

复合 ZSM-5 分子筛及其制备方法、催化剂和应用

技术领域

本发明涉及烷基化催化剂领域，具体涉及一种复合 ZSM-5 分子筛及其制备方法、催化剂和应用。

背景技术

对二甲苯 (p-xylene, PX) 是一种工业上常用的重要化工原料，大部分对二甲苯被用来生产对苯二甲酸，然后用来生产聚酯纤维等化工产品。对二甲苯近些年来的需求量一直处于快速增长状态，2015 年国内 PX 需求为 2400 万吨，而全国产能仅有 1100 万吨左右，近年来的进口量均超过 50%。虽然近几年来全国各地不断地有新的 PX 项目投产，但是每年的缺口仍然在 500 万吨以上。

甲苯烷基化反应是非常具有工业化应用前景的反应之一，它能够将甲苯转化成应用价值高的对二甲苯，同时也为合理利用甲醇提供了一条有效的途径。甲苯烷基化反应中通常使用 ZSM-5 分子筛作为催化剂。ZSM-5 分子筛具有一组相互垂直的正弦形孔道和直孔道，孔道的截面积均呈椭圆形。其中，尺寸为 0.51nm*0.55nm 的正弦形孔道开口于 ZSM-5 分子筛外表面的 [100] 面，而 0.53nm*0.56nm 直通孔道的开口于 ZSM-5 分子筛外表面的 [010] 面。理论上，ZSM-5 分子筛的孔道尺寸对于二甲苯的三个异构体具有很好的筛分作用，即孔道的尺寸只允许对二甲苯通过，而邻二甲苯和间二甲苯则较难通过，因而可以保证涉及二甲苯产物的反应其产物突破热力学平衡的限制，只生成对二甲苯，即利用 ZSM-5 分子筛的择形催化功能得到高浓度的对二甲苯。

然而，在实验中研究者发现，纯的 ZSM-5 分子筛并不能实现对于二甲苯的高选择性，其具体原因存在着多种解释，主要有 ZSM-5 分子筛外表面

酸位造成生成的对二甲苯发生了异构化、ZSM-5 分子筛孔道择形性能不足、以及 ZSM-5 分子筛酸强度过强等三种。针对这些原因，大量研究者研究了采用硅、磷、镁、硼等元素改性的方法来减少分子筛的外表面的酸位的同时，也发现分子筛的强酸含量大量减少，并且改性剂也部分或者完全阻塞了分子筛的孔道。总体上讲，很难讲是哪一种作用、或者是三者共同作用引起了选择性的升高。

然而，尽管有效，这些改性方法却存在着较大的问题。第一，为了对分子筛的外表面酸位进行钝化，这些改性剂大多是一些能够毒化酸性位的毒化剂。这种毒化剂不但可以毒化分子筛外表面的酸位，同时也能够毒化分子筛孔道中的酸位，造成其数量的减少。而分子筛孔道中的酸位恰恰是对于反应有利的酸位，数量的减少必然意味着分子筛活性的降低。第二，这些改性剂在减少孔尺寸的同时，不可避免地存在着堵塞孔道的情况，造成分子筛孔容的下降，使得反应物进出分子筛的路径受阻，降低分子筛的活性。第三，改性剂作为外来物，在分子筛骨架中并不稳定，随着反应时间的延长，这些改性剂会逐渐流失，造成分子筛择形性能的下降，并且这些改性剂会沉积于反应器后面的化工管道中，造成管道的阻塞。

另一方面，对于 ZSM-5 分子筛的两组孔道，因为正弦形孔道比直孔道要更小更加曲折，因此对于对二甲苯的择形效果也要更好一些。但是，ZSM-5 分子筛上不可能单独存在正弦孔道。

因此，亟需一种新的能够提高甲苯甲醇烷基化反应中对二甲苯选择性的 ZSM-5 分子筛。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中通过 ZSM-5 分子筛改性难以获得理想的择形催化功能，用于甲苯甲醇烷基化反应时对二甲苯选择性不高的问题，提供一种复合 ZSM-5 分子筛及其制备方法、催化剂和应用。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供了一种复合 ZSM-5 分子筛，该复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体包括主晶体和孪晶；其中，所述主晶体和所述孪晶均为 ZSM-5 晶体；所述主晶体的[010]晶面被所述孪晶的[110]晶面所覆盖；所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口（之字形孔道开口）与直通孔道开口的数量比为（0.7-10）:1；所述复合 ZSM-5 分子筛的表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比 Y_1 为（300-2000）:1。

本发明第二方面提供了一种复合 ZSM-5 分子筛的制备方法，该方法包括：

（1）在水、第一模板剂和第二模板剂的存在下，将硅源和铝源混合，调节 pH 值为 11-13.5，然后进行晶化；

（2）将晶化后的产物进行固液分离，并将所得的固相进行焙烧得到所述的复合 ZSM-5 分子筛；

其中，所述第一模板剂选自四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丁基氢氧化铵中的至少一种，所述第二模板剂选自乙二胺、正丁胺、己二胺、乙胺、乙醇、乙醇胺中的至少一种；且所述第一模板剂与第二模板剂的用量摩尔比为 1:（1-30）。

本发明第三方面提供了一种本发明的制备方法制得的复合 ZSM-5 分子筛。

本发明第四方面提供了一种催化剂，该催化剂包括本发明的复合 ZSM-5 分子筛。

本发明第五方面提供了一种本发明的复合 ZSM-5 分子筛或本发明提供的催化剂在甲苯甲醇烷基化反应制备对二甲苯中的应用。

通过上述技术方案，本发明提供的复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体具有较大的正弦形孔道开口与直通孔道开口数量比，在制备对二甲苯的反应过程中，所有二甲苯分子必须经由正弦孔道扩散至分子筛外部，大大提高了二甲苯分子扩散的阻力以及分子筛对于对二甲苯的择形性能。同时，由于

该复合 ZSM-5 分子筛的表面 Si 元素与 Al 元素的摩尔比较高，不需要外加改性剂，因而不存在改性剂流失所造成对二甲苯选择性降低的情况，分子筛的稳定性也得到巨大的提高。

附图说明

图 1 是本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的示意图；

图 2 为本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的三维立体结构示意图；

图 3 是本发明得到的复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的 SEM 图；

图 4 是本发明得到的复合 ZSM-5 分子筛在不同刻蚀时间条件下的 XPS Al 信号谱图；

图 5 是本发明得到的复合 ZSM-5 分子筛在不同刻蚀条件下的 XPS Si/Al 值；

图 6 是对比例 1 中得到的 ZSM-5 分子筛的 SEM 图；

图 7 是对比例 2 中得到的 ZSM-5 分子筛的 SEM 图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供了一种复合 ZSM-5 分子筛，如图 1 所示，该复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体包括主晶体和孪晶；其中，所述主晶体和所述孪晶为 ZSM-5 晶体；所述孪晶与所述主晶体成 90° 叠合生长，导致所述主晶体的 [010] 晶面被所述孪晶的 [100] 晶面所覆盖。在本发明中，所述主晶体的

两个[010]晶面均被孪晶的[100]晶面所覆盖。所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比为 $(0.7-10):1$ ；所述复合 ZSM-5 分子筛的表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比(以下均用 Y_1 表示)为 $(300-2000):1$ 。

根据国际分子筛协会公布的参数，在 ZSM-5 分子筛的[010]晶面上，每 20.090 埃 $\times$ 13.142 埃的面积就会有一个直通孔道的开口，在 ZSM-5 分子筛的[100]晶面上，每 19.7380 埃 $\times$ 13.1420 埃的面积会有一个正弦孔道的开口。通过 SEM 图谱得到每一个分子筛晶体的各个晶面尺寸，然后通过计算晶面的面积得到本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比。优选地，所述 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比为 $(0.9-3.2):1$ 。

根据本发明，优选地，所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的长度为 10-50 μm ，高度为 1-20 μm ，宽度为 1-20 μm ；所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的比表面积为 200-600 m^2/g 。如图 2 所示，在本发明中，所述长度是指复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体在 c 轴方向上两端的最大距离，所述高度是指复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体在 b 轴方向上两端的最大距离，所述宽度是指复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体在 a 轴方向上两端的最大距离。

在本发明中，采用 XPS 技术扫描复合 ZSM-5 分子筛表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的含量，经计算得到 Y_1 。优选地， Y_1 为 $(300-1500):1$ ，更优选为 $(500-1200):1$ 。本发明中，复合 ZSM-5 分子筛表面 10nm 以内是指距离复合 ZSM-5 分子筛的表面的厚度为 10nm 以内的部分。

根据本发明，优选地，所述复合 ZSM-5 分子筛整体的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比(以下均用 Y_2 表示)为 $(20-600):1$ ，更优选为 $(50-300):1$ 。通过把复合 ZSM-5 分子筛颗粒压碎，把分子筛的内部暴露出来后，采用 XPS 技术得到复合 ZSM-5 分子筛整体的 Si 元素与 Al 元素的含量，经计算得到 Y_2 。

本发明提供的复合 ZSM-5 分子筛表面贫铝、内部富铝，在用于制备对二甲苯时，生成的对二甲苯不会在复合 ZSM-5 分子筛表面发生异构化发生，从而能够提高对二甲苯的选择性。

本发明第二方面提供了一种制备本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛的方法，该方法包括：

(1) 在水、第一模板剂和第二模板剂的存在下，将硅源和铝源混合，调节 pH 值为 11-13.5，然后进行晶化；

(2) 将晶化后的产物进行固液分离，并将所得的固相进行焙烧得到所述的复合 ZSM-5 分子筛；

其中，所述第一模板剂选自四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丁基氢氧化铵中的至少一种，所述第二模板剂选自乙二胺、正丁胺、己二胺、乙胺、乙醇、乙醇胺中的至少一种；且所述第一模板剂与第二模板剂的用量摩尔比为 1: (1-30)。

本发明的发明人在研究中发现，通过选择特定种类的双模板剂，并控制第一模板剂和第二模板剂的用量比在一定范围内，能够得到包括主晶体和孪晶的复合 ZSM-5 分子筛晶体，且所述主晶体的[010]晶面被所述孪晶的[100]晶面所覆盖，使得所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比较高，同时该复合 ZSM-5 分子筛的表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比较大。优选情况下，所述第一模板剂与第二模板剂的用量摩尔比为 1: (3-20)，更优选为 1: (5-15)。

优选地，步骤(1)中，调节 pH 值为 11.2-13。本发明的发明人在研究中发现，将 pH 值控制在上述范围内，所获得的复合 ZSM-5 分子筛在用于制备对二甲苯的反应时，能够进一步提高对二甲苯的选择性。

在本发明中，调节 pH 值可以采用现有的技术手段进行，例如通过加入碱性物质对 pH 进行调节，优选地，所述碱性物质为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

在本发明中，所述硅源可以选自有机硅脂、硅溶胶和固体硅胶中的至少一种。所述有机硅脂优选为正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯。所述铝源可以选自偏铝酸钠、铝酸钠、硝酸铝、硫酸铝和异丙醇铝中的至少一种。

优选地，所述硅源、所述铝源、所述第一模板剂、所述第二模板剂和水的用量摩尔比为 100: (0.08-2.5) : (0.5-6) : (0.5-60) : (100-4000)；其中，所述硅源以 SiO_2 计，所述铝源以 Al_2O_3 计。进一步优选地，所述硅源、所述铝源、所述第一模板剂、所述第二模板剂和水的用量摩尔比为 100: (0.4-2) : (1-6) : (3-30) : (500-4000)。在本发明中，所述水的用量是指整个体系中的水的量，当所述硅源、所述铝源、所述第一模板剂或者所述第二模板剂以水溶液的形式加入时，所述水的用量包括了水溶液中的溶剂水。

在本发明中，对步骤（1）中进行所述晶化的条件并没有特别的限定，为了实现更好的晶化效果，优选地，进行所述晶化的条件包括：温度为 120-250℃，时间为 12-72h。更优选地，温度为 150-180℃，时间为 24-60h。

在本发明中，对步骤（2）中进行所述焙烧的条件并没有特别的限定，为了实现更好的焙烧效果，优选地，进行所述焙烧的条件包括：温度为 500-700℃，时间为 1-24h。更优选地，时间为 4-12h。

根据本发明一种优选的实施方式，在进行所述焙烧前，对固液分离所得的固相进行干燥。

优选地，所述干燥的条件包括：温度为 90-200℃，时间为 2-12h。

本发明第三方面提供了一种本发明的制备方法制得的复合 ZSM-5 分子筛。

其中，所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体包括主晶体和孪晶；其中，所述主晶体和所述孪晶均为 ZSM-5 晶体；所述主晶体的[010]晶面被所述孪晶的[100]晶面所覆盖；所述复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比为 (0.7-10) :1；所述复合 ZSM-5 分子

筛的表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比 Y_1 为 (300-2000):1。

优选地, 所述 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比为 (0.9-3.2):1。

优选地, 所述复合 ZSM-5 分子筛的表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比 Y_1 为 (500-1200):1。

优选地, 所述复合 ZSM-5 分子筛整体的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比 Y_2 为 (20-600):1, 优选为 (50-300):1。

本发明第四方面提供了一种催化剂, 该催化剂包括本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛。根据本发明, 所述催化剂包括所述复合 ZSM-5 分子筛作为活性组分。除所述复合 ZSM-5 分子筛以外, 该催化剂还可以含有改性剂、扩孔剂、粘结剂等常见的催化剂组分, 还可以具有本领域催化剂常规的结构形状, 以使催化剂能够适用于不同的反应器类型。所述复合 ZSM-5 分子筛的含量可以为所述催化剂总量的 40-90 重量%。

本发明第五方面提供了一种本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛或本发明所述的催化剂在甲苯甲醇烷基化反应制备对二甲苯中的应用。

根据本发明, 该催化剂与该复合 ZSM-5 分子筛对于甲苯甲醇烷基化反应制备对二甲苯的反应效果的催化作用大致相当。

本发明提供的复合 ZSM-5 分子筛, 相比于传统改性得到的 ZSM-5 分子筛, 具有如下优势:

(1) 本发明的复合 ZSM-5 分子筛较大程度地利用了对于二甲苯分子扩散阻力大的正弦孔道来完成分子筛的择形功能, 避免了择形效果较差的直孔道参与择形催化过程, 能够极大提高分子筛对于对二甲苯的选择性。

(2) 相比于改性得到 ZSM-5 分子筛, 本发明的复合 ZSM-5 分子筛由一步法直接合成得到, 不存在分子筛改性过程, 因此酸中心的数量不会受到改性过程的影响, 100%地保留了分子筛的原有活性。并且, 在反应过程中也不存在着改性剂流失分子筛择形性能下降的情况。

(3) 本发明得到的分子筛外表面贫铝，在用于催化制备对二甲苯时，生成的对二甲苯不会在复合 ZSM-5 分子筛表面发生异构化，能够进一步提高对二甲苯的选择性。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中，SEM 图谱采用球差校正扫描电子显微镜进行测试（Nova NanoSEM 450，购自 FEI）测得。

根据国际分子筛协会公布的参数，在 ZSM-5 分子筛的[010]晶面上，每 20.090 埃 $\times$ 13.142 埃的面积就会有一个直通孔道的开口，在 ZSM-5 分子筛的[100]晶面上，每 19.7380 埃 $\times$ 13.1420 埃的面积会有一个正弦孔道的开口。通过 SEM 图谱得到每一个分子筛晶体的各个晶面尺寸，然后通过计算晶面的面积得到本发明所述的复合 ZSM-5 分子筛的单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比。

采用 X 射线光电光谱仪器（ESCALAB 250Xi，购自 Thermo-Fisher）进行对复合 ZSM-5 分子筛进行元素分析。

1) 通过 XPS 技术，扫描复合 ZSM-5 分子筛表面 10nm 以内的元素及其含量，得到 Y_1 。

2) 把复合 ZSM-5 分子筛颗粒压碎，把分子筛的内部暴露出来后，通过 XPS 技术得到 Y_2 。

复合 ZSM-5 分子筛单个晶体的长度、高度和宽度通过球差校正扫描电子显微镜得到；比表面积测试方法为将测试样品在 350℃ 预处理后进行 N_2 物理吸附，并使用 BET 模型进行比表面计算。

实施例 1

(1) 将 60g 的硅溶胶溶液（30wt%）与偏铝酸钠、四丙基溴化铵、正丁胺和水混合，其中，各物料的用量满足 $SiO_2:Al_2O_3$:四丙基溴化铵:正丁胺:

水=100:0.67:4.5:35.3:3333（摩尔比），加入氢氧化钠调节 pH 值至 12，然后均匀搅拌 30 分钟，倒入旋转自压晶化釜中 180℃晶化 48h；

（2）将步骤（1）中晶化后的样品过滤并用去离子水洗至中性，然后置于烘箱中 120℃干燥 2h；将干燥后的固体置于马弗炉中，在流动空气气氛下以 1℃/min 的升温速率由室温（25℃）升至 550℃，然后在 550℃恒温焙烧 5h，自然冷却至室温即得到复合 ZSM-5 分子筛 M1。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 50μm，高度为 20μm，宽度为 20μm，比表面积为 420m²/g。

经过 SEM 图谱（如图 3 所示）表征，该复合 ZSM-5 分子筛 M1 的单个晶体的主晶体的[010]晶面约有 20%的面积被与主体呈 90° 生长的孪晶所覆盖。该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比见表 1。

对该复合 ZSM-5 分子筛进行元素分析，结果见图 4。从图 4 中可以看出，随着离子刻蚀深度的增加，铝元素的信号值不断地增加。计算不同刻蚀时间条件下的 Si/Al 摩尔比，如图 5 所示。从图 5 可以看出，该复合 ZSM-5 分子筛中的 Si/Al 摩尔比沿分子筛表面到内部的方向逐渐变小，表明复合 ZSM-5 分子筛表面贫铝、内部富铝。该复合 ZSM-5 分子筛的 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 2

（1）将 18g 的固体硅胶粉（二氧化硅的含量大于 99wt%）与硫酸铝、四丙基氢氧化铵水溶液（25wt%）、己二胺和水混合，其中，各物料的用量满足 SiO₂:Al₂O₃:四丙基氢氧化铵:己二胺:水=100:0.67:3:30:3000（摩尔比），加入氢氧化钾调节 pH 值至 12.5，然后均匀搅拌 30 分钟，倒入旋转自压晶化釜中 180℃晶化 48h；

（2）将步骤（1）中晶化后的样品过滤并用去离子水洗至中性，然后置于烘箱中 150℃干燥 2h；将干燥后的固体置于马弗炉中，在流动空气气

氛下以 2℃/min 的升温速率由室温（25℃）升至 550℃，然后在 550℃恒温焙烧 12h，自然冷却至室温即得到复合 ZSM-5 分子筛 M2。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 40μm，高度为 15μm，宽度为 14μm，比表面积为 340m²/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 3

（1）将 62.4g 的正硅酸乙酯与硫酸铝、四丙基氢氧化铵水溶液（25wt%）、乙二醇和水混合，其中，各物料的用量满足 SiO₂:Al₂O₃:四丙基氢氧化铵:乙二醇:水=100:0.8:4:36:2000（摩尔比），加入氢氧化钾调节 pH 值至 13，然后均匀搅拌 30 分钟，倒入旋转自压晶化釜中 150℃晶化 60h；

（2）将步骤（1）中晶化后的样品过滤并用去离子水洗至中性，然后置于烘箱中 150℃干燥 2h；将干燥后的固体置于马弗炉中，在流动空气气氛下以 5℃/min 的升温速率由室温（25℃）升至 550℃，然后在 550℃恒温焙烧 12h，自然冷却至室温即得到复合 ZSM-5 分子筛 M3。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 33μm，高度为 12μm，宽度为 15μm，比表面积为 300m²/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 4

（1）将 18g 的固体硅胶粉（二氧化硅的含量大于 99wt%）与偏铝酸钠、四丙基溴化铵、乙醇胺和水混合，其中，各物料的用量满足 SiO₂:Al₂O₃:四丙基溴化铵:乙醇胺:水=100:0.7:5:60:1000（摩尔比），加入氢氧化钠调节 pH 值至 12.5，然后均匀搅拌 30 分钟，倒入旋转自压晶化釜中 170℃晶化 24h；

（2）将步骤（1）中晶化后的样品过滤并用去离子水洗至中性，然后置于烘箱中 120℃干燥 2h；将干燥后的固体置于马弗炉中，在流动空气气

氛下以 5°C/min 的升温速率由室温 (25°C) 升至 550°C, 然后在 550°C 恒温焙烧 5h, 自然冷却至室温即得到复合 ZSM-5 分子筛 M4。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 16 μ m, 高度为 5 μ m, 宽度为 8 μ m, 比表面积为 314m³/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 5

(1) 将 60g 的硅溶胶溶液 (30wt%) 与偏铝酸钠、四乙基氢氧化铵水溶液 (25wt%)、乙胺和水混合, 其中, SiO₂:Al₂O₃:四乙基氢氧化铵:乙胺:水=100:0.8:3:45:4000 (摩尔比), 加入氢氧化钠调节 pH 值至 11.6, 然后均匀搅拌 30 分钟, 倒入旋转自压晶化釜中 170°C 晶化 24h;

(2) 将步骤 (1) 中晶化后的样品过滤并用去离子水洗至中性, 然后置于烘箱中 120°C 干燥 2h; 将干燥后的固体置于马弗炉中, 在流动空气氛下以 5°C/min 的升温速率由室温 (25°C) 升至 550°C, 然后在 550°C 恒温焙烧 5h, 自然冷却至室温即得到复合 ZSM-5 分子筛 M5。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 27 μ m, 高度为 14 μ m, 宽度为 10 μ m, 比表面积为 354m³/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 6

(1) 将 18g 的固体硅胶粉 (二氧化硅的含量大于 99 重量%) 与偏铝酸钠、四丁基氢氧化铵水溶液 (25wt%)、乙胺和水混合, 其中, SiO₂:Al₂O₃:四丁基氢氧化铵:乙醇:水=100:0.6:2:40:3000 (摩尔比), 加入氢氧化钠调节 pH 值至 13, 然后均匀搅拌 30 分钟, 倒入旋转自压晶化釜中 170°C 晶化 24h;

(2) 将步骤 (1) 中晶化后的样品过滤并用去离子水洗至中性, 然后置于烘箱中 120°C 干燥 2h; 将干燥后的固体置于马弗炉中, 在流动空气氛

氛下以 5℃/min 的升温速率由室温（25℃）升至 550℃，然后在 550℃恒温焙烧 5h，自然冷却至室温即得到复合 ZSM-5 分子筛 M6。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 10μm，高度为 4μm，宽度为 4μm，比表面积为 370m³/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 7

按照实施例 1 的方法制备分子筛，不同的是，各物料的用量满足 SiO₂:Al₂O₃:四丙基溴化铵:正丁胺:水=100:0.67:2:60:3333（摩尔比），得到复合 ZSM-5 分子筛 M7。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 30μm，高度为 13μm，宽度为 13μm，比表面积为 300m³/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 8

按照实施例 1 的方法制备分子筛，不同的是，各物料的用量满足 SiO₂:Al₂O₃:四丙基溴化铵:正丁胺:水=100:0.67:2:6:3333（摩尔比），得到复合 ZSM-5 分子筛 M8。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 10μm，高度为 2μm，宽度为 3μm，比表面积为 410m³/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y₁ 和 Y₂ 的值见表 1。

实施例 9

按照实施例 2 的方法制备分子筛，不同的是，调节 pH 值至 11，得到复合 ZSM-5 分子筛 M9。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 40μm，高度为 20μm，宽度为 15μm，比表面积为 320m³/g。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

实施例 10

按照实施例 1 的方法制备分子筛，不同的是，各物料的用量满足 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{四丙基溴化铵}:\text{正丁胺}:\text{水}=100:0.67:4.5:35.3:300$ （摩尔比），得到复合 ZSM-5 分子筛 M11。该复合 ZSM-5 分子筛的长度为 $15\mu\text{m}$ ，高度为 $4\mu\text{m}$ ，宽度为 $4\mu\text{m}$ ，比表面积为 $440\text{m}^2/\text{g}$ 。

该复合 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 1

按照实施例 1 的方法制备分子筛，不同的是， $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{四丙基溴化铵}:\text{正丁胺}:\text{水}=100:0.67:1.5:60:3333$ （摩尔比），制备得到 ZSM-5 分子筛 D1。

其 SEM 图谱见图 6。该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 2

按照实施例 1 的方法制备分子筛，不同的是， $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{四丙基溴化铵}:\text{正丁胺}:\text{水}=100:0.67:6:2:3333$ （摩尔比），制备得到 ZSM-5 分子筛 D2。

其 SEM 图谱见图 7。该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比，以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 3

按照实施例 1 的方法制备分子筛，不同的是，将正丁胺替换为等摩尔量四丁基氢氧化铵，制备得到 ZSM-5 分子筛 D3。

该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 4

按照实施例 1 的方法制备分子筛, 不同的是, 将四丙基溴化铵替换为等摩尔量乙醇胺, 制备得到 ZSM-5 分子筛 D4。

该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 5

按照实施例 1 的方法制备分子筛, 不同的是, 将正丁胺替换为等摩尔量的三乙胺, 制备得到 ZSM-5 分子筛 D5。

该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 6

按照实施例 1 的方法制备分子筛, 不同的是, 将正丁胺替换为等摩尔量的三乙醇胺, 制备得到 ZSM-5 分子筛 D6。

该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

对比例 7

按照实施例 2 的方法制备分子筛, 不同的是, 将 pH 调至 13.8, 制备得到 ZSM-5 分子筛 D7。

该 ZSM-5 分子筛的外表面的正弦孔道和直孔道开口的数量比, 以及 Y_1 和 Y_2 的值见表 1。

实施例 11

将上述实施例及对比例中制备得到的复合 ZSM-5 分子筛 M1-M10 以及 ZSM-5 分子筛 D1-D7 用于甲苯甲醇烷基化反应，反应条件为：反应温度为 470℃，反应压力为常压，反应在氢气气氛下进行，液体原料中甲苯和甲醇的摩尔比为 6:1，原料采用蠕动泵进料，进料速率为 0.03mL/min，分子筛催化剂用量为 0.2g。

反应完成后计算甲苯转化率和对二甲苯选择性，结果见表 1。

甲苯转化率=（甲苯进料摩尔量-甲苯出料摩尔量）/甲苯进料摩尔量×100%；

对二甲苯选择性=对二甲苯出料摩尔量/（对二甲苯出料摩尔量+间二甲苯出料摩尔量+邻二甲苯出料摩尔量）×100%。

表 1

	正弦孔道和直孔道开口的数量比	Y ₁	Y ₂	甲苯转化率%	对二甲苯选择性%
实施例 1	2.9	1000	150	10.4	99.4
实施例 2	2.6	980	150	10.5	98.6
实施例 3	1.7	930	140	11.0	97.3
实施例 4	1.4	930	130	10.3	97.1
实施例 5	1.3	870	125	7.8	95.1
实施例 6	1.2	710	120	8.3	90.3
实施例 7	1.5	610	140	9.2	82.2
实施例 8	1.0	530	154	8.0	84.4
实施例 9	1.8	500	136	10.1	87.5
实施例 10	0.9	630	135	9.1	81.4
对比例 1	0.8	150	147	11.1	79.5
对比例 2	0.6	130	134	11.4	73.6
对比例 3	0.8	125	125	12.7	78.2
对比例 4	0.7	148	150	12.9	60.3
对比例 5	0.4	120	145	15	34.0
对比例 6	0.4	130	150	16	24
对比例 7	0.4	138	150	16	24

通过上述实施例、对比例和表 1 的结果可以看出，本发明提供的复合

ZSM-5 分子筛的单个晶体包括主晶体和孪晶，所述主晶体的[010]晶面被所述孪晶的[110]晶面所覆盖，使得复合 ZSM-5 分子筛单个晶体的外表面的正弦形孔道开口与直通孔道开口的数量比较高，大于 0.8；且复合 ZSM-5 分子筛的表面 10nm 以内的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比 Y_1 、复合 ZSM-5 分子筛整体的 Si 元素与 Al 元素的摩尔比 Y_2 的数据显示，本发明的复合 ZSM-5 分子筛的表面贫铝，内部富铝；相比对比例 1-7 的结果数据，本发明的复合 ZSM-5 分子筛应用于甲苯甲醇烷基化反应制备对二甲苯，能够有效提高甲苯甲醇烷基化制对二甲苯反应中对二甲苯的选择性。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。