



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108262004 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(21)申请号 201710001972.6

(22)申请日 2017.01.03

(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石油化  
工科学研究院

(72)发明人 高宁宁 王辉国 王德华 马剑锋  
王红超 杨彦强 李犇 乔晓菲  
刘宇斯

(51)Int.Cl.

B01J 20/16(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C07C 7/13(2006.01)

C07C 15/08(2006.01)

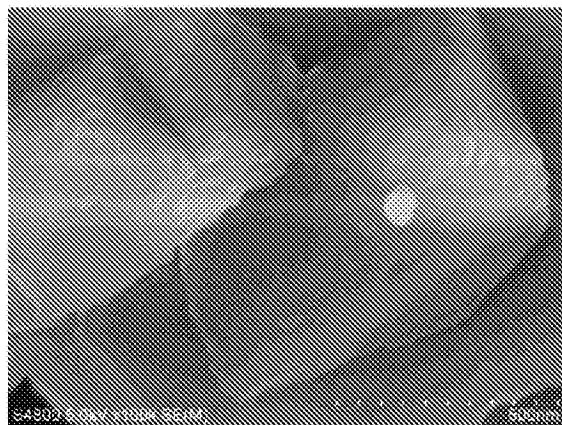
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

对二甲苯吸附剂及其制备方法

(57)摘要

一种吸附分离对二甲苯的吸附剂,包括88~99质量%的X/ZSM-5核/壳分子筛和1~12质量%的粘结剂,所述的X/ZSM-5核/壳分子筛内核为X分子筛,外壳为ZSM-5分子筛,所述X/ZSM-5核/壳分子筛的阳离子位为Ba离子占据或由Ba离子和钾离子同时占据。该吸附剂具有较高的对二甲苯吸附选择性。



1. 一种吸附分离对二甲苯的吸附剂,包括88~99质量%的X/ZSM-5核/壳分子筛和1~12质量%的粘结剂,所述的X/ZSM-5核/壳分子筛内核为X分子筛,外壳为ZSM-5分子筛,所述X/ZSM-5核/壳分子筛的阳离子位为Ba离子占据或由Ba离子和钾离子共同占据。

2. 按照权利要求1所述的吸附剂,其特征在于当X/ZSM-5核/壳分子筛的阳离子位由Ba离子和钾离子共同占据时,其中氧化钡与氧化钾的摩尔比为8~40。

3. 按照权利要求1所述的吸附剂,其特征在于X/ZSM-5核/壳分子筛内核X分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为2.0~3.0。

4. 按照权利要求1所述的吸附剂,其特征在于X/ZSM-5核/壳分子筛壳层ZSM-5分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为15~1000。

5. 按照权利要求1所述的吸附剂,其特征在于所述X/ZSM-5核/壳分子筛的ZSM-5分子筛壳层厚度为20~800纳米。

6. 按照权利要求1所述的吸附剂,其特征在于所述粘结剂选自高岭石、地开石、珍珠石、耐火石或埃洛石或它们的混合物。

7. 按照权利要求1所述的吸附剂,其特征在于吸附剂为小球状,小球的平均粒径为300~850微米。

8. 一种权利要求1所述吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将NaX/ZSM-5核/壳分子筛或NaKX/ZSM-5核/壳分子筛与粘结剂按88~99:1~12的质量比混合均匀,滚球成型,然后干燥、焙烧,

(2) 用含钡化合物溶液或含钡和钾化合物的溶液对(1)步制备的小球进行阳离子交换,然后洗涤、活化。

9. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(1)步NaX/ZSM-5核/壳分子筛的晶粒粒径为0.3~4.5微米。

10. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(1)步NaX/ZSM-5核/壳分子筛的制备包括如下步骤:

(a) 将硅源、铝源、模板剂(R)、水和无机碱混合均匀得到碱性合成体系,硅源的量以SiO<sub>2</sub>计,铝源的量以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计,无机碱的量以M<sub>2</sub>O计,合成体系各物料的摩尔比为:SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15~1000,M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.01~0.6,R/SiO<sub>2</sub>=0.01~1.5,H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=10~130,其中,M为Na或K,

(b) 在上述碱性合成体系中加入NaX分子筛,加入的NaX分子筛与(a)步所述合成体系中所含SiO<sub>2</sub>的质量比为0.4~12:1,搅拌均匀,得到反应混合物,

(c) 将(b)步所得混合物于100~180℃进行水热晶化6~160小时,过滤,将所得固体产物洗涤、干燥、焙烧。

11. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于(a)步所述的硅源选自正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅胶和白炭黑中的至少一种,所述的铝源选自铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氧化铝和氢氧化铝中的至少一种,所述的模板剂(R)选自乙胺、正丁胺、己二胺、四乙基氢氧化胺、四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵和四丙基氯化铵中的至少一种,所述的无机碱选自NaOH或KOH。

12. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于(b)步向ZSM-5的合成体系中加入NaX分子筛与(a)步所述合成体系中所含SiO<sub>2</sub>的质量比为0.7~8:1。

13. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于(c)步水热晶化处理的温度优选100~160

℃、时间为10~80小时。

14. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(1)步NaX/ZSM-5核/壳分子筛或NaKX/ZSM-5核/壳分子筛的壳层厚度为20~800纳米。

15. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(1)步所述粘结剂为高岭石、地开石、珍珠石、耐火石或埃洛石或它们的混合物。

16. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(1)步所述粘结剂中晶化物质的质量分数至少为90%。

17. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(2)步含钡化合物选自硝酸钡或氯化钡。

18. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(2)步含钾化合物选自硝酸钾、氯化钾和碳酸钾中的一种。

19. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于(2)步活化温度为40~120℃,时间为5~40小时。

## 对二甲苯吸附剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明为一种吸附分离芳烃异构体的吸附剂及其制备方法,具体地说,是一种对二甲苯吸附剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 对二甲苯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C<sub>8</sub>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移动床吸附分离工艺。其中,高性能吸附剂的制备是获得高纯度对二甲苯产品的关键。

[0003] 工业用对二甲苯吸附分离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。选择性、吸附容量和传质性能是评价吸附剂的重要指标。较高的选择性和吸附容量,以及良好的传质性能有利于获得高纯度对二甲苯产品。

[0004] US3558730公开了一种BaKX分子筛,其对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<sup>2+</sup>和Ba<sup>2+</sup>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/对二乙苯(PX/PDEB)显著提高。

[0005] 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,从而提高吸附容量。

[0006] 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。

[0007] CN101497022A公开了一种聚结型吸附剂及其制备方法,该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。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种对二甲苯吸附剂及其制备方法,该吸附剂具有较高的对二甲苯吸附选择性。

[0009] 本发明提供的对二甲苯吸附剂,包括88~99质量%的X/ZSM-5核/壳分子筛和1~12质量%的粘结剂,所述的X/ZSM-5核/壳分子筛内核为X分子筛,外壳为ZSM-5分子筛,所述X/ZSM-5核/壳分子筛的阳离子位为Ba离子占据或由Ba离子和钾离子共同占据。

[0010] 本发明采用X/ZSM-5核/壳分子筛为吸附剂的活性组分,将其与粘结剂混合制成吸附剂小球,用于混合C<sub>8</sub>芳烃的吸附分离,可显著增加对二甲苯的选择性,提高吸附效率。

### 附图说明

- [0011] 图1为本发明实例1制备的X/ZSM-5核/壳分子筛的XRD图。
- [0012] 图2为本发明实例1制备的X/ZSM-5核/壳分子筛的扫描电镜图(SEM)。
- [0013] 图3为小型模拟移动床吸附分离示意图。

### 具体实施方式

[0014] 本发明提供的吸附剂的活性组分为X/ZSM-5核/壳分子筛,其以X分子筛为内核,外层为ZSM-5壳层,在用于吸附分离C<sub>8</sub>芳烃中的对二甲苯时,由于壳层ZSM-5具有择形选择性,可使X分子筛吸附的对二甲苯(PX)较慢地从ZSM-5分子筛层通过,而使间二甲苯(MX)、邻二甲苯(OX)和乙苯(EB)易于从ZSM-5分子筛层通过,从而提高分子筛的吸附选择性。使用上述X/ZSM-5核/壳分子筛,在其成型时加入粘结剂,可将分子筛制成小球型,以提高其强度,并用于工业化吸附分离装置。

[0015] 本发明提供的吸附剂优选含90~99质量%的X/ZSM-5核/壳分子筛和1~10质量%的粘结剂。

[0016] 所述吸附剂的阳离子优选Ba离子或Ba离子和钾离子。当X/ZSM-5核/壳分子筛的阳离子位由Ba离子和钾离子共同占据时,其中氧化钡与氧化钾的摩尔比优选8~40、更优选20~36。

[0017] 所述X/ZSM-5核/壳分子筛内核X分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比优选2.0~3.0,X/ZSM-5核/壳分子筛壳层ZSM-5分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比优选15~1000、更优选100~700。所述内核X分子筛的晶粒粒径优选为0.2~5.0微米、更优选0.2~3.0微米,ZSM-5分子筛壳层厚度为20~800纳米、优选40~200纳米。

[0018] 所述粘结剂选自高岭石、地开石、珍珠石、耐火石或埃洛石或它们的混合物,优选高岭土。

[0019] 本发明提供的吸附剂为小球状,小球的平均粒径优选300~850微米。

[0020] 本发明提供的吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

[0021] (1) 将NaX/ZSM-5核/壳分子筛或NaKX/ZSM-5核/壳分子筛与粘结剂按88~99:1~12的质量比混合均匀,滚球成型,然后干燥、焙烧,

[0022] (2) 用含钡化合物溶液或含钡和钾化合物的溶液对(1)步制备的小球进行阳离子交换,然后洗涤、活化。

[0023] 本发明方法(1)步为将分子筛与粘结剂混合后进行滚球成型,所用的X/ZSM-5核/壳分子筛可为Na型或NaK型,所述的NaKX/ZSM-5核/壳分子筛中的Na和K来自于制备核/壳分子筛时使用的X分子筛,以及合成ZSM-5原料中所含的钾。

[0024] 上述(1)步所述粘结剂优选高岭石、地开石、珍珠石、耐火石或埃洛石或它们的混合物。所述粘结剂中晶化物质的质量分数至少为90%,优选93~99%。

[0025] (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5~20%,优选8~15%。

[0026] (1)步滚动成球后的小球,经过筛分,取一定范围粒径的小球,将其干燥、焙烧制得吸附剂。所述干燥温度优选60~110℃,时间优选2~10小时,焙烧温度优选480~600℃,时间优选1.0~6.0小时。

[0027] 本发明所述X/ZSM-5核/壳分子筛的制备方法,包括如下步骤:

[0028] (a) 将硅源、铝源、模板剂(R)、水和无机碱混合均匀得到碱性合成体系,硅源的量以 $\text{SiO}_2$ 计,铝源的量以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计,无机碱的量以 $\text{M}_2\text{O}$ 计,合成体系各物料的摩尔比为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15\sim 1000$ , $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.01\sim 0.6$ , $\text{R}/\text{SiO}_2=0.01\sim 1.5$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=10\sim 130$ ,其中,M为Na或K,

[0029] (b) 在上述碱性合成体系中加入NaX分子筛,加入的NaX分子筛与(a)步所述合成体系中所含 $\text{SiO}_2$ 的质量比为0.4~12:1,搅拌均匀,得到反应混合物,

[0030] (c) 将(b)步所得混合物于100~180℃进行水热晶化6~160小时,过滤,将所得固体产物洗涤、干燥、焙烧。

[0031] 上述方法(a)步为制备ZSM-5的合成体系,所述的硅源优选正硅酸乙酯、硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅胶和白炭黑中的至少一种,所述的铝源优选铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氧化铝和氢氧化铝中的至少一种,所述的模板剂(R)优选乙胺、正丁胺、己二胺、四乙基氢氧化胺、四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵和四丙基氯化铵中的至少一种,所述的无机碱选自NaOH或KOH。

[0032] (a)步制备的合成体系中,各物料的摩尔比优选为: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15\sim 1000$ , $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.02\sim 0.5$ , $\text{R}/\text{SiO}_2=0.02\sim 1.0$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20\sim 120$ 。

[0033] 本发明方法(b)步是向ZSM-5的合成体系中加入NaX分子筛,所述NaX分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比优选2.0~3.0,加入的NaX分子筛与(a)步所述合成体系中所含 $\text{SiO}_2$ 的质量比优选为0.7~8:1、更优选1~6:1。在所述ZSM-5的合成体系中加入NaX分子筛后,搅拌均匀得到核/壳分子筛的合成混合物。所述的NaX分子筛也可用NaKX分子筛代替。

[0034] 上述方法(c)步为水热晶化合成壳层分子筛,所述水热晶化处理的温度优选100~160℃,水热晶化处理的时间优选10~80小时。晶化结束后,收集固体产物,经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到ZSM-5分子筛包裹的X分子筛,即X/ZSM-5核/壳分子筛。所述的干燥温度优选80~120℃,时间优选4~12小时,焙烧温度优选520~560℃,时间优选2~6小时。

[0035] (1)步所述NaX/ZSM-5核/壳分子筛或NaKX/ZSM-5核/壳分子筛的壳层厚度为20~800纳米、优选40~300纳米。

[0036] 上述制备方法中(2)步为对(1)步制备的基质小球进行阳离子交换,所述含钡化合物选自硝酸钡、氯化钡、硝酸钾、氯化钾或碳酸钾,优选硝酸钡或氯化钡。所述含钾化合物选自硝酸钾、氯化钾和碳酸钾中的一种。

[0037] 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 $\text{h}^{-1}$ 、更优选2~8 $\text{h}^{-1}$ 。若吸附剂中同时含有钡和钾,可采用钡盐和钾盐的混合溶液同时进行钡、钾离子交换,也可分别配制钡盐和钾盐溶液,先进行钡离子交换,再进行钾离子交换,或先进行钾离子交换,再进行钡离子交换。阳离子交换后进行洗涤、活化,以除去钠离子和水。

[0038] (2)步所述活化可在流动的热空气或氮气中进行,所述活化温度优选40~120℃、更优选60~110℃,时间优选5~60小时、更优选18~40小时。

[0039] 本发明制备的吸附剂适用于芳烃异构体的液相吸附分离过程,特别是从邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯混合物中吸附分离对二甲苯。所述液相吸附分离可采用多柱

串联方式,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℃。

[0040] 为评价吸附材料的吸附选择性,可使用动态脉冲实验装置测定吸附材料的吸附选择性和对二甲苯的吸附、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Φ6×1800毫米的不锈钢管,吸附材料装量为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。实验所用解吸剂为30体积%的对二乙苯(PDEB)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%的对二乙苯。

[0041] 吸附材料吸附选择性的测定方法为:将称量的粒径为300~850μm的被测吸附材料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177℃,停止通入解吸剂,以1.0时<sup>-1</sup>的体积空速通入8毫升脉冲进料液,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,NC9、EB、PX、MX和OX各组分浓度为纵坐标,绘制出上述各组分的脱附曲线。其中,NC9不被吸附,可作为示踪剂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EB、PX、MX、OX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材料间的作用力,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材料对于PX和EB吸附性能之比,为PX相对于EB的吸附选择性,记为β<sub>P/E</sub>。

[0042] 为了表示PX的吸附、解吸速率和PX与PDEB之间的吸附选择性,引入PX的吸附速率[S<sub>A</sub>]<sub>10-90</sub>和解吸速率[S<sub>D</sub>]<sub>90-10</sub>。吸附速率[S<sub>A</sub>]<sub>10-90</sub>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<sub>D</sub>]<sub>90-10</sub>为脱附曲线中PX浓度从90%下降到10%所需的解吸剂体积,[S<sub>A</sub>]<sub>10-90</sub>/[S<sub>D</sub>]<sub>90-10</sub>比值定义为PX与解吸剂之间的吸附选择性β<sub>PX/PDEB</sub>。

[0043] 下面通过实例进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

[0044] 实例中,采用甲苯气相吸附实验测定吸附材料的吸附容量,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)与一定质量的吸附材料接触,直到甲苯达到吸附平衡。根据甲苯吸附前后吸附材料的质量差由下式计算出被测吸附材料的吸附容量。

$$[0045] \quad C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 1000$$

[0046] 其中,C为吸附容量,单位为毫克/克;m<sub>1</sub>为吸附甲苯前被测吸附材料的质量,单位为克;m<sub>2</sub>为吸附甲苯后被测吸附材料的质量,单位为克。

[0047] 实例1

[0048] 制备本发明吸附剂并测试吸附性能。

[0049] (1) 制备X/ZSM-5核/壳分子筛

[0050] 在不断搅拌条件下,将6.67克硅溶胶(硅源)、0.05克硫酸铝(铝源)、4.87克浓度为25质量%的四丙基氢氧化铵(R)水溶液、0.05克氢氧化钠和12.59克去离子水加入到带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,剧烈搅拌,得到合成ZSM-5的反应混合物体系,各物料的摩尔比为:SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=420,Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.02,R/SiO<sub>2</sub>=0.18,H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=35,其中,硅溶胶的量以SiO<sub>2</sub>计,硫酸铝的量以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计,无机碱的量以Na<sub>2</sub>O计。

[0051] 将6克SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为2.35的NaX分子筛,其晶粒粒径为0.7~1.5微米,加入

(1) 步制备的ZSM-5合成体系,搅拌均匀,加入的NaX分子筛与上述ZSM-5合成体系中所含SiO<sub>2</sub>的质量比为3:1。在密闭条件下于130℃静态晶化48小时,将晶化产物冷却至25℃,过滤,收集固体物用去离子水充分洗涤,100℃干燥10小时,540℃焙烧4小时,得Na型X/ZSM-5核/壳分子筛a,其中ZSM-5壳层的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为406(X射线荧光光谱分析),ZSM-5分子筛壳层的厚度为65纳米,核/壳分子筛a的XRD图见图1,扫描电镜图(SEM)见图2。

[0052] 由图1可知,其同时包含X分子筛和ZSM-5分子筛晶相。图2显示,X分子筛表面形成了ZSM-5分子筛壳层。

[0053] (2) 制备吸附剂

[0054] 滚球成型:将91.2千克(灼基质量,下同)(1)步制备的Na型X/ZSM-5核/壳分子筛a与8.8千克高岭土(高岭石含量为90质量%)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的9.2质量%。经筛分,取粒径为300~850μm的小球,80℃干燥10小时、540℃焙烧4小时,得到吸附剂基质小球。

[0055] 离子交换:将130毫升焙烧后的基质小球装入离子交换柱中进行阳离子交换,用0.20M的硝酸钡溶液以6.0时<sup>-1</sup>的体积空速于0.1MPa和94℃条件下连续交换8小时,硝酸钡溶液总用量为6200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℃氮气气氛活化30小时,制得吸附剂A,其组成和粒度分布见表1。

[0056] 取1.0克和50毫升吸附剂A,分别进行甲苯气相吸附实验测定其吸附容量和液相脉冲实验测定其吸附选择性以及PX的吸附、解吸速率,结果见表2。

[0057] 实例2

[0058] 按实例1的方法制备吸附剂,不同的是(1)步中加入6.67克硅溶胶(硅源)、0.19克硫酸铝(铝源)、4.87克浓度为25质量%的四丙基氢氧化铵(R)水溶液、0.20克氢氧化钠和12.59克去离子水,各物料的摩尔比为:SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=110,Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.08,R/SiO<sub>2</sub>=0.18,H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=35,加入的NaX分子筛与ZSM-5合成体系中所含SiO<sub>2</sub>的质量比为3:1,制得的Na型X/ZSM-5核/壳分子筛b的内核X分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为2.35,外壳ZSM-5分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为102,ZSM-5分子筛壳层的厚度为68纳米。取NaX/ZSM-5核/壳分子筛b,按实例1(2)步的方法制备吸附剂B,其组成和粒度分布见表1,吸附性能见表2。

[0059] 实例3

[0060] 按实例1的方法制备吸附剂,不同的是(1)步中加入6.67克硅溶胶(硅源)、0.03克硫酸铝(铝源)、4.87克浓度为25质量%的四丙基氢氧化铵(R)水溶液、0.03克氢氧化钠和12.59克去离子水,各物料的摩尔比为:SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=600,Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0.01,R/SiO<sub>2</sub>=0.18,H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=35,加入的NaX分子筛与ZSM-5合成体系中所含SiO<sub>2</sub>的质量比为3:1,制得的Na型X/ZSM-5核/壳分子筛c的内核X分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为2.35,外壳ZSM-5分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为586,ZSM-5分子筛壳层的厚度为65纳米。取NaX/ZSM-5核/壳分子筛c,按实例1(2)步的方法制备吸附剂C,其组成和粒度分布见表1,吸附性能见表2。

[0061] 实例4

[0062] 按实例1的方法制备吸附剂,不同的是(1)步中加入的NaX分子筛的晶粒粒径为0.5~1.0微米,制得的Na型X/ZSM-5核/壳分子筛d的内核X分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为2.35,外壳ZSM-5分子筛的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为402。取NaX/ZSM-5核/壳分子筛d,按实例1(2)步的方法制备吸附剂D,其组成和粒度分布见表1,吸附性能见表2。

[0063] 实例5

[0064] 取实例1制备的Na型X/ZSM-5核/壳分子筛a,按实例1(2)步的方法与高岭土混合后滚球成型,再干燥、焙烧得到基质小球。取基质小球,用0.16M的氯化钾和0.20M的硝酸钡混合溶液对吸附剂基质小球进行离子交换,混合溶液中氧化钡和氧化钾的摩尔比为31.6,交换溶液以6.0时<sup>-1</sup>的体积空速于0.1MPa和94℃条件下通过装填基质小球的交换柱,连续交换8小时,交换液总用量为4200毫升,交换后小球经水洗、活化,制得吸附剂E,其组成和粒度分布见表1,其中氧化钡与氧化钾的摩尔比为34,吸附性能见表2。

[0065] 对比例1

[0066] 按实例1(2)步的方法制备吸附剂,不同的是将40千克晶粒粒径为0.7~1.5 微米的NaX分子筛(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为2.35)与3.5千克高岭土混合均匀后,放入转盘中滚球成型,经筛分、干燥和焙烧,然后进行离子交换,制得的吸附剂F的组成和粒度分布见表1,吸附性能见表2。

[0067] 对比例2

[0068] 按对比例1的方法制备吸附剂,不同的是滚球过程中喷入质量分数为5%的碳酸钠溶液,制得的吸附剂G的组成和粒度分布见表1,吸附性能见表2。

[0069] 实例6

[0070] 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。

[0071] 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3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177℃,压力为0.8MPa。

[0072] 操作过程中,分别以2061毫升/时和1825毫升/时的流量向上述模拟移动床中连续注入解吸剂对二甲苯和原料,并分别以744毫升/时和3142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9.4质量%。

[0073] 设定循环泵流量为3720毫升/时,每隔80秒四股物料同时向与液体流向相同的方向移动1根吸附柱(图3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99.86质量%,收率为98.75质量%。

[0074] 实例7

[0075] 在小型模拟移动床装置上装填吸附剂B,按实例6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99.82质量%,收率为98.70质量%。

[0076] 对比例3

[0077] 在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂F,按实例6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96.12质量%,收率为92.87质量%。

[0078] 对比例4

[0079] 在小型模拟移动床装置上装填对比吸附剂G,按实例6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98.17质量%,收率为95.33质量%。

[0080] 表1

[0081]

实例号		1	2	3	4	5	对比例 1	对比例 2
吸附剂编号		A	B	C	D	E	F	G
组成, 质量 %	活性组分	BaX/ZS M-5	BaX/ZS M-5	BaX/ZS M-5	BaX/ZS M-5	BaKX/Z SM-5	BaX	BaX
		92.3	92.0	92.1	92.2	92.5	92.1	92.2
	高岭土	7.7	8.0	7.9	7.8	7.5	7.9	7.8
灼基堆密度, 克/厘米 <sup>3</sup>		0.81	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81	0.81
粒度分布, 质量 %								
	300~425 微米	22	22	22	21	21	23	22
	425~600 微米	57	58	56	56	58	57	56
	600~850 微米	21	20	22	23	21	20	22

[0082] 表2

[0083]

吸附剂编号	吸附容量, 毫克/克	吸附选择性			[S <sub>A</sub> ] <sub>10-90</sub> , 毫升	[S <sub>D</sub> ] <sub>90-10</sub> , 毫升	β <sub>PX/PDEB</sub>
		β <sub>P/E</sub>	β <sub>P/M</sub>	β <sub>P/O</sub>			
A	167	1.73	6.62	6.91	8.61	8.56	0.99
B	164	1.71	6.45	6.72	8.76	8.65	0.98
C	165	1.72	6.50	6.76	8.71	8.60	0.99
D	163	1.72	6.53	6.66	8.55	8.46	1.00
E	169	1.74	6.33	6.48	8.63	8.52	0.98
F	186	1.67	3.68	3.24	8.62	8.45	0.99
G	186	1.68	3.71	3.32	8.42	8.21	0.99

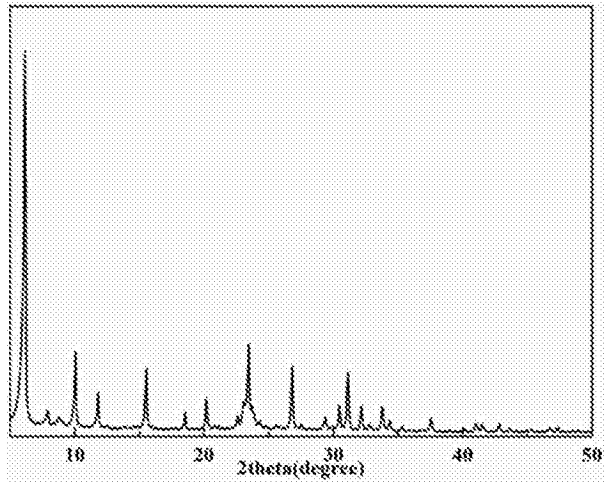


图1

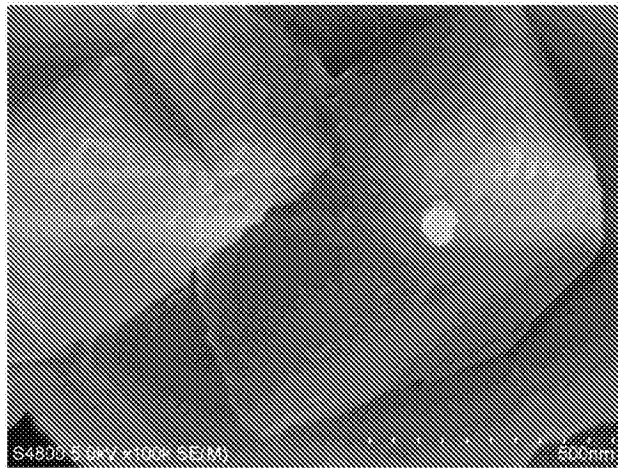


图2

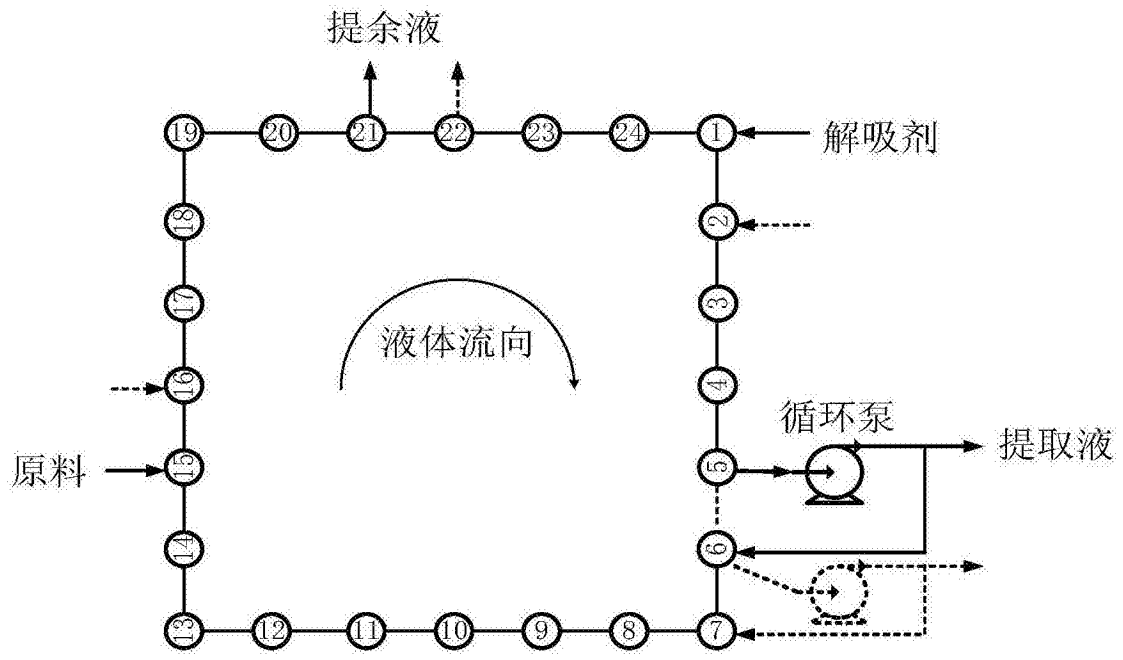


图3