

煤层气脱氧技术研究进展

张进华, 刘书贤, 秦 强, 何立新

(北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209)

摘要:煤层气是一种非常规天然气资源,近年来我国井下抽采煤层气利用率不足 40%,主要是由于低浓度煤层气得不到有效利用,低浓度煤层气富集利用是有效的解决途径,但是氧含量过高是限制煤层气利用的重要瓶颈。针对煤层气在利用过程中因为氧气存在带来的安全隐患和利用难题,介绍了我国煤层气资源概况,综述了近年来燃烧法、变压吸附、深冷分离等煤层气脱氧技术的研究进展,介绍了脱氧技术原理和相应催化剂、吸附剂等脱氧材料的进展情况。结果表明,催化燃烧法技术较为成熟,廉价、高反应活性催化剂的开发是提升脱氧效果的关键,用于低浓度煤层气脱氧需考虑 CH_4 消耗带来的经济性下降;碳材料燃烧法的关键在于温度的控制,减少工艺飞温造成的 CH_4 裂解;变压吸附法的核心在于高 CH_4/O_2 选择性吸附剂,选择性的高低直接决定了分离的可行性和经济性;对于深冷分离,需要低温条件并且能耗较大,适合大规模气源的处理;变压吸附和深冷分离均有一定的工业示范基础,但处理低浓度煤层气均存在穿越爆炸极限的风险,工艺的安全评估以及抑爆措施是进一步完善的重点;化学链燃烧法、非金属还原和膜分离目前均处于实验室初期探索阶段,有待进一步深入研究。最后指出除了各项技术不断完善以外,未来将根据气源浓度和脱氧后气体利用工艺需要来选择煤层气脱氧技术,根据各项技术的优缺点进行技术的耦合。

关键词:煤层气;脱氧;燃烧法;变压吸附;非金属还原;催化氧化

中图分类号:TQ53;TK9

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)05-0115-09

Research and development on deoxidation technology of coal bed methane

ZHANG Jinhua, LIU Shuxian, QIN Qiang, HE Lixin

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: Coal bed methane (CBM) is a type of unconventional natural gas resource. The utilization ratio of coal bed methane drained from underground is less than 40% since the low concentration CBM can not be used effectively. The enrichment of this low concentration CBM is an effective way to utilize. However, high content oxygen existing in CBM is an important bottleneck to restrict the utilization of CBM. In view of the existence of oxygen brings certain safety risks and utilization problems in the utilization process, this paper briefly introduces the general situation of CBM resources in china, and the research progress of CBM deoxidation technologies such as combustion, pressure swing adsorption and cryogenic separation was summarized. The principle of deoxidizing technology and the development of deoxidizing materials such as catalyst and adsorbent were introduced. The results show that the catalytic combustion technology is relatively mature, and the development of cheap and highly reactive catalysts is the key to improve deoxidation efficiency. The key of carbon material combustion method is to control the reactive temperature and reduce the methane cracking caused by the relatively high combustion temperature. The key of pressure swing adsorption is the adsorbent with high CH_4/O_2 selectivity. The selectivity directly determines the feasibility and economy of separation. For cryogenic separation, low temperature is required and energy consumption is large, which is suitable for large-scale gas source treatment. Pressure swing adsorption and cryogenic separation have certain basis in industrial demonstration, but there is a risk of crossing the explosion limit in dealing with the low concentration of coal bed methane, process safety assessment and explosion suppression measures are the focus of further improvement. Chemical-looping combustion, nonmetal reduction and membrane separation

收稿日期:2020-04-24;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.20042403

基金项目:北京低碳清洁能源研究院自主立项资助项目(CF9300200003)

作者简介:张进华(1987—),男,安徽亳州人,高级工程师,博士,研究方向为炭材料开发和煤气化相关煤转化技术。E-mail:

jinhua.zhang.x@chnenergy.com.cn

引用格式:张进华,刘书贤,秦强,等.煤层气脱氧技术研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(5):115-123.

ZHANG Jinhua, LIU Shuxian, QIN Qiang, et al. Research and development on deoxidation technology of coal bed methane [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 115-123.



移动阅读

ration are all in the early stage of laboratory exploration, which need to be further studied. In the end, it is pointed out that in addition to the continuous improvement of various technologies, the future needs to choose the coal bed methane deoxidation technology according to the advantages and disadvantages of each technology for technical coupling based on the gas source concentration and the enrichment process of deoxidization gas.

Key words: coal bed methane; deoxidation; combustion method; pressure swing adsorption; nonmetal-reduction method; catalytic oxidation

0 引言

煤层气是煤炭伴生的非常规油气资源,主要成分是 CH_4 、 N_2 、 O_2 和少量低碳烃类,以吸附态、游离态等形式赋存于煤层中。煤层气抽放由来已久,主要为了解决煤矿开采过程中可能带来的瓦斯突出事故,保证煤炭开采安全;抽放的煤层气中含有大量 CH_4 ,其温室效应是 CO_2 的 21 倍,直接排放对生态环境破坏极强;开发利用煤层气兼具资源、安全和环保 3 重功能,意义重大。煤层气抽采方式包括地面抽采和井下抽采,地面抽采的煤层气, CH_4 含量高,体积分数多在 90% 以上,类似于常规天然气,氧含量较低,可通过天然气管道直接安全输送利用。我国这种高品质煤层气资源较少,约占煤层气总量的 1% 左右^[1];目前开采的煤层气主要以井下抽采为主,抽采过程中混入大量空气, CH_4 体积分数多在 3%~60%,氧气体积分数 8%~20%,此外,还有大量无法直接利用的乏风瓦斯(CH_4 体积分数低于 0.75%)。

我国非常重视煤层气的开采和利用,近年来煤层气抽采量逐年增加;2017 年全国煤层气抽采量 178 亿 m^3 ,井下抽采量 128 亿 m^3 ,但利用率较低,总体利用率 52.81%,井下抽放煤层气利用率更低,仅有 38.28%。造成这一现象的主要原因是低浓度煤层气利用困难,只能焚烧和放空。为了利用这部分低浓度煤层气, CH_4 的富集提浓技术引起广大学者关注^[2],但是煤层气中含有大量氧气,常压下 CH_4 在空气中爆炸极限为 5%~16%,且随着压力的增加爆炸范围迅速扩大,这为低浓度煤层气富集利用带来一定困难。在空气或富氮空气氛围,根据 Coward 爆炸三角形,当 O_2 体积分数低于 12%, CH_4 混合气即不具有爆炸性;由于在富集过程中, O_2 可能处于富氧状态,吴剑峰等^[3]、李永玲等^[4]对常温常压爆炸三角形进行了 O_2 全浓度范围扩展,认为 O_2 对 CH_4 爆炸下限影响可忽略,对爆炸上限影响显著, CH_4 爆炸上限体积分数最高达 48.6%。因此,在富集利用前,将煤层气中的氧气脱除到较低水平将有助于煤层气提浓和实现工艺本质安全。

目前的脱氧技术主要有燃烧法、变压吸附、低温

深冷分离、非金属还原和膜分离法。笔者综述了近年各脱氧技术的工作原理、研究现状并对比了各技术的优缺点,最后对煤层气各脱氧技术进行展望。

1 燃烧法

燃烧法分为催化燃烧法和非催化燃烧法;催化燃烧法主要利用催化剂的催化作用,降低氧化反应所需温度,煤层气中的 CH_4 和 O_2 发生氧化反应,生成 H_2O 和 CO_2 ,达到耗氧的目的。非催化燃烧法主要基于半焦、焦炭、煤等含碳原料直接与煤层气中的 O_2 发生燃烧反应,生成 CO_2 和 CO 。

1.1 催化燃烧法

与碳基原料燃烧脱氧不同,催化燃烧法不需要额外的燃料,原料气中的 CH_4 直接与 O_2 在催化条件下反应,达到脱氧目的;该技术方法简单,是最早用于脱氧的技术。目前,催化燃烧法脱氧的研究主要集中在催化剂的开发,用于催化燃烧法脱氧的催化剂大致可分为贵金属、非贵金属 2 类。 CH_4 催化燃烧脱氧的机理较为复杂,其中基于贵金属催化机理,观点较为一致认为^[5]: CH_4 在催化剂表面遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机理吸附解离为甲基或亚甲基,然后与吸附态的氧直接发生反应生成 CO_2 和 H_2O ,或者先生成吸附态甲醛,然后与吸附态氧进一步生成 CO_2 和 H_2O 。国外最早针对催化脱氧的研究主要基于提高 CH_4 的燃烧效率;MIAO 等^[6]详细研究了添加不同含量的 Pt、Pd 助剂对催化剂 CH_4 燃烧催化活性的影响,发现 Pt 优于 Pd,且当添加量为 0.2% 时, $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化活性显著提高,着火温度降低到 218 $^\circ\text{C}$,甲烷 100% 转化温度为 360 $^\circ\text{C}$ 。COLUSSI 等^[7]采用浸渍法制备了 $\text{Pd}-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$, TIERNAN 和 FINLAYSON^[8]报道了 $\text{Pt}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,试验结果证明铈的加入可显著提高催化剂的活性,原因在于 CeO_2 具有较好的储氧能力,可促进 $\text{PdO}-\text{Pd}$ 的转换。国内由于煤层气资源丰富,王树东等^[9-10]以铂族贵金属 Pd、Pt、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种组合作为催化活性组分开发一种煤层气脱氧催化剂,可以将含 39.15% CH_4 和 12.6% O_2 的原料气中的 O_2 脱除到 0.1% 以下,转化率达 96% 以上;并形成了脱氧成套装备技术,在山西阳泉

完成了 300 Nm³/h 的工业示范。

由于贵金属资源缺乏,价格昂贵,近年来研究非贵金属催化剂实现 CH₄ 催化氧化逐渐成为热点,非贵金属催化剂主要包含铁系、铜系、锰系脱氧剂。西南化工研究院^[11-12]开发了以铁系(Fe/Co)、铜的化合物为主要活性组分的耐硫催化剂,适用于氧气体积分数为 3%~6% 的煤层气的脱氧处理,能将煤层气中的氧脱至 0.5% 以下。郝雪松等^[13]以雷尼金属(铁、钴、铜和镍中的一种)为活性组分,二氧化硅为载体开发出煤层气脱氧催化剂,具有活性高、处理量大的特点,在 400 ℃、空速 12 000~3 000 h⁻¹ 条件下可将含氧 10% 的模拟煤层气原料气中的氧体积分数降低到 0.1% 以下。陈耀壮等^[14]开发了 Mn/η-Al₂O₃ 脱氧催化剂,在 200 ℃、空塔线速 0.1 m/s 条件下可将含氧量 6 × 10⁻⁴ 的原料气脱除到 O₂ 体积分数 10⁻⁷ 以下,并维持 10 h 以上,脱氧容量达 33.9 mL/g,特别适用于烃类气体的深度脱氧处理。周福勋等^[15]开发了铜基催化剂,配置了不同浓度的模拟煤层气,在流化床上研究了各工艺条件对脱氧效率的影响,O₂ 转化率在 450 ℃ 达 95% 以上,出口氧体积分数小于 0.2%。刘志聪^[16]以镧钴钙钛矿为基础,引入 Er 进行了掺杂改性,考察了 CH₄ 浓度、O₂ 浓度、空速等因素对催化剂催化除氧性能的影响。LAUGEL 等^[17]在 SBA-15 介孔氧化硅上浸渍了不同含量了 Co₃O₄ 和 Mn₃O₄,发现负载 7% Co₃O₄/SBA-15 催化剂在 CH₄ 爆炸下限 5% 时催化活性最高,可与钙钛矿类催化剂相当。

贵金属催化剂具有较高的催化活性和较低的起燃温度,但需要可燃气体参与,造成原料气中 CH₄ 损失,加之贵金属成本较高,易失活;目前主要适用富燃贫氧原料气体的深度脱氧。非贵金属催化剂具有较好的耐热和成本优势,但是起燃温度相对偏高。总体而言,催化燃烧法脱氧技术较为成熟,但目前主要适用于高浓度 CH₄ 含量的煤层气脱氧,低浓度煤层气由于氧含量较高,CH₄ 损失较大使得经济性大大降低。未来高活性、低燃点的廉价催化剂依然是重点发展方向,同时为了提高整体经济性,有关煤层气脱氧催化剂反应器和反应工艺有待进一步研究。

1.2 非催化燃烧法

1.2.1 碳材料燃烧法

碳材料燃烧法主要利用含碳原料的燃烧反应脱氧,具有成本低,操作简单的特点。针对煤层气脱氧研究主要集中在国内,其中胡善霖等^[18]利用焦炭开发了一种煤层气脱氧工艺,通过循环部分脱氧后煤层气可以将原料气含氧量调节为 5%~9%,降低爆

炸风险;控制反应温度在 600~1 000 ℃,可将 O₂ 体积分数降低到 0.5% 以下,CH₄ 损失在 5% 以下。董卫果等^[19]以焦炭为原料,在管式炉中对低浓度煤层气进行了试验研究,温度在 700 ℃ 以下,O₂ 体积分数能降低至 1%,CH₄ 损失率小于 10%。张科达等^[20]筛选不同变质程度的煤为原料进行脱氧,发现反应活性好、热值低的煤种具有较好表现,CH₄ 裂解是造成 CH₄ 损失的主要原因,同时需考虑焦油捕集问题。由于焦炭的燃点较高,以焦炭为原料普遍存在反应温度高、CH₄ 裂解损失严重的问题;高温条件下温度控制的难度增加以及焦炭成本较高,导致目前还鲜见大规模示范案例报道。个别煤种虽然具有较高的反应活性和较低的燃点,但较高的挥发分导致产生大量焦油,增加了工艺的复杂性。

为了解决焦炭和煤带来的困扰,降低反应温度、减少焦油的产生,JING 等^[21]采用改性半焦为原料,在 150~400 ℃,可实现 O₂ 的基本脱出,且不发生 CH₄ 裂解损失。谢传金^[22]分别采用管式炉和微波加热煤矸石进行脱氧研究,最佳脱氧温度 650 ℃,气体流速 200 mL/min,O₂ 可以被完全脱除,但当温度超过 650 ℃,CH₄ 裂解率快速增加。任国平^[23]发明了一种用生物炭低温脱氧的工艺方法,在 350~600 ℃ 下,150~250 m³/h 流速通过反应床层,可将煤层气中氧体积分数从 10.2% 降低到 1.2%。

也有一些学者在反应器和工艺上进行了研究,张永发等^[24]发明了一种二级流化床非催化脱氧工艺,针对含氧体积分数在 3%~17% 的预热煤层气,采用半焦或长焰煤,在两级流化床反应器中,反应温度控制在 300~450 ℃,脱氧后产品气氧体积分数小于 1.5%。董卫果等^[25]发明了一种带水夹套的固定床反应器,炉体下部设有水封装置;处理 CH₄ 体积分数 28%~50% 的含氧煤层气,可以将氧体积分数降低到 0.5% 以下,CH₄ 损耗在 5% 以下。

1.2.2 化学链燃烧法

化学链燃烧法是一种新兴的技术,其基本思路是基于金属载氧体的传递原理,将传统燃烧反应分解为 2 个独立运行、循环操作的气固氧化-还原反应,避免燃料和氧气直接接触,可以实现无焰燃烧达到脱氧的目的,原理如图 1 所示。

化学链燃烧法由德国科学家 Richter 在 1983 年首次提出^[26],主要为了在热电厂领域降低气体燃烧熵变,提高能源使用效率。在 20 世纪 90 年代作为一种 CO₂ 捕捉和 NO_x 控制工艺进行研究。针对煤层气脱氧,近几年国内学者进行了初步探索,利用含氧煤层气代替空气,在氧化反应器内,金属载氧体和氧

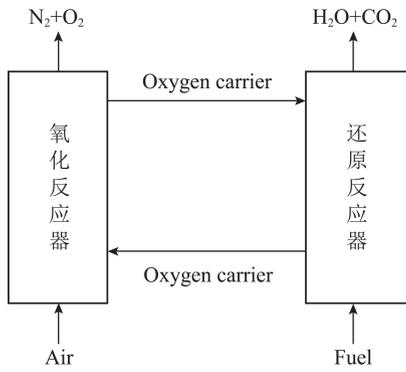


图1 化学链燃烧法基本原理

Fig.1 Scheme of the chemical-looping combustion

气反应达到脱氧目的,在还原反应器利用脱氧后的 CH_4 代替燃料进行还原反应。程刚^[27]制备了铜基载氧体并研究了工艺条件参数对煤层气脱氧效果的影响,发现进气流量和原料气含氧量对脱氧效果有

明显影响,250 ℃、274.8 mL/min 进气量条件下,氧气从 10% 脱除到 2% 以下,载氧体处理能力 1.1 L/g。

将 3 种燃烧法煤层气脱氧技术进行对比分析,见表 1。相对催化燃烧法,传统碳材料燃烧法温度较高, CH_4 损失主要基于高温反应带来的裂解,而不是 CH_4 的燃烧反应。碳材料燃烧法脱氧原理和含碳原料燃烧反应相同,技术成熟,能够将氧脱除到较低水平,但存在副反应;如何保证碳基材料稳定燃烧,又不会造成飞温是难题,采用高反应性煤和生物质为原料有助于降低反应温度,但需考虑焦油的脱除,同时,碳材料燃烧法脱氧的同时会产生 CO 、 CO_2 、 H_2 等杂质气体,为后续 CH_4 的分离提纯带来难度。化学链燃烧法是一种新兴技术,目前还处于实验室探索阶段,载氧体开发和如何减少还原反应器对燃料的消耗依然是后期进一步研发的重点。

表1 燃烧法煤层气脱氧技术对比^[28]Table 1 Comparison of coal bed methane deoxidation technology by combustion method^[28]

项目	催化燃烧技术	碳材料燃烧技术	化学链燃烧法
技术成熟度	成熟	中试阶段	实验室研究
投资	高	较高	较高
脱氧效果	好	好	一般
脱氧温度/℃	200~600	400~800	200~400
适用范围	高浓度煤层气	中、低浓度煤层气	高、中、低浓度煤层气
缺点	催化剂成本高、 CH_4 反应损失大	温度控制难,容易飞温导致 CH_4 裂解	脱氧和还原效率低

2 变压吸附法

变压吸附多基于物理吸附原理,利用吸附剂对气体混合物中各组分气体平衡吸附量、颗粒内外动力学扩散速率或微孔对各组分子的位阻效应的不同实现分离,不断循环改变压力,实现吸附剂的吸附和再生,保证待分离组分能够连续浓缩或纯化。该工艺技术对吸附剂依赖性较强,要求对 O_2 有较高的吸附容量和分离选择性。目前报道较多的吸附剂主要以活性炭和碳分子筛为主,活性炭基于吸附量差异的平衡效应分离;碳分子筛基于扩散速度差异的动力学效应分离。

早在 1986 年,龚肇元等^[29]报道了变压吸附法富集煤矿瓦斯气中 CH_4 的专利方法,活性炭为吸附剂,基于平衡分离效应在吸附压力最高为 1.0 MPa,可将煤层气中 O_2 和大部分 N_2 脱除, CH_4 体积分数提高到 95% 以上。利用该工艺方法,当期在河南焦作矿务局建立首套处理气量为 1.2 万 m^3/d 煤层气变压吸附装置^[30],利用 Skarstrom 循环工艺,可将煤层气中 CH_4 体积分数从 30.4% 提高到 63.9%,增加产

品气 CH_4 置换步骤后可提高到 93.7%。但当时限于市场前景不明朗和经济性较差未进一步推广。近年来,在国家政策的驱动下,取得了一些进展,其中达科特公司兰洽准等^[31]开发出脱氧专用吸附剂,0.2 MPa 下 O_2/CH_4 分离比大于 3,并提出相应的提浓的工艺,针对 20%~40% 的煤层气,首先在 0.2 MPa 下脱氧提浓到 CH_4 体积分数 40% 左右,然后 0.6 MPa 下进一步富集提浓, CH_4 体积分数 40% 以上的煤层气可直接在相对高压下富集提浓,产品气氧体积分数在 1% 以下。基于此技术,达科特 2012 年在山西瑞阳建立了 5 万 t/a 含氧煤层气液化天然气项目。煤层气主要成分 CH_4 、 N_2 、 O_2 动力学直径有所差异,具体见表 2,通过调整吸附剂的孔径,可让 O_2 和其他 2 种气体因扩散速度不同实现分离,由于均为非极性气体且动力学直径较为接近,吸附剂开发一直是研发的重点和难点。申培培^[32]在 VPSA 流程下比较了 5 种碳分子筛的脱氧效果,发现 CMS-1 具有最好的脱氧效果,产品气中 O_2 体积分数降低到 0.25%, CH_4 提浓幅度超 11.8%,回收率达 96.5%。党艳艳^[33]采用不同方法评价了 5 种碳

分子筛,结果发现 CH_4 在碳分子筛上的扩散速率大于 O_2 ,单床变压吸附装置在 0.4 MPa 条件下,可将 CH_4 纯度提高到 95%、回收率 76.22%、处理能力 $89.89 \text{ cm}^3/(\text{h} \cdot \text{g})$ 。李雪飞^[34] 基于自主开发的碳分子筛吸附剂,采用六塔变压吸附在吸附压力 0.3~0.5 MPa 下可以将 CH_4 体积分数 24.6% 和 35.0% 的煤层气氧体积分数降低到 1% 左右;并基于此技术 2015

表 2 关键气体组分的物理性质

Table 2 Physical properties of key component

物理性质	CH_4	O_2	N_2
动力学直径/nm	0.382	0.346	0.364
沸点/K	111.70	93.15	77.35
熔点/K	90.70	54.75	61.75

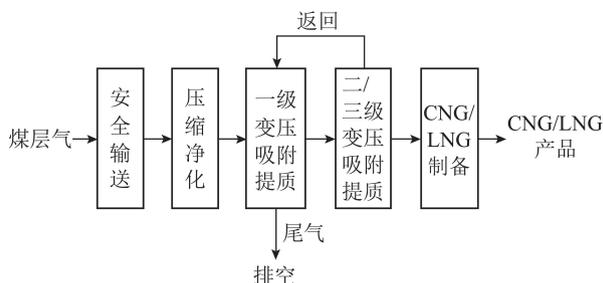


图 2 煤层气变压吸附提质浓缩利用工艺流程

Fig.2 Program of coal bed methane utilization by upgrading with PSA

也有一些学者持谨慎态度,如 ZHOU 等^[36] 以活性炭为吸附剂,通过试验和模拟进行了真空变压吸附分离 25% CH_4 -59% N_2 -16% O_2 混合气的工艺研究,并进行了全流程安全性分析;指出吸附塔内在吸附、均压和终升压过程中均存在较大范围的燃爆性区域分布,提出原料气加入惰性 N_2 , O_2 体积分数降低至 8.87% 才能保证提浓过程的安全。

综上,目前变压吸附技术采用合适的吸附剂可以实现 CH_4/O_2 的有效分离,技术较为成熟,是目前较早实现煤层气脱氧富集商业化示范利用的技术,具有自动化程度高、设备简单,投资占地较少的特点,开发对 CH_4/O_2 具有高分离选择性的吸附剂,进一步提高整体工艺经济性是未来开发的重点。虽然目前报道的变压吸附产品气中氧含量较低,在爆炸限以外;但是变压吸附原理决定了 CH_4/O_2 在吸附床层里不断波动,必然穿透爆炸区间,加之变压吸附需要的加压过程,扩大了常规 CH_4 的爆炸范围(5%~16%),在处理低浓度煤层气有较大的安全隐患,目前仍存在争议和分歧。

3 深冷液化分离

深冷液化分离技术是基于氧气和煤层气中其他气体沸点的不同(表 2),首先通过压缩、膨胀制冷将

年在山西阳泉建设了 1 万 Nm^3/d 煤层气制液化天然气项目,工艺流程如图 2 所示。OLAJOSSY 等^[35] 通过试验结合模拟研究了含氧煤层气在三塔真空变压吸附装置上的分离过程,在 278 K、0.3 MPa 下可将含 CH_4 55.2% 的模拟煤层气 CH_4 体积分数提高到 96%~98%,达到管道天然气的要求,在不同循环比条件下, CH_4 回收率可达到 86%~91%。

煤层气冷凝为液体,然后进行升温精馏,沸点低的气体优先析出,最终实现各馏分气体分离,获得高纯度的产品气。表 2 为关键组分的部分物理性质,煤层气深冷分离工艺流程如图 3 所示。

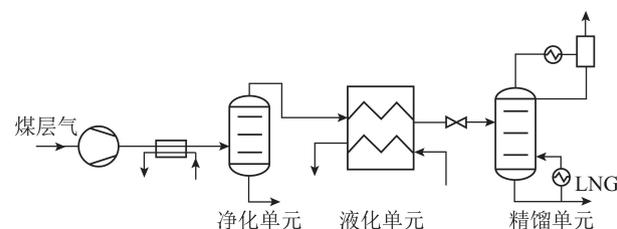


图 3 煤层气深冷分离工艺流程

Fig.3 Process of cryogenic separation of oxygen from coal bed methane

深冷分离国外研究较早,技术较成熟,20 世纪 80 年代,SWALLOW^[37] 采用深冷分离技术,将含 CH_4 69.9% 的天然气脱氮提纯到体积分数 95% 以上;但针对含氧煤层气处理近年来才逐步展开。杨克剑^[38] 开发了针对含空气煤层气的液化分离工艺及装备,采用单级精馏设备,在低温低压下操作,可将 CH_4 体积分数 50% 的含空气煤层气提纯到 99.9%;同时和山西阳泉煤业集团公司合作,在阳泉建立 4 300 万 Nm^3/d 的煤层气液化分离工业性装置,于 2007 年 8 月试车成功,产品气 CH_4 体积分数达到 99% 以上,可用于工业及民用。范庆虎等^[39] 针对大庆深煤层气气源条件(CH_4 占 68.8%, O_2 占 8.36%),对液化精馏工艺进行了模拟计算与比较分析,研究结果表明适当增加理论板数可以有效提高 LNG 中 CH_4 浓度,并以此为理论依据,于 2007 年 8 月在大庆庆深气田建立一套日产 5 m^3 LNG 的煤层气液化装置。2011 年中煤科工集团重庆院采用 MRC 混合制冷工艺,在 $-182 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.3 MPa 下直接进行含氧煤层气的分离和液化,处理 4 800 Nm^3/d CH_4 体积分数为 29%~31% 的低浓度瓦斯,生产 LNG

1.1 t/d, CH₄ 体积分数可达到 99% 以上, 回收率达 98.75%^[40]。

但是也有学者^[41-42]通过模拟指出精馏过程塔顶塔板处存在一定的安全隐患, 需精确计算加压过程和液化过程中 CH₄ 的爆炸极限, 确定最大允许氧含量, 精确控制混入常温原料气比例。朱菁^[43]和邓骥等^[44]通过控制含氧煤层气压缩机排气压力保证压缩和净化过程的安全, 提出引入 N₂ 循环降低氧含量保证精馏的安全, 但能耗有所增加。肖露和姚成林^[45]提出通过混气控制精馏塔塔顶气中的 CH₄ 含量高于爆炸上限以保证流程安全, 但会导致精馏塔塔顶气体中 CH₄ 浓度高, 大量 CH₄ 直接通过驰放气排放出去, 导致回收率较低。吴剑锋等^[3]基于爆炸三角形理论(图 4)和低温深冷液化含氧煤层气遇到的安全问题, 提出 3 种抑爆方法: 通过控制最低尾气出口温度, 将尾气浓度控制在 CH₄ 爆炸上限以上; 添加阻燃成分和预粗脱氧防止在分离过程中进入爆炸三角区, 降低氧含量来保证工艺安全。

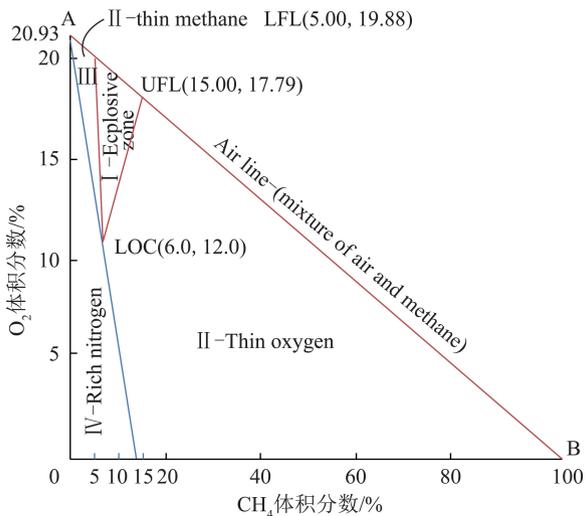


图 4 常压下 CH₄ 在空气中的爆炸三角区

Fig.4 Diagram of explosive triangle of methane in air under atmospheric pressure

低温深冷脱氧分离煤层气适用于中高浓度原料气, 具有产品气 CH₄ 纯度高、回收率高等优点, 但是该工艺装置复杂, 操作条件要求高, 整体设备投资较大, 运行费用高, 仅适合于大规模煤层气的处理。研发低压制冷流程, 消除在压缩、输送、净化、冷凝过程中存在的爆炸安全隐患; 通过工艺流程和理论研究, 明晰超低温条件下 CH₄ 点火能量和解决塔顶氧浓度超标难题是以后的重要研究方向。

4 非金属还原法

非金属还原法是利用金属硫化物(XS)与煤层

气中的 O₂ 发生反应, 生成硫酸盐(XSO₄)而脱氧, 硫酸盐在 CO、H₂ 等还原气氛下再生为硫化物, 脱氧剂恢复活性实现循环。所涉及的化学反应^[46]为 $XS + 2O_2 = XSO_4$, $XSO_4 + 4CO = XS + 4CO_2$ 。

目前非金属还原法报道的金属硫化物主要为 CaS 和 Na₂S。张艳等^[47]采用热重和固定床分别研究了 Na₂S 和 CaS 的脱氧特性, 发现 Na₂S 在 700 °C 以下即发生脱氧反应, 性能优于 CaS, 在 300 °C 可以将模拟煤层气氧体积分数从 10% 降低到 1% 以下。田芳等^[48]以 Na₂S 为脱氧剂, 自制 SDD 为脱氧催化剂, 在 180~380 °C、空速 100~190 h⁻¹ 条件下对低浓度煤层气脱氧, 然后在 600~630 °C 以 Fe₂O₃ 为催化剂对脱氧后生成的 Na₂SO₄ 进行 CO 还原, 证明生成的 Na₂S 可循环使用, 可将含氧 10.42% 的煤层气脱除到 1% 以下。侯鹏^[49]分别以高锰酸钾、铁盐和镍盐为助剂, Na₂S 为活性组分, 活性炭为载体制备了脱氧剂, 样品 AC-3 性能最佳, 在 350 °C, 300 min 内能将氧浓度降低到 1% 以下。张慧等^[50]制备了以活性炭为载体的硫化钠脱氧剂, 在低浓度煤层气流量 100 mL/min、反应温度 100 °C 条件下进行脱氧, 可将 O₂ 体积分数为 16% 的低浓度含氧煤层气脱氧至 0.1% 以下。HU 等^[51]采用过渡金属(Cu/Fe/Ni/Co)对脱氧剂 Na₂S/AC 进行浸渍改性并考察了脱氧活性, 结果表明添加过渡金属后, 反应活性和脱氧效率排序为 Co-Na₂S/AC > Ni-Na₂S/AC > Fe-Na₂S/AC > Na₂S/AC > Cu-Na₂S/AC, 除了 Cu 以外, 脱氧效率均有显著提升, 负载 Cu 脱氧效率小主要因为发生了硫的团聚和 Cu(OH)₂ 结晶。

目前, 关于在固体载体上负载硫化物脱氧的研究较少, 在环境治理领域有氧化法脱除废水中高含硫废碱液的一些经验可供借鉴。王婷婷^[52]研究了儿种催化剂条件下, 空气催化氧化 Na₂S 的效果, 结果表明活性炭负载 N-甲基咪唑磷钨酸盐催化效果最好, 硫离子首先被氧化成 SO₃²⁻ 和 S₂O₃²⁻, 再进一步氧化生成硫酸根 SO₄²⁻, 反应控制步骤是硫代硫酸根的氧化反应。ZERMERNO-MONTANTE 等^[53]研究了有无催化剂对硫化物氧化脱除反应影响, 无催化剂时诱导期短, 在 210 min 时硫化物完全氧化; 反应活性最高的催化剂为 Cu/二氧化硅和 V/斜发沸石, 催化剂显著改善硫化物氧化过程, 分别在 20 min 和 26 min 时达完全氧化。湿式氧化法脱 Na₂S 给煤层气脱氧提供了一个思路, 脱氧效率有待进一步研究。

非金属还原法既可以循环进行, 也无杂质气体产生, 具有脱氧率高, 成本低的特点, 是较好的发展

方向,目前还处于初期研发阶段,有待开发出更好的可循环金属化合物,相应的脱氧工艺和反应器有待深入研究。该技术目前的缺点在于需要高温下进行还原,对还原性气体有一定要求。

5 膜分离

膜分离法是将煤层气通过膜分离器,在膜两侧压力差驱动下,基于煤层气不同气体组分在膜内溶解扩散速度的不同,渗透速度快的气体在渗透侧富集,而速度慢的在进气端富集,最后使得 CH_4 和 O_2 、 N_2 分离。分离膜需具有较高的 O_2 选择性和透过性。

国内外膜分离在富氧、富氮、天然气纯化等领域研究较多^[54-56],已取得工业应用。BAKER 等^[57]提出了两步法膜分离提纯天然气中 CH_4 工艺,该工艺采用对 CH_4 有选择性的膜,经计算机模拟可将 CH_4 体积分数 81% 的天然气提纯到 96%。但由于 O_2 和 CH_4 分子直径接近,在煤层气脱氧分离上存在难度。

表 3 煤层气脱氧技术对比^[28]

Table 3 Comparison of coal bed methane deoxidation technology^[28]

项目	变压吸附	深冷液化	非金属还原	膜分离
技术成熟度	成熟	成熟	实验室研究	实验室研究
投资	较高	高	低	较高
脱氧效果	好	好	较好	一般
适用范围	中高浓度煤层气	中高浓度煤层气	中浓度煤层气	中低浓度煤层气
工艺安全性	吸附过程存在穿越爆炸限风险	精馏过程存在穿越爆炸限风险	无	工艺设计可避开爆炸限
缺点	吸附剂成本较高	投资运行成本高	还原效率低	膜分离性能较差

6 结语与展望

低浓度煤层气 CH_4 爆炸限覆盖范围大、氧含量高,是煤层气利用难点。目前研发重点集中在 CH_4 / N_2 分离,对脱氧研究相对较弱,仅依靠抑爆和防爆措施不是解决工艺安全性的根本路径,前期脱氧,尤其针对低浓度煤层气脱氧是安全利用的重要方向。

1) 催化燃烧、变压吸附和深冷分离方法已开展大量工作,脱氧效果好,在处理中高浓度煤层气方面取得了丰富的研究成果且有部分工业示范项目。但催化燃烧法的 CH_4 损失高,仅在处理较高浓度煤层气时具有较好的经济性;变压吸附和深冷分离法脱氧原理决定了在处理低浓度煤层气时有突破爆炸极限的可能,床层内气氛浓度波动的精确计算、工艺爆炸可能性仍有待进一步研究确认,如何通过工艺调整避开爆炸区间是研究的重要方向。

2) 碳材料非催化燃烧法工艺简单,脱氧效率高,但仍存在反应温度高、温度稳定控制难,且有杂质气体产生的问题;未来重点是可控温反应器或工艺开发,稳定较低反应温度和减少 CH_4 裂解。化学

王树立等^[58]选用中空纤维膜和聚丙烯多孔膜对含氧煤层气进行了试验,在常温和两侧压差 0.25 MPa 下,中空纤维膜优于聚丙烯多孔膜,对 O_2 体积分数 9.31% 的原料气,单级膜组件脱氧率可达 96%,但此时 CH_4 损失率高达 28%。郑志^[59]建立了中空纤维膜组件分离含氧煤层气的数学模型,计算表明经膜处理可将原料气中氧浓度从 10% 降至 1.86%, CH_4 体积分数由 52.38% 提高到 66.49%,避开爆炸极限,但依然存在 CH_4 浓缩幅度不高的缺陷。

非燃烧脱氧技术对比见表 3,变压吸附和深冷液化分离脱氧技术较成熟,非金属还原和膜分离用于煤层气的脱氧分离还属于研究起步阶段,膜分离效果差的根本原因在于缺乏机械性能好、高 O_2 选择性和渗透率的新型膜材料,这将是未来研发重点;由于膜分离效率和膜两侧压力差有关,处理高含氧量的低浓度煤层气存在一定安全隐患,在工艺开发过程中如何解决安全问题是技术关键点。

链燃烧、非金属还原和膜分离法还处于研究初始阶段,重点是开发高效载氧体、非金属还原剂和膜材料。

3) 未来的脱氧工艺将在不断完善各项脱氧技术的基础上,根据处理煤层气浓度、后续 CH_4 富集浓度要求、经济性等进行工艺选择或耦合。

参考文献 (References):

- [1] 王晶. 新一轮全国油气资源评价成果公布 常规油气资源总量稳定增长[J]. 国外测井技术, 2015(3):25.
WANG Jing. A new round of national oil and gas resources assessment results announced a steady increase in the total amount of conventional oil and gas resources [J]. World Well Logging Technology, 2015(3):25.
- [2] 杨颖, 曲冬蕾, 李平, 等. 低浓度煤层气吸附浓缩技术研究与发展[J]. 化工学报, 2018, 69(11):30-41.
YANG Ying, QU Donglei, LI Ping, et al. Research and development on enrichment of low concentration coal mine methane by adsorption technology[J]. CIESC Journal, 2018, 69(11):30-41.
- [3] 吴剑峰, 孙兆虎, 公茂琼. 从含氧煤层气中安全分离提纯甲烷的工艺方法[J]. 天然气工业, 2009, 29(2):113-116.
WU Jianfeng, SUN Zhaohu, GONG Maoqiong. Process for safe separation and purification of methane from oxygen-containing

- ning coalbed methane [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(2): 113-116.
- [4] 李永玲, 刘应书, 杨雄, 等. 等比例变压吸附法富集低浓度煤层气的安全性分析[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 804-809.
LI Yongling, LIU Yingshu, YANG Xiong, et al. Safety analysis on low concentration coal bed methane enrichment process by proportion pressure swing adsorption [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 804-809.
- [5] 苗飞飞, 毛东森, 郭晓明, 等. 甲烷催化燃烧催化剂的研究进展[J]. 应用技术学报, 2019, 19(3): 242-248.
MIAO Feifei, MAO Dongsen, GUO Xiaoming, et al. Research advances in catalysts for methane catalytic combustion [J]. Journal of Technology, 2019, 19(3): 242-248.
- [6] MIAO Shaojun, DENG Youquan. Au-Pt/Co₃O₄ catalyst for methane combustion [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31(3): L1-L4.
- [7] COLUSSI S, TROVARELLI A, GROPPI G, et al. The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(8): 1263-1266.
- [8] TIERNAN M J, FINLAYSON O E. Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 19(1): 23-35.
- [9] 王树东, 王胜, 苏红久, 等. 一种含氧煤层气催化脱氧工艺: CN101613627A [P]. 2009-12-30.
- [10] 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: CN101664679A [P]. 2010-03-10.
- [11] 廖炯, 陈耀壮, 胡善霖, 等. 一种含氧煤层气脱氧催化剂及其制备方法及应用: CN101322942A [P]. 2008-12-17.
- [12] 程耀壮, 曾健, 廖炯, 等. 一种耐硫脱氧催化剂及其制备方法及应用: CN101301611A [P]. 2008-11-12.
- [13] 郝雪松, 鲁树亮, 王秀玲, 等. 一种煤层气脱氧催化剂及其制备方法和应用: CN106607057A [P]. 2017-05-03.
- [14] 陈耀壮, 赵国强, 李洁, 等. Mn/Al₂O₃ 脱氧剂的制备及表征 [J]. 化工进展, 2013, 32(S1): 202-206.
CHEN Yaozhuang, ZHAO Guoqiang, LI Jie, et al. Preparation and characterization of Mn/Al₂O₃ deoxidizers [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(S1): 202-206.
- [15] 周福勋, 赵建涛, 张磊, 等. 含氧煤层气流化床催化燃烧脱氧特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(5): 523-529.
ZHOU Fuxun, ZHAO Jiantao, ZHANG Lei, et al. Catalytic deoxidation characteristic of oxygen-bearing coal mine methane in the fluidized bed reactor [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(5): 523-529.
- [16] 刘志聪. 煤层气除氧钴基钙钛矿型催化剂的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [17] LAUGEL G, ARICHI J, GUERBA H, et al. Co₃O₄ and Mn₃O₄ nanoparticles dispersed on SBA-15: Efficient catalysts for methane combustion [J]. Catalysis Letters, 2008, 125(1/2): 14-21.
- [18] 胡善霖, 廖炯, 曾健, 等. 一种煤层气焦炭脱氧工艺: CN101322942A [P]. 2008-12-17.
- [19] 董卫果, 徐春霞, 王鹏, 等. 煤层气焦炭燃烧除氧实验研究 [J]. 煤炭转化, 2009, 32(4): 74-77.
DONG Weiguo, XU Chunxia, WANG Peng, et al. Experimental study on the deoxidation of coal bed methane by using coke combustion method [J]. Coal Conversion, 2009, 32(4): 74-77.
- [20] 张科达, 王鹏, 董卫果, 等. 煤层气非催化燃烧除氧实验研究 [J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 109-112.
ZHANG Keda, WANG Peng, DONG Weiguo, et al. Experimental study on deoxidation of coalbed methane with non-catalytic combustion method [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 109-112.
- [21] JING R J, ZHANG Y F, WANG Y, et al. Study on deoxidation of coal-bed methane under low temperature [J]. Advanced Materials Research, 2013, 805-806: 1425-1428.
- [22] 谢传金. 加热煤矸石用于煤层气脱氧的工艺及动力学研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [23] 任国平. 一种煤层气用生物质炭低温脱氧法: CN102161924A [P]. 2011-08-24.
- [24] 张永发, 熊小晋, 刘俊, 等. 一种二级流化床煤层气非催化脱氧工艺: CN102719290A [P]. 2012-10-10.
- [25] 董卫果, 王鹏, 徐春霞, 等. 一种固定床煤层气非催化脱氧装置: CN101914402A [P]. 2010-12-15.
- [26] RYDEN M, LYNDFELT A, MATISSON T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2585-2597.
- [27] 程刚. 化学链燃烧法煤层气脱氧的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [28] 段国栋, 侯鹏, 窦利珍, 等. 含氧煤层气脱氧技术研究进展及评述 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2019(5): 123-129.
DUAN Guodong, HOU Peng, DOU Lizhen, et al. Research progress in deoxidation technology of oxygen-containing coalbed methane [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019(5): 123-129.
- [29] 龚肇元, 王宝林, 陶鹏万, 等. 变压吸附法富集煤矿瓦斯气中甲烷: CN85103557 [P]. 1986-10-29.
- [30] 郭璞, 李明. 煤层气中 CH₄/N₂ 分离工艺研究进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(7): 963-967.
GUO Pu, LI Ming. Research progress of separation of CH₄/N₂ in coal-bed methane [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(7): 963-967.
- [31] 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): 94-97.
LAN Zhihuai, LIU Qingyuan, YU Lanjin. Research and application of deoxidation and explosion suppression technology in the concentration processes of low-concentration CMM by PSA method [J]. China Coal, 2011, 37(3): 94-97.
- [32] 申培培. 含氧煤层气真空变压吸附脱氧的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [33] 党艳艳. 含氧煤层气的脱氧研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [34] 李雪飞. 低浓度煤层气变压吸附提质利用技术现状与展望 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(4): 19-24.
LI Xuefei. Status and prospect of quality upgrading and utilization

- technology by pressure swing adsorption of low concentration coal bed methane [J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(4):19-24.
- [35] OLAJOSSY A, GAWDZIK A, BUDNER Z, et al. Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2003, 81(4):474-482.
- [36] ZHOU Y, SHEN Y, FU Q, et al. Experiment, simulation and safety evaluation of vacuum pressure swing adsorption for CH₄/N₂/O₂ separation[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(2):724-728.
- [37] SWALLOW B R. Process for removing nitrogen from natural gas: US4352685[P]. 1982-10-05.
- [38] 杨克剑. 含空气煤层气液化分离设备: CN200952872[P]. 2007-09-26.
- [39] 范庆虎, 李红艳, 尹全森, 等. 低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. *天然气工业*, 2008(3):117-120.
FAN Qinghu, LI Hongyan, Yin Quanshen. Low concentration coalbed methane liquefaction technology and its application [J]. *Natural Gas Industry*, 2008(3):117-120.
- [40] 赵娜. 低浓度煤层气提纯技术与应用的研究进展[J]. *广东化工*, 2016, 43(20):133-135.
ZHAO Na. Research progress of purification technology in low-concentration CBM and its application [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(20):133-135.
- [41] 李秋英, 王莉, 巨永林. 含氧煤层气液化流程爆炸极限分析[J]. *化工学报*, 2011, 62(5):1472-1477.
LI Qiuying, WANG Li, JU Yonglin. Analysis of flammability limits for liquefaction process of oxygen-bearing coal-bed methane [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(5):1472-1477.
- [42] 李润之, 司荣军, 茅晓辉. 含氧煤层气脱氧液化系统爆炸危险性分析[J]. *中国煤层气*, 2010, 7(1):45-47.
LI Runzhi, SI Rongjun, MAO Xiaohui. Analysis of explosion risks of the deoxidizing liquefaction system for oxygen-bearing CBM[J]. *China Coalbed Methane*, 2010, 7(1):45-47.
- [43] 朱菁. 含氧煤层气直接深冷分离甲烷的安全工艺方法[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2014(3):57-62.
ZHU Jing. A safe process for purification of oxygen-bearing coal bed methane by direct cryogenic separation [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2014(3):57-62.
- [44] 邓骥, 诸林, 肖娅, 等. 含氧煤层气液化流程安全性分析与措施[J]. *石油与天然气化工*, 2014, 43(5):574-578.
DENG Ji, ZHU Lin, XIAO Ya, et al. Security analysis and measures for the liquefaction process of oxygen-bearing coal-bed methane [J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2014, 43(5):574-578.
- [45] 肖露, 姚成林. 低浓度煤层气液化分离装置的气源适应性试验研究[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(1):242-248.
XIAO Lu, YAO Chenglin. Experimental study on gas source adaptability of liquefaction device for low concentration coal-bed methane [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(1):242-248.
- [46] ZHENG M, ZHONG S, LI K, et al. Characteristics of CaS-CaO oxidation for chemical looping combustion with CaSO₄-based oxygen carrier [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12):13842-13851.
- [47] 张艳, 张永发, 张国杰. 含氧煤层气脱氧过程中硫化物的脱氧特性[J]. *煤炭转化*, 2009, 32(1):68-71.
ZHANG Yan, ZHANG Yongfa, ZHANG Guojie. Deoxygenation characteristic of sulfide oxidation in the process of oxygen-bearing coal mine methane [J]. *Coal Conversion*, 2009, 32(1):68-71.
- [48] 田芳, 张敬, 张艳, 等. 低浓度矿井煤层气 Na₂S 脱氧研究[J]. *煤炭科学技术*, 2012, 39(7):124-128.
TIAN Fang, ZHANG Jun, ZHANG Yan, et al. Study on Na₂S deoxidation of coal bed methane in low gassy mine [J]. *Coal Science and Technology*, 2012, 39(7):124-128.
- [49] 侯鹏. 含氧煤层气金属-硫化物/炭材料脱氧剂的制备及性能研究[D]. 太原:太原理工大学, 2019.
- [50] 张慧, 潘红艳, 赵敏, 等. 低浓度煤层气脱氧技术的研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2014, 43(4):44-48.
ZHANG Hui, PAN Hongyan, ZHAO Min, et al. Progress of deoxidization for low concentration coal bed methane [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2014, 43(4):44-48.
- [51] HU P, PAN H, LIN Q, et al. Modified with transition metals (Cu, Fe, Ni, Co) as efficient deoxidizers for O₂ removal from low-concentration coal bed methane [J]. *Energy Fuels*, 2018, 32:6136-6143.
- [52] 王婷婷. 硫化钠废碱液的催化氧化研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
- [53] ZERMENO-MONTANTE I, NIETO-DELGADO C, SAGREDO-PUENTE R D, et al. Catalytic wet air oxidation of sodium sulfide solutions; Effect of the metal-support and acidity of the catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(8/9):579-586.
- [54] BAKER R W, LOKHANDWALA K. Natural gas processing with membranes: An overview [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7):2109-2121.
- [55] PRAJAPTI P K, KANSARA A M, ASWAL V K, et al. High oxygen permeable Zeolite poly(dimethylsiloxane) membrane for air separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(42):48047-48060.
- [56] SCHOLEC C A, STEVENS G W, KENTISH S E. Membrane gas separation applications in natural gas processing [J]. *Fuel*, 2012, 96(1):15-28.
- [57] BAKER R W, LOKHANDWALA K A, WIJMANS J G, et al. Two-step process for nitrogen removal from natural gas: US 6425267[P]. 2002-07-30.
- [58] 王树立, 谭占廷, 马路. 含氧煤层气膜法脱氧实验[J]. *油气储运*, 2012, 31(8):585-587.
WANG Shuli, TAN Zhanting, MA Lu. Deoxidization experiment of oxygen coalbed methane with membrane method [J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2012, 31(8):585-587.
- [59] 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.
ZHENG Zhi. Theoretical research on separation and purification of oxygen-blend coal mine methane using membranes [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2010, 27(6):510-515.