

沼气中二氧化碳分离及利用技术研究进展

唐治^{1,2}, 李政伟^{3*}

(1.重庆市綦江区农产品质量和环境监测站, 重庆 401420; 2.重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400044; 3.黄河勘测规划设计研究院有限公司, 河南 郑州 450003)

摘要: 有机废弃物厌氧消化产生沼气的过程是一种低碳处理模式, 然而沼气中较高含量的 CO₂ 限制了沼气的进一步利用, 如何分离和利用沼气中的 CO₂ 是解决沼气高值低碳利用的关键所在。综述了膜分离、水洗、变压吸附、低温分离、化学吸收等分离沼气中 CO₂ 技术, 通过揭示各项技术原理, 详细分析了其优缺点、经济性及适用性。同时, 对生物技术转化和利用沼气中 CO₂ 进行了综述, 并对各项技术的选择提供了比选依据, 以期沼气的工程应用提高参考。

关键词: 沼气提纯; 碳排放; 膜分离; 水洗; 化学吸收

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.20230619

Review on Separation and Utilization of CO₂ in Biogas

TANG Zhi^{1,2}, LI Zhengwei^{3*}

(1. Agricultural Product Quality and Environment Monitoring Station in Qijiang District, Chongqing 401420, China; 2. Chongqing University, College of Environment and Ecology, Chongqing 400044, China; 3. Yellow River Engineering Consulting Company Limited, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: Anaerobic digestion process of organic wastes to produce biogas is a low carbon treatment mode. However, higher content of CO₂ in biogas restricts its further utilization. How to separate and utilize CO₂ in biogas, to solve the problem of high value and low carbon utilization of biogas are the key issue. This paper summarized technologies to separate CO₂ in biogas, including membrane separation, water washing, pressure swing adsorption, low temperature separation, chemical absorption. It revealed the principles of the advantages and disadvantages, economy and applicability of those technologies in detail. At the same time, it summarized the conversion and utilization of CO₂ in biogas by biotechnology, and provided the basis for comparison and selection of various technologies. Based on above, this paper aimed to improve the reference for the wider engineering application of biogas.

Keywords: biogas upgrading; carbon emission; membrane separation; water scrubbing; chemical absorption

为应对《巴黎协定》要求, 国际可再生能源机构 (International Renewable Energy Agency) 预测 2050 年 60% 的能源应为可再生能源。沼气是公认的可再生能源, 是微生物在厌氧或者缺氧的条件下, 通过水解、酸化和产气过程将有机质分解产生的常压混合气体, 成分包括 CH₄、CO₂、H₂S、NH₃ 以及 H₂ 等。同时, 其燃烧产物通过光合作用在上游得到补偿, 遵循

“负碳足迹”的原理^[1], 沼气发酵可为我国每年减少碳排放 234 万吨^[2]。然而, 沼气中的 CO₂ 不具有可燃性, 含量高达 25%~50%, 不仅降低了沼气的品位和燃烧性能, 而且加大了设备维护和沼气的压缩成本, 导致沼气利用率低、适用范围窄^[3]。分离 CO₂ 可以提高沼气中 CH₄ 的纯度, 将低品位沼气转化为高品位生物天然气, 同时可以降低碳排放, 具有较好的环境效益和

收稿日期: 2023-1-11 修回日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (42077319)

作者简介: 唐治 (1990-), 男, 博士, 研究方向为有机废弃物处理, E-mail: 270600479@qq.com

通信作者: 李政伟, E-mail: mengdeerjiayou@163.com

经济效益。郝丽娟^[4]等采用自愿减排方法学计算了北京市某生活垃圾填埋场填埋气提纯生物天然气并压缩为 CNG 项目, 结果显示, 该项目从 2017 年到 2026 年, 对填埋气提纯后年均减排 CO₂ 量为 1.3×10⁵ t, 年均减排收益 649 万元。石川^[5]等综合分析“环境影响—碳排耗能—经济效益—社会效益”因素, 对某餐厨垃圾厌氧处理工艺及其技术单元进行生命周期环境影响评价, 结果表明, 沼气提纯技术对总环境的影响和理论碳削减量的影响最大, 分别占 59% 和 54.7%。我国具有丰富的生物质资源, 为沼气产业提供良好的原料来源^[6], 截至 2018 年底, 我国沼气产量已达到 110 亿 m³·a⁻¹^[7], 低品位的沼气如果未被充分利用, 很容易逸散到空气中, 加大碳排放治理难度。文章综述了沼气中 CO₂ 的分离和转化利用技术, 以期为提高沼气的利用率、降低沼气对碳排放的影响提

供理论参考和应用指导。

1 CO₂ 分离技术

现有沼气中 CO₂ 的分离技术主要来自天然气净化行业, 可分为物理技术、化学技术和生物技术。具体包括膜分离、水洗、变压吸附、低温分离、化学吸收等技术。文章对这 5 种技术分别进行对比分析。

1.1 膜分离技术

首先采用预处理措施去除气体中的杂质, 然后根据 CH₄ 和 CO₂ 在膜表面吸附能力、溶解度及扩散速率的不同, 通过在膜分离器中施加一定压力, 利用膜两侧的压力差, 分离出沼气中的 CO₂, 分离原理如图 1 所示。膜技术最初是在 1980 年采用分子筛分离 CO₂, O₂, H₂ 等气体, 经过技术不断研发, 直到 2017 年才在沼气提纯中商业化应用^[8]。

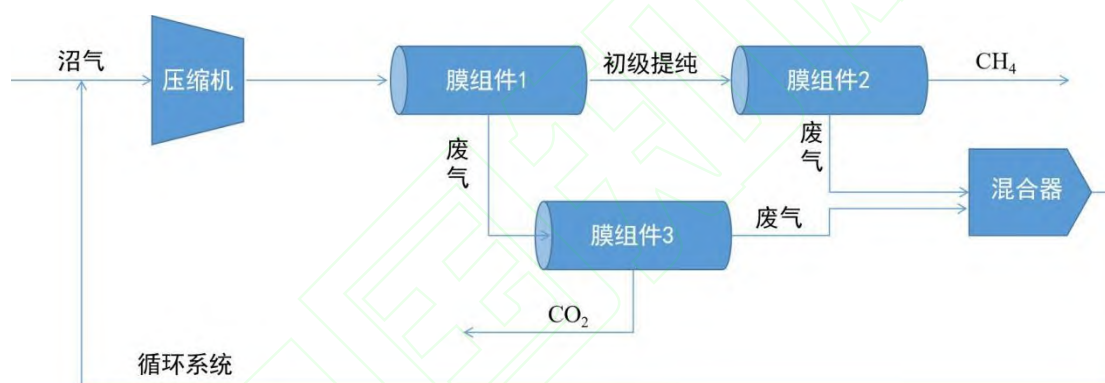


图1 膜分离技术工艺流程示意图

常用的膜材料包括聚酰亚胺、聚醚砜、乙氧纤维素、聚砜、聚二甲基硅氧烷和聚碳酸酯等, 其中商业上用得较多的膜材料是聚酰亚胺和乙氧纤维素^[9]。华东阳^[10]等以聚醚聚酰胺膜为分离材料, 采用二级膜分离工艺对沼气中的 CO₂ 进行分离, CO₂ 分离率达 99.5%, CH₄ 回收率达 96.6%。Francesco^[11]等采用聚醚酰亚胺-聚酰亚胺膜组件分离沼气中的 CO₂, 发现在 3 5°C 的条件下, 膜组件对 CO₂/CH₄ 选择性为 1 7.4。同时发现, 沼气中的水蒸气的存在会导致 CO₂ 的渗透性降低。Miltner^[12]等发现当沼气流速低于 1000 m³·h⁻¹ 时, 膜技术分离 CO₂ 的单位沼气电耗为 0.26 kWh·m⁻³, 单位生物天然气的制取成本仅 0.15 欧元·m⁻³。Ardolino 等通过生命周期评估和生命周期成本方面对膜分离技术分析, 同样发现膜技术的性能最佳。

膜分离技术具有工艺简单、操作简便、绿色环保、占地面小等优点, 比较适用于分离中小规模沼气中的 CO₂。然而, 也存在操作压力高、膜元件易受损、寿命短、更换频繁等问题。此外, 膜技术对沼气中 H₂S 的含量要求不高于 10 ppm, 需要采用预处理措施首先去除 H₂S。

1.2 水洗技术

根据亨利定律, 在 25°C 时, CO₂ 在水中的溶解度是 CH₄ 溶解度的 26 倍。因此, 可以利用 CH₄ 和 CO₂ 在水中溶解度的差异, 采用水洗技术将 CO₂ 溶于水, 从而实现 CO₂ 的分离^[8]。水洗技术工艺将沼气加压后从吸收塔的底部通入塔内, 水从塔顶部进入, 与沼气流形成对流, 同时采用加高的压力, 提高水洗效率, 分离后的 CH₄ 从吸收塔顶部逸出, 吸收 CO₂ 的废水从底部排出, 流程图见图 2。

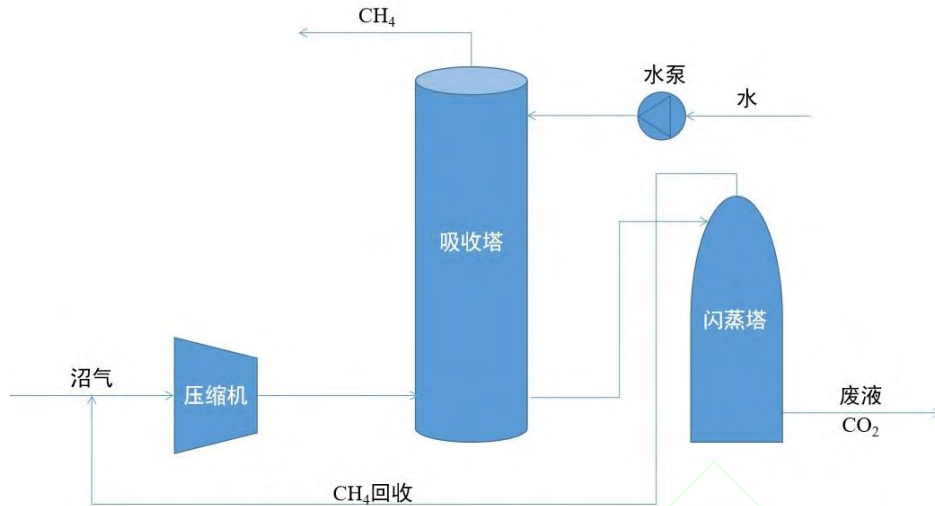


图2 水洗技术工艺流程示意图

水洗技术影响因素主要是压力和水温，水与沼气的流速比约 5 : 1^[13]，压力约为 2 MPa，温度为常温^[14]。水洗技术同样可以去除沼气的 H₂S，但当 H₂S 含量超过 2500 ppm 时，需要在沼气进入吸收塔前去除 H₂S，防止 H₂S 破坏吸收塔系统^[15]。Läntelä^[15]等在中试规模下，采用连续水循环工艺对城市固体废物填埋气中 CH₄ 和 CO₂ 进行水洗分离，结果表明，当水压为 2.5 MPa、水流速度 11 L·min⁻¹ 以及水温低于 15℃ 的条件下，CO₂ 的去除率可达 88.9%。张良^[17]等以设计处理量为 25 m³·h⁻¹ 的沼气压力水洗提纯装置为对象，对温度、压力、液气比、进气量和浓度等参数对沼气中 CO₂ 分离的影响进行研究，结果发现，吸收塔操作温度低于 25℃、压力大于 0.9 MPa、液气比大于 1 : 7 时，CO₂ 的分离效果较好。

水洗技术利用常规塔器设备进行提纯，具有操作简单、运行稳定的特点，同时以水作为吸收剂，无毒可再生，具有环境友好的特点，水洗技术已成为商业应用最为广泛的沼气提纯技术，在欧洲沼气提纯市场占比达 40%，在全球沼气提纯市场中占 41%^[17]。然而，也存在耗水量大、耗电量高的不足，比较适合大型沼气提纯工程。

1.3 变压吸附技术

变压吸附技术根据 CH₄ 和 CO₂ 分子大小不同（分别为 0.34、0.38 nm）以及其在吸附剂中的吸附量、吸附力以及吸附速度等差异，利用空腔尺寸为 0.37 nm 的吸附剂将 CO₂ 截留，实现沼气中 CH₄ 和 CO₂ 分离。通常包括吸附、解析、再生以及增压等过程，流程图见图 3。

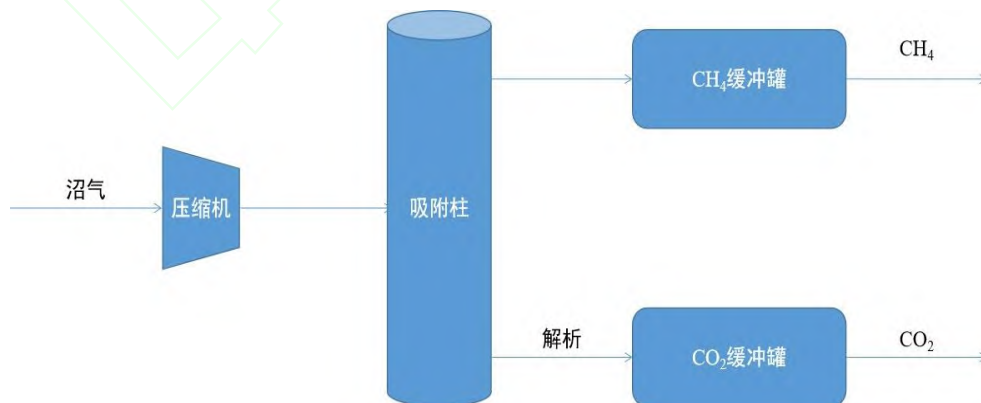


图3 变压吸附技术工艺流程示意图

变压吸附技术最早开发于 20 世纪 60 年代，主要用于制取 N₂、O₂、H₂ 等，直至 21 世纪才被用于沼气提纯^[19]。吸附剂是变压吸附技

术的关键，常用的吸附剂为分子筛、活性炭、沸石（13X，5A）、硅胶、活性氧化铝、金属有机框架材料以及其他比表面积大的材料^[20]。田

相龙^[21]等采用真空变压吸附工艺研究 CH₄、N₂ 和 CO₂ 在 13X 分子筛和碳分子筛吸附剂上的吸附性能, 结果发现, 13X 分子筛对 CO₂ 的吸附性更好, 采用两阶段真空变压吸附工艺, 在吸附压力为 0.4 MPa、脱附压力为 0.05 MPa 的条件下, CO₂ 的脱除效率可达 96.7%。Augelletti^[21]等以沸石作为吸附剂, 采用两级变压吸附工艺对沼气进行提纯, 结果发现, 该工艺制备单位生物天然气的能耗为 1250 kJ, CH₄ 回收率达 99%, 分离出 CO₂ 纯度超过 99%。由于沼气中的 H₂S 对吸附剂不可逆的破坏, 在采用变压吸附技术分离 CO₂ 时, 需要首先去除 H₂S。变压吸附技术吸附温度为 50~60℃, 吸附压力为 0.3~0.8 MPa, 脱附压力为 0.01~0.02 MPa^[15], 变压吸附技术适合沼气流量为 10~10000 m³·h⁻¹^[15]。

变压吸附法具有运行能耗低、设备投资少、自动化程度高等优点, 比较适合中小型沼气提纯工程。该技术对关键控制元件及阀门的精度要求较高, 存在 CH₄ 回收率低的问题, 尾气中 CH₄ 含量高达 15%~20%^[20], 不宜直接排放到大气中, 需要采取火炬燃烧方式进行处理。东营市东营经济开发区利用二氧化碳捕集并同步制氮工艺技术, 利用变压吸附, 二氧化碳捕集能力约为 10 万吨/年。

1.4 低温分离技术

低温分离技术是指利用 CH₄ 和 CO₂ 沸点的显著差异 (1 个大气压下, 分别为 -161.5℃ 和 -78.2℃), 在低温高压的条件下通过逐步降低混合气温度将沼气中的 CO₂ 从气态转变为液态或固态, 从而将 CO₂ 分离出^[23]。工艺流程图见图 4。

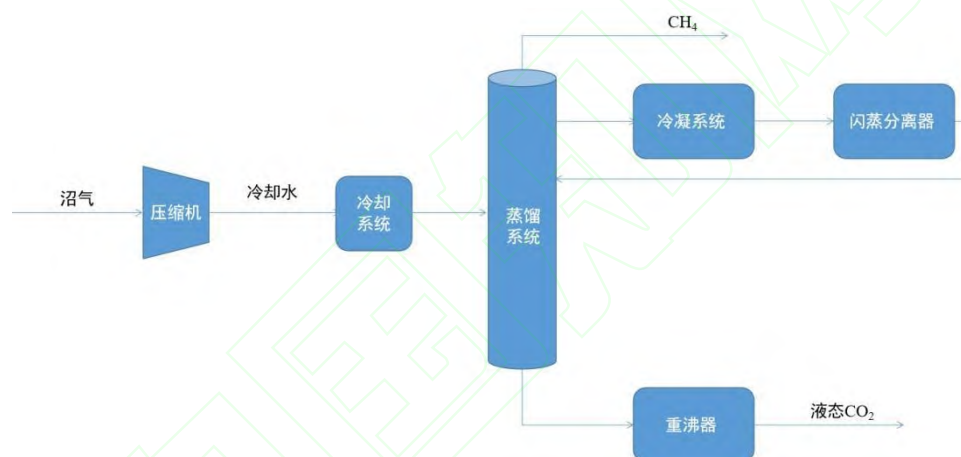


图 4 低温分离技术工艺流程示意图

低温分离技术的冷却方式包括直接冷却和间接冷却。直接冷却采用压缩机、热交换器和膨胀装置。间接冷却中采用液氮作为冷却剂。在沼气提纯过程中同时采用直接冷却和间接冷却方式, 降低运行成本^[15]。Ali^[15]等采用低温填充床, 研究高压条件下分离对沼气和天然气的混合气中 CO₂ 的最佳条件, 结果发现, 通过优化冷却工艺, 分离出的 CO₂ 的纯度最高可达 94%, CH₄ 的损失率由 39%降低至 16%。

低温分离技术是一种较新的沼气提纯技术, 目前仍处于实验室研究开发阶段, 工业应用案例较少。该技术具有 CH₄ 及 CO₂ 纯度高,

CH₄ 损失率小的优点。但由于操作要求高、设备复杂, 导致该技术投资大, 运行成本高, 限制了其推广应用^[25]。实际应用过程中, 可以将低温分离技术与液化结合, 以充分利用液化所需的低温条件, 降低运行成本。

1.5 化学吸收技术

化学吸收技术利用弱碱性溶剂与 CO₂ 产生的化学反应, 通过将 CO₂ 吸收在溶剂中, 分离出 CH₄, 而后再对富含 CO₂ 的溶剂进行解析, 使 CO₂ 分离, 从而实现 CO₂ 和 CH₄ 的分离^[26]。工艺流程图见图 5。

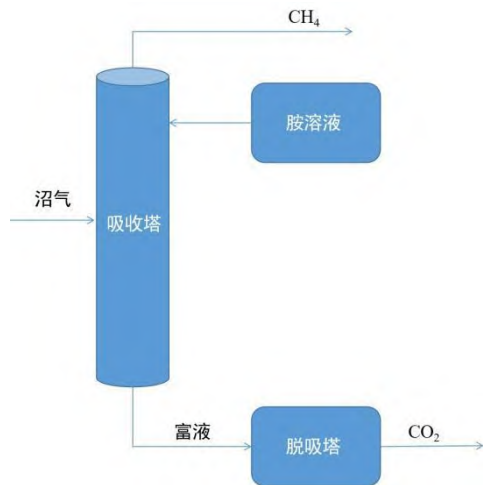


图5 化学吸收技术工艺流程示意图

常用的吸收溶剂主要为胺溶液，包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺以及空间位阻胺如 2-氨基-2-甲基-1-丙醇、哌嗪等^[27]，其中单乙醇胺由于其吸收效率高、热稳定性好、可再生性强、成本低廉，使得其应用最为广泛。晏水平^[27]等采用乱堆鲍尔环填料吸收塔研究了乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和哌嗪 4 种吸收剂对模拟沼气中 CO₂ 的吸收传质性能，分析了吸收剂浓度、吸收剂温度、吸收剂体积流量、CO₂ 负荷、气体流量与 CO₂ 分压的影响，结果发现，相同吸收剂浓度条件下，哌嗪对 CO₂ 的传质性能最佳，三乙醇胺对 CO₂ 的传质性能最差，当乙醇胺浓度为 3.27 mol·L⁻¹ 时，气相总体积传质系数最高，达 1.37 kmol·m⁻³ h⁻¹·kPa。目前，已有工程应用 30% 的乙醇胺进行沼气提纯，CO₂ 的分离率可达

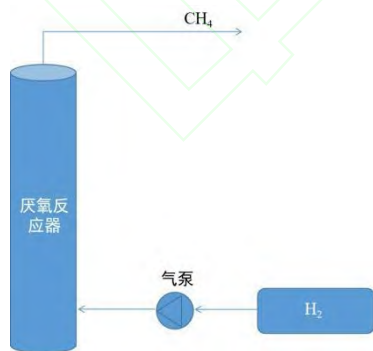


图6 CO₂ 原位利用技术工艺流程示意图

原位利用技术依赖于厌氧消化器内固、液、气三相的相互作用，可以通过改变操作沼气产生的条件、添加 H₂ 气体以及添加生物炭等，提高 CO₂ 的转化利用率^[34]。Palu^[35]等采用 CSTR 反应器研究不同 H₂/CO₂ 对沼气原位利

80%~95%^[15]。

化学吸收技术具有成本低、效率高、产品纯度高以及溶剂可再生的优点^[29]，是目前沼气提纯工程上应用较为成熟的技术^[30]。化学吸收技术设备的投资以吸收塔为主，主要取决于塔的直径和填料的高度，导致其投资超过设备总投资的 50%。需要注意的是，化学吸收所使用的溶剂对人体健康和环境具有一定毒性，产物存在二次污染问题，同时反应过程中蒸发阶段会损失部分溶剂，再生阶段需要耗费大量能量，加大了运行成本。此外，化学吸收技术还存在溶剂发泡问题，导致操作复杂^[31]。

2 CO₂ 利用技术

CO₂ 是一种酸性氧化物，不仅可以与亲核试剂反应，还可以与亲电试剂反应。可以利用上述技术分离出的 CO₂ 合成多种化合物，实现对 CO₂ 的回收利用，减缓温室效应，同时具有较好的经济效益^[31]。此外，还能够将沼气中的 CO₂ 转化为 CH₄，同时实现 CO₂ 分离和沼气提纯的目的，包括原位利用技术和异位利用技术。

2.1 原位利用技术

CO₂ 原位利用技术是在厌氧消化产生沼气的同时，利用嗜氢产甲烷菌将沼气中的 CO₂ 和 H₂ 结合转化为 CH₄，其中 H₂ 作为电子供体，CO₂ 为电子受体，实现 CO₂ 的产生和利用两种反应在同一个体系内进行^[33]，由于厌氧消化过程中产生的 H₂ 较少，不能将 CO₂ 充分转化利用，因此需要通入外源 H₂，工艺流程图见图 6。用的影响，结果发现，H₂/CO₂ 为 4 : 1 时，适合中温发酵，而 H₂/CO₂ 为 2 : 1 时，适合高温发酵。Luo^[36]等通过在以粪肥和乳清原料的厌氧消化反应器加入 H₂，研究不同压力对沼气原位利用的影响，结果发现，以 28.6 mL·L⁻¹·h⁻¹ 的流速连续添加 H₂ 时，H₂ 的利用率达 80%，CH₄ 产率提高 22%，CO₂ 含量降低 60.5%。

原位利用技术将 CO₂ 的产生和利用设置在同一系统中，无需额外的反应设备。同时该技术可以提高沼气中有机物的降解率，有效去除沼气中的 H₂S，具有较高的经济效益和环境效益^[34]。然而，由于 H₂ 同样是厌氧消化过程中的中间产物，在厌氧消化过程中加入外源 H₂ 时，系统中 H₂ 分压增高，显著影响系统中原

有微生物群落结构,破坏系统中原有的产 CH_4 过程,导致 pH 值上升,挥发性脂肪酸尤其是丙酸累积,破坏系统的稳定性^[37-38]。

2.2 异位利用技术

CO_2 异位利用技术原理同原位利用技术,

不同的是厌氧消化和沼气提纯分别在两个系统中进行,在原有厌氧消化系统的基础上,增加一套沼气提纯系统,将厌氧消化系统产生的沼气通入沼气提纯系统进行提纯,两个系统互不影响,工艺流程图见图 7。

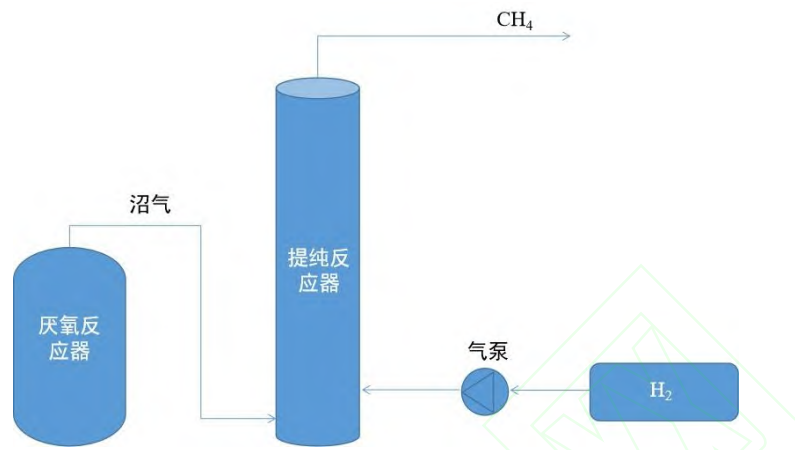


图 7 CO_2 异位利用技术工艺流程示意图

H_2 的溶解度是与 CO_2 原位利用技术和异位利用技术共同的限制因素。在 25°C 条件下, H_2 在水中的溶解度仅有 $15.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[37]。通过采用搅拌、循环气体、使用气体扩散器、添加填料以及优化反应器参数等途径,提高 H_2 的气液传质效率。通过采用 Parisa^[39]等采用上流式厌氧反应器研究了 4 种陶瓷气体扩散器对 CO_2 异位利用的影响,结果发现碳化硅陶瓷器可以形成更小的气泡,延长气体停留时间,提高气液传质效率, CH_4 含量可以高达 99%。 Li ^[40]等采用上流式厌氧反应器,以中空纤维膜作为气体扩散器,研究了间歇循环进气方式 CO_2 异位利用的影响,结果发现当间歇循环进气条件为每天 2 次,每次 1 h 条件下, H_2 的利用率为 36.4%, CH_4 含量和产量分别提高 45% 和 101%。

CO_2 异位利用技术不影响原有沼气厌氧消化系统,可以更好地控制提纯条件, CO_2 的转化利用效率更高,同时,在提纯系统中主要涉及 CO_2 和 H_2 的反应,不涉及有机物的降解,过程更简单。运行装置较原位技术复杂,提纯系统中需定期补充微生物生长所需营养物质,操作复杂。

3 方案比选

上述分析了沼气中 CO_2 的分离和利用技术的特点,在实际应用过程中需要进行综合考虑操作的复杂性、能源需求、耐久性、成本、所需的产品纯度、气体流速等,选择一种或多种可靠、稳定且经济可行的技术。各种技术的优缺点总结见表 1。

表 1 沼气中 CO_2 的吸收和利用技术对比^[41-42]

技术	优缺点		成本	
	优点	缺点	投资成本 ^a	运行成本 ^a
			($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)	($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)
膜分离	甲烷回收率 96%~98% 运行成本低 环境友好 设备及操作简单 占地面积小 适应性强	膜易污染,寿命短,成本 高,更换频繁 需要首先去除 H_2S	55605	93
水洗	甲烷回收率 96%~98% 工艺简单 再生性好 无需化学试剂	投资及运行成本高 能耗高 占地面积大 CO_2 回收难度大	74881	104

变压吸附	能同时去除 H ₂ S 和 NH ₃ 甲烷回收率 95%~99% 能耗低 再生性好 安装启动便利 同步去除 H ₂ S	CH ₄ 损失率高 投资及运行成本高 工艺复杂 易结垢	77847	95
低温分离	甲烷回收率 97%~98% CO ₂ 分离度高 可以产生液态 CH ₄	能耗高 投资及运行成本高 设备复杂 所需压力高 需要极低温度	—	—
化学吸收	甲烷回收率 96%~99% 工艺流程快速 占地面积小 再生性好	投资成本高 吸收剂毒性大 废物需再处理	70433	107
生物转化	甲烷回收率超过 98% 成本及能耗低 环境友好 低碳环保	H ₂ 溶解度低 系统 pH 值和氢分压升高 需要添加微生物营养物质 挥发酸易累积	—	—

为更好地选择合适的提纯方式，在实际的应用过程中需根据项目自身的情况出发，综合考虑产品纯度要求、占地面积、经济及环境条件等因素，优化提纯工艺组合，以达到最佳的效果。金子烁^[43]等运用层次分析法和熵权法从技术成熟度、产品气性能、设备适应性、环境指标和经济指标 5 个方面对 13 个指标进行了权重排序，认为产品气纯度、甲烷回收率和对不同来源沼气的适应性是 3 个最重要的指标，同时采用模糊综合评价法对常用沼气提纯技术应用进行排序，结果发现，为膜分离技术最佳，其次为变压吸附技术、化学吸收技术、物理吸收技术，最后为低温分离技术，对于中小型沼气提纯工程而言，优先推荐采用膜分离技术对沼气进行提。此外，从国内外 554 座沼气提纯工程技术应用（见图 8）上，可以看出水洗技术、膜分离技术、化学吸收技术占比分别为 31%、25%和 21%^[42]，三者之和占到总技术的 77%，是 3 种应用较多的沼气提纯技术，可以为工艺的选择提供借鉴依据。

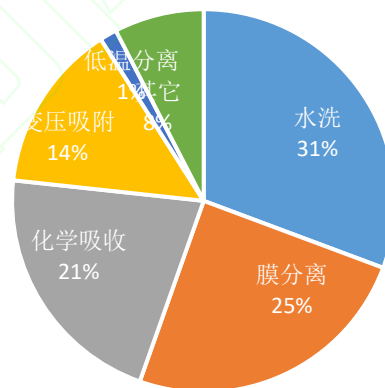


图 8 554 个沼气提纯工程技术应用占比

4 结语

沼气是一种可再生能源，也是清洁能源，如果能将沼气中高含量的 CO₂ 分离、转化及利用，不仅可以实现沼气的高值利用，而且能够降低沼气领域减碳降碳。由于技术多样、优劣并存，在实际应用过程中需要综合考虑，选取适合的技术工艺组合。

（1）鉴于膜分离技术适应性强、分离效果好、投资及运行成本低等优势，可将其作为分离沼气中 CO₂ 首要考虑技术。

（2）膜分离、水洗、变压吸附、低温分离、化学吸收以及生物技术均存在其独有的优势，还需要对各项技术进行进一步的研发升级，比如先进材料的升级、多能互补技术研发以工艺

组合优化等，以弥补各自的不足。

(3) 技术的应用还需要国家及行业提供各种政策上的支持，加大各项技术应用中的补贴，以促进生物天然气产业的蓬勃发展。

参考文献

- [1] Koutsiantzi C, Mitrakas M, Zouboulis A, et al. Evaluation of polymeric membranes' performance during laboratory-scale experiments, regarding the CO₂ separation from CH₄[J]. *Chemosphere*, 2022,299:134224.
- [2] 李 劫, 徐晋涛. 我国农业低碳技术的减排潜力分析[J]. *农业经济问题*, 2022(03):117-135.
- [3] Wylock C E, Budzianowski W M. Performance evaluation of biogas upgrading by pressurized water scrubbing via modelling and simulation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017,170:639-652.
- [4] 郝丽娟, 孙明辉, 常旭宁. 垃圾填埋气提纯生物天然气的碳减排效益分析[J]. *煤气与热力*, 2018,38(12):26-31.
- [5] 石 川, 李 坤, 边 潇, 等. 餐厨垃圾厌氧处理“碳中和”综合效益评价[J]. *中国环境科学*, 2022:1-11.
- [6] 韩成吉, 刘 静, 王国刚, 等. 农业废弃物循环价值核算方法与案例研究[J]. *中国农业资源与区划*, 2021,42(02):25-34.
- [7] 李景明, 徐文勇, 李冰峰, 等. 关于中国沼气行业发展困境和出路的思考[J]. *可再生能源*, 2020,38(12):1563-1568.
- [8] Norddahl B, Roda-Serrat M C, Errico M, et al. Membrane-based technology for methane separation from biogas[J]. *ELSEVIER*, 2021:117-157.
- [9] Chen X Y, Vinh-Thang H, Ramirez A A, et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading[J]. *RSC Advances*, 2015,5(31):24399-24448.
- [10] 华东阳, 李 睿, 马梦桐, 等. 基于膜分离法的沼气脱 CO₂ 和 H₂S 工艺研究[J]. *中国沼气*, 2020,38(04):34-38.
- [11] Francesco Zito P, Brunetti A, Barbieri G. Renewable biomethane production from biogas upgrading via membrane separation: Experimental analysis and multistep configuration design[J]. *Renewable Energy*, 2022,200:777-787.
- [12] Miltner M, Makaruk A, Harasek M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017,161:1329-1337.
- [13] Ardolino F, Cardamone G F, Parrillo F, et al. Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021,139:110588.
- [14] Dian, Andriani, Tinton, et al. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO₂ Removal Using Various Techniques[J]. *Applied biochemistry and biotechnology, Part A, enzyme engineering and biotechnology*, 2014,172(4):1909-1928.
- [15] Kapoor R, Ghosh P, Kumar M, et al. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(12):11631-11661.
- [16] Läntelä J, Rasi S, Lehtinen J, et al. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling[J]. *Applied Energy*, 2012,92:307-314.
- [17] 张 良, 袁海荣, 李秀金. 沼气水洗提纯吸收塔的体积吸收系数研究[J]. *可再生能源*, 2019,37(01):1-6.
- [18] Schmid C, Horschig T, Pfeiffer A, et al. Biogas Upgrading: A Review of National Biomethane Strategies and Support Policies in Selected Countries[J]. *Energies*, 2019,12(19):1-24.
- [19] 石文荣, 田彩霞, 丁兆阳, 等. 变压吸附技术的模拟、优化与控制研究进展[J]. *高校化学工程学报*, 2018,32(01):8-15.
- [20] Augelletti R, Conti M, Annesini M C. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017,140:1390-1398.
- [21] 田相龙, 王之婧, 刘晓勤, 等. 真空变压吸附

- 提纯沼气中甲烷的过程模拟[J]. 高校化学工程学报, 2018,32(01):44-52.
- [22] Rosha P, Rosha A K, Ibrahim H, et al. Recent advances in biogas upgrading to value added products: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021,46(41):21318-21337.
- [23] Ullah Khan I, Hafiz Dzarfan Othman M, Hashim H, et al. Biogas as a renewable energy fuel-A review of biogas upgrading, utilisation and storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017,150:277-294.
- [24] Ali A, Maqsood K, Shin L P, et al. Synthesis and mixed integer programming based optimization of cryogenic packed bed pipeline network for purification of natural gas[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018,171:795-810.
- [25] Naquash A, Qyyum M A, Haider J, et al. State-of-the-art assessment of cryogenic technologies for biogas upgrading: Energy, economic, and environmental perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022,154:111826.
- [26] Akkarawatkhosith N, Kaewchada A, Jaree A. High-throughput CO₂ capture for biogas purification using monoethanolamine in a microtube contactor[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019,98:113-123.
- [27] Rochelle G T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture[J]. *Science*, 2009,325(5948):1652-1654.
- [28] 晏水平, 余歌, 浦吉成, 等. 沼气中 CO₂ 化学吸收传质性能分析与传质系数建模[J]. *农业机械学报*, 2018,49(07):311-318.
- [29] Navaza J M, Gómez-Díaz D, Ma D. Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in a bubble column reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009,146(2):184-188.
- [30] Kim Y E, Lim J A, Jeong S K, et al. Comparison of carbon dioxide absorption in aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP solutions[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013,34(3), DOI: 10.5012/bkcs.2013.34.3.783.
- [31] Carranza-Abaid A, Wanderley R R, Knuutila H K, et al. Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading[J]. *Fuel*, 2021,303:121327.
- [32] 刘鑫. 二氧化碳和甲烷的转化再利用技术研究进展[J]. *新型工业化*, 2020,10(01):153-158.
- [33] Evans P N, Boyd J A, Leu A O, et al. An evolving view of methane metabolism in the Archaea[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2019,17(4):219-232.
- [34] Sarker S, Lamb J J, Hjelme D R, et al. Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques[J]. *Fuel*, 2018,226:686-697.
- [35] Palù M, Peprah M, Tsapekos P, et al. In-situ biogas upgrading assisted by bioaugmentation with hydrogenotrophic methanogens during mesophilic and thermophilic co-digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2022,348:126754.
- [36] Luo G, Johansson S, Boe K, et al. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor[J]. *Biotechnology and bioengineering*, 2012,109:1088-1094.
- [37] Yellezuome D, Zhu X, Liu X, et al. Integration of two-stage anaerobic digestion process with in situ biogas upgrading[J]. *Bioresource Technology*, 2023,369:128475.
- [38] Cs N, Szuhaj M, Wirth R, et al. Microbial Community Rearrangements in Power-to-Biomethane Reactors Employing Mesophilic Biogas Digestate[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2019,7:132.
- [39] Ghofrani-Isfahani P, Tsapekos P, Peprah M, et al. Ex-situ biogas upgrading in thermophilic up-flow reactors: The effect of different gas diffusers and gas retention times[J]. *Bioresource Technology*, 2021,340:125694.
- [40] Li Z, Wachemo A C, Yuan H, et al. Improving methane content and yield from rice straw by adding extra hydrogen into a two-stage anaerobic digestion system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020,45(6):3739-3749.
- [41] Baena Moreno F M, le Saché E, Pastor Pérez L, et al. Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020,18(5).
- [42] Envelope P, Envelope P, Envelope M, et al.

Biogas upgrading technologies-Recent advances in membrane-based processes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022,1(48):3965-3993.

[43] 金子烁, 刘虎成, 寇 巍, 等. 基于层次分析法和熵权法的中小型沼气工程净化提纯技术筛选[J]. 可再生能源, 2021,39(10):1294-1300.

