

一种间二甲苯吸附剂及其制备方法

技术领域

本发明为分子筛吸附剂及其制备方法，具体地说，是一种间二甲苯吸附剂及其制备方法。

背景技术

间二甲苯（MX）是重要的基本有机化工原料，广泛应用于合成树脂、农药、医药、涂料和染料等领域。工业上，高纯度的间二甲苯通常是采用吸附分离技术从含有乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的混合碳八芳烃中分离获得。

吸附剂是吸附分离技术的基础和核心，其活性组元多为沸石材料。CN1136549A 和 US6137024 分别报道了以 Silicalite-1 和氢型 β 沸石为活性组元的吸附剂，但是 Silicalite-1、 β 沸石的吸附容量较低，使其应用受到限制。相比而言，Y 分子筛的吸附容量较高，具有更为广阔的应用前景。

US4306107 公开了一种从混合碳八芳烃中分离间二甲苯和乙苯的方法。该方法采用 NaY 沸石为吸附剂的活性组元，以甲苯为解吸剂，利用 NaY 沸石对间二甲苯的吸附能力最强、对二甲苯和邻二甲苯居中、乙苯最弱的特点，将混合碳八芳烃通入模拟移动床进行逆流操作，在模拟移动床的不同位置分别得到间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯、乙苯。

US4326092 公开了一种从混合碳八芳烃中分离间二甲苯的方法，采用氧化硅与氧化铝摩尔比为 4.5~5.0 的 NaY 沸石制备吸附剂，可以获得更高的间二甲苯选择性。

US5900523 报道以氧化硅与氧化铝摩尔比为 4.0~6.0 的 NaY 沸石为活性组元的吸附剂，水含量以 500℃ 灼减量计为 1.5~2.5 质量%，以二氢化茚为解吸剂，在 100~150℃ 进行液相吸附分离间二甲苯，取得了好的分离效果。

CN1939883A 公开了一种从碳八芳烃异构体中分离间二甲苯的方法，采用氧化硅与氧化铝摩尔比为 5~6 的 NaY 沸石制备吸附剂，该沸石含水 0~8 质量%，吸附温度 25~250℃，解吸剂选自四氢化萘及其烷基化衍生物。

发明内容

本发明的目的是提供一种间二甲苯吸附剂及其制备方法，该吸附剂用于从混合碳八芳烃中吸附分离间二甲苯，具有良好的传质性能以及较高的间二甲苯吸附选择性和吸附容量。

5 本发明提供的间二甲苯吸附剂包括 94~99.9 质量%的 Y 分子筛和 0.1~6 质量%的基质，所述 Y 分子筛由非转晶 Y 分子筛和转晶生成的 Y 分子筛组成，所述非转晶 Y 分子筛为介孔纳米 Y 分子筛，所述介孔纳米 Y 分子筛的晶粒粒径为 20~450 纳米，含有两种介孔孔道，最可几孔直径分别为 5~20 纳米和 25~50 纳米。。

10 本发明吸附剂活性组分 Y 分子筛中的非转晶 Y 分子筛为介孔纳米 Y 分子筛，所述介孔纳米 Y 分子筛为纳米级 Y 分子筛晶粒自聚集而成的自聚体，且包含两种介孔孔道。该吸附剂用于吸附分离混合碳八芳烃中的间二甲苯，具有较高的间二甲苯吸附选择性，以及较高的吸附容量和传质速率，可显著提高吸附剂对吸附分离原料的处理能力。

附图说明

15 图 1 为本发明实例 1 制备的介孔纳米 Y 分子筛的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

图 2 为本发明实例 1 制备的介孔纳米 Y 分子筛的扫描电镜 (SEM) 照片。

20 图 3 为本发明实例 1 制备的介孔纳米 Y 分子筛的孔径分布曲线。

图 4 为本发明实例 2 制备的介孔纳米 Y 分子筛的孔径分布曲线。

图 5 为本发明实例 3 制备的介孔纳米 Y 分子筛的孔径分布曲线。

图 6 为本发明实例 4 制备的介孔纳米 Y 分子筛的孔径分布曲线。

图 7 为本发明实例 5 制备的介孔纳米 Y 分子筛的孔径分布曲线。

25 图 8 为对比例 1 制备的 Y 分子筛的 XRD 谱图。

图 9 为对比例 1 制备的 Y 分子筛的 SEM 照片。

图 10 为对比例 1 制备的 Y 分子筛的孔径分布曲线。

图 11 为对比例 3 制备的 Y 分子筛的孔径分布曲线。

图 12 为小型模拟移动床吸附分离示意图。

具体实施方式

30 本发明吸附剂中的活性组分 Y 分子筛由非转晶 Y 分子筛和转晶生成的 Y 分子筛组成，其中的非转晶 Y 分子筛为纳米级 Y 分子筛晶粒自

聚集形成的自聚体，自聚体粒径相对较大，所述的纳米级 Y 分子筛有利于改善传质性能，较大的自聚体粒径可以较好地解决分子筛合成时，因产生纳米级分子筛晶粒而引起的固液分离困难的问题。此外，该纳米 Y 分子筛自聚体包含两种介孔孔道，进一步赋予了其良好的传质性能，而传质性能的改善又能提高介孔纳米 Y 分子筛对间二甲苯的吸附选择性。

本发明将介孔纳米 Y 分子筛（非转晶 Y 分子筛）与作为粘结剂的高岭土矿物、成型助剂和硅源混合后滚球成型，在高温下焙烧，使其中的高岭土矿物转化为偏高岭土，然后再通过碱处理，使偏高岭土原位晶化转化成 Y 分子筛，然后干燥、焙烧得到吸附剂。

优选地，本发明所述的吸附剂包括 98~99.9 质量%的 Y 分子筛和 0.1~2 质量%的基质。

本发明所述吸附剂中含两种 Y 分子筛，一种是非转晶 Y 分子筛，为介孔纳米 Y 分子筛，具有两种介孔孔道，另一种是吸附剂成型过程中使用的粘结剂，一般为高岭土矿物与成型过程加入的硅源原位晶化后形成的 Y 分子筛。优选地，所述吸附剂包括 84~93 质量%的非转晶 Y 分子筛、1~15.9 质量%的转晶生成的 Y 分子筛和 0.1~6 质量%的基质；更优选地，所述吸附剂包括 84~93 质量%的非转晶 Y 分子筛、5~15.9 质量%的转晶生成的 Y 分子筛和 0.1~2 质量%的基质。

本发明所述介孔纳米 Y 分子筛优选为纳米级 Y 分子筛晶粒自聚体，自聚体粒径优选 0.5~1.5 微米，自聚体中纳米级 Y 分子筛的晶粒粒径优选 20~400 纳米、更优选 50~300 纳米。所述纳米 Y 分子筛自聚体包含两种介孔孔道，最可几孔直径分别为 5~20 纳米和 25~50 纳米、优选分别为 10~20 纳米和 30~50 纳米。

所述介孔纳米 Y 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比优选为 4.0~5.5。

所述介孔纳米 Y 分子筛的比表面积优选为 $740\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 $750\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积优选为 $0.40\sim 0.65\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选 $0.40\sim 0.55\text{cm}^3/\text{g}$ ，介孔孔体积优选为 $0.08\sim 0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选 $0.10\sim 0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 。

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。所述的高岭土矿物优选选自高岭石、地开石、珍珠石、耐火石和埃洛石中的至少一种。

本发明所述的吸附剂优选为小球状，小球的粒径优选 300~850 微

米。

本发明所述吸附剂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将非转晶 NaY 分子筛、高岭土矿物、硅源和成型助剂混合均匀，滚球成型制成小球，干燥后于 530~600℃ 焙烧，所述非转晶 NaY 分子筛与高岭土矿物的质量比为 85~94: 6~15，加入的硅源中所含二氧化硅与高岭土矿物的质量比为 0.1~3.6；

(2) 将 (1) 步焙烧后所得小球用氢氧化钠或氢氧化钠与水玻璃的混合溶液于 85~100℃ 进行原位晶化处理，使其中的高岭土矿物原位晶化为 Y 分子筛，然后水洗、干燥。

上述方法 (1) 步是将非转晶 NaY 分子筛、高岭土矿物、硅源与成型助剂混合后滚球成型，所述的高岭土矿物中含有的晶化物质优选选自高岭石、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百分数至少为 90%。

(1) 步所述的硅源优选选自正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅胶和白炭黑中的一种或几种。优选地，加入的硅源中所含二氧化硅与高岭土矿物的质量比为 0.2~3.0。所述的成型助剂优选选自木质素、田菁粉、干淀粉、羧甲基纤维素和活性碳中的至少一种。成型助剂加量优选为固体粉料总量的 1~6 质量%。

(1) 步所述的成型方法优选为滚球成型或喷雾成型。对于滚球成型方法，所用的设备可为转盘、糖衣锅或滚筒。滚球成型时，将混合均匀的固体粉料放入转动设备中，边滚动边喷水使固体粉料粘附团聚成小球。滚球时水用量优选为固体总质量的 6~30%，更优选 6~20%。当加入的硅源为固体时，可与非转晶 NaY 分子筛、高岭土矿物混合；当加入的硅源为液体时，可与非转晶 NaY 分子筛、高岭土矿物混合，也可加入滚球成型所用的水中，或者既在固体粉料中加入硅源，又在水中加入硅源。

(1) 步滚动成球后的小球，经过筛分，取一定范围粒径的小球，优选取粒径为 300~850 微米的小球，将其干燥、焙烧。所述干燥温度优选 60~110℃，时间优选 2~12 小时，焙烧温度优选 530~700℃，时间优选 1~6 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) 步转晶为 NaY 分子筛。

上述方法 (2) 步为成型后小球的原位晶化，所述原位晶化可在氢

氧化钠溶液或氢氧化钠与水玻璃的混合溶液中进行，原位晶化处理时的液/固比优选 1.5~5.0 升/千克，原位晶化处理温度优选 90~100℃，时间优选 0.5~8 小时。

(2) 步原位晶化处理使用氢氧化钠溶液时，所用的氢氧化钠溶液中氢氧根离子的浓度优选为 0.1~3.0 摩尔/升，更优选 0.5~1.5 摩尔/升；当原位晶化处理使用氢氧化钠和水玻璃混合溶液时，其中氧化钠含量优选 2~10 质量%，二氧化硅含量优选 1~6 质量%。将原位晶化后的吸附剂水洗、干燥后即得球形吸附剂。所述的干燥温度优选 70~110℃，干燥时间优选 2~20 小时。

10 本发明方法(1)步所述的非转晶 NaY 分子筛的制备方法，包括如下步骤：

(I) 取 0~5℃的硅源、铝源，加入氢氧化钠、水混合均匀形成分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5\sim9.5$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.1\sim0.3$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim25$ ，合成体系的温度为 1~8℃，

15 (II) 将(I)步的分子筛合成体系于 20~40℃静态老化 10~48 小时，再于 90~150℃静态晶化 2~10 小时，搅拌 2~10 分钟，继续静态晶化 11~20 小时，将所得固体洗涤、干燥。

上述方法(I)步为在低温下制备分子筛合成体系，取 0~5℃、优选 0~4℃的硅源、铝源，再加入氢氧化钠和水制成分子筛合成体系，所述分子筛合成体系中各物料的摩尔比优选为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7\sim9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.1\sim0.25$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=8\sim20$ 。合成体系的温度优选为 1~5℃。

上述方法(II)步为将分子筛合成体系进行晶化制备分子筛，优选地，将分子筛合成体系于 20~40℃静态老化 15~30 小时，再于 90~120℃静态晶化 4~9 小时，搅拌 2~10 分钟，继续静态晶化 11~15 小时。晶化后所得固体经洗涤、干燥，得到介孔纳米 Y 分子筛。所述干燥温度优选 70~100℃、更优选 75~90℃，干燥时间优选 2~20 小时、更优选 8~16 小时。

上述方法(I)步所述的铝源优选选自低碱度偏铝酸钠溶液、氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝溶液、氯化铝、硝酸铝和铝酸钠中的一种或几种，更优选低碱度偏铝酸钠溶液和/或硫酸铝溶液。所述低碱度偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 含量优选 17~28 质量%， Na_2O 含量优选 19~30 质量%，该低碱度偏铝酸钠溶液中所含 Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比优选 1.7~2.5、更

优选 1.7~2.2。当所述的铝源选自低碱度偏铝酸钠溶液和硫酸铝溶液时，硫酸铝溶液与低碱度偏铝酸钠溶液的质量比为 1~6: 1，硫酸铝溶液中所含的铝以 Al_2O_3 计，其中 Al_2O_3 的含量优选为 5~15 质量%。

(I) 步所述的硅源优选硅溶胶或水玻璃。所述水玻璃中 SiO_2 含量优选为 25~38 质量%， Na_2O 含量优选为 9~15 质量%。

本发明所述的吸附剂适用于从混合碳八芳烃中吸附分离间二甲苯。

吸附选择性和对吸附目的组分的吸附、解吸速率是评价吸附剂性能的重要指标。选择性为吸附平衡时，吸附相中两组分浓度的比值与非吸附相中该两组分浓度的比值之比。所述吸附平衡是指混合碳八芳烃与吸附剂接触后，吸附相和非吸附相之间不发生组分净转移时的状态。吸附选择性的计算公式如下：

$$\beta = \frac{A_C/A_D}{U_C/U_D}$$

其中，C 和 D 表示欲进行分离的两种组分， A_C 和 A_D 分别表示吸附平衡时吸附相中 C、D 两种组分的浓度， U_C 和 U_D 分别表示吸附平衡时非吸附相中 C、D 两种组分的浓度。当两种组分的选择性 $\beta \approx 1.0$ 时，表明吸附剂对两种组分的吸附能力相当，不存在被优先吸附的组分。当 β 大于或小于 1.0 时，表明一种组分被优先吸附。具体地说，当 $\beta > 1.0$ 时，吸附剂优先吸附 C 组分；当 $\beta < 1.0$ 时，吸附剂优先吸附 D 组分。从分离的难易程度讲， β 值越大，吸附分离越容易进行。较快的吸附、解吸速率，有利于减少吸附剂和解吸剂的用量，提高产品收率，降低吸附分离装置的操作费用。

本发明使用一种动态脉冲实验装置测定吸附选择性和间二甲苯的吸附、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，吸附剂装量为 50 毫升。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。实验所用解吸剂组成为 30 体积%的甲苯 (T) 和 70 体积%的正庚烷 (NC_7)，脉冲液组成为各占 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 (NC_9) 和 75 体积%的上述解吸剂。

吸附选择性的测定方法为：将称量好的吸附剂装入吸附柱震荡填

实，在氮气流中于 160~280℃脱水活化。然后通入解吸剂排除系统中的气体，将压力升至 0.8MPa，温度升至 145℃，停止通入解吸剂，按 1.0 小时⁻¹ 的体积空速通入 8 毫升的脉冲进料液，然后停止通入脉冲液，并以同样的空速通入解吸剂进行脱附，每 2 分钟取 3 滴脱附液样品，
5 用气相色谱分析组成。以脱附用解吸剂进料体积为横坐标，NC₉ 和 EB、PX、MX、OX 各组分浓度为纵坐标，绘制上述各组分的脱附曲线。作为示踪剂的 NC₉ 不被吸附，首先出峰，它给出了吸附系统的死体积。将示踪剂半峰宽的中点作为零点，测定 EB、PX、MX、OX 各组分半峰宽中点到零点的解吸剂进料体积，即净保留体积 V_R。两组分净保留
10 体积之比即为吸附选择性 β。如 MX 的净保留体积与 EB 的净保留体积之比即为 MX 相对于 EB 的吸附选择性，记为 β_{MX/EB}。

为了实现吸附剂的循环连续使用，提取组分与解吸剂之间选择性也是一个重要的性能指标，可以通过对脉冲试验提取组分脱附曲线的进一步解析来确定。将 MX 的脉冲脱附曲线前沿流出液中 MX 浓度从
15 10%上升到 90%时所需的解吸剂体积定义为吸附速率[S_A]₁₀₋₉₀，将脱附曲线后沿 MX 浓度从 90%下降到 10%时所需的解吸剂体积定义为解吸速率[S_D]₉₀₋₁₀。二者的比值[S_D]₉₀₋₁₀/[S_A]₁₀₋₉₀ 即可表征为 MX 与解吸剂(T)之间的吸附选择性 β_{MX/T}。若 β_{MX/T} 远小于 1.0，表示吸附剂对解吸剂的吸附能力太强，这对吸附过程是不利的，若 β_{MX/T} 远大于 1.0，则表示
20 对解吸剂的吸附能力太弱，将会使脱附过程变得困难，理想的状况是 β_{MX/T} 约等于 1.0。

下面通过实例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

实例和对比例中，吸附剂的物性参数测定方法如下：

吸附剂抗压强度由一定压力下小球吸附剂的破碎率表示，破碎率
25 越低，抗压强度越高。吸附剂抗压强度测定方法：采用 DL-II 型颗粒强度测定仪（大连化工研究设计院生产）测定，吸附剂小球过 300 微米的筛后，在不锈钢筒体中装入约 1.5 毫升吸附剂。测定时安装一个与不锈钢筒体过盈配合的顶针，在预先设定好的压力下压一次后倒出吸附剂，再过 300 微米的筛称重，吸附剂加压测试前后质量减少量为在设
30 定压力下吸附剂的破碎率。

采用甲苯气相吸附实验测定分子筛或吸附剂的吸附容量，具体操作方法为：在 35℃下，使携带甲苯的氮气（甲苯分压为 0.05MPa）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。

吸附剂的灼基堆密度的测定方法：在 100mL 量筒中加入 50mL 吸附剂，在振实密度仪（辽宁仪表研究所有限责任公司生产）上振动 5 分钟，再加入 50mL 吸附剂并振动 5 分钟，量筒中吸附剂质量与体积之比为吸附剂堆密度；取一定质量的吸附剂于 600℃ 灼烧 2 小时，并置于干燥器中冷却至室温，灼烧后与灼烧前吸附剂质量之比为灼基，灼基与吸附剂堆密度之积为灼基堆密度。

分子筛的比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积按照 ASTM D4365-95(2008) 测定。

实例 1

（1）制备铝源

将 200kg 氢氧化铝、181.52kg 氢氧化钠和 214.84kg 去离子水加入反应釜中，加热至 100℃，搅拌 6 小时，形成澄清透明的低碱度偏铝酸钠溶液，作为铝源 1。所述铝源 1 中 Al_2O_3 含量为 21.58 质量%， Na_2O 含量为 23.59 质量%， Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比为 1.80。将 87.89kg 十八水合硫酸铝溶于 112.11kg 水中，搅拌 1 小时，得到澄清透明的硫酸铝溶液，作为铝源 2。所述铝源 2 中 Al_2O_3 含量为 6.73 质量%。

（2）原料预处理

分别将水玻璃（ SiO_2 含量为 37.17 质量%， Na_2O 含量为 11.65 质量%）和（1）步制备的铝源降温至 0℃。

（3）制备 Y 分子筛

在搅拌条件下，取（2）步降温处理的 89.68kg 的 0℃ 的水玻璃、49.79kg 的 0℃ 的硫酸铝溶液、18.14kg 的 0℃ 的低碱度偏铝酸钠溶液，和 5.61kg 去离子水加入反应釜中，得到 Y 分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为 $SiO_2/Al_2O_3=7.8$ ， $Na_2O/SiO_2=0.25$ ， $H_2O/SiO_2=10$ 。合成体系的温度为 3℃。

将上述分子筛合成体系转移到密闭反应釜中，于 30℃ 静态老化 24

小时，再升温至 100℃静态晶化 8 小时，搅拌 5 分钟，继续静态晶化 12 小时，过滤，所得固体用去离子水洗涤至滤液 pH 为 8~9，80℃干燥 12 小时，得到纳米 Y 分子筛 a，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 4.6（采用 X 射线荧光光谱分析，下同），XRD 谱图见图 1，SEM 照片见图 2，孔径分布曲线见图 3。由图 2 可知，纳米级 Y 分子筛晶粒自聚形成自聚体，自聚体粒径为 0.6 微米，纳米级 Y 分子筛的晶粒粒径为 60~150 纳米。图 3 显示，纳米 Y 分子筛 a 的最可几孔直径分别为 10 纳米和 37 纳米，其比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

实例 2

按实例 1 的方法制备 Y 分子筛，不同的是（3）步中，在搅拌条件下，取（2）步降温处理的 89.68kg 的 0℃的水玻璃、53.29kg 的 0℃的硫酸铝溶液、17.04kg 的 0℃的低碱度偏铝酸钠溶液，和 3.50kg 去离子水加入反应釜中，得到 Y 分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.8$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.23$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10$ 。合成体系的温度为 4℃。将上述分子筛合成体系转移到密闭反应釜中，经静态老化、中间有搅拌的两段静态晶化，所得固体用去离子水洗涤、干燥后得到纳米 Y 分子筛 b，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 4.8，由纳米级 Y 分子筛晶粒形成的自聚体粒径为 0.8 微米，纳米级 Y 分子筛的晶粒粒径为 80~180 纳米，孔径分布曲线见图 4，最可几孔直径分别为 12 纳米和 40 纳米，比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

实例 3

按实例 1 的方法制备 Y 分子筛，不同的是（3）步中，在搅拌条件下，取（2）步降温处理的 89.68kg 的 0℃的水玻璃、58.56kg 的 0℃的硫酸铝溶液和 15.04kg 的 0℃的低碱度偏铝酸钠溶液，和 0.32kg 去离子水加入反应釜中，得到 Y 分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.8$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.20$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10$ 。合成体系的温度为 5℃。将上述分子筛合成体系转移到密闭反应釜中，经静态老化、中间有搅拌的两段静态晶化，所得固体用去离子水洗涤、干燥后得到纳米 Y 分子筛 c，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 4.9，由纳米级 Y 分子筛晶粒形成的自聚体粒径为 1.0 微米，纳米级 Y 分子筛的晶粒粒径为 90~200 纳米，孔径分布曲线见图 5，最可几孔直径分别为 15 纳米和 42 纳米，比表面积、

总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

实例 4

按实例 1 的方法制备 Y 分子筛，不同的是 (3) 步中，在搅拌条件下，取 (2) 步降温处理的 59.79kg 的 0℃ 的水玻璃、39.05kg 的 0℃ 的硫酸铝溶液、10.27kg 的 0℃ 的低碱度偏铝酸钠溶液，和 33.54kg 去离子水加入反应釜中，得到 Y 分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.8$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.20$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15$ 。合成体系的温度为 4℃。将上述分子筛合成体系转移到密闭反应釜中，经静态老化、中间有搅拌的两段静态晶化，所得固体用去离子水洗涤、干燥后得到纳米 Y 分子筛 d，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 4.9，由纳米级 Y 分子筛晶粒形成的自聚体粒径为 1.1 微米，纳米级 Y 分子筛的晶粒粒径为 90~220 纳米，孔径分布曲线见图 6，最可几孔直径分别为 17 纳米和 43 纳米，比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

实例 5

按实例 1 的方法制备 Y 分子筛，不同的是 (3) 步中，在搅拌条件下，取 (2) 步降温处理的 44.84kg 的 0℃ 的水玻璃、29.29kg 的 0℃ 的硫酸铝溶液、7.7kg 的 0℃ 的低碱度偏铝酸钠溶液，和 50.16kg 去离子水加入反应釜中，得到 Y 分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.8$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.20$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20$ 。合成体系的温度为 5℃。将上述分子筛合成体系转移到密闭反应釜中，经静态老化、中间有搅拌的两段静态晶化，所得固体用去离子水洗涤、干燥后得到纳米 Y 分子筛 e，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5.0，由纳米级 Y 分子筛晶粒形成的自聚体粒径为 1.2 微米，纳米级 Y 分子筛的晶粒粒径为 100~240 纳米，孔径分布曲线见图 7，最可几孔直径分别为 19 纳米和 46 纳米，比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

对比例 1

(1) 制备铝源

将 200kg 氢氧化铝、232.15kg 氢氧化钠和 652.33kg 去离子水加入反应釜中，加热至 100℃，搅拌 6 小时，形成澄清透明的低碱度偏铝酸钠溶液，作为铝源。所述铝源中 Al_2O_3 含量为 11.87 质量%， Na_2O 含量为 16.59 质量%， Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比为 2.3。

(2) 制备导向剂

在搅拌条件下，将 3.81kg 氢氧化钠、8.86kg 去离子水、4.48kg (1) 步制备的铝源和 23.24kg 的水玻璃(水玻璃中 SiO_2 含量为 20.17 质量%， Na_2O 含量为 6.32 质量%) 加入反应釜中，其各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.07$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=21$ ，于 35℃ 静置 16 小时得到导向剂。

(3) 制备 Y 分子筛

在搅拌条件下，将 50.74kg 的水玻璃、42.51kg 去离子水、7.56kg (2)步制备的导向剂、8.66kg 实例 1(1)步所述的硫酸铝溶液和 11.01kg (1)步制备的低碱度偏铝酸钠溶液加入反应釜中，得到 Y 分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9.5$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.43$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=30$ ，导向剂中所含 Al_2O_3 与 Y 分子筛合成体系中所含 Al_2O_3 的摩尔比为 5%，合成体系的温度为 35℃。

将上述分子筛合成体系转移到密闭反应釜中，升温至 100℃ 水热晶化 28 小时，过滤，所得固体用去离子水洗涤至滤液 $\text{pH}=8\sim 9$ ，80℃ 干燥 12 小时，得到 Y 分子筛 f，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 4.8，XRD 谱图见图 8，SEM 照片见图 9，Y 分子筛晶粒粒径为 0.9 微米，孔径分布曲线见图 10，显示无明显介孔，其比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

对比例 2

按常规不用导向剂的方法制备 Y 分子筛

将 5.0kg 铝酸钠 (含 30 质量% Na_2O ，44.1 质量% Al_2O_3 ，25.9 质量% H_2O) 和 27.3kg 氢氧化钠溶于 219kg 水中，搅拌 1 小时，得到澄清溶液，在搅拌条件下加入 124.2kg 硅溶胶 (含 29.5 质量% SiO_2)，继续搅拌 0.5 小时得到混合均匀的合成体系，其中各物料的摩尔比为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28.2$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.6$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=28.7$ 。将上述合成体系转移至密闭反应釜中，升温至 120℃ 水热晶化 3 小时，过滤，所得固体用去离子水洗涤至滤液 $\text{pH}=8\sim 9$ ，80℃ 干燥 12 小时，制得 Y 分子筛 g，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 3.8，比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

对比例 3

按照 CN109692656A 实例 1 的方法制备单一介孔 NaY 分子筛

取 10.9 千克偏铝酸钠溶液 (其中含 Al_2O_3 17.3 质量%， Na_2O 21.0

质量%)、48.3 千克去离子水和 13.1 千克氢氧化钠, 搅拌使固体碱完全溶解, 然后加入 66.8 千克水玻璃(其中含 SiO_2 28.3 质量%, Na_2O 8.8 质量%), 搅拌至混合均匀, 25℃静置老化 20 小时制得导向剂, 其中各物料摩尔比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.95$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=17.6$ 。

5 取 187.2 千克水玻璃、464.5 千克去离子水和 16.3 千克氢氧化钠, 25℃充分搅拌混合, 并在搅拌下加入 90.6 千克偏铝酸钠, 然后加入 0.9 千克导向剂, 搅拌均匀, 加入 8.2 千克浓度为 20 质量%的聚二烯丙基二甲基氯化铵(R)水溶液为模板剂溶液, 聚二烯丙基二甲基氯化铵分子量为 100000~200000, 继续搅拌至混合均匀, 得到合成体系, 其中各物料摩尔比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.8$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.88$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=31$, R/SiO_2 10 的质量比为 0.03, 导向剂的加量以其中的 SiO_2 计为合成体系 SiO_2 质量

的质量的 0.2%。

将上述合成体系升温至 100℃, 在静止条件下水热晶化 8 小时。将晶化产物用去离子水洗涤至洗涤液 pH 值小于 10, 所得固体于 80℃干燥 12 小时, 空气气氛中于 200℃进行一段焙烧 1 小时, 380℃进行二段焙烧 1 小时, 540℃进行三段焙烧 4 小时, 得到介孔 NaY 分子筛 h, 其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5.1, 晶粒粒径为 1.3 微米, 孔径分布曲线见图 11, 显示为单一介孔, 其比表面积、总孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积以及甲苯吸附容量见表 1。

20 实例 6

制备本发明吸附剂并测试吸附性能。

(1) 滚球成型: 将 92 千克(灼基质量, 下同)实例 1 制备的纳米 NaY 分子筛 a 与 8 千克高岭土(含 90 质量%的高岭石)、3 千克白炭黑、3 千克田菁粉混合均匀, 放入转盘中边滚动边喷入适量的去离子水, 使固体粉料聚集成小球, 滚球时喷入的水量为固体粉料的 8 质量%, 白炭黑所含二氧化硅与高岭土的质量比为 0.3。经筛分, 取粒径为 25 300~850 μm 的小球, 80℃干燥 10 小时、540℃焙烧 4 小时。

(2) 原位晶化: 将 64 千克(1)步焙烧后的小球置于 200 升氢氧化钠与水玻璃(水玻璃中 SiO_2 含量为 20.17 质量%, Na_2O 含量为 6.32 质量%)混合溶液中对焙烧后小球进行原位晶化处理, 混合溶液中氧化 30 钠含量为 5 质量%, 二氧化硅含量为 3 质量%, 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, 制

得吸附剂 A，吸附剂 A 中含 89.3 质量%的 Y 分子筛 a、9.3 质量%的转晶生成的 Y 分子筛，1.4 质量%的基质，采用脉冲实验测得的吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

实例 7

5 按实例 6 的方法制备吸附剂，不同的是（1）步使用实例 2 制备的纳米 NaY 分子筛 b 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型，经原位晶化制得吸附剂 B，其中含 89.3 质量%的 Y 分子筛 b、9.6 质量%的转晶生成的 Y 分子筛，1.1 质量%的基质，吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

10 实例 8

按实例 6 的方法制备吸附剂，不同的是（1）步使用实例 3 制备的纳米 NaY 分子筛 c 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型，经原位晶化制得吸附剂 C，其中含 89.3 质量%的 Y 分子筛 c、9.8 质量%的转晶生成的 Y 分子筛，0.9 质量%的基质，吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

实例 9

按实例 6 的方法制备吸附剂，不同的是（1）步使用实例 4 制备的纳米 NaY 分子筛 d 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型，经原位晶化制得吸附剂 D，其中含 89.3 质量%的 Y 分子筛 d、9.5 质量%的转晶生成的 Y 分子筛，1.2 质量%的基质，吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

实例 10

按实例 6 的方法制备吸附剂，不同的是（1）步使用实例 5 制备的纳米 NaY 分子筛 e 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型，经原位晶化制得吸附剂 E，其中含 89.3 质量%的 Y 分子筛 e、10.0 质量%的转晶生成的 Y 分子筛，0.7 质量%的基质，吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

对比例 4

30 按实例 6 的方法制备吸附剂，不同的是（1）步使用对比例 1 制备的 NaY 分子筛 f 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型，经原位晶化制得吸附剂 F，其中含 97.2 质量%的 Y 分子筛，2.8 质量%的基质，吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

对比例 5

按实例 6 的方法制备吸附剂, 不同的是 (1) 步使用对比例 2 制备的 NaY 分子筛 g 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型, 经原位晶化制得吸附剂 G, 其中含 97.6 质量%的 Y 分子筛, 2.4 质量%的基质, 5 吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

对比例 6

按实例 6 的方法制备吸附剂, 不同的是 (1) 步使用对比例 3 制备的 NaY 分子筛 h 与高岭土、白炭黑和田菁粉混合后滚球成型, 经原位晶化制得吸附剂 H, 其中含 97.6 质量%的 Y 分子筛, 2.4 质量%的基质, 10 吸附选择性、吸附容量、不同压力下的破碎率和灼基堆密度见表 2。

实例 11

在连续逆流的小型模拟移动床装置上用吸附剂 A 进行吸附分离间二甲苯的实验。

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, 装填吸附剂 A。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 12 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 20 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。吸附分离的温度控制为 145℃, 压力为 0.8MPa。

操作过程中, 分别按 1600 毫升/时和 500 毫升/时的流量连续地向上述模拟移动床装置中注入解吸剂甲苯和吸附原料, 并以 761 毫升/时的流量将提取液抽出装置, 1339 毫升/时的流量将提余液抽出装置。所述吸附原料的组成为乙苯 14.99 质量%、对二甲苯 20.14 质量%、间二甲苯 42.25 质量%、邻二甲苯 21.75 质量%、非芳烃组分 0.87 质量%。设定循环泵流量 3960 毫升/时, 每隔 70 秒四股物料位置按与液体流向相同的方向前移 1 根吸附柱 (图 12 中, 从实线至虚线位置, 以此类推)。 25 在稳定操作状态下得到的间二甲苯纯度为 99.58 质量%, 收率为 97.15 质量%。

实例 12

在小型模拟移动床装置上装填吸附剂 B，按实例 11 的方法进行吸附分离间二甲苯实验，稳定操作状态下获得的间二甲苯的纯度为 99.62 质量%，收率为 97.29 质量%。

对比例 7

5 在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂 F，按实例 11 的方法进行吸附分离间二甲苯实验，稳定操作状态下得到的间二甲苯的纯度为 99.51 质量%，收率为 91.53 质量%。

对比例 8

10 在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂 H，按实例 11 的方法进行吸附分离间二甲苯实验，稳定操作状态下得到的间二甲苯的纯度为 99.52 质量%，收率为 89.77 质量%。

表 1

实例号	Y 分子筛 编号	比表面积， m ² /g	总孔体积， cm ³ /g	微孔孔体积， cm ³ /g	介孔孔体积， cm ³ /g	甲苯吸附容 量，毫克/克
1	a	871	0.52	0.33	0.19	254
2	b	860	0.51	0.33	0.18	250
3	c	846	0.50	0.33	0.17	247
4	d	820	0.48	0.32	0.16	245
5	e	792	0.46	0.32	0.14	242
对比例 1	f	705	0.33	0.32	0.01	236
对比例 2	g	701	0.32	0.31	0.01	235
对比例 3	h	745	0.81	0.30	0.51	233

表 2

项 目		吸附剂编号							
		A	B	C	D	E	F	G	H
甲苯吸附容量，毫克/克		248.8	245.9	243.7	241.2	239.8	229.4	229.4	227.4
吸 附 选 择 性	$\beta_{MX/EB}$	4.87	4.93	4.83	4.75	4.53	4.32	4.10	4.08
	$\beta_{MX/PX}$	2.27	2.31	2.23	2.21	2.10	2.02	1.86	2.01
	$\beta_{MX/OX}$	2.25	2.28	2.22	2.20	2.07	2.00	1.86	1.92
	$\beta_{MX/T}$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00
$[S_A]_{10-90}$ ，毫升		14.01	14.40	14.86	15.08	15.40	16.60	17.80	16.16
$[S_D]_{90-10}$ ，毫升		14.05	14.43	14.88	15.11	15.46	16.76	17.86	16.20
破 碎 率， 质 量%	130 牛 顿	0.20	0.21	0.23	0.20	0.18	0.49	0.52	0.56
	250 牛 顿	2.59	3.02	3.16	2.72	2.35	5.83	6.17	6.75
灼基堆密度，克/毫升		0.64	0.64	0.64	0.65	0.65	0.65	0.65	0.61

权 利 要 求

1. 一种间二甲苯吸附剂，包括 94~99.9 质量%的 Y 分子筛和 0.1~6 质量%的基质，所述 Y 分子筛由非转晶 Y 分子筛和转晶生成的 Y 分子筛组成，所述非转晶 Y 分子筛为介孔纳米 Y 分子筛，所述介孔纳米 Y 分子筛的晶粒粒径为 20~450 纳米，含有两种介孔孔道，最可几孔直径分别为 5~20 纳米和 25~50 纳米。

2. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，包括 98~99.9 质量%的 Y 分子筛和 0.1~2 质量%的基质。

3. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，包括 84~93 质量%的非转晶 Y 分子筛、1~15.9 质量%的转晶生成的 Y 分子筛和 0.1~6 质量%的基质。

4. 按照权利要求 1-3 任一项所述的吸附剂，其特征在于所述的吸附剂包括 84~93 质量%的非转晶 Y 分子筛、5~15.9 质量%的转晶生成的 Y 分子筛和 0.1~2 质量%的基质。

5. 按照权利要求 1-4 任一项所述的吸附剂，其特征在于所述介孔纳米 Y 分子筛为纳米级 Y 分子筛晶粒自聚体，自聚体粒径为 0.5~1.5 微米，自聚体中纳米级 Y 分子筛晶粒粒径为 20~400 纳米。

6. 按照权利要求 1-4 任一项所述的吸附剂，其特征在于所述介孔纳米 Y 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 4.0~5.5。

7. 按照权利要求 1-4 任一项所述的吸附剂，其特征在于所述介孔纳米 Y 分子筛的比表面积为 $740\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 $0.40\sim 0.65\text{cm}^3/\text{g}$ ，介孔孔体积为 $0.08\sim 0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 。

8. 按照权利要求 1-4 任一项所述的吸附剂，其特征在于所述介孔纳米 Y 分子筛的最可几孔径分别为 10~20 纳米和 30~50 纳米。

9. 一种权利要求 1-8 任一项所述吸附剂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将非转晶 NaY 分子筛、高岭土矿物、硅源和成型助剂混合均匀，滚球成型制成小球，干燥后于 $530\sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧，所述非转晶 NaY 分子筛与高岭土矿物的质量比为 85~94: 6~15，加入的硅源中所含二氧化硅与高岭土矿物的质量比为 0.1~3.6；

(2) 将 (1) 步焙烧后所得小球用氢氧化钠或氢氧化钠与水玻璃的

混合溶液于 85~100℃ 进行原位晶化处理，使其中的高岭土矿物原位晶化为 Y 分子筛，然后水洗、干燥。

10. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于（1）步所述的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。

11. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于（1）步所述的成型助剂选自木质素、田菁粉、干淀粉、羧甲基纤维素和活性碳中的至少一种。

12. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于（1）步中所述的硅源选自正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅胶和白炭黑中的一种或几种，加入的硅源中所含二氧化硅与高岭土矿物的质量比为 0.2~3.0。

13. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于（2）步中原位晶化处理的液/固比为 1.5~5.0 升/千克。

14. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于（2）步原位晶化处理使用氢氧化钠溶液时，其中氢氧根离子的浓度为 0.1~3.0 摩尔/升；当原位晶化处理使用氢氧化钠和水玻璃混合溶液时，其中氧化钠含量为 2~10 质量%，二氧化硅含量为 1~6 质量%。

15. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于（1）步所述的非转晶 NaY 分子筛的制备方法，包括如下步骤：

（I）取 0~5℃ 的硅源、铝源，加入氢氧化钠、水混合均匀形成分子筛合成体系，其中各物料的摩尔比为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5\sim9.5$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.1\sim0.3$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim25$ ，合成体系的温度为 1~8℃，

（II）将（I）步的分子筛合成体系于 20~40℃ 静态老化 10~48 小时，再于 90~150℃ 静态晶化 2~10 小时，搅拌 2~10 分钟，继续静态晶化 11~20 小时，将所得固体洗涤、干燥。

16. 按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于（I）步所述分子筛合成体系中各物料的摩尔比为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7\sim9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.1\sim0.25$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=8\sim20$ 。

17. 按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于（II）步将分子筛合成体系于 20~40℃ 静态老化 15~30 小时，再于 90~120℃ 静态晶化 4~9 小时，搅拌 2~10 分钟，继续静态晶化 11~15 小时。

18. 按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于（ I ）步所述的铝源选自低碱度偏铝酸钠溶液、氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝溶液、氯化铝、硝酸铝和铝酸钠中的一种或几种。

19. 按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于低碱度偏铝酸钠溶
5 液中 Al_2O_3 含量为 17~28 质量%， Na_2O 含量为 19~30 质量%。

20. 按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述的硅源选自硅溶胶或水玻璃。

21. 按照权利要求 20 所述的方法，其特征在于所述水玻璃中 SiO_2 含量为 25~38 质量%， Na_2O 含量为 9~15 质量%。