

液化天然气生产中重烃分离技术综述

王道广*

(北京安珂罗工程技术有限公司, 北京 100015)

摘要:探讨了天然气液化过程中需要分离重烃的原因和目的,详细叙述了液化天然气生产中重烃分离工艺特点,分析了各种工艺的优缺点,给出了各工艺的适用性建议。

关键词:液化天然气;重烃;脱除;深冷分离

中图分类号:TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0170-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.039

Review on technologies for removal of heavy hydrocarbons during LNG production

WANG Dao-guang*

(Beijing Encryo Co., Ltd., Beijing 100015, China)

Abstract: The reason and purpose to remove heavy hydrocarbons from nature gas during the production of liquefied natural gas (LNG) is analyzed. Then, the characters of heavy hydrocarbon removal processes in the production of LNG are described in detail and their merits and demerits are discussed. The applicability of various processes is finally proposed.

Key words: liquefied natural gas; heavy hydrocarbons; removal; cryogenic separation

天然气作为三大主要化石能源之一,以其高效和清洁的特性越来越广泛地应用于民用和工业中。我国“十三五规划”更是要求到2020年天然气占一次能源消费比重从目前的6.6%提高到10%,国家能源局甚至进一步提出到2030年我国一次能源消费比重中天然气占比将提高至15%。液化天然气(LNG)因在运输和存储方面具有独厚的优势而受到广泛青睐。液化天然气是将天然气冷却至 -162°C 左右而形成的液体,而这一液化过程将受到天然气中的重烃组分的显著影响^[1-6]。

液化天然气领域,重烃通常是指 C_5 及以上烃类^[1-3]。 C_5 及以上重烃组分虽然在天然气中占很少比重,但是其特性的微小变化将显著影响天然气相特性的变化。其原因主要是天然气混合物的烃露点和冰点受其中最重组分的影响较大,重组分的细微变化将直接影响露点和冰点的温度。在 -183.3°C 以上时,乙烷和丙烷能以任意浓度溶解于LNG中,而 C_5 +烃类则难以溶解。在天然气液化工艺中重烃若脱除不彻底,会在液化低温段堵塞换热器流道而使冷箱冻堵,降低了液化率,能耗增加,冻堵严重时会导致装置停车^[7]。因而,重烃分离对天然气液化工程具有重大意义。

油气田开采的伴生气和非伴生气等只涉及“浅脱”的脱烃,对重烃分离要求不高,技术也相对成

熟。液化天然气(LNG)过程对重烃需要深度净化,处理精度要求极高,需达到 10^{-6} ,因此,对天然气液化过程中重烃分离技术的要求也更为严格^[1-2]。目前,在研究和应用中主要报道的技术有固体吸附法^[4-6,8-9]、溶剂吸收法^[9-10]、冷凝分离法^[11-20]、膜分离法^[21-23]或上述方法的组合工艺^[24-27]。本文中结合了液化天然气中易冻堵重烃组分及其含量要求对现有重烃分离技术进行了综述和分析,给出了各种技术的适用范围的建议,并展望了液化天然气中重烃分离技术的发展方向。

1 液化天然气生产中重烃组分和含量要求

常规天然气组成如表1中所列,表中组成表明常规天然气为贫气,其中 C_5 +重烃总含量仅为0.4626%。虽然含量低,但这些 C_5 +组分对天然气液化过程中的冻堵行为起到决定性作用。表2给出了天然气中重烃组分特性及其在LNG中的溶解度^[1,2,28-30],可以看出总体上重烃组分的凝固点越高,其在LNG中的溶解度越小。凝固点接近的组分,如正己烷和甲苯或乙苯,因为分子结构的差异导致他们在LNG中的溶解度差别巨大,接近10倍。

从表2还可以看出, C_5 +组分中异戊烷的凝固点为 -159.4°C ,最接近LNG的常压沸点 -162°C ,同时在LNG的溶解度为2.3%(mol),为所有 C_5 +组分

表1 常规天然气组成(干基) %

组分	摩尔分数	组分	摩尔分数
氦气	0.0024	苯	0.0230
氮气	0.7250	甲苯	0.0150
二氧化碳	0.9586	乙苯	0.0026
甲烷	93.3456	对二甲苯	0.0035
乙烷	3.4536	间二甲苯	0.0015
丙烷	0.7426	邻二甲苯	0.0010
正丁烷	0.1848	正己烷	0.0780
异丁烷	0.1248	环己烷	0.0257
正戊烷	0.0575	庚烷	0.0857
异戊烷	0.0340	辛烷	0.0569
新戊烷	0.0130	壬烷	0.0276
甲基环戊烷	0.0340	癸烷	0.0036

表2 天然气中重烃组分特性及其在 LNG 中的溶解度

组分	分子质量	沸点/ ℃	凝固点/ ℃	溶解度 ^① (LNG 中)
正戊烷	72.15	36.1	-129.8	0.89%
异戊烷	72.15	27.9	-159.4	2.3%
新戊烷	72.15	9.5	-19.5	12×10 ⁻⁶ ②
甲基环戊烷	84.16	71.8	-142.5	0.575%
苯	78.11	80.1	5.5	1.53×10 ⁻⁶ (v)
甲苯	92.14	110.6	-94.9	24.9×10 ⁻⁶ (v)
乙苯	106.16	136.2	-94.9	20×10 ⁻⁶ (v)
对二甲苯	106.16	138.9	13.2	2×10 ⁻⁶ (v)
间二甲苯	106.16	139.1	-47.9	1.54×10 ⁻⁶ (v)
邻二甲苯	106.19	144.4	-25.0	0.22×10 ⁻⁶ (v)
正己烷	86.18	68.7	-95.3	217×10 ⁻⁶
环己烷	84.16	80.7	6.5	115×10 ⁻⁶
庚烷	100.20	98.4	-90.5	50×10 ⁻⁶
辛烷	114.23	125.7	-56.8	0.5×10 ⁻⁶
壬烷	128.26	150.8	-51.0	0.1×10 ⁻⁶
癸烷	142.29	174.1	-29.7	0.005×10 ⁻⁹

注:①溶解度中标注为(v)的为体积分数,其他为摩尔分数;

②工程经验值。

中最高。此外溶解度较大的还有正戊烷和甲基环戊烷,分别为 0.89% (mol) 和 0.575% (mol)。通常而言,除个别油田伴生气外,管输气、页岩气、焦炉煤气等绝大部分气源中,异戊烷、正戊烷和甲基环戊烷这 3 种组分的含量均不含超过其在 LNG 中的溶解度。换言之,这 3 种组分非液化天然气过程产生冻堵

的关键组分。尽管如此,这 3 种组分的含量对液化天然气过程的脱重烃工艺的选择却是关键因素,这在后面将详细分析。其余的 C₅+ 组分中,正己烷的凝固点最低为 -95.3℃,对二甲苯的凝固点最高,达 13.2℃。除正己烷、环己烷和庚烷外,其他组分在 LNG 中溶解度小于 25×10⁻⁶(v),溶解度最小的癸烷更是低至 0.005×10⁻⁹。不幸的是,普遍的情况下这些组分在原料气中的含量均高于其在 LNG 中的限定值。因而,天然气液化过程中重烃脱除的主要任务就是将这些组分分离至允许的浓度以下。

2 液化天然气生产中重烃分离技术

从上面的分析可知,天然气液化过程中易冻堵的重烃组分种类多,分离要求也不尽相同,因而对重烃分离方法的分离性能要求也高。针对天然气组分变化和重烃分离的要求,目前应用于天然气液化过程的重烃分离方法主要有固体吸附法、溶剂吸收法、冷凝分离法、膜分离法,或上述方法组合的分离方法。

2.1 固体吸附法

固体吸附法^[4-6,8-9]利用固体不同温度下吸附容量不同的原理分离天然气中重烃,是利用具有多孔结构的固体吸附剂对烃类组分吸附能力的差异使烃类气体得以分离的方法。目前工业上的成熟吸附法脱重烃工艺多采用两塔或三塔流程,在塔内交替完成吸附和解吸的过程。目前应用在天然气脱重烃的吸附工艺主要是变温吸附(TSA)。利用吸附剂对混合气的平衡吸附量随温度升高而降低的特性,采用常温吸附、升温脱附的工艺操作方法,用预热气体吹扫吸附床层进行吸附剂的再生。

常用的吸附剂有硅胶和活性炭^[4,8-9],可根据不同烃露点调整吸附剂的配比。硅胶分子式为 SiO₂·xH₂O,为多孔极性吸附剂,平均孔径 2~20 nm,硅胶作为吸附剂有较大的吸附容量,对于极性分子和不饱和烃有很强的选择性。活性炭为非极性吸附剂,对于不带电物质的吸附力较强,易于吸附非极性或极性很低的吸附质,易于吸附芳香族有机物,同时易于吸附 3 个碳原子以上的其他有机物,对分子质量大的化合物的吸附力大于分子质量小的化合物。

目前固体吸附剂技术非常成熟,对重烃体积含量小于 500×10⁻⁶的贫气应用非常成功。陈飞等^[8]对固体吸附技术做了深入的研究和探讨,认为 C₆+ 重烃体积含量小于 500×10⁻⁶的工况下选择变温固体吸附工艺较为合适。华气广安 1 000 000 m³/d

LNG 工厂脱重烃改造的成功亦采用了固体吸附工艺^[9]。先进的吸附剂对甲烷-重烃体系选择性很强,重烃分离程度高。工艺流程简单,同时还可以脱除天然气中的水分。固体吸附剂的吸附弹性较大,可适应气源组分的快速变化。只要重烃含量在吸附剂的饱和吸附量以下,均可成功脱除。

固体吸附工艺亦存在明显的不足之处。首先,吸附剂使用过程会逐渐失活和破损,因此需定期更换。第二,固体吸附剂饱和吸附容量偏低,仅约 6 kg/100 kg 吸附剂,加之固体吸附剂对 C₅ 的吸附不具有选择性,吸附新戊烷的同时吸附非冻堵组分正戊烷和异戊烷,而后两者占有所有 C₅+组分的 20% 以上,从而形成过量的额外重烃吸附量,使得装填量巨大,设备尺寸也过大,因此该方法不适于处理重烃含量高和处理量较大的工况。第三,采用 TSA 技术时固体吸附剂再生温度高达 220℃,工艺能耗高。再者,富含重烃的再生气因重烃含量高不易循环利用,往往仅在再生气有合适用户或者增设低温分离设施的情况下才能使用固体吸附法。当然,最关键的问题还是吸附剂,开发选择性好、吸附容量大的吸附剂是固体吸附研究的主要方向。

2.2 溶剂吸收法

溶剂吸收法采用“相似相溶”原理以有机溶剂吸收天然气中的重烃。张孔明等^[10]提出了以异戊烷分离天然气中苯的方法,国内液化天然气专利商中原绿能高科即采用此种方式在原料气重烃组分中苯含量较高的流程中使用,净化后的天然气中苯含量能够降低至 10×10^{-6} 以下。异戊烷溶解法脱重烃是含苯天然气进入脱苯塔的底部,异戊烷介质送入脱苯塔的顶部而使异戊烷与天然气逆流接触,吸收里面的重烃。溶解溶剂也可利用冷箱中液化的重烃作为洗涤液,不过由于原料气中物料组分并不稳定等原因,仍需要异戊烷来调节。

洗涤塔工艺方案适应性强,对天然气中的重烃含量没有限制。当原料气中重烃含量变化不大时,液体吸收剂和处理气流量相对稳定,操作简单,操作过程中吸收剂可选用装置产生的重烃。但重烃洗涤塔方案也存在诸多问题^[9],这种方法流程复杂,吸收剂再生时消耗大量能量,被分离的重烃还要进入后续的脱乙烷塔以回收轻烃,无法快速适应气源组分波动。当气源组分快速变化时,需要调节吸收剂的用量,易出现液泛等非正常工况,使得重烃吸收精度不能满足要求,不合格气体直接进入深冷段,导致冷箱冻堵。装置本身重烃产量不稳定,当原料气中

重烃含量较低时,需要补充异戊烷作为洗涤剂。

2.3 冷凝分离法

冷凝分离法又称低温精馏法,利用熔沸点的不同进行气液分离。它是将天然气冷却至烃露点温度以下所需低温,得到部分富含较重烃类的凝液,实质就是气体液化的技术^[2]。而生产液化天然气(LNG)本身就是气体液化过程,因此采用冷凝分离法可以将重烃分离与天然气液化过程耦合,因此工程中多用此法分离重烃。该方法将天然气预冷至 $-30 \sim -60^\circ\text{C}$ 后经重烃分离器一级或多级分离/精馏^[11-16]。李均芳等^[12]对一级冷凝分离重烃的工艺做了详细报道,并指出单级分离存在分离不干净或轻烃组分损失量过大的问题。何振勇等^[15-16]提出了改进的多塔方案,通过设置重烃洗涤塔及脱乙烷塔和/或精馏塔分离重烃,改进后的方案提高了工艺脱重烃性能,但由于需增设 3 个以上分离塔,大大增加工艺的复杂性。安珂罗^[17-20]在冷凝分离法脱除天然气中重烃方面做了大量工作,并将重烃预冷分离温度进一步推至 $-45 \sim -75^\circ\text{C}$,取得了良好的重烃分离效果并在实际工程中得到良好的应用,国际液化天然气技术专利商如 AP 等公司均采用此种方法进行天然气重烃分离。

冷凝分离法分离重烃几乎不受重烃含量的限制,适用范围广;对易冻堵组分的控制精度高,能够将其他工艺无法处理的新戊烷含量很容易地控制在允许含量以下;该方法同时副产 LPG 产品,附加值甚至高于 LNG 产品,经济优势明显。该工艺的不足之处主要体现在工艺中设置精馏装置,需要增加塔设备,增加了工艺复杂性和投资费用;为适应原料气中重烃含量的波动,对塔设备操作弹性和稳定性要求高,塔设计和工艺设计难度大。因此,冷凝分离法的重点在于合理的工艺及控制方案以及塔设备设计,这也是该方法应用研究的热点。

2.4 膜分离法

目前用于气体分离的膜材料按材质大致分为多孔质膜和非多孔质膜,它们的渗透机理完全不同^[21]。多孔质膜分离是依靠各种气体分子渗透速度的不同达到分离目的。而非多孔质膜分离属于溶解扩散机理,气体渗透过程分为 3 个阶段:气体分子溶解于膜表面,溶解的气体分子在膜内扩散移动,气体分子从膜的一侧解吸。目前轻烃(包括其他气体)回收分离上常用的是非多孔质膜。

Naheiri 等^[22]用一种以多孔铝管为支撑层的 PVDC 炭化层作为选择性复合膜,对氢气和轻烃的

混合气体进行实验室和现场测试,这种无机复合膜对 C_2 以上的烃类表现出 90% 以上的选择性,且稳定性很好。此外,Antonio^[23]采用碳化酚醛树脂对表面活性层进行上述类似实验研究,发现多组分气体中强吸附性组分对吸附过程有决定性作用,其浓度的增加会抑制其他组分渗透。目前此技术主要应用在海上的燃气发电系统中,因为这种方法在使用中会造成甲烷的损失,且能耗较高,仅适用于对甲烷收率要求不高的场合。另外,该方法仅在天然气“浅脱”重烃应用较多,目前尚未有文献报道该方法可以满足液化天然气对重烃深度脱除的要求,因而在液化天然气领域尚无应用案例。

虽然如此,与冷凝及变压吸附法脱烃相比,气体膜分离技术具有工艺简单、操作方便、维修简便以及弹性高等优点,这些优势是其他技术无可比拟的。若在选择性上有所突破,膜分离法将成为最具竞争力的天然气脱重烃技术。

2.5 组合工艺

鉴于以上脱重烃的方法各有优缺点,工程技术人员尝试将 2 种不同技术组合的方法对天然气液化过程中分离重烃工艺进行合理优化,以期两者互补,比较突出的主要有以下 2 种组合:①固体吸附+冷凝分离。一般来说,采用吸附法使重烃的含量降到天然气液化要求的很低浓度是不可能的。原料气中重组分含量比较多时,多采用吸附法和深冷分离法相结合的方式。何振勇等^[24]提出一种吸附剂与低温分离相结合的装置脱除天然气中重烃,天然气在脱重烃吸附剂床层中脱除气体中大部分重烃,而后进入冷箱中进一步低温分离剩余重烃,经处理后的天然气中 C_6 和 C_6+ 重烃组分脱除至 LNG 可溶解的程度。另外一种做法^[25-26]是将富含重烃的气体先通入冷箱低温分离,之后再进入脱重烃吸附剂床层进一步脱除剩余的重烃。相比较而言,后一种组合方式更能发挥固体吸附和冷凝分离两者的优势。②浅冷+深冷。董宪莹等^[27]提出一种分步冷凝分离天然气中重烃的装置及方法,脱碳脱水后天然气首先进入浅冷分离系统,进行第一步重烃分离,然后再进入深冷冷箱中进行第二步重烃分离,分离后天然气可以满足深冷液化对重烃含量的要求。分离系统包括换热器、制冷机组和重烃分离器。浅冷系统分离部分重烃,余下重烃在深冷系统进一步分离,最终将浅冷重烃分离器和深冷重烃分离器中分离的重烃凝液汇合,经节流并复热后,气相用作燃料,液相重烃回收。同时,该流程使浅冷后进液化系统天然气

的温度降低,减少了液化系统负荷,提高装置的液化能力。组合法虽然能够很好地解决重烃分离问题,但工艺复杂性增大,增加了液化天然气流程的长度,这是工程上不愿意看到的。

3 建议和结论

脱重烃是液化天然气工程的重要问题。固体吸附剂技术成熟,操作弹性大,特别适合于重烃含量小于 500×10^{-6} 的贫气工况,该技术的不足是吸附容量小,选择性差,进一步开发选择性好、吸附容量大的吸附剂是该技术发展的主要方向。溶剂吸收法操作时无法快速适应气源组分波动,重烃含量较低时,需补充异戊烷进行调节,因而仅是适用于重烃特别是苯含量高且稳定的富气工况。冷凝分离法分离重烃几乎不受重烃含量的限制,且与液化天然气工艺耦合,目前在工程上应用最多,该技术的重点和研究热点在于合理的工艺及控制方案以及塔设备设计。气体膜分离技术具有工艺简单、操作方便、维修简便以及弹性高等优点,但目前的分离膜还达不到液化天然气工程脱重烃的要求,需在分离膜的选择性上进一步研究。组合法能够很好地解决重烃分离问题,但工艺复杂性增大,限制了其在工程的应用。鉴于每种脱重烃工艺各有其优缺点,在具体选择时应结合天然气气源组成、重烃含量及波动范围、液化工艺和业主需求做综合考虑,从而设计出稳定、可靠、高效、易操作的流程和工艺。

参考文献

- [1] 顾安忠,鲁雪生,汪荣顺,等.液化天然气技术[M].北京:机械工业出版社,2011.
- [2] Fred G R, Stanley A, Albaugh L R, et al. Engineering data book [M].Tulsa:Gas Processors Suppliers Association,2004.
- [3] 吴海浩,孙滨斌,孙宇,等.重组分对天然气相态特征的影响[J].天然气工业,2008,28(11):99-102.
- [4] 杨焕丽.吸附法脱除天然气中 C_{5+} 重烃的研究[D].天津:天津大学,2009.
- [5] 李彩云.天然气处理厂脱重烃系统工艺优化[D].西安:西安石油大学,2015.
- [6] 罗兆辉.天然气脱除重烃在海上油田的应用[D].成都:西南石油大学,2014.
- [7] 袁清,郑智伟.一起冷箱冰堵事故的经过及原因分析[J].广州化工,2013,41(15):198-200.
- [8] 陈飞,克里斯,杨绍军,等.贫气液化与重烃脱除[C].中国国际液化天然气大会,2013(6):80-83.
- [9] 曾凡平,田广新.液化天然气工厂重烃脱除工艺方案比选[J].石油与天然气化工,2015,44(1):35-38.

盘式干燥器的节能工艺。

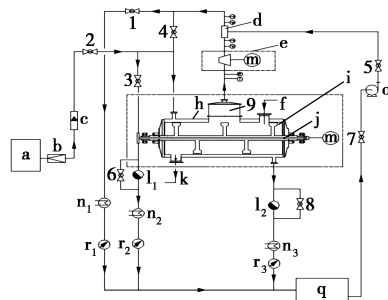
耙式干燥机适合在真空条件下干燥热敏性或含有机溶剂的物料,特点是能耗低,热效率高,可达80%以上,操作方便,适用范围广,目前在国内外有大量的耙式干燥机正在使用中^[12-14]。耙式干燥机是一种传导传热型的干燥机,符合机械蒸汽再压缩技术的适用条件。本文将机械蒸汽再压缩技术应用到耙式干燥工艺中,设计了一套节能环保干燥工艺系统,节能效果明显,符合行业发展趋势,具有重大研究意义。

1 MVR 耙式干燥系统设计

传统的耙式干燥系统用蒸汽(或热水等)通入夹套和中空轴耙齿间接加热物料,一般在真空条件下脱湿,尾气一般有2种处理方法,一是排出后直接排放掉,但是浪费大量热量的同时还污染环境;二是经过冷凝器冷凝收集处理,同样浪费大量热量,且需加大冷凝成本。为了进一步降低真空耙式干燥过程的能耗,使二次蒸汽重复利用并减少尾气处理成本,根据耙式干燥机的特点,结合机械蒸汽再压缩技术,设计了MVR耙式干燥系统。采用罗茨蒸汽压缩机替换耙式干燥系统中的真空

泵,回收利用二次蒸汽并适当补充部分生蒸汽作为热源,只需要补充少量生蒸汽即可稳定运行,能够有效节约热能,极大地提高经济效益。二次蒸汽释放潜热冷凝,不需要额外添加冷凝设备,同时节约大量冷量。

为满足实验研究,确保实验的准确性,设计了一套MVR耙式干燥实验系统,如图1所示为MVR-耙式干燥实验系统的干燥工艺流程。蒸汽发生器产生



a—蒸汽发生器;b—压力调节阀;c—涡街流量计;d—蒸汽减温器;e—罗茨压缩机;f—进料口;g—丝网除沫器;h—加热夹套;i—耙式干燥机;j—中空轴;k—出口口;L—1-2 疏水阀;m—电机;n—1-3 换热器;o—计量泵;P—压力表;q—水槽;r—1-3 旋翼式热水表;T—温度计;l~8—球阀

图1 MVR-耙式干燥实验系统工艺流程

(上接第173页)

- [10] 河南中原绿能高科有限责任公司.重烃吸收脱除天然气中重烃的方法:CN,1743418[P].2006-03-08.
- [11] 岳春静.液化天然气系统中重烃脱除系统的研究[J].广东化工,2013,40(12):221-223.
- [12] 李均方,张瑞春,夏功科,等.原料天然气组分变化对LNG装置的影响及对策[J].石油与天然气化工,2014,43(3):261-265.
- [13] 胡周海,福鹏,张晓松,等.新型LNG重烃去除工艺[J].煤气与热力,2012,32(3):12-15.
- [14] 张立艳.LNG生产工艺探讨[J].辽宁化工,2013,42(9):1153-1156.
- [15] 新地能源工程技术有限公司.天然气液化与重烃处理的方法和装置:CN,201210540638.5[P].2013-04-10.
- [16] 新地能源工程技术有限公司.一种页岩气脱水脱重烃方法及装置:CN,201310224727.3[P].2013-10-16.
- [17] 北京安珂罗工程技术有限公司.一种从天然气液化过程中脱除重烃的方法和系统:CN,201410339103.0[P].2014-10-08.
- [18] 北京安珂罗工程技术有限公司.一种液化天然气生产中回收重烃的方法和系统:CN,201610227660.2[P].2016-07-20.
- [19] 北京安珂罗工程技术有限公司.一种从天然气中脱除重烃的方法和系统:CN,201610227796.3[P].2016-07-06.
- [20] 北京安珂罗工程技术有限公司.一种从天然气液化过程中分离重烃凝液的系统:CN,201620733631.9[P].2016-12-21.
- [21] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: A re-

view/state of the art[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(10):4638-4663.

- [22] Naheiri T, Ludwig K A, Anand Mm Roa M B, et al. Scale-up of selective surface flow membrane for gas separation[J]. Separation Science and Technology, 1997, 32:1589-1602.
- [23] Antonio B F. Adsorption-selective carbon membrane for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 177:9-16.
- [24] 新地能源工程技术有限公司.一种天然气脱重烃工艺及装置:CN,201310728979.X[P].2014-03-19.
- [25] 新地能源工程技术有限公司.一种天然气干燥及液化的工艺方法和装置:CN,201210128125.3[P].2012-08-22.
- [26] 气体产品与化学公司.用于自天然气进料流去除重烃的设备:CN,201220501255.2[P].2013-07-31.
- [27] 天津市振津工程设计咨询有限公司.一种分步冷凝脱除天然气中重烃的装置及方法:CN,201410311830.6[P].2014-09-24.
- [28] Bern T C L. A study on the solubility of heavy hydrocarbons in liquid methane and methane containing mixtures[D]. Thesis of Master; University of Ottawa, 1977.
- [29] Davenport A J, Rowlinson J S. The solubility of hydrocarbons in liquid methane[J]. Trans of the Faraday Soc, 1963, 59:79-84.
- [30] David L T, James P K, Kraemer D L. Solid hydrocarbon solubility in liquid methane-ethane mixtures along three-phase solid-liquid-vapor loci[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1979, 24(4):300-310. ■