

含氧煤层气分离提纯技术的研究进展

向广艳, 潘红艳, 张煜, 林倩*

(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 分别从直接分离与先脱氧再分离技术两个方面, 介绍了含氧煤层气分离提纯的研究现状及存在的问题, 并指出今后的发展方向。同时, 针对低甲烷浓度含氧煤层气的真空变压吸附分离技术的研究进展进行了评述, 指出高容量、高选择性吸附剂的研发是该技术工业化应用的关键。

关键词: 含氧煤层气; 分离提纯; 真空变压吸附; 吸附剂

中图分类号: TD845

文献标识码: A

文章编号: 1008-9411(2012)02-0001-05

煤层气是煤层中以腐质为主的有机质在成煤过程中形成, 并以吸附状态赋存于煤层和邻近岩石中微孔隙内的自储式天然气资源, 其主要成分是 CH_4 , 此外还含有 N_2 、 O_2 、 CO_2 等气体, 是一种潜在的、储量巨大的清洁能源, 可以作为天然气的有力补充^[1]。我国煤层气资源丰富, 埋深 2000m 以浅的煤层气储量达 36.81 万亿 m^3 , 仅次于俄罗斯、加拿大, 居世界第三位^[2]。目前我国煤层气主要以井下抽采方式为主, 所得煤层气中 CH_4 浓度一般仅为 3% ~ 80% (体积分数, 下同), 其中 CH_4 浓度低于 30% (称低浓度煤层气) 的约占 2/3, 且仅有 2% 被加以利用。此外, 还有大量无法利用而直接排空的风排瓦斯 (CH_4 含量低于 1%), 致使每年向环境中直接排放的瓦斯量高达 190 亿 m^3 , 相当于 20000 多万吨标煤^[3]。据测算, 同体积 CH_4 的温室效应是 CO_2 的 21 倍, 对臭氧的破坏能力是 CO_2 的 7 倍^[4], 因此, 煤层气的有效开发及回收利用, 无论对节能减排、充分利用现有能源还是减少环境污染都具有显著的经济和现实意义^[5-6]。

从矿井中抽采出来的煤层气除含 CH_4 外, 还有 N_2 、 O_2 , 以及少量 CO_2 、 H_2S 和 H_2O 等杂质气体, 因此煤层气的分离提纯是一个复杂过程, 其中尤以 CH_4 、 O_2 和 N_2 的分离为重点和难点。故本文针对含 CH_4 、 O_2 和 N_2 典型煤层气系统中直接分离提纯 CH_4 和先脱氧再分离 CH_4 和 N_2 两种技术进行评述, 并针对低浓度煤层气的新型提纯技术——真空变压吸附(VPSA)技术的研究现状及存在问题进行了评述。

1 直接分离技术

含氧煤层气的直接分离技术主要有深冷液化分

离技术、膜分离技术、合成水合物技术以及变压吸附(PSA)分离技术。

1.1 深冷液化分离技术

煤层气的深冷液化分离技术是利用标准大气压下, 煤层气中 CH_4 、 N_2 和 O_2 的沸点差, 借鉴常规的天然气液化工艺实现 CH_4 的分离, 但该工艺仅适用于 CH_4 浓度高于 90% 的煤层气(地面抽采得到)。对于 CH_4 浓度低于 80% 的煤层气, 需要增加精馏工艺, 即液化 - 精馏过程才能实现 CH_4 的分离提纯。国外于上世纪 80 年代就利用低温精馏技术^[7], 实现将 CH_4 浓度为 69.9% 的天然气提纯到 95% 以上。我国西南化工研究设计院的陶鹏万等^[8]在传统低温精馏工艺的基础上增添了一个产品气辅助循环装置, 可将煤层气中 CH_4 浓度从 45% 提高到 95% ~ 99%。杨克剑^[9]采用单级低温精馏法对含氧煤层气进行分离, 可将 CH_4 浓度为 35% 的煤层气提纯到 99.9% 以上。李秋英等^[10]利用液化 - 精馏工艺, 通过除掉 N_2 和 O_2 等杂质, 在塔底得到高纯度的液化天然气, 将 CH_4 浓度从 42% 提高到 99%。虽然利用低温精馏分离技术可实现产品气中 CH_4 的纯度达到 95% 以上, 且回收率高, 但该技术需在低温低压条件下进行, 操作条件要求高, 且能耗大。

为了降低能耗, 前人进行的研究主要有液化前吸附技术, 即液化前对低浓度煤层气中的 N_2 或 O_2 进行预先吸附脱除。如高婷等^[11-12]构建了一种新型的吸附 - 液化一体化的氮膨胀液化流程和混合制冷剂循环液化流程对煤层气进行分离, 吸附后排出的带余压 N_2 直接膨胀预冷浓缩后的煤层气, 结果表

基金项目: 贵大人基合字[2010]042

收稿日期: 2012-03-28

作者简介: 向广艳(1985-), 女, 硕士研究生, 研究方向为化学工程技术的开发研究和应用研究, Email:xgydk@126.com; * 通讯作者: 林倩(1962-), 女, 教授, 研究方向为化学工程与绿色化工技术。

明,高含氮量下,一体化流程能够大大降低系统能耗;并且混合制冷流程较氮膨胀流程更节能。Gas Research Institute(GRI)^[13]的一份研究报告表明通过液化前吸附技术除去煤层气中的 N₂ 比直接利用低温精馏的方法至少节约 15% 的投资与运行成本。陶鹏万^[14]对含氧煤层气生产液化天然气进行了能耗分析,发现含氧操作的能耗为 2.46KWh/m³;而脱氧操作由于脱掉氧,液化时可以加压到较高压力(从 0.44MPa 提高到 2.21MPa),在液 CH₄ 温度级进行分离液化,操作温度从 -140℃ 提高到 -100℃,既保证了操作的安全,能耗也可以降低到 1.12 KWh/m³。此外,北京科瑞赛斯公司^[8]将含氧煤层气的分离和液化同步进行,开发出混空煤层气液化工艺及设备,并于 2007 在山西阳煤集团进行了工业性试验,成功采用低温精馏的方法将 CH₄ 纯度提高到 98% 以上。肖露等^[15]设计了一种低浓度煤层气含氧液化冰箱,采用混合冷剂制冷流程,在低温低压下实现了煤层气中 CH₄、O₂ 和 N₂ 的同步液化与分离,可将煤层气中 CH₄ 浓度从 30% 左右提高到 99% 以上,并建立了相应的中试试验基地,但尚未实现工业化生产。

虽然目前利用深冷分离技术得到的产品纯度高,并取得一些可喜的成绩,如阳煤集团于 2010 年启动了 50kt 含氧煤层气液化项目,但工艺操作仍需在 -100℃ 左右进行,能耗消耗巨大,仅在日处理量达到几百万立方米以上的含氧煤层气分离方面才具有较好的经济效益。

1.2 合成水合物技术

合成水合物技术分离煤层气是利用煤层气中各组分(O₂、N₂ 和 CH₄)在溶液中生成水合物的压力不同而进行分离。如 0℃ 时,O₂、N₂ 和 CH₄ 与水形成水合物的压力分别是 11.1MPa、14.3MPa 和 2.56MPa,通过控制压力,生成 CH₄ 水合物,将其从气相中分离,达到煤层气分离提纯的目的。

利用水合物提纯煤层气是近十几年才提出的,如 1994 年 Happel 等^[16]提出了一种新型的气体水合物分离装置,可将 CH₄ 从煤层气中分离出来,但合成时间过长。郝文峰等^[17]研究了静置状态下纯水系统中 CH₄ 水合物的生成,其诱导时间和反应时间分别为 960min 和 420min。但存在的问题都是合成 CH₄ 水合物所需时间过长,有效地促进 CH₄ 水合物的生成是该技术能否实现工业化的关键。

为了有效促进 CH₄ 水合物的生成,包括提高生成速率和储气密度,降低生成的温压条件,最常用的方法是向反应体系中添加化学剂如四氢呋喃(THF)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠

(SDBS)、烷基多糖苷(APG)和 Tween 系列表面活性剂以及复合型添加剂等^[18]。徐锋等^[19]研究发现在纯水中反应时间达 120h 仍未生成水合物,而加入 SDS 和 SDBS 的体系中数即有 CH₄ 水合物生成。孙志高等^[20]也得到类似的结论,在含表面活性剂体系中,1~1.5h 左右即可形成水合物,水合物的储气量达 154 倍(体积)。此外,吴强等^[21]研究了非离子型表面活性剂 Tween-40 对瓦斯水合物生成压力的影响,发现 22.6℃ 时,瓦斯气在纯水系统中生成水合物的压力为 33.7MPa,而在 Tween-40 水溶液中,该温度下生成水合物的压力为 22.67MPa,降低了约 11.03MPa。

利用水合物技术在一定条件下能对 CH₄ 进行分离提纯,但 CH₄ 水合物的合成时间长,且条件较为苛刻,制备技术目前还处于研究探索阶段。随着水合物理论的不断成熟与完善,利用水合物技术对含氧煤层气进行分离提纯将是水合物的一个重要研究方向。

1.3 膜分离技术

膜分离技术是以膜两侧气体的分压差为推动力,通过溶解、扩散、脱附等步骤产生组分间传递速率的差异来实现分离,该技术具有能耗低、投资小、工艺简单和分离效率高等优点,在富氧、富氮等工业领域得到成功的应用,但采用膜分离技术对含氧煤层气进行分离提纯还处于初级阶段,如郑志^[22]和王树立等^[23]对膜法分离提纯含氧煤层气进行了理论研究,建立了中空纤维膜组件分离含氧煤层气的数学模型,并利用 MATLAB 软件实现了求解,可将含氧煤层气中 CH₄ 浓度从 52.4% 提高到 66.5%。牟文荷等^[24]提出用炭膜对含氧煤层气进行分离的构想,但前提是先脱氧。方东华^[25]提出可采用双级膜分离法实现煤层气中 CH₄ 的浓缩。孟翠翠等^[26]也提出采用多级膜分离技术对煤层气进行分离提纯。膜分离过程中的关键问题是,如何制备具有较好渗透率和分离系数、稳定性和机械性能好、并适用于含氧煤层气分离用的膜材料^[27]。

1.4 PSA 分离技术

PSA 分离技术是利用吸附剂在常温和一定压力下对 CH₄、N₂ 和 O₂ 吸附能力的不同,以压力的循环变化为分离推动力,使 CH₄ 得以浓缩或纯化的技术。自 20 世纪 60 年代 Skarstrom 设计了第一套 PSA 系统以来,经过几十年的发展,PSA 技术制氢、制氮和制氧的工艺在世界范围内已得到普遍应用,并在煤层气的分离提纯方面得到了较快的发展。国外利用 PSA 技术分离提纯 CH₄ 的研究主要针对 CH₄ 浓

度较高的天然气或油田气,如UOP公司^[28-29]开发了PSA天然气除氮工艺,在实验室小试阶段可将CH₄纯度从70%提高到96%~98%。相比而言,井下抽采煤层气中CH₄浓度低于天然气,若对其进行浓缩,需要增加PSA循环和置换的次数,不仅增加能耗,又降低了CH₄的回收率。

针对井下抽采煤层气中CH₄的分离提纯,国内利用PSA技术进行了较多的研究,如西南化工研究院^[30]设计了PSA浓缩煤层CH₄的工艺,采用活性炭和碳分子筛为吸附剂,可实现将煤层气中CH₄浓度从30.4%提高到63.9%,通过增加置换步骤可进一步提纯到99.4%,但尚无工业应用实例。李明等^[31]以孔口改性的4A、5A分子筛和炭分子筛为吸附剂,吸附除去煤层气中的N₂和O₂,可将CH₄浓度从30%以上提纯到95%~99.9%。但是,O₂的存在会造成爆炸危险,为了降低分离过程中爆炸的安全隐患,李广学等^[32]用CH₄浓度为30%~95%的煤层气与低浓度煤层气混合以提高CH₄浓度的方法,避开了CH₄的爆炸极限,可将煤层气中CH₄浓度从低于30%提高到95%以上。此外,达科特公司^[33]将变压吸附与抑爆技术相结合,在装置中装填一定体积的抑爆材料,可以有效解决操作过程中的安全问题,并扩大了PSA技术的应用范围(CH₄浓度为0.5%~90%),但该技术在工业上的应用仍未见报道。

与其它分离技术相比,PSA技术具有设备简单、操作灵活方便、设备运行费用低、能耗低和技术成熟等优势。若能开发出合适的吸附剂,PSA技术提纯低浓度含氧煤层气的经济效益将取得显著提升。

2 脱氧再分离技术

当煤层气中O₂含量较高时,会增加分离提纯过程的安全隐患,为此可先脱氧,再进行后续的分离。

2.1 脱氧工艺研究

2.1.1 催化燃烧脱氧

催化燃烧脱氧是在催化剂作用下,CH₄与O₂反应生成CO₂和H₂O,同时少量CH₄裂解产生的炭和H₂也与O₂反应,从而有效除去煤层气中的O₂。如王树东等^[34]使含氧煤层气和以一定循环比返回的产品气混合(控制脱氧反应器入口的O₂浓度)进入固定床催化反应器,使CH₄和O₂反应,可将煤层气中的O₂含量从1%~15%降低到0.2%以下。而利用该技术脱氧的关键是脱氧催化剂的制备,相关学者对此进行了研究,如西南化工设计院的陈耀壮等^[35]发明了一种由活性组分和多孔载体组成的耐

硫脱氧催化剂,可将煤层气中O₂含量从3%~6%降至0.5%以下。王树东等^[36]也研制出了一种新型的负载型贵金属Pd催化剂,可将O₂含量从3%~12.6%降至0.1%以下。

催化燃烧脱氧技术是目前煤层气利用的通用技术,该技术在工业上也有所应用,但主要适用于CH₄浓度较高的煤层气中O₂的脱除。当煤层气中CH₄浓度低于30%时,由于O₂燃烧需消耗部分CH₄,且过程中又有少量CH₄发生裂解,降低了混合气中CH₄的含量,同时产生了新的杂质气体,增加了后续操作过程和循环次数,致使从经济上来说效率是不高的。

2.1.2 催化转化脱氧

由于采用催化燃烧脱氧时,煤层气的含氧量越高,输出气体的冷气效率越低,同时降低了原料气中CH₄的浓度。为了提高冷气效率或减少原料气中CH₄的损失,可以向煤层气中混入一定量的水蒸气或氢气,采用加水蒸气(或氢)催化转化脱氧的方法对煤层气进行脱氧。

水蒸气催化转化脱氧是在催化剂作用下,煤层气中部分CH₄与O₂反应的反应热使部分CH₄与水蒸气反应,转化为CO和H₂,通过废热锅炉回收热量和副产蒸汽,可以有效提高脱氧时的冷气效率,如陶鹏万等^[37]研究发现,加水蒸气除氧的冷气效率比不加水蒸气提高很多,特别是对于含氧量较高的煤层气;当CH₄含量为30%时,冷气效率提高了21%。反应所用催化剂为以SiO₂或Al₂O₃为载体的Ni系催化剂。该法主要适用于对气体热值适应较宽且需要加压至较高压力的领域。

而加氢催化转化脱氧时,煤层气中的O₂与加入的氢气在催化剂作用下生成水,达到除去煤层气中O₂的目的,又减少了原料气中CH₄的损失。反应中所使用的催化剂,活性组分以钯、铂、银等为主,载体主要有树脂、氧化铝、氧化镝和碳纤维。该技术要求有稳定的氢源,对氢气的制备和储存提出了一定的要求。

2.1.3 PSA脱氧

PSA脱氧是利用材料对O₂和N₂、CH₄吸附能力的差异达到脱除O₂的目的。该技术的关键是选择对O₂有高吸附量、高选择性的专用吸附剂。

有关煤层气分离用PSA脱氧剂,前人做了一些研究工作,如张晨^[38]发明了具有O₂选择性的混合导体陶瓷材料,利用晶格中的氧空位进行化学吸氧和脱氧,具有较高的氧吸附容量和氧选择性。达科特公司^[33]研制了一种具有阻爆性能的脱氧专用吸

附剂 DKT - 612,解决了脱氧问题。该公司同时建立了相应的 PSA 脱氧工艺,目前正在采取多种方式对含氧煤层气脱氧技术进行更深入的考察和研究,以确保脱氧工艺的安全生产。

与其它脱氧方法相比,PSA 脱氧具有多方面的优势:安全性能高;CH₄ 回收率高;装置灵活性高等,但也存在对设备的要求高,能耗高等问题。若能很好的解决这些问题,将大大提高 PSA 技术应用于含氧煤层气脱氧的经济效益。

催化燃烧脱氧虽经济效率不高,但仍是目前工业最常用的脱氧技术;催化转化脱氧可以弥补催化燃烧脱氧的不足,但工艺较为复杂,成本也较高;而催化剂的研发是这两种脱氧技术应用的关键,目前催化剂的研究正朝着高效、低廉的方向发展。PSA 脱氧是新兴起的脱氧技术,脱氧效率高,虽研究较少,但发展前景良好。采用上述脱氧方法将煤层气中的 O₂ 彻底脱除后就可进行后续的分离。目前对于 CH₄/N₂ 的分离提纯,开发和研究的技术主要有低温深冷分离技术、合成水合物技术、溶剂溶解吸收技术、膜分离技术和 PSA 分离技术等,多位学者对此进行了较为全面的概括与总结^[4~5,39~40],这里就不再赘述。

3 新型的低浓度含氧煤层气分离技术

由于低浓度煤层气中 O₂ 含量较高,一般为 10% ~ 15%,采用传统的高压吸附、低压解吸 PSA 工艺,在一定温度和压力下容易发生爆炸,而常压吸附、低压解吸的 VPSA 流程则可以大大降低爆炸的安全隐患。

自 1983 年 A. G. Bager 提出 VPSA 技术以来,一些学者对其在煤层气分离方面做了相关的研究^[41~42],主要针对高 CH₄ 浓度煤层气,而对于低浓度煤层气(CH₄ 浓度低于 30%)的分离提纯研究较少,主要是刘应书教授课题组^[43~44],采用活性炭和炭分子筛的混合吸附剂,在双柱 VPSA 装置上,将 CH₄ 浓度为 20% 煤层气中的 CH₄ 和 O₂ 同时吸附,尾气中 CH₄ 体积分数低于 5%,处于甲烷爆炸下限之外,消除了操作过程中的安全隐患。但该技术将 CH₄ 和 O₂ 同时浓缩,在后续的分离过程中还要对 CH₄ 和 O₂ 进行分离,仍存在一定的安全隐患,并增加了操作循环的次数和能耗。

虽然 VPSA 技术具有运行压力低、原料气获取方便、自动化程度高和运营费用低等优势,但低压下吸附剂对 CH₄ 的吸附容量低,需增加循环次数才能将 CH₄ 含量提高到一定的浓度,应用于低浓度含氧

煤层气的分离提纯还不够经济。若能开发出对 CH₄ 具有高吸附容量和高选择性、价格低廉的吸附剂,并采取一定措施保证操作过程的安全,如开发出具有防爆功能的 CH₄ 吸附剂,VPSA 技术应用于低浓度含氧煤层气的分离提纯将取得较快发展并实现工业化。

4 结语

(1) 直接分离技术中,深冷液化分离技术发展较为成熟并已实现工业化,但能耗大,且仅对 CH₄ 含量高的煤层气分离提纯有经济意义;合成水合物技术和膜分离技术尚处于研究探索阶段;PSA 技术适用性强、成本低,但产品的纯度和回收率有待进一步提高。

(2) 先脱氧再分离技术中,目前最为常用的脱氧技术是催化燃烧脱氧技术,但仅在 O₂ 含量较低的高浓度煤层气中具有高的经济效率;针对 O₂ 含量较高的低浓度煤层气,催化转化脱氧技术较宜;PSA 脱氧技术脱氧效率高,但能耗大;高活性、高选择性脱氧专用催化剂及吸附剂的研制是脱氧技术的关键。

(3) 新型的针对低浓度含氧煤层气的 VPSA 技术可以降低爆炸的安全隐患,该技术实现工业化的关键是对 CH₄ 具有高吸附容量和高选择性、价格低廉的吸附剂的研制。

有关含氧煤层气分离提纯的研究虽然取得了一定的进展,但还不能完全排除爆炸的安全隐患并有效降低操作的能耗。随着分离技术的不断发展,VPSA 技术将是含氧煤层气分离提纯的研究方向,尤其是该技术工业化应用的关键—高容量、高选择性并具有防爆功能的吸附剂值得进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 翟光明,何文渊. 煤层气是天然气的现实接替资源[J]. 天然气工业,2004,24(5):1~3.
- [2] 毛庆国,陈贵峰,谢华,等. 中国煤层气利用途径[J]. 洁净煤技术,2009,15(4):14~16.
- [3] 马晓钟. 煤矿瓦斯综合利用技术的探索与实践[J]. 中国煤层气,2007,4(3):28~31.
- [4] 王长元,王正辉,陈孝通. 低浓度煤层气变压吸附浓缩技术研究现状[J]. 矿业安全与环保,2008,35(6):70~72.
- [5] 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.
- [6] 何国志,刘昕. 贵州西部煤层气化工利用设想[J]. 贵州化工,2001,26(增刊):10~15.
- [7] 林文胜,高婷,席芳,等. 煤层气液化技术研究进展

- [J]. 制冷学报, 2011, 32(4): 1–8.
- [8] 陶鹏万, 王晓东, 黄建彬. 低温法浓缩煤层气中的甲烷 [J]. 天然气化工, 2005, 30(4): 43–46.
- [9] 杨克剑. 含氧煤层气的分离与液化 [J]. 中国煤层气, 2007, 4(4): 20–22.
- [10] 李秋英, 巨永林. 含氧煤层气的液化精馏方法 [P]. 中国专利: 101922849A, 2010–12–22.
- [11] 高婷, 林文胜, 顾安忠, 等. 利用吸附余压预冷的煤层气氮膨胀液化流程 [J]. 天然气工业, 2009, 29(2): 117–119.
- [12] 高婷, 林文胜, 顾安忠, 等. 吸附余压预冷的煤层气混合制冷剂液化流程 [J]. 化学工程, 2012, 38(2): 1–4.
- [13] Arastoopour H. University of Indonesia Gas Engineering Program. Institute of Gas Technology. Chicago, Illinois 60616, U.S.A., 1982.
- [14] 陶鹏万. 煤矿区煤层气低温分离液化工艺功耗分析 [J]. 中国煤层气, 2009, 6(1): 37–41.
- [15] 肖露, 任小坤, 张武, 等. 低浓度煤层气含氧液化冰箱的研制 [J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(5): 19–21.
- [16] Happel J., Hnatow M A., Meyer H. The study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus [C]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1994, 715: 412–424.
- [17] 郝文峰, 樊栓狮, 王金渠. 搅拌对甲烷水合物生成的影响 [J]. 天然气化工, 2005, 30(3): 5–7.
- [18] 于新涛, 徐恒, 王树立, 等. 几类新型添加剂对气体水合物生成促进的研究 [J]. 天然气化工, 2011, 36(6): 15–20.
- [19] 徐锋, 吴强, 张保勇. 煤层气水合化的基础研究 [J]. 化学工程, 2009, 37(2): 63–66.
- [20] 孙志高, 马荣生, 郭升华, 等. 表面活性剂对甲烷水合物储气特性影响的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(7): 723–725.
- [21] 吴强, 王永敬, 张保勇. 表面活性剂 Tween-40 对瓦斯水合物生成热力学条件改变作用研究 [J]. 煤矿安全, 2006, (3): 5–8.
- [22] 郑志. 含氧煤层气膜法分离提纯的理论研究 [J]. 化学工业与工程, 2010, 27(6): 510–515.
- [23] 王树立, 郑志, 徐晓瑞. 含氧煤层气膜分离数学模型的建立与应用 [J]. 天然气化工, 2010, 35(6): 59–63.
- [24] 牟文荷, 罗新荣, 孟翠翠. 炭膜用于煤矿瓦斯提纯的新技术构想 [J]. 能源科技与管理, 2009, (3): 98–100.
- [25] 方华东. 孔隙缝及孔网络模型在炭膜气体分离中的应用 [D]. 大连理工大学, 2007.
- [26] 孟翠翠, 牟文荷, 罗新荣. 膜法分离净化煤层气的基础研究 [J]. 能源技术与管理, 2009, (5): 53–55.
- [27] 徐晓瑞, 王树立, 李恩田, 等. 管输煤层气净化的膜组件 [J]. 化工机械, 2011, 38(3): 273–275.
- [28] Davis M M., Gray R L., Kirit P. Process for the purification of natural gas [P]. US: 5174796, 1992–12–29.
- [29] Herbert E R., Knaebke K S., Huber M., et al. Separation of gases by pressure swing adsorption [P]. US: 5792239, 1998–08–11.
- [30] 龚肇元, 王宝林, 陶鹏万, 等. 变压吸附法富集煤矿瓦斯中甲烷 [P]. 中国专利: 85103557, 1986–10–29.
- [31] 李明, 慈红英, 王廷亮, 等. 煤层气直接富集甲烷的变压吸附方法 [P]. 中国专利: 101628198A, 2010–01–20.
- [32] 李广学, 王剑波, 王震, 等. 一种低浓度瓦斯变压吸附分级浓缩的方法 [P]. 中国专利: 101596391A, 2009–12–09.
- [33] 兰治淮, 刘青源, 余兰金. 变压吸附法提浓煤矿低浓度瓦斯过程中的脱氧及抑爆技术研究与应用 [J]. 中国煤炭, 2011, 37(3): 93–96.
- [34] 王树东, 王胜, 苏宏久, 等. 一种含氧煤层气催化脱氧工艺 [P]. 中国专利: 101613627A, 2009–12–30.
- [35] 陈耀壮, 曾健, 廖炯, 等. 一种耐硫脱氧催化剂及其制备方法及应用 [P]. 中国专利: 101301611A, 2008–11–12.
- [36] 王树东, 袁中山, 王胜, 等. 一种煤层气脱氧催化剂—其制备方法及应用 [P]. 中国专利: 101664679A, 2010–03–10.
- [37] 陶鹏万, 成雪清. 一种冷气效率高的煤层气脱氧方法 [J]. 中国煤层气, 2008, 5(3): 34–37.
- [38] 张晨. 一种氧吸收剂/制备方法及其应用 [P]. 中国专利: 101837278A, 2010–09–22.
- [39] 刘克万, 奎敏, 鲜学福. 变压吸附浓缩甲烷/氮气中甲烷的研究进展 [J]. 现代化工, 2007, 27(12): 15–18.
- [40] 聂李红, 徐绍平, 苏艳敏, 等. 低浓度煤层气提纯的研究进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(10): 1505–1511.
- [41] Vincent G. G., Mirza M. H., et al. Coal seam methane recovery by vacuum swing adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2001, (24): 189–196.
- [42] Olajossy A. Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2003, 81(4): 474–482.
- [43] 刘应书, 李永玲, 张辉, 等. 煤矿低浓度瓦斯及其分离富集技术 [J]. 气体分离, 2010, (1): 53–59.
- [45] 刘应书, 杨雄, 李永玲, 等. 一种低浓度瓦斯安全吸附富集的方法 [P]. 中国专利: 101732947A, 2010–06–16.

(下转第9页)

欢迎订阅《贵州化工》期刊

31.

- [11] 柯丽,冯静,张明森,等.甲醇转化制烯烃技术的新进展[J].石油化工,2006,35(3):205~312.
- [12] 张飞,姜健准,张明森,等.甲醇制低碳烯烃催化剂的制备与改性[J].石油化工,2006,35(10):919~924.
- [13] 李森,江洪波,翁惠新.几种催化剂对甲醇转化制低碳烯烃催化反应的影响[J].石油炼制与化工,2007,38(9):13~16.
- [14] 胡浩,叶丽萍,应未勇,等.国外甲醇制烯烃生产工艺与反应器开发现状[J].现代化工,2008,28(1):83~88.
- [15] 黄晓昌,方奕文,乔晓辉.甲醇制烯烃催化剂及其反应机理研究进展[J].工业催化,2008,16(1):21~26.
- [16] 宋庆峰,杨晓明.MTO工艺中分子筛催化剂的研究和应用进展[J].工业催化,2009,17(9):1~5.
- [17] 白尔锋.甲醇制烯烃用SAPO-34催化剂新进展[J].工业催化,2001,9(4):3~7.
- [18] James F Haw, Song Weiguo, David M Marcus, et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis [J]. Acc. Chem. Res., 2003, 36(5):317~326.
- [19] 陈松.金属原位改性ZSM-5分子筛的合成及其形貌特征[J].石油学报,2009(增刊):116~120.
- [20] Suhong Zhang, Bianling Zhang, Zhixian Gao. Methanol to Olefin over Ca-Modified HZSM-5 Zeolites[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49:2103~2106
- [21] 朱向学,刘盛林,牛熊雷,等.ZSM-5分子筛上C4烯烃催化裂解制丙烯和乙烯[J].石油化工,2004,33(4):320~324.
- [22] 刘克成,李玉玲.MgO改性HZSM-5催化剂上甲醇制烯烃反应性能研究[J].南阳师范学院学报,2007,6(3):33~34.
- [23] Pu S B, Inui T. Influence of crystallite size on catalytic performance of HZSM-5 prepared by different methods in 2,7-dimethylnaphthalene isomerization[J]. Zeolites, 1996, 17(4): 334~339.
- [24] 王茜,李增喜,王蕾.甲醇制低碳烯烃技术研究进展[J].工程研究-跨越科视野中的工程,2010,2(3):191~198.
- [25] 杨峰,吴瑛,周小平,等.甲醇制烯烃的新路线研究[J].天然气化工,2007,32(6):28~30.
- [26] Suzuki I, Namba S, Yashima T. Determination of external surface area of ZSM-5 tape zeolite[J]. J. Catal., 1983, 81(2):485~488.
- [27] Moller K P, Bohringer W, Schnitzler A E, Steen E Van, Oconnor C T. The use of a jetloop reactor to study the effect of crystal size and the co-feeding of olefins and water on the conversion of methanol over HZSM-5[J]. Micro. Mater., 1999, 29(1):127~144.
- [28] 赵毓璋,景振华.甲醇制烯烃催化剂及工艺的新进展[J].石油炼制与化工,1999,32(2):23~29.

Summarization of Study on Light Olefins Prepared from Methanol

YE Peng-long, LIU Fei, CONG Lun-gang, MEN Xiao-gang, CAO Jian-xin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: With the rise of the oil's price and the current situation of the methanol's excess capacity, the preparation technology for the light olefins using methanol as raw material has development prospect. The research level and development trend about the preparation technology for the light olefins using methanol as raw material at home and abroad were introduced in this paper.

Key words: methanol; light olefin; MTO; MTP

(上接第5页)

Research Progress of the Purification Technology for Oxygen-contained Coalbed Methane Gas

XIANG Guang-yan, PAN Hong-yan, ZHANG Yu, LIN Qian*

(Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: Present research situation and existing problems together with the prospect of development are reviewed, respectively from the direct separation technology and first deoxidization in separation technology. At the same time, the progress of vacuum pressure swing adsorption separation technology for oxygen-contained coalbed methane gas of low methane concentration is discussed, and it is indicated that the research of adsorbents with high capacity and selectivity is the key of the technology in industrial application.

Keywords: oxygen-contained coalbed methane gas; purification; vacuum pressure swing adsorption; adsorbent