



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101732947 B

(45) 授权公告日 2013.05.01

(21) 申请号 201010034206.8

CN 101503335 A, 2009.08.12, 全文.

(22) 申请日 2010.01.13

US 5229089 A, 1993.07.20, 全文.

CN 101596391 A, 2009.12.09, 全文.

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

专利权人 北京时代桃源环境科技有限公司

审查员 万俊杰

(72) 发明人 刘应书 杨雄 李永玲 杨军华

张辉 宋燕民 刘文海 郭广栋

孟宇 张传钊 曹红程 张德鑫

(74) 专利代理机构 北京东方汇众知识产权代理

事务所(普通合伙) 11296

代理人 刘淑芬

(51) Int. Cl.

B01D 53/047(2006.01)

C07C 7/12(2006.01)

C07C 9/04(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0722764 A2, 1996.07.24, 全文.

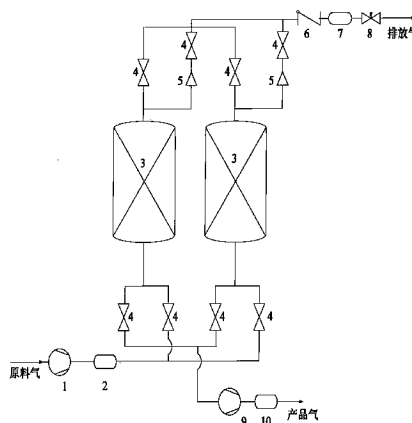
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种低浓度瓦斯安全吸附富集的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种低浓度瓦斯安全吸附富集的方法。它是通过变压吸附的方法,从解吸阶段获得产品气。为了保证吸附过程中的安全,吸附过程中甲烷和氧气同时被吸附,其体积分数保证在安全范围以内,其中甲烷体积分数低于5%,氧气体积分数低于9.47%。本发明中吸附塔内使用吸附剂为主要吸附甲烷和主要吸附氧气的混合吸附剂。本发明中控制吸附压力在0.9MPa以内。本发明可以将抽放的煤矿低浓度瓦斯富集利用,同时可以减少温室气体的排放。



1. 一种低浓度瓦斯安全吸附富集的方法,通过真空变压吸附的方法实现低浓度瓦斯气体的富集,其特征在于:所述真空变压吸附的方法采用主要吸附甲烷和主要吸附氧气的混合吸附剂,使甲烷和氧气同时被吸附;其吸附塔排气端排出的排放气中甲烷体积分数低于5%,氧气体积分数低于9.47%,实现所述低浓度瓦斯气体的安全分离,主要吸附氧气的吸附剂质量/主要吸附甲烷的吸附剂质量的范围为9:1~1:2。

2. 根据权利要求1所述的低浓度瓦斯安全吸附富集方法,其特征在于:低浓度瓦斯安全吸附富集的变压吸附装置包含至少2个吸附塔。

3. 根据权利要求2所述的低浓度瓦斯安全吸附富集方法,其特征在于:所述主要吸附甲烷的吸附剂为活性炭、沸石分子筛及MOF三者之一,所述主要吸附氧气的吸附剂为碳分子筛。

4. 根据权利要求1所述的低浓度瓦斯安全吸附富集方法,其特征在于:所述安全吸附富集方法所使用的吸附压力控制在0.1MPa~0.9MPa范围内,降压解吸压力控制在0.01MPa~0.1MPa范围内。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的低浓度瓦斯安全吸附富集方法,其特征在于:所述低浓度瓦斯为甲烷体积分数为20%,氧气体积分数为16.8%,氮气体积分数为64.2%;所述混合吸附剂采用活性炭与碳分子筛,碳分子筛与活性炭质量之比为3.6:1;吸附压力最高为320kPa,降压解吸压力最低为25kPa;最后获得如下组成成分的解吸气和排放气:

解吸气甲烷体积分数:33.1%;

解吸气氧气体积分数:21%;

排放气甲烷体积分数:2.9%;

排放气氧气体积分数:8.9%。

## 一种低浓度瓦斯安全吸附富集的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于变压吸附气体分离技术领域,尤其是涉及一种低浓度瓦斯安全富集的方法,用于煤矿抽排瓦斯的安全富集与利用。

### 背景技术

[0002] 煤层气中甲烷的含量一般为 20 ~ 45%,我国 2000 米以内的浅层煤层气资源量大约为 30 万~35 万亿立方米,与天然气的资源总量差不多,居世界第三位。目前,我国每年因采煤排放的煤层气在 130 亿立方米以上,占世界采煤排放煤层气总量的 1/3,居世界第一。我国《煤矿安全规程》规定,煤层气利用时甲烷体积分数不得低于 30%,体积分数低于 25% 的煤层气不得利用。目前工业上往往采用焚烧销毁或者放散的办法处理甲烷体积分数低于 25% 的煤层气,不仅浪费了大量的优质能源,而且造成了温室气体的排放。因此,如何将低浓度的瓦斯气体分离提浓,已成为煤层气开发的重要问题。

[0003] 瓦斯爆炸是煤矿的主要灾害之一。甲烷与氧气的体积分数在一定的范围内具有爆炸性,国际上一般采用 Coward 三角形对可燃气体的爆炸范围进行判别。专利 200810101910.3、200810101907.1、200810101908.6 公开了图 1 所示的扩展后的甲烷爆炸三角形示意图,图中将整个浓度范围划分为可爆炸区和不可爆炸区。其中三角形 L'NV' 内的区域为可以发生爆炸的区域,其中点 V 为临界爆炸点,其坐标为 (5.18, 9.47)。直线 NVV' 为不同氧气体积分数下甲烷的爆炸上限,对应的甲烷和氧气体积分数关系为:  $Y = 1.181X_{O_2} - 6.0$ 。直线 L'LN 为不同氧气体积分数下甲烷的爆炸下限,对应的甲烷和氧气体积分数关系为:  $Y = 5.344 - 0.0713X_{O_2}$ 。

[0004] 用深冷法分离煤层气可以获得体积分数为 95% 以上的甲烷气体。但深冷过程中需要对气体加高压,而甲烷在空气中的爆炸上限随着压力的增加而增加,当煤层气压力达 2.5Mpa 时甲烷的爆炸上限提高到了 42.5%。为了保证分离过程的安全,深冷法分离瓦斯时需要预先进行脱氧处理,而低浓度瓦斯中氧气的含量很高,氧气体积分数大于 14.7%,对低浓度瓦斯气脱氧则需要增加大量的投资。中国专利 200810101910.3、200810101907.1、200810101908.6 公开了一种针对含氧煤层气深冷分离的方法,该分离方法控制甲烷、氧气、氮气三元气体的体积分数和以及操作过程中的温度保证分离过程中始终位于爆炸三角形之外。深冷分离法操作过程比较复杂,设备投资和能耗都比较大,只有规模达到相当大的程度后才适合使用。目前,深冷法在低浓度瓦斯分离方面尚未见到工业规模的应用实例。膜分离工艺简单、操作方便、成本低廉、无二次污染,但膜分离的效果对制膜技术依赖性强,膜本身可能存在易淤塞、易损坏、使用寿命短等问题,技术上还有较大的完善空间。在膜分离方面,混合气体中涉及甲烷的大规模的膜分离工艺仍处于开发阶段,特别是 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系在膜分离方面还没有成功的报道。

[0005] 变压吸附由于投资小,运行费用低等优势在气体分离领域方面受到广泛的关注。专利 CN85103557A 描述了一种变压吸附浓缩煤矿瓦斯的技术,以活性炭为吸附剂,在吸附压力为 0.5-1.0MPa 的条件下可以将甲烷提浓到 95% 以上。采用该技术在河南焦作矿务局

建成我国第一套处理煤层气气量为 1.2 万  $\text{m}^3$ / 天的浓缩工业试验装置, 成功地将煤层气中的  $\text{CH}_4$  体积分数从 30.4% 提高到 63.9%, 增加置换步骤后, 可进一步提高到 99.4%。由于吸附压力大, 且在吸附过程中存在安全隐患, 该技术没有得到推广。低浓度瓦斯氧含量高, 变压吸附分离过程中使用单一吸附剂吸附瓦斯气体中任何一种气体都无法保证操作过程中避开爆炸三角形, 国内外对于低浓度瓦斯的富集都缺乏研究。本发明通过吸附剂混合的方法, 按比例吸附混合气体, 保证变压吸附分离过程的安全运行。

### 发明内容

[0006] 为了解决变压吸附富集瓦斯过程中容易进入瓦斯爆炸极限的不足, 本发明提供一种低浓度瓦斯 (甲烷体积分数小于 30%) 安全吸附富集的方法。该方法可以安全的将体积分数为 20% 以上的低浓度瓦斯气体提浓到 30% 以上, 且回收率超过 80%。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是: 提出一种低浓度瓦斯安全吸附富集的方法, 通过真空变压吸附的方法实现低浓度瓦斯气体的富集。所述真空变压吸附方法中吸附塔内装填的吸附剂为混合吸附剂。所述混合吸附剂为主要吸附氧气的吸附剂与主要吸附甲烷气体的吸附剂。所述主要吸附氧气的吸附剂为碳分子筛、沸石分子筛及 MOF (金属有机骨架材料), 所述主要吸附甲烷的吸附剂为活性炭、沸石分子筛及 MOF。所述混合吸附剂的混合比例为: 主要吸附氧气的吸附剂质量 / 主要吸附甲烷的吸附剂质量的范围为 9 : 1 ~ 1 : 2。

[0008] 所述变压吸附工艺流程主要包括升压、吸附、均压、降压解吸、清洗五个步骤。所述变压吸附工艺参数如下: 吸附压力控制在 0.1MPa ~ 0.9MPa 之内, 降压解吸压力控制在 0.01MPa ~ 0.1MPa 之内。所述变压吸附过程中, 低浓度瓦斯气体在高压下流入吸附塔, 混合吸附剂按比例吸附甲烷和氧气, 未被吸附的气体从吸附塔的排气端流出。吸附过程中甲烷体积分数和氧气体积分数在吸附传质区同时降低, 气体从排气端流出时甲烷体积分数要求保持在 5% 以下, 氧气体积分数要求保持在 9.47% 以下。

[0009] 本发明的有益效果是:

[0010] 1) 使用混合吸附剂同时吸附甲烷与氧气, 可以保证分离过程的安全运行;

[0011] 通过变压吸附的方法提浓低浓度瓦斯, 其初投资低, 运行成本低, 操作灵活方便;

[0012] 2) 解吸气中含有部分氧气, 可以减少产品气使用时混入的空气, 提高产品气的品质;

[0013] 3) 本发明可以使抽排瓦斯得到充分的利用, 减少瓦斯气体排放对环境的污染, 具有重大的经济和环境意义。

### 附图说明

[0014] 图 1 是扩展后的甲烷爆炸三角形示意图;

[0015] 图 2 是本发明的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0016] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0017] 本发明的低浓度瓦斯安全吸附富集的方法的一个实施例如图 2 所示, 原料气由压

压缩机 1 压缩,经进气缓冲罐 2 和控制阀 4 流入吸附塔 3。吸附塔 3 内的吸附剂吸附原料气中的甲烷和氧气后,排放气从吸附塔的排气端流出,依次流经节流子 5、控制阀 4、单向阀 6、排气缓冲罐 7、流量调节阀 8 后排入大气。吸附结束后,产品气由真空泵 9 从吸附塔 3 中抽出。

[0018] 本实施方案中低浓度瓦斯气体组分如下:甲烷体积分数为 20%,氧气体积分数为 16.8%,氮气体积分数为 64.2%。本实施方案中混合吸附剂为活性炭与碳分子筛的混合吸附剂,碳分子筛与活性炭质量之比为 3.6 : 1。本实施方案中工艺参数如下:原料气经压缩机压缩后最高吸附压力为 320kPa(绝压),最低解析压力 25 kPa(绝压)。本实施例中解吸气和排放气组成成分如下:

[0019] 解吸气甲烷体积分数 :33.1%

[0020] 解吸气氧气体积分数 :21%

[0021] 排放气甲烷体积分数 :2.9%

[0022] 排放气氧气体积分数 :8.9%

[0023] 此实施案例中解吸气和排放气均不在爆炸范围以内,实现了吸附分离过程的安全运行。

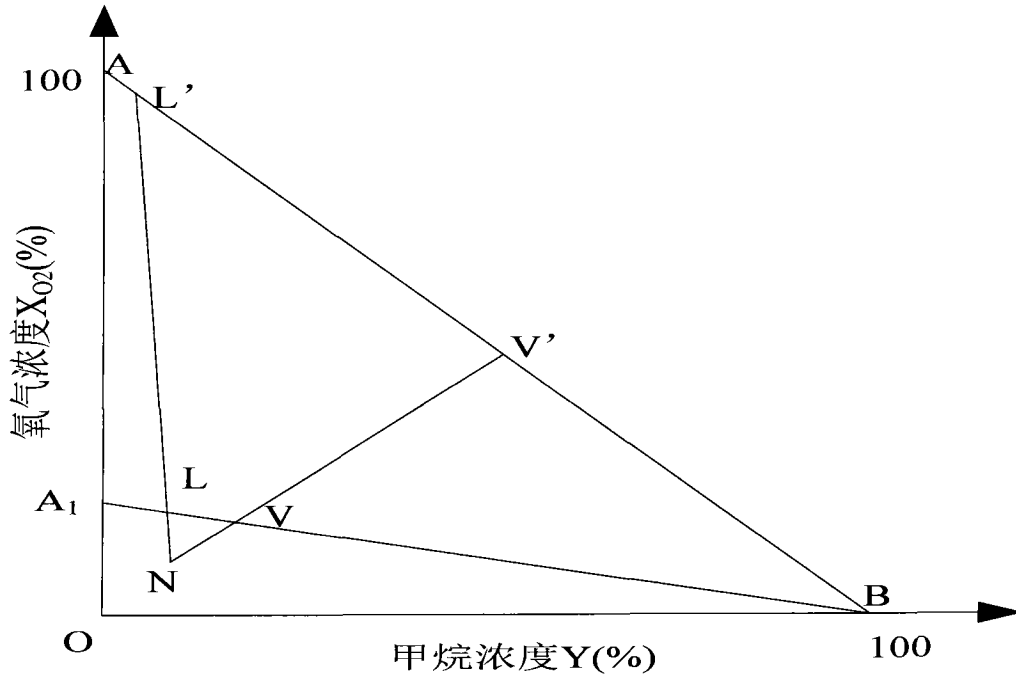


图 1

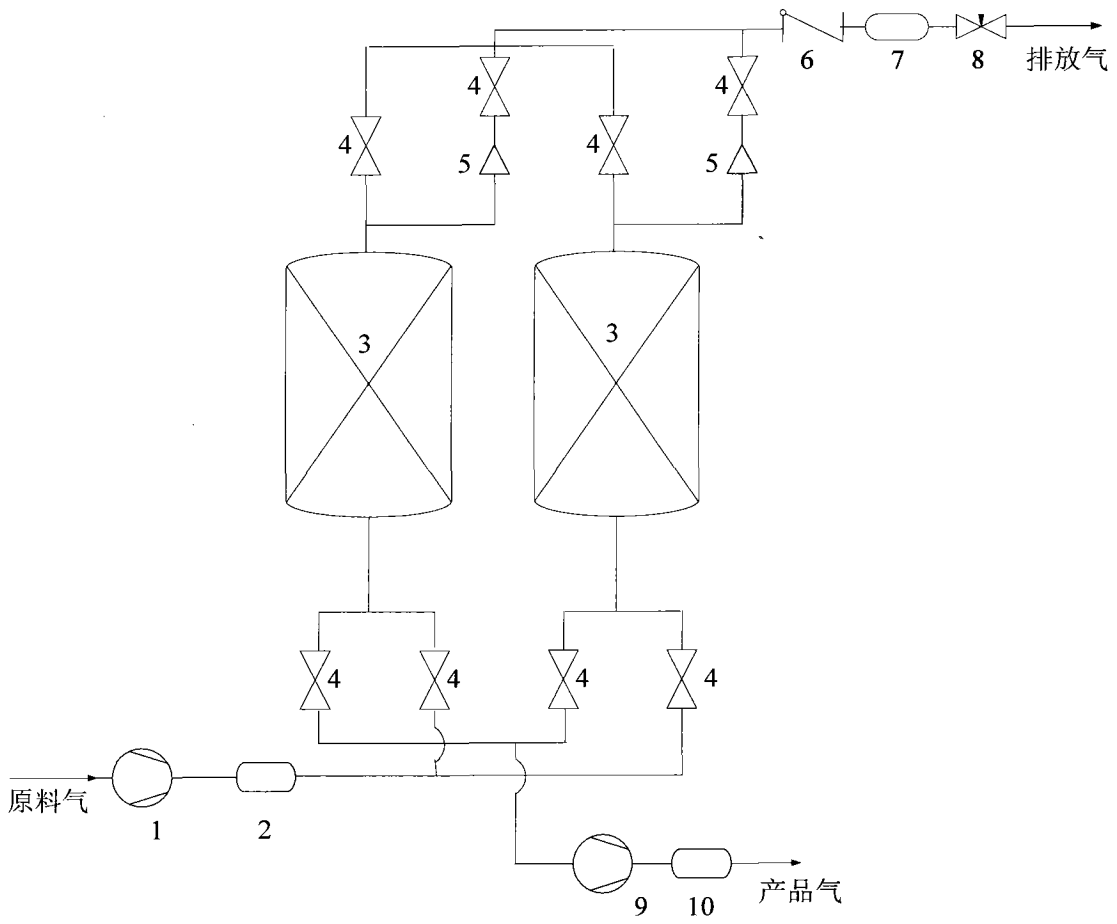


图 2