

驱替煤层气 CO₂ 分离研究

李雪飞^{1,2,3}, 车永芳^{1,2,3}, 郭昊乾^{1,2,3}, 李小亮^{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. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013;

3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;)

摘要: CO₂ 驱煤层气技术是 CO₂ 利用的重要途径之一。CO₂ 驱煤层气既实现了 CO₂ 的地下封存利用, 又提高煤层气采收率。受煤层地质条件复杂性影响, CO₂ 注入后不能完全封存在煤层中, 随着煤层气排采会逐渐渗出, 使得驱替煤层气中含有 CO₂, 需经分离脱除后才能输送至管网。针对驱替煤层气产量、组成及压力条件, 测定了 CO₂ 和 CH₄ 在碳分子筛上的吸附特性曲线, 计算了 CO₂/CH₄ 平衡分离系数。利用变压吸附评价装置进行了 CO₂/CH₄ 分离提纯工艺评价试验, 计算了吸附剂处理量和 CH₄ 回收率。结果表明, CO₂ 和 CH₄ 在碳分子筛上的吸附符合 I 型吸附等温线, CO₂ 吸附量为 1.27 mol/kg, CH₄ 吸附量为 0.48 mol/kg, CO₂/CH₄ 平衡分离系数为 3.38, 碳分子筛吸附剂分离比大, 主要基于动力学速率进行分离, CO₂ 作为吸附相获得, CH₄ 则作为非吸附相获得。CO₂/CH₄ 在吸附压力 600 kPa, 吸附时间 120 s 条件下, 经变压吸附分离后产品气中 CO₂ 浓度在 1% 以下; CO₂/CH₄ 分离尾气在吸附压力 500 kPa, 吸附时间 120 s 条件下, 经变压吸附提纯后, 产品气中 CO₂ 浓度在 5% 以下。可将 CO₂/CH₄ 分离产品气和分离尾气再提纯产品气混合得到最终产品气。CO₂/CH₄ 经变压吸附分离提纯后产品气中 CO₂ 浓度在 1% 以下。以单井产量 1 200 Nm³/d 为例, 单位吸附剂处理能力在 100 Nm³/h 左右, CH₄ 回收率达到 92.375%。驱替煤层气经净化后可通过变压吸附分离提纯脱除 CO₂ 后输送至管网。

关键词: 煤层气; 驱替; 变压吸附; 分离; 提纯

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)06-0151-08

Research on CO₂ separation of displacing coal-bed methane

LI Xuefei^{1,2,3}, CHE Yongfang^{1,2,3}, GUO Haoqian^{1,2,3}, LI Xiaoliang^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon

Materials, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: CO₂ sequestration enhancing coalbed methane recovery (CO₂-ECBM) is one of the important ways of CO₂ utilization. The underground storage and utilization of CO₂ can be realized, and recovery rate of coalbed methane can be improved by CO₂-ECBM. Affected by the complexity of coal seam geological conditions, CO₂ can't be completely sealed in coal seam after injection, and will gradually seep out with CBM drainage. The displacement of coal-bed methane containing CO₂ needs to be separated and removed before it could be transported to the pipeline network. Aiming at the production, composition and pressure conditions of displacement CBM, the adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ on carbon molecular sieves were measured, and the equilibrium separation coefficients of CO₂/CH₄ were calculated. The separation and purification experiments of CO₂/CH₄ were carried out by pressure swing adsorption evaluation device, and the amount of adsorbent treated and the recovery of CH₄ were calculated. The results show that the adsorption of CO₂ and CH₄ on carbon molecule conforms to type I adsorption isotherm. The adsorption capacity of CO₂ is 1.27 mol/kg, the adsorption capacity of CH₄ is 0.48 mol/kg. The equilibrium separation coefficient of CO₂/CH₄ is 3.38, and the separation ratio of carbon molecular sieves is high, which is mainly based on the kinetic rate. CO₂ is got as adsorptive phase, CH₄ is got as non-adsorptive phase. With the condition of adsorption pressure of 600 kPa,

收稿日期: 2019-08-26; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.F19082601

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605604); 国家科技重大专项资助项目(2016ZX05045-005); 天地科技创新创业专项资金资助项目(2018-TDMS006)

作者简介: 李雪飞(1980—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 研究员, 主要从事煤层气提纯利用技术研究。E-mail: lixifeilove@qq.com

引用格式: 李雪飞, 车永芳, 郭昊乾, 等. 驱替煤层气 CO₂ 分离研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 151-158.

LI Xuefei, CHE Yongfang, GUO Haoqian, et al. Research on CO₂ separation of displacing coal-bed methane[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 151-158.



移动阅读

and adsorption time of 120 s, the concentration of CO_2 in the CO_2/CH_4 separation product gas was below 1% after pressure swing adsorption separation. With the condition of adsorption pressure of 500 kPa, and adsorption time of 120 s, the concentration of CO_2 in the CO_2/CH_4 separation tail gas separation product gas was below 5% after pressure swing adsorption separation. The final product gas would be got with the mixing of the CO_2/CH_4 separated gas and the purified gas from the separation tail gas. CO_2/CH_4 is separated and purified by pressure swing adsorption, and the concentration of CO_2 in the product gas is below 1%. Taking 1 200 Nm^3/d of single well production as an example, treatment capacity of adsorbent per unit is about 100 Nm^3/h , and the recovery rate of CH_4 reaches 92.375%. The displaced CBM can be separated and purified by pressure swing adsorption to remove CO_2 , and then transported to the pipeline network.

Key words: coal-bed methane; displacement; pressure swing adsorption; separation; purification

0 引言

CO_2 捕集和封存技术(CCS)是指 CO_2 从工业或相关能源的排放源中分离出来并加以资源化利用或输送到一个封存地点长期与大气隔绝的过程。CCUS(carbon capture utilization and storage)技术是CCS技术新的发展趋势,即把生产过程中排放的 CO_2 进行提纯,继而投入到新的生产过程中,可以循环再利用,不是简单封存。与CCS相比,可以将 CO_2 资源化,产生经济效益,更具有现实操作性。 CO_2 利用技术主要包括 CO_2 驱油技术($\text{CO}_2\text{-EOR}$)^[1-2]、 CO_2 驱煤层气技术($\text{CO}_2\text{-ECBM}$)^[3-5]、 CO_2 生物转化^[6-7]和 CO_2 化工合成^[8-9]等。 CO_2 驱煤层气技术通过将 CO_2 注入煤层,将吸附在煤基质上的部分 CH_4 驱替置换出来提高煤层气 CH_4 采收率。抽采的驱替煤层气中含有 CO_2 , CO_2 浓度在0~20%,需净化处理符合国标质量要求才能进入管网输送至下游用户。目前针对驱替煤层气中 CO_2/CH_4 分离的方法有变压吸附法^[10-14]、膜分离法^[15-17]和水合物法^[18-21]等。其中膜分离法适合 CO_2 分压高等情况,膜组件多存在易堵、寿命低等问题。水合物法处在理论研究及实验室研发阶段,距离工业应用还有一定差距。变压吸附法无论从技术可行性和经济性都适合于驱替煤层气 CO_2/CH_4 分离。刘学武等^[10]利用椰壳活性炭研究了低温条件下 CH_4 和 CO_2 吸附分离特性,发现随着温度或压力降低,椰壳活性炭对 CO_2/CH_4 二元混合气体的分离因子不断增大,且对温度的敏感性较压力大,但未明确 CO_2 浓度且未进行变压吸附分离工艺评价。曾国治等^[12]采用低温变压测量不同试验参数对5A沸石分子筛分离 CH_4/CO_2 混合气体的能力影响,结果发现增加吸附压力会降低分离效果,减小混合气体分离系数,降低吸附温度有利于 CH_4/CO_2 分离,提高混合气体分离系数,但未能从变压吸附分离工艺角度进行分析评价。王骏成等^[22]选择碳分子筛,以 CH_4 和 CO_2 为原料气,对变压吸附法提纯沼气中生物甲烷的分离性能进行研究。但只

进行了单个吸附塔分离研究且未明确 CO_2 浓度组成。黄知坤等^[23]通过单一吸附柱研究了脉冲方式进气对13X沸石分子筛、椰壳活性炭、5A分子筛3种吸附剂分离 CH_4 和 CO_2 效果影响,发现随着脉动频率的增加,吸附分离效果先改善后变差。上述研究多从单一组分吸附、单个吸附塔分离角度进行研究,未涉及 CH_4 和 CO_2 多元组分同时存在的吸附分离以及多个吸附塔变压吸附分离工艺等方面研究。为提高驱替煤层气利用率,需开发针对不同 CO_2 浓度范围的驱替煤层气变压吸附浓缩分离工艺。本文针对驱替煤层气组成特点,研究了 CO_2 和 CH_4 在吸附剂上的吸附特性,进行了 CO_2/CH_4 变压吸附分离工艺评价,分析了 CO_2/CH_4 分离回收率等经济性指标,为该技术的放大研究提供指导。

1 CO_2 分离试验方案

1.1 CO_2 吸附特性研究

适合于 CO_2 和 CH_4 分离的吸附剂有碳分子筛、沸石分子筛和活性炭等。选取商用碳分子筛A,利用比表面吸附仪测定了平均孔径、孔容和比表面积等吸附性能参数,利用高压热重天平测试了 CO_2/CH_4 在碳分子筛吸附剂上的吸附特性曲线即吸附等温线。对吸附曲线进行了拟合,测算了碳分子筛对 CO_2/CH_4 分离系数。试验条件见表1。

表1 吸附等温线测定条件

Table 1 Determination conditions of adsorption isotherm

项目	1	2	3	4	5	6
压力/MPa	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
时间/min	10	20	30	40	50	60

1.2 CO_2 分离工艺研究

根据驱替煤层气组成及压力特点,驱替煤层气 CO_2 体积分数在0~20%,设计了 CO_2/CH_4 分离工艺评价试验方案,试验包括 CO_2/CH_4 分离和 CH_4 提纯两部分。 CO_2/CH_4 分离试验原料气模拟驱替煤层气组成, CH_4 提纯试验原料气模拟 CO_2/CH_4 分离试验尾气组成,试验条件见表2。

表2 CO₂分离工艺研究试验条件Table 2 Experimental conditions of CO₂ separation

项目	CO ₂ /CH ₄ 分离	CH ₄ 提纯
CO ₂ 体积分数/%	20	50
吸附时间/s	90	90
	120	120
	150	150
	180	180
吸附压力/kPa	150	100
	350	300
	600	500

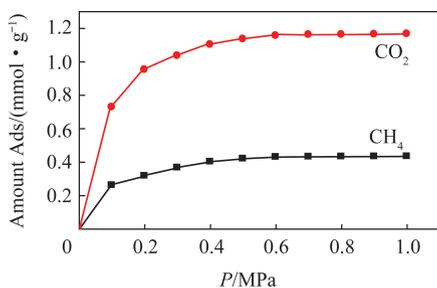
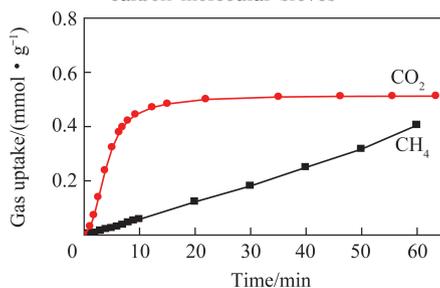
试验装置为 0.5 Nm³/h 变压吸附评价装置,变压吸附为四塔真空解吸。采用红外气体分析仪检测 CO₂ 和 CH₄ 浓度,通过检测产品气中 CO₂ 浓度,计算 CH₄ 回收率和系统处理能力,考察 CO₂/CH₄ 分离效果,为驱替煤层气 CO₂/CH₄ 分离提纯工艺放大研究提供基础数据。

2 试验结果与分析

2.1 CO₂吸附特性评价结果

适合于 CO₂/CH₄ 分离的碳分子筛应以微孔为主,且具有一定的孔容和比表面积。碳分子筛的平均孔径为 2.144 nm,以微孔为主,孔容和比表面积分别达到了 0.245 mL/g 和 689.5 m²/g,有利于 CO₂ 和 CH₄ 的吸附,适用于 CO₂/CH₄ 分离。

CO₂/CH₄ 在碳分子筛吸附剂上的吸附等温线结果如图 1 和图 2 所示。

图1 CO₂/CH₄在碳分子筛上吸附平衡曲线Fig.1 Adsorption equilibrium curves of CO₂/CH₄ on carbon molecular sieves图2 CO₂/CH₄在碳分子筛上动力学吸附曲线Fig.2 Kinetic adsorption curves of CO₂/CH₄ on carbon molecular sieves

由图 1 可知,无论是 CO₂ 还是 CH₄,吸附压力 0.2 MPa 开始,2 种气体在碳分子筛上吸附逐渐趋于平衡,出现了吸附平台,判断 CO₂ 和 CH₄ 在碳分子筛上的吸附符合 I 型吸附等温线,采用 Langmuir 方程对其进行拟合,得到了饱和吸附量 q_m 和吸附平衡常数 b ,具体参数见表 3。2 种气体拟合后的相关系数 R 均达到了 0.99,经计算 CO₂/CH₄ 平衡分离系数 3.38。

表3 Langmuir 方程对碳分子筛吸附等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters for adsorption isotherms of carbon molecular sieves by Langmuir equation

气体组分	$q_m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	b	R
CH ₄	0.48	11.17	0.99
CO ₂	1.27	14.27	0.99

由图 2 可知,在短时间内尤其 8 min 以内,CO₂ 在碳分子筛上吸附内扩散速率远大于 CH₄,即 CO₂ 优先于 CH₄ 吸附在碳分子筛上。

通过 CO₂ 吸附特性评价结果初步发现,碳分子筛吸附剂分离比大,吸附量小,主要基于动力学速率进行分离,CO₂ 作为吸附相而获得,CH₄ 则作为非吸附相而获得。

2.2 CO₂分离工艺评价

CO₂/CH₄ 分离工艺评价部分,原料气 CO₂ 浓度为 20%,CH₄ 浓度为 80%,吸附压力为 600、350 和 150 kPa,吸附时间为 90~180 s。

2.2.1 吸附压力对 CO₂ 分离影响

吸附压力对 CO₂ 分离的影响如图 3 所示。由图 3(a)可知,原料气 CO₂ 体积分数 20%,CH₄ 体积分数 80%条件下,产品气中 CO₂ 体积分数均在 1.5% 以下。随吸附压力增加,产品气中 CO₂ 体积分数先增加后减小,吸附压力 150 和 600 kPa 时产品气中 CO₂ 体积分数均在 1% 以下。高吸附压力有助于 CO₂ 在碳分子筛上吸附,随吸附压力增加,CO₂ 在碳分子筛上的吸附量逐渐增加,吸附压力从 150 kPa 增加到 350 kPa 过程中,CO₂ 和 CH₄ 吸附量逐渐趋于平衡,但 CH₄ 吸附量增加速率高于 CO₂,未被吸附的 CO₂ 量逐渐增多,产品气中 CO₂ 体积分数升高。吸附压力从 350 kPa 增大到 600 kPa 过程中,CO₂ 和 CH₄ 吸附量趋于平衡,CO₂ 绝对吸附量高于 CH₄,同时 CO₂ 在碳分子筛上的吸附速度大于 CH₄,未被吸附的 CO₂ 量逐渐减小即产品气中 CO₂ 体积分数逐渐降低。由图 3(b)可知,随着吸附时间增加,解吸出的 CO₂ 量增加即尾气中 CO₂ 体积分数增加,为 34%~47%。分离的目标组分 CO₂ 是作为吸附相吸

附在碳分子上经过解吸后而实现与 CH_4 分离。

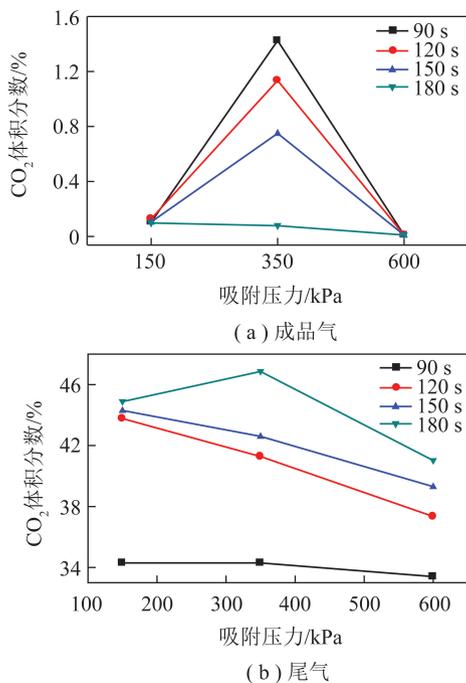


图3 吸附压力对 CO_2 分离影响

Fig.3 Effect of adsorption pressure on CO_2 separation

2.2.2 吸附时间对 CO_2 分离影响

吸附时间对 CO_2 分离影响如图4所示。由图4可知,原料气 CO_2 体积分数 20%, CH_4 体积分数 80% 条件下,产品气中 CO_2 体积分数均在 0.2% 以下,从产品气和尾气中 CO_2 体积分数结果直观来看,混合气组分中 CO_2 是作为吸附相吸附在碳分子上, CH_4 则

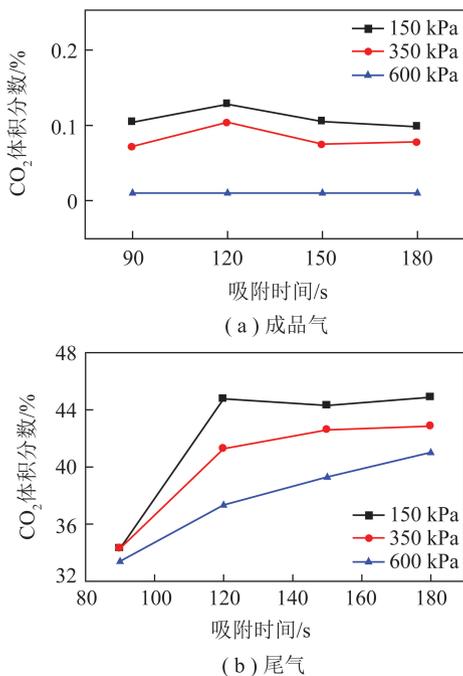


图4 吸附时间对 CO_2 分离影响

Fig.4 Effect of adsorption time on CO_2 separation

作为非吸附相从吸附塔顶排出, CO_2 通过解吸从吸附塔底排出。结合分离机理可以推断,随着吸附时间增加,产品气中 CO_2 体积分数先增加后减小,但波动幅度很小,吸附时间 120 s 时产品气中 CO_2 体积分数最高。吸附时间过短气体流速快即 CO_2 在碳分子筛上的停留时间短,只有部分 CO_2 完成吸附,其余 CO_2 还未完成吸附便离开碳分子筛从吸附塔顶排出。逐渐增加吸附时间即 CO_2 在碳分子筛上的停留时间增加,足够的停留时间可以保障 CO_2 在碳分子筛孔隙内完成完整吸附, CO_2 在碳分子筛上吸附量增大,未被吸附 CO_2 量减小即产品气中 CO_2 体积分数逐渐降低。而尾气中 CO_2 体积分数随吸附时间增加而逐渐增大,停留时间长, CO_2 吸附量增加,解吸出的 CO_2 量相应增加,尾气中 CO_2 体积分数逐渐增加,为 33%~45%。

2.3 CO_2 提纯工艺评价

CO_2/CH_4 分离尾气提纯工艺评价部分,原料气 CO_2 体积分数为 50%, CH_4 体积分数为 50%, 吸附压力为 500、300 和 100 kPa, 吸附时间为 90~180 s。

2.3.1 吸附压力对 CO_2 分离影响

吸附压力对 CO_2 分离影响如图5所示。可知原料气 CO_2 体积分数 50%、 CH_4 体积分数 50% 条件下,产品气中 CO_2 体积分数均在 5.0% 以下,即使 CO_2 分压增高, CO_2 同样作为吸附相吸附在碳分子筛上再经过解吸后实现与 CH_4 分离。混合组分 CO_2 分压增加后,在同样用量碳分子筛上未被吸附 CO_2 量增多,

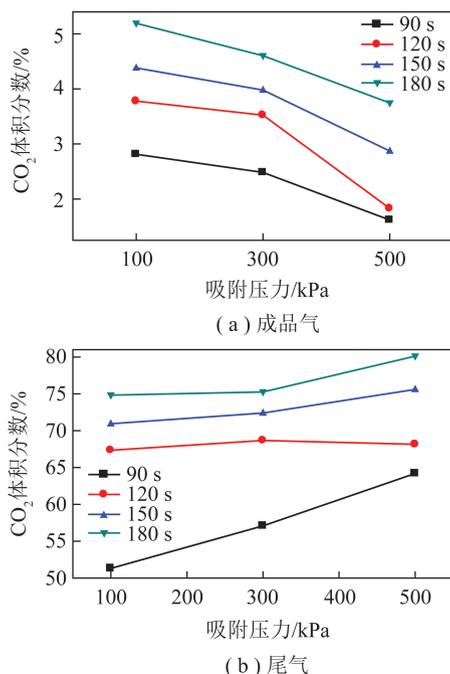


图5 吸附压力对 CO_2 分离的影响

Fig.5 Effect of adsorption pressure on CO_2 separation

即产品气中 CO₂ 体积分数增加。吸附压力高有利于 CO₂ 在碳分子筛上吸附,随着吸附压力增加,CO₂ 分子在碳分子筛孔隙中吸附量增大,未被吸附的 CO₂ 量逐渐减小,即产品气中 CO₂ 体积分数逐渐减小。随着吸附压力增加,CO₂ 在吸附剂上的吸附量均增加,未被吸附的 CO₂ 量逐渐减小,产品气中 CO₂ 体积分数逐渐降低。随着吸附压力增加,尾气中 CO₂ 体积分数逐渐增加,分析原因为吸附压力增加,吸附在碳分子筛上的 CO₂ 分子增加即 CO₂ 吸附量增加,解吸出的 CO₂ 量增大即 CO₂ 体积分数逐渐增加,为 52%~78%。

2.3.2 吸附时间对 CO₂ 分离影响

吸附时间对 CO₂ 分离影响如图 6 所示。可知原料气 CO₂ 体积分数 50%、CH₄ 体积分数 50% 条件下,产品气中 CO₂ 体积分数均在 1.5%~5.0%,从直观分离结果来看 CO₂ 是作为吸附相吸附在碳分子筛上再经过解吸后实现与 CH₄ 分离。吸附时间长短意味着 CO₂ 在碳分子筛上的停留时间不同,决定了 CO₂ 在碳分子筛上的吸附量不同。随着吸附时间即停留时间增加,CO₂ 在碳分子筛上的吸附量逐渐增加,当 CO₂ 分压即组分浓度提高时,同样用量碳分子筛条件下,CO₂ 更容易穿透吸附塔床层,停留时间越长穿透的 CO₂ 量越多,即产品气中 CO₂ 体积分数逐渐增加。随着 CO₂ 分压增加,单位质量碳分子筛对 CO₂ 吸附饱和和时间变短,吸附时间逐渐增大过程中未被吸附的 CO₂ 则从吸附塔顶作为成品气排出。而尾气

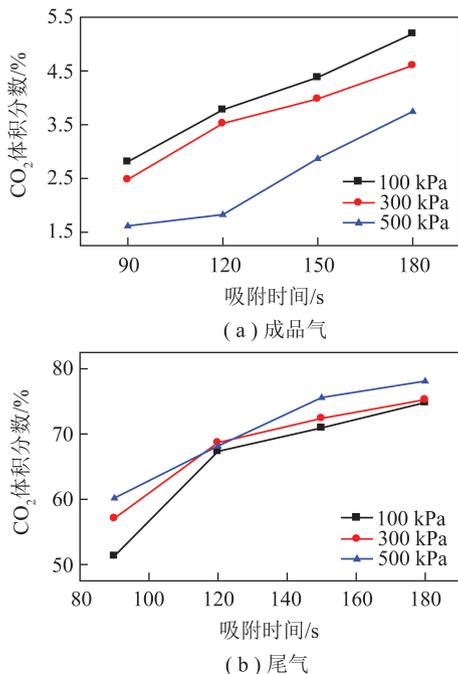


图 6 吸附时间对 CO₂ 分离影响

Fig.6 Effect of adsorption time on CO₂ separation

中 CO₂ 体积分数随吸附时间增加而逐渐增大,单位质量碳分子筛对 CO₂ 吸附容量随时间增加而增大,解吸气即尾气中 CO₂ 体积分数则越高,为 52%~75%。

3 CO₂ 分离提纯工艺

3.1 CO₂ 分离提纯工艺流程

根据 CO₂/CH₄ 分离提纯评价结果,初步形成了驱替煤层气 CO₂/CH₄ 分离提纯工艺流程,如图 7 所示。

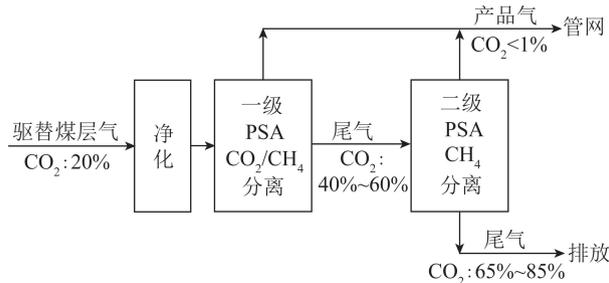


图 7 驱替煤层气 CO₂/CH₄ 分离提纯工艺流程

Fig.7 Separation and purification process for displacement of coalbed methane by CO₂/CH₄

驱替煤层气经过脱水除尘净化处理后进入一级变压吸附 CO₂/CH₄ 分离,分离尾气进入二级变压吸附 CH₄ 提纯分离,分离产品气与一级分离产品气混合作为成品气输送至管网,分离尾气排放。

3.2 CO₂ 分离提纯工艺技术评价

3.2.1 处理量分析

在保证分离效果的前提下,吸附剂对气体处理能力决定了吸附分离工艺的成本。故考察了不同吸附时间和吸附压力条件下,碳分子筛对驱替煤层气处理量的变化。

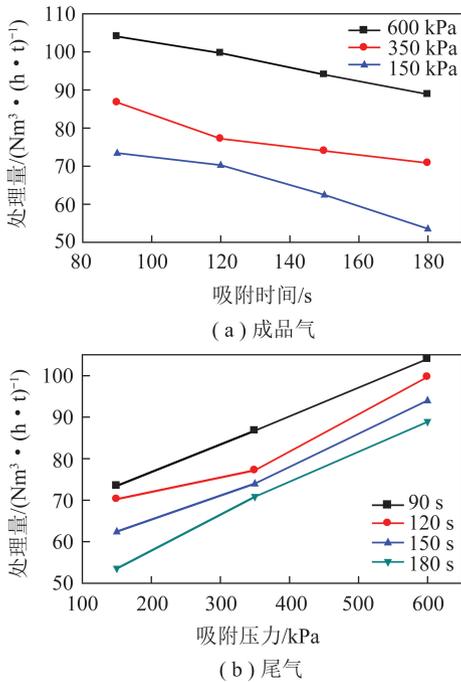
1) CO₂ 分离工艺处理量评价结果

CO₂/CH₄ 分离工艺吸附剂的处理量变化结果如图 8 所示。

由图 8 可知,CO₂、CH₄ 体积分数分别为 20%、80% 时,随着吸附时间增加,吸附剂处理量逐渐降低,随着吸附压力增加,吸附剂处理量逐渐上升。吸附压力越高,吸附时间越短,吸附剂处理量越大。吸附压力 600 kPa、吸附时间 120 s 时,处理量达到了 100 Nm³/(h·t)。同时要结合 CO₂ 和 CH₄ 分离效果来综合判断选取合适的吸附分离条件。

2) CO₂ 提纯工艺处理量评价结果

CO₂/CH₄ 分离工艺吸附剂的处理量变化结果如图 9 所示。

图8 吸附时间和吸附压力对CO₂分离处理量影响Fig.8 Effect of adsorption time and adsorption pressure on CO₂ separation capacity

由图9可知,CO₂、CH₄体积分数均为50%时,随着吸附时间增加,吸附剂处理量先降低再升高,随着吸附压力增加,吸附剂处理量逐渐上升。吸附压力越高,吸附时间越短,吸附剂处理量越大,吸附压力500 kPa,吸附时间120 s时,处理量达到了128 Nm³/(h·t)。同时要结合CO₂和CH₄分离效果来综合判断选取合适的吸附分离条件。

表4 CO₂/CH₄分离提纯回收率Table 4 Recovery rate of separation and purification of CO₂/CH₄

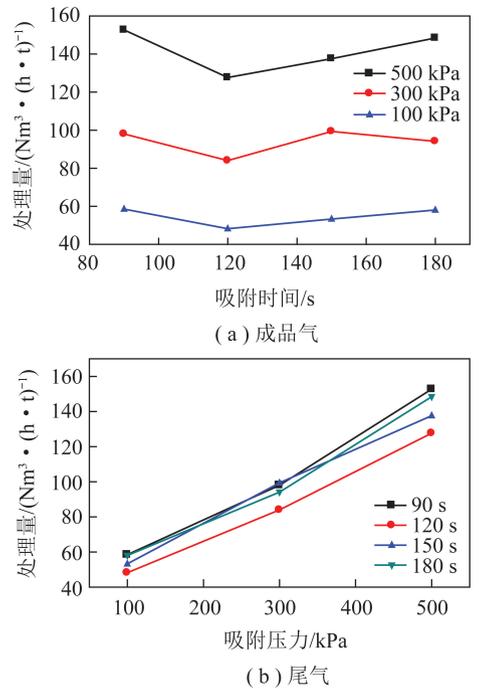
项目	原料气		一级成品气		一级尾气		二级成品气		二级尾气	
	组成/%	流量	组成/%	流量	组成/%	流量	组成/%	流量	组成/%	流量
CH ₄	80.00	40.00	99.99	29.48	51.28	10.52	97.03	7.47	23.82	3.06
CO ₂	20.00	10.00	0.01	0.00	48.72	10.00	2.97	0.23	76.18	9.77
合计	100	50.00	100	29.48	100	20.52	100	7.70	100	12.82

注:流量单位为Nm³/h。

表4中一级成品气为CO₂/CH₄分离成品气,一级尾气为CO₂/CH₄分离尾气,二级成品气为CO₂提纯成品气,二级尾气为CO₂提纯尾气。整体CH₄回收率=(29.48+7.47)/40.00×100%=92.375%。

4 结论

1) CO₂和CH₄在碳分子上的吸附符合I型吸附等温线,经拟合计算CO₂/CH₄平衡分离系数3.38。碳分子筛吸附剂分离比大,吸附量小,主要基于动力

图9 吸附时间和吸附压力对CO₂提纯处理量影响Fig.9 Effect of adsorption time and adsorption pressure on CO₂ purification capacity

3.2.2 回收率计算

考察CO₂/CH₄分离提纯回收率目的是提高CH₄回收率,不浪费产出气中CH₄。不同吸附时间和吸附压力条件下CH₄回收率不同,根据CO₂/CH₄分离、提纯试验结果,分别优选分离效果好的吸附压力和吸附时间条件计算CH₄回收率。按驱替煤层气单井产量1200 Nm³/d即50 Nm³/h考虑,计算了物料平衡及CH₄回收率,计算结果见表4。

学速率进行分离,CO₂作为吸附相而获得,CH₄则作为非吸附相而获得。

2) CO₂/CH₄在吸附压力600 kPa,吸附时间120 s条件下,经变压吸附分离后产品气中CO₂体积分数在1%以下;分离尾气在吸附压力500 kPa,吸附时间120 s下,经变压吸附提纯后,产品气中CO₂体积分数在5%以下。

3) 驱替煤层气经净化后可通过变压吸附分离提纯脱除CO₂后输送至管网。以单井产量1200

Nm³/d 为例,单位吸附剂处理能力在 100 Nm³/h 左右,CH₄回收率达到 92.375%。

参考文献(References):

- [1] 胡永乐,郝明强,陈国利,等.中国 CO₂驱油与埋存技术及实践[J].石油勘探与开发,2019,46(4):716-727.
HU Yongle,HAO Mingqiang,CHEN Guoli,et al.Technologies and practice of CO₂ flooding and sequestration in China[J].Petroleum Exploration and Development,2019,46(4):716-727.
- [2] 贾凯锋,计董超,高金栋,等.低渗透油藏 CO₂驱油提高原油采收率研究现状[J].非常规油气,2019,6(1):107-115.
JIA Kaifeng,JI Dongchao,GAO Jindong,et al.The existing state of enhanced oil recovery by CO₂ flooding in low permeability reservoirs[J].Unconventional Oil & Gas,2019,6(1):107-115.
- [3] 桑树勋.二氧化碳地质存储与煤层气强化开发有效性研究述评[J].煤田地质与勘探,2018,48(5):1-9.
SANG Shuxun. Research review on technical effectiveness of CO₂ geological storage and enhanced coalbed methane recovery [J].Coal Geology & Exploration,2018,48(5):1-9.
- [4] 吕玉民,汤达祯,许浩,等.提高煤层气采收率的 CO₂埋存技术[J].环境科学与技术,2011,34(5):95-99.
LYU Yumin,TANG Dazhen,XU Hao,et al.CO₂ sequestration enhancing coalbed methane recovery [J].Environmental Science & Technology,2011,34(5):95-99.
- [5] 张文东,唐书恒,张松航,等.基于 CCUS 的深部煤层煤层气采收及 CO₂封存效果[J].煤炭科学技术,2014,42(8):33-37.
ZHANG Wendong,TANG Shuheng,ZHANG Songhang,et al.Effect of coalbed methane recovery and CO₂ storage in deep seam based on CCUS[J].Coal Science and Technology,2014,42(8):33-37.
- [6] 魏小芳,罗一箐,刘可禹,等.油气藏埋存二氧化碳生物转化甲烷的机理和应用研究进展[J].地球科学进展,2011,26(5):499-506.
WEI Xiaofang,LUO Yijing,LIU Keyu,et al. Advances in mechanism and application of bioconversion of methane from carbon dioxide in oil and gas reservoirs [J].Advances in Earth Science,2011,26(5):499-506.
- [7] 孙晓博.油藏 CO₂生物固定及转化产 CH₄功能基因多样性及体系构建的研究[D].上海:华东理工大学,2013.
SUN Xiaobo.Study of original microbial community in different oil reservoirs and construction of experimental system with respect to biofixation and bioconversion of CO₂ into CH₄ by using functional genes[D].Shanghai:East China University of Science and Technology,2013.
- [8] 高鹏,崔勛,钟良枢,等.CO/CO₂加氢高选择性合成化学品和液体燃料[J].化工进展,2019,38(1):183-195.
GAO Peng,CUI Xu,ZHONG Liangshu,et al.CO/CO₂ hydrogenation to chemicals and liquid fuels with high selectivity [J].Chemical Industry and Engineering Progress,2019,38(1):183-195.
- [9] 王野.二氧化碳直接高选择性合成液体燃料[J].物理化学学报,2017,33(12):2319-2320.
WANG Ye.Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity [J].Acta Physico-Chimica Sinica,2017,33(12):2319-2320.
- [10] 刘学武,杜宝国,武锦涛,等.椰壳活性炭低温变压吸附天然气中 CO₂/CH₄实验[J].吉首大学学报(自然科学版),2016,37(2):43-47.
LIU Xuewu,DU Baoguo,WU Jintao,et al.Low temperature pressure swing adsorption of CO₂/CH₄ from natural gas by coconut shell activated carbon [J].Journal of Jishou University (Natural Science Edition),2016,37(2):43-47.
- [11] 张云霞,张存泉.吸附处理煤层气中去除二氧化碳的数值模拟[J].低温与特气,2011,29(6):26-31.
ZHANG Yunxia,ZHANG Cunquan.Numerical simulation on removal of carbon dioxide in coal-bed gas with adsorption processing method [J].Low Temperature and Specialty Gases,2011,29(6):26-31.
- [12] 曾国治,王睿,库尔,等.5A沸石分子筛低温变压吸附 CO₂/CH₄实验研究[J].广州化工,2019,47(10):26-31.
ZENG Guozhi,WANG Rui,KU Er,et al.Experimental study on CO₂/CH₄ adsorption of 5A zeolite at low temperature pressure swing [J].Guangzhou Chemical Industry,2019,47(10):26-31.
- [13] 陈敏玲,王兴杰,肖静,等.淀粉基多孔碳材料的制备及其吸附 CO₂/CH₄性能[J].化工学报,2018,69(1):455-463.
CHEN Minling,WANG Xingjie,XIAO Jing,et al.Preparation of porous carbon material from starch and its performance for separation of CO₂/CH₄ [J].Journal of Chemical Industry and Engineering,2018,69(1):455-463.
- [14] 李雪飞,郭昊乾.甲烷与二氧化碳混合气分离试验研究[J].洁净煤技术,2018,24(3):35-39.
LI Xuefei,GUO Haoqian.Experimental study on CH₄ and CO₂ mixture separation [J].Clean Coal Technology,2018,24(3):35-39.
- [15] 凌凡,张忠孝,樊俊杰,等.膜分离法、化学吸收法以及联合法分离 CO₂/CH₄试验比较[J].动力工程学报,2015,35(3):245-250.
LING Fan,ZHANG Zhongxiao,FAN Junjie,et al.Experimental study on CO₂/CH₄ separation respectively by membrane, chemical and combined method [J].Journal of Chinese Society of Power Engineering,2015,35(3):245-250.
- [16] 郭瑞乾,张萌,罗居杰,等.酸化多壁碳纳米管/含氟聚砜复合膜的制备及其对 CO₂/CH₄分离性能研究[J].化工新型材料,2017,45(1):79-82.
GUO Ruiqian,ZHANG Meng,LUO Jujie,et al.Fabrication of AT-MWCNT/polysulfone containing fluorine composite membrane for CO₂/CH₄ separation [J].New Chemical Materials,2017,45(1):79-82.
- [17] 龚金华,王臣辉,卞子君,等.多孔材料表面修饰聚酰亚胺非对称混合基质膜对 CO₂/N₂和 CO₂/CH₄的气体分离[J].物理化学学报,2015,31(10):1963-1970.
GONG Jinhua,WANG Chenhui,BIAN Zijun,et al.Asymmetric polyimide mixed matrix membranes with porous materials - modified surfaces for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations [J].Acta Physico-Chimica Sinica,2015,31(10):1963-1970.
- [18] 钟栋梁,何双毅,严瑾,等.低甲烷浓度煤层气的水合物法提纯实验[J].集输与加工,2014,34(8):123-128.

- ZHONG Dongliang, HE Shuangyi, YAN Jin, et al. An experimental study of using hydrate formation to enhance the methane recovery of low-concentration CBM [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(8): 123-128.
- [19] 吴强. 煤矿瓦斯水合化分离试验研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2014, 42(6): 81-85.
- WU Qiang. Research progress of separation experiment of mine gas hydrate [J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(6): 81-85.
- [20] 高霞, 刘文新, 高橙, 等. 含瓦斯水合物煤体强度特性三轴试验研究[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2829-2835.
- GAO Xia, LIU Wenxin, GAO Cheng, et al. Triaxial shear strength of methane hydrate-bearing coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2829-2835.
- [21] 张保勇, 程远平, 吴强, 等. TBAB 溶液中高浓度 CO₂ 瓦斯水合分离效果试验[J]. *煤炭科学技术*, 2014, 42(3): 45-48, 92.
- ZHANG Baoyong, CHENG Yuanping, WU Qiang, et al. Experiment on hydrate separation effect of high CO₂ gas in TBAB solution [J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(3): 45-48, 92.
- [22] 王骏成, 胡明振, 孙林兵, 等. 碳分子筛变压吸附提纯沼气的性能[J]. *化工进展*, 2015, 34(9): 3452-3455, 3486.
- WANG Juncheng, HU mingzhen, SUN linbing, et al. Biogas purification using carbon molecular sieves by pressure swing adsorption [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(9): 3452-3455, 3486.
- [23] 黄知坤, 文炜. 脉动流变压吸附分离 CH₄/CO₂ 实验研究[J]. *化学工程与装备*, 2020(1): 21-23.
- HUANG Zhikun, WEN wei. Experimental study on separation of CH₄/CO₂ by pulsating flow pressure adsorption [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2020(1): 21-23.