统，反应产物直接经气液分离，气相作为裂解原料，液相进行芳构化反应，然后经抽提，得到混合芳烃产品，这样能够节约能耗，可有效提升经济效益。

本发明的第四方面提供了包含第一方面的分子筛或者根据第二方面的方法制备的分子筛的用于轻质化的催化剂。

其包含第一方面的或根据第二方面的方法制备的分子筛、粘结剂和改性金属。所述粘结剂例如为氧化铝。其中改性金属例如为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种。优选地，基于所述催化剂计，分子筛的质量含量≥70%，优选≥75%，进一步优选≥80%。优选地，基于所述催化剂计，

所述改性金属的质量含量为 1%-10%，其中所述改性金属以氧化物计。优选地，基于所述催化剂计，所述粘结剂的质量含量为≤20%，优选 12%-20%。

根据一些优选的实施方案，所述催化剂还含有磷，基于所述催化剂计，以磷元素计的磷的质量含量为 1%-10%，优选 3-7%。

该催化剂的制备方法包括:

B1、将根据第一方面的 ZSM-5 分子筛进行成型，铵交换、焙烧;

B2、任选地，将步骤 B1 的固体产物与含磷溶液接触浸渍，将浸渍后的固体进行焙烧;

B3、任选地，将步骤 B2 的固体产物与金属活性组分源溶液接触浸渍，将浸渍后的固体进行焙烧。

优选地，所述含磷溶液中的磷源选自磷酸、偏磷酸、焦磷酸、磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵中的至少一种，优选为磷酸氢铵、磷酸二氢铵中的至少一种。优选地，所述含磷溶液中磷的含量为 1-10wt%。优选地，步骤 B2 的将步骤 B1 的固体产物与含磷溶液接触浸渍的方式包括:在 20-30℃下，将含磷溶液滴加到步骤 B1 的固体产物中，滴加完成后在 80-110℃的条件下进行剂热处理。优选地，滴加速率为 0.1-2ml/g ·min。优选地，热处理时间为 2-4h。

本发明 ZSM-5 分子筛表面富铝，且经过磷处理后得到的催化剂，表面铝含量提升 10%。

本发明的第五方面提供了第一方面的 ZSM-5 分子筛和第四方面的轻质化催化剂在轻烃和/或石脑油轻质化中的应用。

进一步地，所述应用为：轻烃和/或石脑油原料与基于第一方面的 ZSM-5 分子筛的改质催化剂或与第三方面的轻质化催化剂接触进行反应，分离得到以丙烷为主的裂解原料。

进一步地，所述轻烃原料为碳原子数为四至八的烷烃中的至少一种，如正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷等中的至少一种，优选为碳原子数为四至六的烷烃中的至少一种。所述轻烃原料可以是同一碳原子数的烷烃混合物，如混合碳四烷烃、混合碳五烷烃、混合碳六烷烃等，也可以是几种碳原子数的烷烃的混合物，如 C4-C6 烷烃混合物。所述轻烃可以来自炼油厂催化裂化装置、重油和蜡油加工装置等。所述石脑油原料选自直馏汽油、加氢裂化汽油、催化裂化汽油、加氢焦化汽

油、重整拔头油、重整抽余油、凝析油、裂解汽油和裂解汽油抽余油中的至少一种。

进一步地，所述石脑油原料中，初馏点为 30-120℃，终馏点为 120-220℃。

进一步地，所述石脑油轻质化可以采用固定床，也可以采用流化床。

进一步地，所述反应条件包括：轻烃和/或石脑油进料的质量空速为 0.3-2 h^{-1}，反应温度为 280-450℃，优选为 320-380℃，反应压力为 0.5-3.0MPa，优选为 1.0-2.0 MPa，富氢气体与轻烃和/或石脑油进料的氢油体积比为 0.2-3.0:1。

进一步地，所述富氢气体为氢气、氢气甲烷混合物和富氢干气中的至少一种。所述富氢气体中，氢气体积含量≥50%。

进一步地，所述改质催化剂，包括 ZSM-5 分子筛和改性金属，其中分子筛的质量含量占比≥70%，优选≥75%，进一步优选≥80%。

进一步地，所述改质催化剂中还可以含有粘结剂，所述粘结剂可以为氧化铝。所述粘结剂占改质催化剂质量的 20%以下，优选为 12%-20%。

进一步地，所述改质催化剂中，改性金属优选为 Zn 和 Ga，进一步优选地，Zn 和 Ga 的质量比（以氧化物计）为 4-10:1，例如为 4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1 等，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。

进一步地，所述改质催化剂的制备方法，优选地，包括：将上述 ZSM-5 分子筛与粘结剂混合成型，干燥和焙烧，经铵交换，再经干燥和焙烧。成型后的干燥和焙烧以及铵交换后的干燥和焙烧可以采用常规方式和条件进行。铵交换采用常规的铵交换法，目的是将 ZSM-5 分子筛转换为氢型 ZSM-5 分子筛。负载改性金属的方法可采用浸渍法，可以为饱和浸渍法，过饱和浸渍法等。浸渍后经干燥和焙烧，得到所述改质催化剂。一般地，干燥和焙烧可采用常规方式和条件进行，比如，干燥条件如下：干燥温度为 80-150℃，干燥时间为 6-18h；焙烧条件如下：焙烧温度为 500-600℃，焙烧时间为 2-6h。

进一步地，所述裂解原料是以丙烷为主，还含有少量乙烷，其中丙烷体积含量占比≥95%。

【实施例】

为更好的理解本发明，下面结合实施例对本发明做进一步说明，但是本发明要求保护范围并不局限于实施例的表述范围。

以下实施例中，在没有特别说明的情况下，涉及到的实验仪器和原料均为可商购获得的产品。

本发明中，XRD 采用 RigakuD/max-2004 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析得到，使用 Cu Kα 辐射，管压 40kV，管流 100 mA，扫描范围 2θ 为 5-50°，扫描步幅 0.02°。

本发明中，SEM 采用美国 FEI 公司 NOVA Nano SEM450 型超高分辨场发射扫描电子显微镜进行测试。

本发明中，分子筛的硅铝比由电感耦合等离子体法（ICP-AES）测定。实验在美国 item Labs 公司 Plasma-Spec-I 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪上进行。

本发明中，比表面积、外比表面积结果、孔体积、微孔体积和平均孔径由比表面测试（BET）得到。比表面积通常采用 BET 氮气吸附法测定，基于多层吸附理论计算总表面积；外比表面积，通过 t-plot 法或 α-s 图法从总表面积中分离出微孔表面积，剩余部分即为外比表面积。测试在 Micromeritics ASAP-2020 型比表面和孔径测定仪上进行。样品首先在 300℃下活化，并抽真空至 5 mHg，然后在液氮温度下进行。

【实施例 1】

采用硅胶粉（300 目）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按 $n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.05:0.08:15$，于 80℃搅拌 24h，制得晶种凝胶。

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)=80$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.06:0.10:29$ 配制混合液，室温搅拌 30min 后，按占混合液中硅源（以二氧化硅计）质量 5%加入晶种凝胶（以二氧化硅计），室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 S1）。取分子筛原粉 S1 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 S1 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 425.1m^2/g，外比表面积/总比表面积=34.4%，孔体积为 0.301 cm^3/g，微

孔体积为 0.165 cm^3/g，平均孔径为 2.533nm。焙烧后 S1 分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 78。

焙烧后 S1 分子筛的 XRD 图见图 7，由 XRD 图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 S1 分子筛的扫描电镜见图 8。由图 8 可知，ZSM-5 分子筛为纳米片团聚体，纳米片的粒度为 100-200 nm，厚度为 20-50nm，团聚体颗粒粒度为 1-5 μm。其表面原子的化学分析结果（XPS）见表 2。实施例 1 核磁结果见如下，核磁谱图见图 9。

表 1.分子筛的核磁数据

分子筛 / 比例	Al(49)	Al(53)	Al(56)	Al(58)
S1	11	54.9	33	1.1
S2	16.4	52.1	30	1.5
S3	11.8	56.3	29.6	2.3
S4	14.7	51	31.2	3.1
S5	9	55.8	33.2	2
D1	13.5	40	45	1.5
D2	8.8	39.8	49.2	2.2
D3	7.8	48.2	43.2	1.3
D4	13.4	45.2	39.3	2.1

其中位于 49、53 和 58ppm 的峰与位于通道交叉点 T1-T3、T5-T7、T9 和 T12 位点的铝原子有关，而位于 56ppm 的峰则与位于 10-MR 直通道 T4、T10、T8 和 T11 位点的铝原子有关。

图 8 中标记: 纳米片长度 length（L），纳米片厚度 thickness（T），团聚体粒度 width（W）。

【实施例 2】

（1）ZSM-5 分子筛原粉合成

采用硅胶粉（300 目）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按 $n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.03:0.10:15$，于 80℃搅拌 24h，制得晶种凝胶。

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)=225$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.03:0.12:21$ 配制混合液，室温搅拌 30min 后，按占混合液中硅源（以二氧化硅计）质量 5%加入晶种凝胶（以二氧化硅计），室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 125℃下晶化 24h，175℃下晶化 24h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 S2）。取分子筛原粉 S2 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 S2 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 410m^2/g，外比表面积/总比表面积=42.3%，孔体积为 0.283 cm^3/g，微孔体积为 0.181 cm^3/g，平均孔径为 2.598nm。焙烧后 S2 分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 210。

焙烧后 S2 分子筛 XRD 见图 10，由其 XRD 图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 S2 分子筛的扫描电镜见图 11。由扫描电镜图可知，ZSM-5 分子筛为纳米片团聚体，纳米片的粒度为 100-300 nm，厚度为 20-50nm，团聚体颗粒粒度为 1-5 μm。

【实施例 3】

采用硅胶粉（300 目）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按 $n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.05:0.08:15$，于 80℃搅拌 24h，制得晶种凝胶。

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)=80$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.10:0.10:29$ 配制混合液，室温搅拌 30min 后，按占混合液中硅源（以二氧化硅计）质量 5%加入晶种凝胶（以二氧化硅计），室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 S3）。取分子筛原粉 S3 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 S3 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 424.6m^2/g，外比表面积/总比表面积=34.0%，孔体积为 0.256 cm^3/g，微孔体积为 0.179 cm^3/g，平均孔径为 2.816 nm。焙烧后 S3 分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 75。

焙烧后 S3 分子筛，由 XRD 图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 S3 分子筛由扫描电镜图可知，ZSM-5 分子筛为纳米片团聚体，纳米片的粒度为 50-100 nm，厚度为 50-100 nm，团聚体颗粒粒度为 0.5-5 μm。

【实施例 4】

采用硅胶粉（300 目）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按 $n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)$ =1:0.05:0.08:15，于 80℃搅拌 24h，制得晶种凝胶。

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)$=80，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)$ =1:0.06:0.10:29 配制混合液，室温搅拌 30min 后，按占混合液中硅源（以二氧化硅计）质量 10%加入晶种凝胶（以二氧化硅计），室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 S4）。取分子筛原粉 S4 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 S4 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 419.5m^2/g，外比表面积/总比表面积=35.2%，孔体积为 0.251 cm^3/g，微孔体积为 0.181 cm^3/g，平均孔径为 2.778 nm。焙烧后 S4 分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 78。

焙烧后 S4 分子筛，由 XRD 图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 S4 分子筛的扫描电镜见图 12。由图 12 可知，ZSM-5 分子筛为纳米片团聚体，纳米片的粒度为 20-100 nm，厚度为 20-50nm，团聚体颗粒粒度为 0.3-3 μm。

【实施例 5】

采用硅胶粉（300 目）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按 $n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)$ =1:0.05:0.08:15，于 80℃搅拌 24h，制得晶种凝胶。

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照

$n(SiO_2):n(Al_2O_3)=80$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.06:0.10:29$配制混合液，室温搅拌30min后，按占混合液中硅源（以二氧化硅计）质量5%加入晶种凝胶（以二氧化硅计），室温搅拌3小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于130℃下晶化72h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为S5）。取分子筛原粉S5部分样品在550℃空气中焙烧4小时，焙烧后S5分子筛的BET结果表明，总比表面积为440.3 m^2/g，外比表面积/总比表面积=35.5%，孔体积为0.253 cm^3/g，微孔体积为0.139 cm^3/g，平均孔径为2.688nm。焙烧后S5分子筛的SiO_2/Al_2O_3摩尔比为78。

焙烧后S5分子筛，由XRD图可知，分子筛具有明显的ZSM-5特征峰。

焙烧后S5分子筛的扫描电镜见图13。由图13可知，ZSM-5分子筛为纳米片团聚体，纳米片的粒度为50-200 nm，厚度为20-100 nm，团聚体颗粒粒度为1-10 μm。

【实施例6】

（1）ZSM-5分子筛原粉合成

采用硅胶粉（100目）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.05:0.08:15$，于80℃搅拌24h，制得晶种凝胶。

将硅胶粉（100目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照$n(SiO_2):n(Al_2O_3)=80$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.06:0.10:29$配制混合液，室温搅拌30min后，按占混合液中硅源（以二氧化硅计）质量5%加入晶种凝胶（以二氧化硅计），室温搅拌3小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于175℃下晶化48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为S6）。取分子筛原粉S6部分样品在550℃空气中焙烧4小时，焙烧后S6分子筛的BET结果表明，总比表面积为417.8m^2/g，外比表面积/总比表面积=35.0%%，孔体积为0.289 cm^3/g，微孔体积为0.144 cm^3/g，平均孔径为3.130 nm。焙烧后S6分子筛的SiO_2/Al_2O_3摩尔比为75。

【实施例 7】

以 S1 分子筛为载体，用磷酸二氢铵溶液进行等量浸渍（其中磷含量 5%），再将浸渍后的样品进行焙烧，最后得到的处理的分子筛原粉记 SP，其表面原子的化学分析结果（XPS）见表 2。

表 2.分子筛原粉的表面原子化学分析结果

样品	Si 原子浓度%	Al 原子浓度%	硅铝比
S1	22.65	0.70	64.7
SP	25.69	0.88	58.38
S2			81.9
S3			42
S4			49.8
S5			30.2
D1			79.2
D2			85.3
D3			81.2
D4			77.2

【对比例 1】

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)=80$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.06:0.10:29$ 配制合成液，室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 D1）。取分子筛原粉 D1 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 D1 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 365m^2/g，外比表面积/总比表面积=24.3%，孔体积为 0.215 cm^3/g，微孔体积为 0.151 cm^3/g，平均孔径为 2.012 nm。

焙烧后 D1 分子筛的 XRD 图见图 14，由 XRD 图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 D1 分子筛的扫描电镜见图 15。ZSM-5 分子筛为纳米片团

聚体，纳米片的粒度为 300-500 nm，厚度大于 200nm，团聚体颗粒粒度为> 20 μm。

【对比例 2】

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)=85$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.05:0.08:29$ 配制合成液，室温搅拌 30min 后，按占合成液中硅源（以二氧化硅计）质量 5%加入 ZSM-5 粉末（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=168，采购自上海复旭分子筛有限公司），室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 D2）。

取分子筛原粉 D2 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 D2 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 341m^2/g，外比表面积/总比表面积=22.1%，孔体积为 0.223 cm^3/g，微孔体积为 0.181 cm^3/g，平均孔径为 1.851 nm。

焙烧后 D2 分子筛的 XRD 图见图 16，由 XRD 图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 D2 分子筛的扫描电镜见图 17。ZSM-5 分子筛形貌为多晶型块状，纳米片的厚度为约 1 μm。

【对比例 3】

将硅胶粉（300 目）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2):n(Al_2O_3)=85$，$n(SiO_2):n(模板剂):n(Na_2O):n(H_2O)=1:0.05:0.08:29$ 配制合成液，室温搅拌 30min 后，按占合成液中硅源（以二氧化硅计）质量 5%加入 D1 粉末，室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 D3）。取分子筛原粉 D3 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 D3 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 398m^2/g，外比表面积/总比表面积=27%，孔体积为 0.230 cm^3/g，微孔体积为 0.154 cm^3/g，平均孔径为 1.923 nm。

焙烧后 D3 分子筛的 XRD 图见图 18，由 XRD 图可知，分子筛具

有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 D3 分子筛的扫描电镜见图 19。ZSM-5 分子筛为纳米片团聚体，纳米片的厚度为约 500nm，团聚体颗粒粒度为 > 20 μm。

【对比例 4】

采用硅溶胶（二氧化硅质量分数 25%）为硅源，四丙基溴化铵为模板剂，氢氧化钠为碱源，将硅源、模板剂、碱源和水按 $n(SiO_2)$:n(模板剂):$n(Na_2O)$:$n(H_2O)$ =1:0.05:0.08:15，于 80℃搅拌 24h，制得晶种凝胶。

将硅溶胶（二氧化硅质量分数 25%）、铝酸钠、四丙基溴化铵、氢氧化钠和水按照 $n(SiO_2)$:$n(Al_2O_3)$=80，$n(SiO_2)$:n(模板剂):$n(Na_2O)$:$n(H_2O)$ = 1:0.05:0.08:29 配制合成液，室温搅拌 30min 后，按占合成液中硅源（以二氧化硅计）质量 5%加入晶种凝胶，室温搅拌 3 小时。将上述混合物转入不锈钢高压反应釜中晶化处理，于 175℃下晶化 48h，以上晶化后的溶液经沉降/过滤回收母液，固体用去离子水洗涤至中性，干燥得分子筛原粉（记为 D4）。取分子筛原粉 D4 部分样品在 550℃空气中焙烧 4 小时，焙烧后 D4 分子筛的 BET 结果表明，总比表面积为 367m^2/g，外比表面积/总比表面积=23.0%，孔体积为 0.230 cm^3/g，微孔体积为 0.154 cm^3/g，平均孔径为 1.923 nm。

焙烧后 D4 分子筛的 XRD 见图 20，由图可知，分子筛具有明显的 ZSM-5 特征峰。

焙烧后 D4 分子筛的的扫描电镜见图 21。

【制备例】

【制备例 1】

取上述钠型 ZSM-5 分子筛原粉 S1 300g 加入氧化铝 120g，滴加 2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂中间体 A;

取 50g 催化剂中间体 A，加入 8wt%乙酸铵溶液（液固体积比为 10），80℃交换 1h，用水洗涤，120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得 ZSM-5 分子筛催化剂 B，铝核磁结果见图 22;

取 20g ZSM-5 分子筛催化剂 B，用磷酸二氢铵溶液进行等量浸渍（其中磷含量 5%），再将浸渍后的样品进行焙烧，然后用含锌和镓的

浸渍液等量浸渍，金属来源均为硝酸盐，浸渍后经 120℃干燥 10 小时、550℃焙烧 6h，得到金属改性的分子筛催化剂 C-1，其中含 4wt%的锌和 0.5wt%的镓。

【制备例 2】

与制备例 1 相比，区别仅在于改变锌和镓的负载量，得到催化剂 C-2，其中含 2wt%的锌和 0.2wt%的镓。

【制备例 3】

取上述钠型 ZSM-5 分子筛原粉 S1 300g 加入氧化铝 120g，滴加 2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂中间体 A;

取 50g 催化剂中间体 A，加入 8wt%乙酸铵溶液（液固体积比为 10），80℃交换 1h，用水洗涤，120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得 ZSM-5 分子筛催化剂 B;

取 20g ZSM-5 分子筛催化剂 B，与钼酸铵水溶液过量浸渍，浸渍后经 120℃干燥 10 小时、500℃焙烧 2h，得到 5wt%钼金属改性的分子筛催化剂 C-3。

【制备例 4】

催化剂合成

催化剂制备步骤同制备例 3，采用分子筛 S2 代替分子筛 S1，得到催化剂 C-4。

【制备例 5】

ZSM-5 分子筛原粉合成步骤同实施例 1，得到分子筛 S1。

催化剂合成:

取上述钠型 ZSM-5 分子筛原粉 S1 300g 加入氧化铝 120g，滴加 2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂中间体 A;

取 50g 催化剂中间体 A，加入 8wt%乙酸铵溶液（液固体积比为 10），80℃交换 1h，用水洗涤，120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得 ZSM-

5 分子筛催化剂 B;

取 20g ZSM-5 分子筛催化剂 B，与硝酸镓水溶液等体积浸渍，浸渍后经 120℃干燥 10 小时、550℃焙烧 4h，得到 6wt%镓金属改性的分子筛催化剂 C-5。

【制备例 6】

图 2-3 中第一反应区装填的第一分子筛催化剂：

取上述钠型 ZSM-5 分子筛原粉 S1 300g 加入氧化铝 140g，滴加 2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂中间体 A;

取 50g 催化剂中间体 A，加入 8wt%乙酸铵溶液（液固体积比为 10），80℃交换 1h，用水洗涤，120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得 ZSM-5 分子筛催化剂 B;

取 20g ZSM-5 分子筛催化剂 B，然后用含锌和镓的浸渍液等量浸渍，浸渍后经 120℃干燥 10 小时、550℃焙烧 4h，得到金属改性的分子筛催化剂 C-6，其中含 5wt%的锌和 1wt%的镓。

【制备例 7】

图 2-3 中第二反应区装填的第二分子筛催化剂：

商用氢型 HZSM-5 分子筛，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=168。

取上述氢型 ZSM-5 分子筛粉末 300g 加入氧化铝 100g，滴加 2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂 C-7。

【制备例 8】

用于第一反应区装填的第一分子筛催化剂：

催化剂制备步骤同制备例 6，采用分子筛 S2 代替分子筛 S1，并改变锌镓负载量，得到催化剂 C-8，其中含 3wt%的锌和 0.5wt%的镓。

【制备例 9】

临氢改质反应区催化剂：

取上述钠型 ZSM-5 分子筛粉末 S1 300g 加入氧化铝 140g，滴加

2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂中间体 A;

取 50g 催化剂中间体 A，加入 8wt%乙酸铵溶液（液固体积比为 10），80℃交换 1h，用水洗涤，120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得 ZSM-5 分子筛催化剂 B;

取 20g ZSM-5 分子筛催化剂 B，与钼酸铵水溶液过量浸渍，浸渍后经 120℃干燥 10 小时、500℃焙烧 4h，得到 3wt%钼金属改性的分子筛催化剂 C-9-1。

芳构化反应器催化剂：

取氢型 ZSM-5 分子筛粉末（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=100）300g 加入氧化铝 120g，滴加 2wt%稀硝酸溶液捏合挤条成型，经 120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得到催化剂中间体 A’;

取 50g 催化剂中间体 A’，加入 1wt%磷酸溶液（液固体积比为 5），80℃处理 1h，用水洗涤，120℃干燥 10 小时，550℃焙烧 4h，得 ZSM-5 分子筛催化剂中间体 B’;

取 20g ZSM-5 分子筛催化剂 B’，用含铜、锌和镧的浸渍液等量浸渍，浸渍后经 120℃干燥 10 小时、550℃焙烧 4h，得到催化剂 C-9-2，其中所得催化剂中含 2wt%的氧化铜、2wt%的氧化锌和 0.2wt%的氧化镧以及 3wt%磷。

【制备例 10】

催化剂制备步骤同实施例 9，采用分子筛 S2 代替分子筛 S1，并将改性金属替换为锌和镓，得到催化剂 C-10-1，其中含 2wt%的锌和 0.5wt%的镓。

【对比制备例 1-4】

与制备例 1 相比，区别仅在于分别采用钠型 ZSM-5 分子筛原粉 D1、D2、D3、D4 替换钠型 ZSM-5 分子筛原粉 S1，得到催化剂 C-D-1、C-D-2、C-D-3、C-D-4。

【测试例】

如非特别指明，下面测试例中所使用的石脑油的组成如下表所示：

表 3.测试例所用石脑油原料组成

	原料 wt%
	石脑油
C5	2.23
C6	11.98
C7	25.38
C8	28.81
C9	18.04
C10	8.13
芳烃	5.43

注：表中，C6、C7、C8、C9、C10 是指非芳烃的含量。

【测试例 1-2】

分别以 C-1 和 C-2 为催化剂，以加氢裂化轻石脑油（馏程为 60-140℃，氮质量含量为 2ppm）为原料，采用图 1 流程但不设置吸附脱氮塔 A，采用固定床反应器，反应温度 335℃，反应压力 1.2MPa，原料质量空速为 1.5h^{-1}，氢油体积比 0.7:1。脱丙烷塔 F 的塔顶裂解原料收率见表 9，其中裂解原料中丙烷体积含量占 95%以上。

【测试例 3-5】

分别以 C-3、C-4、C-5 为催化剂，以加氢裂化轻石脑油（馏程为 60-140℃，氮质量含量为 2.5ppm）为原料，采用图 1 流程但不设置吸附脱氮塔 A，改质反应器 E 采用固定床，反应温度 350℃，反应压力 1MPa，原料质量空速为 1.5h^{-1}，氢油体积比 0.5:1。脱丙烷塔 F 的塔顶裂解原料收率见表 9，其中裂解原料中丙烷体积含量占 95%以上。

【测试例 6】

以 C-3 为催化剂，以加氢裂化轻石脑油（馏程为 60-140℃，氮质量含量为 2.5ppm）为原料，采用图 1 流程但不设置吸附脱氮塔 A，改质反应器 E 采用固定床，反应温度 370℃，反应压力 1.2MPa，原料质量空速为 1.4h^{-1}，氢油体积比 0.2:1。脱丙烷塔 F 的塔顶裂解原料收率为

80.6%，其中裂解原料中丙烷体积含量占95%以上。

【测试例 7】

第一反应区装填的第一分子筛催化剂为 C-6，第二反应区装填的第二分子筛催化剂为 C-7。

本实施例采用石脑油作为原料，采用如图 2 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，第一反应区采用第一轻质化反应器 D1 和第二轻质化反应器 D2，第二反应区采用反应器 L，均采用固定床反应器，各个反应器的具体反应条件见表 4。所得产物组成见表 5。

表 4 测试例 7 中各反应器操作条件

	反应器 D1	反应器 D2	反应器 L
反应温度/°C	300	350	450
压力/MPa	1.4	1.4	1.8
质量空速/ h^{-1}	1.5	1.5	1.5
氢油体积比	0.5	0.5	-

表 5 测试例 7 所得产物的组成

	产品 wt%	
	裂解料	混合芳烃
甲烷	4.35	
乙烷	28.61	
丙烷	49.30	
C4	3.63	
芳烃		14.11

【测试例 8】

本测试例中，第一分子筛催化剂和第二分子筛催化剂均与测试例 7 相同。

本实施例采用轻石脑油作为原料(组成见表 7)，采用如图 3 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，反应器 D1 和反应器 L，均采用固定床反应器，各个反应器的具体反应条件见表 6。所得产物组成见表 7。

表 6.测试例 8 中各反应器操作条件

	第一反应区 A1	第一反应区 A2	反应器 L
反应温度/°C	280	330	450
压力/MPa	1.5	1.5	1.8
质量空速/ h^{-1}	1.5	1.5	1.5
氢油体积比	0.5	0.5	-

表 7.测试例 8 所用轻石脑油原料和所得产物的组成

	原料 wt%	产品 wt%	
	轻石脑油	裂解料	混合芳烃
甲烷		6.21	
乙烷		32.15	
丙烷	0.26	43.81	
C4	0.51	8.63	
C5	48.87		
C6	45.3		
C7	5.06		
芳烃			9.20

【测试例 9】

本实施例采用石脑油作为原料，采用如图 2 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，第一反应区采用第一轻质化反应器 D1 和第二轻质化反应器 D2，第二反应区采用反应器 L，均采用固定床反应器。第一反应区装填的第一分子筛催化剂为催化剂 C-8。第二反应区装填的第二分子筛催化剂为催化剂 C-7：各个反应器的具体反应条件见表 4。所得产物组成见表 8。其中，裂解原料（C2-C4）收率 78.79%，混合芳烃收率 14.86%。

表 8.测试例 9 所得产物的组成

	产品 wt%	
	裂解料	混合芳烃
甲烷	6.35	
乙烷	23.20	

丙烷	45.26	
C4	10.33	
芳烃		14.86

【对比测试例 1-4】

分别以 C-D-1、C-D-2、C-D-3 和 C-D-4 为催化剂，采用测试例 1-2 相同的原料和评价方法。脱丙烷塔 F 的塔顶裂解原料收率见表 9，其中裂解原料中丙烷体积含量占 95%以上。

表 9 测试例 1-5 和对比测试例 1-4 催化剂的评价结果

测试例	催化剂编号	裂解原料收率/%
测试例 1	C-1	86.2
测试例 2	C-2	83.5
测试例 3	C-3	84.3
测试例 4	C-4	82.0
测试例 5	C-5	83.6
对比测试例 1	C-D-1	60.2
对比测试例 2	C-D-2	61.6
对比测试例 3	C-D-3	62.4
对比测试例 4	C-D-4	61.3

【对比测试例 5】

第一反应区装填的第一分子筛催化剂采用催化剂 C-D-1。

第二反应区装填的第二分子筛催化剂为催化剂 C-7。

本例采用石脑油作为原料，采用如图 2 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，第一反应区采用第一轻质化反应器 D1 和第二轻质化反应器 D2，第二反应区采用反应器 L，均采用固定床反应器，各个反应器的具体反应条件见表 4。所得产物组成见表 10，其中裂解原料（C2-C4）收率 65.79%，混合芳烃收率 11.20%。

表 10.对比测试例 5 所得产物的组成

	产品 wt%	
	裂解料	混合芳烃

甲烷	23.01	
乙烷	18.99	
丙烷	33.24	
C4	13.56	
芳烃		11.20

【测试例 10】

本实施例采用某炼油厂副产裂解碳五作为轻烃原料，裂解碳五馏份由 20 多种沸点相近、彼此间易形成共沸物的组份组成，将其组分分类归纳为：异戊二烯、间戊二烯和环戊二烯(双环戊二烯)的含量分别在 20%左右，支链单烯烃和直链单烯烃的含量分别大约在 15%~20%附近，还含有少量的烷烃、烯烃及其碳四、碳六组分。采用如图 4 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，其中临氢改质反应器 D 和芳构化反应器 G 均为固定床反应器。**临氢改质反应区催化剂采用催化剂 C-9-1，芳构化反应器催化剂采用催化剂 C-9-2。**采用的反应条件见表 11。产物裂解原料（C2-C3）收率为 78.8%，混合芳烃收率为 21.1%。

表 11. 测试例 10 各反应器操作条件

	临氢改质反应器 D	芳构化反应器 G
反应温度/°C	350	530
压力/MPa	1.5	0.1
质量空速/h^{-1}	1.5	0.5
氢油体积比	0.5	-

【测试例 11】

本例中临氢改质反应器和芳构化反应器内装填的催化剂同测试例 10。

本测试例采用轻石脑油作为原料（组成见表 13），采用如图 5 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，其中临氢改质反应器 D1、临氢改质反应器 D2 和芳构化反应器 G 均为固定床反应器，采用的反应条件见表 12。产物组成见表 13。

表 12. 测试例 11 各反应器的操作条件

	临氢改质反应器 D1	临氢改质反应器 D2	芳构化反应器 G
反应温度/°C	330	380	530
压力/MPa	1.3	1.5	0.1
质量空速/ h^{-1}	1.3	1.3	0.8
氢油体积比	0.5	0.5	-

表 13.测试例 11 所用石脑油原料和所得产物的组成

	原料 wt%	产品 wt%	
	石脑油	裂解料（C1-C3）	混合芳烃
甲烷		5.15	
乙烷		26.40	
丙烷		51.42	
C4			
C5	2.23		
C6	11.98		
C7	25.38		
C8	28.81		
C9	18.04		
C10	8.13		
芳烃	5.43		17.03

注：表中，C6、C7、C8、C9、C10 是指非芳烃的含量。

【测试例 12】

本例中临氢改质反应器和芳构化反应器内装填的催化剂同测试例 10。

本实施例采用 65 wt%异丁烷-35 wt%正丁烷作为原料，采用如图 6 流程，但不设置吸附脱氮塔 A，其中临氢改质反应器 D 和芳构化反应器 G 均为固定床反应器，采用的反应条件见表 14。产物裂解原料（C2-C3）收率 87.0%，混合芳烃收率 9.1%。

表 14 测试例 12 各反应器的操作条件

	临氢改质反应器 D	芳构化反应器 S
反应温度/°C	330	530
压力/MPa	1.75	0.1
质量空速/h^{-1}	1.5	0.4
氢油体积比	0.5	-

【测试例 13】

临氢改质反应区催化剂采用催化剂 C-10-1，芳构化反应器催化剂采用催化剂 C-9-2。

本实施例采用轻石脑油作为原料(同测试例 12)，采用测试例 12 的流程，反应条件见表 15。产物组成见表 16。

表 15.测试例 13 各反应器的操作条件

	临氢改质反应器 D1	临氢改质反应器 D2	芳构化反应器 S
反应温度/°C	350	380	540
压力/MPa	1.5	1.5	0.1
质量空速/ h^{-1}	1.5	1.5	1
氢油体积比	0.5	0.5	-

表 16.测试例 13 所得产物的组成

	产品 wt%	
	裂解料（C1-C3）	混合芳烃
甲烷	5.11	
乙烷	21.93	
丙烷	53.76	
芳烃		19.20

【对比测试例 6】

临氢改质反应区催化剂采用催化剂 C-D-4，芳构化反应器催化剂采用催化剂 C-9-2。

本例采用轻石脑油作为原料（同测试例 11），采用测试例 11 的流程和反应条件。产物组成见表 17。产物裂解原料（C2-C3）收率 61.49%，混合芳烃收率 24.31%。

表 17. 对比测试例 6 所得产物的组成

	产品 wt%	
	裂解料（C1-C3）	混合芳烃
甲烷	14.20	
乙烷	26.16	
丙烷	35.33	
芳烃		24.31

以上所述，仅是本发明的具体实施例，并非对本发明作任何形式上的限制，虽然本发明已以具体实施例揭示如上，然而并非用以限定本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案范围内，当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围内。

权 利 要 求

1、一种 ZSM-5 分子筛，其特征在于，所述 ZSM-5 分子筛的总比表面积为 300-500 m^2/g，其中外比表面积占总比表面积的 33%-45%，优选为 34%-45%，该 ZSM-5 分子筛的 ^{27}Al 核磁谱中化学位移为 53ppm 处的峰的峰面积相对于四配位 Al 的峰面积之比≥50%，例如 50-70%。

2、根据权利要求 1 或 2 所述的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，所述 ZSM-5 分子筛为纳米片的团聚体，纳米片的平均粒度为 20-300 nm，平均厚度为 10-100nm；优选地，所述团聚体的平均粒度为 0.3-10 μm。

3、根据权利要求 1 所述的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，所述 ZSM-5 分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 50-250；优选地，表面硅铝比是体相硅铝比的 30%-90%。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，所述 ZSM-5 分子筛的孔体积为 0.24-0.35 cm^3/g，和/或

所述 ZSM-5 分子筛的外比表面积为 99-225m^2/g，优选 125-225m^2/g，更优选 132-225m^2/g。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，所述 ZSM-5 分子筛的微孔体积为 0.10-0.22 cm^3/g。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，所述 ZSM-5 分子筛的平均孔径为 2.1-3.5 nm。

7、权利要求 1-6 任一所述的 ZSM-5 分子筛的制备方法，包括：

S1. 将第一硅源、第一模板剂、第一碱源和水混合，得到晶种凝胶；其中，第一硅源为固体硅源，第一碱源与第一硅源的摩尔比为 0.05-0.10，第一模板剂与第一硅源的摩尔比为 0.05-0.10，其中第一硅源以 SiO_2 计，第一碱源以氧化物计；

S2. 将第二硅源、铝源、第二模板剂、第二碱源和水以及晶种凝胶混合，得到合成液；

S3. 对所述合成液进行晶化处理，得到 ZSM-5 分子筛。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 满足以下特征的至少一个：

所述固体硅源为硅胶粉，其粒度为 60-800 目，

第一模板剂为正丁胺、四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基

溴化铵、四乙基溴化铵、乙二胺或己二胺中的至少一种，

第一碱源为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的至少一种；

水与第一硅源的摩尔比为 5-30，其中第一硅源以 SiO_2 计。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 满足以下特征的至少一个：第二模板剂为有机胺，优选为正丁胺、四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、乙二胺、三乙胺或己二胺中的至少一种；

第二硅源为硅溶胶、水玻璃、白炭黑和硅胶中的至少一种，优选硅胶，更优选硅胶粉，其粒度为 60-800 目；

铝源为铝酸钠、硫酸铝、异丙醇铝中的至少一种；

第二碱源为氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的至少一种。

10、根据权利要求 7-9 任一项所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 满足以下特征中的至少一个：

第二硅源与铝源的摩尔比为 30-100；

第二模板剂与第二硅源的摩尔比为 0.02-0.10；

第二碱源与第二硅源的摩尔比为 0.07-0.12；

水与第二硅源的摩尔比为 15-30；

晶种凝胶相对于第二硅源的质量比为 1%-20%，优选为 3%-10%；

其中第二硅源以 SiO_2 计，铝源以 Al_2O_3 计，第二碱源以氧化物计，晶种凝胶以 SiO_2 计。

11、根据权利要求 7-10 任一项所述的制备方法，其特征在于，步骤 S3 的晶化处理的条件包括：密闭条件下晶化温度为 125-180℃，晶化时间 16-96h。

12、用于轻质化反应的催化剂，其包含：

权利要求 1-6 中任一项或根据权利要求 7-11 中任一项的方法制备的分子筛，

粘结剂，例如氧化铝，和

改性金属，其中改性金属为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种；

优选地，基于所述催化剂计，分子筛的质量含量≥70%，优选≥75%，进一步优选≥80%；

优选地，基于所述催化剂计，所述改性金属的质量含量为 1%-10%，其中所述改性金属以氧化物计；

优选地，基于所述催化剂计，所述粘结剂的质量含量为≤20%，优选 12%-20%。

13、根据权利要求 12 的催化剂，其特征在于，所述催化剂还含有磷，

基于所述催化剂计，以磷元素计的磷的质量含量为 1%-10%，优选 3-7%。

14、一种轻质化方法，包括以下步骤：

A1. 将轻烃和/或石脑油与富氢气体混合，得到混合物；

A2. 将步骤 A1 所得的混合物与基于权利要求 1-6 任一项的 ZSM-5 分子筛的或者基于根据权利要求 7-11 任一项的制备方法得到的 ZSM-5 分子筛的催化剂或者根据权利要求 12 或 13 所述的催化剂接触进行改质处理，得到改质产物；

A3. 任选地，将步骤 A2 所得的改质产物分离，分别得到富含 C2-C3 烃的裂解原料和液相，优选地，所述液相经分离，获得富含 C4-C6 烃的循环物料和混合芳烃产物，其中将循环物料循环到步骤 A2。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，步骤 A1 满足以下特征中的至少一个：

所述轻烃或石脑油选自直馏汽油、加氢裂化汽油、催化裂化汽油、加氢焦化汽油、重整拔头油、重整抽余油、凝析油、裂解汽油和裂解汽油抽余油中的至少一种；

所述轻烃或石脑油的初馏点为 30-120℃，终馏点为 120-220℃；

所述轻烃或石脑油中，氮质量含量为 0.1-10ppm；优选地，当所述石脑油原料中氮质量含量大于或等于 3ppm 时，首先进行脱氮处理，再进行步骤 A1；

所述富氢气体为氢气、氢气甲烷混合物和富氢干气中的一种；优选地，所述富氢气体中，氢气体积含量大于或等于 50%。

16、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，步骤 A2 满足以下特征的至少一个：

所述改质处理采用固定床、移动床或者流化床；

所述改质处理条件包括：轻烃和/或石脑油进料的质量空速为 0.3-2 h^{-1}，反应温度为 280-450℃，优选为 320-380℃，反应压力为 0.5-3.0MPa，优选为 1.0-2.0 MPa，富氢气体与轻烃和/或石脑油进料的氢油体积比为

0.2-3.0:1;

所述改质催化剂为对所述 ZSM-5 分子筛进行金属改性获得的催化剂；其中，改性金属为钼、锌、铜、镓、镧中的至少一种，优选为锌、钼和镓中的至少一种；优选地，以金属改性 ZSM-5 分子筛催化剂质量为基准，改性金属的质量含量为 1%-10%，其中所述改性金属以氧化物计。

17、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，步骤 A3 中，裂解原料中丙烷占比≥95v%，循环物料主要为 C_4-C_6 烃。

18、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于：

步骤 A2 的改质处理通过第一反应区和第二反应区进行；

其中，所述第一反应区用于使轻烃和/或石脑油轻质化以生产裂解原料，第二反应区用于使长链烃发生断链反应。

19、根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述步骤 A2 满足以下特征的至少一个：

所述第一反应区采用固定床，或者采用一个或多个反应器，或者采用一个独立的固定床反应器中的一个或多个催化剂床层；

所述第二反应区采用固定床或流化床；

所述第一反应区装填第一分子筛催化剂；优选地，所述第一分子筛催化剂中，分子筛的质量含量占大于或等于 70%；

所述第一反应区的反应条件如下：质量空速为 0.3-2 h^{-1}；反应温度为 280-400℃，反应压力为 0.5-2.0 MPa，所述富氢气体与轻烃和/或石脑油的体积比为 0.3-5:1；

所述第一反应区至少采用两个反应段；优选地，上游反应段的反应温度比相邻下游反应段的反应温度至少低 10-120℃，优选为至少低 20-80℃。

所述第二反应区装填第二分子筛催化剂；优选地，所述分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 150-300；

所述第二反应区的反应条件如下：反应温度为 420-550℃，反应压力为 1.0-4.0 MPa，质量空速 0.1-1.5 h^{-1}。

20、根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，离开第二反应区的反应产物先与轻烃和/或石脑油和富氢气体的混合物料换热后再经分离。

21、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，将步骤 A3 的液相引入芳构化反应区发生催化反应，所得反应产物经抽提，得到混合芳烃产物。

22、根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于，具有以下特征中的至少一个

所述芳构化反应区采用固定床、移动床或流化床；

所述芳构化反应区采用的催化剂包括载体和金属氧化物，以催化剂的质量为基准包含如下组分，以质量分数计：1%-10%氧化锌，1%-5%氧化铜，0.1%-3%氧化镧，1%-8%磷，50%-70%分子筛，20%-40%粘结剂；优选地，所述分子筛为 ZSM-5 分子筛、Y 型分子筛及 β 分子筛、丝光沸石、SAPO-34 分子筛中的至少一种；进一步优选地，所述分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 40-200；

所述芳构化反应的反应条件如下：反应温度为 420-600℃，反应压力为 0.1-2MPa，质量空速为 0.2-2 h^{-1}；

所述改质产物的分离在稳定塔或气液分离器中进行。

23、根据权利要求 1-6 任一项的 ZSM-5 分子筛或者根据权利要求 12 或 13 的催化剂在轻烃和/或石脑油轻质化中的应用。