

# 溶剂吸收法浓缩煤层气的工艺模拟

李建伟\*, 薛慧慧, 白峰, 陈冲

(西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**为了解决目前低浓度煤层气排空造成的环境污染问题和资源浪费问题,对比了四氯化碳、二硫化碳、四氢呋喃、甲醇4种溶剂对煤层气吸收分离的效果,并用化工模拟软件 Aspen Plus 进行了模拟。结果表明,用四氯化碳作吸收剂效果最佳,可以将甲烷体积分数为30%的煤层气浓缩到82.3%,回收率高达93%。结果指出,溶剂吸收法和其他几种煤层气分离方法耦合是未来煤层气净化的发展方向。

**关键词:**煤层气; Aspen Plus; 溶剂吸收

**中图分类号:**TD845

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)01-0180-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.043

## Process simulation of coal-bed methane concentration by solvent adsorption

LI Jian-wei\*, XUE Hui-hui, BAI Feng, CHEN Chong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of environmental pollution and waste of resources caused by the depletion of coal-bed methane at low concentration, the effects of carbon tetrachloride, carbon disulfide, tetrahydrofuran and methanol on the coal-bed methane absorption and separation are compared and simulated by Aspen Plus. The results show that tetrachloride is the best absorbent, which can enrich the concentration of coal bed methane from 30% to 83.2%. The recovery rate is as high as 93%. Moreover, the integrating of the solvent absorption method and other coal-bed methane separation methods is proposed as the development direction of CBM purification in the future.

**Key words:** coal-bed methane; Aspen Plus; solvent adsorption

煤层气是赋存在煤层中以甲烷( $\text{CH}_4$ )为主要成分,以吸附在煤基质颗粒表面为主,部分游离于煤孔隙中或者溶解于煤层水中的烃类气体,是煤本身自生自储式非常规天然气<sup>[1]</sup>,我国煤层气资源十分丰富,是世界上继俄罗斯、加拿大之后的第三大煤层气储量国<sup>[2-4]</sup>。通常,煤层气的采出方法主要有2种类型:一种是地面煤层气抽采,其抽采物中甲烷体积分数一般在90%以上,可直接进入煤气管网使用或用于液化,作为优质能源或者化工原料;另一种是井下抽采,该方式采出的煤层气亦称之为瓦斯气<sup>[5]</sup>,通常这部分煤层气中的甲烷体积分数较低,通常在30%~70%,甚至更低,这类煤层气中空气含量较多,且经常处在爆炸极限(5%~19%)的范围内,这也是造成矿井瓦斯事故的主要原因,2001—2013年期间,因瓦斯爆炸而导致死亡的人数占煤炭岗位事故总死亡人数的30%~40%,直接经济损失高于500亿元,在社会上形成很大的负面影响<sup>[6]</sup>。为了避免这种潜在危险,长期以来的做法是将这种低浓度含氧煤层气直接排放,这些逸散在空气中的煤层

气破坏了臭氧层,加剧了温室效应。研究表明,甲烷引起的温室效应比 $\text{CO}_2$ 大21倍,对臭氧层的破坏能力是 $\text{CO}_2$ 的7倍<sup>[7]</sup>。所以大量瓦斯的排放对大气环境造成了严重影响。2013年3月国家能源局公布《煤层气产业政策》<sup>[8]</sup>,明确指出了煤层气产业作为我国重要的新兴能源,煤层气产业的发展必须重视保障矿井安全,减少温室气体的排放,科学高效开发利用煤层气资源。目前煤层气排空不能被利用的关键就在于煤层气分离技术的限制,因此,改进现有的煤层气分离技术的不足和开发新的煤层气分离浓缩技术迫在眉睫。低浓度煤层气的高效利用不仅解决了煤层气排空造成的环境污染问题和资源浪费问题,同时降低了煤炭开采的危险性,缓解了我国的能源压力,对国家的发展和人民生活质量的提高都有重要的意义。目前煤层气分离的技术主要是低温精馏、变压吸附、吸收法、膜分离以及水合物法。低温精馏法分离产品纯度较高,适合大规模煤层气的分离,其能耗高,变压吸附分离规模较小,分离产品的浓度较低且存在安全隐患,膜分离和水合物法目

前还未实现工业化,尚在研究。

## 1 溶剂吸收法

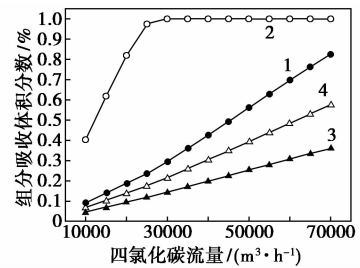
吸收法是根据双组分或多组分气体在溶剂中的溶解度不同而分离的方法,包括物理吸收和化学吸收。 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的物理性质相似,分离难度较大,现有的吸收分离工艺主要有 Mehra 工艺<sup>[9]</sup>和金属基液体吸收法<sup>[10]</sup>。Mehra 工艺是美国休斯顿 AET 公司于 1985 年申请的一项专利技术,所使用溶剂一般是聚乙二醇二甲醚、*N*-甲基吡咯酮、碳酸丙烯酯和环丁砜的混合物,Mehra 工艺是通过物理吸收的方式吸收甲烷,从而实现甲烷和氮气的分离。该工艺可以处理含氮体积分数 3% ~ 75% 的原料气,主要得到 3 种产品:富氮气、富甲烷气和  $\text{C}_2 +$  凝液。该工艺对提液含氮天然气和回收天然气凝液有一定经济价值,且已在实践中获得验证,其运行成本比低温工艺约低 15%,但由于  $\text{CH}_4$  在碳氢溶剂中的吸收剂用量大、溶解度低,因此未见其大规模使用。金属基液体吸收法是美国 Bend 研究机构于 2000 年 10 月申请的一项专利技术。Bend 研究机构合成出一种具有化学选择性吸收  $\text{N}_2$  的金属基配合物,当含氮气体通过溶有该配合物的溶液时,氮气与配合物发生化学反应生成新物质而被吸收。同时考察了不同种类金属基配合物对  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  的选择性吸收的影响,基于同等实验条件,其研究的主要目标是针对天然气的分离过程<sup>[10]</sup>。

## 2 本工艺流程的建立

鉴于低温甲醇洗工艺以及 Mehra 工艺和金属基液体吸收法的启发,本文中从溶剂吸收的角度出发,选用合适的溶剂对煤层气进行分离,并通过化工模拟软件 Aspen Plus 模拟。主要的工作原理是根据煤层气的组成特点(煤层气组分主要都是非极性气体)以及物质相似相溶的规律,用非极性溶剂  $\text{CCl}_4$  溶剂对煤层气进行净化处理,吸收的本质是气液两相之间传质的过程,吸收操作的成功与否在很大程度上决定于溶剂的性质,特别是溶剂与气体混合物之间的相平衡关系,根据相平衡知识以及吸收操作中对溶剂选择的选择依据,文章中选择了 4 种溶剂,在相同的条件下对比了这几种溶剂对煤层气的分离效果,得到四氯化碳是最优的吸收剂。

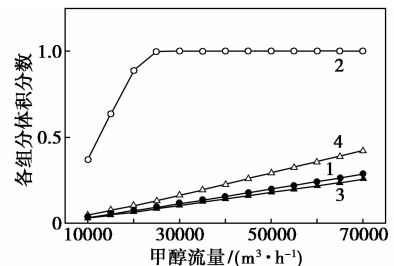
(1)图 1 ~ 图 4 是煤层气中各个组分的溶解度随溶剂体积流量的变化;4 个图中溶剂的进料压力为 4.0 MPa,温度为  $-60^\circ\text{C}$ ,其中煤层气的进料压力

位 4.0 MPa,温度为  $15^\circ\text{C}$ 。溶剂流量是体积流量。



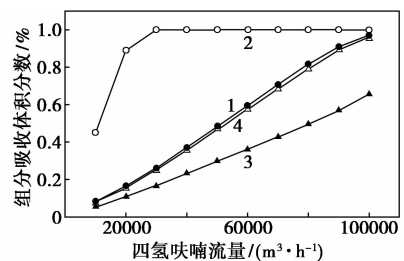
1— $\text{CH}_4$ ; 2— $\text{CO}_2$ ; 3— $\text{N}_2$ ; 4— $\text{O}_2$

图 1 煤层气中各组分溶解体积分数和  $\text{CCl}_4$  体积流量的关系



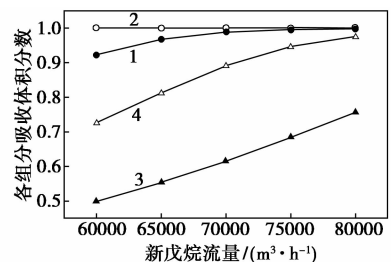
1— $\text{CH}_4$ ; 2— $\text{CO}_2$ ; 3— $\text{N}_2$ ; 4— $\text{O}_2$

图 2 煤层气中各组分溶解体积分数和甲醇体积流量的关系



1— $\text{CH}_4$ ; 2— $\text{CO}_2$ ; 3— $\text{N}_2$ ; 4— $\text{O}_2$

图 3 煤层气中各组分溶解体积分数和四氢呋喃体积流量的关系



1— $\text{CH}_4$ ; 2— $\text{CO}_2$ ; 3— $\text{N}_2$ ; 4— $\text{O}_2$

图 4 煤层气中各组分溶解体积分数和新戊烷体积流量的关系

(2)图 5 和图 6 是  $\text{CCl}_4$  溶剂进料温度和压力对气体溶解度的影响。

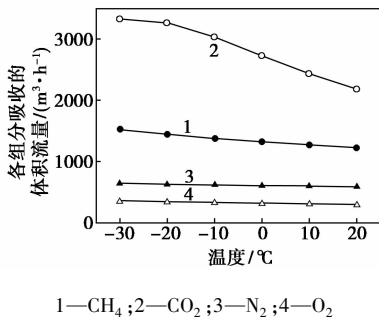


图 5 四氯化碳(CH<sub>4</sub>)溶剂进料温度对气体溶解度的关系

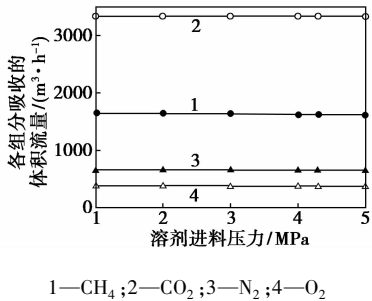


图 6 四氯化碳(CH<sub>4</sub>)溶剂进料压力对气体溶解度的关系

(3) 尾气进料温度和压力对气体组分溶解度的影响,本工艺将尾气进料温度设定为 15℃,压力为 4.5 MPa。溶剂的进料温度设定为 -40℃,压力 4.3 MPa,图 7 和图 8 是煤层气进料温度和压力对气体溶解度的影响。

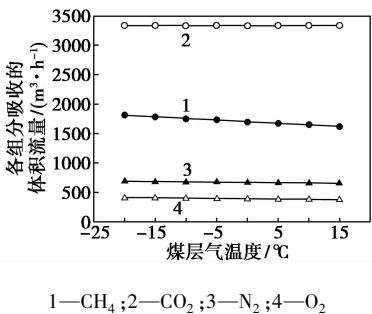


图 7 煤层气进料温度对气体溶解度的关系

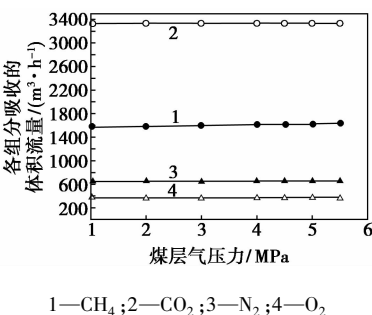


图 8 煤层气进料压力对气体溶解度的关系

(4) 表 1 为四氯化碳在 4.0 MPa,四氯化碳随温度变化的物性参数。

表 1 不同温度下四氯化碳的物性参数<sup>注</sup>

TEMP/ °C	C <sub>p</sub> / (J·mol <sup>-1</sup> )	RHO/ (kmol·cum <sup>-1</sup> )	SIGMA/ (Dyne·cm <sup>-1</sup> )	MU/ cP	PL/ MPa
-60	26.632	11.245	37.072	4.786	6.03 × 10 <sup>-4</sup>
-50	26.935	11.139	35.790	3.688	0.0014
-40	27.235	11.031	34.509	2.908	0.0032
-30	27.532	10.922	33.227	2.336	0.0068
-20	27.826	10.811	31.946	1.910	0.0135
-10	28.1185	10.699	30.671	1.585	0.0250
0	28.409	10.586	29.406	1.332	0.0440
10	28.609	10.470	28.150	1.133	0.0750
20	28.998	10.353	26.904	0.973	0.1210

注: C<sub>p</sub> 为比热; RHO 为密度; SIGMA 为表面张力; PL 为饱和蒸气压; K 为导热系数; MU 为黏度。

### 3 Aspen 对工艺过程的模拟以及优化

本净化系统采用连续循环吸收的方法对煤层气吸收净化(图 9),煤层气从吸收塔 B1 的塔底进入与来自塔顶的四氯化碳溶剂逆流接触吸收,由上面四氯化碳对煤层气的溶解度曲线可以知道四氯化碳对二氧化碳的溶解选择性最好,所以在吸收塔 B1 中主要作用是吸收了全部的 CO<sub>2</sub> 和 30% 的甲烷,吸收塔 B1 的吸收液经过闪蒸塔 B2,闪蒸回收 B1 吸收的 30% 的甲烷,闪蒸塔 B2 塔顶的闪蒸气体进入吸收塔 B4,从吸收塔 B4 底部进去,吸收剂采用闪蒸塔 B2 底部的采出液分流的一部分,经过吸收塔 B4, B4 塔底是富含 CO<sub>2</sub> 的四氯化碳溶液,以后还可以经过闪蒸等分离技术将其中的 CO<sub>2</sub> 加以回收利用来减少碳排放,塔顶采出的是 30% 左右的甲烷和少量的氮气和氧气与吸收塔 B1 塔顶的采出气体混合进入吸收塔 B8,经过吸收塔 B8 后,塔顶主要是将大量的氮气和氧气排出,吸收塔 B8 在新加的溶剂四氯化碳的作用下,甲烷被全部吸收, B8 吸收塔底的吸收液经过闪蒸塔 B9 的闪蒸, B9 闪蒸的气体从塔顶出来进入吸收塔 B13 的塔底,吸收剂是来自闪蒸塔 B9 底部的四氯化碳的一部分。经过吸收塔 B13 的再次吸收,由于氮气和氧气在四氯化碳中的溶解效果比甲烷的差,所以吸收塔 B13 顶部闪蒸出去的是大量的氮气和氧气。吸收塔 B18 的作用与吸收塔 B13

的作用一样,都是用来浓缩甲烷,除去煤层气中的氮气和氧气,最后从吸收塔 B18 塔低出来的富含甲烷的四氯化碳溶液进入解吸塔 B19 进行解吸其中的甲烷气体。塔底则是四氯化碳贫液。可以继续循环回至吸收塔 B8 中充当吸收剂。

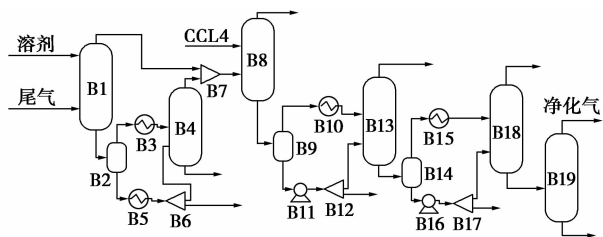


图9 甲烷体积分数为30%的工艺流程图

## 4 分析与结论

(1)煤层气分离的关键技术在于将甲烷和氮气分离,鉴于传统分离方法的不足之处,从吸收的角度出发,对比了不同溶剂的黏度、传热系数、表面张力等参数,并通过软件模拟验证得到,用  $\text{CCl}_4$  作吸收剂效果可观。

(2)通过 Aspen Plus 模拟与优化,分析了进料温度、压力以及塔板数各个因素对吸收结果的影响,结果表明,该工艺可以将甲烷体积分数为30%的煤层气浓缩到83.2%,回收率可达到93%,达到国家

二级煤层气的使用标准。

(3)通过模拟过程发现,将溶剂吸收和其他煤层气方法耦合是未来煤层气净化的方向。

## 参考文献

- [1] 张双全. 煤化学[M]. 2版. 徐州:中国矿业大学出版社,2009: 31-35.
- [2] 赵庆波,田文广. 中国煤层气勘探开发成果与认识[J]. 天然气工业,2008,28(3):16-18.
- [3] 钱伯章,朱建芳. 世界非常规天然气资源和利用进展[J]. 天然气经济,2007,25(2):28-32.
- [4] 车长波,杨虎林,李富兵,等. 我国煤层气资源勘探开发前景[J]. 中国矿业,2008,17(5):1-4.
- [5] 张怀文,程维恒. 煤层气开采工艺技术[J]. 新疆石油科技,2010,20(4):33-40.
- [6] 刘建胜,王晓蕾. 2001—2013年我国煤矿瓦斯爆炸事故基本特征与发生规律探讨[J]. 中州煤炭,2014,(9):72-76.
- [7] 齐惠卿. 低浓度煤层气利用大有可为[N]. 中国化工报,2012-06-18(5).
- [8] 国家能源局公告2013年第2号. 煤层气产业政策[EB/OL]. <http://www.gov.cn/zw/gk/2013-03/22/content-2360022.htm>.
- [9] Yuv R Mehra. Utilizing the mehra process for processing and BTU upgrading of nitrogen-rich natural gas streams; US,4623371[P]. 1986-11-18.
- [10] Dwayne T Friesen, Walter C Babcock, David J Edlund, et al. Liquid absorbent solutions for separating nitrogen from natural gas; US, 6136222[P]. 2000-10-24. ■

## 美国化学文摘社革新性解决方案

### SciFinder<sup>®</sup> 预发布版在指定机构试用

美国俄亥俄州哥伦布市(2016年12月22日)——美国化学会旗下分支机构美国化学文摘社(以下简称“CAS”)宣布,已经于2016年11月向部分客户提供SciFinder<sup>®</sup> 预发布版。作为一款强大的全新工作流程解决方案,SciFinder<sup>®</sup> 以人工标引的内容为基础,能够在科研过程的每一步即时提供切实可行的检索结果。

SciFinder<sup>®</sup> 是首个引入CAS最新创新成果的研究解决方案,旨在帮助研究人员更快获取所需的科学内容。通过在数百万条数据中分析用户的查询,在文献、反应和物质检索结果中呈现最佳的结果。CAS检索结果关联性功能由CAS化学家和技术人员开发,他们理解科研人员的信息需求,以及整个CAS科学信息采集领域中复杂的内容数据关系。CAS专家熟谙科学家从事信息提取和对检索结果的需求,使用尖端技术和算法演进开展多年的可控研究。CAS产品与内容运营高级副总裁马修·图森(Matthew J. Toussant)博士表示:“CAS开发了全新的内容模式,让用户能够以之前不可能的方式从数据中提取新的见解。这种

内容模式促使化学信息超越数据库的传统界限,进入全新的发现领域。”

SciFinder<sup>®</sup> 的界面根据数千小时用户使用研究与测试收到的意见设计而成,可确保解决方案将按照研究人员的思维和行动方式来运作,从而节省宝贵的科研时间和精力,最终更快速地交付更准确的结果。(李新晨)

## 赢创扩大生物材料产能

赢创工业集团将扩大在伯明翰(美国阿拉巴马州)与达姆施塔特(德国)的生产规模,进一步提高RESOMER<sup>®</sup>与RESOMER<sup>®</sup> Select系列生物可吸收聚合物产品的产量。此类聚丙交酯乙交酯共聚物(PLGA)共聚物主要用于生产生物可吸收医疗器械,以及开发注射用药的控释配方。

本次扩产包括在伯明翰现有的赢创工厂附近建造一座新的大楼。除了扩建生产设施,该项目还将建造新的生产洁净室以及一座用于聚合物外包研究服务项目的实验室,预计将在2018年末试运营。继两年前建成新的达姆施塔特生产基地之后,本次扩建的伯明翰基地是赢创为满足不断增长的市场需求而开展的第二个投资项目。此外,赢创还将在达姆施塔特增设一条生产线,扩大基地产能。(施佳)