

三甲苯系化合物用吸附剂及其制备方法、三甲苯系化合物的分离方法和分离装置

技术领域

5 本发明总体上涉及三甲苯系化合物用吸附剂，其制备方法以及将其应用于吸附分离三甲苯系化合物的分离方法和分离装置，具体地说，涉及一种吸附分离高纯度均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯的吸附剂及其制备方法，以及吸附分离高纯度均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯的分离方法和分离装置。

10

背景技术

C9+重芳烃是石油化工和煤焦化装置的重要副产物，近年来化工行业越来越重视对其的综合利用。随着国内多家一体化项目的陆续投产，2022年重整装置产能将达1.9亿吨，重整重芳烃产能预计达3000多万
15 吨。目前重芳烃有三种利用途径：一是作为油品调合组分；二是增产BTX(苯-甲苯-二甲苯混合物，Benzene-Toluene-Xylene)等轻质芳烃；三是生产高沸点溶剂油。最后一种利用途径资源浪费程度较高，产品附加值较低。

一方面重芳烃资源日益增加，原材料价格日益下降，近十年来，
20 重芳烃价格总体呈下降趋势，2021年每吨重芳烃价格已下调至3200元。另一方面目前大部分厂家的重芳烃利用装置都涉及萃取、深冷结晶、烷基化等反应和多个精馏塔耦合，其产品相对单一，纯度和收率相对较低，工艺流程复杂，投资成本高，运营能耗高，综合提取程度低，产品附加值较低，因此目前市场迫切需要通过技术创新，提高重芳烃
25 资源利用率，最大化增加重芳烃产品的经济附加值，延长产业链。

重整重芳烃中占比最多的就是3种三甲苯，几乎占了重芳烃的一半，其为重要的精细化工中间体，有较高的利用价值。偏三甲苯目前采用多塔精馏或者萃取精馏得到，但对原料组成有要求，特别是对叔丁苯的含量要求较苛刻。中国是偏三甲苯最大生产国和消费国，目前
30 需求逐年递增。偏三甲苯可以用于生产偏酐，进一步生产环保型增塑剂，也可生产三甲基氢醌，是生产维生素E的中间体，或经甲基化生产均四甲苯，进一步生产二十一世纪最有前途的塑料——聚酰亚胺并

广泛应用于宇宙航空、超音速飞机、原子能工业和机电工业等领域。均三甲苯目前采用萃取精馏、烷基化法或异构化法得到，但各自存在一定的缺点，比如萃取精馏法能耗高，烷基化法丙烯消耗量大、成本高，异构化法易受其他碳九组分干扰，产品收率仅为 15%左右。均三甲苯可以用于生产价格不菲的抗氧化剂、染料和环保型除草剂，我国是农业大国，对环保型除草剂需求量也在逐年增加。连三甲苯目前通常作为高沸点溶剂油出售，单体也可通过烷基化法、萃取精密精馏、精密精馏-深冷结晶等方法获得，但由于其与茚满组分分离极为困难，整个分离过程能耗高，纯度仅为 50 质量%~80 质量%，经济性差。连三甲苯可用于生产西藏麝香，作为日用香料用于化妆品及日化产品中，或是生产苯胺染料，醇酸树脂、聚酯树脂及连苯三酸，或者和苯甲酰氯和苯乙酰氯反应制取止疼剂、血小板防凝剂及血栓抑制剂等药品，但目前由于其分离提纯的投资巨大，国内工业化生产较少。

吸附分离工艺具有对特定组分选择吸附的特点，其工艺流程相对简单，副产物较少，产品不易受其他组分干扰，相对于多个串联的精馏塔来说，能耗较低。

US3558730 公开了一种 BaKX 分子筛，其对对二甲苯(PX)的选择性明显高于 BaX 和 KX。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)有所降低，但是对二甲苯/乙苯(PX/EB)和对二甲苯/对二甲苯(PX/PDEB)显著提高。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。

重整重芳烃中的 3 种三甲苯的构型和静电势具有一定的共性，因此，可以通过吸附分离和精馏工艺组合的方式，先将三甲苯的 3 种异构体同时从重芳烃中分离出来，再经过精馏等常规步骤获得高收率和高纯度的单体产品。目前，以 X 型分子筛为活性组分的吸附剂大部分用于吸附分离对位芳烃。然而，同时对 3 种三甲苯异构体均具有选择性，且兼具高堆密度和高抗压强度的吸附剂还未见相关报道。

发明内容

为解决上述问题，本发明的发明人经过深入地研究，令人惊奇地

发现,通过将X型分子筛和粘土矿物经原位晶化转晶后的物质相组合,并且经过特定离子交换改性,所得的吸附剂对于三甲苯系化合物具有非常高的选择性,可以从重芳烃中分离出高纯度的三甲苯单体。

即,本发明提供以下技术方案。

- 5 [1]一种三甲苯系化合物用吸附剂,其特征在于,相对于X型分子筛和基质的总量,包括93-99质量%的X型分子筛和1-7质量%的基质,所述的基质为粘土矿物经原位晶化转晶后的物质,所述吸附剂经选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})改性和任选地经选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)改性。

[2] 根据[1]所述的吸附剂,其特征在于,所述吸附剂的含水质量分数为1~10%,优选2~8%,更优选2.5~6.0%。

[3] 根据[1]或[2]所述的吸附剂,其特征在于,所述吸附剂的BET比表面积不小于 $560\text{ m}^3/\text{g}$,优选不小于 $590\text{ m}^3/\text{g}$ 。

- 15 [4] 根据[1]-[3]中任一项所述的吸附剂,其特征在于,所述吸附剂的二价阳离子的交换度不小于75%,优选不小于85%,更优选不小于93%。

[5] 根据[1]-[4]中任一项所述的吸附剂,其特征在于,所述吸附剂130 N压碎率为0.3%~1.0%(优选为0.3%~0.6%),堆密度为 $0.40\sim0.95\text{ g/cm}^3$ (优选为 $0.75\sim0.78\text{ g/cm}^3$)。

[6] 根据[1]-[5]中任一项所述的吸附剂,其特征在于,所述X型分子筛的晶粒粒径为0.5微米~2.0微米。

[7] 根据[1]-[6]中任一项所述的吸附剂,其特征在于,所述X型分子筛的氧化硅与氧化铝的摩尔比为2.0~2.6,优选为2.0~2.4。

- 25 [8] 根据[1]-[7]中任一项所述的吸附剂,其特征在于,所述的粘土矿物选自非金属粘土矿物。

[9] 根据[1]-[8]中任一项所述的吸附剂,其特征在于,所述的粘土矿物选自高岭土矿物、膨润土矿物、凹凸棒土矿物、海泡石土矿物、伊利石土矿物中的至少一种。

- 30 [10] 根据[9]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。

[11] 根据[9]所述的吸附剂,其特征在于,所述的膨润土矿物选自

活性白土、天然漂白土、有机膨润土中的至少一种。

[12] 根据[1]-[11]中任一项所述的三甲苯系化合物用吸附剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)粒料成型：将X分子筛与粘土矿物按91~98:2~9的质量比混合，成型为粒料，任选干燥后，于500℃~680℃焙烧；

(2)原位晶化：将焙烧后所得粒料用碱溶液进行处理，然后干燥，得到基质粒料，所述碱溶液中的氢氧根离子浓度为0.2 mol/L~2.0 mol/L(优选0.2 mol/L~1.6 mol/L)，

(3) 离子交换：用含有选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})的化合物、任选的含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物的交换溶液对于步骤(2)所得的基质粒料进行阳离子交换，再将离子交换后固体干燥。

[13] 根据[12]所述的制备方法，其特征在于，在步骤(3)之后，进一步包括(4)活化步骤：对步骤(3)的干燥产物进行活化，优选活化温度为150℃~260℃、更优选为180℃~250℃。

[14] 根据[12]或[13]所述的制备方法，其特征在于，所述碱溶液为选自氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵中的至少一种的溶液，优选为氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液，更优选碱溶液中的K/(Na+K)摩尔比为0~0.50(优选0.15~0.40)。

[15] 根据[12]-[14]中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述碱溶液与焙烧后所得粒料的液/固比为1.5 L/kg~5.0 L/kg。

[16] 根据[12]-[15]中任一项所述的制备方法，其特征在于，原位晶化步骤中，晶化温度为80℃~100℃。

[17] 根据[12]-[16]中任一项所述的制备方法，其特征在于，原位晶化步骤中，经干燥后得到的基质粒料的粒径为400微米~950微米。

[18] 根据[12]-[17]中任一项所述的制备方法，其特征在于，离子交换步骤中，所述含选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})的化合物选自其硝酸盐和氯化物中的至少一种，所述含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物选自其硝酸盐、氯化物和碳酸盐中的至少一种。

[19] 根据[12]-[18]中任一项所述的制备方法，其特征在于，离子交换步骤中，所述交换溶液中，二价阳离子的浓度不小于 0.15 mol/L，交换溶液与粒料的体积比不小于 3。

[20] 根据[12]-[19]中任一项所述的制备方法，其特征在于，离子交换步骤中，所述交换溶液中二价阳离子与一价阳离子的摩尔比不小于 3，优选不小于 4。

[21] 三甲苯系化合物的分离方法，其中包括以下步骤，

吸附分离：使含三甲苯系化合物的重芳烃原料与[1]-[11]中任一项所述的吸附剂或者根据[12]-[20]中任一项所述的制备方法制备的吸附剂接触，吸附三甲苯系化合物，然后进行分离，得到三甲苯系化合物。

[22] 根据[21]所述的分离方法，其特征在于，所述重芳烃原料来自重整产物、裂解汽油、石脑油、乙苯装置副产物或催化裂化汽油，优选为重整重芳烃馏分，更优选沸点在 150℃以上的重整重芳烃馏分。

[23] 根据[22]所述的分离方法，其特征在于，所述重芳烃原料为三甲苯系化合物的质量分数总和在 20%以上的重整重芳烃。

[24] 根据[21]-[23]中任一项所述的分离方法，相对单位质量吸附剂，重芳烃原料流量不小于 0.16 kg/(h·kg 吸附剂)，优选不小于 0.20 kg/(h·kg 吸附剂)，更优选不小于 0.23kg/(h·kg 吸附剂)。

[25] 根据[21]-[24]中任一项所述的分离方法，其特征在于，使用烷基苯(优选甲苯)作为解吸剂，将三甲苯系化合物与吸附剂进行分离。

[26] 根据[21]-[25]中任一项所述的分离方法，其特征在于，在吸附分离步骤中，采用模拟移动床装置，优选的是，所述模拟移动床装置包括多个装填吸附剂的吸附床层，每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床装置的物料将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区，解吸剂注入和抽出液采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽余液采出和解吸剂注入之间的吸附床层为隔离区。

[27] 根据[26]所述的分离方法，其特征在于，在一个步进时间内，模拟移动床沿物料流向各物料的进出顺序为解吸剂、抽出液、原料和抽余液。

[28] 根据[26]所述的分离方法，其特征在于，所述模拟移动床装置

的压力为 0.5 MPa ~ 1.2 MPa(优选 0.6 MPa ~ 1.0 Mpa), 温度为 120℃ ~ 200℃(140℃ ~ 180℃)。

[29] 根据[26]所述的分离方法, 其特征在于, 进入所述模拟移动床装置的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比(解吸剂/重芳烃原料)不大于 3.6, 优选不大于 3.4, 更优选不大于 3.2。

[30] 根据[26]所述的分离方法, 其特征在于, 所述模拟移动床装置包括吸附区, 提纯区, 脱附区和隔离区, 其床层数比例为 $29 \pm 10\% : 37 \pm 15\% : 21 \pm 5\% : 13 \pm 4\%$ 。

[31] 根据[26]所述的分离方法, 其特征在于, 所述模拟移动床装置的一个循环周期为18分钟~60分钟, 优选25分钟~35分钟。

[32] 根据[26]所述的分离方法, 其特征在于, 所述的模拟移动床的每个吸附床层间设有格栅, 每个格栅上设有该床层的物料进出管线, 在每个吸附床层间的进出料管线上并列设置两条冲洗液管线, 每条管线上均设置开关阀, 以抽出液为冲洗液, 一条冲洗液管线的冲洗液注入原料注入床层上游1个床层, 另一条冲洗液管线的冲洗液注入抽出液抽出位置下游2 ~ 4个床层。

[33] 按照[32]所述的设备, 其特征在于在每个吸附床层的格栅上设置一条进出料管线, 并在管线上设置多个并联的开关阀控制吸附剂床层各物料的进出。

[34] 按照[32]所述的设备, 其特征在于每个吸附剂床层进出料管线上设置的开关阀数量为6 ~ 7个。

[35] 按照[32]所述的设备, 其特征在于在每个吸附床层设置一条以解吸剂为冲洗液的管线, 注入位置为抽出液采出位置上一个床层。

[36] 根据[21]-[35]中任一项所述的分离方法, 其特征在于, 进一步包括以下步骤,

精馏步骤: 对吸附分离的三甲苯系化合物进行精馏, 分别得到均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯。

[37] 根据[36]所述的分离方法, 其特征在于, 在精馏步骤中, 使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入分壁塔, 所述分壁塔顶采出均三甲苯, 所述分壁侧线采出偏三甲苯, 所述分壁塔底采出连三甲苯。

[38] 根据[36]所述的分离方法, 其特征在于, 在精馏步骤中, 使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔, 从第一精馏塔塔顶分

离得到均三甲苯，使第一精馏塔塔底产物进入第二精馏塔，从第二精馏塔塔顶分离得到偏三甲苯，从第二精馏塔塔底得到连三甲苯。

[39] 根据[36]所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，使第一精馏塔塔底产物进入第二精馏塔，从第二精馏塔塔顶分离得到偏三甲苯，使第二精馏塔塔底产物进入第三精馏塔，从第三精馏塔塔顶分离得到连三甲苯，塔底产物为高沸点芳烃溶剂油。

[40] 根据[36]所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，塔底物流为偏三甲苯和连三甲苯混合物，进一步利用结晶方法，将偏三甲苯和连三甲苯进行分离。

[41] 根据[36]所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流可利用结晶方法将连三甲苯分离，剩余偏三甲苯和均三甲苯混合物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，塔底物流为偏三甲苯。

[42] 根据[21]-[41]中任一项所述的分离方法，其特征在于，所述吸附分离步骤得到的三甲苯系化合物的总纯度不低于 99 质量%。

[43] 根据[36]-[42]中任一项所述的分离方法，其特征在于，所述精馏步骤得到的均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯纯度分别不低于 97.0 质量%、98.0 质量%和 95.0 质量%，优选不低于 98.5 质量%、99.3 质量%和 97.0 质量%。

[44] 根据[21]-[43]中任一项所述的分离方法，其特征在于，进一步包括异构化步骤，所述异构化步骤在吸附分离和精馏步骤之间，对于三甲苯系化合物进行异构化，或者在精馏步骤之后，对于均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯中的至少一种进行异构化。

[45] 根据[44]中任一项所述的分离方法，其特征在于，一种三甲苯或多种三甲苯混合物经异构化后，得到热力学平衡浓度的三甲苯混合物流重新返回吸附分离步骤进行分离。

[46] 根据[44]中任一项所述的分离方法，其特征在于，精馏步骤中使用两个精馏塔时，去往异构化单元的物流从第一精馏塔侧线采出，或者，

精馏步骤中使用三个精馏塔时，去往异构化单元的物流可从第一

精馏塔或者从第二精馏塔侧线采出。

[47] 根据[26]-[46]中任一项所述的分离方法，其特征在于，进一步包括，

抽余液分离步骤：将来自模拟移动床装置的抽余液进行精馏，得到解吸剂和三甲苯系化合物经吸附分离后的重芳烃组分。

[48] 三甲苯系化合物的分离装置，其中包括以下单元，

吸附分离单元：其具有[1]-[11]中任一项所述的吸附剂或者根据[12]-[20]中任一项所述的制备方法制备的吸附剂，用于从含三甲苯系化合物的重芳烃原料中吸附三甲苯系化合物，并进行分离，得到三甲苯系化合物。

[49] 根据[48]所述的分离装置，其特征在于，所述吸附分离单元采用模拟移动床，优选的是，所述模拟移动床包括多个装填吸附剂的吸附床层，每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床装置的物料将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区，解吸剂注入和抽出液采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽余液采出和解吸剂注入之间的吸附床层为隔离区。

[50] 根据[49]所述的分离装置，其特征在于，所述模拟移动床装置包括吸附区，提纯区，脱附区和隔离区，其床层数比例为 $29 \pm 10\% : 37 \pm 15\% : 21 \pm 5\% : 13 \pm 4\%$ 。

[51] 根据[49]所述的分离装置，其特征在于，所述的模拟移动床的每个吸附床层间设有格栅，每个格栅上设有该床层的物料进出管线，在每个吸附床层间的进出料管线上并列设置两条冲洗液管线，每条管线上均设置开关阀，以抽出液为冲洗液，一条冲洗液管线的冲洗液注入原料注入床层上游1个床层，另一条冲洗液管线的冲洗液注入抽出液抽出位置下游2~4个床层。

[52] 根据[49]所述的分离装置，其特征在于，在每个吸附床层的格栅上设置一条进出料管线，并在管线上设置多个并联的开关阀控制吸附剂床层各物料的进出。

[53] 根据[49]所述的分离装置，其特征在于，每个吸附剂床层进出料管线上设置的开关阀数量为6~7个。

[54] 根据[49]所述的分离装置，其特征在于，在每个吸附床层设置

一条以解吸剂为冲洗液的管线，注入位置为抽出液采出位置上一个床层。

[55] 根据[48]-[54]中任一项所述的分离装置，其特征在于，进一步包括，

- 5 精馏单元：其连接于所述吸附分离单元下游，接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物的物流，并进行精馏，分别得到均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯。

[56] 根据[55]所述的分离装置，其特征在于，精馏单元包括分壁塔，向其中引入吸附分离步骤的抽出液物流，所述分壁塔的塔顶具有均三甲苯出料口，所述分壁塔的侧线具有偏三甲苯出料口，所述分壁塔的塔底具有连三甲苯出料口。

[57] 根据[55]所述的分离装置，其特征在于，精馏单元包括依次串联的第一精馏塔和第二精馏塔，第一精馏塔的塔底连接于第二精馏塔，所述第一精馏塔塔顶具有均三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔顶具有偏三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔底具有连三甲苯出料口。

[58] 根据[55]所述的分离装置，其特征在于，精馏单元包括依次串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔，所述第一精馏塔的塔底连接于所述第二精馏塔，所述第一精馏塔塔顶具有均三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔底连接于所述第三精馏塔，所述第二精馏塔的塔顶具有偏三甲苯出料口，所述第三精馏塔的塔顶具有连三甲苯出料口，所述第三精馏塔的塔底具有高沸点芳烃溶剂油出料口。

[59] 根据[48]-[57]所述的分离装置，其特征在于，进一步包括，

抽余液精馏单元：其连接于所述吸附分离单元下游，接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物经吸附分离后的重芳烃组分的物流，并进行精馏，分别得到三甲苯系化合物经吸附分离的重芳烃组分和解吸剂。

[60] 根据[48]-[59]所述的分离装置，其特征在于，所述分离装置进一步包括，

异构化单元，其位于所述吸附分离单元和所述精馏单元之间，用于接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物的物流，并进行异构化；或者

其连接于所述精馏单元的下游，用于接收来自精馏单元的均三甲

苯、偏三甲苯和连三甲苯中的至少一种，并进行异构化。

[61] 根据[60]所述的分离装置，其特征在于，精馏单元中具有两个精馏塔时，在第一精馏塔侧线具有异构化物流出口，

或者，

- 5 精馏单元中具有三个精馏塔时，在第一精馏塔侧线或第二精馏塔侧线具有异构化物流出口。

[62] [1]-[11]中任一项所述的吸附剂或者根据[12]-[20]中任一项所述的制备方法制备的吸附剂用于从重芳烃原料中吸附三甲苯系化合物的用途。

10

技术效果

本发明的吸附剂具有高堆密度和高抗压强度，同时对 3 种三甲苯均具有优异地选择性，适合用于从重芳烃中吸附分离出高纯度的三甲苯单体，由此提高重芳烃资源利用率，提高重芳烃的经济附加值。

- 15 通过本发明的三甲苯系化合物的分离方法，可以连续地以高纯度、高选择性以高收率从重芳烃中分离出高纯度的三甲苯单体。本发明的分离方法获得的三甲苯系化合物的总纯度不低于 99 质量%。对于吸附分离得到的三甲苯系化合物，通过精馏工艺进一步可以同时生产高纯度的偏三甲苯、均三甲苯和连三甲苯单体，收率高，工艺过程相对简单，产品质量好，能耗较低，可提高资源利用效率，大幅度增加重芳烃产品经济附加值，为企业带来可观的经济效应。
- 20

附图说明

- 图 1 为利用脉冲装置和本发明的高选择性吸附剂对重芳烃进行吸附分离的脉冲图，其中正壬烷作为示踪剂，重芳烃组分为对甲乙苯、间甲乙苯、邻甲乙苯、丙苯、对甲丙苯、间甲丙苯、邻甲丙苯、对二乙苯、均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯、2-乙基对二甲苯、4-乙基间二甲苯、茚满。
- 25

图 2 为本发明的小型模拟移动床吸附分离工艺示意图。

- 30 图 3 为本发明的一种吸附分离与精馏联合工艺的装置示意图。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，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。

在本说明书的上下文中，“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。尽管在附图中示出了实施例的各种方面，但是除非特别指出，不必按比例绘制附图。

本发明中，三甲苯系化合物表示偏三甲苯、均三甲苯和连三甲苯的任意比例的混合物。另外，三甲苯系化合物也可以表示偏三甲苯、均三甲苯和连三甲苯各自单独一种或者任意两种的任意比例的混合物。

本发明的第一方面提供一种三甲苯系化合物用吸附剂(以下，有时也成为吸附剂或高选择性吸附剂)，其特征在于，相对于X型分子筛和基质的总量，包括93-99质量%的X型分子筛和1-7质量%的基质，所述的基质为粘土矿物经原位晶化转晶后的物质，所述吸附剂经选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})改性和任选地经选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)改性。

在本发明的一个实施方式中，二价阳离子优选为 Sr^{2+} 。由此，可以显著增加吸附剂对三甲苯系化合物的优先选择性。

在本发明的一个实施方式中，一价阳离子优选为 Li^+ 。由此，可以增加吸附剂对三甲苯系化合物的吸附容量。

5 在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂的含水质量分数为 1~10%，优选 2~8%，更优选 2.5~6.0%。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂的 BET 比表面积不小于 $560 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选不小于 $590 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

10 在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂的二价阳离子的交换度没有特别限定，在进行后续离子交换步骤时，通常进行充分的离子交换，至达到离子交换平衡。为了实现本发明的对于三甲苯系化合物的吸附效果，二价阳离子的交换度通常不小于 75%，优选不小于 85%，更优选不小于 93%。

15 在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂 130 N 压碎率为 0.3% ~ 1.0%，优选为 0.3% ~ 0.6%。本发明中，130 N 压碎率的测定方法如下所述。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂的堆密度为 $0.40 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ ，优选为 $0.75 \sim 0.78 \text{ g/cm}^3$ 。本发明中，所述堆密度为灼基堆密度，测定方法如下所述。

20 在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂中的 X 型分子筛的晶粒粒径为 0.5 微米~2.0 微米。

不希望受限于理论，据信，分子筛的晶粒粒径会影响吸附剂的传质和强度，晶粒粒径越大，重芳烃原料及解吸剂在吸附剂中的传质能力将变差，进而影响吸附分离的效率，而晶粒粒径过小的话，又将导致吸附剂的强度降低，从而影响吸附剂的寿命。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附剂中的 X 型分子筛中的氧化硅与氧化铝的摩尔比为 2.0 ~ 2.6，优选为 2.0 ~ 2.4。

30 不希望受限于理论，据信，分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比也会对吸附剂的吸附能力具有显著的影响，摩尔比过高，将会导致吸附剂的选择性变差，而摩尔比过低不仅会降低吸附剂的吸附容量，而且也会使分子筛的内部结构发生变化。

本发明的发明人通过长期的研究和实践，获得了适宜用于分离三

甲苯单体的分子筛晶粒粒径范围以及氧化硅与氧化铝的摩尔比范围。

在本发明的一个实施方式中，所述的粘土矿物选自非金属粘土矿物。

在本发明的一个实施方式中，所述的粘土矿物选自高岭土矿物、
5 膨润土矿物、凹凸棒土矿物、海泡石土矿物、伊利石土矿物中的至少一种。

在本发明的一个实施方式中，所述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。所述高岭土矿物中晶化物质的质量分数至少为 92%、优选 94%~99%。

10 在本发明的一个实施方式中，所述的膨润土矿物选自活性白土、天然漂白土、有机膨润土中的至少一种。

本发明的第二方面提供一种三甲苯系化合物用吸附剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)粒料成型：将 X 分子筛与粘土矿物按 91~98:2~9 的质量比混合，
15 成型为粒料，任选干燥后，于 500℃~680℃焙烧；

(2)原位晶化：将焙烧后所得粒料用碱溶液进行处理，然后干燥，得到基质粒料，所述碱溶液中的氢氧根离子浓度为 0.2 mol/L~2.0 mol/L(优选 0.2 mol/L~1.6 mol/L)，

(3)离子交换：用含有选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和
20 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})的化合物、任选的含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物的交换溶液对于步骤(2)所得的基质粒料进行阳离子交换，再将离子交换后固体干燥。

在本发明的一个实施方式中，粒料成型步骤中，将 X 分子筛与粘
25 土矿物进行混合的方式没有特别限定，可以为滚球成型、捏合成型、挤出成型等本领域常规的制造粒料的方式。在本发明的一个实施方式中，粒料成型步骤将 X 分子筛与粘土矿物混合滚球成型，此时，可以使用诸如强力混合滚球机等设备进行。滚球成型时，将混合均匀的固体原料放入转动设备中，搅拌桨和滚筒反向运转，且边滚动边喷水，
30 高速转动的搅拌桨与物料接触瞬间产生局部高压使部分物料粘结到一起，在滚筒的作用下使固体粉末粘附团聚成小球，使小球更加密实。

在本发明的一个实施方式中，粒料成型(例如滚球成型)时水的加入

量为固体总质量的 5%~30%，优选 10%~20%。

在本发明的一个实施方式中，粒料成型中的干燥条件没有特别限定，可以在 50℃~100℃下干燥 2 小时~10 小时。为了将粘土矿物转化成类晶体物质，需要进行焙烧，焙烧温度 500℃~680℃，优选为 530℃~650℃。

在本发明的一个实施方式中，粒料成型中的焙烧时间没有特别限定，可以为 2.0 小时~5.0 小时。经过焙烧后，小球内的高岭土转化为类晶体物质，这有利于在原位晶化步骤将其转晶为 FAU 型分子筛。

在本发明的一个实施方式中，粒料成型步骤中，将 X 分子筛与粘土矿物按 91~98:2~9 的质量比混合均匀，滚球成型，干燥后于 500℃~680℃焙烧。

在本发明的一个实施方式中，所述的粘土矿物选自非金属粘土矿物。

在本发明的一个实施方式中，所述的粘土矿物选自高岭土矿物、膨润土矿物、凹凸棒土矿物、海泡石土矿物、伊利石土矿物中的至少一种。

在本发明的一个实施方式中，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 92%、优选 94%~99%。

在本发明的一个实施方式中，所述的膨润土矿物选自活性白土、天然漂白土、有机膨润土中的至少一种。

在本发明中，粘土矿物发挥粘结剂的作用，使得起始的 X 型分子筛粉末在粒料成型(例如滚球成型)步骤中粘附团聚成粒料(例如小球)，并具有增强的机械强度。

在本发明的一个实施方式中，在粒料成型(例如滚球成型步骤)中形成粒料(例如小球)后，经过筛分，取一定范围粒径(例如可以为 400 μm~950 μm，优选为 450 μm~900 μm，更优选为 500 μm~800 μm)的粒料(例如小球)，将其干燥、焙烧。

在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，所述碱溶液为选自氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵中的至少一种的溶液，优选为氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液。

在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，在碱溶液中包含

Na 离子和 K 离子时，碱溶液中的 K/(Na+K)摩尔比为 0 ~ 0.50，优选为 0.15 ~ 0.40。

5 不受限于理论，据信，使用氢氧化钠和氢氧化钾混合溶液有助于提高本发明吸附剂的堆密度，并降低其压碎率，高的堆密度与低的压碎率对于三甲苯的吸附分离工艺是极为有利的，可以提高吸附剂的装

10 载度，进而提高吸附分离工艺的生产能力，并可以提高吸附剂的使用寿命。

在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，所述碱溶液与焙烧后所得粒料的液/固比为 1.5 L/kg ~ 5.0 L/kg，优选为 2.0 L/kg ~ 4.5L/kg，更优选为 2.5 L/kg ~ 4.0 L/kg。

在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，晶化温度为 80℃ ~ 100℃，优选为 85℃ ~ 99℃，更优选为 90 ~ 98℃。晶化时间没有特别限定，可以为 1 小时~8 小时。

15 在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，对经碱液处理的基质粒料，任选地进行水洗。此时，可以使用水洗至 pH 为 7-10。

在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，经干燥后得到的基质粒料的粒径为 400μm~950μm，优选为 450μm~900μm，更优选为 500μm~800μm。

20 在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，所述干燥温度条件没有特别限定，可以在 50℃ ~ 100℃下干燥为 2 小时~10 小时。

据信，通过选择合理选择原位晶化的条件，例如碱溶液组成和浓度、液/固比、晶化温度，可以使原位晶化的效率提高，改善晶化效果，并提高最后形成的吸附剂对三甲苯的吸附性。

25 在离子交换中，对原位晶化后的基质粒料进行阳离子交换。使原位晶化后的基质粒料与阳离子溶液接触，从而将阳离子交换到分子筛中的阳离子位置。

在本发明的一个实施方式中，离子交换步骤中，使用含有选自 Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺中的至少一种二价阳离子的化合物的交换溶液对于步骤(2)所得的基质粒料进行阳离子交换，再将

30 离子交换后固体干燥。优选使用 Sr²⁺进行离子交换，可以显著增加吸附剂对三甲苯系化合物的优先选择性。

在本发明的一个实施方式中，离子交换步骤中，任选地使用含有

选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物的交换溶液对于步骤(2)所得的基质粒料进行阳离子交换, 再将离子交换后固体干燥。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 含有选自 Mg^{2+} 、
5 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子的化合物的交换溶液和含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物的交换溶液可以是各自独立使用的两种交换溶液, 此时, 二价阳离子的浓度、一价阳离子的浓度分别是指各自交换溶液中的浓度。进行离子交换时, 分别使用两种交换溶液, 进行离子
10 交换, 其顺序没有限定。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 含有选自 Mg^{2+} 、
 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子的化合物的交换溶液和含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物的交换溶液也可以是合并在一起的交换溶液,
15 此时, 二价阳离子的浓度、一价阳离子的浓度为合并溶液中的二价阳离子的浓度、一价阳离子的浓度。进行离子交换时, 使用该合并交换溶液即可。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 所述含有选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优
20 选 Sr^{2+})的化合物为各化合物的硝酸盐和氯化物中的至少一种。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 所述含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物为各化合物的硝酸盐、氯化物和碳酸盐中的至少一种。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 所述交换溶液中,
25 二价阳离子的浓度可以为本领域中的常规浓度, 例如可以为 0.1mol/L - 1.0mol/L , 优选为 0.15mol/L - 0.8mol/L , 更优选为 0.2mol/L - 0.6mol/L 。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 所述交换溶液中,
一价阳离子的浓度可以为本领域中的常规浓度, 例如可以为
30 0.05mol/L - 0.6mol/L , 优选为 0.08mol/L - 0.5mol/L , 更优选为 0.1mol/L - 0.4mol/L 。

在本发明的一个实施方式中, 离子交换步骤中, 所述交换溶液中,

二价阳离子的浓度不小于 0.15 mol/L。

在本发明的一个实施方式中，离子交换步骤中，所述交换溶液与粒料的体积比不小于 3。

在本发明的一个实施方式中，离子交换步骤中，所述交换溶液中
5 二价阳离子与一价阳离子的摩尔比不小于 3，优选不小于 4。此时，当含二价阳离子的交换溶液和含一价阳离子的交换溶液为各自独立的交换溶液时，可以通过控制含二价阳离子的交换溶液的二价阳离子的摩尔浓度、含一价阳离子的交换溶液的一价阳离子的摩尔浓度，来实现上述摩尔比。当含二价阳离子的交换溶液和含一价阳离子的交换溶液
10 为合并的交换溶液时，通过控制交换溶液中二价阳离子的摩尔浓度、一价阳离子的摩尔浓度，来实现上述摩尔比。

在本发明的一个实施方式中，阳离子交换的方式可以为本领域常规方式，例如使基质粒料浸渍于含所要交换的阳离子的溶液中，也可以在釜式或柱式容器中进行，优选在柱式容器中连续进行交换。离子
15 交换的条件没有特别限定，只要进行充分离子交换即可。例如，交换的温度为 80℃ ~ 120℃、优选为 90℃ ~ 100℃，时间为 6 小时~25 小时、优选为 8 小时~15 小时，交换溶液体积空速为 2 h⁻¹ ~ 8 h⁻¹、优选 3 h⁻¹ ~ 5 h⁻¹。

在本发明的一个实施方式中，原位晶化步骤中，对经阳离子交换
20 的基质粒料，任选地进行水洗。此时，可以使用水洗至 pH 为 7-10。

然后，将阳离子交换后的基质粒料进行干燥。干燥可以在常规条件下进行。例如，在流动的热空气或氮气中进行，干燥温度为 50℃ ~ 100℃、优选为 60℃ ~ 90℃，时间为 10 小时~20 小时。

在本发明的一个实施方式中，进行充分的离子交换，至达到离子
25 交换平衡。通常，吸附剂的二价阳离子金属离子交换度不小于 75%，优选不小于 85%，更优选不小于 93%。

在本发明的一个实施方式中，吸附剂的含水质量分数为 1 ~ 10%，优选 2 ~ 8%，更优选 2.5 ~ 6.0%。

在本发明的一个示例性实施方式中，本发明的吸附剂通过如下方
30 法制备：

(1)滚球成型：将 X 分子筛与粘土矿物按 91 ~ 98 : 2 ~ 9 的质量比混合均匀，滚球成型，干燥后于 500℃ ~ 680℃焙烧；

(2)原位晶化：将焙烧后所得小球用氢氧化钠与氢氧化钾的混合溶液处理，使其中的粘土矿物原位晶化为 FAU 型分子筛，干燥后得到基质小球，所述氢氧化钠与氢氧化钾的混合溶液中 $K/(Na+K)$ 摩尔比为 0 ~ 0.50，氢氧根离子的浓度为 0.2 mol/L ~ 2.0 mol/L；

5 (3)离子交换：用含有选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})的化合物、任选含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物的交换溶液对原位晶化所得基质小球进行阳离子交换，再将离子交换后固体干燥。

10 在本发明的吸附剂的制备方法中，将 X 型分子筛与作为粘结剂的粘土矿物混合，对得到的粒料(小球)在高温(500℃ ~ 680℃)下焙烧，使其中的粘土转化为类晶体物质，然后再通过碱处理，使其原位晶化转化成 FAU 型分子筛，再进行离子交换制得本发明的吸附剂，所制备的吸附剂具有优异的三甲苯系化合物吸附优先选择性、抗压强度和堆密度。

15 在本发明的一个实施方式中，在步骤(3)之后，进一步包括(4)活化步骤：对步骤(3)的干燥产物进行活化，优选活化温度为 150℃ ~ 260℃、更优选为 180℃ ~ 250℃。在本发明的一个实施方式中，活化时间为 3 小时~10 小时。在本发明的一个实施方式中，在氮气气氛中进行活化。

20 在本发明的一个实施方式中，本发明提供的吸附剂具有较高的抗压强度、堆密度和三甲苯系化合物的优先吸附选择性。

利用大连化工研究设计院 DL-II 型颗粒强度仪，采取测定一定体积样品在堆积压力下的破碎率来表征其抗压强度的方法，测得吸附剂在
25 130 N 压碎率为 0.3% ~ 1.0%，优选为 0.3% ~ 0.6%。利用振实密度仪，采用将一定质量的吸附剂颗粒在规定条件下振荡堆实，测定出振实体积，然后用样品质量除以振实体积即得到自然基堆密度，自然基堆密度再乘以此样品的灼基百分含量即为其灼基堆密度的方法，测得灼基堆密度为 0.40 ~ 0.95 g/cm³，优选为 0.75 ~ 0.78 g/cm³，这对于从重芳烃
30 中吸附分离三甲苯混合物是非常有利的。

本发明的第三方面提供一种三甲苯系化合物的分离方法(以下，有时也成为本发明的分离方法)，其中包括以下步骤，

吸附分离：使含三甲苯系化合物的重芳烃原料与本发明的吸附剂或者根据本发明的制备方法制备的吸附剂接触，吸附三甲苯系化合物，然后进行分离，得到三甲苯系化合物。

在本发明的一个实施方式中，所述重芳烃原料特别是 C₉⁺重芳烃 5 (即富含 C₉ 及以上芳烃的重芳烃)，其来自重整产物、裂解汽油、石脑油、乙苯装置副产物或催化裂化汽油，优选为重整重芳烃馏分，更优选沸点在 150℃ 以上的重整重芳烃馏分。

在本发明的一个实施方式中，所述重芳烃原料为三甲苯系化合物的质量分数总和在 20% 以上的重整重芳烃。

10 在本发明的一个实施方式中，相对单位质量吸附剂，重芳烃原料流量不小于 0.16 kg/(h·kg 吸附剂)，优选不小于 0.20 kg/(h·kg 吸附剂)，更优选不小于 0.23 kg/(h·kg 吸附剂)。

在本发明的一个实施方式中，使用烷基苯作为解吸剂，将三甲苯系化合物与吸附剂进行分离。

15 在本发明的一个实施方式中，优选甲苯作为解吸剂，将三甲苯系化合物与吸附剂进行分离。

在本发明的一个实施方式中，在吸附分离步骤中，采用模拟移动床装置，优选的是，所述模拟移动床装置包括多个装填吸附剂的吸附床层，每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床装置的物料 20 将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区，解吸剂注入和抽出液采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽余液采出和解吸剂注入之间的吸附床层为隔离区。

在本发明的一个实施方式中，在一个步进时间内，模拟移动床沿 25 物料流向各物料的进出顺序为解吸剂、抽出液、原料和抽余液。

在本发明的一个实施方式中，所述模拟移动床装置的压力为 0.5 MPa ~ 1.2 MPa (优选 0.6 MPa ~ 1.0 MPa)，温度为 120℃ ~ 200℃ (140℃ ~ 180℃)。

在本发明的一个实施方式中，进入所述模拟移动床装置的解吸剂 30 与重芳烃原料的质量流量之比(解吸剂/重芳烃原料)不大于 3.6，优选不大于 3.4，更优选不大于 3.2。

在本发明的一个实施方式中，所述模拟移动床装置包括吸附区，

提纯区，脱附区和隔离区，其床层数比例为 $29\pm 10\% : 37\pm 15\% : 21\pm 5\% : 13\pm 4\%$ 。

在本发明的一个实施方式中，所述模拟移动床装置的一个循环周期为 18 分钟~60 分钟，优选 25 分钟~35 分钟。

5 在本发明的一个实施方式中，所述的模拟移动床的每个吸附床层间设有格栅，每个格栅上设有该床层的物料进出管线，在每个吸附床层间的进出料管线上并列设置两条冲洗液管线，每条管线上均设置开关阀，以抽出液为冲洗液，一条冲洗液管线的冲洗液注入原料注入床层上游1个床层，另一条冲洗液管线的冲洗液注入抽出液抽出位置下游
10 2~4个床层。

在本发明的一个实施方式中，在每个吸附床层的格栅上设置一条进出料管线，并在管线上设置多个并联的开关阀控制吸附剂床层各物料的进出。

在本发明的一个实施方式中，每个吸附剂床层进出料管线上设置
15 的开关阀数量为6~7个。

在本发明的一个实施方式中，在每个吸附床层设置一条以解吸剂为冲洗液的管线，注入位置为抽出液采出位置上一个床层。

在本发明的一个实施方式中，本发明的吸附剂尤其适合于从重芳烃中分离三甲苯混合物。以重芳烃、优选重整重芳烃为原料，进入吸
20 附分离装置，其吸附分离装置为模拟移动床，吸附剂为本发明的吸附剂，解吸剂为烷基苯，优选甲苯。如图 2 所示，本发明的模拟移动床装置含有多个装填吸附剂的吸附床层，例如图 2 所示的 24 个吸附床层。每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床的物料将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区。解吸剂注入和抽出液采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽
25 余液采出和解吸剂注入之间的吸附床层为隔离区。吸附区、提纯区、脱附区和隔离区的床层数比例为 $29\pm 10\% : 37\pm 15\% : 21\pm 5\% : 13\pm 4\%$ 。模拟移动床在操作中，各股物料进出吸附塔吸附床层的位置可以周期性改变。可以采用多通旋转阀或者程控开关阀组控制各股物料进出不同的吸附床层。在某一时刻，各股物料与特定的床层相连通，每间隔一定的时间，即一个步进时间，各股物料的进出位置均下移一个吸附
30

床层，如图 2 中所示从实线箭头移动到虚线箭头位置，某股物料进入吸附床层的位置(或某股物料排出吸附床层的位置)经历所有吸附床层回到起始位置所需的时间为一个循环周期，一个循环周期通常为 18 分钟~60 分钟，优选 25 分钟~35 分钟。

- 5 通过本发明吸附分离方法得到的抽出液基本上仅含三种三甲苯异构体，其他组分的含量极低。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离步骤得到的三甲苯系化合物的总纯度不低于 99 质量%。

- 10 在本发明的一个实施方式中，本发明的分离方法中，进一步包括精馏步骤：对吸附分离的三甲苯系化合物进行精馏，分别得到均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯。

在本发明的一个实施方式中，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入分壁塔，所述分壁塔顶采出均三甲苯，所述分壁侧线采出偏三甲苯，所述分壁塔底采出连三甲苯。

- 15 在本发明的一个实施方式中，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，使第一精馏塔塔底产物进入第二精馏塔，从第二精馏塔塔顶分离得到偏三甲苯，从第二精馏塔塔底得到连三甲苯。

- 20 在本发明的一个实施方式中，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，使第一精馏塔塔底产物进入第二精馏塔，从第二精馏塔塔顶分离得到偏三甲苯，使第二精馏塔塔底产物进入第三精馏塔，从第三精馏塔塔顶分离得到连三甲苯，塔底产物为高沸点芳烃溶剂油。

- 25 在本发明的一个实施方式中，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，塔底物流为偏三甲苯和连三甲苯混合物，进一步利用结晶方法，将偏三甲苯和连三甲苯进行分离。

- 30 在本发明的一个实施方式中，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流可利用结晶方法将连三甲苯分离，剩余偏三甲苯和均三甲苯混合物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，塔底物流为偏三甲苯。

在本发明的一个实施方式中，所述精馏步骤得到的均三甲苯、偏

三甲苯和连三甲苯纯度分别不低于 97.0 质量%、98.0 质量%和 95.0 质量%，优选不低于 98.5 质量%、99.3 质量%和 97.0 质量%。

在本发明的一个实施方式中，如图 3 所示，重芳烃原料流经吸附分离后采出得到抽出液流和抽余液流分别进入抽出液塔和抽余液塔，
5 经解吸剂回收循环利用后，抽出液塔塔底得到纯度不低于 99 质量%的三甲苯系化合物(三种三甲苯混合物)，将抽出液进入精馏工艺进行分离。抽余液塔塔底得到的除三甲苯以外的其他重芳烃组分作为汽油调和组分或高沸点芳烃溶剂油组分继续加以利用。如图 3 所示，精馏工艺可以使用分壁塔，吸附分离工艺的抽出液塔底流进入分壁塔，分壁
10 塔顶可采出均三甲苯，侧线采出偏三甲苯，塔底采出连三甲苯。在本发明的另一种实施方式中，精馏工艺也可以使用串联的两个精馏塔，吸附分离工艺的抽出液塔底流进入第一精馏塔，塔顶产物为均三甲苯，塔底产物为偏三甲苯和连三甲苯混合物流，该混合物流随后进入第二精馏塔，塔顶产物为偏三甲苯，塔底产物为连三甲苯。吸附分离得到
15 的三种三甲苯混合物也可通过精馏和结晶组合工艺进行分离，混合物流进入第一精馏塔，塔顶可采出均三甲苯，塔底为偏三甲苯和连三甲苯混合物，可通过结晶工艺进行分离。

在本发明的一个实施方式中，本发明的分离方法中进一步包括异构化步骤，所述异构化步骤在吸附分离和精馏步骤之间，对于三甲苯
20 系化合物进行异构化，或者在精馏步骤之后，对于均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯中的至少一种进行异构化。

在本发明的一个实施方式中，一种三甲苯或多种三甲苯混合物经异构化后，得到热力学平衡浓度的三甲苯混合物流重新返回吸附分离步骤进行分离。

25 在本发明的一个实施方式中，精馏步骤中使用两个精馏塔时，去往异构化单元的物流从第一精馏塔侧线采出；或者，精馏步骤中使用三个精馏塔时，去往异构化单元的物流从第一精馏塔或第二精馏塔侧线采出。

在本发明的一个实施方式中，本发明的分离方法中进一步包括抽
30 余液分离步骤：将来自模拟移动床装置的抽余液进行精馏，得到解吸剂和三甲苯系化合物经吸附分离的重芳烃组分。

在本发明的一个实施方式中，如图 3 所示，抽余液塔塔底得到除

三甲苯系化合物以外的其他重芳烃组分，可以作为汽油调和组分或高沸点芳烃溶剂油组分继续加以利用，大幅度增加重芳烃产品经济附加值，带来可观的经济效应。

在本发明的一个实施方式中，本发明的分离方法包括吸附分离和精馏工艺，其中将重芳烃原料经吸附分离工艺，抽出液经解吸剂回收利用后，得到均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯三种异构体混合物物流，再将三种异构体混合物物流通过精馏工艺得到相应的单体，吸附分离工艺的抽余液经解吸剂回收后作为汽油调和组分或高沸点芳烃溶剂油组分利用，其中，所述吸附分离工艺使用本发明的吸附剂或者根据本
5 发明的制备方法制备的吸附剂。
10

本发明的第四方面提供一种三甲苯系化合物的分离装置(以下，有时也成为本发明的分离装置)，其中包括以下单元，

吸附分离单元：其具有本发明的吸附剂或者根据本发明的制备方法制备的吸附剂，用于从含三甲苯系化合物的重芳烃原料中吸附三甲
15 苯系化合物，并进行分离，得到三甲苯系化合物。

在本发明的一个实施方式中，可以为任意的吸附分离单元，只要其具有本发明的吸附剂或者根据本发明的制备方法制备的吸附剂即可。例如，吸附分离单元可以为填充本发明的吸附剂或者根据本发明的制备方法制备的吸附剂的色谱柱、移动床，顶替色谱、多柱吸附和
20 变压吸附装置等。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离单元采用模拟移动床，优选的是，所述模拟移动床包括多个装填吸附剂的吸附床层，每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床装置的物料将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区，解吸剂注入和抽出液
25 采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽余液采出和解吸剂注入之间的吸附床层为隔离区。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离单元采用模拟移动床时，所述模拟移动床装置包括吸附区，提纯区，脱附区和隔离区，其
30 床层数比例为 $29 \pm 10\% : 37 \pm 15\% : 21 \pm 5\% : 13 \pm 4\%$ 。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离单元采用模拟移动床时，所述的模拟移动床的每个吸附床层间设有格栅，每个格栅上设有

该床层的物料进出管线，在每个吸附床层间的进出料管线上并列设置两条冲洗液管线，每条管线上均设置开关阀，以抽出液为冲洗液，一条冲洗液管线的冲洗液注入原料注入床层上游1个床层，另一条冲洗液管线的冲洗液注入抽出液抽出位置下游2~4个床层。

5 在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离单元采用模拟移动床时，在每个吸附床层的格栅上设置一条进出料管线，并在管线上设置多个并联的开关阀控制吸附剂床层各物料的进出。

在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离单元采用模拟移动床时，每个吸附剂床层进出料管线上设置的开关阀数量为6~7个。

10 在本发明的一个实施方式中，所述吸附分离单元采用模拟移动床时，在每个吸附床层设置一条以解吸剂为冲洗液的管线，注入位置为抽出液采出位置上一个床层。

在本发明的一个实施方式中，本发明的分离装置进一步包括精馏单元：其连接于所述吸附分离单元下游，接收来自吸附分离单元的含
15 三甲苯系化合物的物流，并进行精馏，分别得到均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯。

在本发明的一个实施方式中，所述精馏单元包括分壁塔，向其中引入吸附分离步骤的抽出液物流，所述分壁塔的塔顶具有均三甲苯出料口，所述分壁塔的侧线具有偏三甲苯出料口，所述分壁塔的塔底具
20 有连三甲苯出料口。

在本发明的一个实施方式中，所述精馏单元包括依次串联的第一精馏塔和第二精馏塔，第一精馏塔的塔底连接于第二精馏塔，所述第一精馏塔塔顶具有均三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔顶具有偏三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔底具有连三甲苯出料口。

25 在本发明的一个实施方式中，所述精馏单元包括依次串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔，所述第一精馏塔的塔底连接于所述第二精馏塔，所述第一精馏塔塔顶具有均三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔底连接于所述第三精馏塔，所述第二精馏塔的塔顶具有偏三甲苯出料口，所述第三精馏塔的塔顶具有连三甲苯出料口，所述第
30 三精馏塔的塔底具有高沸点芳烃溶剂油出料口。

在本发明的一个实施方式中，本发明的分离装置进一步包括抽余液精馏单元：其连接于所述吸附分离单元下游，接收来自吸附分离单

元的含三甲苯系化合物经吸附分离的重芳烃组分的物流，并进行精馏，分别得到三甲苯系化合物经吸附分离的重芳烃组分和解吸剂。

在本发明的一个实施方式中，本发明的分离装置进一步包括异构化单元：其位于所述吸附分离单元和所述精馏单元之间，用于接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物的物流，并进行异构化；或者，其连接于所述精馏单元的下游，用于接收来自精馏单元的均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯中的至少一种，并进行异构化。

在本发明的一个实施方式中，所述精馏单元中具有两个精馏塔时，在第一精馏塔侧线具有异构化物流出口；或者，精馏单元中具有三个精馏塔时，在第二精馏塔侧线具有异构化物流出口。

在本发明的一个实施方式中，所述异构化单元包括异构化反应器，气液分离器和脱氢精馏塔，三甲苯系化合物或任一种三甲苯单体经异构化反应后，混合物流进入气液分离器，分离器顶部具有气体出口，氢气从顶部出口采出，底部具有液相出口，液相物流从分离器底部采出，进入脱轻塔，脱轻塔顶部具有轻烃出口，采出轻烃，脱轻塔底部具有异构化反应后物流出口，物流经出口采出后送入吸附分离单元继续进行分离。

本发明的第五方面提供本发明的吸附剂或者根据本发明的制备方法制备的吸附剂用于从重芳烃中吸附三甲苯系化合物的用途。

20 实施例

下面通过附图和实施例对本申请进一步详细说明。通过这些说明，本申请的特点和优点将变得更为清楚明确。

下面通过实施例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

测定甲苯吸附量、灼基堆密度、强度、BET 比表面积、含水质量分数和金属交换度的方法如下所述。

为评价吸附剂的物化性能，本发明采用以下实验进行测定。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 0.05 MPa)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 100 mL 量筒中加入 50 mL 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 50 mL 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。

10 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 mL 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，
15 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定压力下吸附剂的破碎率，即为 130 N 压碎率。

BET 法测定比表面是以氮气为吸附质，以氦气或氢气作载气，两种气体按一定比例混合，达到指定的相对压力，然后流过固体物质。根据校正峰和脱附峰的峰面积，即可算出在该相对压力下样品的吸附量。
20 利用 BET 比表面积测定仪测定吸附剂的比表面积和孔容。

对吸附剂含水质量分数的测定方法如下，将吸附剂缓慢升温至 600℃，保持数小时，直到质量不再变化，冷却后的质量作为灼基质量，不同温度活化后的吸附剂质量减去灼基质量，得到的差值与吸附剂质量的比值即为吸附剂的含水质量分数。

25 为评价经离子交换试验后吸附剂结构中金属离子的质量分数，通过 X 射线荧光光谱仪对吸附剂中金属氧化物的质量分数进行测定，以此为基础来计算金属离子的摩尔分数，进一步通过以下公式来计算吸附剂的离子交换度。

$$\eta = \frac{\frac{m_3}{M_3}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \times 100$$

其中， η 为离子交换度， m_1 、 m_2 分别为离子交换实验进行前吸附剂中 Na_2O 、 K_2O 的质量分数， m_3 为离子交换后吸附剂中目标金属(所要交换的金属)氧化物的质量分数， M_1 、 M_2 分别为离子交换实验进行前吸附剂中 Na_2O 、 K_2O 的摩尔质量， M_3 为离子交换实验进行后吸附剂中目标金属(所要交换的金属)氧化物的摩尔质量， η 的单位为%。

吸附剂在液相中对芳烃的吸附容量 A ，测定方法如下：取已脱水活化好的吸附剂约 3 g 粉末样品放入带聚四氟乙烯密封盖的玻璃瓶内，滴加 18 g 已配好的吸附溶液，拧紧瓶盖，在 70℃ 条件下恒温吸附 24 h，而后提取微量溶液进行色谱分析。假设正壬烷完全不被吸附，其可以作为内标物通过吸附前后液相组分浓度变化来计算单位质量吸附剂对重芳烃的吸附容量。总吸附容量 $A = 1000 \times m_{\text{液}} \times (1 - Z_{\text{正壬烷初}} / Z_{\text{正壬烷}}) / m_{\text{剂}}$ ， A 的计量单位为 mg/g， $m_{\text{液}}$ 和 $m_{\text{剂}}$ 分别为吸附液和吸附剂的质量， $Z_{\text{正壬烷初}}$ 和 $Z_{\text{正壬烷}}$ 分别为初始吸附液和吸附平衡后正壬烷在吸附液中的质量分数，组分 i 在吸附剂中的吸附容量 $A_i = 1000 \times m_{\text{液}} \times (Z_{i0} - Z_{\text{正壬烷初}} Z_i / Z_{\text{正壬烷}})$ ， Z_{i0} 为初始吸附液中组分 i 的质量分数， Z_i 为组分 i 在吸附平衡溶液中的质量分数。

实施例 1

制备本发明的高选择性吸附剂。

通过以下步骤制得高选择性吸附剂：

(1)滚球成型：将 93 千克(灼基质量)晶粒粒径为 0.5 微米 ~ 1.0 微米、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2.3 的 NaX 分子筛粉末与 7 千克高岭土混合均匀，放入强力滚球机中边搅拌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的 10 质量%。经筛分，取粒径为 500 μm ~ 800 μm 的小球，90℃ 干燥 5 小时、550℃ 焙烧 3 小时。

(2)原位晶化：将 65 千克滚球成型步骤焙烧后的小球置于 210 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 0.4 mol/L， $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})$ 摩尔比为 0.3，于 90℃ 原位晶化处理 3 小时，将原位晶化后的小球水洗至洗涤液 pH 小于 10，90℃ 干燥 3 小时得到基质小

球。

- (3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换，用 0.40 M 的氯化铈溶液以 5.0 h^{-1} 的体积空速于 0.1 MPa 和 96°C 条件下连续交换 8 小时，氯化铈溶液总用量为 24 L。
- 5 离子交换完成后，将固体于 80°C 用 6 L 去离子水洗涤，于 70°C 氮气气氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180°C 活化 3 小时，制得高选择性吸附剂 A。

实施例 2

- 10 制备步骤与实施例 1 相同，不同之处在于，(3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换，用 0.35 M 的氯化镁溶液以 5.0 h^{-1} 的体积空速于 0.1 MPa 和 96°C 条件下连续交换 8 小时，氯化镁溶液总用量为 24 L。离子交换完成后，将固体于 80°C 用 6 L 去离子水洗涤，于 70°C 氮气气氛下干燥 16 小时，并于
- 15 氮气气氛中在 180°C 活化 3 小时，制得高选择性吸附剂 B。

实施例 3

- 制备步骤与实施例 1 相同，不同之处在于，(3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换，
- 20 用 0.40 M 的氯化钙溶液以 5.0 h^{-1} 的体积空速于 0.1 MPa 和 97°C 条件下连续交换 8 小时，氯化钙溶液总用量为 24 L。离子交换完成后，将固体于 80°C 用 6 L 去离子水洗涤，于 70°C 氮气气氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180°C 活化 3 小时，制得高选择性吸附剂 C。

25 实施例 4

- 制备步骤与实施例 1 相同，不同之处在于，(3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换，
- 用 0.30 M 的氯化钴溶液以 5.5 h^{-1} 的体积空速于 0.1 MPa 和 98°C 条件下连续交换 8 小时，氯化钴溶液总用量为 24 L。离子交换完成后，将固
- 30 体于 80°C 用 6 L 去离子水洗涤，于 70°C 氮气气氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180°C 活化 3 小时，制得高选择性吸附剂 D。

实施例 5

制备步骤与实施例 1 相同，不同之处在于，(3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换，用 0.15 M 的氯化锂和 0.30M 的氯化锶混合溶液以 4.5 h⁻¹ 的体积空速于 0.1 MPa 和 94℃ 条件下连续交换 8 小时，氯化锂总用量为 6 L，氯化锶溶液总用量为 18 L。离子交换完成后，将固体于 80℃ 用 6 L 去离子水洗涤，于 70℃ 氮气气氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180℃ 活化 3 小时，制得高选择性吸附剂 E。

对比例 1

制备步骤与实施例 1 相同，不同之处在于，(3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换，用 0.20 M 的氯化钡溶液以 5.0 h⁻¹ 的体积空速于 0.1 MPa 和 94℃ 条件下连续交换 8 小时，氯化钡溶液总用量为 24 L。离子交换完成后，将固体于 80℃ 用 6 L 去离子水洗涤，于 70℃ 氮气气氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180℃ 活化 3 小时，制得吸附剂 F。

制得的吸附剂的含水质量分数、甲苯吸附量、液相静态吸附量、BET 比表面积和交换度见表 1。

表 1

实例号	吸附剂 编号	金属 离子	含水质量 分数，%	甲苯吸附量， mg/g	液相静态吸 附量，mg/g	BET 比表 面积，m ² /g	交换度，%
实施例 1	A	Sr	5.48	188	155	590	99
实施例 2	B	Mg	3.71	230	180	695	82
实施例 3	C	Ca	3.91	213	166	640	99
实施例 4	D	Co	3.57	203	164	629	92
实施例 5	E	LiSr	2.82	195	160	600	93
对比例 1	F	Ba	4.88	175	150	560	98

实施例 6

通过以下步骤制得吸附剂：

(1)滚球成型：将 93 千克(灼基质量)晶粒粒径为 0.5 微米~1.0 微米、
SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 2.3 的 NaX 分子筛粉末与 7 千克高岭土混合均匀，
放入强力滚球机中边搅拌边喷入适量的去离子水，使固体粉末聚集成
5 500 μm ~ 800 μm 的小球，90℃干燥 5 小时、550℃焙烧 3 小时。

(2)原位晶化：将 65 千克滚球成型步骤焙烧后的小球置于 210 升氢
氧化钠溶液中，溶液中氢氧根离子浓度为 0.4 mol/L，于 90℃原位晶化
处理 3 小时，将原位晶化后的小球水洗至洗涤液 pH 小于 10，90℃干
燥 3 小时得到基质小球。

10 (3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交
换柱中进行阳离子交换，用 0.40 M 的氯化铈溶液以 5.0 h⁻¹ 的体积空速
于 0.1 MPa 和 96℃条件下连续交换 8 小时，氯化铈溶液总用量为 24 L。
离子交换完成后，将固体于 80℃用 6 L 去离子水洗涤，于 70℃氮气气
氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180℃活化 3 小时，制得高选择
15 性吸附剂 G。制得的高选择性吸附剂 G 的含水质量分数、甲苯吸附量、
液相静态吸附量、压碎率、堆密度和交换度见表 2。

表 2

实例号	含水质量 分数，%	甲苯吸附量， mg/g	液相静态吸 附量，mg/g	压碎率(130 N)， %	堆密度， g/cm ³	交换度
实施例 1	5.48	188	155	0.5	0.76	99
实施例 6	5.45	185	152	0.6	0.74	99

从表 2 中可以看出，使用氢氧化钠和氢氧化钾混合溶液进行原位
20 晶化的情况下，可以提高吸附剂的堆密度，并降低其压碎率。

对比例 2

通过以下步骤制得对比例的吸附剂：

(1)滚球成型：将 85 千克(灼基质量)晶粒粒径为 0.5 微米~1.0 微米、
25 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 2.3 的 NaX 分子筛粉末与 15 千克高岭土混合均匀，
放入强力滚球机中边搅拌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的 10 质量%。经筛分，取粒径为
500 μm ~ 800 μm 的小球，90℃干燥 5 小时、550℃焙烧 3 小时。

其余步骤与实施例 1 相同，制得的吸附剂 H。

制得的吸附剂 H 的含水质量分数、甲苯吸附量、液相静态吸附量、压碎率、堆密度和交换度见表 3。

5 表 3

实例号	含水质量分 数， %	甲苯吸附 量， mg/g	液相静态吸附 量， mg/g	压碎率 (130 N)， %	堆密度， g/cm ³	交换度
实施例 1	5.48	188	155	0.5	0.76	99
对比例 2	5.49	165	140	0.5	0.72	90

从表 3 中可以看出,对比例 2 中采用 X 分子筛与高岭土矿物按 85 : 15 的质量比进行混合成型，制备的吸附剂吸附容量、堆密度和金属交
换度明显降低，减少了工艺装置的原料处理量，进一步影响目标产物
10 的纯度和收率，增加装置的能耗。

对比例 3

(1)滚球成型：将 95 千克(灼基质量)晶粒粒径为 0.5 微米~1.0 微米、
SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 1.0 的 NaA 分子筛粉末、3 千克高岭土，2 千克田
15 菁粉混合均匀，放入强力滚球机中边搅拌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的 10 质量%。经
筛分，取粒径为 500 μm ~ 800 μm 的小球，90℃干燥 5 小时、550℃焙
烧 3 小时。

(2)原位晶化：将 65 千克滚球成型步骤焙烧后的小球置于 210 升氢
20 氧化钠溶液中，溶液中氢氧根离子浓度为 0.4 mol/L，于 90℃原位晶化
处理 3 小时，将原位晶化后的小球水洗至洗涤液 pH 小于 10，90℃干
燥 3 小时得到基质小球。

(3)离子交换：将 600 毫升原位晶化并干燥的基质小球装入离子交
换柱中进行阳离子交换，用 0.40 M 的氯化铈溶液以 5.0 h⁻¹ 的体积空速
25 于 0.1 MPa 和 96℃条件下连续交换 8 小时，氯化铈溶液总用量为 24 L。
离子交换完成后，将固体于 80℃用 6 L 去离子水洗涤，于 70℃氮气气
氛下干燥 16 小时，并于氮气气氛中在 180℃活化 3 小时，得到吸附剂
I。

制得的吸附剂 I 的含水质量分数、甲苯吸附量、液相静态吸附量、压碎率和堆密度见表 4。

表 4

实例号	含水质量 分数，%	甲苯吸附量， mg/g	液相静态吸附量， mg/g	压碎率 (130 N)，%	堆密度，g/cm ³
实施例 1	5.48	188	155	0.5	0.76
对比例 3	5.05	20	10	0.6	0.66

5

从表 4 中可以看出，对比例 3 中采用 A 型分子筛制备的吸附剂，对芳烃的吸附容量几乎为零，且堆密度降低，压碎率增加，减少了工艺装置的原料处理量，降低了吸附剂的强度，进一步影响目标产物的收率，且无法得到纯度合格的产品，同时吸附剂小球强度的降低加剧了吸附塔内的压降，缩短了吸附剂的使用年限。

10

实施例 7

为评价本发明的高选择性吸附剂的吸附选择性，使用动态脉冲实验装置测定其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 Φ8×900 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。

15

吸附剂的吸附选择性测定方法为：将称量的被测吸附剂颗粒装入吸附柱震实，在氮气气氛中排除系统中的气体。将系统压力升至 0.85 MPa，温度升至 145℃，停止通入解吸剂，以 1.5 mL/h 的液体流速通入 5 mL ~ 10 mL 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进行脱附，每隔 2 mL 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，如图 1 所示。

20

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，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材料间的作用力，两组分净保留体积之比即为分离系数 β，如

25

连三甲苯的净保留体积与茚满的净保留体积之比即为吸附材料对于两者吸附性能之比，为连三甲苯相对于茚满的分离系数，记为 $\beta_{\text{连三甲苯/茚满}}$ 。分离度通常也可作为吸附剂分离效能的指标之一，特别是同样操作参数下评价不同吸附剂的吸附分离性能，分离度等于相邻脉冲峰净保留体积之差与两脉冲峰的半峰宽均值的比值，如连三甲苯的净保留体积与茚满的净保留体积之差与两者脉冲峰半峰宽均值的比值，即为两峰之间的分离度，记为 $R_{\text{连三甲苯/茚满}}$ 。

取 26 毫升实施例 1 所制备的高选择性吸附剂 A，进行液相脉冲实验测定其吸附选择性、分离度和对甲乙苯的吸附、解吸速率，实验所用解吸剂为 50 质量%的甲苯和 50 质量%的正庚烷。脉冲进料液组成为各 2 质量%的甲乙苯三种异构体、三甲苯三种异构体、甲丙苯三种异构体、丙苯、对二乙苯、茚满、2-乙基对二甲苯、4-乙基间二甲苯、正壬烷(NC9)和 70 质量%的解吸剂，其中正壬烷为示踪剂。所得到的脱附曲线如图 1 所示，均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯与其他组分之间的分离系数和分离度结果见表 5。

表 5

$R_{\text{连三甲苯/i}}$	$\beta_{\text{连三甲苯/i}}$	$R_{\text{偏三甲苯/i}}$	$\beta_{\text{偏三甲苯/i}}$	$R_{\text{均三甲苯/i}}$	$\beta_{\text{均三甲苯/i}}$	i
1.46	6.03	1.5	4.83	1.25	6.74	丙苯
1.23	3.71	0.96	2.97	1.09	4.15	对甲乙苯
1.26	4.00	0.99	3.21	1.11	4.48	间甲乙苯
1.07	2.16	0.78	2.16	0.96	3.01	邻甲乙苯
1.39	5.47	1.13	4.38	1.21	6.12	间丙基甲苯
1.3	4.69	1.04	3.76	1.14	5.25	对丙基甲苯
1.56	7.98	1.30	6.40	1.33	8.93	对二乙苯
1.09	3.18	0.83	2.55	0.99	3.55	邻丙基甲苯
0.95	2.37	0.67	1.90	0.88	2.65	2-乙基对二甲苯
0.86	1.98	0.55	1.59	0.8	2.21	4-乙基间二甲苯
0.96	2.20	0.66	1.77	0.88	2.47	茚满

实施例 8

按实施例 7 的方法分离重芳烃中的三甲苯，不同的是吸附剂为吸附剂 B，均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯与其他组分之间的分离系数和分离度结果见表 6。

5 表 6

$R_{\text{连三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{连三甲苯}/i}$	$R_{\text{偏三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{偏三甲苯}/i}$	$R_{\text{均三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{均三甲苯}/i}$	i
1.33	3.82	0.83	2.33	0.87	2.50	丙苯
1.06	2.15	0.59	1.32	0.60	1.41	对甲乙苯
1.11	2.48	0.61	1.51	0.68	1.62	间甲乙苯
0.86	1.85	0.50	1.23	0.56	1.21	邻甲乙苯
2.93	4.96	1.64	2.89	1.70	3.01	间丙基甲苯
2.80	4.19	1.42	2.55	1.55	2.63	对丙基甲苯
2.18	2.45	1.13	1.82	1.25	1.85	对二乙苯
2.88	4.32	1.50	2.74	1.64	2.85	邻丙基甲苯
1.51	1.69	0.79	1.25	0.88	1.28	2-乙基对二甲苯
1.64	1.81	0.80	1.45	0.94	1.40	4-乙基间二甲苯
0.68	1.61	0.66	1.25	0.88	1.25	茚满

实施例 9

按实施例 7 的方法分离重芳烃中的三甲苯，不同的是吸附剂为吸
10 附剂 C，均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯与其他组分之间的分离系数和分离度结果见表 7。

表 7

$R_{\text{连三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{连三甲苯}/i}$	$R_{\text{偏三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{偏三甲苯}/i}$	$R_{\text{均三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{均三甲苯}/i}$	i
3.04	9.21	1.54	3.81	1.48	3.80	丙苯
2.96	6.99	1.39	2.89	1.33	2.89	对甲乙苯
2.69	5.27	1.09	2.18	1.04	2.18	间甲乙苯
2.41	3.32	0.58	1.37	0.55	1.37	邻甲乙苯
7.54	6.29	1.29	2.74	1.30	2.75	间丙基甲苯

8.14	10.87	2.53	4.12	2.55	4.15	对丙基甲苯
8.24	12.38	2.72	5.68	2.72	5.70	对二乙苯
8.01	9.86	2.44	4.00	2.44	4.05	邻丙基甲苯
6.50	3.63	1.55	1.45	1.56	1.45	2-乙基对二甲苯
6.46	3.58	1.50	1.41	1.50	1.42	4-乙基间二甲苯
2.18	2.84	0.50	1.27	0.59	1.37	茚满

实施例 10

按实施例 7 的方法分离重芳烃中的三甲苯，不同的是吸附剂为吸附剂 D，均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯与其他组分之间的分离系数和分离度结果见表 8。

表 8

$R_{\text{连三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{连三甲苯}/i}$	$R_{\text{偏三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{偏三甲苯}/i}$	$R_{\text{均三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{均三甲苯}/i}$	i
2.41	8.32	1.23	3.68	1.27	4.38	丙苯
2.36	5.43	1.24	2.40	1.14	2.85	对甲乙苯
2.22	4.33	0.87	1.92	0.98	2.28	间甲乙苯
2.03	3.40	0.60	1.50	0.77	1.79	邻甲乙苯
5.24	4.96	1.13	2.63	2.44	2.74	间丙基甲苯
7.81	9.32	1.90	2.95	2.05	3.05	对丙基甲苯
7.86	9.82	2.01	2.98	2.56	3.15	对二乙苯
5.04	4.88	1.20	2.75	2.59	2.88	邻丙基甲苯
6.21	3.44	1.07	1.88	0.78	2.38	2-乙基对二甲苯
6.25	3.50	1.15	1.99	1.08	2.72	4-乙基间二甲苯
1.57	2.46	0.63	1.35	0.86	1.49	茚满

实施例 11

按实施例 7 的方法分离重芳烃中的三甲苯，不同的是吸附剂为吸附剂 E，均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯与其他组分之间的分离系数和分离度结果见表 9。

表 9

$R_{\text{连三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{连三甲苯}/i}$	$R_{\text{偏三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{偏三甲苯}/i}$	$R_{\text{均三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{均三甲苯}/i}$	i
1.22	5.33	1.25	4.03	1.04	5.62	丙苯
1.46	3.19	0.80	2.48	0.91	3.46	对甲乙苯
1.55	3.63	0.83	2.68	0.93	3.73	间甲乙苯
0.78	1.80	0.65	1.65	0.80	2.11	邻甲乙苯
1.98	4.86	0.94	3.65	1.01	5.10	间丙基甲苯
1.58	4.01	0.87	3.13	0.95	4.38	对丙基甲苯
2.55	6.95	1.08	5.33	1.11	7.44	对二乙苯
1.05	2.85	0.69	2.13	0.83	2.96	邻丙基甲苯
0.85	2.08	0.56	1.58	0.73	2.21	2-乙基对二甲苯
0.78	1.85	0.50	1.33	0.67	1.84	4-乙基间二甲苯
0.80	1.93	0.55	1.38	0.70	1.86	茚满

对比例 4

按实施例 7 的方法分离重芳烃中的三甲苯，不同的是吸附剂为吸
5 附剂 F，均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯与其他组分之间的分离系数和
分离度结果见表 10。

表 10

$R_{\text{连三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{连三甲苯}/i}$	$R_{\text{偏三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{偏三甲苯}/i}$	$R_{\text{均三甲苯}/i}$	$\beta_{\text{均三甲苯}/i}$	i
0.53	1.59	0.44	1.50	-0.40	0.57	丙苯
-0.69	0.62	-0.77	0.58	-1.45	0.22	对甲乙苯
0.82	2.42	0.72	2.27	-0.08	0.87	间甲乙苯
0.29	1.25	0.20	1.17	-0.66	0.45	邻甲乙苯
1.63	3.47	1.60	3.25	0.35	1.22	间丙基甲苯
0.40	1.21	0.35	1.10	-0.98	0.40	对丙基甲苯
-0.86	0.73	-0.95	0.56	-1.55	0.11	对二乙苯
1.05	2.37	0.80	2.00	0.22	1.02	邻丙基甲苯
0.73	1.47	0.55	1.15	-0.81	0.55	2-乙基对二甲苯
0.11	1.05	-0.11	0.91	-1.00	0.35	4-乙基间二甲苯
-0.04	0.97	-0.12	0.94	-0.96	0.35	茚满

实施例 12

使用一套小型模拟移动床装置，进行重芳烃液相吸附分离，分离其中的三甲苯异构体。装置由 24 根柱子串联构成，作为吸附床层，柱子内部用于容纳本发明的选择性吸附剂的腔体高 200 mm，直径 40 mm，第 24 根柱子与第 1 根柱子通过一台泵接连，使柱内流体循环起来，各柱子的连接处均可引入或采出物料。抽余液出口与原料入口之间有 7 根柱子，为吸附区；原料入口和抽出液出口之间有 9 根柱子，为提纯区；抽出液出口与解吸剂入口之间有 5 根柱子，为脱附区；解吸剂入口与抽余液出口之间有 3 根柱子，为隔离区。物料的进出口位置按步进时间改变，隔一个步进时间进出料口向前推进一根柱子，进出料口由如图 2 中所示由实线箭头位置移到虚线箭头位置，下一个步进时间按既定方向向前推进，依次类推改变进出料口位置，直到进出料口回到起始的位置，为一个周期。一个步进时间为 80 秒，一个周期为 32 分钟。

吸附原料为重整重芳烃，控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃，操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 A 共 2400g，解吸剂为 99.9 质量%甲苯，原料进料量为 0.50 kg/h，解吸剂注入量为 1.52 kg/h，采出的抽出液量为 0.70 kg/h，采出的抽余液量为 1.32 kg/h，进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 3.04，单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.21 kg/(h·kg 吸附剂)。

模拟移动床运行稳定后，分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果，三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为：

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中 X 为抽出液中各组分的质量分数；

$$\text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和， $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽出液质量流量， $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和， $Q_{\text{抽余液}}$ 为

抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 90.97%和 99.21 质量%。

5 实施例 13

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯, 吸附原料为重整重芳烃, 控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃, 操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 B 共 1950g, 解吸剂为 99.9 质量%甲苯, 原料进料量为 0.45 kg/h, 解吸剂注入量为 1.57 kg/h, 采出的抽出液量为 0.75 kg/h, 采出的
10 抽余液量为 1.27 kg/h, 进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 3.49, 单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.23 kg/(h·kg 吸附剂)。

模拟移动床运行稳定后, 分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果, 三甲苯混合物纯度和收率的计算方法
15 为:

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中 X 为抽出液中各组分的质量分数;

$$\text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽
20 出液质量流量, $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽余液}}$ 为抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 86.31%和 99.08 质量%。

25 实施例 14

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯

吸附原料为重整重芳烃, 控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃, 操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 D 共 2250g, 解吸剂为 99.9

质量%甲苯，原料进料量为 0.50 kg/h，解吸剂注入量为 1.68 kg/h，采出的抽出液量为 0.72 kg/h，采出的抽余液量为 1.46 kg/h，进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 3.36，单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.22 kg/(h·kg 吸附剂)。

5 模拟移动床运行稳定后，分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果，三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为：

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中 X 为抽出液中各组分的质量分数；

$$10 \quad \text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和， $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽出液质量流量， $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和， $Q_{\text{抽余液}}$ 为抽余液质量流量。

15 获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 88.11% 和 99.15 质量%。

实施例 15

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯

20 吸附原料为重整重芳烃，控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃，操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 G 共 2350g，解吸剂为 99.9 质量%甲苯，原料进料量为 0.50 kg/h，解吸剂注入量为 1.68 kg/h，采出的抽出液量为 0.72 kg/h，采出的抽余液量为 1.46 kg/h，进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 3.36，单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.21kg/(h·kg 吸附剂)。

25 模拟移动床运行稳定后，分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果，三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为：

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中X为抽出液中各组分的质量分数;

$$\text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽出液质量流量, $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽余液}}$ 为抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 89.00%和 99.15 质量%。

10 实施例 16

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯, 吸附原料为重整重芳烃, 控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃, 操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 E 共 2000g, 解吸剂为 99.9 质量%甲苯, 原料进料量为 0.55kg/h, 解吸剂注入量为 1.52 kg/h, 采出的抽出液量为 0.70 kg/h, 采出的抽余液量为 1.32 kg/h, 进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 2.76, 单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.28 kg/(h·kg 吸附剂)。

模拟移动床运行稳定后, 分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果, 三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为:

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中X为抽出液中各组分的质量分数;

$$\text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽出液质量流量, $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量

分数之和, Q 抽余液为抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 90.90%和 99.15 质量%。

5 对比例 5

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯, 吸附原料为重整重芳烃, 控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃, 操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 F 共 2890g, 解吸剂为 99.9 质量%甲苯, 原料进料量为 0.40 kg/h, 解吸剂注入量为 1.88 kg/h, 采出的抽出液量为 0.85 kg/h, 采出的
10 抽余液量为 1.43 kg/h, 进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 4.70, 单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.14 kg/(h·kg 吸附剂)。

模拟移动床运行稳定后, 分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果, 三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为:
15

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中 X 为抽出液中各组分的质量分数;

$$\text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽
20 出液质量流量, $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽余液}}$ 为抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 50.31%和 48.08 质量%。

25 对比例 6

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯, 吸附原料为重整重芳烃, 控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃, 操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 H 共 2280g, 解吸剂为 99.9 质量%甲苯, 原料进料量为 0.50 kg/h, 解吸剂注入量为 1.52 kg/h, 采出的抽出液量为 0.70 kg/h, 采出的

抽余液量为 1.32 kg/h, 进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 3.04, 单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.22 kg/(h·kg 吸附剂)。

模拟移动床运行稳定后, 分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果, 三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为:

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中 X 为抽出液中各组分的质量分数;

$$\text{三甲苯收率} = \frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

10 其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽出液质量流量, $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽余液}}$ 为抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 80.92% 和 97.42 质量%。

15

对比例 7

按实施例 12 的方法分离重芳烃中的三甲苯, 吸附原料为重整重芳烃, 控制进入吸附床层的吸附原料的温度为 160℃, 操作压力 0.88 MPa。装填吸附剂 I 共 1900g, 解吸剂为 99.9 质量% 甲苯, 原料进料量为 0.50 kg/h, 解吸剂注入量为 1.52 kg/h, 采出的抽出液量为 0.70 kg/h, 采出的抽余液量为 1.32 kg/h, 进入模拟移动床的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比为 3.04, 单位质量吸附剂的重芳烃原料流量为 0.26 kg/(h·kg 吸附剂)。

25 模拟移动床运行稳定后, 分别取抽出液和抽余液一周期的混合样品并分析其组成。根据分析结果, 三甲苯混合物纯度和收率的计算方法为:

$$\text{三甲苯的纯度} = \frac{X_{\text{均三甲苯}} + X_{\text{偏三甲苯}} + X_{\text{连三甲苯}}}{X_{\text{所有重芳烃组分}}} \times 100\%$$

其中 X 为抽出液中各组分的质量分数；

三甲苯收率=
$$\frac{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}}}{X_{\text{三甲苯, 抽出液}} \times Q_{\text{抽出液}} + X_{\text{三甲苯, 抽余液}} \times Q_{\text{抽余液}}} \times 100\%$$

其中 $X_{\text{三甲苯, 抽出液}}$ 为抽出液中三种三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽出液}}$ 为抽出液质量流量, $X_{\text{三甲苯, 抽余液}}$ 为抽余液中三甲苯质量分数之和, $Q_{\text{抽余液}}$ 为抽余液质量流量。

获得的目标产物 3 种三甲苯的收率和纯度分别为 10.22%和 10.11 质量%。

实施例 17

如图 3 所示, 利用吸附分离与精馏联合工艺的装置分别获得三种三甲苯单体, 重芳烃进料量 20 t/h, 吸附分离装置温度为 160℃, 压力 0.8 MPa, 解吸剂为甲苯, 装载吸附剂为吸附剂 A。精馏工艺装置为分壁塔, 塔顶温度为 165℃, 塔顶采出均三甲苯, 侧线温度为 173℃, 侧线采出偏三甲苯, 塔底采出连三甲苯, 分壁塔内压力均为 0.1 MPa, 均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯的纯度和收率见表 11。

表 11

性能 \ 单体	均三甲苯	偏三甲苯	连三甲苯
纯度	99.0%	99.8%	97.2%
收率	86%	90%	94%

实施例 18

按实施例 17 方法分离重芳烃中的三甲苯, 利用吸附分离与精馏联合工艺的装置分别获得三种三甲苯单体, 重芳烃进料量 20 t/h, 吸附分离装置温度为 162℃, 压力 0.8 MPa, 解吸剂为甲苯, 装载吸附剂为吸附剂 B。精馏工艺装置为分壁塔, 塔顶温度为 165℃, 塔顶采出均三甲苯, 侧线温度为 175℃, 侧线采出偏三甲苯, 塔底采出连三甲苯, 分壁塔内压力均为 0.1 MPa, 均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯的纯度和收率见表 12。

表 12

性能 \ 单体	均三甲苯	偏三甲苯	连三甲苯
纯度	98.5%	99.3%	97.0%
收率	84%	86%	92%

实施例 19

- 5 按实施例 17 方法分离重芳烃中的三甲苯，利用吸附分离与精馏联合工艺的装置分别获得三种三甲苯单体，重芳烃进料量 20 t/h，吸附分离装置温度为 165℃，压力 0.8 MPa，解吸剂为甲苯，装载吸附剂为吸附剂 D。精馏工艺装置为分壁塔，塔顶温度为 165℃，塔顶采出均三甲苯，侧线温度为 175℃，侧线采出偏三甲苯，塔底采出连三甲苯，分壁
- 10 塔内压力均为 0.1 MPa，均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯的纯度和收率见表 13。

表 13

性能 \ 单体	均三甲苯	偏三甲苯	连三甲苯
纯度	98.6%	99.4%	97.1 %
收率	85%	87%	93%

- 15 对比例 8

- 按实施例 17 方法分离重芳烃中的三甲苯，利用吸附分离与精馏联合工艺的装置分别获得三种三甲苯单体，重芳烃进料量 20 t/h，吸附分离装置温度为 165℃，压力 0.8 MPa，解吸剂为甲苯，装载吸附剂为吸附剂 F。精馏工艺装置为分壁塔，塔顶温度为 165℃，塔顶采出均三甲
- 20 苯，侧线温度为 175℃，侧线采出偏三甲苯，塔底采出连三甲苯，分壁塔内压力均为 0.1 MPa，均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯的纯度和收率见表 14。

表 14

单体 性能	均三甲苯	偏三甲苯	连三甲苯
纯度	7.5%	28.5%	9.3%

对比例 9

利用精馏装置分别获得三种三甲苯单体，重芳烃进料量 20 t/h。重芳烃原料经预处理切除 C8 后去往第一精馏塔，塔顶物料采出均三甲苯，塔底物料去往第二精馏塔，第二精馏塔塔顶采出偏三甲苯，塔底采出连三甲苯。其中，第一精馏塔塔顶温度为 166℃，塔板数为 100 块，第二精馏塔塔顶温度为 170℃，塔板数为 90 块，精馏塔内压力均为 0.1 MPa，均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯的纯度见表 15。

10

表 15

单体 性能	均三甲苯	偏三甲苯	连三甲苯
纯度	29.5%	98.1%	59.6%

从表 14 和表 15 中可知，常规的精馏工艺和本发明范围之外的吸附剂无法获得高纯度的三种三甲苯单体，无法达到后续进一步利用的要求。而通过吸附分离和精馏组合工艺，利用优先吸附三甲苯的特殊吸附剂，得到高纯度高收率的均三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯单体，特别是，3 种三甲苯的纯度和收率均极高，能够以高收率获得高纯度的 3 种高附加值三甲苯产品，不但降低了工艺运行成本，提高了重芳烃的资源利用率，而且最大化增加了重芳烃产品的经济附加值，延长了产业链。

20

产业实用性

本发明提供一种三甲苯系化合物用吸附剂及其制备方法，本发明的吸附剂对于三甲苯系化合物具有优异的选择性。使用本发明的吸附剂的分离方法和分离装置可以以高纯度、高收率得到三甲苯系化合物以及各自的单体。

25

权 利 要 求

1. 三甲苯系化合物用吸附剂, 其特征在于, 相对于 X 型分子筛和基质的总量, 包括 93-99 质量 % 的 X 型分子筛和 1-7 质量 % 的基质, 所述
5 的基质为粘土矿物经原位晶化转晶后的物质, 所述吸附剂经选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})改性和任选地经选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)改性。
2. 根据权利要求 1 所述的吸附剂, 其特征在于, 所述吸附剂的含
10 水质量分数为 1~10%, 优选 2~8%, 更优选 2.5~6.0%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的吸附剂, 其特征在于, 所述吸附剂的 BET 比表面积不小于 $560 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选不小于 $590 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的吸附剂, 其特征在于, 所述
15 吸附剂的二价阳离子的交换度不小于 75%, 优选不小于 85%, 更优选
不小于 93%。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的吸附剂, 其特征在于, 所述
吸附剂 130 N 压碎率为 0.3% ~ 1.0%(优选为 0.3% ~ 0.6%), 堆密度为
 $0.40 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ (优选为 $0.75 \sim 0.78 \text{ g/cm}^3$)。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的吸附剂, 其特征在于, 所述
20 X 型分子筛的晶粒粒径为 0.5 微米~2.0 微米。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的吸附剂, 其特征在于, 所述
X 型分子筛的氧化硅与氧化铝的摩尔比为 2.0 ~ 2.6, 优选为 2.0 ~ 2.4。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的吸附剂, 其特征在于, 所述
的粘土矿物选自非金属粘土矿物。
- 25 9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的吸附剂, 其特征在于, 所述
的粘土矿物选自高岭土矿物、膨润土矿物、凹凸棒土矿物、海泡石土
矿物、伊利石土矿物中的至少一种。
10. 根据权利要求 9 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。
- 30 11. 根据权利要求 9 所述的吸附剂, 其特征在于, 所述的膨润土矿
物选自活性白土、天然漂白土、有机膨润土中的至少一种。
12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的三甲苯系化合物用吸附剂

的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)粒料成型：将X分子筛与粘土矿物按91~98:2~9的质量比混合，成型为粒料，任选干燥后，于500℃~680℃焙烧；

(2)原位晶化：将焙烧后所得粒料用碱溶液进行处理，然后干燥，
5 得到基质粒料，所述碱溶液中的氢氧根离子浓度为0.2 mol/L~2.0 mol/L(优选0.2 mol/L~1.6 mol/L)，

(3)离子交换：用含有选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})的化合物、任选的含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物
10 的交换溶液对于步骤(2)所得的基质粒料进行阳离子交换，再将离子交换后固体干燥。

13. 根据权利要求12所述的制备方法，其特征在于，在步骤(3)之后，进一步包括(4)活化步骤：对步骤(3)的干燥产物进行活化，优选活化温度为150℃~260℃、更优选为180℃~250℃。

15 14. 根据权利要求12或13所述的制备方法，其特征在于，所述碱溶液为选自氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵中的至少一种的溶液，优选为氢氧化钠和氢氧化钾的混合溶液，更优选碱溶液中的K/(Na+K)摩尔比为0~0.50(优选0.15~0.40)。

15 15. 根据权利要求12-14中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述碱溶液与焙烧后所得粒料的液/固比为1.5 L/kg~5.0 L/kg。

16. 根据权利要求12-15中任一项所述的制备方法，其特征在于，原位晶化步骤中，晶化温度为80℃~100℃。

17. 根据权利要求12-16中任一项所述的制备方法，其特征在于，原位晶化步骤中，经干燥后得到的基质粒料的粒径为400微米~950微米。
25 米。

18. 根据权利要求12-17中任一项所述的制备方法，其特征在于，离子交换步骤中，所述含选自 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 中的至少一种二价阳离子(优选 Sr^{2+})的化合物选自其硝酸盐和氯化物中的至少一种，所述含有选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的至少一种一价阳离子(优选 Li^+)的化合物选自其硝酸盐、氯化物和碳酸盐中的至少一种。
30 至少一种。

19. 根据权利要求12-18中任一项所述的制备方法，其特征在于，

离子交换步骤中，所述交换溶液中，二价阳离子的浓度不小于 0.15 mol/L，交换溶液与粒料的体积比不小于 3。

20. 根据权利要求 12-19 中任一项所述的制备方法，其特征在于，离子交换步骤中，所述交换溶液中二价阳离子与一价阳离子的摩尔比
5 不小于 3，优选不小于 4。

21. 三甲苯系化合物的分离方法，其中包括以下步骤，

- 吸附分离：使含三甲苯系化合物的重芳烃原料与权利要求 1-11 中任一项所述的吸附剂或者根据权利要求 12-20 中任一项所述的制备方法制备的吸附剂接触，吸附三甲苯系化合物，然后进行分离，得到三
10 甲苯系化合物。

22. 根据权利要求 21 所述的分离方法，其特征在于，所述重芳烃原料来自重整产物、裂解汽油、石脑油、乙苯装置副产物或催化裂化汽油，优选为重整重芳烃馏分，更优选沸点在 150℃ 以上的重整重芳烃馏分。

- 15 23. 根据权利要求 22 所述的分离方法，其特征在于，所述重芳烃原料为三甲苯系化合物的质量分数总和在 20% 以上的重整重芳烃。

24. 根据权利要求 21-23 中任一项所述的分离方法，相对单位质量吸附剂，重芳烃原料流量不小于 0.16 kg/(h·kg 吸附剂)，优选不小于 0.20 kg/(h·kg 吸附剂)，更优选不小于 0.23 kg/(h·kg 吸附剂)。

- 20 25. 根据权利要求 21-24 中任一项所述的分离方法，其特征在于，使用烷基苯(优选甲苯)作为解吸剂，将三甲苯系化合物与吸附剂进行分离。

26. 根据权利要求 21-25 中任一项所述的分离方法，其特征在于，在吸附分离步骤中，采用模拟移动床装置，优选的是，所述模拟移动
25 床装置包括多个装填吸附剂的吸附床层，每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床装置的物料将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区，解吸剂注入和抽出液采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽余液采出和解吸剂注入
30 之间的吸附床层为隔离区。

27. 根据权利要求 26 所述的分离方法，其特征在于，在一个步进时间内，模拟移动床沿物料流向各物料的进出顺序为解吸剂、抽出液、

原料和抽余液。

28. 根据权利要求 26 所述的分离方法，其特征在于，所述模拟移动床装置的压力为 0.5 MPa ~ 1.2 MPa(优选 0.6 MPa ~ 1.0 Mpa)，温度为 120℃ ~ 200℃(140℃ ~ 180℃)。

5 29. 根据权利要求 26 所述的分离方法，其特征在于，进入所述模拟移动床装置的解吸剂与重芳烃原料的质量流量之比(解吸剂/重芳烃原料)不大于 3.6，优选不大于 3.4，更优选不大于 3.2。

30. 根据权利要求 26 所述的分离方法，其特征在于，所述模拟移动床装置包括吸附区，提纯区，脱附区和隔离区，其床层数比例为
10 29±10% : 37±15% : 21±5% : 13±4%。

31. 根据权利要求 26 所述的分离方法，其特征在于，所述模拟移动床装置的一个循环周期为 18 分钟~60 分钟，优选 25 分钟~35 分钟。

32. 根据权利要求 26 所述的分离方法，其特征在于，所述的模拟移动床的每个吸附床层间设有格栅，每个格栅上设有该床层的物料进出
15 管线，在每个吸附床层间的进出料管线上并列设置两条冲洗液管线，每条管线上均设置开关阀，以抽出液为冲洗液，一条冲洗液管线的冲洗液注入原料注入床层上游 1 个床层，另一条冲洗液管线的冲洗液注入抽出液抽出位置下游 2 ~ 4 个床层。

33. 按照权利要求 32 所述的设备，其特征在于在每个吸附床层的格
20 栅上设置一条进出料管线，并在管线上设置多个并联的开关阀控制吸附剂床层各物料的进出。

34. 按照权利要求 32 所述的设备，其特征在于每个吸附剂床层进出料管线上设置的开关阀数量为 6 ~ 7 个。

35. 按照权利要求 32 所述的设备，其特征在于在每个吸附床层设置
25 一条以解吸剂为冲洗液的管线，注入位置为抽出液采出位置上一个床层。

36. 根据权利要求 21-35 中任一项所述的分离方法，其特征在于，进一步包括以下步骤，

精馏步骤：对吸附分离的三甲苯系化合物进行精馏，分别得到均
30 三甲苯、偏三甲苯、连三甲苯。

37. 根据权利要求 36 所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入分壁塔，所述分壁塔顶采

出均三甲苯，所述分壁侧线采出偏三甲苯，所述分壁塔底采出连三甲苯。

38. 根据权利要求 36 所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，使第一精馏塔塔底产物进入第二精馏塔，从第二精馏塔塔顶分离得到偏三甲苯，从第二精馏塔塔底得到连三甲苯。

39. 根据权利要求 36 所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，使第一精馏塔塔底产物进入第二精馏塔，从第二精馏塔塔顶分离得到偏三甲苯，使第二精馏塔塔底产物进入第三精馏塔，从第三精馏塔塔顶分离得到连三甲苯，塔底产物为高沸点芳烃溶剂油。

40. 根据权利要求 36 所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，塔底物流为偏三甲苯和连三甲苯混合物，进一步利用结晶方法，将偏三甲苯和连三甲苯进行分离。

41. 根据权利要求 36 所述的分离方法，其特征在于，在精馏步骤中，使来自吸附分离步骤的抽出液物流可利用结晶方法将连三甲苯分离，剩余偏三甲苯和均三甲苯混合物流进入第一精馏塔，从第一精馏塔塔顶分离得到均三甲苯，塔底物流为偏三甲苯。

42. 根据权利要求 21-41 中任一项所述的分离方法，其特征在于，所述吸附分离步骤得到的三甲苯系化合物的总纯度不低于 99 质量%。

43. 根据权利要求 36-42 中任一项所述的分离方法，其特征在于，所述精馏步骤得到的均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯纯度分别不低于 97.0 质量%、98.0 质量%和 95.0 质量%，优选不低于 98.5 质量%、99.3 质量%和 97.0 质量%。

44. 根据权利要求 21-43 中任一项所述的分离方法，其特征在于，进一步包括异构化步骤，所述异构化步骤在吸附分离和精馏步骤之间，对于三甲苯系化合物进行异构化，或者在精馏步骤之后，对于均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯中的至少一种进行异构化。

45. 根据权利要求 44 中任一项所述的分离方法，其特征在于，一

种三甲苯或多种三甲苯混合物经异构化后，得到热力学平衡浓度的三甲苯混合物物流重新返回吸附分离步骤进行分离。

46. 根据权利要求 44 中任一项所述的分离方法，其特征在于，精馏步骤中使用两个精馏塔时，去往异构化单元的物流从第一精馏塔侧线采出，

或者，

精馏步骤中使用三个精馏塔时，去往异构化单元的物流可从第一精馏塔或者从第二精馏塔侧线采出。

47. 根据权利要求 26-46 中任一项所述的分离方法，其特征在于，进一步包括，

抽余液分离步骤：将来自模拟移动床装置的抽余液进行精馏，得到解吸剂和三甲苯系化合物经吸附分离后的重芳烃组分。

48. 三甲苯系化合物的分离装置，其中包括以下单元，

吸附分离单元：其具有权利要求 1-11 中任一项所述的吸附剂或者根据权利要求 12-20 中任一项所述的制备方法制备的吸附剂，用于从含三甲苯系化合物的重芳烃原料中吸附三甲苯系化合物，并进行分离，得到三甲苯系化合物。

49. 根据权利要求 48 所述的分离装置，其特征在于，所述吸附分离单元采用模拟移动床，优选的是，所述模拟移动床包括多个装填吸附剂的吸附床层，每个床层均有自己的物料进出管线，进出模拟移动床装置的物料将其中的吸附床层分为脱附区、提纯区、吸附区和隔离区，解吸剂注入和抽出液采出之间的吸附床层为脱附区，抽出液采出和原料注入之间的吸附床层为提纯区，原料注入和抽余液采出之间的吸附床层为吸附区，抽余液采出和解吸剂注入之间的吸附床层为隔离区。

50. 根据权利要求 49 所述的分离装置，其特征在于，所述模拟移动床装置包括吸附区，提纯区，脱附区和隔离区，其床层数比例为 $29 \pm 10\% : 37 \pm 15\% : 21 \pm 5\% : 13 \pm 4\%$ 。

51. 根据权利要求 49 所述的分离装置，其特征在于，所述的模拟移动床的每个吸附床层间设有格栅，每个格栅上设有该床层的物料进出管线，在每个吸附床层间的进出料管线上并列设置两条冲洗液管线，每条管线上均设置开关阀，以抽出液为冲洗液，一条冲洗液管线的冲

洗液注入原料注入床层上游1个床层，另一条冲洗液管线的冲洗液注入抽出液抽出位置下游2~4个床层。

52. 根据权利要求49所述的分离装置，其特征在于，在每个吸附床层的格栅上设置一条进出料管线，并在管线上设置多个并联的开关阀
5 控制吸附剂床层各物料的进出。

53. 根据权利要求49所述的分离装置，其特征在于，每个吸附剂床层进出料管线上设置的开关阀数量为6~7个。

54. 根据权利要求49所述的分离装置，其特征在于，在每个吸附床层设置一条以解吸剂为冲洗液的管线，注入位置为抽出液采出位置
10 上一个床层。

55. 根据权利要求48-54中任一项所述的分离装置，其特征在于，进一步包括，

精馏单元：其连接于所述吸附分离单元下游，接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物的物流，并进行精馏，分别得到均三甲苯、
15 偏三甲苯、连三甲苯。

56. 根据权利要求55所述的分离装置，其特征在于，精馏单元包括分壁塔，向其中引入吸附分离步骤的抽出液物流，所述分壁塔的塔顶具有均三甲苯出料口，所述分壁塔的侧线具有偏三甲苯出料口，所述分壁塔的塔底具有连三甲苯出料口。

20 57. 根据权利要求55所述的分离装置，其特征在于，精馏单元包括依次串联的第一精馏塔和第二精馏塔，第一精馏塔的塔底连接于第二精馏塔，所述第一精馏塔塔顶具有均三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔顶具有偏三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔底具有连三甲苯出料口。

25 58. 根据权利要求55所述的分离装置，其特征在于，精馏单元包括依次串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔，所述第一精馏塔的塔底连接于所述第二精馏塔，所述第一精馏塔塔顶具有均三甲苯出料口，所述第二精馏塔的塔底连接于所述第三精馏塔，所述第二精馏塔的塔顶具有偏三甲苯出料口，所述第三精馏塔的塔顶具有连三甲
30 苯出料口，所述第三精馏塔的塔底具有高沸点芳烃溶剂油出料口。

59. 根据权利要求48-57所述的分离装置，其特征在于，进一步包括，

抽余液精馏单元：其连接于所述吸附分离单元下游，接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物经吸附分离后的重芳烃组分的物流，并进行精馏，分别得到三甲苯系化合物经吸附分离的重芳烃组分和解吸剂。

- 5 60. 根据权利要求 48-59 所述的分离装置，其特征在于，所述分离装置进一步包括，

异构化单元，其位于所述吸附分离单元和所述精馏单元之间，用于接收来自吸附分离单元的含三甲苯系化合物的物流，并进行异构化；或者

- 10 其连接于所述精馏单元的下游，用于接收来自精馏单元的均三甲苯、偏三甲苯和连三甲苯中的至少一种，并进行异构化。

61. 根据权利要求 60 所述的分离装置，其特征在于，精馏单元中具有两个精馏塔时，在第一精馏塔侧线具有异构化物流出口，

或者，

- 15 精馏单元中具有三个精馏塔时，在第一精馏塔侧线或第二精馏塔侧线具有异构化物流出口。

62. 权利要求 1-11 中任一项所述的吸附剂或者根据权利要求 12-20 中任一项所述的制备方法制备的吸附剂用于从重芳烃原料中吸附三甲苯系化合物的用途。