

权 利 要 求

1. 复合层聚结型吸附剂，包括含低硅 X 分子筛的外吸附剂层和含高硅 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。
2. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于所述吸附剂包括 95.0~99.5 质量%的 X 分子筛和 0.5~5.0 质量%的基质。
3. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于吸附剂中所述低硅 X 分子筛的含量为 X 分子筛总量的 5~40 质量%。
4. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于所述低硅 X 分子筛为 X 分子筛自聚体，X 分子筛自聚体的粒径为 1.0~3.0 微米，纳米级 X 分子筛的晶粒粒径为 0.1~0.8 纳米。
5. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于所述高硅 X 分子筛的晶粒粒径为 0.1~2.5 微米。
6. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于所述的 II A 族金属为 Ba，I A 族金属为 K、Li 和 Na 中的至少一种。
7. 按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于所述的基质为高岭土矿物经原位晶化转晶后的剩余物。
8. 按照权利要求 7 所述的吸附剂，其特征在于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。
9. 权利要求 1 或 2 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 II A 族金属的可溶性盐溶液或者用 II A 族金属的可溶性盐和 I A 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。

5 10. 按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于 (1) 步中, 滚动成球水的加入量为固体粉料总量的 6~22 质量%。

11. 按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于 (1) 步中低硅 X 分子筛占加入的 X 分子筛总量的 5~40 质量%。

10 12. 按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于用碱溶液进行原位晶化处理的温度为 80~100℃。

13. 按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于 (3) 步中, 用 II A 族金属的可溶性盐和 I A 族金属的可溶性盐的混合溶液对 (2) 步干燥后的小球进行阳离子交换; 或用 II A 族金属的可溶性盐溶液或 I A 族金属的可溶性盐的溶液分别对 (2) 步干燥后的小球进行阳离子交换。

15 14. 按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述 II A 族金属的可溶性盐选自硝酸钡或氯化钡, I A 族金属的可溶性盐选自其硝酸盐和氯化物中的至少一种。

15. 按照权利要求 14 所述的方法, 其特征在于所述的 I A 族金属为 K、Li 和 Na 中的至少一种。

20 16. 按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述的低硅 X 分子筛为 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℃ 老化 1~72 小时, 制成导向剂,

25 (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 的量与分子筛合成体系中总的 Al_2O_3 的摩尔比为 0.01~2.0%,

30 (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。

17. 按照权利要求 16 所述的方法, 其特征在于所述铝源选自低碱

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。

18. 按照权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述的低碱度偏铝酸钠中 Na_2O 含量为 7.6~23.7 质量%， Al_2O_3 含量为 7.0~15.0 质量%。