



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106672995 B

(45)授权公告日 2018.10.12

(21)申请号 201510750230.4

(22)申请日 2015.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106672995 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(73)专利权人 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

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72)发明人 柳伟 杜艳泽 秦波 张晓萍
董立廷 阮彩安

(51)Int.Cl.
C01B 39/24(2006.01)

(56)对比文件

CN 101239324 A,2008.08.13,
US 5208197 A1,1993.05.04,
CN 101759198 A,2010.06.30,
CN 104591214 A,2015.05.06,
JP 特开平5-138031 A,1993.06.01,
CN 1179400 A,1998.04.22,
CN 1417117 A,2003.05.14,
US 2008/0171901 A1,2008.07.17,
CN 101450320 A,2009.06.10,
王栋 等.Y型分子筛改性工艺的优化.《应用
化工》.2013,第42卷(第12期),全文.

审查员 刘丹

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种改性Y型分子筛及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种改性Y型分子筛及其制备方法,所述制备方法如下:(1)以NaY沸石为原粉在铵盐溶液中进行铵盐离子交换至Na₂O重量含量小于3.0%;(2)对步骤(1)中得到的铵交换后的Y分子筛进行水热处理;(3)步骤(2)得到的水热处理Y分子筛在钠盐溶液中进行钠离子交换;(4)将步骤(3)得到的Y分子筛进行氟硅酸铵脱铝补硅处理,经过滤、干燥、焙烧后得到最终改性Y型分子筛。该方法能够获得富含介孔结构的高硅、高结晶度的改性Y分子筛。

1. 一种改性Y分子筛的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 以NaY沸石为原粉在铵盐溶液中进行铵盐离子交换至Na₂O重量含量小于3.0%;

(2) 对步骤(1)中得到的铵交换后的Y分子筛进行水热处理;

(3) 步骤(2)得到的水热处理Y分子筛在钠盐溶液中进行钠离子交换;

(4) 将步骤(3)得到的Y分子筛采用氟硅酸铵进行处理后经过滤、干燥、焙烧后得到最终改性Y型分子筛;

所述最终改性分子筛的比表面积为500~800m²/g,孔容0.3~1.0ml/g,其中2~7nm的二次孔容占比40%以上,红外酸量0.2~1.2mmol/g,Na₂O质量含量小于0.15%,SiO₂/Al₂O₃摩尔比8~120,晶胞常数2.425~2.445,相对结晶度70%以上,2~7nm的二次孔容占比同结晶度的乘积为45%以上。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述分子筛2~7nm的二次孔容占比为50~70%,2~7nm的二次孔容占比同结晶度的乘积为50%~65%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述铵盐离子交换过程如下:以NaY沸石为原料在铵盐溶液中,60~120℃下交换1~3小时,交换次数为1~4次,得到交换后的NaY沸石,Na₂O质量含量小于2.5%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中NaY沸石原料的硅铝摩尔比为3~6,氧化钠质量百分含量6%~7%;铵盐是氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵或草酸铵中的一种或几种,铵盐溶液浓度0.3~6.0mol/L。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)水热处理条件为:温度为500~700℃,压力为0.01~0.5MPa,处理时间为1.0~6.0小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述钠盐离子交换过程如下:以步骤(2)中水热处理后的Y分子筛为原料放入钠盐溶液中,60~120℃下交换1~3小时,交换次数为1~4次,得到交换后的NaY沸石,Na₂O质量含量不小于2.0%。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:钠盐是氯化钠、硝酸钠、硫酸钠、柠檬酸钠、草酸钠中的一种或几种,钠盐溶液浓度0.3~6.0mol/L。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:钠盐溶液中添加丙三醇,丙三醇在溶液中浓度为0.1~2.0 mol/L。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:将步骤(3)得到的Y分子筛按照液固质量比3:1~20:1与氟硅酸铵水溶液混合,其中氟硅酸铵溶液中氟硅酸铵浓度为0.01~2.0mol/L,于50~100℃处理0.5~6小时。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:将步骤(3)得到的Y分子筛按照液固质量比5:1~10:1与氟硅酸铵水溶液混合,其中氟硅酸铵溶液中氟硅酸铵浓度为0.1~1.5 mol/L。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中的氟硅酸铵处理过程中,氟硅酸铵溶液中添加硝酸、盐酸、醋酸、柠檬酸、草酸中的一种或几种。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于:添加的酸的浓度以H⁺计为0.1~0.7mol/L。

一种改性Y型分子筛及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性Y型分子筛及其制备方法,具体地说涉及一种富含介孔结构的高硅、高结晶度的改性Y分子筛及其制备方法。

背景技术

[0002] 加氢裂化技术具有原料适应性强、生产方案灵活、目的产品选择性高以及产品质量好等诸多优点,在原油轻质化以及清洁燃料生产过程中发挥了重要的作用。对于加氢裂化过程,其核心是加氢裂化催化剂,加氢裂化催化剂是典型的双功能催化剂,其活性中心由加氢中心和裂化中心共同构成。加氢裂化催化剂的加氢活性中心通常以元素周期表中第VI族和第VIII族的活性金属硫化物形式存在,而加氢裂化催化剂的裂化活性中心通常由分子筛来实现。对于加氢裂化过程,Y型分子筛由于具有三维超笼和四面体走向的12员环大孔、开放的孔道结构,适合于大分子反应物质的接触及反应,在加氢裂化催化剂中应用最为广泛。在实际应用过程中,NaY分子筛原粉由于其硅铝比较低、水热稳定性较差不利于工业装置高温及水蒸气环境下使用时活性温度性较差,通常需要提高Y分子筛的硅铝比、提高Y分子筛晶胞收缩程度以提高其耐水、耐氮能力和反应性能。此外,对于加氢裂化反应过程,为了提高大分子反应物的可接近性,提高目的产品选择性,减少二次裂解反应发生,通常需要分子筛的二次孔孔容要尽可能的大,以利于提高生成中间产物在分子筛孔道内的扩散。因此,需要对NaY分子筛进行适当的改性处理以便满足实际需求。通常Y型分子筛的改性技术包括水热改性法,用EDTA、 SiCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、光气或草酸等化学脱铝改性法,以及使用酸、碱、盐式络合剂的水热与化学脱铝相结合等改性方法。

[0003] 中国专利CN96120016.2公开了一种高硅结晶度Y型分子筛及其制备方法,以 NH_4NaY 为反应原料,首先用六氟硅酸铵脱铝补硅,然后进行水热处理,最后再用铝盐溶液处理,所得Y分子筛在深度脱铝的同时,保持了较高的结晶度,但是,所得改性Y分子筛孔容应该较低,不利于大分子反应物的接触、反应;

[0004] 美国专利US4036739公开了一种加氢裂化方法,其中公开了一种Y型分子筛的改性方法,在 $315\sim 899^\circ\text{C}$ 的温度下,并与至少 0.5psi 水蒸气接触处理一段时间,所得改性Y分子筛晶胞常数为 $2.440\sim 2.464\text{nm}$;将处理后的Y分子筛进行铵交换,得到钠含量小于1%的中间物;然后,得到晶胞常数小于 2.440nm 的改性Y分子筛,但是,由于该处理过程较为苛刻,使得获得的改性Y分子筛结晶度破坏严重,结晶度较低,影响了其使用性能。

[0005] 现有Y型分子筛改性技术存在着脱铝深度、硅铝比、二次孔容与结晶度难以兼顾的问题,当脱铝深度加大、硅铝比提高、二次孔结构增加时,结晶度往往破坏较大;反之亦成立。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种改性Y型分子筛及其制备方法,该方法能够获得富含介孔结构的高硅、高结晶度的改性Y分子筛。

[0007] 一种改性Y分子筛,所述分子筛的比表面积 $500\sim 800\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $0.3\sim 1.0\text{ml}/\text{g}$,其中 $2\sim 7\text{nm}$ 的二次孔容占比40%以上,一般为50~70%,红外酸量 $0.2\sim 1.2\text{mmol}/\text{g}$, Na_2O 质量含量小于0.15%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 $8\sim 120$,晶胞常数 $2.425\sim 2.445$,相对结晶度70%以上,一般在75%~130%, $2\sim 7\text{nm}$ 的二次孔容占比同结晶度的乘积为45%以上,优选50%~65%。

[0008] 本发明改性Y分子筛制备方法如下:

[0009] (1)以NaY沸石为原粉在铵盐溶液中进行铵盐离子交换至 Na_2O 重量含量小于3.0%;

[0010] (2)对步骤(1)中得到的铵交换后的Y分子筛进行水处理;

[0011] (3)步骤(2)得到的水处理Y分子筛在钠盐溶液中进行钠离子交换;

[0012] (4)步骤(3)得到的Y分子筛采用氟硅酸铵进行处理后经过滤、干燥、焙烧得到最终改性Y型分子筛。

[0013] 步骤(1)中所述铵盐离子交换过程如下:以NaY沸石为原料放入铵盐水溶液中, $60\sim 120^\circ\text{C}$ 下,优选 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 下,交换 $1\sim 3$ 小时,交换次数为 $1\sim 4$ 次,得到交换后的NaY沸石, Na_2O 质量含量小于2.5%;其中NaY沸石原料的硅铝摩尔比为 $3\sim 6$,氧化钠质量百分含量6%~7%;铵盐是氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵或草酸铵中的一种或几种,铵盐水溶液浓度 $0.3\sim 6.0\text{mol}/\text{L}$,优选 $1.0\sim 3.0\text{mol}/\text{L}$ 。

[0014] 步骤(2)所述水处理过程是在自身水蒸气或通入水蒸气的条件下,水处理条件为:温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,压力为 $0.01\sim 0.5\text{MPa}$,处理时间为 $1.0\sim 6.0$ 小时。

[0015] 步骤(3)中所述钠盐离子交换过程如下:以步骤(2)中水热Y分子筛为原料在钠盐水溶液中, $60\sim 120^\circ\text{C}$ 下,优选 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 下,交换 $1\sim 3$ 小时,交换次数为 $1\sim 4$ 次,得到交换后的NaY沸石, Na_2O 质量含量不小于2.0%;钠盐是氯化钠、硝酸钠、硫酸钠、柠檬酸钠、草酸钠中的一种或几种,钠盐水溶液浓度 $0.3\sim 6.0\text{mol}/\text{L}$,优选 $1.0\sim 3.0\text{mol}/\text{L}$ 。优选在钠盐溶液中添加丙三醇,丙三醇在钠盐溶液中浓度为 $0.1\sim 2.0\text{mol}/\text{L}$,优选 $0.1\sim 2.0\text{mol}/\text{L}$,丙三醇的加入能够进一步同时提高二次孔容与结晶度。

[0016] 步骤(4)中所述的氟硅酸铵处理为本领域技术人员熟知的方法,将步骤(3)得到的Y分子筛按照液固质量比 $3:1\sim 20:1$,优选 $5:1\sim 10:1$ 与氟硅酸铵水溶液混合,其中氟硅酸铵溶液中氟硅酸铵浓度为 $0.01\sim 2.0\text{mol}/\text{L}$,优选 $0.1\sim 1.5$,于 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 处理 $0.5\sim 6$ 小时;

[0017] 步骤(4)中的氟硅酸铵处理过程中,氟硅酸铵溶液中可以添加硝酸、盐酸、醋酸、柠檬酸、草酸等无机酸或有机酸以更好的脱除分子筛中的非骨架铝,无机酸和/或有机酸的浓度以 H^+ 计为 $0.1\sim 0.7\text{mol}/\text{L}$,优选 $0.2\sim 0.5\text{mol}/\text{L}$ 。

[0018] 本发明过程首先通过对NaY原粉氨交换以降低分子筛Na含量,提高水处理效率,并减少水处理过程骨架破坏程度。水处理后的Y分子筛通过补充Na离子,促进后续氟硅酸铵处理过程的脱铝补硅反应进行。因此,本发明过程同时提高了水处理和氟硅酸铵处理效率,制备出同时具有较高二次孔容与结晶度的改性Y分子筛。

具体实施方式

[0019] 下一步通过实施例进一步描述本发明的技术特点,但这些实施例不能限制本发明。以下实施例中的%如无特殊标记均为质量百分含量。

[0020] 实施例1

[0021] (1)取实验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 的硝酸铵按照液固比

4:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.3%;

[0022] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0023] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用浓度为2.0mol/L的硝酸钠按照液固比5:1混合,70℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为3.0%;

[0024] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比5:1与0.8mol/L的氟硅酸铵溶液混合打浆,90℃处理2小时;

[0025] (5)经步骤(4)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得实施例1分子筛,编号为Y-1。

[0026] 实施例2

[0027] (1)取实验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为2.0mol/L的氯化铵按照液固比5:1混合,85℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为1.7%;

[0028] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛530℃,0.1Mpa下水热处理1.5小时;

[0029] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用浓度为1.5mol/L的硝酸钠按照液固比5:1混合,80℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.6%;

[0030] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比5:1与浓度为0.5mol/L的氟硅酸铵溶液混合打浆,95℃处理2小时;

[0031] (5)经步骤(4)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时获得实施例2分子筛,编号为Y-2。

[0032] 实施例3

[0033] (1)取实验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.2mol/L的硝酸铵按照液固比3:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.5%;

[0034] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0035] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用浓度为1.7mol/L的氯化钠溶液按照液固比5:1混合,65℃交换1小时,重复此过程3次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.8%;

[0036] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比10:1与浓度为0.7mol/L的氟硅酸铵溶液混合打浆,85℃处理2小时;

[0037] (5)经步骤(4)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得实施例3分子筛,编号为Y-3。

[0038] 实施例4

[0039] (1)取实验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硫酸铵按照液固比4:1混合,95℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为1.5%;

[0040] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛650℃,0.1Mpa下水热处理1.5小时;

[0041] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用浓度为3.0mol/L的硝酸钠按照液固比5:1混合,85℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为3.8%;

[0042] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比7:1与浓度为1.8mol/L的氟硅酸铵溶液混合打浆,75℃处理2小时;

[0043] (5)经步骤(4)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得实施例4分子筛,编号为Y-4。

[0044] 实施例5

[0045] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硫酸铵按照液固比4:1混合,90℃交换2小时,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.0%;

[0046] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛600℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0047] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用浓度为3.0mol/L的硝酸钠按照液固比5:1混合,85℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为3.8%;

[0048] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比5:1与氟硅酸铵与柠檬酸的混合溶液中混合打浆,80℃处理2小时,其中混合溶液中氟硅酸铵浓度0.5mol/L,柠檬酸溶液浓度以H⁺计为0.2mol/L;

[0049] (5)步骤(4)获得的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得实施例5分子筛,编号为Y-5。

[0050] 实施例6

[0051] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硫酸铵按照液固比4:1混合,95℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为1.5%;

[0052] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛580℃,0.1Mpa下水热处理1.5小时;

[0053] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用浓度为3.0mol/L的硝酸钠按照液固比5:1混合,85℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为3.8%;

[0054] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比6:1与氟硅酸铵与硝酸的混合溶液中混合打浆,90℃处理2小时,其中混合溶液中氟硅酸铵浓度1.5mol/L,硝酸溶液浓度以H⁺计为0.4mol/L;

[0055] (5)步骤(4)获得的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得实施例6分子筛,编号为Y-6。

[0056] 实施例7

[0057] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硫酸铵按照液固比4:1混合,95℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为1.5%;

[0058] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛580℃,0.1Mpa下水热处理1.5小时;

[0059] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛用硝酸钠与丙三醇浓度分别为3.0mol/L和0.2mol/L的混合溶液按照液固比5:1混合,85℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为4.2%;

[0060] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比6:1与氟硅酸铵与硝酸的混合溶液中混合打浆,90℃处理2小时,其中混合溶液中氟硅酸铵浓度1.5mol/L,硝酸溶液浓度以H⁺计为0.4mol/L;

[0061] (5)步骤(4)获得的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得实施例6分子筛,编号为Y-7。

[0062] 比较例1

[0063] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比4:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.3%;

[0064] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0065] (3)步骤(2)所得的分子筛按照液固比5:1与0.8mol/L的氟硅酸铵溶液混合打浆,90℃处理2小时;

[0066] (4)经步骤(3)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得比较例1分子筛,编号为BY-1。

[0067] 比较例2

[0068] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比4:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.3%;

[0069] (2)步骤(3)所得的分子筛按照液固比5:1与蒸馏水混合,然后,加入浓度为0.8mol/L的氟硅酸铵溶液100ml,90℃处理2小时;

[0070] (3)对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0071] (4)经步骤(3)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得比较例2分子筛,编号为BY-2。

[0072] 比较例3

[0073] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.0mol/L的硝酸铵按照液固比4:1混合,60℃交换1小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.8%;

[0074] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛550℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0075] (4)步骤(3)所得的分子筛按照液固比5:1与蒸馏水混合,然后,加入浓度为1.5mol/L的氟硅酸铵溶液100ml,95℃处理2小时;

[0076] (5)经步骤(4)氟硅酸铵处理后的Y分子筛,120℃干燥2小时,获得比较例3分子筛,编号为BY-3。

[0077] 比较例4

[0078] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比4:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.3%;

[0079] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛580℃,0.1Mpa下水热处理2小时获得比较例4分子筛,编号为BY-4。

[0080] 比较例5

[0081] (1)取试验室制备的NaY分子筛原粉200g,用浓度为1.5mol/L的硝酸铵按照液固比4:1混合,80℃交换2小时,重复此过程2次,交换后的Y分子筛中Na含量以Na₂O计为2.3%;

[0082] (2)对步骤(1)得到的Y分子筛580℃,0.1Mpa下水热处理2小时;

[0083] (3)对步骤(2)得到的Y分子筛按照液固比10:1与柠檬酸溶液混合打浆后,85℃处理2h,柠檬酸浓度以H⁺计0.5mol/L,然后,过滤后,120℃干燥2小时,获得比较例5分子筛,编号为BY-5。

[0084] 实施例1~7与比较例1~5改性Y分子筛的理化性质列于下表1。

[0085] 表1 实施例和比较例分子筛分析结果

[0086]

波数分 子筛	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7	BY- 1	BY- 2	BY- 3	BY- 4	BY- 5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	19	18.5	25	62	48	70	75	15	22	14	6.0	27
沸石晶 度, %	96	95	100	99	108	120	125	72	94	76	62	75
晶胞参 数, nm	2.43	2.44	2.43	2.42	2.43	2.42	2.42	2.44	2.43	2.44	2.44	2.43
孔容, ml/g	0.50	0.44	0.48	0.66	0.55	0.54	0.52	0.52	0.36	0.48	0.36	0.52
比表面 积, m ² /g	666	688	720	705	700	710	715	660	660	580	568	547
2-7nm 之间二 次孔比 例, %	58	54	48	56	52	50	55	52	32	45	43	53
红外测 量 1800-800 cm ⁻¹ 的 吸收 强度, % 2-7nm 之间二 次孔比 例的 差值 的 绝对 值, %	0.78	0.96	0.85	0.30	0.46	0.28	0.24	0.80	0.72	0.82	1.2	0.38
2-7nm 之间二 次孔比 例的 差值 的 绝对 值, %	53.8	51.3	48	55.4	56.2	60	68.8	37.4	30.1	34.2	26.7	39.8