

基于水合物技术分离天然气/沼气中 CO₂ 的研究进展

臧小亚, 梁德青*, 吴能友

(1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要:对目前基于水合物技术分离天然气或者沼气中 CO₂ 的研究进行了总结, 从热力学方面和动力学方面概括已有的研究进展, 并对未来的发展提出了一些展望和思路。

关键词:水合物; CO₂ 分离; 天然气; 沼气

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0013-05

Research progress in hydrate-based carbon dioxide separation from natural gas/biogas

ZANG Xiao-ya, LIANG De-qing*, WU Neng-you

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The present situation and research of thermodynamics and kinetics on hydrate-based carbon dioxide separation from the biogas or natural gases are introduced in this paper. On the basis of previous researches, future development ideas and key items are proposed as well.

Key words: hydrate; CO₂ separation; natural gas; biogas

在我国,天然气的用量在能源结构中已经占据了越来越大的比重,但是,我国的天然气大部分是含有 CO₂ 气体的非纯净天然气,而天然气中 CO₂ 的存在有很多危害^[1-2]。

传统的天然气/沼气中去除 CO₂ 的方法主要有低温分馏法、化学吸附法、物理吸收法以及膜分离法等。但是在实际的工业应用中,这些方法都各自存在不同的缺点,例如重污染、大能耗、高成本以及分离容量小等。因此,有必要研究一种有别于传统方法的全新高效且经济实用的分离技术。

天然气水合物是一种非化学计量的笼型晶体化合物,常常在低温和高压的条件下形成,不同的客体分子可以形成不同的天然气水合物。正是基于这个特点,以天然气水合物为基础的气体分离方法(hydrate based gas separation, HBGS)才开始引入到混合气分离的技术中^[3]。水合物法分离混合气的基本原理为利用混合气中不同气体组分形成水合物的温压条件不同^[4-5],通过控制温度、压力等条件使容易生成水合物的气体尽可能多地参与生成水合

物,难生成水合物的气体留在气相,从而实现提纯或净化某种气体的目的。水合物法分离 CO₂ 的关键在于 3 个方面,其一是水合物能在瞬间快速生成,其二储气量大,其三是水合物能在更低的压力和更温和的温度条件下生成。目前已有的研究也主要集中在这几个方面,本文中分别从热力学方面和动力学方面阐述目前的研究进展。

1 水合物法分离天然气/沼气中 CO₂ 的热力学研究

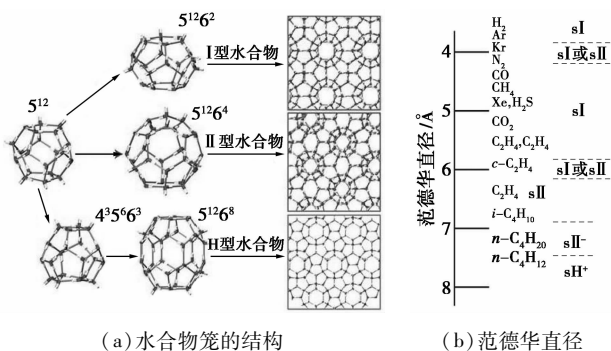
天然气水合物主要有 3 种结构,由不同的笼子组成,水合物笼的形成取决于水合物的客体分子,同时,客体分子也决定了水合物的相平衡条件^[6-7],如图 1 所示。基于水合物技术的气体分离方法主要就是利用了不同的客体分子具有不同的水合物相平衡条件这个特性。

富含 CO₂ 的天然气和沼气可以看作是 CH₄ 和 CO₂ 的混合气,而关于 CH₄ 与 CO₂ 混合气的相平衡条件已经有很多人研究。早在 1990 年的时候,

收稿日期: 2014-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206169, 51106163); 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGZD-EW-301); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA061403-03); 广东省自然科学基金(S2012010009777)

作者简介: 臧小亚(1983-), 女, 博士, 研究助理, 主要从事水合物方面的研究; 梁德青(1970-), 男, 博士, 研究员, 通讯联系人, 020-87057669, liangdq@ms.giec.ac.cn。

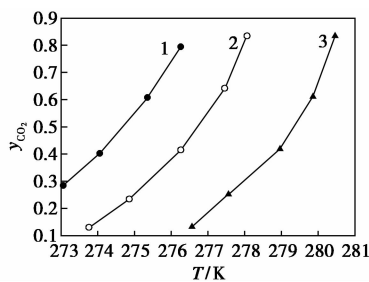


(a) 水合物笼的结构 (b) 范德华直径

图 1 3 种结构的水合物笼的组成以及对应的笼的尺寸

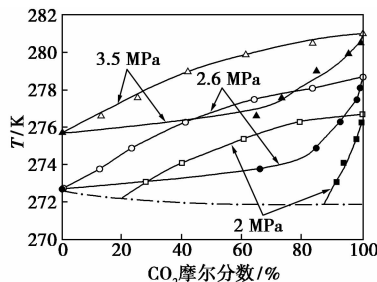
Adisasmito 等^[8]就对 CH₄ 及 CO₂ 混合气水合物的相平衡条件进行了实验研究, 研究数据显示, 二者由于混合比例的不同, 生成水合物所需要的相平衡温度和压力也不同, 当混合气中 CO₂ 的摩尔分数从 0 到近 100% 时, 水合物的相平衡温度介于 273 ~ 288 K, 相平衡压力介于 1.2 ~ 11.0 MPa。接着, Seo 等^[9-10]于 2000 和 2001 年分别研究了 CO₂ + CH₄ 体系生成水合物的相平衡特性, 通过研究得知, 在相对较低的压力下, CO₂ 比 CH₄ 更优先占据水合物笼, 从而生成水合物。这个结论也为天然气中 CO₂ 的分离提供了理论基础。混合气中 CO₂ 的摩尔分数也决定了混合气水合物的相平衡条件, 如图 2 所示, 当温度一定时, 混合气中 CO₂ 的摩尔分数越高, 水合物相平衡压力反而越低。这是由于 CO₂ 比 CH₄ 更易于生成水合物, 当 CO₂ 摩尔分数越低, 混合气水合物所需要的温度和压力就越苛刻。因此, 对于高含碳的天然气, 水合物方法分离 CO₂ 的效果会更好。同时, 研究中也给出了水合物生成前后 CO₂ 在气相以及在水合物相中所占据的比例, 如图 3 所示。水合物生成后, 水合物中 CO₂ 的摩尔分数远大于气相中 CO₂ 的摩尔分数, 这就说明了气相中有大量的 CO₂

参与到水合物反应中, 而 CH₄ 参与量则微乎其微。



压力: 1—2.0 MPa; 2—2.6 MPa; 3—3.5 MPa

图 2 不同压力下, CO₂ + CH₄ + 水体系的相平衡图



空心—气相, 实心—水合物相

图 3 2.0、2.6、3.5 MPa 下混合气生成水合物前后气相以及水合物中 CO₂ 组分的包络线图

但是, 在实际的应用中, 考虑到能耗及操作的便利, 利用水合物法去除天然气中的 CO₂ 需要相对比较温和的温度和压力条件, 同时还要使气体组分中的 CO₂ 尽可能地参与到水合物的反应中去, 因此, 有学者提出加入促进剂来降低水合物生成所需要的温度和压力条件, 以降低水合物生成所需要的能耗。常用的热力学添加剂主要是四氢呋喃 (THF)、四氢吡喃 (THP)、四丁基溴化铵 (TBAB) 等。其中 THF 和 THP 在常温常压下呈液态, 可以在常压下与水生成半笼型水合物, 可以大大降低 CO₂/CH₄ 混合气生

(上接第 12 页)

[16] 夏熙. 中国 MH/Ni 电池的现状及发展方向[J]. 电池, 2002, 32(6): 76-79.

[17] 王金良. 二次电池工业现状与动力电池的发展[C]. 中国动力电池高层论坛论文集, 2006: 191-207.

[18] 刘彦龙. 电池产业发展分析[R]. 中国化学与物理电源行业协会理事会, 2012-05.

[19] 任学佑. 锂离子电池及其发展前景[J]. 电池, 1997, (4): 188-191.

[20] 赵健, 杨维芝, 赵佳明. 锂离子电池的应用开发[J]. 电池工业, 2000, 5(1): 31-36.

[21] 谭永东. 锂离子电池市场趋势与产业格局[J]. 新材料产业, 2004, 129(8): 31-35.

[22] 李凌云, 任斌. 我国锂离子电池产业现状及国内外应用情况[J]. 电源技术, 2013, 37(5): 883-885.

[23] 苏金然. 我国锂离子电池发展概述[A]. 中国化学与物理电源行业协会理事会. 中国电池行业二十年发展历程[C]. 2009: 71-78.

[24] 汪继强, 刘彦龙. 我国化学与物理电源产业与技术 20 年发展总体评述与前景展望[A]. 中国化学与物理电源行业协会理事会. 中国电池行业二十年发展历程[C]. 2009: 1-19.

[25] 刘彦龙. 2013 年中国锂电池产业分析[R]. 中国化学与物理电源行业协会理事会, 2013-09.

[26] 郭红霞, 杜志勇. 我国化学电源的发展与应用[J]. 现代化工, 2013, (33)4: 5-8.

[27] 唐杰英. 日本蓄电池产业的发展战略及启示[J]. 日本研究, 2013, (4): 23-30. ■

成水合物所需要的温度和压力条件,改变水合物相平衡特性。TBAB属于季铵盐类化合物,是一种代表性的阳离子表面活性剂,也是一种半笼形水合物客体分子,它的加入也能使得CO₂+CH₄+水体体系先形成半笼形水合物,改变水合物的相平衡条件,因此也作为烟道气气体分离中的添加剂得到了重视^[11-12]。

Herri等^[13]于2009年在前人研究的基础上,提出了一个热力学模型,结合实验结果和模型结果给出了比较完整的CO₂/CH₄混合气的相平衡数据,给出了水合物生成前后气相以及水合物相中CO₂摩尔分数变化的包络线。Lee等^[14]研究了THF+CO₂+CH₄+水体体系生成水合物所需要的相平衡条件,并对生成后的水合物进行了X射线衍射(XRD)和拉曼分析。他的研究结果表明了THF的加入能显著改变混合气的相平衡条件,使得相平衡线向压力更低和温度更高的方向偏移。同时,通过XRD分析得知当混合气中CO₂与CH₄的体积比为1:1时,生成的水合物含有I型和II型2种结构。拉曼分析结果表明了当没有THF加入时,水合物相中CO₂的摩尔分数要大于气相中CO₂的摩尔分数,当加入了THF后水合物相中CO₂的摩尔分数反而要小于气相中CO₂的摩尔分数。这说明了单纯地加入一种THF虽然能减少水合物法分离CO₂过程中的能耗,降低操作压力,但是,对CO₂的分离效果反而起到了不利的影响。2013年,Mohammadi等^[15]研究了CO₂/CH₄混合气中加入不同浓度TBAB水溶液后的水合物相平衡条件,结果表明,TBAB的加入不仅能够显著降低水合物的相平衡压力,而且能够促进CO₂的分离,提高混合气中CO₂的分离效率。2014年,Lino等^[16]对CH₄和CO₂混合气在THP水溶液中的生成特性进行了研究,结果表明,在压力不变的情况下,THP的存在能使混合气生成水合物所需的相平衡温度提高,同时,在THP水溶液中CH₄比CO₂容易生成水合物。因此,加入THP这种添加剂在某种程度上反而促进了CH₄水合物的生成,该方法是不太可取的。

他们的研究结果说明了,虽然THF和THP作为热力学添加剂能降低混合气水合物的相平衡条件,减少水合物生成所需要的能耗,但是,THF和THP的加入也存在一定的局限性。首先,THF和THP会与水反应生成半笼形水合物,从而占据水合物中的大笼,而气体分子则只能占据水合物笼中的小笼,这就使得气体分子可占据的空间有限,从而限制了水合物的储气量。同时,单一地加入THF或者THP还

可能改变混合气中CH₄和CO₂的活跃度,使得CH₄相比CO₂来说更容易形成水合物,这就起不到通过水合物方法来储存CO₂从而达到净化天然气的目的。相比较来说,TBAB的加入既能降低水合物生成所需的相平衡条件,同时又能在一定程度上增加CO₂的分离效果,但是目前关于TBAB在这方面的应用研究还比较少。因此在前人研究的基础上,人们希望能找到一种全新的、不参与竞争水合物中的笼子的添加剂或促进剂,或者添加不同种类的添加剂共同影响水合物的生成过程,在降低水合物相平衡条件的同时,还满足另外一个条件,即在这种添加剂的溶液中,CO₂比CH₄更容易生成水合物。

2 水合物法分离天然气/沼气中CO₂的动力学研究

在水合物应用技术中,提高水合物生成速率,降低水合物生成能耗的技术手段除了添加热力学抑制剂外,有效的表面活性剂也能起到缩短水合物生成时间、促进水合物生成的作用。十二烷基硫酸钠(SDS)作为一种常见的表面活性剂在水合物的应用中已经有很久的历史。自1999年Rogers等^[17]提出了利用表面活性剂SDS促进天然气水合物的生成以来,SDS就被广泛应用于水合物实验中,用以加速水合物生成过程中的热量和质量的传递并促进水合物成核,改善水合物的生成动力学条件。因此,SDS的加入虽然不能改变CO₂/CH₄混合气水合物的相平衡条件,但是可以缩短水合物生成所需要的诱导时间,促进水合物的生成,加速水合物分离气体的过程。

Van等^[18]2009年研究了从CH₄/CO₂混合气中去除CO₂,提纯CH₄的水合物生成过程,他提出了将水合物技术上的添加剂应用到从CH₄/CO₂混合气中分离CO₂这种思路。他的研究结果表明了初始压力既影响反应结束后2种气体的比例,同时也影响水合物反应所需要的时间。添加剂从某种意义上来说是为了稳定水合物结构的平衡而采用的填隙物质而非传统意义上的化学促进剂(如催化剂)。通过研究添加剂在CH₄/CO₂混合气体系中的应用,就可以找出增加水合物反应速率,缩短水合物反应时间的关键步骤,从而使水合物法提纯CH₄的方法的商业化变得更加可能。他分别用四氢呋喃(THF)、含氟表面活性剂(十二氟-7-三氟甲基-丙烯酸辛酯)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为添加剂研究了CH₄/CO₂混合气水合物的生成过程及CO₂的分离效果。结果证实,除了THF外,其余

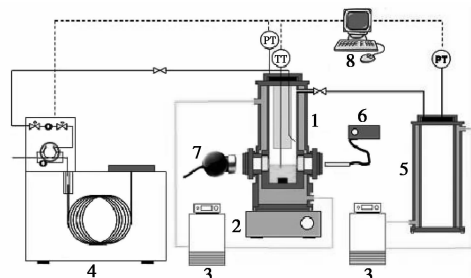
2 种添加剂都可以有效地分离 CO_2 。他还提出了生成水合物时应该用过量的水,以便生成的水合物浆能够及时地输送出去。因此,只要选用合适的添加剂,水合物法分离 CO_2 这种方法还是比较有前景的。

同时, Golombok 等^[19]通过研究指出,根据 CO_2 和 CH_4 水合物的相平衡条件,二者生成水合物的动力学特性也不相同,水合物生成的过程也可以划分为几个阶段。分离混合气中的 CO_2 目的就是为了使 CO_2 尽可能多地参与到水合物生成过程中去,而 CH_4 尽量不参与反应留在气相中。这样就需要压力快速下降到介于 CO_2 水合物的相平衡压力以上和 CH_4 水合物相平衡压力以下的这个区间内。为了使得水合物生成速率最大,可以在操作中创造最适宜的环境,通过以下技术手段来实现,如:①水合物反应釜的搅拌速率 $> 1\ 000\ \text{r}/\text{min}$;②增加反应驱动力;③多级生成水合物。

2011 年,聂江华等^[20]研究了纯水体系中, CH_4/CO_2 的分离效果。他分别比较了初始压力和气水体积比对 CO_2 分离效果的影响。当压力在 $2.5 \sim 3.5\ \text{MPa}$ 时,通过一次水合可以达到 $43\% \sim 46\%$ 的 CO_2 分离效率,压力增加后 CO_2 分离效果反而变差。当气水体积比较小,即水过量时, CO_2 的分离效果好。这个结论与前面 Van 等提出的结果是一致的。

接着, Ricaurte 等^[21-23]建立了一套实验室中用来分离 CO_2/CH_4 混合气中 CO_2 的装置,如图 4 所示,并利用这个装置进行了一系列的研究。他采用的是富含 CO_2 的混合气, CO_2 的含量大于 CH_4 。反应釜的容积为 $365\ \text{mL}$,溶液体积为 $65\ \text{mL}$,反应釜上连接着高压气相色谱仪,每隔 $3 \sim 4\ \text{min}$ 检测一次反应釜内气相的气体组分。他首先研究了含有添加剂 SDS 和 THF 的溶液中 CO_2 的溶解度,然后在这个基础上将研究结果应用到 CO_2/CH_4 混合气的分离上。通过混合气分离的实验结果得知,当 THF 和 SDS 2 种添加剂一起使用时,水合物的生成速率会得到大幅提高。水合物生成过程的机理基本上是, THF 先形成 II 型水合物,然后诱发 CH_4/CO_2 混合气形成 I 型水合物。但是这个方法分离 CO_2 效率比较低,因此,他又对添加剂进行了改变和甄选,增加了另外 2 种不同的离子型表面活性剂:十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基-三甲基氯胺盐(DATCl),和 3 种有机化合物:环戊烷(CP)、1,3-二氧五环(DIOX)、2-甲基-四氢呋喃(*m*-THF)。研究结果表明,在动力学促进剂方面促进效果排序为 $\text{SDS} > \text{SDBS} > \text{DATC}$,在热力学促进剂方面促进效果排序为 $\text{THF} >$

$\text{CP} > \text{DIOX} > m\text{-THF}$ 。因此,他的实验再次证实了 $\text{SDS} + \text{THF}$ 的组合添加剂在促进水合物生成方面效果最好。但是他的研究结果仍表明了一个问题的存在,虽然 $\text{SDS} + \text{THF}$ 的组合能显著提高水合物生成速率,缩短水合物反应时间,但是对 CO_2 的分离效果却不是十分理想,距离工业应用仍有一定的距离,仍需要进一步研究。



1—水合物反应釜;2—磁力搅拌装置;3—恒温水浴;
4—高压气相色谱仪;5—气体缓冲罐;6—照明系统;
7—摄像装置;8—数据采集系统

图 4 实验室 CO_2 气体分离装置简图

与此同时, Tang 等^[24]更详尽地研究了不同浓度的 THF + SDS 添加剂作用下, CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的混合气的分离过程。他的研究结果说明, CO_2 能够有选择地进入到水合物笼中, SDS 的存在能增加气体分子的溶解度从而促进水合物的生成,最佳气体分离所需的 SDS 质量分数为 $100 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$, SDS 浓度增加时,气体的分离效果反而降低。而 THF 对水合物分离气体效果的影响则取决于初始混合气的浓度比例。这是由于相对于 N_2 来说, CO_2 在 II 型水合物中优先占据小笼,但是对于 CH_4 来说,二者的优先级是一样的。同时,加入 THF 的浓度能显著影响气体的分离效果。

Castellani^[25]于 2014 年设计了 $25\ \text{L}$ 的基于水合物技术分离沼气中 CO_2 的一个较大的反应装置,同时采用 SDS 作为添加剂,研究了 CO_2 的分离效果。结果表明,当 CO_2/CH_4 初始摩尔比为 $60/40$ 时,经过 $30\ \text{min}$ 的反应,水合物中 CO_2 的摩尔分数可以达到 81.18% 。这个结果给水合物法分离天然气/沼气中的 CO_2 技术又提供了一个希望。

3 结语

目前关于分离天然气/生物气中 CO_2 的研究还比较少,本文中总结了近几年来水合物法分离天然气中 CO_2 的热力学研究及动力学研究的发展及现状。由于 CO_2 与 CH_4 客体分子的大小相差不多,形

成的水合物性质比较接近,水合物形成时二者的优先级也比较一致,因此需要一些特殊的添加剂和技术手段才能使得气体分离达到一定的效果。而且水合物技术分离CO₂也存在一些技术上的问题,由于水合物自然生成速率比较缓慢,达不到工业要求,因此,需要采用技术手段对水合物生成过程进行强化以达到快速生成的目的。添加适宜的热力学添加剂和动力学添加剂可以在一定程度上降低水合物生成所需的相平衡条件,缩短水合物形成诱导时间,提高水合物生成速率,增加CO₂在水合物中的储存量,但是,这对添加剂的种类要求又比较严苛,既要能对气体分离起到一定效果,又不能对环境带来负面影响。

结合已有的研究,可以继续从以下几个方面着手:①改进水合物反应装置,增加水合物反应时气液的接触面积及水合物反应的驱动力,例如采用机械搅拌、气液喷淋、提高过冷度等方式促进水合物生成;②继续遴选合适的添加剂,可以采用不同种类的添加剂的组合,并找出最适宜的添加剂浓度;③采用多级水合物技术分离CO₂,根据每级分离后的混合气中CO₂摩尔分数优化设计水合物生成的工艺;④将水合物分离技术与其他气体分离技术结合起来,如水合物法结合膜分离法,水合物法结合化学吸附或者物理吸附法等。

参考文献

[1] 熊颖,陈大钧. 油气田CO₂ 腐蚀的防护技术研究[J]. 全面腐蚀控制,2007,21(4):2-4.

[2] 郑志,韩永嘉,王树立. 高含CO₂ 气田水合物法脱碳工艺[J]. 油气地面工程,2010,29(1):68-69.

[3] 李小森,鲁涛. 二氧化碳分离技术在烟气分离中的发展现状[J]. 现代化工,2009,29(4):25-30.

[4] Sloan E D. Gas Hydrates; Review of physical/chemical properties [J]. Energy Fuels,1998,(12):191-196.

[5] Wang Y H,Lang X M,Fan S S. Hydrate capture CO₂ from shifted synthesis gas, flue gas and sour natural gas or biogas[J]. Journal of Energy Chemistry,2013,22(1):39-47.

[6] Rufford T E,Smart S,Watson G C Y, *et al.* The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012,94/95:123-154.

[7] Ripmeester J A. Hydrate research-from correlations to a knowledge-based discipline; The importance of structure [C]. Proceedings of the 3th International Conference on Gas Hydrates, Salt Lake City, Utah, USA, 1999.

[8] Adisasmito S, Frank R J, Sloan E D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1991,36:68-71.

[9] Seo Y T, Lee H, Yoon J H. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane, and water system [J]. Journal of Chemical and

Engineering Data,2001,46(2):381-384.

[10] Seo Y T, Kang S P, Lee H, *et al.* Hydrate phase equilibria for gas mixtures containing carbon dioxide: A proof-of-concept to carbon dioxide recovery from multicomponent gas stream[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2000,17:659-67.

[11] Fan S S, Li S F, Wang J Q, *et al.* Efficient Capture of CO₂ from simulated flue gas by formation of TBAB or TBAF semiclathrate hydrates [J]. Energy Fuels,2009,23(8):4202-4208.

[12] Li S F, Fan S S, Wang J Q, *et al.* CO₂ capture from binary mixture via forming hydrate with the help of tetra-*n*-butyl ammonium bromide [J]. Journal of Natural Gas Chemistry,2009,18(1):15-20.

[13] Herri J M, Bouchemoua A, Kwaterski M, *et al.* Gas hydrate equilibria for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ gas mixtures-Experimental studies and thermodynamic modeling [J]. Fluid Phase Equilibria,2011,301(2):171-190.

[14] Lee Y J, Kawamura T, Yamamoto Y, *et al.* Phase equilibrium studies of tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ hydrates [J]. Journal of Chemical and Engineering Data,2012,57:3543-3548.

[15] Mohammadi A H, Eslamimanesh Ali, Richon D. Semi-clathrate-Hydrate phase equilibrium measurements for the CO₂ + H₂/CH₄ + tetra-*n*-butylammonium bromide aqueous solution system [J]. Chemical Engineering Science,2013,94:284-290.

[16] Lino K, Takeya S, Ohmura R. Characterization of clathrate hydrates formed with CH₄ or CO₂ plus tetrahydropyran [J]. Fuel,2014,122:270-276.

[17] Rogers R E, Zhong Y. Feasibility of storing natural gas in hydrates commercially [C]. Proceedings of the 3th International Conference on Gas Hydrates, Salt Lake City, Utah, USA, 1999.

[18] Van Denderen M, Ineke E, Golombok M. CO₂ removal from contaminated natural gas mixtures by hydrate formation [J]. Industrial Engineering Chemistry Research,2009,48(12):5802-5807.

[19] Golombok M, Ineke E, Rojas J C, *et al.* Resolving CO₂ and methane hydrate formation kinetics [J]. Environmental Chemistry Letters, 2009,7:325-30.

[20] 聂江华,樊楚狮,郎雪梅,等. 水合物法快速脱除天然气中二氧化碳 [J]. 现代化工,2011,31(s2):45-51.

[21] Ricaurte M, Torre J P, Asbai A, *et al.* Experimental data, modeling, and correlation of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing low concentrations of clathrate hydrate promoters: Application to CO₂-CH₄ gas mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51:3157-3169.

[22] Ricaurte M, Dicharry C, Broseta D. CO₂ removal from a CO₂-CH₄ gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2013,52(2):899-910.

[23] Ricaurte M, Dicharry C, Renaud X, *et al.* Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO₂ separation from natural gas by clathrate hydrate formation [J]. Fuel,2014,122:206-217.

[24] Tang J F, Zeng D L, Wang C L, *et al.* Study on the influence of SDS and THF on hydrate-based gas separation performance [J]. Chemical Engineering Research and Design,2013,91(9):1777-1782.

[25] Castellani B. Purification of biomethane from biogas through hydrate-based technology, Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates [C]. Beijing,2014. ■