

一种复合层聚结型吸附剂及制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚结型吸附剂及制备方法，具体地说，涉及一种
5 以 X 分子筛为活性组分的吸附剂及其制备方法。

背景技术

对二甲苯(PX)是重要的基础化工原料，主要用于生产聚酯纤维。
目前，工业上普遍采用吸附分离方法从混合碳八芳烃中分离对二甲苯。
吸附分离技术包括可选择性吸附对二甲苯的吸附剂和连续逆流的模拟
10 移动床吸附分离工艺。其中，高性能吸附剂的使用是获得高纯度对二甲苯产品的关键。

工业用吸附分离对二甲苯吸附剂的活性组元多为 X 分子筛，将 X 分子筛与粘土按一定比例混合均匀，经滚球成型、干燥、焙烧和阳离子交换后得到吸附剂小球。抗压强度、选择性、吸附容量和传质性能
15 是评价吸附剂的重要指标。

US3997620 发现与 BaKX 相比，X 分子筛经过 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 交换后，虽然对二甲苯/间二甲苯(PX/MX)和对二甲苯/邻二甲苯(PX/OX)选择性有所降低，但是对二甲苯/乙苯(PX/EB)和对二甲苯/对二乙苯(PX/PDEB)选择性显著提高。

20 CN1275926A 公开了一种聚结型沸石吸附剂，活性组元为 Si/Al 原子比为 1~1.15 的 X 分子筛，粘结剂为可沸石化的粘土。经碱处理后可使粘土转化为 X 分子筛，获得较高的抗压强度和吸附容量。

CN1565718A 采用晶粒粒径为 0.1~0.4 微米的小晶粒 X 分子筛作为吸附剂的活性组元，以提高吸附剂的传质性能和提高吸附容量。

25 CN101497022A 公开了一种聚结型吸附剂及其制备方法，该方法通过在制备吸附剂的混合粉料中加入造孔剂，使转晶后的吸附剂颗粒内形成大量孔分布集中的晶间孔，从而显著提高吸附剂的传质性能。

US3558732 公开了一种以甲苯为解吸剂的混合碳八芳烃吸附分离对二甲苯的体系，所用吸附剂活性组分为 BaKX 分子筛，较之苯为解
30 吸剂的情况，具有更好的吸附选择性和产品纯度。

发明内容

本发明的目的是提供一种复合层聚结型吸附剂及制备方法，该吸附剂适用于采用轻质芳烃作为解吸剂的从 C₈ 芳烃中吸附分离 PX 的过程，具有较高的吸附选择性和良好的传质性能。

本发明提供一种复合层聚结型吸附剂，包括含低硅 X 分子筛的外
5 吸附剂层和含高硅 X 分子筛的内吸附剂层，所述的低硅 X 分子筛的氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.07~2.18，所述的高硅 X 分子筛的氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.2~2.5，以所述吸附剂的总量计，所述吸附剂包括 95.0~100 质量%的 X 分子筛和 0~5.0 质量%的基质，所述吸附剂中 X 分子筛的阳离子位为 II A 族金属占据或为 I A 族金属和 II A 族金属共同占据。

10 本发明采用高、低两种不同氧化硅/氧化铝摩尔比的 X 分子筛作为复合层聚结型吸附剂的活性组分，并将含高硅 X 分子筛的吸附剂置于内层，含低硅 X 分子筛的吸附剂置于外层。所述复合层聚结型吸附剂适用于从 C₈ 芳烃中吸附分离 PX，以轻质芳烃作为解吸剂的吸附分离过程，可提高分离目的产物的纯度，提高吸附分离装置的生产能力。

15 附图说明

图 1 为实例 1 制备的低硅 X 分子筛的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

图 2 为实例 1 制备的低硅 X 分子筛的扫描电镜 (SEM) 照片。

图 3 为实例 2 制备的低硅 X 分子筛的 SEM 照片。

图 4 为实例 3 制备的高硅 X 分子筛的 XRD 谱图。

20 图 5 为实例 3 制备的高硅 X 分子筛的 SEM 照片。

图 6 为小型模拟移动床吸附分离示意图。

具体实施方式

本发明所描述的任何实施方式均可以与本文中的一种或多种其他
25 实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明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是明显不合理的。

本发明的复合层聚结型吸附剂中，X 分子筛(也称为 X 型分子筛、X 沸石或 X 型沸石)为吸附活性组分。具体而言，本发明将含高硅 X 分子筛的吸附剂作为内层(以下，有时也简称为内层)，将含低硅 X 分子筛的吸附剂作为外层(以下，有时也简称为外层)制成复合层吸附剂。
30

本发明的复合层聚结型吸附剂中，外层吸附剂含低氧化硅/氧化铝

摩尔比的 X 分子筛(低硅 X 分子筛), 有利于提高吸附剂对二甲苯(PX)相对于乙苯(EB)的吸附选择性, 进行吸附分离时, 外层吸附剂可较少地将乙苯吸附于吸附剂中。另一方面, 内层吸附剂含高氧化硅/氧化铝摩尔比的 X 分子筛(高硅 X 分子筛), 能够提供更高的对二甲苯相对于间二甲苯(MX)以及对二甲苯相对于邻二甲苯(OX)的吸附选择性, 由此, 可以提高复合层吸附剂整体从 C₈ 芳烃中吸附分离 PX 的性能。

本发明吸附剂中, 以总量计的 X 分子筛含量是指吸附剂中含有的 X 分子筛的总含量, 其包括高硅 X 分子筛、低硅 X 分子筛和高岭土矿物转晶后生成的 X 分子筛。基质含量是指内层和外层中所含的基质总量。另外, X 分子筛阳离子位是指复合层聚结型吸附剂中所含 X 分子筛中所有的阳离子位。

可选地, 本发明所述的复合层聚结型吸附剂包括 95.0~99.5 质量%的 X 分子筛和 0.5~5.0 质量%的基质。所述的复合层聚结型吸附剂还可包括 97.0~99.5 质量%的 X 分子筛和 0.5~3.0 质量%的基质。

在本发明的一个实施方式中, 复合层聚结型吸附剂中低硅 X 分子筛的含量为 X 分子筛总量的 5~40 质量%、优选 10~40 质量%。

本发明中, 外层所述的低硅 X 分子筛的氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.07~2.18。外层所述的低硅 X 分子筛优选为 X 分子筛自聚体, 所述的自聚体由晶粒较小的纳米级 X 分子筛晶粒聚集而成。所述自聚体的粒径优选 1.0~3.0 微米、更优选 1.0~2.0 微米, 纳米级 X 分子筛的晶粒粒径优选 0.1~0.8 纳米。

本发明中, 内层所述的高硅 X 分子筛的氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.2~2.5, 优选 2.2~2.4。在本发明的一个实施方式中, 所述高硅 X 分子筛的晶粒粒径优选 0.1~2.5 微米、更优选 0.5~2.0 微米。

本发明中, 吸附剂中所述的基质为高岭土矿物经原位晶化转晶后的剩余物。所述的高岭土矿物选自高岭石、地开石、珍珠石、耐火石和埃洛石中的至少一种。

本发明所述吸附剂中, X 分子筛的阳离子位为 II A 族金属占据或为 I A 族金属和 II A 族金属共同占据。所述的 II A 族金属优选 Ba, I A 族金属优选 K、Li 和 Na 中的至少一种。当 X 分子筛的阳离子位由 Ba 离子和 I A 族金属离子共同占据时, 其中氧化钡与 I A 族金属氧化物的摩尔比(氧化钡/I A 族金属氧化物)为 2~60、优选 5~46。

本发明所述的复合层吸附剂优选为小球状，小球的平均粒径优选300~850微米。

本发明所述吸附剂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 滚球成型：将高硅X分子筛与粘结剂按88~95: 5~12的质量比混合均匀，放入转盘中边滚动边喷水，使固体聚集成小球，作为内核；再加入低硅X分子筛与粘结剂按88~95: 5~12的质量比混合的粉料，继续喷水滚动以形成小球外层，取粒径300~850微米的小球，干燥后于500~700℃焙烧，

(2) 原位晶化：取(1)步焙烧后的小球，用碱溶液进行原位晶化处理，然后干燥，所述的碱溶液为氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液，混合溶液中氢氧根离子浓度为0.1~3.0摩尔/升， $K^+/(Na^++K^+)$ 摩尔比为0.1~0.6，

(3) 离子交换：用IIA族金属的可溶性盐溶液或者用IIA族金属的可溶性盐和IA族金属的可溶性盐的溶液对(2)步干燥后的小球进行阳离子交换，然后干燥、活化。

上述方法中，(1)步是将X分子筛与粘结剂滚球成型，滚球时将不同氧化硅/氧化铝摩尔比的X分子筛分别与粘结剂混合，分成先后两批次滚动成型。即，先将高硅X分子筛与粘结剂的混合物滚动成小球，作为内核，即内吸附剂层，再加入低硅X分子筛与粘结剂的混合物滚动，形成小球外层，即形成外吸附剂层。

在本发明的一个实施方式中，(1)步滚球成型所用低硅X分子筛为加入的X分子筛总量的5~40质量%、优选10~40质量%。(1)步滚球成型所用高硅X分子筛与粘结剂的质量比优选10~15: 1，所用低硅X分子筛与粘结剂的质量比优选10~15: 1。

在本发明的一个实施方式中，所述粘结剂为高岭土矿物。所述高岭土矿物选自高岭石、地开石、珍珠石、耐火石、埃洛石或它们的混合物。所述高岭土矿物中晶化物质的质量分数至少为90%、优选93~99%。

在本发明的一个实施方式中，(1)步滚球成型的设备可为转盘、糖衣锅或滚筒。滚球成型时，将混合均匀的固体原料放入转动设备中，边滚动边喷水使固体粉末粘附团聚成小球。滚球时水的加入量为固体总质量的6~22%、优选6~16%。

(1) 步滚动成球后的小球，经过筛分，取粒径为 300~850 微米的小球，将其干燥、于 500~700℃焙烧制得吸附剂前体。所述干燥温度优选 60~110℃，时间优选 2~12 小时。在本发明的一个实施方式中，焙烧温度优选 520~600℃，时间优选 1.0~6.0 小时。经过焙烧后，小球内的高岭土矿物转化为偏高岭土，以便于 (2) 步原位转晶为 X 分子筛。

本发明上述方法中，(2) 步为将 (1) 步制备的小球进行原位晶化的步骤，原位晶化所用的碱液为氢氧化钠和氢氧化钾混合溶液，其中氢氧根离子的浓度优选 0.2~1.6 摩尔/升， $K^+/(Na^++K^+)$ 摩尔比优选 0.15~0.45。

(2) 步中用氢氧化钠与氢氧化钾的混合溶液对高岭土矿物进行原位晶化处理时的液/固比优选 1.5~5.0L/kg。将高岭土矿物原位晶化为 X 型分子筛的晶化温度优选 80~100℃、更优选 85~100℃，时间优选 0.5~8 小时。将原位晶化后的小球干燥，所述的干燥温度优选 60~110℃，时间优选 2~12 小时。

本发明上述方法中，(3) 步为对 (2) 步干燥后的小球进行阳离子交换的步骤。所述的 II A 族金属优选 Ba。所述 II A 族金属的可溶性盐优选硝酸钡或氯化钡。所述 I A 族金属的可溶性盐优选其硝酸盐和氯化物中的至少一种。所述 I A 族金属优选为 K、Li 和 Na 中的至少一种。

(3) 步所述阳离子交换可在釜式或柱式容器中进行，优选在柱式容器中连续交换。交换的温度优选 40~120℃、更优选 85~95℃，时间优选 5~25 小时、更优选 8~16 小时，交换液体积空速优选 0.2~10 时⁻¹、更优选 2~8 时⁻¹。

在本发明的一个实施方式中，复合层聚结型吸附剂中同时含有选自 II A 族金属的离子和选自 IA 族金属的离子的情况下，可采用 II A 族金属的可溶性盐和 IA 族金属的可溶性盐的混合溶液同时对 (2) 步干燥后的小球进行阳离子交换，也可分别配制 II A 族金属的可溶性盐溶液和 IA 族金属的可溶性盐溶液，然后分别对 (2) 步干燥后的小球进行阳离子交换，可先进行 II A 族金属的离子交换，再进行 IA 族金属的离子交换，或先进行 IA 族金属的离子交换，再进行 II A 族金属的离子交换。

将 (3) 步阳离子交换后的小球进行洗涤、干燥、活化，除去钠离

子和水，得到复合层聚结型吸附剂。

(3) 步所述干燥、活化可在流动的热空气或氮气中进行，所述干燥温度优选 40~120℃、更优选 60~110℃，时间优选 5~60 小时、更优选 18~40 小时。所述的活化温度优选 150~250℃、更优选 160~220℃，
5 时间优选 5~20 小时、更优选 5~10 小时。

本发明中，所述低硅 X 分子筛优选为 X 分子筛自聚体，其制备方法包括如下步骤：

(i) 将硅源、铝源、水和氢氧化钠按照摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim25$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3\sim30$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim500$ 的比例混合，在 0~60℃、优选
10 20~50℃ 老化 1~72 小时，制成导向剂，

(ii) 将无机碱、钾源、铝源、硅源、(i) 步制备的导向剂和水混合均匀形成分子筛合成体系，使得合成体系中各物料的摩尔配比为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0\sim2.5$ ， $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.8\sim4.0$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40\sim96$ ， $\text{K}^+/\text{(K}^++\text{Na}^+)=0.10\sim0.65$ ，其中 M 为 Na 和 K，所加导向剂中 Al_2O_3 的量
15 与分子筛合成体系中总的 Al_2O_3 的摩尔比为 0.01~2.0%、优选 0.1~1.0%，

(iii) 将(ii)步的分子筛合成体系于 50~120℃ 水热晶化 2~72 小时，晶化后所得固体经洗涤、干燥，得到 X 分子筛自聚体。

上述方法(i)步中，优选将硅源、铝源、水和氢氧化钠按照摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8\sim21$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim25$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=100\sim400$ 的
20 比例混合。

上述方法(ii)步中，合成体系中各物料的摩尔配比优选为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0\sim2.5$ ， $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2.5\sim4.0$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50\sim80$ 。 $\text{K}^+/\text{(K}^++\text{Na}^+)$ 优选 0.2~0.5。

本发明所述的高硅 X 分子筛可用常规方法制备。优选通过以下方法制备，其包括如下步骤：

(ii-1) 将无机碱、铝源、硅源、上述(i)步制备的导向剂和水混合均匀形成分子筛合成体系，使得合成体系中各物料的摩尔配比为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.5\sim3.0$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.7\sim1.8$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40\sim96$ ，所加导向剂中 Al_2O_3 的量与分子筛合成体系中总的 Al_2O_3 的摩尔比为 0.01~2.0%、
30 优选 0.1~1.0%，

(iii-1) 将(ii-1)步的分子筛合成体系于 50~120℃ 水热晶化 2~72 小时，晶化后所得固体经洗涤、干燥，得到本发明所述的高硅 X 分子筛。

上述制备 X 分子筛方法中，合成分子筛所用的铝源可选自低碱度偏铝酸钠、氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝和铝酸钠中的至少一种。所述低碱度偏铝酸钠中 Na_2O 含量为 7.6~23.7 质量%、优选 8~14 质量%， Al_2O_3 含量优选 7.0~15.0 质量%。

- 5 上述制备 X 分子筛方法中，合成分子筛所用的钾源选自氢氧化钾、氟化钾、氯化钾、溴化钾、碘化钾、碳酸钾、硝酸钾和硫酸钾中的至少一种。

上述制备 X 分子筛方法中，合成分子筛所用的硅源选自正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅胶和白炭黑中的至少一种。

- 10 上述制备 X 分子筛方法中，所述无机碱优选氢氧化钠。

上述制备 X 分子筛方法中，所述将分子筛合成体系进行水热晶化的温度优选为 70~110℃，更优选 80~100℃，时间优选为 3~24 小时。

- 本发明提供的复合层吸附剂适用于从碳八芳烃中液相吸附分离对二甲苯，吸附分离所用的解吸剂优选甲苯。所述液相吸附分离可采用多柱串联方式进行，也可采用借助旋转阀或电磁阀组实现的模拟移动床进行。吸附分离的操作压力为 0.3~1.5MPa，操作温度为 120~180℃。

衡量吸附剂性能的三个重要指标为吸附容量、选择性和分离目标产物（如对二甲苯）的吸附、解析速率。

- 为评价吸附剂的吸附性能，可使用动态脉冲实验装置测定吸附剂的吸附选择性和分离目标产物的吸附、解吸速率。该装置由进料系统、吸附柱、加热炉、压力控制阀等组成。吸附柱为 $\Phi 6 \times 1800$ 毫米的不锈钢管。吸附柱下端入口与进料和氮气系统相连，上端出口接压力控制阀，再与流出物收集器连接。

- 吸附剂吸附选择性的测定方法为：将称量的粒径为 300~850 μm 的被测吸附剂颗粒装入吸附柱震实，在氮气气氛中于 160~190℃脱水活化；再通入解吸剂排除系统中的气体。将系统压力升至 0.8MPa，温度升至 145℃，停止通入解吸剂，以 1.0 时^{-1} 的体积空速通入 8 毫升脉冲进料液，进料液中含有不被吸附的示踪剂，之后以同样的体积空速通入解吸剂，每隔 2 分钟取 3 滴脱附液样品，用气相色谱分析。以脱附用解吸剂体积为横坐标，脉冲进料液各组分浓度为纵坐标，绘制出脉冲进料液各组分的脱附曲线。其中，不被吸附的示踪剂可用来获得吸附系统的死体积。将示踪剂半峰宽的中点作为零点，测定各组分半峰宽中

点到零点的净保留体积 R , 任意组分的净保留体积与吸附平衡时的分配系数成正比, 反映了各组分与吸附剂间的作用力, 两组分净保留体积之比即为选择性 β , 如 PX 的净保留体积与 EB 的净保留体积之比即为吸附剂对于 PX 和 EB 吸附性能之比, 为 PX 相对于 EB 的吸附选择性, 记为 $\beta_{P/E}$; PX 的净保留体积与 MX 的净保留体积之比即为吸附剂对于 PX 和 MX 吸附性能之比, 为 PX 相对于 MX 的吸附选择性, 记为 $\beta_{P/M}$; PX 的净保留体积与 OX 的净保留体积之比即为吸附剂对于 PX 和 OX 吸附性能之比, 为 PX 相对于 OX 的吸附选择性, 记为 $\beta_{P/O}$ 。

为了表示 PX 的吸附、解吸速率和 PX 与 T (甲苯) 之间的吸附选择性, 引入 PX 的吸附速率 $[S_A]_{10-90}$ 和解吸速率 $[S_D]_{90-10}$ 。吸附速率 $[S_A]_{10-90}$ 为 PX 的脉冲脱附曲线中 PX 浓度从 10% 上升到 90% 所需的解吸剂体积, 解析速率 $[S_D]_{90-10}$ 为脱附曲线中 PX 浓度从 90% 下降到 10% 所需的解吸剂体积, $[S_A]_{10-90}/[S_D]_{90-10}$ 比值定义为 PX 与解吸剂之间的吸附选择性 $\beta_{PX/T}$ 。

下面通过实例进一步说明本发明, 但本发明并不限于此。

实例中, 采用甲苯气相吸附实验测定吸附剂的吸附容量, 具体操作方法为: 在 35℃ 下, 使携带甲苯的氮气 (甲苯分压为 0.5MPa) 与一定质量的吸附剂接触, 直到甲苯达到吸附平衡。根据甲苯吸附前后吸附剂的质量差由下式计算出被测吸附剂的吸附容量。

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 1000$$

其中, C 为吸附容量, 单位为毫克/克; m_1 为吸附甲苯前被测吸附剂的质量, 单位为克; m_2 为吸附甲苯后被测吸附剂的质量, 单位为克。

测定吸附剂吸附性能方法: 取 50 克吸附剂, 进行液相脉冲实验测其吸附选择性和 PX 的吸附、解吸速率, 实验所用解吸剂为 30 体积% 的甲苯 (T) 和 70 体积% 的正庚烷。脉冲进料液组成为各占 5 体积% 的乙苯 (EB)、对二甲苯 (PX)、间二甲苯 (MX)、邻二甲苯 (OX)、正壬烷 (NC9) 和 75 体积% 的解吸剂, 其中正壬烷为示踪剂。

实例 1

以下实例制备本发明所述的低硅 X 分子筛

(1) 制备导向剂

将 4.02 千克氢氧化钠、7.81 千克去离子水、5.32 千克低碱度偏铝酸钠溶液(Al_2O_3 含量为 9.99 质量%、 Na_2O 含量为 10.93 质量%,下同)和 23.24 千克水玻璃(SiO_2 含量为 20.17 质量%、 Na_2O 含量为 6.32 质量%,下同)加入反应釜中,搅拌混合均匀,35℃静置老化 24 小时,得到导向剂。导向剂中各物料的摩尔配比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=16$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=320$ 。

(2) 制备低硅 X 分子筛

将 7.50 千克氢氧化钠、8.67 千克氢氧化钾、51.59 千克去离子水、35.16 千克低碱度偏铝酸钠溶液、23.30 千克的水玻璃和 0.54 千克(1)步制备的导向剂加入反应釜中,搅拌混合均匀形成分子筛合成体系。分子筛合成体系中各物料总的摩尔配比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.30$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3.25$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=70$, 其中 M 为 K 和 Na, $\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Na}^+) = 0.30$, 加入的导向剂中 Al_2O_3 的量与分子筛合成体系中总的 Al_2O_3 的摩尔比为 0.2%。

将上述分子筛合成体系继续搅拌半小时,形成乳白色溶胶,转移到反应釜中,95℃水热晶化 12 小时,过滤,所得固体用去离子水洗涤至滤液 pH=8~9,80℃干燥 12 小时,得到低硅 X 分子筛 a,其 XRD 谱图见图 1,显示为纯 X 分子筛,扫描电镜照片(SEM)见图 2,显示低硅 X 分子筛为 X 分子筛晶粒自聚体,自聚体的粒径为 1.4 微米,自聚体中的 X 分子筛晶粒粒径为 0.6 纳米,X 射线荧光光谱(XRF)测得其氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.09。

实例 2

按实例 1 方法制备低硅 X 分子筛,不同的是(2)步中将 5.84 千克氢氧化钠、11.56 千克氢氧化钾、53.73 千克去离子水、32.35 千克低碱度偏铝酸钠溶液、23.33 千克的水玻璃和 0.49 千克(1)步制备的导向剂加入反应釜中,搅拌混合均匀形成分子筛合成体系。分子筛合成体系中各物料总的摩尔配比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.50$, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3.25$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=70$, 其中 M 为 K 和 Na, $\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Na}^+) = 0.40$, 加入的导向剂中 Al_2O_3 的量与分子筛合成体系中总的 Al_2O_3 的摩尔比为 0.2%。

将上述分子筛合成体系水热晶化,过滤,洗涤干燥后得到低硅 X

分子筛 c, XRD 显示其为纯 X 分子筛, 扫描电镜照片见图 3, 显示低硅 X 分子筛为 X 分子筛晶粒自聚体, 自聚体粒径为 1.3 微米, 自聚体中的 X 分子筛晶粒粒径为 0.5 纳米, XRF 测得的氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.16。

5

实例 3

制备本发明所述的高硅 X 分子筛

将 1.07 千克氢氧化钠、58.40 千克去离子水、30.18 千克低碱度偏铝酸钠溶液、23.34 千克的水玻璃和 0.46 千克实例 1 (1) 步制备的导向剂加入反应釜中, 搅拌混合均匀形成分子筛合成体系。分子筛合成体系中各物料总的摩尔配比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.70$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.25$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=70$, 加入的导向剂中 Al_2O_3 的量与分子筛合成体系中总的 Al_2O_3 的摩尔比为 0.2%。

将上述分子筛合成体系继续搅拌半小时, 形成乳白色溶胶, 转移到反应釜中, 95℃ 水热晶化 12 小时, 过滤, 所得固体用去离子水洗涤至滤液 pH=8~9, 80℃ 干燥 12 小时, 得到高硅 X 分子筛 b, 其 XRD 谱图见图 4, 显示为纯 X 分子筛, 扫描电镜照片 (SEM) 见图 5, 显示其晶粒粒径为 1.0 微米, 基本没有自聚体形成, XRF 测得的氧化硅/氧化铝摩尔比为 2.26。

20

实例 4

制备本发明所述的复合层吸附剂

(1) 滚球成型: 取 88 千克 (灼基质量, 下同) 实例 3 制备的高硅 X 分子筛 b 和 6.62 千克高岭土 (晶化物质含量 90 质量%、下同) 混合均匀, 得混合物 I, 5 千克实例 1 制备的低硅 X 分子筛 a 和 0.38 千克高岭土混合均匀, 得混合物 II。将混合物 I 放入转盘中边滚动边喷入适量的去离子水, 使固体粉末聚集成小球, 作为内核, 再加入混合物 II 继续喷水滚动成型, 形成小球外层。滚球时喷入的水量为固体粉末总量的 8 质量%。经筛分, 取粒径为 300~850 微米的小球, 80℃ 干燥 10 小时、540℃ 焙烧 4 小时。

30

(2) 原位晶化: 将 64 千克 (1) 步焙烧后的小球置于 200 升氢氧化钠与氢氧化钾混合溶液中, 混合溶液中氢氧根离子浓度为 0.3 摩尔/

升, $K^+/(Na^++K^+)$ 摩尔比为 0.2, 于 95℃ 原位晶化处理 4 小时, 取晶化后固体水洗至洗涤液 pH 小于 10, 80℃ 干燥 10 小时。

(3) 离子交换: 将 130 毫升 (2) 步干燥后的小球装入离子交换柱中进行阳离子交换, 用 0.18 摩尔/升的硝酸钡和 0.07 摩尔/升的氯化钾混合溶液以 6.0 时⁻¹ 的体积空速于 0.1MPa、94℃ 连续交换 8 小时, 混合溶液总用量为 5000 毫升。离子交换完成后, 将固体于 70℃ 用 700 毫升去离子水洗涤, 70℃ 氮气气氛干燥 30 小时, 氮气气氛中于 180℃ 脱水活化 6 小时, 制得吸附剂 A, 其内层为含高硅 X 分子筛的内吸附剂层, 外层为含低硅 X 分子筛的外吸附剂层, 其中 X 分子筛含量为 98.6 质量%, 基质含量为 1.4 质量%, 吸附剂中 BaO 与 K₂O 的摩尔比为 36。

取 1.0 克吸附剂 A, 测定其甲苯吸附容量, 结果见表 1。

取 50 克吸附剂 A, 进行液相脉冲实验测定其吸附选择性和 PX 的吸附、解吸速率, 测得的吸附性能见表 1。

15 实例 5

按实例 4 的方法制备复合层吸附剂, 不同的是 (1) 步中取 78 千克实例 3 制备的高硅 X 分子筛 b 和 5.87 千克高岭土混合均匀制成混合物 I, 15 千克实例 1 制备的低硅 X 分子筛 a 和 1.13 千克高岭土混合均匀制成混合物 II, 经滚球成型、原位晶化和离子交换得到吸附剂 B, 其内层为含高硅 X 分子筛的内吸附剂层, 外层为含低硅 X 分子筛的外吸附剂层, 其中 X 分子筛含量为 98.4 质量%, 基质含量为 1.6 质量%, 分别取 1 克及 50 克吸附剂 B, 测定甲苯吸附容量及吸附性能, 结果见表 1。

25 实例 6

按实例 4 的方法制备复合层吸附剂, 不同的是 (1) 步中取 68 千克实例 3 制备的高硅 X 分子筛 b 和 5.13 千克高岭土混合均匀制成混合物 I, 25 千克实例 1 制备的低硅 X 分子筛 a 和 1.87 千克高岭土混合均匀制成混合物 II, 经滚球成型、原位晶化和离子交换得到吸附剂 C, 其内层为含高硅 X 分子筛的内吸附剂层, 外层为含低硅 X 分子筛的外吸附剂层, 其中 X 分子筛含量为 98.5 质量%, 基质含量为 1.5 质量%, 分别取 1 克及 50 克吸附剂 C, 测定甲苯吸附容量及吸附性能, 结果见表

1。

实例 7

按实例 4 的方法制备复合层吸附剂，不同的是（1）步中取 78 千
5 克实例 3 制备的高硅 X 分子筛 b 和 5.87 千克高岭土混合均匀制成混合物 I，15 千克实例 2 制备的低硅 X 分子筛 c 和 1.13 千克高岭土混合均匀制成混合物 II，经滚球成型、原位晶化和离子交换得到吸附剂 D，其内层为含高硅 X 分子筛的内吸附剂层，外层为含低硅 X 分子筛的外吸附剂层，其中 X 分子筛含量为 97.9 质量%，基质含量为 2.1 质量%，
10 分别取 1 克及 50 克吸附剂 D，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表 1。

实例 8

按实例 4 的方法制备复合层吸附剂，不同的是（1）步中取 68 千
15 克实例 3 制备的高硅 X 分子筛 b 和 5.13 千克高岭土混合均匀制成混合物 I，25 千克实例 2 制备的低硅 X 分子筛 c 和 1.87 千克高岭土混合均匀制成混合物 II，经滚球成型、原位晶化和离子交换得到吸附剂 E，其内层为含高硅 X 分子筛的内吸附剂层，外层为含低硅 X 分子筛的外吸附剂层，其中 X 分子筛含量为 98.0 质量%，基质含量为 2.0 质量%，
20 分别取 1 克及 50 克吸附剂 E，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表 1。

实例 9

按实例 4 的方法制备复合层吸附剂，不同的是（1）步中取 58 千
25 克实例 3 制备的高硅 X 分子筛 b 和 4.37 千克高岭土混合均匀制成混合物 I，35 千克实例 2 制备的低硅 X 分子筛 c 和 2.63 千克高岭土混合均匀制成混合物 II，经滚球成型、原位晶化和离子交换得到吸附剂 F，其内层为含高硅 X 分子筛的内吸附剂层，外层为含低硅 X 分子筛的外吸附剂层，其中 X 分子筛含量为 98.2 质量%，基质含量为 1.8 质量%，
30 分别取 1 克及 50 克吸附剂 F，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表 1。

对比例 1

将93千克实例1制备的低硅X分子筛a与7千克高岭土混合均匀，放入转盘中边滚动边喷入适量的去离子水，使固体粉末聚集成小球，滚球时喷入的水量为固体粉末总量的8质量%。经筛分，取粒径为
5 300~850微米的小球，80℃干燥10小时、540℃焙烧4小时。再按照实例4中(2)步的方法原位晶化，(3)步的方法进行离子交换，制得吸附剂G，其中X分子筛含量为98.3质量%，基质含量为1.7质量%，分别取1克及50克吸附剂G，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表1。

10

对比例 2

按对比例1的方法制备吸附剂，不同的是将93千克实例2制备的高硅X分子筛b与7千克高岭土混合均匀，经滚球成型、原位晶化和离子交换得到吸附剂H，其中X分子筛含量为97.5质量%，基质含量
15 为2.5质量%。分别取1克及50克吸附剂H，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表1。

对比例 3

将25千克实例1制备的低硅X分子筛a、68千克实例2制备的高
20 硅X分子筛b与7千克高岭土混合均匀后，放入转盘中边滚动边喷入适量的去离子水，使固体粉末聚集成小球，滚球时喷入的水量为固体粉末总量的8质量%。经筛分，取粒径为300~850微米的小球，80℃干燥10小时、540℃焙烧4小时。再按照实例4中(2)步的方法原位晶化，(3)步的方法进行离子交换，制得吸附剂I，其中X分子筛含量
25 为98.5质量%，基质含量为1.5质量%。分别取1克及50克吸附剂I，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表1。

对比例 4

按对比例3的方法制备吸附剂，不同的是用25千克实例2制备的
30 低硅X分子筛c代替低硅X分子筛a，制得吸附剂J，其中X分子筛含量为98.0质量%，基质含量为2.0质量%。分别取1克及50克吸附剂J，测定甲苯吸附容量及吸附性能，结果见表1。

实例 10

在连续逆流的小型模拟移动床上用吸附剂 A 进行分离对二甲苯实验。

- 5 所述小型模拟移动床装置包括 24 根串联的吸附柱，每根柱长 195 毫米，柱内直径 30 毫米，吸附剂的总装填量为 3300 毫升。在串联的 24 根柱子首尾两端用循环泵连接构成一个封闭的环路，如图 6 所示。吸附原料、解吸剂、提取液、提余液四股进、出物料将 24 根吸附柱分成四个区段，即吸附原料（柱 15）和提余液（柱 21）之间的 7 根吸附
10 柱为吸附区，提取液（柱 6）和吸附原料（柱 14）之间的 9 根吸附柱为提纯区，解吸剂（柱 1）和提取液（柱 5）之间的 5 根吸附柱为解吸区，提余液（柱 22）和解吸剂（柱 24）之间的 3 根吸附柱为缓冲区。整个吸附体系的温度控制为 145℃，压力为 0.8MPa。

- 操作过程中，分别以 2118 毫升/时和 1925 毫升/时的流量向上述模
15 拟移动床中连续注入解吸剂甲苯和原料，并分别以 1540 毫升/时和 2503 毫升/时的流量将提取液和提余液抽出装置。所述原料组成为：乙苯 9.3 质量%、对二甲苯 18.5 质量%、间二甲苯 45.5 质量%、邻二甲苯 17.4 质量%、非芳烃组分 9.3 质量%。

- 设定循环泵流量为 4890 毫升/时，每隔 80 秒四股物料同时向与液
20 体流向相同的方向移动 1 根吸附柱（图 6 中，从实线至虚线位置，以此类推）。在稳定的操作状态下吸附剂 A 获得的对二甲苯的纯度为 99.80 质量%，收率为 98.53 质量%。

实例 11

- 25 在小型模拟移动床装置上装填吸附剂 B，按实例 10 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下获得的对二甲苯的纯度为 99.80 质量%，收率为 98.95 质量%。

对比例 5

- 30 在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂 G，按实例 10 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下得到的对二甲苯的纯度为 98.71 质量%，收率为 97.55 质量%。

对比例 6

在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂 H，按实例 10 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下得到的对二甲苯的纯度为 5 98.86 质量%，收率为 97.43 质量%。

对比例 7

在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂 I，按实例 10 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下得到的对二甲苯的纯度为 10 99.26 质量%，收率为 98.05 质量%。

对比例 8

在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂 J，按实例 10 的方法进行吸附分离对二甲苯实验，稳定操作状态下得到的对二甲苯的纯度为 15 99.10 质量%，收率为 98.01 质量%。

表 1

实例号	吸附剂编号	吸附容量, 毫克/克	吸附选择性			[S _A] ₁₀₋₉₀ , 毫升	[S _D] ₉₀₋₁₀ , 毫升	$\beta_{PX/T}$
			$\beta_{P/E}$	$\beta_{P/M}$	$\beta_{P/O}$			
4	A	168	2.03	3.34	2.92	15.76	16.06	0.981
5	B	165	2.06	3.39	2.97	15.86	16.17	0.981
6	C	162	2.10	3.46	3.03	15.90	16.21	0.981
7	D	172	1.99	3.32	2.91	15.56	15.90	0.979
8	E	170	2.00	3.35	2.94	15.60	15.92	0.980
9	F	169	2.04	3.40	2.98	15.66	16.03	0.977
对比例 1	G	158	2.10	3.12	2.75	15.98	16.31	0.980
对比例 2	H	173	1.96	3.36	2.94	15.69	16.00	0.981
对比例 3	I	162	2.05	3.26	2.81	15.93	16.25	0.980
对比例 4	J	170	1.97	3.29	2.84	15.64	15.95	0.981