

# 车用沼气提纯净化工艺技术研究

尹冰, 陈路明, 孔庆平

(贞元集团鑫河科技研究院, 河南 安阳 455004)

**摘要:**概述了车用沼气提纯净化工艺技术现状,评价了目前车用沼气脱除硫化氢、二氧化碳和水的工艺技术,重点论述了生物法、活性炭和变压吸附联合脱硫化氢,氢氧化钠溶液法吸收二氧化碳工艺和冷分离法除水工艺。指出提纯净化工艺具有较为广阔的发展前景。

**关键词:**车用沼气;净化工艺;硫化氢;二氧化碳;水

**中图分类号:**TE642

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)11-0028-04

## Research on purification technology for vehicle biogas

YIN Bing, CHEN Lu-ming, KONG Qing-ping

(Xinhe Science & Technology Research Institute, Zhenyuan Group, Anyang 455004, China)

**Abstract:** The status of the purification technology for vehicle biogas is summarized, and the processes for the removal of hydrogen sulfide, carbon dioxide and water are evaluated, with the focus on the biological method, activated carbon and PAS joint off hydrogen sulfide, sodium hydroxide solution off carbon dioxide and cold separation off water. At last, it is pointed out that the purification process mentioned in this paper has a broad development prospect.

**Key words:** vehicle biogas; purification process; hydrogen sulfide; carbon dioxide; water

天然的沼气是一种低热值气体,使用范围极其有限,且效率低,一些国家现有的沼气工业主要将沼气应用于改良的炉灶与发动机使其产热或发电,作为能源供当地用户使用。而沼气经纯化后则可提高其成分中甲烷的相对含量,增加其热值。纯化后的沼气目前在国外主要是作为一种新型的能源用于管网供能或作为机动车燃料。沼气纯化过程的主要任务包括:脱除硫化氢、二氧化碳和水及其他不助燃的杂质。当前这些技术在国外是比较成熟的。

目前,车用天然气中甲烷的平均体积分数为88%左右<sup>[1]</sup>,沼气经过提纯后,由于其本质上与天然气的特性相似,所以使得纯化后的沼气用途扩大许多。当前美国将纯化后的沼气应用在天然气应用的相关领域,包括将其并入管网输送成为民用气体装置,商业、工业、农业气体设备以及机动车辆燃料。国内外已有许多车辆都是以天然气为燃料,因此纯化后的沼气作为机动车燃料的用途潜力巨大<sup>[2]</sup>。

## 1 国内外沼气纯化技术现状

### 1.1 国内沼气纯化技术现状

从目前沼气使用市场来看,无论是用于做饭和照明的农村小型沼气池,还是应用于发电的大中型

沼气工程,其应用只是经过简单的脱硫工艺,对二氧化碳及其他杂质的去除只是停留在理论研究阶段,目前尚未形成整套纯化装置使沼气纯化为车用燃料。

笔者通过广泛收集国内外关于沼气脱硫、脱碳、干燥等先进纯化技术资料,针对贞元集团鑫河科技研究院 $4 \times 2\ 700\ \text{m}^3$ 大型全混式高温厌氧发酵沼气工程,制定出一套沼气提纯净化可行性方案,并形成整套沼气纯化系统装置,使纯化后的沼气燃烧性质和天然气相当,能够代替天然气作为汽车燃料。对装置进行试验数据测量与分析,找出影响沼气纯化过程中的技术参数及因素,对预设方案进行改进,更加完善整个装置的运行,为以后我国沼气纯化发展提供帮助。

### 1.2 国外沼气纯化技术现状

目前,在沼气车用方面欧洲走在了世界前列。沼气加油站、沼气公交车、沼气出租车及私家车都已得到利用。瑞典PURAC公司还将利用动物加工副产品、动物粪便、食物废弃物和城市垃圾等生产的沼气提纯后,经压缩送到城市加油站供天然气汽车使用。目前在瑞典的Linko ping地区有64辆公交车和520辆轿车以这种沼气作为燃料<sup>[3]</sup>。近年来,瑞典对沼气纯化及应用力度不断加大,沼气用作车用

燃料的技术已相当成熟,一些公共汽车和轿车已使用沼气作为驱动。据瑞典环境部门的数字显示,这个拥有900万人口的北欧国家目前拥有779辆沼气公共汽车及4500多辆使用汽油和沼气或天然气相混合燃料的汽车。斯文斯克沼气(Svensk Biogas)公司将沼气纯化后作为燃料用于火车上,开出了世界上首例沼气列车。沼气火车上安装了11个罐子,用来储存纯化后的沼气,罐子内的气体可使列车运行600 km,最高时速可达130 km/h。由此可见,其沼气纯化技术已足够成熟<sup>[4]</sup>。

## 2 车用沼气纯化技术进展

### 2.1 车用沼气的技术特性

沼气若要替代天然气在天然气汽车或混合动力汽车上直接燃烧利用,就应达到汽车内燃机对车用燃料的要求。依据国标(GB 18047—2000)规定,车用压缩天然气必须达到表1中的主要性能指标<sup>[5]</sup>。

表1 车用燃气主要特性参数

特性参数	技术指标
高位发热量/ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$>31.4$
总硫质量浓度(以硫计)/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\leq 200$
硫化氢质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\leq 15$
二氧化碳体积分数/%	$\leq 3.0$
氧气体积分数/%	$\leq 0.5$
水露点/ $^{\circ}\text{C}$	在汽车驾驶的特定地理区域内,在最高操作压力下,水露点不应高于 $-13^{\circ}\text{C}$ ;当最低气温低于 $-8^{\circ}\text{C}$ ,水露点应比最低气温低 $5^{\circ}\text{C}$

注:本标准中气体体积的标准参比条件是101.325 kPa,  $20^{\circ}\text{C}$ 。

沼气一般热值介于 $22\sim 25\text{ MJ}/\text{m}^3$ ,而甲烷的热值为 $39.8\text{ MJ}/\text{m}^3$ ,沼气中的硫以硫化氢形式存在,质量浓度约为 $1000\text{ mg}/\text{m}^3$ ,沼气中二氧化碳体积分数在 $30\%\sim 38\%$ 。沼气纯化作为车用燃料须从以下几个方面入手,即增大甲烷纯度,增加气体热值;去除硫化氢;减少二氧化碳含量;减少沼气中水分含量。经过以上步骤处理后,沼气完全可以作为燃料使用于汽车。

### 2.2 沼气脱硫技术

脱除气体中硫化氢的方法很多,一般可分为干法和湿法两大类,湿法脱硫按溶液的吸收与再生性质又可分为氧化法、化学吸收法、物理吸收法。氧化法是借溶液中载氧体的催化作用,把被吸收的硫化

氢转化为硫磺,使溶液获得再生。氧化法主要有氨水法、砷碱法和蒽醌二磺酸钠法等。化学吸收法以弱碱性溶液为吸收剂,与硫化氢进行化学反应形成化合物,当富液温度升高、压力降低时,该化合物就分解,放出硫化氢。这类方法有烷基醇胺法、碱性溶液法等。物理吸收法中常用的有机溶剂为吸收剂,其吸收完全为物理过程,当富液降低压力时,硫化氢就完全放出。这类方法有聚乙二醇二甲醚法、冷甲醇法等。尽管湿法脱硫精度差,需大大降低气体温度,但它可以处理较高硫化氢含量的原料气,运行费用低,适合大规模生产等特点而在工业上广泛使用。干法脱硫按原理和方法可分为化学吸附法、化学吸收法和催化加氢法3种。化学吸附法即脱硫剂吸附气体中的硫化物从而达到脱硫的目的,活性炭和分子筛即属于此类;化学吸收法即脱硫剂与气体中的硫化物反应将硫化物脱除的过程,其脱硫剂有氧化铁、氧化锌、氧化锰等;催化加氢法即含硫气体在钴钼、镍钼等催化剂存在时,使有机硫转化为 $\text{H}_2\text{S}$ 然后将其脱除。干法脱硫中最早使用的是氧化铁和活性炭法,而近代工业上也常用干法脱硫作为脱除有机硫和精细脱硫的手段<sup>[6-11]</sup>。

目前我国在沼气脱硫方面应用的一般为氧化铁脱硫法,另外在蒽醌二磺酸钠(ADA)法、砷碱(G-V)法、生物氧化法、变压吸附法等方面也有所研究。

#### 2.2.1 氧化铁脱硫法

采用氧化铁法脱硫时,沼气中的硫化氢在固体氧化铁的表面进行化学反应,沼气在脱硫器内的流速越小,接触时间越长,反应进行得越充分,脱硫效果也就越好。一般情况下,当脱硫剂中的硫化铁质量分数达到30%以上时,脱硫效果明显变差,脱硫剂不能继续使用,需要再生。将失去活性的脱硫剂与空气接触,把 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 氧化析出硫磺,即可使失效的脱硫剂再生。氧化铁资源丰富,价廉易得,是目前使用最多的沼气脱硫方法。

#### 2.2.2 碳酸钠吸收法

由于碳酸钠溶液在吸收酸性气体时,pH不会很快发生变化,保证了系统的操作稳定性。此外,碳酸钠溶液吸收 $\text{H}_2\text{S}$ 比吸收 $\text{CO}_2$ 快,可以部分地选择吸收 $\text{H}_2\text{S}$ 。该法通常用于从气体中脱除大量 $\text{CO}_2$ ,也可以用来脱除含 $\text{CO}_2$ 和硫化氢的天然气及沼气中的酸性气体。该方法的主要优点是设备简单、经济。主要缺点是一部分碳酸钠变成了重碳酸钠而使吸收效率降低,一部分变成硫酸盐而被消耗<sup>[12]</sup>。

### 2.2.3 生物氧化法

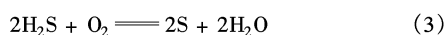
工业气(含 H<sub>2</sub>S)的细菌脱硫是近年来国内外研究的一个新课题。其方法是在有氧条件下,通过硫细菌的代谢作用将硫化氢转化为单质硫<sup>[13]</sup>。常用的细菌是硫杆菌属的氧化亚铁硫杆菌、脱氮硫杆菌及排硫硫杆菌。其中主要利用氧化亚铁硫杆菌的间接氧化作用:



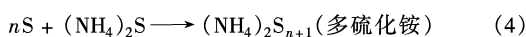
目前,生化法脱硫技术在工程上已经有了一定应用,但只有世界范围内的几个研究机构掌握该技术,其控制反应器的反应条件技术还不够完善,需要进一步深入研究<sup>[14]</sup>。

### 2.2.4 活性炭法

活性炭与其他吸附剂(如分子筛)相比所具有的优点是发达的比表面、微孔结构、热稳定性,在湿气中高的吸附容量以及价格低廉等。因此,活性炭的使用和对其脱硫机理、脱硫效果的研究均非常广泛<sup>[15]</sup>。它在常温下具有加速 H<sub>2</sub>S 氧化为硫的催化作用并使之被吸附。其化学反应:



吸附在活性炭上的硫,可用质量分数为 12% ~ 14% 的硫化铵溶液萃取活性炭上的游离硫而得到回收。



多硫化铵溶液用蒸汽加热便重新分解为 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 和硫磺。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 循环使用,硫磺加以回收,也可使用热的惰性气体再生。活性炭法的优点是操作简单,能得到很纯的硫,选择合适的活性炭还能除去其他有机化合物。H<sub>2</sub>S 与活性炭的反应速度快,接触时间短,处理气体量大。

此外,据报道,不同孔径的活性炭适用于脱除不同的硫化物:适用于分离无机硫化物的活性炭,其微孔数量和大孔数量是大致相同的,平均孔径为 8 ~ 20 nm;适于脱除有机硫化物(CO-S)、硫醇、硫醚等的活性炭,其微孔数量要比大孔多得多,平均孔径小于 6 nm。一般来说,用活性炭吸附脱硫时,活性炭中含有一定的水分,其吸附效果会受影响。而且脱除 H<sub>2</sub>S 后的活性炭用 150 ~ 180℃ 的过热蒸汽再生,活性炭在 150℃ 以上开始再生放出硫化物<sup>[16]</sup>。

### 2.2.5 膜分离方法

20 世纪 70 年代开始,世界上许多国家对膜分离技术用于气体分离进行了工业试验<sup>[17]</sup>。该方法方便灵活,能够适应各种操作条件变化,处理费用相

对较低,因此,膜分离法用于分离大量的 H<sub>2</sub>S 及 CO<sub>2</sub>,具有很大潜力,而且对环境影响小。尽管膜分离法有其内在的优点,但至今尚未在工业上广泛应用,主要原因是复杂的制膜工艺使得膜系统造价昂贵。此外在工业条件下,膜的性能也不够稳定。

## 2.3 沼气除二氧化碳技术研究

沼气中的脱碳方法主要是液体吸收法和固体吸附法,液体吸收法分为两大类:一类是物理吸收法,不同的溶剂吸收 CO<sub>2</sub> 的能力不同,最终达到的纯化度也不一样,但一般都比化学吸收的纯化度低。物理吸收法的优点是理论上吸收能力是无限的。另一类是化学吸收法,化学吸收法在不太高的压力下就可将气体中的 CO<sub>2</sub> 精制到很高的程度。但用化学吸收时,当化学吸收剂完全反应完后就不再具有吸收 CO<sub>2</sub> 的特性,所以化学吸收剂的吸收能力是有限的<sup>[18-19]</sup>。

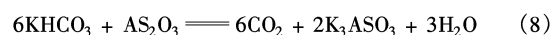
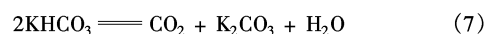
### 2.3.1 热钾碱法

热钾碱法是有效去除二氧化碳的方法,其原理为利用少量有机物或大量无机物作为热碳酸钾法的活化剂,以去除二氧化碳。吸收和再生反应式如下:

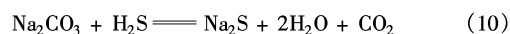
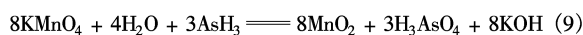
吸收二氧化碳过程



溶剂再生过程



由于反应为可逆反应,所以其吸收二氧化碳效率相对较低,若要提高其吸收量需加大容器体积,而且经气水分离出的 CO<sub>2</sub> 气体可能含有极微量对人体有害的砷化物,并有特殊的气味,必须加以清除。可以利用 KMnO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分子筛、活性炭等化学或物理吸附去除。化学法的反应式如下:



所以采用热钾碱法时要加一过滤程序,使其产生的有害物质去除<sup>[20]</sup>。

### 2.3.2 氨水法

氨水法去除 CO<sub>2</sub>,既可以除掉 CO<sub>2</sub>,又可以除掉 H<sub>2</sub>S。利用氨水法除 CO<sub>2</sub> 时,需首先对沼气进行加压。氨处理装置包括 1 个氨吸收塔、低压快速蒸发缸、萃取塔和重沸器、溶剂冷却器、泵和回流系统<sup>[21]</sup>。加压后的沼气进入吸收塔下段,并向上与半浓氨和稀氨在吸收塔内的塔板上形成逆流。为有效去除 CO<sub>2</sub>,将吸收塔分成 2 个区段:CO<sub>2</sub> 浓度高的气

体在塔下部与中等浓度的氨接触,能去除大量的 $\text{CO}_2$ 。浓氨从吸收塔底部送到快速蒸发器内,在缸内由于减压,去除大量的 $\text{CO}_2$ 。部分再生溶剂(半浓氨)从快速蒸发器进入到吸收塔的较上部位,进一步和含 $\text{CO}_2$ 的气流接触。由此循环使气体中的 $\text{CO}_2$ 含量降低到设计要求水平。其缺点是脱硫过程要在加压装置下完成。

### 2.3.3 变压吸附法

变压吸附法(简称PSA)是近年来兴起的基于吸附单元操作发展起来的气体分离新工艺,用于混合气中某种气体的分离与精制。吸附的工艺原理是利用吸附剂对不同气体的吸附力不同,选择性吸附气体混合物中的某种组分,使之与其他气体得到分离。且组分的吸附量受温度、压力影响,当温度升高时吸附量减小,温度降低时吸附量增加,而当压力升高时吸附量增加,压力降低时吸附量减少<sup>[22]</sup>。

因气体中某些微量组分如硫化物、氨化物、烃类氯化物在吸附剂上的吸附力都比 $\text{CO}_2$ 强,所以对气体的来源要求非常严格。比如要求待分离混合气体含尘质量浓度低于 $5\text{ mg/m}^3$ ;  $\text{CO}_2$ 的体积分数高,约为25%以上,所以变压吸附法能耗高,成本价格偏高;设备较复杂,一般要求选择合适的吸附剂,而且需要多台吸附器并联使用,以保证整个过程的连续性,并多在高压或低压下操作对设备要求高。所以变压吸附技术的应用有待于进一步提高。

## 2.4 沼气干燥技术<sup>[21]</sup>

从发酵装置出来的沼气含有饱和蒸汽,根据车用燃气的使用标准需对沼气中的水分进行脱除。

### 2.4.1 冷分离法

冷分离法是利用压力能变化引起温度变化,使蒸汽从气相中冷凝的方法。常用的有2种流程:①节流膨胀冷却脱水法。该法一般用于高压燃气,经过节流膨胀或低温分离,使部分水冷凝下来。这种方法简单、经济,但除水效果欠佳。②加压后冷却法。该法对于高、中温沼气为脱除部分蒸汽可进行初步冷却。冷却方式有3种,即管式间接冷却、填料塔式直接冷却和间-直接混合冷却。对于上述装置需要冷却源和热交换器。为了满足不同脱硫剂合理量的要求,对高、中温沼气需要考虑适当冷却降温,脱除沼气中的部分蒸汽。为了避免沼气在管道输送过程中所析出的凝结水对金属管路的腐蚀或堵塞阀门,常采用在管路的最低处安装凝水器的方法,并将沼气中冷凝下来的蒸汽聚积起来定期排除,以使其后的沼气内所含水分减少。

### 2.4.2 液体溶剂吸收法

液体溶剂吸收法是沼气经过吸水性极强的溶液,使水分得以分离。属于这类方法的脱水剂有氯化钙、氯化锂及甘醇类。氯化钙价格低廉,损失少,但与油类相遇时会乳化,溶液能产生电解腐蚀;与 $\text{H}_2\text{S}$ 接触又会发生沉淀,为此目前该法已逐渐淘汰。氯化锂溶液吸水能力强,腐蚀性较小,不易加水分解,明显优于氯化钙,但价格昂贵。甘醇类脱水剂比其他类型脱水剂性能要优越得多,二甘醇和三甘醇吸水性能都较强,因此,三甘醇使用最多,但初期投资较高。

### 2.4.3 固体物理吸收法

固体物理吸收法根据表面力的性质分为化学吸附(脱水后不能再生)和物理吸附(脱水后可再生)法。能用于沼气脱水的有硅胶、活性氧化铝、分子筛以及复式固定干燥剂,后者综合了多种干燥剂的优点。与溶液脱水比较,固体吸附脱水性能远远超过前者,能获得露点极低的燃气;对燃气温度、压力、流量变化不敏感;设备简单,便于操作;较少出现腐蚀及起泡等现象。但是吸附和再生要交替进行,影响了其连续性操作。

## 3 结语

综上所述,贞元集团鑫河科技研究院大型沼气工程采用的脱硫、脱水方法为:各消化系统各设2座脱硫塔,并设有碱液泵房,沼气从脱硫塔底部进入,从塔顶排出,吸收碱液从塔顶部进入并均匀分布,然后向下喷洒,与沼气逆向对流充分接触,沼气中的 $\text{H}_2\text{S}$ 被碱液吸收。

原产沼气经过湿式脱硫后,再经压缩机增压到 $0.5\text{ MPa}$ ,温度提高到 $60\sim 90^\circ\text{C}$ ,然后被压入活性炭吸附的 $\text{H}_2\text{S}$ 脱除装置, $\text{H}_2\text{S}$ 含量可由 $500\sim 1\,500\ \mu\text{L/L}$ 减少到 $5\ \mu\text{L/L}$ 。脱硫后的沼气进入冷凝器,经冷凝脱水,气体含水率由 $2\%\sim 3\%$ 降低到小于 $0.15\%$ 。脱水后的沼气再进入PSA变压净化提纯装置,将沼气中的 $\text{CO}_2$ 等成分及其他杂质去除;使净化后沼气中 $\text{CH}_4$ 体积分数达到97%以上。经净化提纯得到的车用沼气储存在沼气厂内若干储气瓶组中,由拖车将储气瓶组运至沼气加气站。

除去二氧化碳采用氢氧化钠溶液法,这种方法具有组成简单、成本低、操作简便的特点,且氢氧化钠溶液在吸收 $\text{CO}_2$ 的同时还能吸收上一步骤残留的 $\text{H}_2\text{S}$ 。

(下转第33页)

等<sup>[5]</sup>在研究 CO<sub>2</sub> 在 [omim][BF<sub>4</sub>]、[hmim][BF<sub>4</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>] 中的溶度变化情况时发现,在相同阴离子的离子液体中,溶度随阳离子上取代基碳链的增加而略有增加。Shariati 等<sup>[6-7]</sup>用动态法测定了 CO<sub>2</sub> 与 [emim]PF<sub>6</sub>、[bmim]BF<sub>4</sub>、[bmim]PF<sub>6</sub>、[hmim]BF<sub>4</sub> 和 [hmim]PF<sub>6</sub> 等离子液体在高压(达 97 MPa)下的平衡关系,并分析了不同烷基链长和不同阴离子对 CO<sub>2</sub> 在离子液体中溶度的影响。结果显示,同一压力下 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶度随烷基链长的增大而升高,并认为是由于烷基链长的增大引起泡点压力降低,从而导致 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶度较高。测定结果还显示,CO<sub>2</sub> 在阴离子为 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶度大于在阴离子为 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶度,提出可能是由于 CO<sub>2</sub> 与 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的相互作用强于与 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的作用。

Shiflett 等<sup>[8-9]</sup>测定了温度 283 ~ 384 K、压力高达 2.0 MPa 条件下,CO<sub>2</sub> 在 [bmim][PF<sub>6</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>] 和 [bmim][Ac] 中的溶度,并建立了一状态平衡理论校正实验数据。结果表明,气体在离子液体中的溶度随温度升高而降低,随压强加大而增大。这与 Schilderman 等<sup>[10]</sup>在 CO<sub>2</sub> 摩尔分数为 12.3% ~ 59.3%、温度为 310 ~ 450 K、压力 ≤ 15 MPa 的条件下测定 CO<sub>2</sub> 在 [emim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶度时得出的结论

一致。

Kumelan 等<sup>[11-13]</sup>测定了温度 293 ~ 393 K、压力 0 ~ 9.7 MPa 下,CO<sub>2</sub> 在离子液体 [bmim]PF<sub>6</sub>、[bmim]-[CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] 和 [hmim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶度,并运用广义亨利定律关联实验数据,计算出体系的溶解焓、溶解熵和溶解吉布斯自由能等热力学性质。Kazarian 等<sup>[14]</sup>研究 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的弯曲振动光谱时发现,[bmim]PF<sub>6</sub> 和 [bmim]BF<sub>4</sub> 中 CO<sub>2</sub> 的弯曲振动出现了不同程度的裂分,认为可能是离子液体阴离子中的 F<sup>-</sup> 作为一种 Lewis 碱与 CO<sub>2</sub> 作用的原因,由此推测 CO<sub>2</sub> 和离子液体阴离子的作用是 O=C=O 的轴垂直排列在 P—F 和 B—F 键周围。Carvalho 等<sup>[15]</sup>对 293 ~ 363 K、0.6 ~ 74.0 MPa 范围内 CO<sub>2</sub> 在 [bmim][Tf<sub>2</sub>N]、[bmim][DCA] 2 种离子液体中的溶度进行了测定。结果显示,具有更高碱性(由 pK<sub>a</sub> 值表示)的 [DCA]<sup>-</sup> 阴离子并不具有比醋酸阴离子更高的 CO<sub>2</sub> 溶度。对此可解释为:离子液体中 CO<sub>2</sub> 的溶度受 CO<sub>2</sub> 与阴离子间的 Lewis 酸碱作用的影响。尽管 [DCA]<sup>-</sup> 具有高 pK<sub>a</sub> 值,但因其是较 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> 更弱的 Lewis 碱,所以 CO<sub>2</sub> 在 [bmim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶度相对较大。

Palgunadi 等<sup>[16]</sup>测定了 313 ~ 333 K、接近大气压状态下,CO<sub>2</sub> 在 2 种二烷基咪唑二烷基磷酸盐类

(上接第 31 页)

### 参考文献

- [1] 李玉红,马小明.沼气应用技术新方向[J].中国沼气,2006,24(4):36-37.
- [2] 陈小济,魏建勤,李强.对中国车用天然气成分及技术标准的分析研究[J].中国公路学报,2002,15(4):109-113.
- [3] 史立山.瑞典、丹麦、德国和意大利生物质能开发利用考察报告[J].阳光能源,2005(12):53-55.
- [4] 张兰英.世界首列“沼气火车”启程[J].太阳能,2005(6):62.
- [5] 中华人民共和国机械行业标准,GB 18047—2000:车用压缩天然气[S].国家工业机械局,2004:3.
- [6] 张荣乐,李国辉,周敬来.生物质基合成气的净化[J].煤炭转化,2000,7(3):85-88.
- [7] 施亚均.气体脱硫[M].上海:上海科学技术出版社,1986.
- [8] (美)马道克斯 R N.天然气预处理与加工:第四卷//气体与液体脱硫[M].北京:北京石油工业出版社,1990.
- [9] 沈春红,夏道宏.国内外脱硫技术进展仁[J].石化技术,1999,6(1):44-47.
- [10] 王睿,石冈,魏伟胜,等.工业气体中 H<sub>2</sub>S 的脱除方法:发展现状与展望[J].天然气工业,1999,19(3):84-90.
- [11] 叶敬东,王国兴,黄兴伟,等.干法脱硫化氢技术进展[J].湖北化工,1995(2):39-41.
- [12] 张海东,孙可伟,吴满昌.城市垃圾产沼气的脱硫技术[J].中国资源综合利用,2005,4(4):18-19.
- [13] Hjanssen A J, Lettinga G. Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulfur particles[J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 1999(151):389-397.
- [14] 胡明成,龙腾瑞,李学军.沼气脱硫技术研究新进展[J].中国沼气,2005,23(1):17-18.
- [15] 邓修,吴俊生.化工分离工程[M].北京:科学出版社,2000:1.
- [16] 于淼,周理.天然气中 H<sub>2</sub>S 的脱除方法:发展现状与展望[J].天津化工,2002,9(5):19.
- [17] 陈勇,王从厚,吴鸣.气体膜分离技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2004:3.
- [18] 王兰芝,李桂明,杨红键,等.天然气净化技术研究进展[J].石油知识,2006(5):36-38.
- [19] 魏雄辉.铁-碱溶液催化法气体脱硫脱碳脱硫脱氰技术生产实验总结[J].小氮肥,2005(5):6-11.
- [20] 叶恩东,李贵华,王丽娟.浅析工业尾气中二氧化碳的吸收及综合利用[J].攀枝花科技与信息,2001(2):30-31.
- [21] 张全国,范振山,杨群发,等.辅热集箱式畜禽粪便沼气系统研究[J].农业工程学报,2005,21(9):146-150.
- [22] 黄文强.吸附分离材料[M].北京:化学工业出版社,2005:7. ■