



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103121902 A

(43) 申请公布日 2013.05.29

(21) 申请号 201110369179.4

(22) 申请日 2011.11.18

(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上海石
油化工研究院

(72) 发明人 李亚男 徐菁 黄祖娟 金照生
杨为民

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 1/24 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

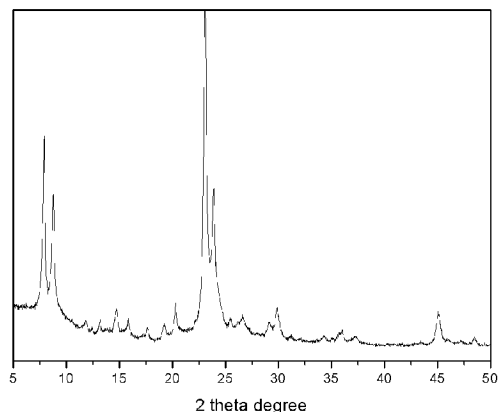
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

乙醇催化脱水制备乙烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种乙醇催化脱水制备乙烯的方法,主要解决现有技术中存在反应稳定性不好的问题。本发明通过采用以重量百分比浓度为5~100%的乙醇为原料,在反应温度为200~400℃,相对于乙醇的体积空速为0.1~15小时⁻¹条件下,反应原料与催化剂接触生成乙烯;其中所用的催化剂为无粘结剂ZSM-11分子筛的技术方案较好地解决了该问题,可用于乙醇脱水制备乙烯的工业生产中。



1. 一种乙醇催化脱水制备乙烯的方法,以重量百分比浓度为5~100%的乙醇为原料,在反应温度为200~400℃,相对于乙醇的体积空速为0.1~15小时⁻¹条件下,反应原料与催化剂接触生成乙烯;其中所用的催化剂为无粘结剂ZSM-11分子筛。

2. 根据权利要求1所述乙醇催化脱水制备乙烯的方法,其特征在于无粘结剂ZSM-11分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 200$ 。

3. 根据权利要求1所述乙醇催化脱水制备乙烯的方法,其特征在于反应温度为220~350℃,相对于乙醇的体积空速为0.5~10小时⁻¹。

乙醇催化脱水制备乙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙醇催化脱水制备乙烯的方法。

背景技术

[0002] 乙烯作为基本的有机化工原料和石油化工业的龙头产品,被誉为“石油化工之母”,主要用于生产聚乙烯、环氧乙烷/乙二醇、二氯乙烷、苯乙烯、醋酸乙烯等化学品。随着化工、能源、材料等乙烯衍生物产业的快速发展,乙烯的需求在不断增加。目前乙烯主要来源于石脑油裂解。由于石油资源不可再生,渐趋枯竭,因而利用可再生的生物质资源发展生物能源和生物化工成为当前乃至今后经济发展的必然趋势。乙醇可通过植物淀粉或木质纤维经发酵获得,原料来源广泛、充足、且可再生,可满足大规模生物质化工产业发展的需要。因此,从乙醇脱水制乙烯具有部分或全部代替从石油获取乙烯的巨大潜力。乙醇脱水生产乙烯是传统的乙烯生产路线,在巴西、印度、巴基斯坦等一些石油资源匮乏的国家一直沿用此法生产乙烯。

[0003] 氧化铝型催化剂是目前工业上乙醇脱水制乙烯应用相对成熟的催化剂,上世纪 80 年代美国 Halcon 公司研制的代号为 Syndol 的催化剂性能最好,但是该催化剂与文献报道的沸石催化剂相比 [石油化工,1987,16(11):764-768],对反应条件要求苛刻,反应温度高,乙醇原料浓度要求高,导致整体能耗高。因此,开发能够在较低温度下,将较低浓度的乙醇高效地转化为乙烯的长寿命催化剂,已成为生物质由乙醇中间体制乙烯的关键。

[0004] ZSM-11 分子筛是高硅 ZSM 系列中的一员,20 世纪 70 年代初期由美国 Mobil 公司首先合成 [US 3709979],是椭圆形十元环二维直孔道 (0.51×0.55nm) 相交而成,属于微孔沸石,由于它没有笼,所以在催化过程中不易积碳,并且有极好的热稳定性、耐酸性、择形性、水蒸汽稳定性和疏水性。

[0005] 胡耀池等 [化学与生物工程,2007,24(2):19-21] 分别考察了过渡金属铁、锰和钴改性 HZSM-5 对乙醇脱水制乙烯的影响,并对催化效果最好的催化剂进行了反应条件的优化。结果表明:Co/HZSM-5 的催化性能最好,使用该催化剂在 220℃、质量空速 2.5 小时⁻¹、乙醇体积分数为 60% 的反应条件下,乙醇的转化率和乙烯的选择性分别高达 99.6% 和 99.3%,但没有稳定性数据。

[0006] 潘履让等在专利中 [CN1009363B,1990] 介绍了代号为 NKC-03A 沸石催化剂,该催化剂可使用反应温度范围 250~390℃,空速 1~5 小时⁻¹,单程使用周期可以超过 4 个月。但该催化剂低温段稳定性不高,反应温度很快就提升到 300℃ 以上。

[0007] Sirinapa 等 [Int. J. Appl. Sci. Eng.,2006,4(1):21-32] 研究了过渡金属改性的 MOR 沸石对乙醇转化成乙烯的催化性能。结果发现,Zn 和 Zn-Ag 负载的 MOR 催化剂具有高的乙烯选择性,10% 乙醇,350℃,空速 1.0 小时⁻¹,反应 1 小时后,Zn/MOR 催化剂,乙醇转化率 100%,产物中乙烯含 96.6% (摩尔),Zn-Ag/MOR 催化剂,乙醇转化率 100%,产物中乙烯含 98.0% (摩尔),但是也没有稳定性数据。

[0008] Paula 等 [Catal. Lett.,2002,80(3-4):99-102] 研究了含 Nb 的 AM-11 沸石对醇

类（乙醇、1-丙醇、1-丁醇）脱水制烯烃的催化性能。反应温度 300℃, WHSV = 2 小时⁻¹ 条件下, 乙醇转化率和乙烯选择性都达到 100%, 但稳定性只有 17 小时。

[0009] Raymond 等 [US4847223, 1989] 详细介绍了通过在 ZSM-5 分子筛中加入 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.5 ~ 7%) 的催化剂, 在 170-225℃ 温度范围都有较好的催化性能; 当 Si/Al 在 5 ~ 50 范围, 在 205℃, 乙醇的转化率达到 99.2%, 乙烯的选择性为 95.6%。但是, 该催化剂的使用寿命很短。

[0010] 综上所述, 以往技术中采用的沸石催化剂存在稳定性不好的缺点。

发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题是以往技术中存在反应稳定性不好的问题, 提供一种新的乙醇催化脱水制备乙烯的方法。该方法具有催化活性高、选择性高、反应稳定性好的特点。

[0012] 为了解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案如下: 一种乙醇催化脱水制备乙烯的方法, 以重量百分比浓度为 5 ~ 100% 的乙醇为原料, 在反应温度为 200 ~ 400℃, 相对于乙醇的体积空速为 0.1 ~ 15 小时⁻¹ 条件下, 反应原料与催化剂接触生成乙烯; 其中所用的催化剂为无粘结剂 ZSM-11 分子筛。

[0013] 上述技术方案中, 无粘结剂 ZSM-11 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 200$ 。反应温度优选范围为 220 ~ 350℃, 相对于乙醇的体积空速优选范围为 0.5 ~ 10 小时⁻¹。

[0014] 本发明中无粘结剂 ZSM-11 分子筛通过如下步骤制备: a) 以选自以硅藻土、水玻璃、硅溶胶或白炭黑中的至少一种为硅源, 以选自偏铝酸钠、硫酸铝或硝酸铝中的至少一种为铝源, 加入氢氧化钠水溶液进行混合, 捏匀, 成型, 干燥, 得到前驱体 I。前驱体 I 中原料按照摩尔比计为 $1 \sim 20\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 20 \sim 200\text{SiO}_2$ 。b) 将前驱体 I 在含有四丁基铵阳离子的水溶液蒸汽中, 在 100 ~ 200℃ 条件下处理 2 ~ 25 天, 所得产物经水洗、脱模板剂、氨交换、焙烧, 得到无粘结剂 ZSM-11 分子筛; 四丁基铵阳离子的水溶液与前驱体 I 的重量比为 0.5 ~ 10, 四丁基铵阳离子的水溶液质量浓度 5 ~ 80%。

[0015] 上述技术方案中, 前驱体 I 捏合成型过程中可以加入或不加入助挤剂, 助挤剂选自田菁粉或淀粉中的至少一种, 助挤剂的用量为前驱体 I 重量的 1 ~ 10%。四丁基铵阳离子优选四丁基溴化铵或四丁基氢氧化铵中的至少一种。前驱体 I 优选在 130 ~ 180℃ 条件下处理 5 ~ 20 天, 形成无粘结剂 ZSM-11 分子筛。

[0016] 本发明中无粘结剂 ZSM-11 分子筛也可通过如下步骤制备: a) 以选自以硅藻土、水玻璃、硅溶胶或白炭黑中的至少一种为硅源, 以选自偏铝酸钠、硫酸铝或硝酸铝中的至少一种为铝源, 加入 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 300$ 的 ZSM-11 分子筛粉末进行混合, 捏匀, 成型, 干燥, 得到前驱体 I。其中以重量百分比计, ZSM-11 分子筛占前驱体 I 的重量百分比为 0.5 ~ 90%, 前驱体 I 中 ZSM-11 分子筛粉末之外的硅铝原料按照重量比计为 $0 \sim 15\text{Na}_2\text{O} : 0 \sim 6\text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2$ 。b) 将前驱体 I 在含有四丁基铵阳离子的水溶液蒸汽中, 在 100 ~ 200℃ 条件下处理 1 ~ 15 天, 所得产物经水洗、脱模板剂、氨交换、焙烧, 得到无粘结剂 ZSM-11 分子筛; 四丁基铵阳离子的水溶液与前驱体 I 的重量比为 0.5 ~ 10, 四丁基铵阳离子的水溶液质量浓度 5 ~ 80%。

[0017] 上述技术方案中, ZSM-11 分子筛粉末 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 优选 40 ~ 150, 以重量百分比计,

ZSM-11 分子筛占前躯体 I 的重量百分比优选为 1 ~ 60%。前躯体 I 捏合成型过程中可以加入或不加入助挤剂,助挤剂选自田菁粉、淀粉中的至少一种,助挤剂的用量为前躯体 I 重量的 1 ~ 10%。四丁基铵阳离子优选四丁基溴化铵或四丁基氢氧化铵中的至少一种。前躯体 I 优选在 120 ~ 180°C 条件下处理 2 ~ 10 天,形成无粘结剂 ZSM-11。

[0018] 本发明中催化剂的寿命判断依据是经过相同时间反应后,通过差热分析得到催化剂的积碳总量,从而得到单位时间催化剂的积碳百分比量,即积碳速率(单位:%/小时)。该积碳速率越大,催化剂对应的失活速率就越快,催化剂的寿命就越短。

[0019] 沸石分子筛具有独特的性能,广泛应用于催化领域。一般合成的沸石分子筛呈粉末状,在催化应用中受到很大的限制,要作为催化剂,必须先将粉末状沸石分子筛和粘结剂成型,使催化剂具有一定的宏观尺寸。如此操作造成沸石分子筛有效表面积减少,同时,粘结剂在一定程度上堵塞了沸石分子筛的孔道,使反应物的扩散受到了影响。本发明通过采用将无粘结剂 ZSM-11 分子筛作为催化剂,不仅可利用的有效表面积大,催化活性位多;而且具有丰富的孔结构,孔道开放,在一定程度上消除了扩散的影响,使催化剂能够得到更有效的利用;同时避免了粘结剂成型堵塞分子筛孔道的缺点,无粘结剂 ZSM-11 分子筛孔道畅通,利于反应物及产物的扩散,抑制反应过程中积碳的形成,因此具有更好的催化性能。以重量百分比浓度为 75% 的乙醇水溶液为原料,在反应温度为 260°C,相对于乙醇水溶液的体积空速为 8 小时⁻¹ 条件下,乙醇转化率可达 99.3%,乙烯选择性可达 98.0%,积碳速率降低了 47.8%,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0020] 图 1 为【实施例 1】合成的无粘结剂 ZSM-11 分子筛的 XRD 谱图。

[0021] 图 1 中,X-射线衍射图谱在 23.0,23.9,7.9,8.8 和 45.1 度处有强的衍射峰,说明该沸石具有 MEL 拓扑结构,是 ZSM-11 沸石。

[0022] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0023] 【实施例 1】

[0024] 称取 7.4 克硅溶胶(SiO₂ 重量含量 40%),再加入偏铝酸钠、40% 氢氧化钠水溶液,使摩尔比为:6.36Na₂O : Al₂O₃ : 80.22SiO₂,并加入水进行混合,捏匀并挤条成型。之后 100°C 干燥 1 小时,切粒。在反应釜中预先加入 2 克四丁基溴化铵和 10 克蒸馏水的混合物,混合物上方放置不锈钢网,将成型后的分子筛置于不锈钢网上,密封反应釜。将反应釜在 150°C 进行气固相处理 10 天。产物取出后经水洗、120°C 干燥 10 小时后在 550°C 焙烧 5 小时去除模板剂,样品的 XRD 表征结果见图 1。之后将所得材料在 80°C 用 10% 重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120°C 干燥 10 小时,在 550°C 焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0025] 催化剂的性能评价在常压固定床反应装置上进行,采用内径为 10 毫米的不锈钢反应器,催化剂装填量为 10 毫升,反应温度为 250°C,常压下反应,原料为 95% 乙醇,空速 1 小时⁻¹。反应产物经气液分离后分别分析,气相采用 HP6890 气相色谱,Al₂O₃ 柱子,氢火焰检测器;液相采用 HP4890,Plot Q 毛细管柱子,氢火焰检测器。反应 2 天结果见表 1。

[0026] 【实施例 2】

[0027] 称取 7.4 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%), 再加入偏铝酸钠、40% 氢氧化钠水溶液, 使摩尔比为 : $8\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 100\text{SiO}_2$, 并加入水进行混合, 捏匀并挤条成型。之后 120°C 干燥 1 小时, 切粒。在反应釜中预先加入 2 克四丁基氢氧化铵和 10 克蒸馏水的混合物, 混合物上方放置不锈钢网, 将成型后的分子筛置于不锈钢网上, 密封反应釜。将反应釜在 170°C 进行气固相处理 5 天。产物取出后经水洗、120°C 干燥 10 小时后在 550°C 焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80°C 用 10% 重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次, 水洗 2 次, 120°C 干燥 10 小时, 在 550°C 焙烧 5 小时, 得到催化剂。

[0028] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能, 反应条件及结果见表 1。

[0029] 【实施例 3】

[0030] 称取 7.4 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%), 再加入偏铝酸钠、40% 氢氧化钠水溶液, 使摩尔比为 : $4\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 60\text{SiO}_2$, 并加入水进行混合, 捏匀并挤条成型。之后 120°C 干燥 2 小时, 切粒。在反应釜中预先加入 7 克四丁基氢氧化铵和 10 克蒸馏水的混合物, 混合物上方放置不锈钢网, 将成型后的分子筛置于不锈钢网上, 密封反应釜。将反应釜在 180°C 进行气固相处理 3 天。产物取出后经水洗、120°C 干燥 10 小时后在 550°C 焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80°C 用 10% 重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次, 水洗 2 次, 120°C 干燥 10 小时, 在 550°C 焙烧 5 小时, 得到催化剂。

[0031] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能, 反应条件及结果见表 1。

[0032] 【实施例 4】

[0033] 称取 7.4 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%), 再加入偏铝酸钠、40% 氢氧化钠水溶液, 使摩尔比为 : $11\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 150\text{SiO}_2$, 并加入水进行混合, 捏匀并挤条成型。之后 120°C 干燥 3 小时, 切粒。在反应釜中预先加入 10 克四丁基氢氧化铵和 20 克蒸馏水的混合物, 混合物上方放置不锈钢网, 将成型后的分子筛置于不锈钢网上, 密封反应釜。将反应釜在 130°C 进行气固相处理 20 天。产物取出后经水洗、120°C 干燥 10 小时后在 550°C 焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80°C 用 10% 重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次, 水洗 2 次, 120°C 干燥 10 小时, 在 550°C 焙烧 5 小时, 得到催化剂。

[0034] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能, 反应条件及结果见表 1。

[0035] 【实施例 5】

[0036] 称取 50 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 40 的 ZSM-11 分子筛, 加入 100 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%), 再加入 4 克偏铝酸钠, 再加入 2 克氢氧化钠, 并加入水进行混合, 捏匀并挤条成型。之后 120°C 干燥 10 小时, 切粒。在反应釜中预先加入 25 克四丁基溴化铵和 100 克蒸馏水的混合物, 混合物上方放置不锈钢网, 将成型后的分子筛置于不锈钢网上, 密封反应釜。将反应釜在 150°C 进行气固相处理 6 天。产物取出后经水洗、120°C 干燥 10 小时后在 550°C 焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80°C 用 10% 重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次, 水洗 2 次, 120°C 干燥 10 小时, 在 550°C 焙烧 5 小时, 得到催化剂。

[0037] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能, 反应条件及结果见表 1。

[0038] 【实施例 6】

[0039] 称取 40 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 80 的 ZSM-11 分子筛, 加入 100 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%), 再加入 2 克偏铝酸钠, 再加入 2 克氢氧化钠, 并加入水进行混合, 捏匀并挤条成型。之后 120°C 干燥 10 小时, 切粒。在反应釜中预先加入 25 克四丁基氢氧化铵和 100 克

蒸馏水的混合物,混合物上方放置不锈钢网,将成型后的分子筛置于不锈钢网上,密封反应釜。将反应釜在 170℃进行气固相处理 5 天。产物取出后经水洗、120℃干燥 10 小时后在 550℃焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80℃用 10%重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120℃干燥 10 小时,在 550℃焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0040] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能,反应条件及结果见表 1。

[0041] 【实施例 7】

[0042] 称取 15 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 120 的 ZSM-11 分子筛,加入 100 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%),再加入 2 克偏铝酸钠,再加入 2.4 克氢氧化钠,并加入水进行混合,捏匀并挤条成型。之后 120℃干燥 10 小时,切粒。在反应釜中预先加入 15 克四丁基氢氧化胺和 100 克蒸馏水的混合物,混合物上方放置不锈钢网,将成型后的分子筛置于不锈钢网上,密封反应釜。将反应釜在 170℃进行气固相处理 3 天。产物取出后经水洗、120℃干燥 10 小时后在 550℃焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80℃用 10%重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120℃干燥 10 小时,在 550℃焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0043] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能,反应条件及结果见表 1。

[0044] 【实施例 8】

[0045] 称取 15 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 150 的 ZSM-11 分子筛,加入 100 克硅溶胶 (SiO_2 重量含量 40%),再加入 2 克偏铝酸钠,再加入 3 克氢氧化钠,并加入水进行混合,捏匀并挤条成型。之后 120℃干燥 10 小时,切粒。在反应釜中预先加入 20 克四丁基氢氧化胺和 100 克蒸馏水的混合物,混合物上方放置不锈钢网,将成型后的分子筛置于不锈钢网上,密封反应釜。将反应釜在 130℃进行气固相处理 10 天。产物取出后经水洗、120℃干燥 10 小时后在 550℃焙烧 5 小时去除模板剂。之后将所得材料在 80℃用 10%重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120℃干燥 10 小时,在 550℃焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0046] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能,反应条件及结果见表 1。

[0047] 【对比例 1】

[0048] 将 NaZSM-11 分子筛原粉 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 70) 在 550℃焙烧 5 小时去除模板剂。所得材料在 80℃用 10%重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120℃干燥 10 小时,在 550℃焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0049] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能,反应条件及结果见表 1。

[0050] 【对比例 2】

[0051] 将 NaZSM-11 分子筛原粉 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 70) 与薄水铝石以 1 : 0.3 重量比例混合。向混合物中加入 0.5 摩尔 / 升硝酸溶液及田菁粉,捏匀并挤条成型,于 120℃干燥 10 小时,550℃焙烧 5 小时。所得材料在 80℃用 10%重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120℃干燥 10 小时,在 550℃焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0052] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能,反应条件及结果见表 1。

[0053] 【对比例 3】

[0054] 将 NaZSM-11 分子筛原粉 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 70) 与硅溶胶 (SiO_2 含量 40%) 以 1 : 0.75 重量比例混合。向混合物中加入田菁粉,捏匀并挤条成型,于 120℃干燥 10 小时,550℃焙烧 5 小时。所得材料在 80℃用 10%重量含量的硝酸铵水溶液交换 3 次,水洗 2 次,120℃干燥 10 小时,在 550℃焙烧 5 小时,得到催化剂。

[0055] 【对比例 4】

[0056] 按【实施例 1】的各步骤评价催化剂的性能,只是催化剂采用乙醇脱水制乙烯工业生产的活性氧化铝催化剂,反应条件及结果见表 1。

[0057] 表 1

[0058]

实施例	乙醇 浓度	温度 ℃	空速 小时 ⁻¹	乙醇转化率 %	乙烯选择性 %	积碳速率 %/小时
实施例 1	95%	250	1	99.3	98.3	0.034
实施例 2	75%	260	8	99.5	98.0	0.035
实施例 3	30%	280	5	99.9	98.1	0.038
实施例 4	10%	300	9	98.5	98.2	0.032
实施例 5	95%	250	1	99.2	98.1	0.033
实施例 6	75%	260	8	99.3	98.0	0.035
实施例 7	30%	280	5	99.2	98.4	0.039
实施例 8	10%	300	9	99.5	97.2	0.042
对比例 1	95%	250	1	97.1	95.6	0.062
对比例 2	75%	260	8	98.2	96.1	0.067
对比例 3	30%	280	5	98.1	96.5	0.058
对比例 4	95%	300	1	77.3	89.1	0.064

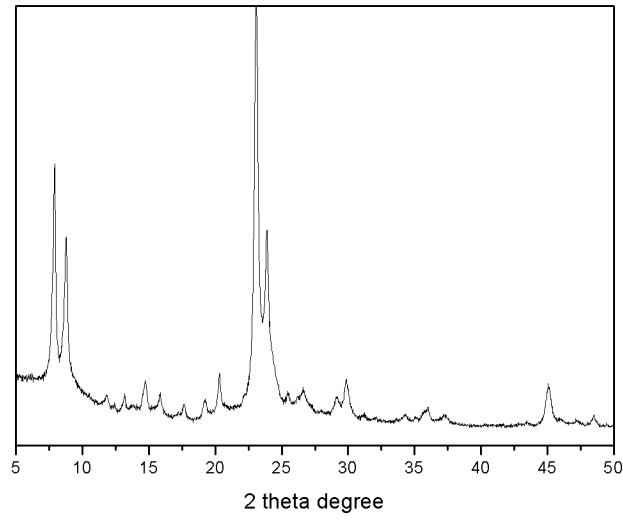


图 1