



Separation of methane from low concentration coal bed methane by hydrate-based process

Qiunan LÜ^{1,2,3,4,5}, Xiaosen LI^{1,2,3,4,5*}, Gang LI^{1,2,3,4,5}, Zhaoyang CHEN^{1,2,3,4,5}

1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China

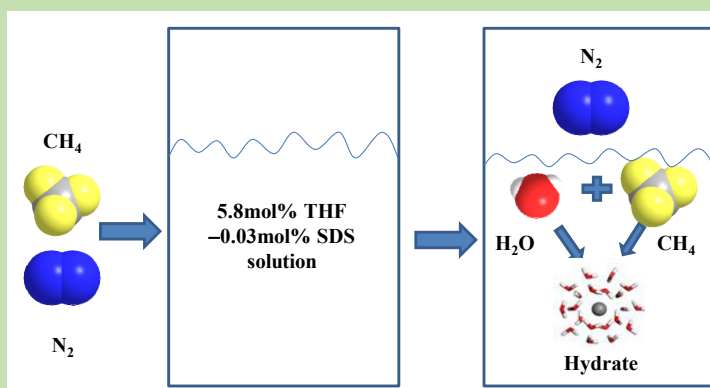
2. CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou, Guangdong 510640, China

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, Guangdong 510640, China

4. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China

5. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A method of separating and concentrating CH₄ from coal bed methane (CBM) by hydrate formation was proposed. The separation experiments of CBM simulation gas (13.11vol% CH₄+86.89vol% N₂) were carried out by adding promoter solution of 5.8mol% Tetrahydrofuran (THF)–0.03mol% Sodium dodecyl sulfate (SDS). The effect of pressure, temperature and reaction time on gas consumption, reaction rate, methane concentration



in the hydrate, methane recovery and separation factor were investigated. The concentrations of methane in the residual gas phase and the decomposed gas phase were determined by chromatographic analysis. The results indicated that the higher pressure, lower temperature, longer reaction time facilitated gas consumption, methane recovery and separation factor. With the increase of pressure, the recovery of CH₄ and the separation factor of CH₄ increased. It illustrated that higher pressure resulted in better separation efficiency for CBM. As the temperature decreased, nitrogen competed with methane to enter hydrate crystals, which led to the reduction of methane concentration in the hydrate phase. The temperature was the key factor affecting the methane separation factor, and the increase of temperature was propitious to improve the selectivity of methane hydrate. The maximum methane recovery rate was up to 98.65%, and the maximum separation factor was 14.83. With the increase of reaction time, the concentration of CH₄ in decomposition gas increased. This indicated that CH₄ and N₂ molecules entered the hydrate lattice with the reaction proceeding, but the amount of CH₄ entering the hydrate was more than that of N₂ in the later stage of the reaction. This technology can effectively separate methane from low concentration coal bed methane and was valuable to storage and transportation of CBM and to disposal of mine methane.

Keywords: hydrate; low concentration coal bed methane; methane; separation

收稿: 2019-01-23, 修回: 2019-04-08, 网络发表: 2019-04-29, Received: 2019-01-23, Revised: 2019-04-08, Published online: 2019-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51506203; 51736009; 51676196); 中国科学院天然气水合物重点实验室基金项目(编号: Y707ja1001)

作者简介: 吕秋楠(1982-), 女, 辽宁省鞍山市人, 博士研究生, 副研究员, 能源与环境工程专业, Tel: 020-87048054, E-mail: lvqn@ms.giec.ac.cn; 李小森, 通讯联系人, Tel: 020-87057037, E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn.

引用格式: 吕秋楠, 李小森, 李刚, 等. 水合物法分离低浓度煤层气中的甲烷. 过程工程学报, 2019, 19(6): 1129–1134.

LÜ Q N, Li X S, Li G, et al. Separation of methane from low concentration coal bed methane by hydrate-based process (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2019, 19(6): 1129–1134, DOI:10.12034/j.issn.1009-606X.219126.

水合物法分离低浓度煤层气中的甲烷

吕秋楠^{1,2,3,4,5}, 李小森^{1,2,3,4,5*}, 李刚^{1,2,3,4,5}, 陈朝阳^{1,2,3,4,5}

1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640

2. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640

3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640

4. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640

5. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘要: 向模拟煤层气(13.11vol% CH₄+86.89vol% N₂)中添加 5.8mol%四氢呋喃(THF)-0.03mol%十二烷基硫酸钠(SDS)促进剂溶液分离提纯煤层气, 考察了压力、温度、反应时间对气体消耗量、反应速率、分解气中甲烷浓度、甲烷回收率和甲烷分离因子的影响, 采用色谱分析法分别测定了 CH₄ 在剩余气相和分解气相中的浓度。结果表明, 压力增加, CH₄ 回收率增大, CH₄ 分离因子增大, CH₄ 分离效果越好; 温度是影响甲烷分离因子的关键因素, 温度降低, 氮气和甲烷竞争进入水合物晶体中, 导致水合物相中甲烷浓度降低; 温度升高有利于提高水合物对甲烷的选择性。甲烷回收效率最高可达 98.65%, 分离因子最大为 14.83。随反应时间增加, 分解气中 CH₄ 浓度升高。

关键词: 水合物; 低浓度煤层气; 甲烷; 分离

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)06-1129-06

1 前言

我国煤层气资源丰富, 埋深 2000 m 的煤层气地质资源量约为(3~3.5)×10¹³ m³, 与天然气储量相当^[1]。我国开采煤炭主要采用井下抽采, 抽采出来的煤层气压力低, 2/3 的煤层气中 CH₄ 体积分数低于 30%, 且混有空气^[2], 绝大部分直接排放到大气中, 排放量每年达 1.9×10¹⁰ m³, 相当于 2.0×10⁸ t 标准煤, 不仅造成了能源浪费, 还污染环境和破坏气候。因此, 提高煤层气的利用率对能源利用和环境保护具有重要意义。

为充分利用低浓度煤层气, 开发了大量煤层气分离浓缩技术, 目前, 煤层气分离浓缩技术可分为变压吸附法、低温精馏法、膜分离方法和水合物法等^[2,3]。水合物法作为一种新兴的分离技术手段, 其基本原理是根据不同气体形成水合物的难易程度不同, 使易生成水合物的组分优先进入水合物相中, 从而实现气体混合物分离。由于煤层气中 CH₄ 比 N₂、O₂ 等气体更易生成水合物, 因此可通过控制温压条件使 CH₄ 生成水合物而 N₂、O₂ 等不生成水合物, 从而实现 CH₄ 分离提纯。与传统分离方法相比, 水合物法具有压力损失小、成本低、反应条件温和、工艺简单、安全等优点^[4]。Zhong 等^[5-9]通过向溶液中添加四丁基氯化铵(TBAC)、四丁基溴化铵(TBAB)、环戊烷(CP)、十二烷基硫酸钠(SDS)使煤层气水合物生成压力降低, 可将 CH₄ 浓度至少提高 13%, 甲烷回收率约为 17%~34%。Sun 等^[1,10]研究了在 TBAB、四氢呋喃(THF)溶液中从煤层气中分离 CH₄, 甲烷回收率可达 34.06%以上, 水合物中气体储存量为 19~21 m³/m³。

Zhang 等^[11-13]在不同浓度的 THF 溶液中分离甲烷, 其中浓度为 1 mol/L 时效果最佳; 随后又向反应溶液中添加 SDS 和多孔载体海绵, 二者均可提高水合物生成速率, 海绵还增加了水合物的储气量, 但并未提高甲烷浓度。张保勇等^[14]利用 Raman 光谱分析了水合物相中客体分子的传递规律, 发现驱动力是影响水合物生长的重要因素, CH₄ 总是先于 N₂ 进入水合物大小孔穴。Li 等^[15]通过添加 THF 和 SDS 促进煤层气中甲烷水合物的生成, CH₄ 浓度由 50%提高至 69.93%, 回收率达 86.44%。Zhang 等^[16]利用干水在 274 K 和 10 MPa 下分离回收煤层气中的甲烷, 甲烷浓度由 20%提高至 33.67%, 回收率最高可达 38.15%, 平均分离因子为 2.47。Kiran 等^[17]在 1 MPa 及室温下, 在 5.88mol% THF 溶液中分离煤层气, 50~60 min 内 90%的气体形成了水合物。陈广印等^[18]利用连续分离混合气装置分离 50.44mol% CH₄+49.56mol% N₂ 混合气, 发现低温、高压、低原料气流量有利于 CH₄ 富集和回收, 富集后的 CH₄ 浓度可达 52.53mol%~64.24mol%, 回收率为 3.0%~19.4%。赵建忠等^[19]发现与 SDS 溶液相比, THF 溶液对含氧煤层气的分离与提纯效果较好。吴强等^[20,21]研究了 SDS、高岭土、表面活性剂 T40 和 T80 对煤层气水合物生成过程及 CH₄ 分离效果的影响, 这些添加剂均可缩短诱导时间、提高生成速率, 26vol%的煤层气经一级分离后, CH₄ 浓度可提高 12.4%~20.61%。关于煤层气分离的研究较多, 但大多是针对甲烷浓度高于 30%的煤层气, 且操作压力较大, 对低浓度煤层气的研究相对较少。因此, 有必要开展水合物法分离低浓度煤层气的实验研究。

本工作在 THF 和 SDS 混合溶液中对低浓度煤层气进行分离提纯。由于 O_2 含量较低, 且 N_2 和 O_2 生成水合物的条件较接近, 故用 CH_4+N_2 二元体系模拟煤层气的组成, 考察压力、温度、反应时间对气体消耗量、 CH_4 浓度、 CH_4 回收率和分离因子的影响。该技术可有效地从低浓度煤层气中分离甲烷, 为低浓度煤层气的技术研究和应用提供数据支持, 对煤层气储运和矿井瓦斯处理等具有参考价值。

2 实验

2.1 材料与试剂

实验气体为低浓度煤层气的模拟气(佛山华特气体有限公司), 其组成为 13.11vol% CH_4 +86.89vol% N_2 , 四氢呋喃(THF, 纯度 99.0%, 天津市富宇精细化工有限公司), 十二烷基硫酸钠(SDS, 纯度 99.9%, 天津富臣化工试剂有限公司), 蒸馏水由超纯水系统(南京超纯水技术有限公司)制得。

2.2 实验设备与分析仪器

用于研究水合物法分离低浓度煤层气反应动力学的实验装置如图 1 所示, 主要由反应釜、平衡釜、低温恒温水浴、数据采集系统组成。反应釜(江苏珂地石油仪器有限公司)由 316 不锈钢制成, 有效容积为 398 mL, 可承受最大压力达 30 MPa。平衡釜(江苏珂地石油仪器有限公司)为一密闭高压容器, 材质为 316 不锈钢, 容积 1000 mL, 最高使用压力 40 MPa。反应釜中的压力通过 Tescom ER3000 型气动 PID 压力控制阀(美国 Emerson Electric Co.)由平衡釜向反应釜补气保持恒定, 控制精度为 ± 0.02 MPa。反应釜侧面相对开设一对视窗, 在反应釜顶盖设置机械搅拌装置, 搅拌速率 50~3 500 r/min。反应釜和平衡釜均布置在恒温水浴中, 以控制温度, 工作温度范围 $-15\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 控制精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。所有数据通过 Agilent 数据采集板采集。用 GC522 气相色谱仪(上海伍丰科学仪器有限公司)分析气体组分。

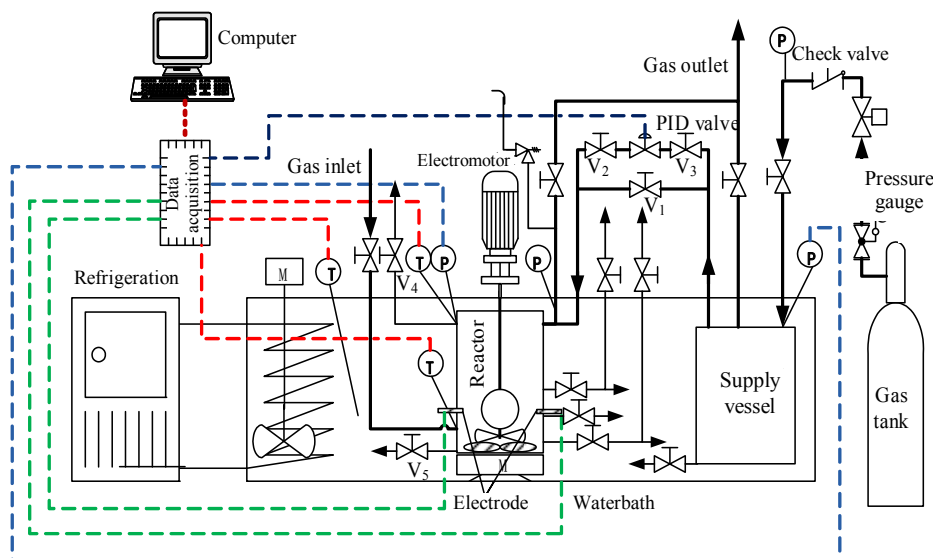


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.3 实验方法

2.3.1 水合物制备过程

实验前反应釜排空, 用去离子水将反应釜清洗 3 遍, 去除杂质, 用反应液润洗, 用实验气体吹扫 3 次, 抽真空。将 150 mL 5.8mol% THF-0.03mol% SDS 水溶液反应液注入反应釜内, 用实验气体吹扫 3 次。水浴降温, 待反应釜内温度冷却至实验温度, 向反应釜内注入实验气体至实验压力, 反应恒容。开启搅拌, 记录反应时间, 待反应釜内压力不再变化时, 反应结束。采样分析反应剩余气体组分。将剩余气体快速排掉, 水浴升温,

分解水合物。待水合物完全分解, 采集分解气进行组分分析。

2.3.2 甲烷回收率和回收因子

总气体消耗量由下式计算:

$$\Delta n_H = n_{H,t} - n_{H,0} = \left(\frac{pV}{zRT} \right)_{G,0} - \left(\frac{pV}{zRT} \right)_{G,t} \quad (1)$$

CH_4 回收率(%):

$$R = \frac{n_{CH_4}^H}{n_{CH_4}^{Feed}} \times 100\% \quad (2)$$

CH_4 分离因子:

$$F = \frac{n_{\text{CH}_4}^{\text{H}} n_{\text{N}_2}^{\text{G}}}{n_{\text{N}_2}^{\text{H}} n_{\text{CH}_4}^{\text{G}}} \quad (3)$$

式中, Δn_{H} 是反应结束时气体总消耗量(mol), p , V , T 分别为反应压力(Pa)、反应体积(m^3)、反应温度(K), z 是 SRK 状态方程的压缩因子, 下标 0 和 t 分别为初始时间和反应时间(min), 下标 G 为反应釜中的气相, $n_{\text{CH}_4}^{\text{H}}$ 和 $n_{\text{N}_2}^{\text{H}}$ 分别为水合物捕集的 CH_4 和 N_2 量(mol), 上标及下标 H 为反应釜中的水合物, $n_{\text{CH}_4}^{\text{Feed}}$ 是反应的 CH_4 总量(mol), $n_{\text{CH}_4}^{\text{G}}$ 和 $n_{\text{N}_2}^{\text{G}}$ 分别为反应结束时反应釜中剩余 CH_4 和 N_2 量(mol)。

水合物的分离因子越高, 反应体系和反应条件越利于 CH_4 与 N_2 分离; 分离效率越高, 反应体系和反应条件在气体水合物技术分离和提纯煤层气方面越具有工业应用价值。

3 结果与讨论

3.1 反应压力的影响

图 2 为温度 270.15 K 下压力对水合物形成过程气体消耗量和分解后 CH_4 的浓度的影响。由于从井下抽采出来的煤层气压力低, 为避免压缩气体而提高能耗, 反应压力选 0.13 和 0.14 MPa。压力由 0.13 MPa 升高到 0.14 MPa, 变化不大, 对气体消耗量影响不大。但随压力增大, 反应时间缩短, 水合物生成速率明显加快。压力增大, 分解气中 CH_4 浓度由 17.6mol% 提高到 19.19mol%。主要是由于压力增大, 水合反应的驱动力增大, 促使更多 CH_4 形成水合物, 压力对 N_2 的促进作用小于 CH_4 [14]。

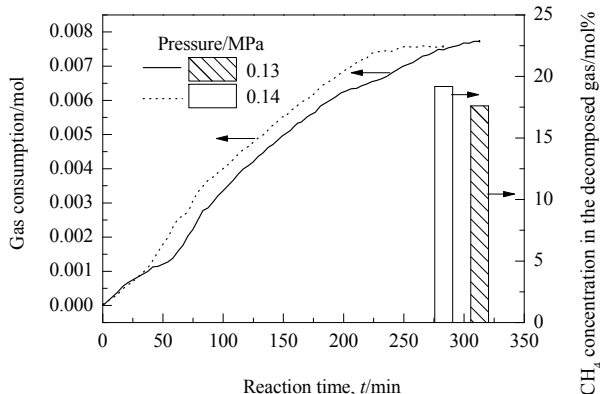


图 2 压力对水合物形成过程中气体消耗量和分解后 CH_4 浓度的影响

Fig.2 Effects of pressure on gas consumption and CH_4 concentration in the decomposed gas

压力对 CH_4 回收率和分离因子的影响如图 3 所示。可以看出, 压力升高, CH_4 回收率增大, CH_4 分离因子

增大, 表明压力越高, CH_4 越易分离, 水合物法分离混合气的工业应用价值越大。

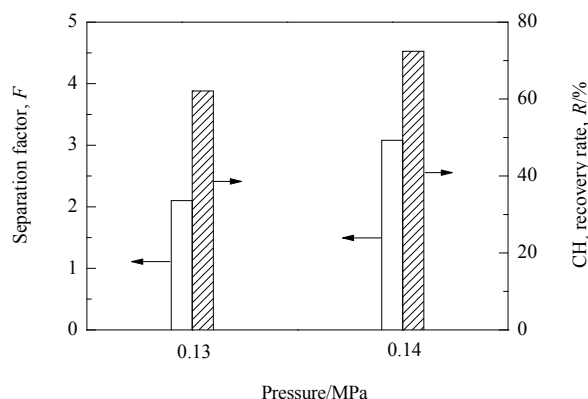


图 3 压力对 CH_4 回收率和分离因子的影响

Fig.3 Effects of pressure on CH_4 recovery rate and separation factor

3.2 反应温度的影响

图 4 为压力 0.13 MPa 下, 温度对水合物形成过程中气体消耗量和分解后 CH_4 浓度的影响。可以看出, 随温度升高, 气体消耗量减小。降低温度有利于提高水合物的生成速率。温度降低, 分解气中 CH_4 浓度降低。可能是由于温度降低, 氮气和甲烷竞争进入水合物晶体中, 导致甲烷浓度降低。温度升高, 加速了分子运动并降低了溶液的表面张力, 促进了 CH_4 分子进入水合物晶格中, 提高了混合气中 CH_4 的选择性, 从而提高了 CH_4 浓度。

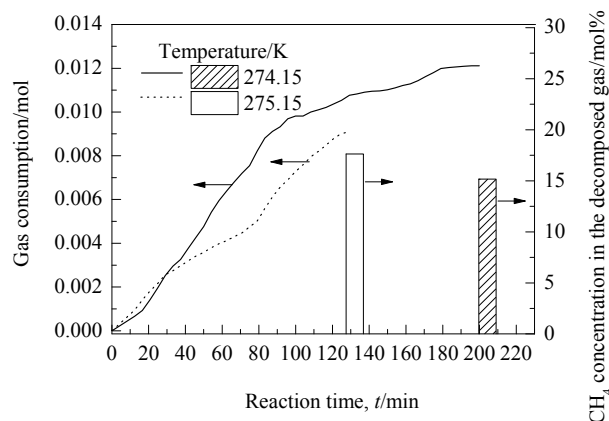


图 4 温度对水合物形成过程气体消耗量和分解后 CH_4 浓度的影响

Fig.4 Effects of temperature on gas consumption and CH_4 concentration in the decomposed gas

反应温度对 CH_4 回收率和分离因子的影响如图 5 所示。可以看出, 温度升高, CH_4 回收率和分离因子减小。温度由 274.15 K 升高到 275.15 K 时, CH_4 分离因子

由 14.83 减小到 3.37, 表明温度对 CH_4 回收率影响显著。这主要是由于提高温度, 降低了反应的推动力, 虽然提高了 CH_4 的选择性, 但混合气整体进入水合物晶格中的量减少, 导致 CH_4 回收率和分离因子减小。

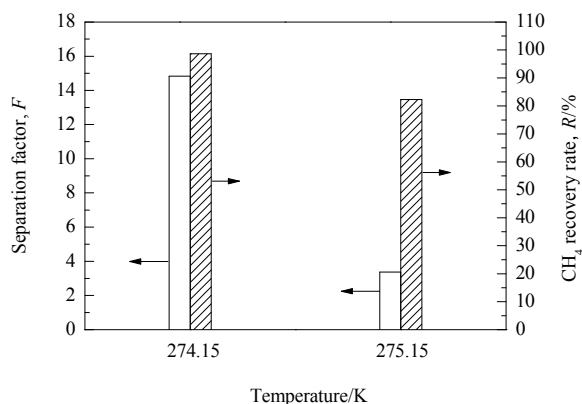


图5 温度对 CH_4 回收率和分离因子的影响

Fig.5 Effects of temperature on CH_4 recovery rate and separation factor

3.3 反应时间的影响

图6为压力0.13 MPa、温度275.15 K下, 反应时间对水合物形成过程气体消耗量和分解后 CH_4 浓度的影响。可以看出, 随反应时间增加, 气体消耗量增大, 分解气中 CH_4 浓度增大, 表明随反应进行, CH_4 和 N_2 分子不断进入水合物晶格中, 但反应后期进入水合物中的 CH_4 比 N_2 更多。

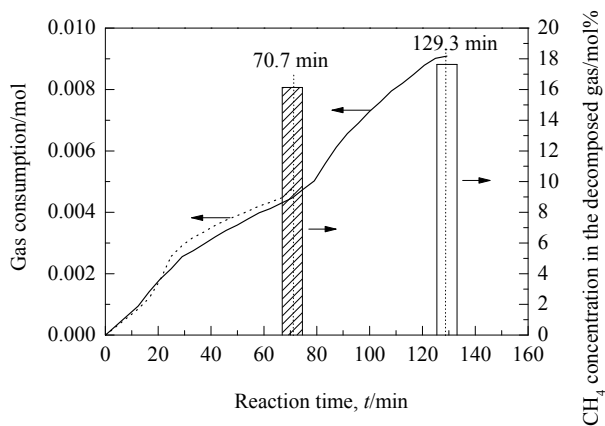


图6 反应时间对水合物形成过程气体消耗量和分解后 CH_4 浓度的影响

Fig.6 Effects of reaction time on gas consumption and CH_4 concentration in the decomposed gas

反应时间对 CH_4 回收率和分离因子的影响如图7所示。可以看出, 随反应时间增加, CH_4 回收率和分离因子提高。反应时间由 70.7 min 增加到 129.3 min 时, CH_4 回收率由 39.75% 升高到 82.28%, 表明反应时间对 CH_4 回收率影响显著。

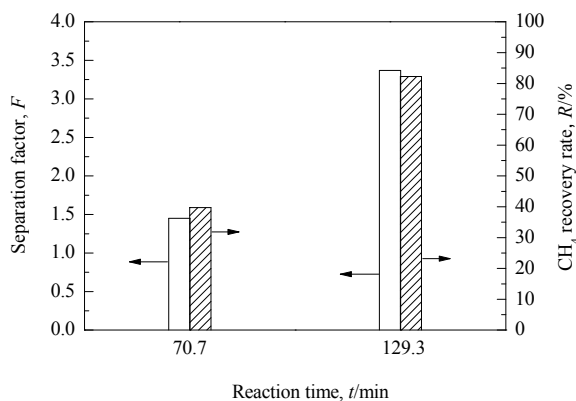


图7 反应时间对 CH_4 回收率和分离因子的影响

Fig.7 Effects of reaction time on CH_4 recovery rate and separation factor

对于低浓度煤层气, 原料气中 N_2 浓度较高, 需控制好反应压力和反应时间, 避免大量 N_2 进入水合物中, 降低分离效率; 另一方面, 反应压力过高, 经济性较差, 极大限制了水合物技术在煤层气中的应用。加入 O_2 的煤层气其实验过程和方法与 CH_4/N_2 混合气大致相同, 只需在反应结束时分析 CH_4 , N_2 和 O_2 在气相和水合物中的浓度。由于 O_2 和 N_2 水合物生成条件相近, 且真实气体中 O_2 含量较低, 因此只要控制影响水合物生成和 CH_4 分离效率的因素, 就能使更多的 CH_4 在水合物相中富集, 其它气体在气相中富集。因此该研究的结果对真实气体的分离仍具有指导意义。

对于低浓度煤层气分离, 今后还需开展以下工作: 研究水合物生成过程的微观机理, 从机理出发提高水合物对气体的选择性; 对促进剂种类和浓度进行优化, 提高分离因子和分离效率; 优化工艺条件, 确定适合工业应用的生成条件和工艺流程。

4 结论

在 5.8mol% 四氢呋喃(THF)-0.03mol% 十二烷基硫酸钠(SDS)复合溶液体系中研究了 13.11vol% CH_4 +86.89vol% N_2 混合气中 CH_4 气体的分离和提纯, 考察了压力、温度、反应时间对气体消耗量、生成速率、水合物相中 CH_4 浓度、分离因子和分离效率的影响, 得到如下结论:

- (1) 增大压力有利于提高气体消耗量和水合物生成速率, 有利于 CH_4 在水合物相中富集, 提高 CH_4 回收率和分离因子。
- (2) 降低温度有利于提高气体消耗量和水合物生成速率, 提高 CH_4 回收率和分离因子。温度升高, 水合物对 CH_4 的选择性增加。
- (3) 增加反应时间对反应速率无影响, 但可提高气体消耗量, 有利于水合物相中 CH_4 富集, 提高 CH_4 回收

率和分离因子。

参考文献

- [1] Sun Q, Guo X Q, Liu A X, et al. Experimental study on the separation of CH₄ and N₂ via hydrate formation in TBAB solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(4): 2284–2288.
- [2] 曲思建, 董卫国, 李雪飞, 等. 低浓度煤层气脱氧浓缩工艺技术开发与应用 [J]. *煤炭学报*, 2014, 39(8): 1539–1544.
Qu S J, Dong W G, Li X F, et al. Research and application of the low concentrated coal bed methane upgrading technique [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(8): 1539–1544.
- [3] 杨仲卿, 张力, 唐强. 超低浓度煤层气能源化利用技术研究进展 [J]. *天然气工业*, 2010, 30(2): 115–118.
Yang Z Q, Zhang L, Tang Q. Research progress in the utilization of ventilation air methane as an energy source [J]. *Natural Gas Industry*, 2010, 30(2): 115–118.
- [4] 朱耀剑, 梁海峰, 车雯, 等. 基于水合物法浓缩低浓度煤层气的研究进展 [J]. *现代化工*, 2013, 33(11): 31–35.
Zhu Y J, Liang H F, Che W, et al. Progress of condensation of low-concentration coal-bed methane based on hydrate-based [J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 33(11): 31–35.
- [5] Zhong D L, Wang W C, Zou Z L, et al. Investigation on methane recovery from low-concentration coal mine gas by tetra-*n*-butyl ammonium chloride semiclathrate hydrate formation [J]. *Applied Energy*, 2018, 227: 686–693.
- [6] Zhong D L, Ye Y, Yang C. Equilibrium conditions for semiclathrate hydrates formed in the CH₄+N₂+O₂+tetra-*n*-butyl ammonium bromide systems [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, 56(6): 2899–2903.
- [7] Zhong D L, Englezos P. Methane separation from coal mine methane gas by tetra-*n*-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate formation [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2098–2106.
- [8] Zhong D L, Ye Y, Yang C, et al. Experimental investigation of methane separation from low-concentration coal mine gas (CH₄/N₂/O₂) by tetra-*n*-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate crystallization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 14806–14813.
- [9] Zhong D L, Kun D, Jin Y, et al. Influence of cyclopentane and SDS on methane separation from coal mine gas by hydrate crystallization [J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(12): 7252–7258.
- [10] Sun Q, Guo X Q, Liu A X, et al. Experiment on the separation of air-mixed coal bed methane in THF solution by hydrate formation [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 4507–4513.
- [11] Zhang B Y, Wu Q. Thermodynamic promotion of tetrahydrofuran on methane separation from low-concentration coal mine methane based on hydrate [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(4): 2530–2535.
- [12] Zhang B Y, Cheng Y P, Wu Q. Sponge effect on coal mine methane separation based on clathrate hydrate method [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(4): 610–614.
- [13] Wu Q, Gao X, Zhang B Y. SDS effect on CH₄/N₂/O₂ hydrate formation rate for CMM separation and storage [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 201/202/203: 471–475.
- [14] 张保勇, 周泓吉, 吴强, 等. 不同驱动力下瓦斯水合物生长过程 Raman 光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 2768–2773.
Zhang B Y, Zhou H J, Wu Q, et al. Raman spectra characteristics of gas hydrate growth with different driving forces [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 2768–2773.
- [15] Li X S, Cai J, Chen Z Y, et al. Hydrate-based methane separation from the drainage coal-bed methane with tetrahydrofuran solution in the presence of sodium dodecyl sulfate [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 1144–1151.
- [16] Zhang Q, Li C W, Wu Q, et al. Effect of dry water on methane separation and recovery from coal mine gas based on hydrate [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 27171–27180.
- [17] Kiran B S, Sowjanya K, Eswarich V V, et al. Illustration of hydrate-based methane gas separation in coal bed methane type gas composition at lower pressures [J]. *Current Science*, 2018, 114(3): 661–666.
- [18] 陈广印, 孙强, 郭绪强, 等. 水合物法连续分离煤层气实验研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(4): 561–566.
Chen G Y, Sun Q, Guo X Q, et al. Experimental study on the continuous separation process of coal bed methane via forming hydrate [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2013, 27(4): 561–566.
- [19] 赵建忠, 赵阳升, 石定贤. THF 溶液水合物技术提纯含氧煤层气的实验 [J]. *煤炭学报*, 2008, 33(12): 1419–1424.
Zhao J Z, Zhao Y S, Shi D X. Experiment on the methane concentration from oxygen-containing coal bed gas by THF solution hydrate formation [J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(12): 1419–1424.
- [20] 吴强, 朱玉梅, 张保勇. 低浓度瓦斯气体水合分离过程中十二烷基硫酸钠和高岭土的影响 [J]. *化工学报*, 2009, 60(5): 1193–1198.
Wu Q, Zhu Y M, Zhang B Y. Effects of sodium dodecyl sulfate and kaolin on low-concentration mine gas hydration separation [J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(5): 1193–1198.
- [21] 吴强, 张保勇, 王海桥. 煤矿瓦斯固化防突及低浓度瓦斯固化分离新技术 [J]. *黑龙江科技学院学报*, 2010, 20(1): 23–27.
Wu Q, Zhang B Y, Wang H Q. New hydrate-based technique for coal and gas outburst prevention and low-concentration coal mine gas separation [J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology*, 2010, 20(1): 23–27.