

# 煤层气的化工利用进展

张志翔,苑慧敏,王凤荣,孟素凤

(中国石油大庆化工研究中心,黑龙江 大庆 163714)

**摘要:**在对煤层气的性质、分类、资源状况及利用途径进行介绍的基础上,对近年来煤层气在化工中的应用现状如利用煤层气制氢气、甲醇及发电等进行了分析和论述,指出我国煤层气抽取方法存在的主要问题。

**关键词:**煤层气;化工;利用

中图分类号:TE122.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)08-0026-04

## Advances in use of coal bed methane in chemical industry

ZHANG Zhi-xiang, YUAN Hui-min, WANG Feng-rong, MENG Su-feng

(PetroChina Daqing Petrochemical Research Center, Daqing 163714, China)

**Abstract:** On the basis of the properties, classification, reservation and utilization of coal bed methane introduced, the status of the use of coal bed methane in chemical industry, such as for hydrogen and methanol production, electricity generation, is analyzed and reviewed. The problems which occur in the processes for coal bed methane extraction are pointed out.

**Key words:** coal bed methane; chemical industry; use

煤层气是一种以甲烷为主的多种气体混合物,其他成分有氮气、二氧化碳、乙炔和氧气等。煤层气无色,无味,易燃,易爆,其密度比空气小。地面井开发的煤层气成分与常规天然气成分类似,主要成分为甲烷,不同煤种、埋深及开采方式产生的煤层气成分相差较大<sup>[1-3]</sup>。本文对煤层气分类、资源现状及化工利用状况进行了概述。

## 1 煤层气分类及资源现状

### 1.1 分类

煤层气根据储存状态可分为3种,即游离煤层气、吸附煤层气和水溶煤层气。根据开发方式的不同也可分为3种,即地面开发煤层气、煤矿井下抽取煤层气和报废矿井煤层气。地面开发煤层气主要是利用地面井开采,在常规天然气开采技术基础上形成的开采技术,主要用于尚未开采的原始煤田。这种煤层气的特点是甲烷含量高,一般体积分数 $\geq 90\%$ ,煤层气开采规模大,产量稳定,开采出来的煤层气略经处理后可直接输入天然气管道供远处应用。煤矿井下抽取煤层气主要是为了保证煤矿安全生产而抽出的,是在煤炭开采前、开采中和开采后从煤体及围岩中抽取的煤层气。这种煤层气由于混入大量空气致使煤层气稀释,因而甲烷含量较低,体积分数一般在 $20\% \sim 60\%$ ,其他主要成分为氮气和二

氧化碳等气体。报废矿井煤层气存在于因各种原因关闭的煤矿矿井中,是井中残存煤炭释放出来的煤层气,一般将煤矿井下抽取煤层气和报废矿井煤层气统称为煤矿区煤层气。

我国煤层气主要采用煤矿井下抽取方法,该方法还存在如下问题:①煤矿瓦斯抽采难度增大。②基础理论研究和技术创新不够。我国煤矿生产力整体水平较低,煤矿瓦斯抽采利用的技术支撑能力不足,从理论和技术方面都存在许多关键性难题。③缺乏有力的监管措施。目前,煤层气抽采和利用缺乏安全管理规范、行业标准和监管法规,影响了煤层气产业健康有序的发展。如一些地方煤层气抽采与煤炭开采不协调,有的煤层气开发企业“跑马圈地”却“占而不探”,有的煤矿企业重抽采轻利用,这既不利于调动各方面参与煤层气开发利用的积极性,也影响了煤炭产业的可持续发展。④煤层气的利用受到制约。在煤层气开发区域,没有与之相配套的长输管线,致使开发与市场脱节。低浓度瓦斯的输送和利用还没有标准和规范,大量低浓度瓦斯只能稀释后排空。利用煤矿瓦斯发电上网价格低,发电企业无利可图,从而限制了矿井瓦斯的利用。2005年,全国煤矿瓦斯利用量占抽采量的43%。

### 1.2 煤层气资源现状

目前,全世界拥有煤层气资源约240万亿 $m^3$ ,

其中排名前7的国家依次为:独联体 17 万亿 ~ 113 万亿  $\text{m}^3$ , 加拿大 5.66 万亿 ~ 76.40 万亿  $\text{m}^3$ , 中国 30 万亿 ~ 35 万亿  $\text{m}^3$ , 美国 11.35 万亿  $\text{m}^3$ , 澳大利亚 8.5 万亿 ~ 14.16 万亿  $\text{m}^3$ , 德国和波兰均为 2.8 万亿  $\text{m}^3$ 。我国煤层气资源丰富, 分布广泛。经初步预测, 全国埋深在 300 ~ 1 500 m 的煤层气资源为 27.39 万亿  $\text{m}^3$ , 约占世界煤层气总资源量的 10%。我国埋深 300 ~ 1 500 m 的煤层气资源量主要集中在华北和西北聚煤大区, 其总量约占全国煤层气总资源量的 90% 以上, 其中尤以山西省储量最为丰富, 据预测, 其埋深 2 000 m 以上浅的煤层气资源可达 10 万亿  $\text{m}^3$ , 约占全国煤层气资源总量的 1/3, 华南聚煤区含量也不少, 此外, 在东北和滇藏聚煤区中也有一定的煤层气储量。

## 2 煤层气的综合利用途径

煤层气的利用途径见图 1 所示。

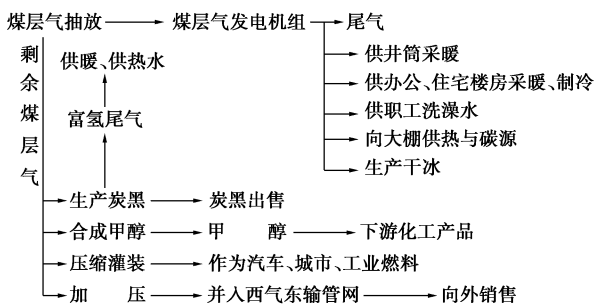


图 1 煤层气的利用

总体看, 我国煤矿瓦斯抽采利用迈入了一个新的发展阶段, 井下瓦斯抽采技术已经形成体系, 并在高瓦斯矿井全面应用。2005 年, 全国煤矿抽采瓦斯 23 亿  $\text{m}^3$ , 利用瓦斯超过 10 亿  $\text{m}^3$ 。阳泉、淮南、水城、盘江、松藻、晋城、抚顺等 7 个矿区年抽采瓦斯量超过 1 亿  $\text{m}^3$ 。地面煤层气开发已通过示范工程建设, 进入商业化开发阶段。2005 年, 全国施工煤层气井 328 口, 超过历史累计施工井数(截至 2004 年施工煤层气井 287 口)总和。2005 年 12 月底, 淮南煤矿低浓度瓦斯输送及安全发电技术通过专家鉴定。

## 3 煤层气的化工应用

煤层气与天然气的利用途径基本相同, 大多用在民用燃气和燃气发电, 而煤层气的化工利用途径也和天然气相仿, 用作化工原料开发天然气化工、一碳化工系列产品: 合成氨及其相关产品, 合成油及有机化学品, 合成甲醇及其下游产品(乙烯、丙烯、二甲

醚 MTBE、碳酸二甲酯、醋酸等)。

### 3.1 煤层气制氢

目前我国大量煤层气是井下抽放的, 主要保证煤矿的安全生产。由于井下抽放技术落后, 得到的煤层气甲烷体积分数不高, 仅为 30% ~ 60%, 且随开采环境的变化而发生波动, 对于大量中等甲烷体积分数(30% ~ 60%)的煤层气通常可以用作民用燃料、公用事业用气和发电。由于民用量有限, 发电效率较低, 所以抽出来的煤层气大都排入大气, 既浪费了资源, 又污染了环境。为了扩大此类煤层气的其他用途, 往往通过变压吸附法或低温法提高甲烷浓度。由于煤层气中含有氧, 在甲烷浓缩之前必须加以脱除, 以排除爆炸危险, 同时还必须脱硫、脱碳。无论用何种分离方法投资都较大, 运行成本较高。由于煤层气中的甲烷是一种优良的制氢原料, 可将煤层气转化为氢气产品, 即利用煤层气中的氧与甲烷的燃烧反应热, 使甲烷与水蒸气发生转化反应, 得到含氢、CO、CO<sub>2</sub> 和氮(煤层气中原有的)的混合气, 然后通过变压吸附法一次除去所有杂质而得到纯氢。

在煤层气中, 甲烷浓度与氧浓度相反, 即甲烷浓度愈低则氧浓度愈高, 反之, 甲烷浓度高则氧浓度就低。对甲烷浓度低的煤层气, 由于氧浓度相对较高, 提供的燃烧热可使甲烷的转化率达到 90% 以上。反之, 当甲烷浓度高时, 氧浓度低, 提供的燃烧热较少, 甲烷的转化率仅在 30% 左右, 此时需提供外热进一步进行甲烷蒸汽转化反应, 使其甲烷转化率达到 95% 以上。

对于甲烷浓度低的煤层气, 当煤层气中的甲烷体积分数为 30% 左右时, 其工艺组合可以为: 自热转化 + 变压吸附纯氢产品(工艺 1), 或者为自热转化 + CO 变换 + 变压吸附纯氢产品(工艺 2)。对于甲烷体积分数为 30% 左右的煤层气, 通过自热反应转化后, 甲烷体积分数可小于 2%, 氢气体积分数可大于 45%, 如再通过变换, 氢气体积分数可增加 3 ~ 5 百分点。

对于甲烷浓度较高的煤层气, 当煤层气中甲烷体积分数在 40% 以上时, 其工艺组合可以为: 自热预转化 + 甲烷蒸汽转化 + 变压吸附纯氢产品(工艺 3), 或者为自热预转化 + 甲烷蒸汽转化 + CO 变换 + 变压吸附纯氢产品(工艺 4)。

以上工艺均为成熟工艺, 表 1 给出了以上 4 种组合工艺的产氢量对比。

表 1 不同制氢工艺的产氢量对比

制氢方案	工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
原料气中甲烷体积分数/%	30	30	50	50
原料气量/m <sup>3</sup>	100	100	100	100
产氢量/m <sup>3</sup>	58	65	117	136

注:余为空气。

### 3.2 煤层气制甲醇

作为一个新的研究方向,以煤层气为原料制甲醇正引起各国科学家的兴趣。甲醇合成一般由造气、净化、合成及精馏 4 个主要工艺构成。为了克服传统工艺 CO 单程转化率低、循环比高、能耗较大的特点,近年来国内外一些大公司一直致力于新工艺的开发。

世界上甲醇生产技术主要有中压法和低压法 2 种,以低压法为主。低压气相法甲醇合成工艺主要有英国 ICI、德国 Lurgi、丹麦 Topsoe、日本三菱(Mitsubishi)等公司的工艺,以前 2 种工艺为主。Lurgi 低压气相法的具体工艺流程为:首先对煤层气进行压缩和变压吸附处理,进一步压缩后进行甲烷转化,之后与水煤气混合,经过脱炭、精脱硫、压缩,最后合成甲醇。

目前甲醇原料主要有 2 种:一是煤气化合成气再生产甲醇,其原料生产成本较低,但投资高,需有规模才能产生好的效益;二是以天然气为原料生产甲醇,总投资低,但其生产成本受天然气价格影响较大。煤气化工艺需利用粉煤气化产生合成气方能生产甲醇,如以煤层气为原料生产甲醇不需大量气化的过程,只需要小型的气化炉即可,无需煤气化工艺的巨大投资。而且,煤层气价格低于天然气,再加上国家对煤层气开发给予的相关优惠政策,使得以煤层气为原料制甲醇的生产成本比天然气的低。

甲醇合成要求原料合成气中 H<sub>2</sub>/CO 比率(体积比,下同)为 2.0~2.1,而煤层气转化后的气体中 H<sub>2</sub>/CO 比率为 2.66,显然气体中富 H<sub>2</sub>,为使调配原料气中 H<sub>2</sub>/CO 比率达到甲醇合成的要求,必须进行配气。以煤层气为原料生产甲醇具有以天然气为原料生产甲醇的低投资、高利润的优点,又具有以煤为原料制甲醇的低成本、大规模的优势。表 2 为以天然气、石脑油、渣油和煤 4 种原料制甲醇的成本比较。表 3 为煤层气制甲醇工艺技术经济指标。但上述过程中存在氢碳比较低的问题,需要加入 CO<sub>2</sub> 加以调节。

表 2 4 种原料制甲醇成本比较

	天然气	石脑油	渣油	煤
总成本/美元·t <sup>-1</sup>	148	180	156	232
原料费用/%	60	76	56	39
操作费用/%	15	6	13	17
折旧费用/%	25	18	31	44

表 3 煤层气制甲醇技术经济指标

项目	指标
甲醇生产规模/万 t·a <sup>-1</sup>	30
总投资/万元	121800.3
建设投资/万元	104512.1
建设期投资/万元	12193.1
流动资金/万元	5095.1
年销售收入/万元	60881.3
年总成本/万元	32913
单位成本/元·t <sup>-1</sup>	1097.1
年利润总额/万元	19828.8
甲醇投资/元·t <sup>-1</sup>	4060

### 3.3 利用使用煤层气的燃料电池发电

众所周知,传统的燃煤发电过程中,燃料燃烧只有一部分能量(低于 40%)转换成电能,其余的能量则以不可避免的方式损耗。燃料电池由于没有机械和热的中间媒介,具有效率高、污染低、系统运行噪音低等特点;根据用途的不同,其利用率可达 90% 以上,而 NO<sub>x</sub> 的排放量不足 4 mg/m<sup>3</sup>。

燃料电池的结构基本上是由 2 个电极和电解质组成,燃料和氧化剂分别在 2 个电极上进行电化学反应,电解质则构成电池的内回路。燃料电池大体分为以下 5 类:碱性燃料电池(AFC)、磷酸盐燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、高温固体燃料电池(SOFC)和聚合物电解质燃料电池(PEFC),其中 PAFC 和 SOFC 特别适合以煤层气作为燃料。利用煤层气开发燃料电池的关键问题就是要对煤层气进行预处理,清除掉其中少量的污染物质,主要是硫及其他卤素元素,使其进入燃料电池之前体积分数小于 0.0003%。

一种简化的燃料电池预处理过程如图 2 所示,它包含清除 H<sub>2</sub>S、冷却、冷凝、干燥、再冷却、碳氢化合物分离及过滤几个环节。其步骤是先对 H<sub>2</sub>S 和水蒸气进行清除和分离,使活性炭能在较低的温度和湿度下一并清除含量较高的其他污染物。预处理包

括3个子过程,即燃气净化过程、再生过程和冷却过程。

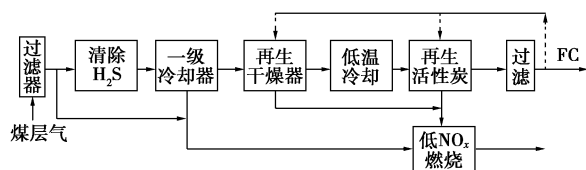


图2 燃料电池预处理过程

从本质上说,燃料电池是一个固态发电机,能把经过处理的燃料(煤层气)的化学能转化成电能和热能,主要包括3个单元:燃料处理单元、发电单元和电流转换单元。燃料处理单元主要用于将含高浓度甲烷的煤层气转化成富氢燃料,然后和来自空气中的氧在催化剂作用下在发电单元中发生电化学反应,产生直流电;未反应的燃料连同回热中的水蒸气重新循环到燃料处理单元。电流转换单元是把燃料电池产生的直流电转换成交流电,连同发电单元中产生的热量提供给用户。然而,燃料电池面临的主要问题是使用寿命短、造价高。目前认为,只要燃料电池的寿命达到4万h,造价在1500~2000美元/kW(对于500k~2MW),即比常规发电费用高出5倍左右就可走向工业化。在达到大规模商业化之前,还必须克服一些技术上的障碍。在此过程中,只有不断地深化基础研究,才能克服燃料电池工业化

过程中遇到的障碍。

#### 4 结语与建议

(1)煤层气是一个技术密集型的能源产业,其商业化应用刚刚起步,它的资源估算存在重大基础问题没有解决,并且,由于煤层气开采的前1~4年产量较小,投资回收期较长,同时,我国政府对煤层气开发利用政策扶持力度不够、基础管网薄弱、市场机制不完善,使得我国煤层气的产业化步伐明显落后于国外;

(2)煤层气用于燃料具有稳定的经济效益,但要解决输送管网问题;

(3)煤层气用于发电具有就地转化,运输方便的特点;

(4)煤层气用于生产炭黑并联合产甲醇经济效益可观;

(5)煤层气的利用刚刚起步,许多工程衔接与经济技术评估还有待完善。

#### 参考文献

(上接第25页)

- [13] Watanabe Y, Shimada Y, Sugihara A, et al. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2001, 78(7): 703 - 707.
- [14] Shimada Y, Watanabe Y, Sugihara A, et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, 17(3/4/5): 133 - 142.
- [15] Bélafi-bakó K, Kovács F, Gubicza L, et al. Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by *Candida antarctica* lipase in a solvent-free system[J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2002, 20(6): 437 - 439.
- [16] 华南理工大学. 生物催化油脂转酯生产生物柴油的方法: CN, 03114294. X[P]. 2003 - 04 - 24.
- [17] 徐圆圆. 脂肪酶催化合成生物柴油新方法及其酶催化特性的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2005.
- [18] Brzozowski A M, Derewenda U, Derewenda S Z, et al. A model for interfacial activation in lipases from the structure of a fungal lipase-inhibitor complex[J]. Nature, 1991, 351: 491 - 494.
- [19] Yan Ming, Ge Jun, Liu Zheng, et al. Encapsulation of single enzyme in nanogel with enhanced biocatalytic activity and stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 11008 - 11009.
- [20] Kazuhiro B, Masaru K, Takeshi M, et al. Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 8: 39 - 43.
- [21] Kazuhiro B, Shinji H, Keiko N, et al. Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, 17: 157 - 165.
- [22] Hama S, Yamai H, Kaieda M, et al. Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production[J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 21(2): 155 - 160.
- [23] Matsumoto T, Takahashi S, Kaieda M, et al. Yeast whole-cell biocatalyst constructed by intracellular overproduction of *Rhizopus Oryzae* lipase is applicable to biodiesel fuel production[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 57(4): 515 - 520.
- [24] Matsumoto T, Fukuda H, Ueda M, et al. Construction of yeast strains with high cell surface lipase activity by using novel display systems based on the flo1p flocculation functional domain[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(9): 4517 - 4522. ■