

吸附法脱除低碳烷烃中微量甲醇

姜玉坤^{1,2}, 丁辉³, 朱静东³, 曹改瑜³, 张艺馨³, 郭戈³, 孙承林^{2*}

(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 3. 长庆油田(榆林)油气有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 低碳烷烃中微量的甲醇等含氧化合物会对其后续应用和装置运行造成不利影响。以含有 1.2 wt% 甲醇的正己烷为模型底物, 利用甲醇独特的反应性能和甲醇与正己烷的极性差异, 分别考察氯化钙、磺化树脂、大孔氧化硅和 4A 分子筛等吸附剂的甲醇脱除性能。实验结果表明, 磺化树脂具有良好的甲醇脱除性能和再生重复性。在甲醇去除率 $\geq 90\%$ 的条件下, 磺化树脂对甲醇的有效吸附量为 0.41 g/g, 磺化树脂经过再生后吸附甲醇性能与新鲜树脂相比基本不变, 可重复利用, 具有良好的实用性。

关键词: 低碳烷烃; 甲醇脱除; 磺化树脂; 吸附法; 极性

中图分类号: TE645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0146-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.027

Removal of trace methanol from light alkanes by adsorption method

JIANG Yu-kun^{1,2}, DING Hui³, ZHU Jing-dong³, CAO Gai-yu³, ZHANG Yi-xin³, GUO Ge³, SUN Cheng-lin^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3. PetroChina Changqing Oilfield (Yulin) Oil and Gas Co., Ltd., Yulin 719000, China)

Abstract: Trace oxygen-containing compounds such as methanol in light alkanes may cause unfavorable impact on the subsequent applications of light alkanes and the operation of industrial plants. Herein, n-hexane containing 1.2 wt.% methanol is used as model substrate to study the adsorption properties of methanol over CaCl_2 , sulfonated resin, microporous SiO_2 and 4A zeolite, respectively by utilizing the unique reactivity of methanol and the polarity difference between methanol and n-hexane. Experimental results show that sulfonated resin represents high performance in removing methanol and good regeneration performance. Under the condition that methanol removal is higher than 90%, the adsorption capacity of methanol over sulfonated resin is 0.41 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. There is little change between regenerated sulfonated resin and fresh one, indicating reusability and good application prospect.

Key words: light alkanes; methanol removal; sulfonated resin; adsorption method; polarity

液化石油气产品作为一种重要的化工产品, 其主要含有的 C_3 和 C_4 组分在生活和工业上的应用愈加广泛^[1-4]。但液化石油气的原料气中含有微量甲醇, 其不仅会导致裂解炉结焦, 还会毒化碳二加氢催化剂使甲烷化反应器飞温, 增加装置运行成本^[5-7]。因此, 采取有效的措施优化改善液化气产品甲醇脱除工艺, 改善液化石油气产品质量, 对提高液化石油气产品销售量和液烃产品的综合利用具有重大意义^[8-14]。

现有工艺一般采用水洗法^[15]脱除低碳烷中的甲醇, 该工艺会产生大量的含醇废水, 环保问题严重。吸附法^[16]具有能耗低、操作简单的特点, 且吸附剂来源广泛、可回收重复利用^[17], 可降低使用成本和环境问题, 具有广阔的工业前景^[18]。

本文选取多种化学活性或极性物质为吸附剂, 通过化学吸附和物理吸附方法吸附脱除液化气中微

量甲醇, 优化改善液化气产品甲醇脱除工艺。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲醇, 正己烷, 无水氯化钙 (CaCl_2), 磺化树脂, 大孔氧化硅, 4A 分子筛。

1.2 吸附原理

基于甲醇独特的反应性能和甲醇与液化气分子的极性差异, 可通过化学吸附和物理吸附方法吸附液化气中微量甲醇。

(1) 化学吸附。甲醇是只有一个碳原子的饱和一元醇, CaCl_2 可与甲醇发生如下反应: $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (固体)。每克无水 CaCl_2 理论上可饱和吸附 1.15 g 甲醇。

(2) 物理吸附。甲醇是中强极性的分子, 低碳烷 ($\text{C}_2\text{-C}_6$) 属于低极性分子, 磺化树脂、大孔氧化硅

收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-08-23

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFE0101000)

作者简介: 姜玉坤 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为炭基新材料, jiangyukun@dicp.ac.cn; 孙承林 (1963-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向为工业废水处理及工业催化, 通讯联系人, clsun@dicp.ac.cn。

和4A分子筛等属于具有极性官能团的固体吸附剂,可通过甲醇和低碳烃的极性差异和相似相容原理,对烃中的甲醇进行吸附分离。

1.3 吸附实验

配制甲醇质量含量为1.2 wt%的正己烷溶液,将经烘干的吸附剂颗粒装入吸附塔中,通入甲醇含量为1.2 wt%的正己烷,在一定液时空速(LHSV)和压力1.0 MPa条件下,通过甲醇脱除固定床连续小试评价装置考察吸附剂的吸附性能,分离后正己烷中甲醇含量通过气相色谱(Agilent 7890A)分析^[19]。当甲醇去除率 $\geq 90\%$ 时,可通过以下公式计算吸附剂对甲醇的有效吸附量:

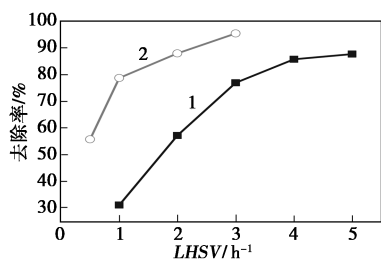
$$Q_{(90\%)} = w\% \times q \times \rho \times t \div m_{\text{吸附剂}} \times \eta \quad (1)$$

其中, $w\%$ 为甲醇-正己烷溶液中甲醇的含量; q 为进料体积流量,mL/h; ρ 为吸附剂密度,g/mL; t 为有效吸附时间,h; $m_{\text{吸附剂}}$ 为吸附剂的质量,g; η 为吸附剂的甲醇去除率,%。

2 结果与讨论

2.1 液时空速和床层高径比对吸附效果的影响

将1~3 mm大小的粒状无水CaCl₂吸附剂分别装填至内径为22 mm的吸附塔(床层高度135 mm,床层高径比 $L/\Phi=6$)和内径为11 mm的吸附塔(床层高度210 mm,床层高径比 $L/\Phi=19$)中,填充量分别为50 mL和20 mL,通入甲醇含量为1.2 wt%的正己烷作为模型吸附底物,吸附压力1.0 MPa,调节液料流量于50~250 mL/h,使液时空速在1~5 h⁻¹(即停留时间0.2~1 h)之间,考察液时空速和床层高径比对吸附效果的影响。甲醇去除率随LHSV变化趋势如图1所示。



1— $L/\Phi=6$; 2— $L/\Phi=19$

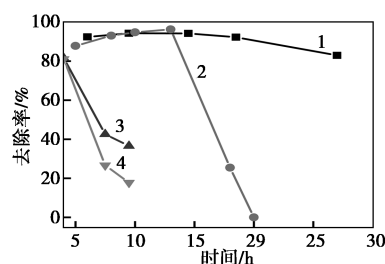
图1 甲醇去除率随LHSV变化趋势

由图1可知,在低LHSV条件下,甲醇去除率较小,这可能是由于液体流量过小导致吸附塔中的返混严重。随着LHSV的提高,停留时间减少,甲醇去除率逐渐增加,这是由于在相对较高的空速下液体返混现象受到一定抑制。然而,当LHSV提高至5

时,甲醇去除率基本达到最大值,进一步提高LHSV很难再提高甲醇去除率,这是由于当LHSV过大时,停留时间太短,甲醇吸附不完全。 $L/\Phi=19$ 时,甲醇去除率随LHSV变化趋势与 $L/\Phi=6$ 时相似,但在相同LHSV条件下, $L/\Phi=19$ 时表现出比 $L/\Phi=6$ 时更高的甲醇去除率,说明在高 L/Φ 条件下液体返混现象在一定程度上被抑制。当 $L/\Phi=19$ 、 $LHSV=3 \text{ h}^{-1}$ 时,甲醇去除率可达95%以上,因此,选用此条件进行后续研究。

2.2 不同吸附剂的吸附效率

量取20 mL干燥的吸附剂,装入上述内径为11 mm的吸附塔(床层高度210 mm,床层高径比 $L/\Phi=19$),通入甲醇含量为1.2 wt%的正己烷作为模型吸附底物,于 $LHSV=3 \text{ h}^{-1}$ 、压力1.0 MPa条件下,考察不同吸附剂的吸附效率,甲醇去除率随吸附时间的变化曲线如图2所示。无水CaCl₂在前18 h内具有92%~94%的甲醇去除率,连续运行约20 h后,甲醇去除率降至90%以下。磺化树脂在前13 h内具有87%~96%的甲醇去除率,之后甲醇去除率快速下降,到20 h时甲醇去除率降低至0。硅胶颗粒和4A分子筛对液烃中甲醇脱除效率较低,且吸附容量较低。硅胶和4A分子筛中的极性基团主要为羟基,而磺化树脂中为极性较强的磺酸基。强极性的磺酸基不仅对液烃中甲醇分子的相互作用更强^[20],有利于甲醇的快速吸附,同时还能抑制液烃分子对吸附位点的竞争性占据,有利于提高甲醇吸附容量^[21]。



1—CaCl₂; 2—磺化树脂; 3—4A分子筛; 4—大孔硅胶

图2 不同吸附剂的甲醇去除率随吸附时间的变化曲线

在无CaCl₂、磺化树脂、大孔硅胶和4A分子筛中,无水CaCl₂和磺化树脂具有较好的甲醇脱除效率和甲醇吸附容量。根据公式(1),以CaCl₂和磺化树脂的平均去除率分别为92%和93%计算CaCl₂和磺化树脂的甲醇有效吸附量分别为0.64 g/g和0.41 g/g。在实际吸附实验中CaCl₂对甲醇的有效吸附量约占理论饱和吸附量的55%。

2.3 吸附剂的再生

工业生产过程中要使用大量吸附剂,而工业吸附及吸附饱和后,若能很好的再生利用就可以大大减少吸附剂的使用量,节约成本的同时也有利于资源的回收利用和环境保护。本实验将吸附甲醇饱和后的 CaCl_2 和磺化树脂作为再生对象,考查了吸附再生的温度和再生后的甲醇吸附容量。

如图 3(a) 和 3(b) 所示, CaCl_2 吸附甲醇后机械强度下降严重,由颗粒状变成无定型的干泥状,导致使用后的吸附剂在吸附塔内结块儿,不易取出和再生。因此, CaCl_2 并不适合直接作为甲醇吸附剂。

如图 3(c) 和 3(d) 所示,磺化树脂吸附饱和后极易取出,且无明显破碎。磺化树脂再生温度考察如表 1 所示,室温快速挥发掉表面正己烷后,得到可流动性的磺化树脂 21 g,将其置于 80°C 烘箱中干燥过夜后重量为 14.43 g,比初始磺化树脂 (13.75 g) 略重,说明在 80°C 条件下磺化树脂中吸附的甲醇无法完全脱除;再将其置于 120°C 干燥 4 h,所得磺化树脂重量为 13.72 g,与初始磺化树脂质量相当,说明磺化树脂中吸附的甲醇完全脱除。因此,磺化树脂的再生温度为 120°C 。

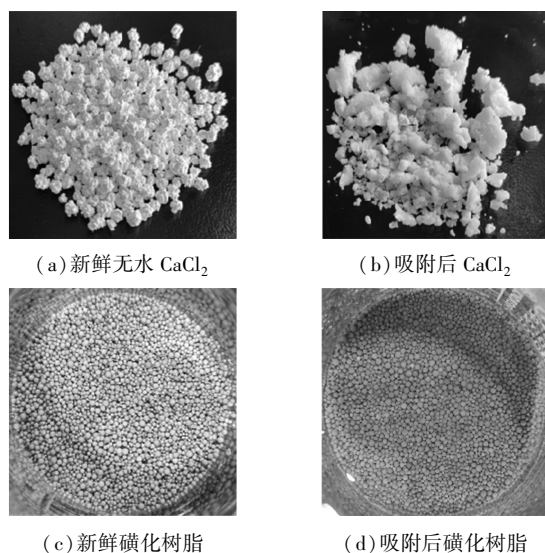


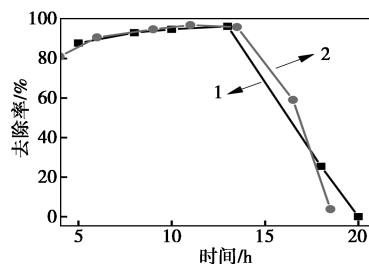
图 3 新鲜无水 CaCl_2 和磺化树脂及吸附后 CaCl_2 和磺化树脂

表 1 磺化树脂再生

初始质量/ g	吸附饱和 质量/g	80°C 再生 质量/g	120°C 再生 质量/g
13.75	21	14.43	13.72

将经 120°C 干燥后的再生磺化树脂重新装入吸附器中,进行循环实验,考察再生后吸附剂的吸附效率,结果如图 4 所示。磺化树脂经过再生后吸附甲

醇性能与新鲜树脂相比基本不变,可重复利用。在吸附的初期阶段,随着吸附过程的进行,甲醇脱除效率逐渐提高,这可能是由于在初始阶段,磺化树脂没有充分溶胀,孔径孔容偏小,导致极性的磺酸基暴露不充分和甲醇扩散速率慢。待溶胀一定时间后,甲醇吸附效率明显增加,且最终可达 90% 以上,具有良好的实用性。



1—新鲜磺化树脂;2—再生磺化树脂

图 4 再生磺化树脂甲醇去除率随吸附时间的变化

3 结论

本文基于甲醇独特的反应性能和甲醇与液化气分子的极性差异,选取多种化学活性或极性物质为吸附剂,通过化学吸附和物理吸附方法吸附液化气中微量甲醇,考察了甲醇脱除率、饱和吸附量等性能,对吸附的空速、床层高度、吸附剂再生等条件进行系统性考察,并依据实验结果,分析吸附剂放大的可行性。

(1) 随着液时空速和床层高径比的提高,在一定情况下可以抑制吸附塔中液体的反混现象,提高甲醇去除率;当液时空速过大时,液体在吸附塔中停留时间太短,甲醇吸附不完全,当 $L/\Phi = 19$ 、 $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$ 时,甲醇去除率可达 95% 以上。

(2) 无水 CaCl_2 和磺化树脂具有较好的甲醇脱除效率和甲醇吸附容量。当甲醇去除率 $\geq 90\%$ 的条件下, CaCl_2 和磺化树脂对甲醇的有效吸附量分别为 0.64 g/g 和 0.41 g/g。但 CaCl_2 吸附甲醇后不易取出和再生,不适合直接作为甲醇吸附剂。

(3) 磺化树脂吸附饱和后极易取出和再生,经 120°C 再生后吸附甲醇性能与新鲜树脂相比基本不变,可重复利用,具有良好的实用性。

参考文献

- [1] 赵立伟. 碳四馏分综合利用现状及展望[J]. 化工管理, 2019, (5): 17-18.
- [2] Bricker J C, Laricchia L. Advances in Merox™ process and catalysis for thiol oxidation[J]. Topics in Catalysis, 2012, 55(19): 1315-1323.

(下转第 154 页)

- oxides cathode materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 959: 170552.
- [2] Zhu M D, Zhu H L, Guo J M, *et al.* Enhanced rate capability and cycling stability of conductive oxide-coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2023, 29(5): 1711–1720.
- [3] Lin F, Wen J, Zhu H, *et al.* Highly activated oxygen redox enabling large-capacity Li-rich layered manganese-based oxide cathodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(22): 15271–15278.
- [4] Janek J, Zeier W. Challenges in speeding up solid-state battery development [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(3): 230–240.
- [5] Zhang L, Xu L, Nian Y, *et al.* Atomic defect mediated Li-ion diffusion in a lithium lanthanum titanate solid-state electrolyte [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6898–6905.
- [6] Huang W, Li J, Wei K, *et al.* Boosted Li^+ migration in LiPON electrolyte via introducing Ti-based bridge for solid-state thin film batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 587: 233698.
- [7] Landgraf V, Famprakis T, Ganapathy S, *et al.* Elucidating Li_5NCl_2 : A fully-reduced, highly-disordered nitride-halide electrolyte for solid state batteries with lithium metal anodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(3): 1661–1672.
- [8] Zhang Z, Chen Z, Zhu H, *et al.* Molten salt assisted synthesis and structure characteristic for high conductivity fluorine doped $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 979: 173610.
- [9] Okumura T, Taminato S, Miyazaki Y, *et al.* LISICON-based amorphous oxide for bulk-type all-solid-state lithium-ion battery [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3220–3229.
- [10] Tao B, Ren C, Li H, *et al.* Thio-/LISICON and LGPS-type solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(34): 2203551.
- [11] Yin Y, Yang J, Luo J, *et al.* A LaCl_3 -based lithium superionic conductor compatible with lithium metal [J]. *Nature*, 2023, 616(7955): 77–83.
- [12] Shen F, Guo W, Zeng D, *et al.* A simple and highly efficient method toward high-density garnet-type LLZTO solid-state electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27): 30313–30319.
- [13] Raju M, Altayran F, Johnson M, *et al.* Crystal structure and preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid-state electrolyte and doping impacts on the conductivity: An overview [J]. *Electrochem*, 2021, 2(3): 390–414.
- [14] Subramanian K, Alexander G, Karthik K, *et al.* A brief review of recent advances in garnet structured solid electrolyte based lithium metal batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102157.
- [15] Xiang X, Liu Y, Chen F, *et al.* Crystal structure and lithium ionic transport behavior of Li site doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 3065–3071.
- [16] Salimkhani H, Yurum A, Gursel S. A glance at the influence of different dopant elements on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets [J]. *Ionics*, 2021, 27: 3673–3698.
- [17] Dong Z, Xu C, Wu Y, *et al.* Dual substitution and spark plasma sintering to improve ionic conductivity of garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 721.
- [18] Chen C, Wang K, He H, *et al.* Processing and properties of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes [J]. *Small*, 2023, 19(12): 2205550.
- [19] Ji Y, Zhou C, Lin F, *et al.* Submicron-sized Nb-doped lithium garnet for high ionic conductivity solid electrolyte and performance of quasi-solid-state lithium battery [J]. *Materials*, 2020, 13(3): 560.
- [20] Huang X, Shen C, Rui K, *et al.* Influence of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ additive on densification and Li^+ conductivity for Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet [J]. *Jom*, 2016, 68: 2593–2600.
- [21] 黄晓. 石榴石结构锂离子固体电解质的烧结和优化 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018. ■

(上接第 148 页)

- [3] 牛玉锋, 李靖. C_4 烃资源利用现状及优化 [J]. *炼油与化工*, 2024, 35(1): 44–46.
- [4] 苏晓军. C_4 烃类资源综合利用及增产丙烯技术 [J]. *化肥设计*, 2023, 61(6): 8–11, 39.
- [5] 李想. 离子液体脱除轻质燃料中硫醇及醚后 C_4 中甲醇的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [6] Raj J J, Magaret S, Pranesh M, *et al.* Extractive desulfurization of model fuel oil using ester functionalized imidazolium ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 196: 115–123.
- [7] Liu R, Zhang J, Xu Z, *et al.* Visible light photocatalytic oxidative desulfurization using Ti-MCM-41-loaded iron phthalocyanine combined with ionic liquid extraction [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 4927–4938.
- [8] 韩东兴, 师红磊, 房建宇, 等. 高效清理甲醇精馏塔方法的研究与应用 [J]. *石油化工应用*, 2021, 40(7): 103–105.
- [9] 郭闯. 二氧化碳提纯液化新工艺技术研究 [J]. *油气田地面工程*, 2023, 42(2): 43–48.
- [10] 洪宗平, 叶楚梅, 吴洪, 等. 天然气脱碳技术研究进展 [J]. *化工学报*, 2021, 72(12): 6030–6048.
- [11] 花劲峰, 朱益伟. 丙烯中甲醇含量超标原因及对策 [J]. *山东化工*, 2022, 51(9): 156–159.
- [12] 焦庆玲. 天然气中苯的脱除 [J]. *价值工程*, 2017, 36(6): 155–156.
- [13] 李家乐, 林川, 张哲诚, 等. 丙烯中甲醇的来源分析 [J]. *当代化工*, 2017, 46(11): 2360–2362.
- [14] 李建伟, 李想, 张傑, 等. [Bmim][DBP] 离子液体与甲醇分子间的氢键作用机理及在萃取分离混合 C_4 烃/甲醇中的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(5): 983–989.
- [15] 尹俊杰, 袁本旺, 李凯. 脱除输煤 CO_2 气中甲醇的工艺方案探讨 [J]. *煤化工*, 2017, 45(5): 34–36, 67.
- [16] 魏玺群, 郜豫川. 低温吸附法深度脱除甲醇和二氧化碳工艺探讨 [J]. *中氮肥*, 1999, (4): 7–9.
- [17] 张彩娟, 季达华. 丙烯中微量甲醇脱除方法的研究 [J]. *金山油化纤*, 2000, (2): 28–30.
- [18] 刘坤. 吸附法脱除 C_4 烃类微量含氧化合物的工艺研究 [D]. 烟台: 烟台大学, 2013.
- [19] 曹常军, 苏辉, 姚小红, 等. 轻质烃类中微量甲醇、甲基叔丁基醚等含氧化合物的测定 [J]. *色谱*, 2006, (4): 419.
- [20] 舒子斌, 杨华. 大孔磺酸树脂在不同介质中对甲醇的动态吸附特性研究 [J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 1996, (3): 69–77.
- [21] 陈静德, 戴晓雁, 王槐三. C_4 馏份中的甲醇在磺化树脂上的吸附平衡测定 [J]. *离子交换与吸附*, 1991, (1): 9–14. ■