

分子筛对 CH₄/空气混合气的变压吸附分离研究

刘畅^{1,2,3},张进华^{1,2,3},车永芳^{1,2,3},郭昊乾^{1,2,3},李小亮^{1,2,3},李雪飞^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;
3. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室,北京 100013)

摘要:为提高煤层气变压吸附浓缩效果,以一种商品分子筛为对象,研究了该分子筛在小型四塔变压吸附装置上的 CH₄/空气混合气浓缩分离效果,分析了吸附时间、吸附压力以及原料气浓度对混合气浓缩效果的影响。结果表明,吸附时间过长或吸附压力过高,均不利于获得较好的产品气浓度及回收率。吸附时间 180 s,吸附压力 300 kPa 时,试验商品分子筛对 CH₄/N₂ 的浓缩分离效果最佳。其中,10% 浓度原料气提浓至 30.56%,提高约 20%,产品气中 CH₄ 回收率达到 94.45%,对原料气的处理量达到 67.77 m³/(t·h);35% 浓度原料气提浓至 76.33%,提高约 40%,产品气中 CH₄ 回收率达到 69.68%,对原料气的处理量达到 68.99 m³/(t·h);65% 原料气提浓至 89.18%,提高约 25%,产品气中 CH₄ 回收率达到 87.22%,对原料气的处理量达到 83.36 m³/(t·h)。

关键词:煤层气;CH₄/空气混合气;变压吸附;分子筛

中图分类号:TQ028 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)04-0063-04

Separation of methane/air by pressure swing adsorption with commercial molecular sieve

LIU Chang^{1,2,3},ZHANG Jinhua^{1,2,3},CHE Yongfang^{1,2,3},GUO Haoqian^{1,2,3},LI Xiaoliang^{1,2,3},LI Xuefei^{1,2,3}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China;
3. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve adsorption and concentration effects of coalbed methane by pressure swing adsorption (PSA), the upgrading and separation efficiency of methane/air mixture gas was studied by four-tower PSA device based on a kind of commercial molecular sieve. The effects of adsorption time, adsorption pressure, and concentration of raw gas on enrichment and economical efficiency were researched. The results showed that the enrichment and separation effects of the molecular sieve was the best when the adsorption time was 180 s while adsorption pressure was 300 kPa. Longer adsorption time or higher adsorption pressure was of no advantage to the reaction. For high, medium and low concentrated coal bed methane, the rate could be improved by more than 20% at one time through controlling the adsorption time and pressure, which could enrich the raw gas to 30.56%, 76.33%, 89.18% from 10%, 35%, 65%. The handing capacity for raw gas could increased to 67.77, 68.99 and 83.36 m³/(t·h) by 20%, 40%, 25%. The experiments could provide reference for the industrial application in coal bed methane enrichment. The recovery of methane in product increased to 94.45%, 69.68% and 87.22%.

Key words: coalbed methane; methane/air mixture; pressure swing adsorption; molecular sieve

0 引言

煤层气(煤矿瓦斯)是一种煤炭的伴生产品,由于安全及技术问题一直未得到有效解决,长期

以来开发利用处于较低水平。近年来受制于节能减排方面的压力和日益增长的能源需求,人们开始重视这种优质的高效清洁能源,并积极开发煤层气利用新技术。国外对煤层气的开发利用起

收稿日期:2015-05-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.04.017

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2011ZX05041-004)

作者简介:刘畅(1988—),女,陕西韩城人,助理工程师,学士,从事煤层气相关工作。E-mail:hitslau@126.com

引用格式:刘畅,张进华,车永芳,等.分子筛对 CH₄/空气混合气的变压吸附分离研究[J].洁净煤技术,2015,21(4):63-66,73.

LIU Chang, CHE Yongfang, ZHANG Jinhua, et al. Separation of methane/air by pressure swing adsorption with commercial molecular sieve[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 63-66, 73.

步较早,美国于20世纪80年代逐步开展煤层气利用项目并形成产业化规模^[1],而我国由于矿井众多、地质条件复杂、未强制性要求利用低于30%浓度的煤层气等原因,2000年煤层气利用量仅为5亿 m^3 左右^[2],2006年以后抽采量上涨幅度较大,到2013年整体利用率也仅为34.1%,其中低浓度煤层气的利用率仅为10%左右。随着国家发改委自“十一五”后《煤层气(煤矿瓦斯)开发利用“十一五”规划》及《关于加快煤层气(煤矿瓦斯)抽采利用的若干意见》等开发利用政策的出台,我国煤层气利用近几年进入稳步发展阶段。目前,变压吸附技术(Pressure Swing Adsorption, PSA)因其工艺简单、操作方便、节能环保等特点,在脱水、脱氮、脱 CO_2 、脱 H_2S 及脱汞等方面均有应用^[3],将其用于煤层气浓缩领域,可提浓煤层气中有效组分 CH_4 ,应用前景广阔。变压吸附浓缩煤层气的技术关键在于 CH_4 和 N_2 的分离,国内外学者在相关领域进行了大量研究,但大都处于单塔、两塔或三塔的微型实验室级别模拟阶段或理论探索阶段。杨雄等^[4]、刘应书等^[5]、李永玲等^[6]采用两塔变压吸附装置,探讨了吸附塔高径比、均压时间、节流孔径等因素对煤层气浓缩分离效果的影响。周圆圆等^[7]搭建了单塔和三塔试验装置,分别用来测量 CH_4 的穿透曲线、分离提纯 CH_4 。慈红英等^[8]通过测量 CH_4/N_2 穿透曲线研究了炭分子筛的吸附动力学。刘曰武等^[9]、杨明莉^[10]系统论述了煤层气的吸附解吸机理。杨江峰等^[11]总结了不同原理的 CH_4/N_2 分离技术。Buczek^[12]用基于平衡效应的活性炭及炭分子筛进行了单塔变压吸附试验,着重于工艺模型的验证以及对吸附单元的设计,将原料气中 CH_4 体积分数由50%提高到80%以上。Carrott等^[13]、Zhou等^[14]、Olga

等^[15]选用不同材质的材料合成分子筛,在实验室级别证实了分离 CH_4/N_2 的可行性。笔者采用一种商品分子筛,在四塔变压吸附装置上进行模拟试验,研究不同吸附时间、吸附压力及原料气浓度对浓缩分离效果的影响,其中包括了在 CH_4 爆炸极限内的超低浓度煤层气试验,得到的工艺参数较为接近实际工业应用参数,同时验证了分子筛的浓缩分离性能,以期为研发煤层气浓缩技术及超低浓度煤层气的提浓提供参考。

1 试验条件

1.1 试验装置及流程

试验装置为自制小型PSA变压吸附评价装置,主要由配气系统、变压吸附系统及检测系统3部分构成,最大原料气处理量约为 $1\text{ m}^3/\text{h}$ 。试验所用气体均为市售分析纯级。配气系统使用 CH_4 与空气按照一定比例混合模拟煤层气,为了保证气体流量和体积分数的相对稳定,在进入吸附系统前以及吸附塔的各排气端均设置有缓冲罐。各气体出入口均装有质量流量计对累积流量进行控制。变压吸附系统主要由4个吸附塔组成,吸附过程包括吸附、顺减、逆减、抽真空、均压、一次充压、二次充压6个工艺步骤。通过PLC实现对电磁阀开关的切换,保证气体分离过程按照设定程序连续稳定循环进行。检测系统由检测各个气体出口的红外分析仪、气相色谱等组成。

首先通过配气系统将试验所用的2种气体按照比例混合均匀,而后气体进入变压吸附系统经吸附塔进行吸附分离,产品气和尾气分别从塔顶和塔底排出,经过储气罐缓冲后进入检测系统进行气体分析。试验流程如图1所示。

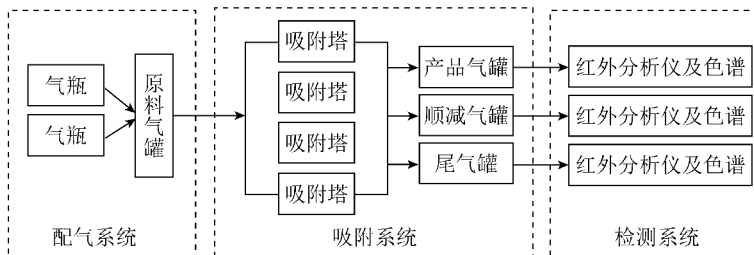


图1 小型PSA装置变压吸附流程

1.2 评价指标

通过小型PSA变压吸附评价装置可检测及计算的参数有:产品气/尾气中 CH_4 浓度、 CH_4 回收

率、原料气处理量等。其中,产品气/尾气中 CH_4 浓度可较为直观地作为判断分子筛分离效果的依据,而回收率和原料气处理量可作为评价分子筛经济性

的有效指标。浓缩分离试验经过多个循环达到较稳定状态后,记录各气体出入口的累积流量和 CH₄ 浓度,并取平均值作为最终试验数据。

2 试验结果与讨论

目前用于变压吸附分离浓缩的分子筛分离 CH₄ 和 N₂ 的机理绝大多数为基于吸附平衡的热力学分离和基于扩散速度的动力学分离^[16]。试验所用商品分子筛的吸附原理是 N₂ 在吸附剂微孔中的扩散速率大于 CH₄ 的扩散速率,分子筛优先吸附 N₂,而 CH₄ 则先一步在吸附塔顶部富集,通过选择合适的时间和压力,可得到较为理想的分离效果。

2.1 吸附时间对分离效果的影响

相对于 N₂ 来说,CH₄ 是强吸附质^[17],但由于本次使用的分子筛是基于动力学分离效应的分子筛,因而两者扩散速度的差异使得在一定时间内分子筛对 N₂ 的吸附量大于对 CH₄ 的吸附量。吸附时间过短则不能达到最优吸附效果,吸附时间过长又可能导致尾气中 CH₄ 含量过高。控制吸附时间为单一变量,在相同原料气浓度(65% CH₄/35% 空气混合气)及相同压力(300 kPa)条件下,研究吸附时间对分子筛分离效果的影响,结果如图 2 所示。

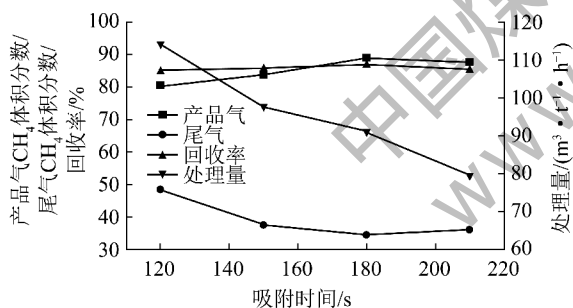


图 2 吸附时间对分离效果的影响

由图 2 可知,随着吸附时间的增加,产品气中 CH₄ 整体呈先上升后下降的趋势,尾气中 CH₄ 整体呈先下降后上升趋势。吸附时间为 120 s 时,产品气 CH₄ 体积分数为 80.70%,吸附时间增至 180 s 时,CH₄ 体积分数提升到 89.18%,进一步增加吸附时间到 210 s 时,CH₄ 体积分数降低为 87.83%。出现这种现象的可能原因是:当吸附时间小于 180 s,吸附传质区逐渐向吸附塔上端移动,分子筛对 N₂ 的吸附速率大于对 CH₄ 的吸附速率,使得 CH₄ 在吸附塔上端富集,因而产品气中 CH₄ 浓度不断上升,废气中 CH₄ 浓度不断下降,CH₄ 回收率也在不断提高;继续延长吸附时间,分子筛对 N₂ 的吸附量达到

饱和后无法吸附更多 N₂,吸附柱内的床层被穿透,然而 CH₄ 还未达到吸附饱和,分子筛继续吸附 CH₄,由此出现塔顶的产品气中 CH₄ 浓度、回收率降低,而解吸气中 CH₄ 浓度增加的现象。

同时,随着吸附时间的增加,原料气处理量呈下降趋势,原因可能是由于吸附压力 300 kPa 相对较低,延长吸附时间不利于更多的原料气进入变压吸附系统而造成处理量下降。

综上所述,试验商品分子筛在吸附时间 180 s 时能够同时获得较高的产品气浓度、回收率,较低的尾气浓度和较好的原料气处理能力,经济性较好。

2.2 吸附压力对分离效果的影响

张簿等^[16]以椰壳活性炭为吸附剂研究吸附平衡的选择性及动力学扩散机理,结果表明,CH₄ 和 N₂ 的动力学扩散系数 D 会受到压力影响。席芳等^[18]在此基础上研究了不同压力条件下 CH₄ 和 N₂ 混合气的穿透曲线,得出 CH₄ 体积分数并没有随压力升高而减小的结论。目前,直接通过变压吸附设备研究吸附压力对分离效果影响的资料较少,因此选取体积分数 35% CH₄/65% 空气的混合气,在吸附时间 180 s,吸附压力分别为 100、200、300、400、500 kPa 条件下分别进行变压吸附试验,结果如图 3 所示。

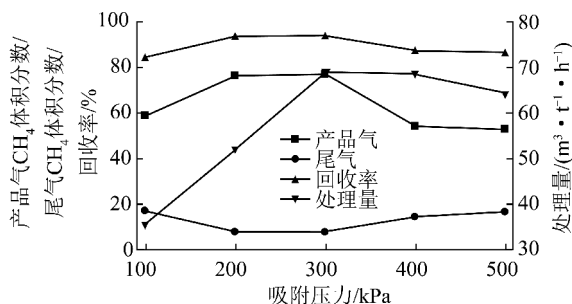


图 3 吸附压力对分离效果的影响

由图 3 可知,当压力小于 300 kPa 时,提高吸附压力有利于提升产品气浓度、回收率和原料气处理量,尾气中 CH₄ 浓度下降;但继续升高压力,产品气中 CH₄ 体积分数迅速下降,尾气中 CH₄ 体积分数迅速上升,同时回收率和原料气处理量均呈现下降趋势。产生这种现象的原因可能是由于压力小于 300 kPa 时,吸附压力的上升使得 CH₄ 和 N₂ 的扩散速率加快,因此对原料气的处理量增加,但对 N₂ 吸附速率的提升大于对 CH₄ 吸附速率的提升,吸附剂优先选择吸附 N₂,因此产品气中 CH₄ 浓度升高,回收率也升高。当压力大于 300 kPa,继续升高吸附压

力, N_2 先一步达到饱和, CH_4 尚未达到平衡吸附量继续吸附, 导致解吸气中产生了更多 CH_4 , 因而回收率随之下降。然而当压力达到一定值后, 2 种气体吸附量均不再增加, CH_4 体积分数变化减缓, 最终压力对各项参数不再产生明显作用。文献[19]关于吸附压力方面也提出了相似的结论, 即盲目升高压力会产生能耗增加等副作用。

综上所述, 对于试验选用的分子筛, 当压力为 300 kPa 时各项分离性能最佳, 同时经济性较好。

2.3 原料气浓度对分离效果的影响

为了更好地评价商品分子筛的吸附分离性能, 设计配制不同浓度的 CH_4 /空气混合原料气, 在相同

试验条件下(吸附压力 300 kPa, 吸附时间 180 s)对分子筛进行浓缩分离试验。

目前工业应用中用于提浓的煤层气通常分为低浓度、中低浓度和中高浓度 3 种, 因此, 试验选取的原料气分别为: 10% CH_4 /90% 空气混合气、35% CH_4 /65% 空气混合气以及 65% CH_4 /35% 空气混合气(10% CH_4 /90% 空气混合气虽然处于 CH_4 的爆炸极限内, 但由于试验装置处理气量较小且吸附压力较低, 原料气选用较干净的瓶装气, 所以试验过程中不易产生爆炸)。待各气体检测口的 CH_4 浓度趋于稳定后, 记录 1 h 的试验数据, 结果如图 4、图 5 所示。

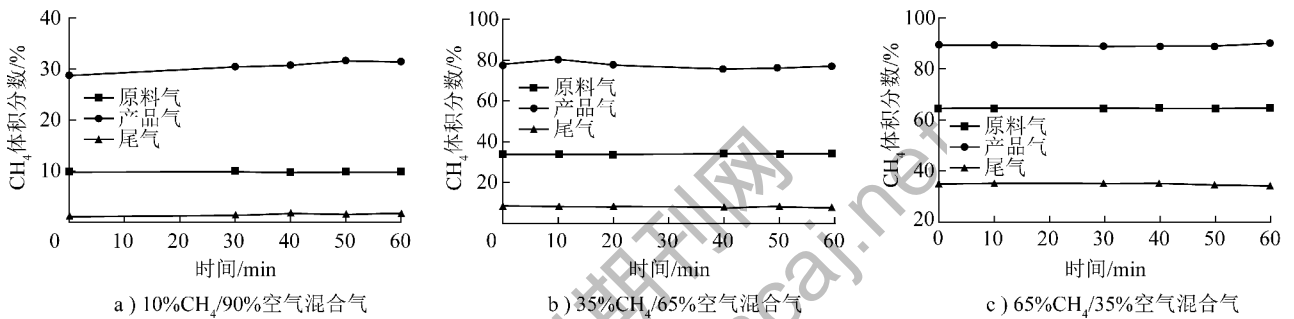


图4 不同原料气浓度下的浓缩分离效果

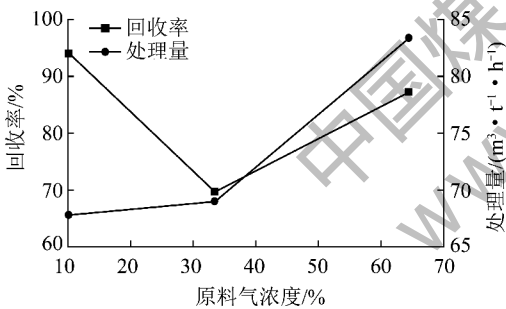


图5 不同原料气浓度下的回收率及处理量

由图4、图5可知, 试验商品分子筛对3种浓度比例的混合气均有较好的浓缩分离效果。其中, $\varphi(CH_4) = 10\%$ 时, 产品气平均浓度达到 30.56%, 提高约 20%, 得到的废气浓度平均为 0.12%, 产品气中 CH_4 回收率达到 94.45%, 对原料气的处理量达 $67.77 \text{ m}^3/(\text{t} \cdot \text{h})$ 。 $\varphi(CH_4) = 35\%$ 时, 产品气平均浓度达到 76.33%, 提高约 40%, 得到的废气浓度平均为 7.8%, 产品气中 CH_4 回收率可以达到 69.68%, 对原料气的处理量可达 $68.99 \text{ m}^3/(\text{t} \cdot \text{h})$ 。 $\varphi(CH_4) = 65\%$ 时, 产品气平均浓度达到 89.18%, 提高约 25%, 得到的废气浓度平均为 34.74%, 产品气中 CH_4 回收率达到 87.22%, 对原料气的处理量达

$83.36 \text{ m}^3/(\text{t} \cdot \text{h})$ 。

随着原料气中 CH_4 体积分数的增加, 其分压力相应增大, 分子筛对 CH_4 的吸附量增加, 因此在解吸气中 CH_4 含量随之增大。但分子筛对 CH_4 的吸附总量一定, 随着体积分数的增加, CH_4 穿透时间减小, 因此产品气中 CH_4 含量上升。在 300 kPa、180 s 条件下, 分子筛处理超低浓度煤层气(10%左右)的回收率相对最高; 对中低浓度煤层气(35%左右)的提浓效果最强, 但回收率相对略低; 对中高浓度煤层气(65%左右)的处理量相对最大。

3 结 论

1) 研究了一种商品型分子筛对于 CH_4 /空气混合气在小型四塔变压吸附装置上的浓缩分离效果。结果表明, 吸附时间和吸附压力均对分离效果有一定影响, 吸附时间过长或吸附压力过高都不利于得到较好的浓缩分离指标, 因此要综合考虑, 合理控制吸附时间和吸附压力。

2) 试验商品分子筛在吸附时间 180 s, 吸附压力 300 kPa 时, 对 CH_4/N_2 的浓缩分离效果最佳。

(下转第 73 页)

- 1995(1):20-22.
- [4] 米志平,王宁波.煤炭低温干馏技术现状及发展趋势[J].洁净煤技术,2010,16(2):33-37.
- [5] 石油五厂低温干馏车间.干馏炉操作知识[M].北京:石油工业出版社,1959:1-73.
- [6] 陈晓菲,赵杰,薛选平,等.SH2007型内热或直立炭化炉能耗分析[J].重型机械,2010(S2):133-136.
- [7] 曾明明,薛选平,史剑鹏,等.SH2007型内热式直立炭化炉出焦装置的改造[J].重型机械,2010(S2):114-116.
- [8] 崔乐平.内热式中低温煤热解炉的开发与应用[J].煤气与热力,2001,21(3):225-228.
- [9] Lewis A E. Process for oil shale retorting using gravity-driven solids flow and solid-solid heat exchange; USA, 688688 [P]. 1984-11-06.
- [10] Coburn T T. High liquid yield process for retorting various organic materials including oil shale; USA, 224414 [P]. 1988-07-26.
- [11] 郭治.一种煤热解提质方法;中国,200910089227.7 [P]. 2009-12-23.
- [12] 詹敏述,刘书贤,崔哲,等.大差异颗粒静态混合的实验研究[J].化工进展,2012,31(S1):306-310.
- [13] 孙建新,黄诚,段永宏.SJ型干馏方炉在窑街页岩岩炼油技术领域的开发与应用[J].中外能源,2010(12):80-83.
- [14] 尚文智.集气阵伞;中国,200610111738.0 [P]. 2007-05-23.
- [15] 邢永平.外热式回转反应炉夹套的改进设计[J].化工设计通讯,2011,37(2):88-93.
- [16] 林国臣,刘金忠,秦绍敬.抚顺炉与Galoter炉炼油技术经济初步比较[J].山东煤炭科技,2011(4):188-190.
- [17] 刘光启,邓蜀平,蒋云峰,等.ATP技术用于褐煤热解提质的技术经济分析[J].洁净煤技术,2007,13(6):25-28.
- [18] 吴永宽.国外煤低温干馏技术的开发状况与面临的课题[J].煤质技术,1995(1):39-45.
- [19] 徐晓光,赵毅.褐煤提质技术的应用现状及前景[J].热力发电,2012,41(5):1-11.
- [20] 吴道洪.蓄热式无热载体旋转床干馏新技术[R].北京:北京神雾环境能源科技集团,2011.
- [21] 张翠珍,衣晓青,刘亮.煤热解特性及热解反应动力学研究[J].热力发电,2006,35(4):17-20.
- [22] 樊英杰,郑化安,张辉.粉煤热解含尘干馏气除尘技术研究及应用[J].煤化工,2014(5):1-5.
- [23] 许世森.移动颗粒层过滤高温除尘过程结构和参数优化实验研究[J].中国电机工程学报,1999,19(5):13-17.
- [24] 夏军仓,许世森,郜时旺,等.移动颗粒层过滤高温高压煤气除尘技术的试验研究[J].动力工程,2003,23(2):2337-2341.

(上接第66页)

3) 试验商品分子筛的浓缩分离效率较高,对于高浓度、中低及超低浓度的煤层气一次浓缩可提高浓度20%以上,CH₄和N₂分离效果较好。

参考文献:

- [1] 李旭.世界煤层气开发利用现状[J].煤炭加工与综合利用,2006(6):41-45.
- [2] 崔荣国.国内外煤层气开发利用现状[J].国土资源情报,2005(11):22-26.
- [3] 黄星,曹文胜.变压吸附PSA净化天然气技术[J].低温与特气,2014,32(3):6-9.
- [4] 杨雄,刘应书,李永玲,等.变压吸附法富集低体积分数含氧煤层气的研究[J].煤炭学报,2011,36(1):91-96.
- [5] 刘应书,郭广栋,李永玲,等.变压吸附浓缩低甲烷浓度煤层气的试验研究[J].低温与特气,2010,28(2):5-8.
- [6] 李永玲,刘应书.低浓度含氧煤层气吸附富集过程中吸附塔大径比的影响规律[J].煤炭学报,2014,39(3):492-497.
- [7] 周圆圆,杨华伟,张东辉.甲烷/氮气变压吸附分离的实验与模拟[J].天然气化工,2011,36(5):21-27.
- [8] 慈红英,李明,卢少瑜,等.CH₄/N₂在炭分子筛上的吸附动力学[J].煤炭学报,2010,35(2):316-319.
- [9] 刘曰武,苏中良,方虹斌,等.煤层气的解吸/吸附机理研究综述[J].油气井测试,2010,19(6):37-44.
- [10] 杨明莉.煤层甲烷变压吸附浓缩的研究[D].重庆:重庆大学,2004.
- [11] 杨江峰,赵强,于秋红,等.煤层气回收及CH₄/N₂分离PSA材料的研究进展[J].化工进展,2011,30(4):793-801.
- [12] Buczek B. Development of texture of carbonaceous sorbent for use in methane recovery from gaseous mixtures [J]. Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2000, 21(3):385-392.
- [13] Carrott P J M, Cansado I P P, Ribeiro Carrott M M L. Carbon molecular sieves from PET for separations involving CH₄, CO₂, O₂ and N₂ [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(17):5948-5952.
- [14] Zhou Li, Liu Xiuwu, Li Jingwen. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂ [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 413(1/3):6-9.
- [15] Olga Gorska, Aleksandra W Cyganiuk, Andrzej Olejniczak. Salix viminalis wood as a new precursor for manufacturing of carbon molecular sieves for effective methane/nitrogen separation [J]. Open Chemistry, 2015, 13(1):748-755.
- [16] 张薄,辜敏,鲜学福,等.CH₄, N₂, CO₂在椰壳活性炭内的吸附平衡及扩散[J].煤炭学报,2010,35(8):1341-1346.
- [17] 席芳,林文胜,顾安忠,等.炭分子筛吸附分离甲烷/氮混合物研究进展[J].制冷技术,2010,38(9):41-44.
- [18] 席芳,林文胜,顾安忠,等.CH₄/N₂混合气在炭分子筛上的变压吸附分离[J].煤炭学报,2011,36(6):1032-1035.
- [19] 辜敏,鲜学福,张代均,等.变压吸附技术分离CH₄/N₂气体混合物[J].煤炭学报,2002,27(2):197-200.