

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 20/18

C07C 7/14 C07C 15/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02116284.0

[43] 公开日 2003 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 1448213A

[22] 申请日 2002.3.29 [21] 申请号 02116284.0

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 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 赵毓璋 郁 灼 于永军 王辉国
姚志龙 陈素华 谷德英 张宝贵
杨会荣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 吸附分离对二甲苯的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, 包括质量分数为 85 ~ 95% 的吸附活性组分和 5 ~ 15% 的粘结剂, 所述吸附活性组分选自 BaX 沸石或 BaKX 沸石, 粘结剂选自高岭土、二氧化硅或氧化铝, 吸附剂中 X 沸石的晶粒大小为 0.5 ~ 1.0 微米。该吸附剂适用于从 C₈ 芳烃中吸附分离对二甲苯, 具有较高的吸附选择性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

吸附分离对二甲苯的吸附剂及其制备方法

技术领域

本发明为一种 C₈ 芳烃吸附分离的吸附剂及制备方法，具体地说，是一种从 C₈ 芳烃混合物中，用分子筛液相选择性吸附分离对二甲苯的吸附剂及制备方法。

背景技术

对于沸点相近且物性相似的同分异构体，如 C₈ 芳烃，一般采用吸附分离方法将各个异构体分离。某些结晶的硅铝酸盐经阳离子交换，改变其晶体的电学性质，或是说调变酸碱度，可以用于吸附分离同分异构体的吸附剂。其中典型的例子是 X 或 Y 型沸石经 Ba⁺⁺、K⁺阳离子交换从中分离对二甲苯。例如 Neuzil 的 USP3626020、USP3686342、USP3734974 和 USP3997620，De Rosset 的 USP3665046，Chen 的 USP3668266，Berger 的 USP3700744 和 Rosback 的 USP3894109 均有所论述。现有技术公认，C₈ 芳烃异构体的分离明显地取决于异构体与吸附剂的电学吸附力的差别，而不是各异构体分子外型尺寸的差异。

因此，X 或 Y 型沸石须用特定比例的 Ba⁺⁺、K⁺阳离子进行阳离子交换来调变电学性质，使其具有分离 C₈ 芳烃异构体的选择性。沸石中 BaO/K₂O 的摩尔比最好为 0.9~1.1: 1.0。但现有技术中使用的均为常规方法制备的 X 沸石，晶粒大小约为 2.5 微米，其较大的晶粒尺寸，使二甲苯异构体在沸石晶内的传质效率较低。

发明内容

本发明的目的是提供一种液相吸附分离 C₈ 芳烃的吸附剂，该吸附剂具有高的吸附选择性和吸附效率。

本发明的另一个目的是提供上述吸附剂的制备方法。

我们发现，以钡、钾等阳离子交换后的 X 沸石为活性组分的吸附剂，采用晶粒尺寸相对较小，且焙烧后相对结晶度较高的 X 沸石进行制备，可提高吸附剂的传质效率。

具体实施方式

本发明提供的吸附分离对二甲苯的吸附剂，包括质量分数为 85~95%的吸附活性组分和 5~15%的粘结剂，所述吸附活性组分选自 BaX 沸石或 BaKX 沸石，粘结剂选自高岭土、二氧化硅或氧化铝，其特征在于吸附剂中 X 沸石的晶粒大小为 0.5~1.0 微米。

所述吸附剂中 X 沸石的阳离子位均应为钡离子或钡和钾离子占据，而制备吸附剂时使用的 X 沸石一般为钠型沸石，所述经离子交换制得的吸附剂中

1、一种吸附分离对二甲苯的吸附剂，包括质量分数为 85~95%的吸附活性组分和 5~15%的粘结剂，所述吸附活性组分选自 BaX 沸石或 BaKX 沸石，粘结剂选自高岭土、二氧化硅或氧化铝，其特征在于吸附剂中 X 沸石的晶粒大小为 0.5~1.0 微米。

5 2、按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于吸附剂中氧化钠的质量分数为 0.1~1.0%。

3、按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于吸附剂活性组分为 BaKX 沸石时，Ba 与 K 的摩尔比为 10~40。

10 4、按照权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于所述吸附剂为粒度分布 0.3~0.8 毫米的小球。

5、一种权利要求 1 所述吸附剂的制备方法，包括将晶粒大小为 0.5~1.0 微米的 NaX 沸石与粘结剂经滚动成型制成小球，400~600℃焙烧，然后用钡的可溶性盐溶液或钾和钡的可溶性盐溶液进行阳离子交换，然后干燥。

15 6、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于进行阳离子交换所用的可溶性盐溶液选自硝酸钡、氯化钡、硝酸钾或氯化钾。

7、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于阳离子交换的温度为 60~160℃，交换比为 1.5~2.0。

8、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述的 NaX 沸石由下述方法制备：

20 (1) 将含硅化合物、含铝化合物、氢氧化钠和水按照摩尔比为 (11~18)Na₂O: Al₂O₃: (10~17)SiO₂: (100~350)H₂O 的比例混合，在 0~10℃陈化后制成导向剂，

(2) 将含硅化合物、含铝化合物和水与(1)制得的导向剂在 0~10℃混合均匀，使加入导向剂后制得的总混合物摩尔组成为(2.5~5)Na₂O: Al₂O₃:
25 (3~5)SiO₂: (40~200)H₂O，

(3) 将(2)制得的总混合物于 80~120℃晶化 2~40 小时，水洗、过滤并干燥。

9、按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述的含硅化合物选自水玻璃或者硅溶胶，含铝化合物选自铝酸钠、偏铝酸钠或氯化铝，导向剂的加入量以干基氧化铝计为反应总混合物的 1~30 摩尔%。

30 10、按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于(2)步中先将含硅化合物、含铝化合物和水混合均匀，0~10℃陈化 5~20 小时，再与(1)步制得的导向剂在 0~10℃混合均匀。

钠的含量应控制在一个较小的范围，以确保吸附剂具有较高的吸附选择性。本发明吸附剂中钠含量以氧化钠的质量分数计应为 0.1~1.0%，优选 0.3~0.6%。

当吸附剂的活性组分为 BaX 和 KX 沸石的混合物，即 BaKX 沸石时，Ba 与 K 的摩尔比应为 10~40，优选 20~30。

5 吸附剂中粘结剂的作用是易于使吸附剂成形，并增加其强度，粘结剂的含量应尽量减少，以增加活性组分的含量。但粘结剂的量太少，将导致吸附剂强度下降，不利于工业装置上的操作。所用粘结剂的组成应尽量接近于 X 沸石，以便焙烧后部分粘结剂转化成类似沸石的结构，增加活性组分含量。基于上述要求，优选的粘结剂为高岭土。

10 为适应液相吸附分离的工艺要求，吸附剂的形状优选球形，其粒度分布为 0.3~0.8 毫米。

本发明提供的吸附剂的制备方法，包括将晶粒大小为 0.5~1.0 微米的 NaX 沸石与粘结剂经滚动成型制成小球，400~600℃焙烧，然后用钡的可溶性盐溶液或钾和钡的可溶性盐溶液进行阳离子交换，然后干燥。干燥温度为 80~120
15 ℃，时间为 6~12 小时。

所述的吸附剂采用滚动成型法制备，即将 NaX 沸石与粘结剂粉料混匀后，在转盘上边转动边喷洒适量水分，使粉料形成小球。喷入的水量为粉料总量的 10~20%。收集成形的小球，干燥后焙烧。干燥温度为 80~120℃，时间为 6~12 小时。焙烧温度优选 520~560，时间优选 2~6 小时。

20 上述焙烧后物质需进行阳离子交换才能制成吸附剂，阳离子交换使用钡、钾的可溶性盐溶液，钡盐和钾盐优选硝酸钡、氯化钡、硝酸钾或氯化钾。进行离子交换的温度为 60~160℃，优选 80~110℃。交换液中的阳离子摩尔数与沸石中钠离子摩尔数之比，即交换比为 1.5~2.0。

本发明所用的小晶粒 NaX 沸石由下述方法制备：

- 25 (1) 将含硅化合物、含铝化合物、氢氧化钠和水按照摩尔比为 (11~18)Na₂O: Al₂O₃: (10~17)SiO₂: (100~350)H₂O 的比例混合，在 0~10℃陈化后制成导向剂，
- (2) 将含硅化合物、含铝化合物和水与(1)制得的导向剂在 0~10℃混合均匀，使加入导向剂后制得的总混合物摩尔组成为(2.5~5)Na₂O: Al₂O₃:
30 (3~5)SiO₂: (40~200)H₂O，
- (3) 将(2)制得的总混合物于 80~120℃晶化 2~40 小时，水洗、过滤并干燥。

上述制备方法步骤(1)是制备导向剂，该导向剂的原料配比可采用常规的方法进行配制，如按 USP4, 166, 099 中所述的方法配制给定摩尔比的混合物，但原料配制后的混合物需在低温下陈化，陈化时间优选 5~20 小时，导向
35

剂不需晶化。

所述步骤(2)是制备沸石的前身物,其合成方法是将合成沸石原料混合均匀,然后再加入(1)步制备的导向剂,所述原料的加入量应使最终反应总混合物的摩尔组成为 $(2.5\sim 5)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(3\sim 5)\text{SiO}_2:(40\sim 200)\text{H}_2\text{O}$ 。沸石前身物的制备也应在低温下进行,否则制备的沸石粒径将大于1.0微米。

将导向剂与制备沸石的原料混合均匀后,即可进行步骤(3),将所述的混合物升至较高温度进行晶化。晶化温度优选 $90\sim 110^\circ\text{C}$,时间优选6~60小时,更优选10~48小时。

所述方法中,(2)步制备沸石前身物时,可先将合成沸石原料在 $0\sim 10^\circ\text{C}$ 的低温下陈化5~20小时,再与(1)步制得的导向剂在 $0\sim 10^\circ\text{C}$ 混合均匀。然后进行晶化。

将上述晶化后的物质按常规方法水洗、过滤、干燥后即制得小晶粒X型沸石。该沸石的氧化硅与氧化铝之比小于2.6,结晶度达到80%以上。

所述方法中,含硅化合物选自水玻璃或者硅溶胶,优选水玻璃。含铝化合物选自铝酸钠、偏铝酸钠或氯化铝。铝酸钠或偏铝酸钠可由氢氧化铝或氯化铝与氢氧化钠反应制备。导向剂及合成原料的碱度由氢氧化钠提供,以混合原料中的 Na_2O 含量表示其高低。

所述导向剂的加入量以干基氧化铝计为反应总混合物的1~30摩尔%,优选5~20摩尔%。

本发明方法制备的吸附剂适用于芳烃异构体的液相吸附分离过程,特别是从所述的异构体中分离对位的芳烃异构体,如从邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯的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连方式进行操作,也可采用有旋转阀的模拟移动床进行操作。吸附分离的操作压力为 $0.5\sim 1.0\text{MPa}$,温度为 $170\sim 200^\circ\text{C}$ 。

在吸附分离中,吸附剂的性能取决于下述三个方面的特征:

第一是吸附能力,主要取决于所含沸石的相对结晶度和粘结剂等无定形组分在吸附剂中所占的比例。沸石的相对结晶度越高,粘结剂等无定形组分量越少,吸附剂的吸附能力就越大。

第二是吸附选择性,即分离混合二甲苯中各个异构体组分的能力。选择性为达到吸附平衡时,吸附相中两种组分的质量或体积的比率与非吸附相中该两种组分的质量或体积的比率之比。所述吸附平衡确定的条件是, C_8 芳烃与吸附床中的吸附剂接触后,即吸附相和非吸附相之间不发生组分净转移时的状态。选择性 β 由下式计算:

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

式中 C 和 D 是以质量或体积分数的欲进行分离的两种组分， A_C 和 A_D 分别表示吸附相中 C、D 两组分的质量或体积分数， U_C 、 U_D 分别表示非吸附相中 C、D 两组分的质量或体积分数。当两种组分的选择性 $\beta \approx 1$ 时，它们彼此被吸附或未被吸附的程度几乎相同，不存在其中一种组分的优先吸附。当 $\beta > 1$ 或 < 1 时，即出现其中一种组分被优先吸附的可分离过程。具体地讲，当 $\beta > 1$ 时表明吸附剂对 C 组分优先吸附；当 $\beta < 1$ 时表明吸附剂对 D 组分优先吸附。从分离的难易程度考虑，最好使选择性 $\beta > 2$ ， β 值越高，吸附分离就越容易进行。显然选择性越好，生产等量目的产物所用的吸附剂的量就越少。另外，从理论上讲，相对提取组分而言，对解吸剂的选择性必须等于或小于 1。

吸附剂的第三个特征是在一定的解吸剂作用下，对提取组分的解吸速率。较快的解吸速率可以减少使用的解吸剂用量，提高目的产物的生产能力，降低分离装置的操作费用。在解吸剂确定的条件下，解吸速率取决于吸附剂的阳离子种类及在沸石骨架中的交换度，同时也与吸附剂的含水量、分子筛的硅铝比有关。

为测试吸附剂的吸附和解吸的特性，使用一种动态的测试装置测量吸附容量、选择性和解吸速率。该装置由体积为 45 毫升的螺旋盘管式吸附柱组成，螺旋盘管由 $\phi 8 \times 1 \times 1200$ 毫米的不锈钢管制成，管高 18 厘米。吸附柱被置于带有温度控制的立式电炉中加热。吸附柱上端入口与进料泵和氮气系统相连，下端出口接压力控制阀再与流出物收集器连接。液体流出物用气相色谱分析。

使用上述装置进行常规的脉冲试验来测定吸附体系的选择性和其他数据。将称量好的吸附剂装入吸附柱震荡填实，在氮气存在下于 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 下活化脱水，控制水含量不大于 5 重%。先用解吸剂甲苯或对二乙苯排尽氮气，升温至 180°C 、升压至 0.8MPa。按液体小时空速 1.0 泵入原料 10 分钟后，再以同样的空速通入解吸剂，同时用气相色谱分析流出物组成。解吸剂含有 70% 的不被吸附的示踪剂，首先出峰，它可给出吸附柱的死体积。将示踪剂半峰宽的中点作为零点，测定每个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平衡时的分配系数成正比，它反映了吸附平衡的性质。净保留体积之比即是选择性 β 值。色谱得出各组分相应峰的包络线，其半峰宽 W 提供了各组分质量传递速率的信息，某组分的半峰宽 W 可用这段时间间隔所泵入的解吸剂的毫升数表示。某组分的半峰宽越窄，表明吸附剂对该组分的吸附和解吸的速率越快。

下面通过实例详细说明本发明，但本发明并不限于此。

实例 1

制备小晶粒 X 沸石。

在 264 毫升水玻璃(Na_2O 1.384 摩尔/升, SiO_2 4.644 摩尔/升, 比重 1.278 千克/升)中加入 155 毫升高碱偏铝酸钠溶液(Na_2O 5.226 摩尔/升, Al_2O_3 0.529 摩尔/升, 比重 1.310 千克/升), 28 毫升 NaOH 溶液(Na_2O 5.306 摩尔/升, 比重 1.335 千克/升)和 28 毫升水, 以 350 转/分的转速搅拌均匀后, 10℃静置陈化 18 小时得到导向剂。

5℃下, 向 172 毫升水玻璃中加入 374 毫升低碱偏铝酸钠溶液(Na_2O 2.581 摩尔/升, Al_2O_3 0.9584 摩尔/升, 比重 1.264 千克/升), 再加入 214 毫升 (1) 步制备的导向剂及 513 毫升水, 以 350 转/分的转速搅拌 0.5 小时, 升温至 100℃, 静止晶化 10 小时。产物经水洗至洗涤液 pH 值小于 10, 过滤, 80℃干燥 12 小时得 NaX 型沸石, 其晶粒大小物化性能见表 1。540℃焙烧 4 小时后相对结晶度为 100%。

15

实例 2

按照实例 1 的方法制备 X 沸石, 不同的是导向剂的陈化温度为 5℃, 时间为 6 小时, 并在 10℃下将低碱偏铝酸钠溶液加至水玻璃中。制得的沸石晶粒大小及物化性能见表 1。540℃焙烧 4 小时后相对结晶度为 98%。

25

对比例 1

本例用常规方法制备 NaX 沸石。

向 131 毫升水玻璃中加入 47 毫升 NaOH 溶液、285 毫升水和 178 毫升低碱偏铝酸钠溶液, 以 350 转/分的转速搅拌均匀后, 在 22℃静置陈化 10 小时, 升温至 103℃静止晶化 13 小时, 产物经水洗至洗涤液 pH 值小于 10, 过滤, 80℃干燥 12 小时。制得的 X 型沸石性能数据见表 1。540℃焙烧 4 小时后相对结晶度为 100%。

35

实例 3

制备本发明吸附剂并进行评价。

取实例 1 制备的沸石 90 克，高岭土（山西临汾产）8 克和硅溶胶（青岛海洋化工厂生产， SiO_2 含量为 25 重%）8 克，混合均匀后，用滚动成型法制备粒度分布为 0.3~0.8 毫米的吸附剂基质小球，制备时加入的水量为 18 克。80℃干燥 9 小时，540℃焙烧 4 小时。

将上述焙烧后小球用常规方法进行离子交换，交换液为 0.18M 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，交换条件为：90℃、常压、交换的体积空速 12 时^{-1} ，交换比 2.0。交换后，将小球于 80℃干燥 12 小时，得吸附剂 A。吸附剂 A 的组成和物化性质见表 2，其硅/铝摩尔比由 X 射线荧光分析组成后计算得到。

取 45 克吸附剂 A，置于说明书所述的动态测试装置的螺旋盘管式吸附柱中，震荡填充。用甲苯为解吸剂、壬烷为示踪剂进行测试，吸附原料组成为：乙苯 16.36%，对二甲苯 17.61%，间二甲苯 44.74%，邻二甲苯 21.17%。吸附剂的性能测定结果见表 3。表 3 中吸附剂的吸附容量用 C 表示，选择性用 β 表示，解吸速率用达到对二甲苯半峰宽时间内的解吸剂吸入体积 W_p 表示。

实例 4

按实例 3 的方法制备吸附剂 B，不同的是吸附剂制备原料采用实例 2 制得的 X 沸石。吸附剂 B 的组成和物化性质见表 2，吸附性能测定结果见表 3。

实例 5

按实例 3 的方法制备吸附剂 C，不同的是采用 10 克高岭土作为粘接剂。吸附剂 C 的组成和物化性质见表 2，吸附性能测定结果见表 3。

实例 6

按实例 3 的方法制备吸附剂 D，不同的是焙烧后的基质小球进行离子交换时，使用的交换液为 0.18M 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.02M 的 KNO_3 混合溶液，交换液中 Ba/K 摩尔比为 9。吸附剂 D 的组成和物化性质见表 2，吸附性能测定结果见表 3。

对比例 2

按实例 3 的方法制备吸附剂 S，不同的是吸附剂制备原料采用对比例 1 制得的 X 沸石，粘接剂为 10 克高岭土。吸附剂 S 的组成和物化性质见表 2，吸附性能测定结果见表 3。

5

由表 3 可知，本发明吸附剂的吸附容量和吸附选择性均与对比剂 S 相当，但表示解吸速率的 W_p 值较对比剂小，说明本发明吸附剂用于 C_8 芳烃分离时的传质效率较高。

10

表 1

	Na ₂ O, m%	比表面, m ² /g	相对结晶度, %	沸石晶粒, μm	硅/铝摩尔比
实例 1	13.0	715	105	0.5	2.43
实例 2	14.5	700	100	0.7	2.45
对比例 1	17.0	720	110	2.5	2.52

表 2

实例号	吸附剂号	Na ₂ O, m%	催化剂组成, m%				堆密度, g/cm ³	比表面, m ² /g	孔体积, ml/g	相对结晶度, %
			BaX	KX	高岭土	二氧化硅				
实例 3	A	0.5	89.5	-	8.0	2.0	0.81	504	0.23	101
实例 4	B	0.6	89.4	-	8.0	2.0	0.80	506	0.23	104
实例 5	C	0.5	89.5	-	10.0	-	0.80	502	0.23	103
实例 6	D	0.4	83.6	6.0	8.0	2.0	0.80	505	0.23	105
对比例 2	S	0.6	89.3	-	10.0	-	0.87	515	0.24	108

5

表 3

项目	吸附剂	A	B	C	D	S
	吸附容量, 克/100 克					
C _{XY}		16.26	16.30	16.28	16.35	16.70
C _P		6.50	6.58	6.53	6.60	6.80
选择性						
β _{P/M}		3.14	3.13	3.13	3.16	3.25
β _{P/E}		1.65	1.64	2.62	1.66	1.76
β _{P/O}		3.02	3.00	3.04	3.05	2.94
解吸速率 W _p , 毫升		8.2	8.6	8.3	8.2	9.2

表 1 中下角标字母代表如下组分: XY—二甲苯, P—对二甲苯, M—间二甲苯, O—邻二甲苯, E—乙苯