

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

全域煤层气综合利用及梯级提质研究进展

李小敏^{1,2}, 周阳¹, 李世帅^{1,2}, 杨江峰¹, 李晋平^{1,2}

(1 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024; 2 怀柔实验室山西研究院, 山西 太原 030024)

摘要: 煤层气是重要的非常规天然气资源, 实现其高效利用对于优化能源结构、保障煤矿生产安全、进行温室气体减排有着重要意义。文章系统综述了全浓度煤层气综合利用及梯级提质(富集与提纯)技术的研究进展。依据不同浓度煤层气的组成特点, 通过高值化学品转化、燃烧及燃爆发电、氧化供热等不同途径, 分析了其在各应用场景中的适用性与发展现状。围绕中低浓度煤层气的梯级提质, 介绍了主流工艺的基本原理、研究进展和工业化应用现状。着重论述了变压吸附分离技术的最新成果, 包括高性能吸附材料的开发和变压吸附工艺的优化。最后表明, 全域煤层气综合利用技术虽然已初步形成, 但是还需要进一步提高系统集成与规模化, 以此推动煤层气资源的高效利用。

关键词: 全浓度煤层气; 煤层气利用; 甲烷; 分离; 梯级提质; 吸附

中图分类号: TE 09; TQ 028

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-17

Research progress on comprehensive utilization and cascade upgrading of full-concentration coalbed methane

LI Xiaomin^{1,2}, ZHOU Yang¹, LI Shishuai^{1,2}, YANG Jiangfeng¹, LI Jinping^{1,2}

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2 Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Coalbed methane (CBM), a significant unconventional natural gas resource, holds strategic importance for optimizing energy structure, ensuring the safety of coal mining operations and reducing greenhouse gas emissions through effective utilization. This review systematically examines the comprehensive utilization and cascade upgrading, including enrichment and purification, of CBM across the full concentration range. For comprehensive utilization, differentiated approaches are adopted for CBM with different CH₄ concentrations, encompassing chemical conversion, combustion and knock combustion power generation, and oxidation for heat supply. The applicability and technical bottlenecks of these methods in different application scenarios are analyzed. In addition, more promising high-value conversion pathways and direct energy conversion via solid oxide fuel cells offer new development directions for enhancing the economic viability and utilization efficiency of CBM. For enrichment and purification, with a focus on improving the quality and efficiency of low-to-medium concentration CBM, this review introduces the basic principles, research progress, and industrial application status of mainstream processes. The recent advances in pressure swing adsorption (PSA) separation technology are highlighted, including the design and

收稿日期: 2026-04-22 修回日期: 2026-07-10

通信作者: 杨江峰(1982-), 男, 博士, 教授, yangjiangfeng@tyut.edu.cn

第一作者: 李小敏(1998-), 男, 博士研究生, lixiaomin5619@163.com

基金项目: 国家自然科学基金区域创新联合基金重点项目(U25A20624); 山西省科技重大专项(202201080301003)

引用本文: 李小敏, 周阳, 李世帅, 杨江峰, 李晋平. 全域煤层气综合利用及梯级提质研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-17

Citation: LI Xiaomin, ZHOU Yang, LI Shishuai, YANG Jiangfeng, LI Jinping. Research progress on comprehensive utilization and cascade upgrading of full-concentration coalbed methane[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-17

development of high-performance adsorbents, continuous optimization of PSA processes, exploratory applications of machine learning, and recent progress in novel PSA techniques. Although a comprehensive utilization technology system for CBM across the full concentration range has begun to take shape, numerous challenges remain in safe and efficient utilization, system integration, and large-scale operation across different concentration ranges, particularly for ventilation air methane (VAM). Future research should further strengthen technological research and development to promote the efficient, clean, and large-scale utilization of CBM resources.

Keywords: full-concentration coalbed methane; coalbed methane utilization; methane; separation; cascade upgrading; adsorption

引 言

煤层气(CoalBed Methane, CBM), 又称煤矿瓦斯, 是一种广泛存在于煤层中的伴生甲烷(CH_4), 属于非常规天然气的重要组成。我国的煤层气资源储量排名前三, 已探明地质储量极为丰富, 埋深2000米以浅资源量达到了36万亿立方米^[1, 2], 因此煤层气在中国的战略价值显著, 不仅体现在缓解常规天然气供需矛盾方面, 更对构建清洁低碳能源体系具有关键作用。

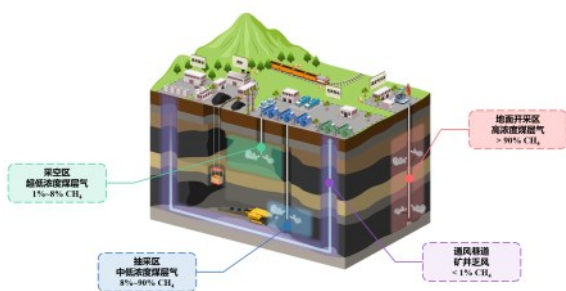


图1 全域煤层气开采及浓度分布示意图

Fig.1 Schematic of full-concentration coalbed methane extraction and concentration distribution

煤层气根据开采方式的差异, 呈现出显著的浓度梯度分布特征, 如图1所示。通过地面抽采技术直接获取的煤层气往往拥有较高的品质, CH_4 浓度普遍超过90%。除此之外的煤层气则是为了保障煤矿的生产活动安全而进行的抽采, 空气不可避免地被混入。其中, 煤炭开采前井下抽采的浓度较高, CH_4 浓度保持在8%以上, 其中部分气源的浓度达30%以上; 开采后的煤层中仍会释放出大量的 CH_4 , 浓度一般在1%~8%之间, 属于超低浓度煤层气, 因为利用困难通常被直接排放; 矿井乏风是在整个井下的生产活动中为工作人员提供安全保障所产生的, 通过送入空气使矿井工作环境中的 CH_4 浓度维持在1%以下, 年排放量约占煤炭领域 CH_4 排

放的80%, 利用难度最大^[3], 而煤层气的排放则占到人为 CH_4 排放量的30%以上^[4]。同时, CH_4 是仅次于二氧化碳(CO_2)的第二大温室气体, 其全球增温潜势为 CO_2 的28倍^[5]。随着国际社会对绿色环保、节能减排的日益重视, 对 CH_4 的监测和核算工作得到推进, 煤炭行业较为集中的 CH_4 逃逸控制成为实现“双碳”目标的重要抓手。因此, 煤层气的综合利用可实现能源安全、环境效益与经济价值的协同增益, 充分彰显其多重战略价值。

近年来, 随着我国对煤层气开发利用高度重视, 开采量和利用率得到大幅提升, 梯级综合利用趋势显著。考虑到更高的 CH_4 浓度往往可获得利用价值和经济效益的提升, 使得用于 CH_4 富集及提纯的工艺和技术研究也成为其高效利用的关键。对全域煤层气利用技术的最新研究和推广进展进行综述, 根据浓度梯度分别介绍了相对应的技术原理和研究现状, 并对富集及提纯技术发展现状进行了归纳总结, 为全域煤层气的综合梯级利用指明方向。

1 煤层气直接利用现状及研究进展

煤层气资源储量丰富, 具有典型的浓度梯度分布与抽采排放集中的特征, 针对不同浓度梯度煤层气开发差异化的直接利用技术, 是实现其高效利用的关键环节。基于开采及组分的差异, 通常可将其划分为: 高浓度煤层气($\text{CH}_4 > 90\%$)、中浓度煤层气(30%~90%)、低浓度煤层气(8%~30%)、超低浓度煤层气(1%~8%)及矿井乏风($\text{CH}_4 < 1\%$)。围绕不同浓度区间的特性, 目前已形成多元化的利用技术体系: 高浓度煤层气可通过天然气化工转化为基础原料, 也可用于制备LNG、合成油等, 并集成冷能回收; 中浓度煤层气适于高值化催化转化, 生产高端化学品, 或用于燃气发电与热电联供; 低浓度煤层气可借助专用内燃机发电并网, 或通过燃料电池技

术提升转化效率;超低浓度煤层气可采用燃烧器或催化设备直接供能,光催化转化技术为其高值化利用提供了新途径;矿井乏风则可通过蓄热氧化回收热量,或作为助燃介质实现减排降耗。基于煤层气的浓度梯度构建系统化、精细化且相互匹配的梯级利用技术体系,是充分挖掘其能源价值、提升经济效益并实现资源最大化利用的必然路径。

1.1 高浓度煤层气

地面直采高浓度煤层气中的 CH_4 浓度通常超过90%, N_2 与 O_2 等杂质气体含量较少,其组分与常规天然气具有高度相似的组成,因此在利用技术与天然气基本通用。一般通过输送管道、压缩天然气(CNG)、液化天然气(LNG)等形式进行运输,相应的技术也相当成熟,目前已有多个产气量较大的煤层气站点建设了煤层气液化工厂^[6]。

拥有更高能量密度的LNG通常被认为是天然气国际贸易的有效运输方式^[7]。传统的LNG供应链包括液化、运输、存储和再气化,液化过程储存的高品位冷能将在再气化过程中被再次释放,这部分冷能最广泛的再利用方式是低温发电技术^[8],如图2所示。LNG在工作介质做功发电的各种循环中可代替冷却水进行介质的冷凝,并且此时直接膨胀气化的天然气同样可推动涡轮做功进行发电,实现了LNG冷能的高效利用。此外,LNG的冷能也被用于空气分离^[9]和海水冷冻淡化^[10]等有大量制冷需求的工艺。

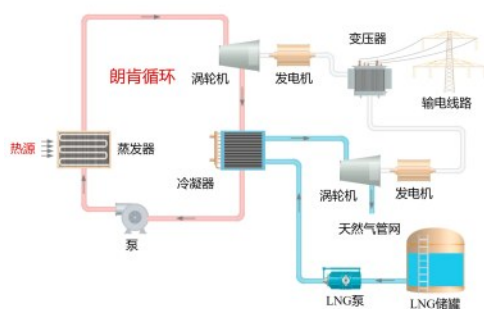


图2 液化天然气冷能通过朗肯循环利用^[8]

Fig. 2 Organic Rankine cycle with LNG cold energy utilization

此外,制合成油(GTL)也是天然气和煤层气等非常规天然气的主要应用之一^[11]。该技术通过气-液转化,在保持能源清洁的同时,大幅提升了能量密度和品质,为煤层气提供了更便捷、安全的储能方式^[12]。煤层气除了作为燃料能源使用外,也可作为原料进行一系列的化工生产,可转化为合成气,

低碳烯烃及其他高附加值的化学品,以其清洁、高效的特性在现代化工生产中占据不可或缺的地位,构建了多层级的产品体系和利用场景^[13]。

1.2 中浓度煤层气

1.2.1 直接催化转化 中浓度煤层气 CH_4 含量通常在30%~80%之间,并混合有4%~14%的 O_2 ,部分气源中还伴有不同比例的 CO_2 、 H_2O 。这种多组分共存的特性使其十分适宜作为原料参与多种方式的 CH_4 转化反应。以 H_2 和 CO 为主要组成的合成气,是生产氢气、醇类、合成氨、合成燃料等众多化工产品的主要原料。因此,有效实现低成本且大体量的煤层气到合成气及氢气的转化是中浓度煤层气综合利用的重要途径之一。 CH_4 的部分氧化(POX)技术是在800℃~900℃和2~4 MPa条件下进行的微弱放热反应^[14],所获得的合成气 H_2/CO 比例为2,十分适用于费托反应进一步生产甲醇和烃类产品。 CH_4 蒸汽重整(SMR)是目前技术最成熟、应用最为广泛的氢气生产工艺^[15], H_2/CO 比例为3,随后 CO 可进一步与蒸汽反应转化为额外的 H_2 与 CO_2 。干重整(DMR)技术以成本更低的 CO_2 代替了蒸汽重整中的水蒸气,与蒸汽重整工艺具有相近的反应机制和动力学特征,但需要更高的能源消耗^[16]。此外, CH_4 三重重整(TRM)技术将甲烷蒸汽重整、干重整和部分氧化整合于同一工艺流程中,该技术可直接以中浓度煤层气为气源进行合成气的生产,并且可在一定范围内灵活地调控 H_2/CO 比例以精准适配下游化工生产需要^[17]。目前,中浓度煤层气组分的多变性,及其所含有的 N_2 、 O_2 等杂质,使得多种催化重整耦合工艺的进料控制与能量平衡更具挑战性。

1.2.2 燃气轮机及内燃机发电 中浓度煤层气发电技术已十分成熟, CH_4 含量通常要求在30%~40%以上,作为煤矿企业清洁能源利用与温室气体减排的关键路径,已经被多数煤矿的大规模应用,其核心优势在于气源的高热值和燃烧相对稳定。目前,用于中浓度煤层气发电的方式主要包括燃气内燃机发电和燃气轮机发电。燃气轮机发电具有功率大、污染物排放量低等优点,其关键在于燃气初始温度的提升,发电效率随着燃气温度每升高100℃可增加2%以上^[18]。但燃气轮机需要体量大且浓度稳定的气源供应,更适用于供气稳定的大煤矿。燃气内燃机发电近年来逐步占据了燃气发电的主导地位,因其技术成熟度高、设备国产化完善、启动灵活以及对 CH_4 浓度波动的高适应性,成为 CH_4 浓度

波动、气源供应不稳定的中小型煤矿的最佳选择^[19]。在双碳目标的驱动和政策激励下,中浓度煤层气发电在效率提升,可靠性以及经济性等方面仍具有广阔发展前景。

1.3 低浓度煤层气

1.3.1 低浓度煤层气专用内燃机发电 低浓度煤层气 CH_4 含量通常在 8%~30% 之间,并混合着大量空气, O_2 浓度也达到了 14%~18%,给利用技术带来一定困难。随着低浓度煤层气发电技术的不断突破,甲烷所需浓度逐步下探至 8%,使得发电成为低浓度煤层气利用的主要方式之一^[20]。与中浓度煤层气不同,低浓度煤层气燃烧稳定性差,且浓度范围跨越了 CH_4 的爆炸极限(5%~15%),如何安全、高效、稳定地燃烧成为低浓度煤层气利用的关键。国内由胜利集团在 2005 年改良的内燃机发电技术,能够较精准地根据煤层气浓度进行空燃比例的自动调控,较好地解决了内燃机对低浓度煤层气浓度波动的适应性难题^[21]。随后,自动燃烧控制、低压进气、防回火措施等技术不断被完善,使得燃气内燃机发电技术被大量煤矿采纳并应用^[22]。此外,全国各地的许多煤矿都可开展了低浓度煤层气发电的相关建设,内燃机发电已然成为了目前最直接、最有效的低浓度煤层气利用方式。

1.3.2 固体氧化物燃料电池 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种拥有高效率、低污染的能源转换技术,可将燃料的化学能直接通过化学反应转化为电能,在能源领域具有广泛的应用前景,与其他传统的燃料电池技术相比,固体氧化物燃料电池技术具有高的燃料选择性和发电效率等优势^[23]。如图 3 所示,其工作原理是在阴极将氧气还原为离子形式,通过电解质膜将氧离子传输至阳极,从而在阳极与燃料发生氧化反应,释放电子^[24]。因此,可通过阳极材料的灵活设计针对性地适应不同的燃料类型。传统的燃料电池主要以高纯度天然气、氢气或合成气为燃料源,以确保燃料电池的稳定性和发电效率。而低浓度煤层气组分复杂多变,对固体氧化物燃料电池的可行性和运行稳定性都提出了挑战。Jiao^[25]等将 CH_4 浓度为 30% 的低浓度煤层气用于 SOFC 发电,验证了其作为燃料源的可行性,并在研究中发现,适量氧气的存在对反应起到了促进作用,表现出优于中高浓度煤层气的发电性能。部分研究表明,低浓度煤层气中的氧气有助于缓解阳极的积碳现象^[26],但其含量被要求限制在 5% 以下,额

外过多的氧气可能会导致非电化学氧化反应的进行,从而对电池性能造成影响。但距离规模化应用,固体氧化物燃料电池对烃类原料仍面临碳沉积导致阳极活性位点覆盖^[27]、硫化物引发的催化剂不可逆失活^[28]以及低浓度燃料传质受限所致的浓度极化^[24]等关键挑战需进一步解决。

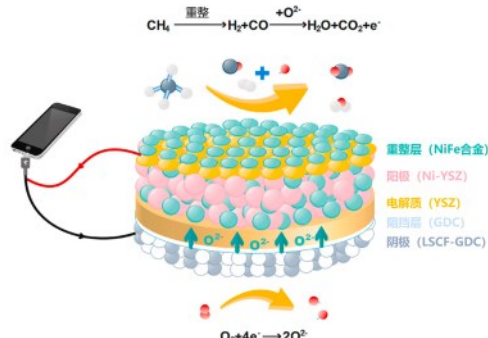


图3 甲烷固体氧化物燃料电池反应机理^[24]

Fig.3 Reaction mechanism of methane fueled SOFCs

1.4 超低浓度煤层气

1.4.1 直接燃烧技术 超低浓度煤层气 CH_4 浓度在 1%~8% 之间,直接燃烧是其最主要的利用方式之一,但由于极低的可燃物浓度,导致其存在点燃难度大,燃烧不稳定等问题。因此需要通过特殊的燃烧技术实现超低浓度煤层气的高效稳定燃烧,目前主要的直燃技术包括多孔介质燃烧和催化燃烧。多孔介质燃烧技术指在蜂窝状或填充床层等多孔介质中通过预混燃料进行燃烧的技术,该方式可通过惰性固体的热传导和辐射以及多孔介质中流动的反应物使热量高效扩散(图 4),因此具有良好的火焰稳定性、高的燃烧效率、较少的污染物排放,并且可增加燃料的贫燃极限范围^[29-30]。金属纤维燃烧器^[31]作为其中一类,因其针织金属纤维的热传导性能优异而轴向温度传导可控,使得燃烧器可在内部温度保持在 270℃ 以下的情况下实现表面的高温燃烧,这有效地保障了燃烧过程的安全性。催化燃烧技术通过催化剂的合理利用,大幅降低燃烧反应的活化能,从而使甲烷浓度低于 5% 的超低浓度煤层气在较低温度下的燃烧成为可能,且具有污染物排放少、燃烧效率高、燃烧过程稳定可控等优势^[32]。催化剂的开发是催化燃烧技术的关键,含有钯和铂等贵金属的催化剂已被广泛应用于超低浓度煤层气的研究^[33]。非贵金属催化剂,如金属氧化物、钙钛矿型、六铝酸盐型,由于其优异的氧化还原性、热稳定性、氧气存储能力以及低廉的成本,已成为贵金属

催化剂的有效替代方案,得到大量研究^[34]。但超低浓度煤层气种通常会含有灰尘、水、硫化氢等物质,这些杂质均对催化剂及直燃设备的正常和稳定使用起到严重影响。

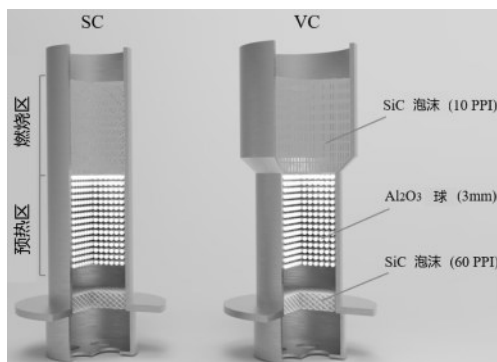


图4 多孔介质燃烧器示意图^[30]

Fig.4 Diagram of the porous medium combustion burner

1.4.2 甲烷光催化转化技术 CH_4 光催化技术可利用太阳能为唯一能量来源,在低温下实现C-H键的活化,通过高活性氧化物促进 CH_4 的部分氧化,生成高价值、易储运的液态含氧化合物,如图5所示^[35]。光催化技术可适用的 CH_4 浓度范围十分广泛,为超低浓度煤层气乃至矿井乏风的高质化利用提出了可行方案^[36]。

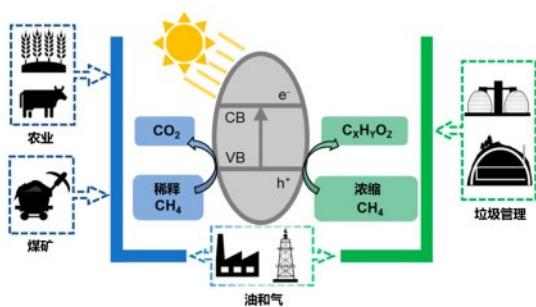


图5 甲烷光催化转化示意图^[35]

Fig.5 Schematic diagram of methane photocatalytic conversion

现有光催化 CH_4 部分氧化的研究多在低氧条件下进行,而针对氧含量较高的超低浓度煤层气,如何有效抑制过度氧化反应,是实现其高效转化的技术难点与研究重点。采用水溶剂体系被认为是一种可行方案,水有助于抑制活性中心的形成,并对催化剂表面的含氧化合物具有解吸作用,可有效避免过度氧化的发生。Fan等^[35]在量子尺寸的 BiVO_4 上进行了有水参与的 CH_4 光催化氧化反应,甲醇和甲醛的最高选择性达到96.6%和86.7%。此外,在催化剂表面引入合适的助催化剂可有效地调整对

O_2 的吸附和解离能力,从而降低 O_2 的过度活化可能性。Xu等^[37]发现,通过在 C_3N_4 表面共同修饰 Fe_2O_3 纳米团簇和单原子Fe,能够实现 O_2 选择性转化为 $^1\text{O}_2$,进而将光催化 CH_4 氧化产甲醇的选择性提高到98.5%。

1.5 矿井乏风

1.5.1 蓄热氧化技术 矿井乏风是煤矿 CH_4 排放的主要源头, CH_4 含量极低($<1\%$)、体量巨大,在收集和利用上均具有极大的困难。通常情况下, CH_4 浓度极低的乏风难以直接燃烧,仅当环境温度稳定维持在 1000°C 以上时,才能实现稳定的氧化反应并释放热量^[38]。针对该问题,研究人员成功设计出了热逆流氧化反应器(TFRR)用于乏风 CH_4 的蓄热氧化利用,可将 CH_4 利用浓度下限拓展至 $0.1\%\sim 0.2\%$ 。如图6所示,该装置的主要组成部分为陶瓷蓄热体,该蓄热体在初始条件下需要通过外部热源进行预热,乏风 CH_4 被送入预热的反应器中发生氧化反应并放出热量,再通过蓄热体进行热交换,通过周期性切换气流方向,利用蓄热体储存的热量维持装置高温自运行,剩余的高温废气可作为热源进行利用^[39]。通过逆流原理,极大地减少了热量损失,实现了乏风 CH_4 的自维持燃烧,并获得了部分可以利用的热源。基于此,将部分蓄热体更换为催化剂的催化逆流氧化反应器(CFRR)可有效降低反应所需环境温度^[40],部分典型可用于乏风 CH_4 的催化剂性能如表1所示。此外,预热直流催化氧化技术(CMR)在兼顾低反应温度的同时进一步减少了蓄热体的使用和换向阀的使用,减少了设备体积,增加了使用寿命^[41]。

1.5.2 辅助燃烧利用技术 在煤矿及下游的热电产业中,许多大型设备需要大量的空气供应,包括燃煤发电站、流化床锅炉等。矿井乏风的辅助燃烧技术指的就是将乏风代替部分空气用于燃烧反应,如此既起到空气提供氧气的功能,又可将乏风中少量的 CH_4 在燃烧过程中消耗掉,为反应所需的热能补充做出一定贡献,从而实现矿井乏风的利用。低浓度煤层气通过内燃机的发电过程需空气的参与,将乏风与低浓度煤层气掺混进行发电的技术已在中国得到应用^[20]。此外,乏风 CH_4 也是锅炉合适的辅助燃料,尤其是可容忍灰尘存在的燃煤锅炉,You等^[52]利用乏风 CH_4 作为循环流化床燃烧锅炉的辅助燃料进行了燃烧试验,流化床锅炉能够几乎完全消耗掉乏风中的 CH_4 ,出口的 CH_4 浓度仅为几ppm,并

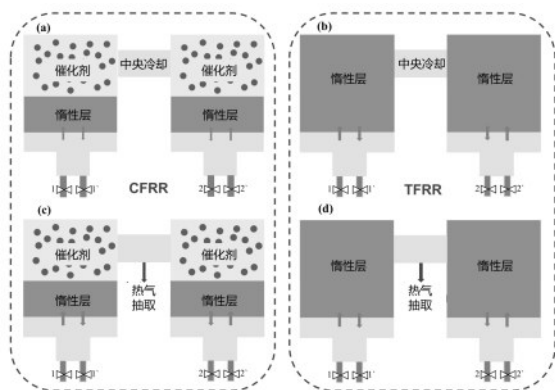


图6 各种带热回收的逆流反应器:中央冷却的(a)CFRR或(b)TFRR,带高温气体抽取的(c)CFRR或(d)TFRR^[40]

Fig.6 Various types of flow reversal reactors with heat recovery. (a) CFRR or (b) TFRR with central cooling and (c) CFRR or (d) TFRR with hot gas withdrawal

且乏风的高湿度并未对燃烧造成明显影响。

2 煤层气富集及提纯技术研究进展

随着国家“双碳目标”和“碳减排”政策的稳步推进,煤层气梯级利用的趋势日益显著。上文对不同利用技术的研究和应用进展进行了介绍,虽然不同 CH_4 浓度的煤层气都有了一定的应用技术,但中低浓度煤层气的应用主要集中在低价值的热能利用,并且在经济效益方面仍具有极大挑战。以“梯级提升 CH_4 浓度、逐级实现低浓度替代”为核心的提质利用方式,可进一步推动煤层气从粗放能源利用向精准资源开发与高值化转化升级,提升利用效率与效益(图7)。因此,对不同浓度煤层气的提质高值化利用也是煤层气综合利用的主要研究方向。煤层气的组成以 CH_4 和空气为主,此外还根据地质条件的不同含有部分 CO_2 、烃类物质以及少量的He,

通过预处理可以较为容易地去除掉 CO_2 等杂质,剩余的 CH_4 、 N_2 和 O_2 则为分离的主要目标,尤其是物理性质较为接近的 CH_4 和 N_2 。目前有关煤层气富集提纯的分离技术已经被国内外进行了大量报道,主要包括深冷分离技术、吸附分离技术、膜分离技术和气体水合物技术。

2.1 深冷分离技术

深冷分离技术,又称为低温精馏技术,是一种广泛应用于石油化工、空气分离、天然气处理与液化等领域的成熟分离技术(图8)^[53]。其分离原理是利用混合气中不同组分的沸点差异,通过提供适合的深冷环境使特定组分实现液化,从而完成组分的分离,具有产品纯度高、处理体量大等优势。煤层气中的主要成分 CH_4 、 N_2 、 O_2 的沸点分别为 -161.5°C 、 -195.8°C 和 -183.0°C ,可将 N_2 和 O_2 先后蒸发出来,获得高纯度的液态 CH_4 。

20世纪80年代,深冷分离技术开始在国外被应用于 CH_4/N_2 的分离。随着深冷分离技术的发展,我国也逐渐掌握了 CH_4/N_2 的深冷分离技术。杨克剑^[54]设计了带有 N_2 膨胀的低温液化分离中试装置,成功将 CH_4 含量为35%的中低浓度煤层气液化分离得到 CH_4 纯度高达99.86%的产品。陶等^[55]在传统的工艺中增添了产品气辅助循环装置,从而为低浓度煤层气的深冷分离过程提供足够的蒸发量,可以将甲烷含量45%以上的煤层气提浓至95%~99%以上,并保持95%以上的回收率。随后其又对含氧煤层气和脱氧煤层气的深冷分离功耗进行了研究^[56],结果表明脱氧煤层气的深冷分离功耗远低于含氧煤层气,其热力学效率是含氧煤层气分离的两倍。针对低浓度煤层气深冷分离时需含氧增压的安全问题,朱等^[57]提出了一种通过在精馏塔内注入 N_2 降低塔内

表1 乏风甲烷催化氧化催化剂反应性能对比

Table1 Comparison of reaction performance of catalysts for VAM catalytic oxidation

催化剂	反应体系	反应温度($^\circ\text{C}$)	CH_4 转化率	参考文献
Pd/CeO ₂ (HHA)	1 vol% CH ₄ , 20 vol% O ₂ , 79 vol% N ₂	336	90%	[42]
0.5% Pd/CeO ₂ -RE	0.5 vol% CH ₄ , 3 vol% O ₂ , 96.5 vol% N ₂	400	90%	[43]
Pd/ZrO ₂ (700)	0.1 vol% CH ₄ , 3.15 vol% O ₂ , 96.75 vol% N ₂	400	97%	[44]
ZrO ₂ (2)-Co ₃ O ₄	0.5 vol% CH ₄ , 8 vol% O ₂ , 91.5 vol% N ₂	335	90%	[45]
CoGO50	1 vol% CH ₄ , 10 vol% O ₂ , 89 vol% N ₂	400	~100%	[46]
Pd/Co ₃ O ₄	0.5 - 2.0 vol% CH ₄ , O ₂ 过量, N ₂ 平衡	270 - 550	~100%	[47]
La _{0.7} Ce _{0.3} FeO ₃	0.5 vol% CH ₄ , 3 vol% O ₂ , 96.5 vol% N ₂	510	90%	[48]
Co - In-0.2	1 vol% CH ₄ , 10 vol% O ₂ , 89 vol% N ₂	395	99%	[49]
LaMnFeAl ₁₀ O ₁₉	1 vol% CH ₄ , 99% Air	674	90%	[50]
Co5Mn1	1 vol% CH ₄ , 10 vol% O ₂ , 89 vol% N ₂	320	90%	[51]

表2 煤层气直接利用技术对比

Table2 Comparison of direct utilization technologies for coalbed methane

煤层气类别	技术	利用形式	发展状况	优势	应用难点
高浓度煤层气	天然气化工	能源、化工产品	技术成熟,已实现规模化应用	清洁高效、利用场景丰富	气源体量差异大,部分难以实现规模化利用
中浓度煤层气	催化转化	合成气等化工原料	较为成熟,部分已实现工业应用	可实现低品位气源提质升级,产品附加值高	煤层气组分多变,催化剂适配困难,部分杂质对催化剂影响显著
中浓度煤层气	燃气轮机及内燃机发电	发电	技术成熟,已实现规模化应用	发电效率较高,污染物排放量低	气源体量和浓度稳定性要求较高
低浓度煤层气	低浓度煤层气专用内燃机发电	发电	技术成熟,已实现规模化应用	可实现低浓度煤层气安全、高效、稳定的燃烧	浓度波动导致发电效率降低,部分气源处于爆炸极限范围内,安全要求高
低浓度煤层气	固体氧化物燃料电池	发电	实验室研究阶段,部分进入小试	发电效率显著提高,低污染	阳极碳沉积和硫中毒,以及浓度极化等导致电池耐久性和稳定性不足
超低浓度煤层气	直接燃烧	热能	部分进入工业示范	设备相对简单,燃烧效率高,适配气源波动能力强	气源热值低,灰尘、水、硫化氢等杂质对设备稳定性影响较大。
超低浓度煤层气	光催化转化	高附加值化学品	实验室研究阶段	反应条件温和,绿色低碳,为低品位气源高值化利用提供途径	催化效率低,产物选择性差,光源利用率不足,规模化放大技术瓶颈突出
矿井乏风	蓄热氧化	热能	部分进入工业示范	无焰氧化安全性高,适配浓度范围宽,氧化率高,减排效果显著	设备初期投资大,系统热损失控制难
矿井乏风	辅助燃烧利用	热能、助燃	示范,部分已工业应用	技术相对简单,可提升主燃料燃烧效率,实现乏风资源化利用	矿井乏风体量巨大,能源利用效率有限

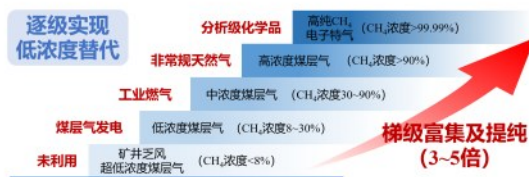


图7 煤层气梯级富集及提纯示意图

Fig.7 Coalbed methane cascade enrichment and purification schematic diagram

O_2 含量到安全极限的方式,在无需预脱氧的条件下,将30% CH_4 含量的煤层气精馏得到99%以上的 CH_4 产品气。

此外,我国幅员辽阔,不同地区煤矿的煤层气产气量和 CH_4 含量差异较大,深冷分离的投资大、成本高,且工艺操作较为复杂,严重制约了该技术在

低产量中小型煤矿中的利用与推广。因此,一些包括基于氮气膨胀机的液化工艺、单混合制冷剂液化工艺、热声制冷器液化工艺等设备更加紧凑、投资更低、运输使用更便捷的小型深冷液化工艺设计被进一步研究^[58]。

2.2 吸附分离技术

吸附分离技术主要通过多孔固体吸附剂对不同气体组分在吸附能力或吸附速率上的差异实现分离目的。针对煤层气的主要组成 CH_4 、 N_2 、 O_2 吸附强度较小、便于再生的特点,变压吸附工艺为当前主流的选择。由于 CH_4 和 N_2 的物理性质非常相似(动力学直径: CH_4 为3.80 Å、 N_2 为3.64 Å),二者的分离成为 CH_4 富集提纯的最大挑战。因此,高性能的吸附剂和相适应的工艺设计是变压吸附技术用于煤层气富集及提纯的研究核心。

2.2.1 煤层气富集及提纯吸附材料研究进展 吸附材料作为吸附分离技术的核心和基础,其吸附性能的优劣及特点对分离工艺的设计和整体分离效果起到决定性作用。优质的吸附剂首先应具有高的吸附选择性和吸附容量,其次应当具备快速的吸附和解吸动力学、良好的可再生性能、物理和化学稳定性以及合理的经济性。根据吸附分离原理的不同,吸附剂主要按照以下一种或多种机制进行分离:热力学平衡效应、动力学效应和位阻效应^[59]。

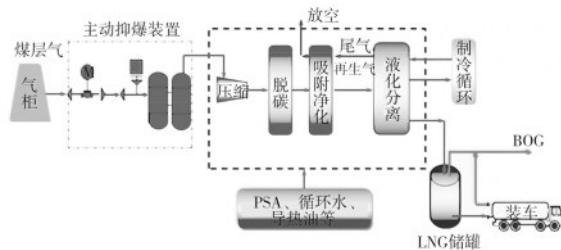
图8 煤层气深冷液化装置工艺流程示意^[53]

Fig.8 Coal mine methane liquefaction process diagram

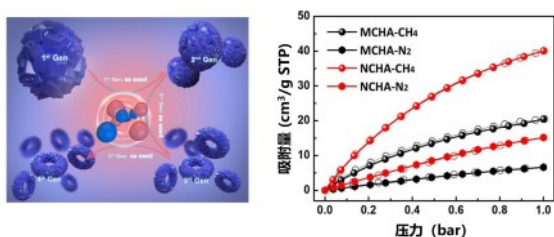


图9 通过晶种迭代法合成纳米级K-CHA;NCHA和MCHA的CH₄与N₂的吸附等温线^[60]

Fig.9 Synthesis of nanosized K-Chabazite by the seed-passaging route; CH₄ and N₂ adsorption isotherms

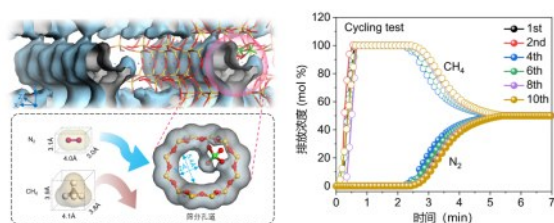


图10 MOR-Cu的通道类型、晶体结构和穿透循环曲线^[61]

Fig.10 Channel types and crystal structure of MOR-Cu; Cycling breakthrough tests of MOR-Cu at 298 K and 1 bar

热力学平衡分离是CH₄/N₂分离吸附剂最主要且具有潜力的发展方向,其原理主要是利用吸附剂与气体分子之间的亲和力差异来优先吸附目标气体分子。目前,用于CH₄/N₂分离的吸附剂主要包括活性炭、沸石分子筛和金属有机骨架材料。活性炭是一种传统的多孔材料,原料丰富且成本低廉,具有发达的孔隙结构和比表面积,被广泛用于气体吸附分离领域,在CH₄/N₂的分离方面也表现出优异的性能^[62]。Liu等^[63]报道了一种新型富含N和O杂原子的多孔碳,它具有高BET比表面积和超微孔,以及适度的极性基团比,在低压下优先吸附CH₄时表现出7.6的优异CH₄/N₂选择性,表明在传统的孔隙优化之外,表面化学性质的精准调控正成为活性炭提升CH₄/N₂分离性能的有效方向。沸石分子筛是由硅氧四面体和铝氧四面体组成的规则晶状结构,拥有可调且均一的稳定孔道,综合低廉的成本使得其在吸附分离领域被大规模的工业应用。目前常见的商业化分子筛,5A、13X、NaY、ZSM系列等均已用于CH₄/N₂的分离研究,并表现出一定的分离效果。通过改性提升CH₄/N₂分离效果成为目前主要的研究方向。在本文作者课题组之前的研究中^[64],发现沸石CHA中的阳离子大小对CH₄/N₂的分离具有显著影响,并开发了一种晶种迭代诱导法实现K-CHA的纳米化(如图9所示),这显著提高了CH₄的吸附

容量,成功在维持其4.7的选择性条件下将吸附量由20.01 cm³/g提升到40.12 cm³/g^[60]。金属有机骨架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)是一种由金属阳离子或团簇与刚性有机配体自组装形成的多孔晶体材料,具有可自由调整的内部孔道排列、孔道尺寸以及结构形状等。其高度的可设计性展现出独特的魅力,基于构筑对不同气体的强吸附位点,对于CH₄/N₂的分离发展出两种互补的设计思路:一是优先吸附CH₄的“CH₄型吸附剂”,适用于CH₄的富集;二是优先吸附N₂的“N₂型吸附剂”,更适用于高浓度煤层气中N₂的脱除以纯化CH₄。Niu等^[65]报道了一种基于MOF的纳米捕集器,其独特的且强大的CH₄结合位点使其表现出卓越的CH₄吸附和分离性能,CH₄的吸附容量达到了创纪录的2.9 mmol/g,并且维持了9.7的CH₄/N₂选择性。相较于CH₄型吸附剂,可以优先捕获N₂的吸附剂更适用于高浓度煤层气的纯化。本文作者课题组报道了一种具开放Cu(I)位点的金属有机框架材料—Cu-MFU-4l,其对N₂与CH₄的吸附量存在显著差异,从而获得了迄今热力学分离材料中最高的N₂/CH₄吸附比(1.94)和动态穿透选择性(2.43)^[66]。综合来看,MOF材料凭借其高度可设计性,成为在CH₄/N₂分离中实现高选择性、高容量及高反转选择性的最佳选择。表3对部分已报到的CH₄/N₂选择性吸附剂进行了性能对比。

动力学效应和位阻效应均是基于吸附剂的微孔作用实现,这两种效应往往相辅相成。当吸附剂微孔尺寸接近气体分子动力学直径时,大小不同的分子在孔道中的扩散速率会有较大差异,这对吸附剂微孔的调节有很高的要求。在从CH₄中分离N₂的动力学PSA过程中,定制的Clinoptilolite(<6 Å)^[80]和ETS-4分子筛(<4 Å)^[79]被视为潜在的吸附剂。而位阻效应对孔道的要求则近乎苛刻,需要吸附剂的微孔尺寸要位于分离气体分子大小之间,甚至拥有相同的形态以确保对目标气体分子的单一选择^[81]。本文作者课题组报道了一种新型分子筛吸附剂MOR-Cu,如图10所示,通过结晶温度差异精准调整了Cu的位置分布,使得适宜的孔径与孔隙结构可实现N₂与CH₄的精准筛分,展现出创纪录的氮吸附容量(0.74 mmol/g)与N₂/CH₄吸附比(62.1),突破了吸附容量与选择性的双重瓶颈^[61]。表4对部分已报到的N₂/CH₄选择性吸附剂进行了性能对比。

2.2.2 煤层气富集及提纯吸附工艺研究进展 变

表3 表4 甲烷/氮气选择性分离吸附剂的文献报道
氮气/甲烷选择性分离吸附剂的文献报道

Table 3 Table 4Summary of methane/nitrogen selective separation adsorbentsSummary of nitrogen/ methane selective separation adsorbents			
吸附剂	CH ₄ /N ₂ 选择性	CH ₄ 吸附容量(cm ³ /g)	参考文献
PZS-900	4.64	42.22	[67]
Cell-500	9.91	12.55	[62]
N-WAPC	7.62	22.62	[68]
PS-2-450	7.6	25.31	[63]
HAC-1-700	5.09	35.92	[69]
TMAY	6.32	11.42	[70]
K-Chabazite	4.7	40.12	[60]
SSZ-13	2.7	30.96	[71]
SAPO-34	3.1	16.46	[72]
T zeolite	5.3	34.4	[72]
ATC-Cu	9.80	64.96	[65]
Al-CDC	13.1-16.69	31.81	[73]
Cu-BTC	3.69	17.70	[74]
Ni(ina) ₂	15.8	40.8	[75]
Cu(ina) ₂	8.34	18.52	[76]
吸附剂	N ₂ /CH ₄ 选择性	N ₂ 吸附容量(cm ³ /g)	参考文献
MIL-100Cr	7.4	27.4	[77]
Cu-MFU-4l	3.9	25.2	[66]
V ₂ Cl _{2.8} (btdd)	38.0	42.5	[78]
ETS-4	8.7(吸附比)	6.72	[79]
MOR-Cu	62.1(吸附比)	16.58	[61]

压吸附工艺的设计是吸附剂应用的关键,其直接决定了混合气的分离效果。1986年,中国西南化工研究院率先将变压吸附技术应用于低浓度煤层气的富集研究,通过多床八步的VPSA工艺,在相对吸附压力和真空度分别为0.5-1 MPa和87 kPa条件下,成功将20%CH₄含量的低浓度煤层气提高到65%。张等^[82]以自制活性炭为吸附剂,通过实验和模拟优化相结合,进行了低浓度煤层气富集工艺设计,将20%的低浓度煤层气升级为纯度超过90%的产品气。Hu等^[83]将自制新型离子液体沸石用于低浓度煤层气富集的百公斤中试实验,在六塔变压吸附装置中,5%和16.1%的原料气分别成功被富集至11.5%和34.6%,并且回收率保持在80%以上,随后通过加入重组分回流工艺进一步提升了富集效果,将原料气从5.6%、16%和25.1%分别提高到27.4%、63.4%和85.5%^[84]。随着变压吸附技术在低浓度煤层气领域工业化的逐步探索,更多的实际工况因素受到关注,本文作者课题组也多年致力于低浓度煤

层气的富集研究,自制的TUTJ-1超疏水分子筛吸附剂表现出了良好的CH₄富集能力,并且在潮湿煤层气环境中保持稳定性能,已在中试和工业化示范装置中完成验证^[85, 86],装置如图11所示。总体来看,低浓度煤层气富集领域已从“能否实现”走向“如何高效、稳定、低成本地实现”,当前的主要挑战在于极低浓度(<10%)的富集幅度有限,以及纯度与回收率之间的限制问题。



图11 低浓度煤层气变压吸附提浓工业化示范装置
Fig.11 The industrial demonstration plant for low-concentration coalbed methane enrichment by pressure swing adsorption

除低浓度煤层气的富集外,PSA技术也被应用于中浓度煤层气的提纯研究,使得煤层气中CH₄含量达到天然气管输标准。针对中浓度煤层气的组分特点,提纯过程的研究主要以动力学分离型和N₂选择型吸附剂为主。Zhang等^[87]制备了拥有极高动力学选择性(35.26)的碳分子筛CMS-G,并将其用于中高浓度CH₄混合气的提纯,成功将浓度为50.5%和75%的CH₄/N₂混合气分别提纯至79.5%和90.85%,并且回收率均达到85%以上。ETS-4及其改性材料作为经典的CH₄动力学筛分材料也被研究人员用于煤层气提纯评价^[88]。N₂选择性吸附剂通过热力学平衡吸附,往往拥有更高的床层利用率,被认为是更加理想的中浓度煤层气提纯吸附剂选择。如图12所示,Shang等以MIL-100(Cr)为N₂捕获吸附剂进行了CH₄提纯研究,并提出了增加N₂置换辅助的循环工艺,可将CH₄浓度从75%提纯至97%,并保持92%的高回收率^[89]。目前,这两类吸附剂种类较少,仍处于实验室研究规模,实际工业化前景需结合原料气组成、产品气要求和能耗预算等因素综合考量。表5汇总了部分变压吸附富集及提纯煤层气的相关报道。

传统变压吸附技术因在气体分离领域的优势

已逐步实现工业化,但由于变压吸附过程属于非线性复杂动态系统,其内部工艺变量存在高度耦合特性。针对这一特点,已有学者提出通过模型计算的方式替代部分实验操作,从而实现吸附工艺优化效率的显著提升。Sant等^[90]使用人工神经网络模型进行变压吸附的预测和优化,通过纯度、回收率等性能指标的权衡实现多目标的工艺条件调整,优化时间由传统计算的15.7小时缩减到50秒。Fu等^[91]采用同时设计与控制的计算方法,以提高产品CH₄回收率为关键优化目标,同时在变量干扰下保证CH₄含量为32%的原料气达到75%的纯度要求,通过闭环性优化成功构建了最优PSA循环,在满足纯度要求的同时使回收率达到97.3%。模型计算方法为PSA工艺设计提供了新的思路,但目前仍处于发展初期,其预测精度依赖于训练数据的质量和覆盖范围,模型对多组分、非理想工况的预测能力以及其他吸附剂或装置的普适性仍需进一步验证。

然而,受限于热力学平衡状态下的吸附容量,传统变压吸附技术难以实现低浓度煤层气的一步提纯。为突破吸附剂自身热力学特性带来的工艺瓶颈,部分研究者已开发并报道了多种新型变压吸附技术,专门用于中低浓度煤层气的提纯研究,其中具有代表性的包括双回流变压吸附、模拟移动床变压吸附以及置换变压吸附技术。双回流变压吸

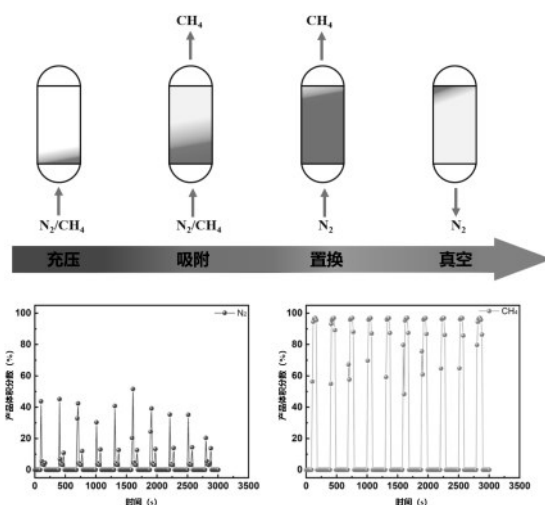


图12 四床N₂置换变压吸附工艺;N₂和CH₄的产物体积分数变化曲线^[89]

Fig.12 Four-step vacuum-pressure swing adsorption with N₂displacement process; Product volume fraction histories of N₂ and CH₄

附(DR-PSA)工艺的设计采用中间进料的方式,同时使塔顶的轻组分与塔底的重组分实现部分回流,从而实现分离提纯效果的进一步优化。Saleman等^[102]报道了一种用于从CH₄/N₂混合气中实现CH₄的回收与富集的双回流PSA装置,可以同时两种组分进行提浓,实验将2.4%的CH₄成功富集至

表5 变压吸附富集及提纯煤层气的文献报道

Table 5 PSA cycles and performance in literatures for coalbed methane enrichment

序号	吸附剂	循环工艺	原料CH ₄ 浓度(%)	纯度(%)	回收率(%)	参考文献
1	ETS-Ba400	PSA 2-bed 4-step	90	98.2	90	[88]
2	K-RHO	PSA 2-bed 6-step	80	96.1	72.3	[92]
3	Silicalite-1	VPSA 4-bed 8-step	75/80	95/99	99	[93]
4	MIL-100(Cr)	VPSA 2-bed 6-step	75	97	92	[89]
5	CMS-G	VPSA 4-bed 5-step	50.5/75	79.5/90.85	85	[87]
6	AC G2x7/12	VPSA 3-bed 5-step	53	96	90~92	[94]
7	YK-AC	VPSA 3-bed 5-step	30	80~98	65~96	[95]
8	AC	VPSA 3-bed 6-step	30	60~62	91	[96]
9	AC	VPSA 2-bed 7-step	25	50.4	86.3	[97]
10	Silicalite-1	VPSA 2-bed 6-step	20/30	45/57	80	[86]
11	AC	VPSA 2-bed 5-step	20	30	80	[98]
12	TUTJ-1 Zeolite	VPSA 4-bed 12-step	16~30	43.3~70.7	75~90	[85]
13	Homemade AC	VPSA 6-bed 12-step Two-stage	10~50 20	32.15~88.75 90	83% 98%	[82]
14	Cu(INA) ₂	VPSA 4-bed 6-step	15	50	90.3	[99]
15	ILZ	VPSA 6-bed 12-step	5.0/16.1	11.5/34.6	80	[83]
16	Homemade AC	VPSA 2-bed 4-step	1	6.5	93	[100]
17	AC	VPSA 3-bed 7-step	0.2	0.4	70	[101]

35.7%,同时产出仅含 3000 ppm CH_4 的高纯度 N_2 。模拟移动床(SMB)技术源于真实移动床(TMB),其核心是通过气相与固相吸附剂的逆流方式实现连续流动,大幅优化吸附剂的利用效率,最终实现高效分离。Dias 等^[103]以金属有机框架材料 $\text{UiO}-66(\text{Zr})-(\text{COOH})_2$ 颗粒为吸附剂,在闭环中在 303 K 和 1.5 bar 下操作,成功得到了纯度为 99.56%、回收率为 99.65% 的 CH_4 流和纯度为 99.73%、回收率 99.58% 的 N_2 流。置换变压吸附是一种基于吸附作用力强弱实现强吸附质对弱吸附质取代的气体分离工艺,在置换气的取代和推动下,混合气将根据吸附作用力的强弱逐渐分层并逐一从吸附床层顶部流出,从而获得浓度较高的产品气。Liu 等^[104]首次将 CO_2 置换变压吸附工艺用于 CH_4/N_2 的分离,成功地将 17.62% 的 CH_4 富集到 90% 以上。目前这些新型技术大多仍处于实验室或小试阶段,其工业化可行性尚需在更大规模装置中验证,能耗、置换气回收、设备复杂度等工程问题也有待系统评估。

2.3 膜分离技术

膜分离技术被公认为目前最经济且节能的气体分离技术之一,已在多种重要气体体系的分离应用中发挥作用。膜分离原理是以膜两侧气体组成的分压差为驱动力,借助膜对不同物质的选择渗透作用,实现多组分混合物的分离与提纯。针对煤层气中 $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ 分离的膜材料主要基于尺寸筛分与扩散效应实现,而 CH_4/N_2 和 N_2/O_2 的动力学尺寸筛分属于最高难度的分离体系,对膜分离技术在 CH_4 富集中的应用提出挑战^[105]。目前用于煤层气分离提纯的膜材料主要包括聚合物膜、无机膜、金属有机框架膜以及混合基质膜。

聚合物膜是以高分子聚合物材料制备的气体分离膜,根据膜结构的不同被分为玻璃态、橡胶态和嵌段聚合物。玻璃态聚合物链段僵硬,且渗透性较低,而橡胶态聚合物相对较柔软的链段有利于气体渗透性能的提升,嵌段聚合物是将多种聚合物链段在一起制备而成的特殊聚合物,通常兼具玻璃态聚合物和橡胶态聚合物的优势^[106]。三嵌段聚合物 SBS 是 CH_4/N_2 分离领域研究较多的聚合物膜,Buonomenna 等^[107]以甲苯和氯仿为有机溶剂,通过添加不同含量的聚苯乙烯对 SBS 进行自组装,当聚苯乙烯含量为 21%, CH_4 的渗透性能为 41 Barrer, CH_4/N_2 选择性可达 7.2。无机膜通常指由纯无机材料制成的膜,用于 CH_4-N_2 分离的无机膜主要为沸石、碳

分子筛等,其具有良好的热稳定性、化学稳定性以及机械强度,狭小的孔径使得其在 N_2/CH_4 分离中拥有更好的性能表现^[108]。沸石分子筛孔道均一、硅铝比可调,并拥有阳离子可交换、Si 和 Al 原子可被取代等特性,可设计得到不同结构类型的膜材料。SAPO-34 由于具有与 CH_4 动力学直径相似的孔道尺寸(0.38 nm×0.38 nm),被大量应用于 N_2/CH_4 的分离研究^[109]。碳分子筛膜(CMSM)是另一种常用于 N_2/CH_4 分离的无机膜,由聚合物前驱体热解获得,拥有较为均一的孔径,且相对于沸石分子筛膜更容易制备。Ning 等^[110]以商业聚酰亚胺 Matrimid5218 为前体,在惰性氩气氛围中热解获得 CMSM,发现其较高的渗透选择性归因于扩散选择性中显著的上贡献。在终温 800℃ 下热解获得最佳的分离性能,其 N_2 渗透率为 6.8 Barrer, N_2/CH_4 选择性高达 7.7。金属有机框架膜得益于 MOF 材料的高度孔道调控修饰能力,使得其分子筛分能力得到进一步提升。Zhou 等^[81]报到了以富马酸和甲磺酸为原料制成的 MOF 膜 $\text{Zr-fum}_{67}-\text{mes}_{33}-\text{fcu-MOF}$,将一种原始具有三叶形孔径的甲烷通道引入不对称结构,从而阻止了 CH_4 的通行,获得的 N_2/CH_4 选择性高达 15.5,并可在 50 bar 的高压条件下稳定运行。

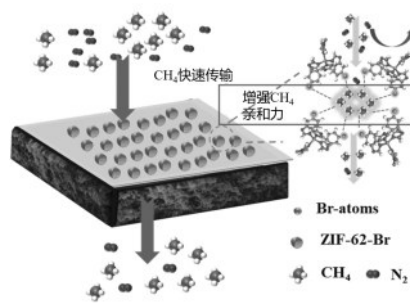


图 13 ZIF-62-Br/PEI 膜的潜在气体传输机制示意图^[111]

Fig.13 The possible gas transport mechanism diagram of the ZIF-62-Br/PEI membrane

混合基质膜是目前的最受关注的气体分离膜材料,通过高性能的无机或有机材料作为填料加入聚合物中制备获得,既保持了聚合物的可加工性和力学性能等优点,又拥有了填料在气体渗透性和选择性方面的优势,展现出独特的发展潜力。Ma 等^[112]通过自开发的合成方法获得了低结晶度且颗粒尺寸减小的 ZIF-62-L,成功制备出无缺陷的 ZIF-62-L/PEI 混合基质膜,在 ZIF-62-L 负载量为 50 wt% 的情况下,该膜的甲烷渗透率达到了 2726.6 GPU,以及 3.96 的 CH_4/N_2 选择性。此外,有研究通过在 ZIF-

62中合理引入溴(Br)官能团强化CH₄/N₂的相互作用差异(图13),将其嵌入聚乙烯亚胺(PEI)基体制备混合基质膜后,在混合气测试中CH₄渗透率为2235 GPU、CH₄/N₂选择性为4.2,表现出良好的CH₄/N₂膜分离性能和稳定性^[111]。总体来看,聚合物膜、无机膜、MOF膜及混合基质膜等材料在CH₄/N₂分离中已表现出较高的渗透性和选择性,显示出良好的甲烷富集潜力,但相关研究多停留在实验室尺度,其长期稳定性、规模化制备和复杂煤层气工况适应性仍需进一步验证,距离工业化应用仍存在一定差距。

2.4 水合物技术

气体水合物分离技术是一种新兴的气体分离技术,可根据混合气中各气体组分形成水合物所需压力和温度的不同,通过调控使易生成水合物的气体组分率先形成水合物,从而实现与气相的分离,进而达到提纯目的。在273 K条件下,CH₄气体水合物的气相平衡压力为2.56 MPa,而N₂、O₂气体水合物气相平衡压力分别高达16.3 MPa和11.1 MPa,因此可实现CH₄的差异化分离与提纯。

国内外学者针对煤层气的水合物分离技术进行了大量研究^[114]。Happel等^[113]开发出一种可用于测定CH₄-N₂水合物生成和分解过程的装置(如图14所示),实现对水合物平衡数据的获取以及水合物形成动态过程的研究,为水合物分离技术奠定了理论基础。而水合物的气相平衡条件在纯水中十分

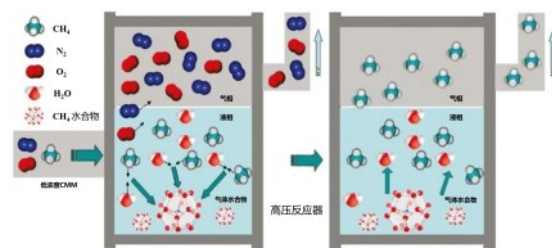


图14 气体水合物法分离低浓度煤层气原理示意图^[113]

Fig.14 Principle illustration for the hydrate-based CH₄ separation from LC-CBM

苛刻,目前主要通过化学物理强化法和机械强化法来改善水合物的分离效率。化学物理强化法指通过添加剂的使用促进水合物的稳定性,进一步优化水合物生成条件。研究人员发现THF等热力学助剂可有效降低平衡条件的压力需求,降低气体水合物分离技术的能耗^[115]。Wang等^[116]基于TBAB助剂的单塔优化结果进行了多塔多级分离模拟,结果表明,CH₄浓度可从34.62%提升至79.86%,而残留气中CH₄降低至8.81%,整体工艺回收率维持在83.94%。机械强化法指通过搅拌、喷淋及鼓泡等方式提升传质效率,从而实现水合物的快速成核和生长,但其高能耗、生产连续化等方面还面临一些困难^[117]。

气体水合物技术相较于其他气体分离技术具有污染小、能量损耗低、投资成本低等显著优势,然而该技术目前仍主要处于实验室研究与探索阶段,距离规模化工业应用仍有较长的路要走。

表6 煤层气富集及提纯技术对比

Table 6 Comparison of coalbed methane enrichment and purification technologies

技术	深冷分离	吸附分离	膜分离	水合物分离
机理	沸点差异	吸附强度差异	渗透率差异	水合物生成条件差异
压力需求	高压	高压或常压	高压	高压
分离效果	好	较好	一般	较好
回收率	高	较高	较低	较低
能耗	高	较低	低	较高
发展状况	工业化	工业化	实验室研究	实验室研究
应用难点	对煤层气规模和甲烷含量要求较高	对吸附剂依赖较强,效果受吸附剂性能限制	膜材料性能限制,放大困难和耐久度问题	水合物生成率低,规模化放大困难

3 结语与展望

全域煤层气的综合利用与提质加工,既是破解煤矿安全生产难题的关键路径,也是践行“双碳”战略、推动能源结构转型的必然选择。作为一种与煤

炭伴生的非常规天然气,煤层气通过技术创新实现其全浓度覆盖的高效利用,既能减少煤矿瓦斯事故风险,又能替代化石能源、降低碳排放,对煤炭行业绿色低碳转型具有不可替代的战略意义。

从不同浓度煤层气的利用现状来看,已形成差

异化的技术路线:高浓度煤层气凭借与天然气组分的高度相似性,通过天然气化工路线实现规模化利用;中浓度煤层气则呈现多元发展态势,即依托 CH_4 重整技术向氢气、合成气等高值化工品转化,或结合地理资源特点,通过分布式燃气轮机发电或区域供暖实现能源利用;低浓度煤层气以发电利用为核心路径,已被大量用于煤矿企业,而固体氧化物燃料电池等高效转化技术凭借超高的能量转换效率,正加速从中试向产业化迈进;超低浓煤层气和矿井乏风目前的利用则聚焦热能高效回收,通过蓄热氧化、催化燃烧等技术将 CH_4 转化为热能用于矿井供暖或蒸汽生产。



图15 全域煤层气综合利用及梯级提质示意图

Fig.15 Schematic diagram of comprehensive utilization and stepwise upgrading of full-concentration CBM

中低浓度煤层气中 CH_4 的富集与提纯,是实现其高值化综合利用的要点所在。在当下主流的气体分离工艺当中,变压吸附技术依靠吸附剂具备的周期性的捕获与再生能力,能够把低浓度煤层气提纯到中高浓度,凭借在工业化应用方面所具有的优势,在煤层气提质领域占据主导地位。现阶段,多种高性能 CH_4/N_2 分离吸附剂已完成从实验室到工业化生产的转化,吸附分离工艺的设计改进且不断强化。同时,借助数值模拟、人工神经网络模型等先进技术,持续对吸附剂和工艺的设计进行系统分析与参数优化,全方位提高变压吸附技术的安全性、可靠性和生产效率。虽然该技术已取得一定成果,然而高性能吸附剂的工业化生产依旧存在技术瓶颈,需要突破材料性能与成本控制双方面的限制。膜分离技术也呈现出良好的应用前景,尽管尚处于小试阶段,但其具有的极低能耗优势,使其成为未来着重突破的方向,为低浓度煤层气的高效提纯创造了可能。气体水合法在低浓度煤层气提浓中显示出潜力,不过反应速率慢、分离效率不稳定仍是有待解决的难题。

参考文献

- [1] Moore T A. Coalbed methane: a review[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, **101**: 36–81.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告[M]. 北京:地质出版社, 2019.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. China mineral resources[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2019.
- [3] Karakurt I, Aydin G, Aydin K. Mine ventilation air methane as a sustainable energy source[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, **15**(2): 1042–1049.
- [4] Miller S M, Michalak A M, Detmers R G, et al. China's coal mine methane regulations have not curbed growing emissions[J]. Nature Communications, 2019, **10**: 303.
- [5] Chai X L, Tonjes D J, Mahajan D. Methane emissions as energy reservoir: context, scope, causes and mitigation strategies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, **56**: 33–70.
- [6] 姚成林. 煤层气梯级利用技术探讨[J]. 矿业安全与环保, 2016, **43**(4): 94–97.
Yao C L. Discussion on cascade utilization technology for coal-bed methane[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2016, **43**(4): 94–97.
- [7] Kumar S, Kwon H T, Choi K H, et al. LNG: an eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development[J]. Applied Energy, 2011, **88**(12): 4264–4273.
- [8] He T B, Chong Z R, Zheng J J, et al. LNG cold energy utilization: Prospects and challenges[J]. Energy, 2019, **170**: 557–568.
- [9] Mehrpooya M, Moftakhari Sharifzadeh M M, Rosen M A. Optimum design and exergy analysis of a novel cryogenic air separation process with LNG (liquefied natural gas) cold energy utilization[J]. Energy, 2015, **90**: 2047–2069.
- [10] Cao W S, Beggs C, Mujtaba I M. Theoretical approach of freeze seawater desalination on flake ice maker utilizing LNG cold energy [J]. Desalination, 2015, **355**: 22–32.
- [11] Ribun V, Boichenko S, Kuzhewski H, et al. Analysis of conventional and nonconventional GTL technologies: benefits and drawbacks[M]//Modern Technologies in Energy and Transport. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024: 273–286.
- [12] Fei Q, Guarnieri M T, Tao L, et al. Bioconversion of natural gas to liquid fuel: opportunities and challenges[J]. Biotechnology Advances, 2014, **32**(3): 596–614.
- [13] An Y L, Lin T J, Yu F, et al. Advances in direct production of value-added chemicals via syngas conversion[J]. Science China Chemistry, 2017, **60**(7): 887–903.
- [14] Velasco J A, Lopez L, Cabrera S, et al. Synthesis gas production for GTL applications: Thermodynamic equilibrium approach and potential for carbon formation in a catalytic partial oxidation pre-reformer[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, **20**: 175–183.
- [15] Wang S Q, Nabavi S A, Clough P T. A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, **48**(42): 15879–15893.
- [16] Wei J M, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004,

- 224(2): 370–383.
- [17] Alli R D, de Souza P A L, Mohamedali M, et al. Tri-reforming of methane for syngas production using Ni catalysts: current status and future outlook[J]. *Catalysis Today*, 2023, **407**: 107–124.
- [18] 梁立志. 低浓度瓦斯发电技术研究现状分析[J]. *山西化工*, 2022, **42**(3): 47–48.
- Liang L Z. Analysis on current research situation of low concentration gas power generation technology[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2022, **42**(3): 47–48.
- [19] 李国富, 李超, 霍春秀, 等. 山西重点煤矿区瓦斯梯级利用关键技术与工程示范[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, **50**(9): 42–50.
- Li G F, Li C, Huo C X, et al. Key technology and engineering demonstration for cascade utilization of gas in key coal mining areas of Shanxi Province, China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, **50**(9): 42–50.
- [20] Zhou F B, Xia T Q, Wang X X, et al. Recent developments in coal mine methane extraction and utilization in China: a review[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, **31**: 437–458.
- [21] 陈宜亮, 牟善祥, 张启军. 发动机电子控制装置: CN200520087726.X[P]. 2007–05–30.
- Chen Y L, Mou S X, Zhang Q J. Electronic control equipment for engine: CN200520087726.X[P]. 2007–05–30.
- [22] 杨根盛. 低浓度煤层气发电技术的应用研究[J]. *中国煤炭*, 2014(S1): 277–279, 284.
- Yang G S. Application research on low concentration coalbed methane power generation technology[J]. *China Coal*, 2014(S1): 277–279, 284.
- [23] Singh M, Zappa D, Comini E. Solid oxide fuel cell: decade of progress, future perspectives and challenges[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(54): 27643–27674.
- [24] Wei K W, Wang X X, Zhu H, et al. Clean and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine gas by solid oxide fuel cells with an additional reforming layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, **506**: 230208.
- [25] Jiao Y, Wang L Y, Zhang L Q, et al. Direct operation of solid oxide fuel cells on low-concentration oxygen-bearing coal-bed methane with high stability[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(4): 4547–4558.
- [26] Hibino T, Iwahara H. Simplification of solid oxide fuel cell system using partial oxidation of methane[J]. *Chemistry Letters*, 1993, **22**(7): 1131–1134.
- [27] Hua B, Li M, Pu J, et al. BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} enhanced coking-free on-cell reforming for direct-methane solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(31): 12576.
- [28] Setiawan H, Sakamoto M, Shiratori Y. Study on biochar as desulfurizer for SOFC application[J]. *Fuel Cells*, 2021, **21**(5): 430–439.
- [29] Mujeebu M A, Abdullah M Z, Abu Bakar M Z, et al. Combustion in porous media and its applications – a comprehensive survey[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(8): 2287–2312.
- [30] Liao M J, He Z, Liang X, et al. Effect of the cross-section of a porous burner on the combustion stability limit of premixed oxy-methane flames[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(50): 48258–48268.
- [31] 甘海龙. 低浓度瓦斯焚烧及热能利用技术研究[J]. *化工设备与管道*, 2018, **55**(4): 47–49, 54.
- Gan H L. Research of technologies used in low concentration gas incineration and heat energy utilization[J]. *Process Equipment & Piping*, 2018, **55**(4): 47–49, 54.
- [32] He L, Fan Y L, Bellettre J, et al. A review on catalytic methane combustion at low temperatures: catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **119**: 109589.
- [33] Chin Y H, Buda C, Neurock M, et al. Reactivity of chemisorbed oxygen atoms and their catalytic consequences during CH₄ – O₂ catalysis on supported Pt clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(40): 15958–15978.
- [34] Tang Z Y, Zhang T, Luo D C, et al. Catalytic combustion of methane: from mechanism and materials properties to catalytic performance[J]. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(21): 13457–13474.
- [35] Fan Y Y, Zhou W C, Qiu X Y, et al. Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate[J]. *Nature Sustainability*, 2021, **4**(6): 509–515.
- [36] Liu Z, Xu B Y, Jiang Y J, et al. Photocatalytic conversion of methane: current state of the art, challenges, and future perspectives[J]. *ACS Environmental Au*, 2023, **3**(5): 252–276.
- [37] Xu Y Y, Shen X F, Guo S, et al. Iron oxide clusters as electron donors under light enhance oxygen reduction kinetics at atomically dispersed Fe for photocatalytic CH₄ partial oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **137**(7): e202419075.
- [38] 任俊卿, 张伟, 龚文照. 煤层气利用技术研究进展[J]. *山西化工*, 2018, **38**(4): 41–44.
- Ren J Q, Zhang W, Gong W Z. Research progress of utilization technique in coal bed methane[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2018, **38**(4): 41–44.
- [39] 张涛. 低浓度煤层气蓄热氧化利用关键技术研究与应用[J]. *煤炭科学技术*, 2023, **51**(S1): 173–180.
- Zhang T. Research and application of key technology for thermal storage oxidation utilization of low concentration coalbed methane[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, **51**(S1): 173–180.
- [40] Feng X B, Jiang L, Li D Y, et al. Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **75**: 173–215.
- [41] 毛明明, 刘永启, 郑斌, 等. 煤矿乏风预热催化氧化床温度均匀性的研究[J]. *煤炭学报*, 2015, **40**(1): 109–114.
- Mao M M, Liu Y Q, Zheng B, et al. Investigation of temperature distribution uniformity in a preheating catalytic oxidation bed[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, **40**(1): 109–114.
- [42] Ma J, Lou Y, Cai Y F, et al. The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO₂[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8**(10): 2567–2577.
- [43] Liu Y X, Hu C H, Bian L C. Highly dispersed Pd species supported on CeO₂ catalyst for lean methane combustion: the effect of the occurrence state of surface Pd species on the catalytic activity[J]. *Catalysts*, 2021, **11**(7): 772.
- [44] Kim C, Hong E, Shin C H. Improvement of methane combustion activity for Pd/ZrO₂ catalyst by simple reduction/reoxidation treatment[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(10): 838.
- [45] Pu Z Y, Liu Y, Zhou H, et al. Catalytic combustion of lean methane at low temperature over ZrO₂-modified Co₃O₄ catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **422**: 85–93.
- [46] Gong D, Zeng G F. Low-temperature combustion of methane over

- graphene templated Co_3O_4 defective-nanoplates[J]. Scientific Reports, 2021, **11**: 12604.
- [47] Ercolino G, Grzybek G, Stelmachowski P, et al. Pd/ Co_3O_4 -based catalysts prepared by solution combustion synthesis for residual methane oxidation in lean conditions[J]. Catalysis Today, 2015, **257**: 66–71.
- [48] Xiang X P, Zhao L H, Teng B T, et al. Catalytic combustion of methane on $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ oxides[J]. Applied Surface Science, 2013, **276**: 328–332.
- [49] Zheng Y, Wang C, Li J J, et al. Enhanced methane oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{In}_2\text{O}_{3-x}$ composite oxide nanoparticles via controllable substitution of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ by In^{3+} ions[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, **3**(9): 9470–9479.
- [50] 任晓光, 郑建东, 宋永吉. 不同离子掺杂对钨六铝酸盐催化剂结构及其甲烷燃烧性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(9): 717–720.
- Ren X G, Zheng J D, Song Y J. Effects of different ion dopants on the structure and catalytic performance of lanthanum hexaaluminates in methane combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(9): 717–720.
- [51] Li J H, Liang X, Xu S C, et al. Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **90**(1/2): 307–312.
- [52] You C F, Xu X C. Utilization of ventilation air methane as a supplementary fuel at a circulating fluidized bed combustion boiler [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(7): 2590–2593.
- [53] 李中军. 低浓度煤层气利用技术研究现状及应用展望[J]. 能源与环保, 2018, **40**(6): 152–156.
- Li Z J. Research status of low concentration coal mine methane utilization technology and application prospect[J]. China Energy and Environmental Protection, 2018, **40**(6): 152–156.
- [54] 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.
- Yang K J. Separation and liquefaction of oxygen-bearing coal mine methane[J]. China Coalbed Methane, 2007, **4**(4): 20–22.
- [55] 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.
- Tao P W, Wang X D, Huang J B. Separation of methane from coal seam gas by cryogenic distillation[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2005, **30**(4): 43–46.
- [56] 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.
- Tao P W. Analysis of power consumption of the liquefaction technology for separation of CMM at low temperature[J]. China Coalbed Methane, 2009, **6**(1): 37–41.
- [57] 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 J. A safe process for purification of oxygen-bearing coal bed methane by direct cryogenic separation[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2014(3): 57–62.
- [58] Nguyen T V, Rothuizen E D, Markussen W B, et al. Thermodynamic comparison of three small-scale gas liquefaction systems[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, **128**: 712–724.
- [59] Wang Q, Yu Y X, Li Y H, et al. Methane separation and capture from nitrogen rich gases by selective adsorption in microporous materials: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **283**: 120206.
- [60] Yang J F, Liu J Q, Liu P X, et al. K-chabazite zeolite nanocrystal aggregates for highly efficient methane separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(8): e202116850.
- [61] Tang X, Bai X W, Wang Y T, et al. In situ synthesis of copper-based mordenite for nitrogen/methane sieving[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 8065.
- [62] Jing J X, Wang Y G, Yang C C, et al. Green and facile synthesis of cellulose-based porous carbons for effective CH_4/N_2 adsorption separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **519**: 164803.
- [63] Liu F, Zhang Y, Zhang P X, et al. Facile preparation of N and O-rich porous carbon from palm sheath for highly selective separation of $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ gas-mixture[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **399**: 125812.
- [64] Yang J F, Zhao Q, Xu H, et al. Adsorption of CO_2 , CH_4 , and N_2 on gas diameter grade ion-exchange small pore zeolites[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, **57**(12): 3701–3709.
- [65] Niu Z, Cui X L, Pham T, et al. A metal-organic framework based methane nano-trap for the capture of coal-mine methane[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, **58**(30): 10138–10141.
- [66] Zhang F F, Zhao Z W, Wang Y T, et al. Nitrogen adsorption sites with low polarizability for benchmark N_2/CH_4 separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(36): e202510242.
- [67] Wang S M, Wu P C, Fu J W, et al. Heteroatom-doped porous carbon microspheres with ultramicropores for efficient CH_4/N_2 separation with ultra-high CH_4 uptake[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **274**: 119121.
- [68] Li Y, Xu R, Wang B B, et al. Enhanced N-doped porous carbon derived from KOH-activated waste wool: a promising material for selective adsorption of CO_2/CH_4 and CH_4/N_2 [J]. Nanomaterials, 2019, **9**(2): 266.
- [69] Zhang C J, Wang Y G, Jing J X, et al. Green synthesis of ultramicroporous carbons by in-situ ionic activation of coal-derived humic acids for efficient CH_4/N_2 separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **510**: 161605.
- [70] Wu Y Q, Yuan D H, Zeng S, et al. Significant enhancement in CH_4/N_2 separation with amine-modified zeolite Y[J]. Fuel, 2021, **301**: 121077.
- [71] Shang H, Li Y P, Liu J Q, et al. CH_4/N_2 separation on methane molecules grade diameter channel molecular sieves with a CHA-type structure[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, **27**(5): 1044–1049.
- [72] Li Y, Zhou Y, Zhang Y Z, et al. Template-free synthesis of intergrown T zeolite with high CH_4/N_2 selectivity[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **377**: 134500.
- [73] Chang M, Zhao Y J, Liu D H, et al. Methane-trapping metal-organic frameworks with an aliphatic ligand for efficient CH_4/N_2 separation[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, **4**(1): 138–142.
- [74] Qing M W, Shen D M, Bülow M, et al. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, **55**(2): 217–230.
- [75] Wang S M, Shivanna M, Yang Q Y. Nickel-based metal-organic frameworks for coal-bed methane purification with record CH_4/N_2 selectivity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**

- (15): e202201017.
- [76] Hu J L, Sun T J, Liu X W, et al. Separation of CH_4/N_2 mixtures in metal - organic frameworks with 1D micro-channels[J]. RSC Advances, 2016, **6**(68): 64039-64046.
- [77] Yoon J W, Chang H, Lee S J, et al. Selective nitrogen capture by porous hybrid materials containing accessible transition metal ion sites[J]. Nature Materials, 2017, **16**(5): 526-531.
- [78] Jaramillo D E, Reed D A, Jiang H Z H, et al. Selective nitrogen adsorption via backbonding in a metal - organic framework with exposed vanadium sites[J]. Nature Materials, 2020, **19**(5): 517-521.
- [79] Kuznicki S M, Bell V A, Nair S, et al. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules[J]. Nature, 2001, **412**(6848): 720-724.
- [80] Jayaraman A, Hernandez-Maldonado A J, Yang R T, et al. Clinoptilolites for nitrogen/methane separation[J]. Chemical Engineering Science, 2004, **59**(12): 2407-2417.
- [81] Zhou S, Shekha O, Ramírez A, et al. Asymmetric pore windows in MOF membranes for natural gas valorization[J]. Nature, 2022, **606**(7915): 706-712.
- [82] Lu B, Shen Y H, Tang Z L, et al. Vacuum pressure swing adsorption process for coalbed methane enrichment[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, **32**: 264-280.
- [83] Hu G P, Xiao G K, Guo Y L, et al. Separation of methane and nitrogen using ionic liquid zeolites by pressure vacuum swing adsorption[J]. AIChE Journal, 2022, **68**(7): e17668.
- [84] Hu G P, Guo Y L, Zhao Q H, et al. Separation of methane and nitrogen using heavy reflux pressure swing adsorption: experiments and modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, **62**(18): 7114-7126.
- [85] Shang H, Bai H H, Li X M, et al. Site trials of methane capture from low-concentration coalbed methane drainage wells using a mobile skid-mounted vacuum pressure swing adsorption system[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **295**: 121271.
- [86] Yang J F, Bai H H, Shang H, et al. Experimental and simulation study on efficient CH_4/N_2 separation by pressure swing adsorption on silicalite-1 pellets[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **388**: 124222.
- [87] Zhang J H, Qu S J, Li L T, et al. Preparation of carbon molecular sieves used for CH_4/N_2 separation[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, **63**(5): 1737-1744.
- [88] Bhadra S J, Farooq S. Separation of methane - nitrogen mixture by pressure swing adsorption for natural gas upgrading[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, **50**(24): 14030-14045.
- [89] Shang H, Zhang X R, Li X M, et al. Nitrogen replacement strategy to efficiently enhance methane recovery of the methane purification process using nitrogen equilibrium selective sorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **452**: 139538.
- [90] Sant Anna H R, Barreto A G, Tavares F W, et al. Machine learning model and optimization of a PSA unit for methane-nitrogen separation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2017, **104**: 377-391.
- [91] Fu Q, Yan H Y, Shen Y H, et al. Optimal design and control of pressure swing adsorption process for N_2/CH_4 separation[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **170**: 704-714.
- [92] Wang B X, Bao Q, Chen Z R, et al. K-RHO zeolite with high nitrogen selectivity for N_2/CH_4 separation by PSA process[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **338**: 126586.
- [93] Zhang X R, Shang H, Yang J F, et al. Nitrogen rejection from low quality natural gas by pressure swing adsorption experiments and simulation using dynamic adsorption isotherms[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, **42**: 120-129.
- [94] Olajossy A. Effective recovery of methane from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption: a pilot scale case study[J]. Chemical Engineering and Science, 2013, **1**(4): 46-54.
- [95] 杨华伟, 张正旺, 张东辉. 真空变压吸附分离氮气甲烷模拟与实验研究[J]. 化学工业与工程, 2013, **30**(5): 55-60.
- Yang H W, Zhang Z W, Zhang D H. Modeling and experiment of vacuum pressure swing adsorption process for N_2 and CH_4 separation[J]. Chemical Industry and Engineering, 2013, **30**(5): 55-60.
- [96] 周圆圆, 杨华伟, 张东辉. 甲烷/氮气变压吸附分离的实验与模拟[J]. 天然气化工, 2011, **36**(5): 21-27.
- Zhou Y Y, Yang H W, Zhang D H. Simulation and experiment for the pressure swing adsorption separation of methane and nitrogen[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2011, **36**(5): 21-27.
- [97] Zhou Y, Fu Q, Shen Y H, et al. Upgrade of low-concentration oxygen-bearing coal bed methane by a vacuum pressure swing adsorption process: performance study and safety analysis[J]. Energy & Fuels, 2016, **30**(2): 1496-1509.
- [98] 杨雄, 刘应书, 李永玲, 等. 基于活性炭的真空变压吸附提浓煤层气甲烷的实验研究[J]. 煤炭学报, 2010, **35**(6): 987-991.
- Yang X, Liu Y S, Li Y L, et al. The experimental study on upgrade of coal mine gas by vacuum pressure swing adsorption with activated carbon[J]. Journal of China Coal Society, 2010, **35**(6): 987-991.
- [99] Qadir S, Li D F, Gu Y M, et al. Experimental and numerical investigations on the separation performance of $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ adsorbent for CH_4 recovery by VPSA from oxygen-bearing coal mine methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **408**: 127238.
- [100] 崔乐雨, 张东辉, 苏伟, 等. 变压吸附法回收氮气中的微量甲烷: 实验与模型[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2008, **33**(6): 1-5, 10.
- Cui L Y, Zhang D H, Su W, et al. Recovery of trace methane from nitrogen by PSA: experiment and model[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2008, **33**(6): 1-5, 10.
- [101] Li Y L, Meng Y, Liu Y S, et al. A novel VPSA process for ventilation air methane enrichment by active carbon[J]. Advanced Materials Research, 2012, **479/480/481**: 648-653.
- [102] Saleman T L, Li G K, Rufford T E, et al. Capture of low grade methane from nitrogen gas using dual-reflux pressure swing adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **281**: 739-748.
- [103] Dias R O M, Ferreira A F P, Cho K H, et al. Methane/nitrogen separation by SMB using $\text{UiO-66}(\text{Zr})_2(\text{COOH})_2$ [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2022, **39**(4): 973-990.
- [104] Liu C M, Zhou Y P, Sun Y, et al. Enrichment of coal-bed methane by PSA complemented with CO_2 displacement[J]. AIChE Journal, 2011, **57**(3): 645-654.
- [105] Adil K, Belmabkhout Y, Pillai R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal - organic frameworks: insights into the structure/separation relationship[J]. Chemical Society Reviews, 2017, **46**(11): 3402-3430.
- [106] Lokhandwala K A, Pinnau I, He Z J, et al. Membrane separation

- of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **346**(2): 270–279.
- [107] Buonomenna M G, Golemme G, Tone C M, et al. Nanostructured poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SBS) membranes for the separation of nitrogen from natural gas[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(8): 1759–1767.
- [108] Carreon M A. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, **33**(1): 32–43.
- [109] Li S G, Zong Z W, Zhou S J, et al. SAPO-34 membranes for N₂/CH₄ separation: preparation, characterization, separation performance and economic evaluation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **487**: 141–151.
- [110] Ning X, Koros W J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation[J]. *Carbon*, 2014, **66**: 511–522.
- [111] Ma C, Li N, Xue W J, et al. Polarization enhanced CH₄/N₂ separation in bromine functionalized ZIF-62 based mixed-matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, **683**: 121829.
- [112] Ma C, Yang Z B, Guo X Y, et al. Size-reduced low-crystallinity ZIF-62 for the preparation of mixed-matrix membranes for CH₄/N₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, **663**: 121069.
- [113] Happel J, Hnatow M A, Meyer H. The study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, **715**(1): 412–424.
- [114] Li X Y, Ge B B, Yan J, et al. Review on hydrate-based CH₄ separation from low-concentration coalbed methane in China[J]. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(10): 8494–8509.
- [115] 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.
- [116] Wang Y W, Du M, Guo X Q, et al. Experiments and simulations for continuous recovery of methane from coal seam gas (CSG) utilizing hydrate formation[J]. *Energy*, 2017, **129**: 28–41.
- [117] 吴强. 煤矿瓦斯水合化分离试验研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2014, **42**(6): 81–85.
- Wu Q. Research progress of separation experiment of mine gas hydrate[J]. *Coal Science and Technology*, 2014, **42**(6): 81–85.