

# 基于Aspen HYSYS的沼气中CO<sub>2</sub>气体低温液化分离技术\*

周淑霞<sup>1</sup> 董玉平<sup>1</sup> 张玉林<sup>2</sup> 孙宏宇<sup>1</sup>

(1. 山东大学高效洁净机械制造教育部重点实验室, 济南 250061; 2. 山东绿能燃气实业有限责任公司, 菏泽 274000)

**【摘要】** 基于沼气主要成分CH<sub>4</sub>气体和CO<sub>2</sub>气体物理性质的差异,利用PR方程,得出不同CH<sub>4</sub>体积分数下,沼气泡点和露点的温度和压力;在Aspen HYSYS平台中,设计了低温液化分离沼气中CO<sub>2</sub>气体的流程,仿真分析了低温液化对CH<sub>4</sub>体积分数和CO<sub>2</sub>体积分数的影响。根据低温液化分离沼气中CO<sub>2</sub>气体的流程,对沼气进行纯化实验,结果表明:实验结果与模拟结果相吻合;液化分离后CH<sub>4</sub>体积分数从58.2%升至82.8%,CO<sub>2</sub>体积分数由36.4%降至8.8%,N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>体积分数小于4.0%。

**关键词:** 沼气 液化流程 杂质分离 气液相平衡 Aspen HYSYS

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)08-0111-06

## Low Temperature Liquid Separation Technology of CO<sub>2</sub> from Biogas Based on Aspen HYSYS

Zhou Shuxia<sup>1</sup> Dong Yuping<sup>1</sup> Zhang Yulin<sup>2</sup> Sun Hongyu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, Ministry of Education, Shandong University, Ji'nan 250061, China 2. Shandong Green Energy Gas Industrial Co., Ltd., Heze 274000, China)

### Abstract

According to the differences in physical properties between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, the temperature and pressure of bubble point and dew point of the biogas with different volume fractions could be obtained with PR equation. Based on Aspen HYSYS, the liquefaction process of separating CO<sub>2</sub> from biogas was designed. The effects of low temperature liquid separation on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from biogas were analyzed. The experiment of biogas purification was carried out and the result was consistent with that of simulation. The results of the experiment showed that the volume fraction of CH<sub>4</sub> increased from 58.2% to 82.8%, the volume fraction of CO<sub>2</sub> decreased from 36.4% to 8.8%, and the volume fraction of N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> was less than 4.0%.

**Key words** Biogas, Liquefaction process, Impurity separation, Vapor-liquid phase equilibrium, Aspen HYSYS

### 引言

沼气是有机物质在一定的条件下,经过微生物发酵作用而生成以CH<sub>4</sub>为主的可燃气体,存在CO<sub>2</sub>为主的气相杂质,这些杂质降低了沼气热值并影响沼气工业化的应用<sup>[1-2]</sup>。文献[3~5]中给出沼气中CO<sub>2</sub>体积分数对沼气热值影响的具体数值,CO<sub>2</sub>体积分数降到一定比例后,沼气的热值有明显

提高。表明沼气中杂质含量越少,热值越高。

国内外对沼气脱除CO<sub>2</sub>均有研究<sup>[6-9]</sup>。国外对膜分离技术分离CO<sub>2</sub>进行了工业试验,但是存在造膜技术工艺复杂、造价昂贵、性能不稳定的缺点<sup>[10]</sup>。国内梁素钰等对膜分离技术制取车用天然气级燃料系统进行了研究<sup>[11-13]</sup>,该技术存在脱除效率低等问题。目前国内关于沼气池中脱碳主要方法是吸收法,存在经常更换介质的问题。

收稿日期: 2010-09-08 修回日期: 2010-09-29

\* 山东省自然科学基金资助项目(ZR2009EZ001)

作者简介: 周淑霞, 博士生, 主要从事生物质能开发及利用研究, E-mail: zhoushx9414@126.com

通讯作者: 董玉平, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能开发及利用研究, E-mail: dongyp@sdu.edu.cn

本文根据沼气主要成分  $\text{CH}_4$  气体与  $\text{CO}_2$  气体物理性质的差异,利用 PR(Peng-Robinson) 方程对沼气的泡点和露点进行计算,设计一种适合低温液化分离  $\text{CO}_2$  的流程,并用 Aspen HYSYS 软件进行模拟,对模拟结果进行分析。

## 1 计算模型

沼气混合物中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  物理性质差异是低温液化分离沼气中  $\text{CO}_2$  的基础。沼气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  临界压力和温度如图 1 所示<sup>[14]</sup>。

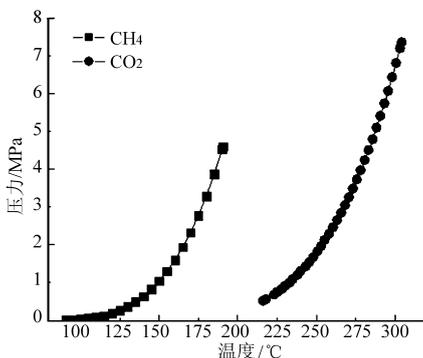


图 1  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  临界温度和压力图

Fig. 1 Critical temperature and pressure of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$

由图 1 可见,相同的压力条件下, $\text{CO}_2$  的临界温度较高,因此在相同的压力下,沼气混合物降温时,优先被液化的是  $\text{CO}_2$  气体。

沼气混合物的泡点和露点是沼气液化流程设计的关键参数,依据气液相平衡理论,利用 PR 方程计算沼气混合物的泡点和露点是低温液化分离  $\text{CO}_2$  气体的依据。

### 1.1 气液相平衡计算

在 Aspen HYSYS 中应用 PR 方程对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  气体状态进行单独模拟,模拟结果与文献[15]中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  数据基本吻合。因此,本文尝试应用 PR 方程对沼气中的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  进行气液相平衡计算。

PR 状态方程为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (1)$$

式中  $p$ ——压力  $R$ ——气体常数

$T$ ——温度  $V$ ——比体积

$a$ 、 $b$ ——与气体种类有关的常数

PR 方程用压缩因子表示为

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2)$$

式中  $Z$ ——压缩因子

$A$ 、 $B$ ——与气体状态参量有关的系数

PR 方程的逸度系数计算公式为

$$\ln \Phi_i = \frac{B_i}{B} (Z-1) - \ln(Z-B) +$$

$$\frac{A}{2.828B} \left[ \frac{B_i}{B} - \frac{2}{\alpha a} \sum_j Z_j (a\alpha)_{ij} \right] \ln \frac{z+2.414B}{z-2.414B} \quad (3)$$

$$q_n = q_{nl} + q_{nv} \quad (4)$$

$$q_n z_i = q_{nl} x_i + q_{nv} y_i \quad (5)$$

$$y_i = k_i x_i \quad (6)$$

$$\sum_i (y_i - x_i) = 0 \quad (7)$$

$$\begin{cases} \sum_i (y_i - x_i) = \sum_i \frac{z_i (k_i - 1)}{1 - e + ek_i} < e \\ \left| \sum_i x_i - 1 \right| < e \end{cases} \quad (8)$$

式中  $y_i$ ——各组分在气相中的摩尔分数

$x_i$ ——各组分在液相中的摩尔分数

$z_i$ ——各组分在总流量中的摩尔分数

$e$ ——液化率

$q_n$ ——进料摩尔流量

$q_{nl}$ ——液相摩尔流量

$q_{nv}$ ——气相摩尔流量

$\Phi_i$ ——组分  $i$  的逸度系数

$a\alpha$ ——与气体种类有关的常数

$k_i$ ——气液平衡比

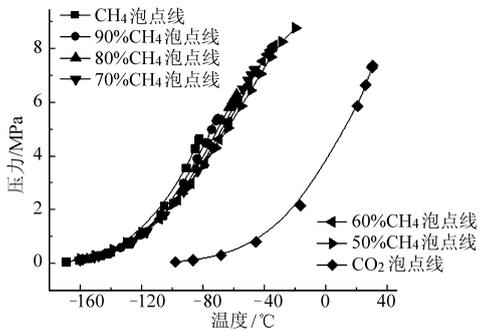
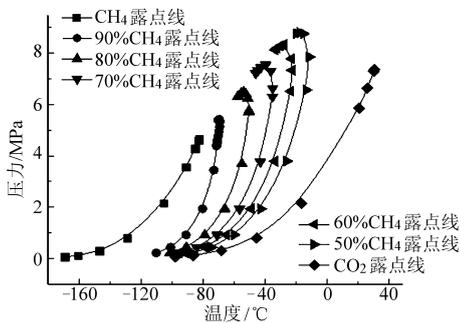
由式(4)~(8)对不同  $\text{CH}_4$  体积分数的沼气进行迭代计算,若  $|e| < 1.0 \times 10^{-20}$  时,则相平衡计算结果作液相处理,程序结束;否则继续计算。若  $|e-1| < 1.0 \times 10^{-20}$  则相平衡作气相处理,程序结束;否则继续计算。

### 1.2 不同 $\text{CH}_4$ 体积分数时,沼气泡点和露点的温度和压力

如果给定的压力处于气液相平衡状态,则温度会随着混合物气相分数的不同而不同。当气相分数为零时,温度为泡点温度;当液相分数为零时,温度为露点温度。根据 PR 方程计算沼气混合物的泡点和露点,得到不同  $\text{CH}_4$  体积分数下的泡点温度和压力,如图 2 所示。同理计算得到不同  $\text{CH}_4$  体积分数下的露点温度和压力,如图 3 所示。

由图 2 可见,不同  $\text{CH}_4$  体积分数沼气的泡点线比较接近。这表明  $\text{CH}_4$  体积分数对沼气泡点的影响较小。当  $\text{CH}_4$  体积分数为 50%~90% 时,沼气泡点温度在  $-160 \sim -20^\circ\text{C}$  之间,集中于  $-120 \sim -40^\circ\text{C}$  之间;沼气压力在  $0.2 \sim 8.9 \text{ MPa}$  之间,集中于  $2 \sim 7 \text{ MPa}$  之间。

图 3 是在不同  $\text{CH}_4$  体积分数下,沼气露点温度和压力曲线。与图 2 相比, $\text{CH}_4$  露点线分布发散。说明随着压力的升高, $\text{CH}_4$  体积分数对沼气露点的

图 2 不同 CH<sub>4</sub> 体积分数时沼气泡点温度和压力曲线Fig. 2 Bubble point temperature and pressure of biogas in different concentrations of CH<sub>4</sub>图 3 不同 CH<sub>4</sub> 体积分数时沼汽露点温度和压力曲线Fig. 3 Dew point temperature and pressure of biogas in different concentrations of CH<sub>4</sub>

影响比较明显。由图 3 可见, CH<sub>4</sub> 体积分数在 50% ~ 90% 时, 沼气的露点温度在 -110 ~ -25℃ 之间, 压力在 0.2 ~ 9 MPa 之间。这是沼气液化的温度范围和压力范围。

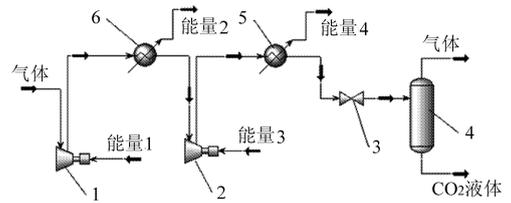
根据以上得出的沼气液化温度范围和压力范围, 利用 Aspen HYSYS 软件设计一种低温液化分离 CO<sub>2</sub> 流程, 并对该流程进行模拟计算分析。

## 2 低温液化分离 CO<sub>2</sub> 流程

目前应用 Aspen HYSYS 软件对天然气的液化流程进行模拟分析的较多<sup>[16-18]</sup>, 沼气与天然气成分相似, 两者主要成分见文献[15], 天然气的主要杂质成分为重烃, 沼气主要杂质为 CO<sub>2</sub> 气体。沼气池与天然气井相比, 出口压力和流量相对较小。本文根据上述特点设计了低温液化分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体的流程。该流程结构简单, 成本低, 可模块化, 适合工业化的应用。

低温液化分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体流程如图 4 所示, 预处理后的沼气由泵吸入压缩机 I, 在压缩机 I 中预加压, 进入冷却器 I 冷却降温, 再进入压缩机 II 加压到设定压力, 沼气在加压的同时温度升高, 然后高温沼气进入冷却器 II 冷却降温, 通过节流阀再降温进入气液分离器, 分离器顶端气体为分离后含 CH<sub>4</sub> 体积分数较高的沼气, 此气体进入热交换器进

一步降温液化。分离器底端分离的是 CO<sub>2</sub> 液体, 为了不造成空气污染, 通入到碱性溶液中。

图 4 低温液化分离 CO<sub>2</sub> 流程图Fig. 4 Flow chart of separating CO<sub>2</sub> from biogas by low temperature liquefaction process

1. 压缩机 I 2. 压缩机 II 3. 节流阀 4. 气液分离器 5. 冷却器 II 6. 冷却器 I

## 3 流程参数分析

在沼气液化的温度范围和压力范围内, 利用 Aspen HYSYS 软件, 采用 Peng - Robinson 物性包, 利用 COMThermo 数据库, 对低温液化分离沼气中 CO<sub>2</sub> 流程进行数值模拟。由于流程参数较多, 必须设定初始参数才能进行模拟分析。沼气初始参数设定: 温度 20℃, 压力 0.1 MPa, 流量 4 m<sup>3</sup>/h。

### 3.1 压缩机 II 压力和冷却器 II 温度对 CH<sub>4</sub> 体积分数的影响

图 5 是压缩机 II 压力和冷却器 II 温度对沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数的影响。由图可见, 当压缩机 II 压力恒定时, 随着温度的降低, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数呈上升趋势; 当冷却器 II 温度恒定时, 随着压缩机 II 压力的升高, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数呈上升趋势。

图 5a、5b 中 CH<sub>4</sub> 初始体积分数分别为 50%、60%, 在压缩机 II 压力为 3.5 MPa、温度 -75℃ 时, 经液化分离后, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数最大能达到 90.8%、92.7%。图 5c 中 CH<sub>4</sub> 初始体积分数为 70%, 在压力相同、温度 -80℃ 时, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数最大能达到 92.7%。图 5d 中 CH<sub>4</sub> 初始体积分数为 80%, 压缩机 II 压力为 4 MPa、温度 -75℃ 液化分离后, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数最大能达到 91.3%。

由上述分析可以看出, 低体积分数 CH<sub>4</sub> 的沼气经过低温液化分离以后, CH<sub>4</sub> 体积分数可提高 33% 以上, 这是因为 CH<sub>4</sub> 体积分数低的沼气中低沸点 CO<sub>2</sub> 气体体积分数大, 在低温下容易液化, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数即相对提高。

综上所述, 对于 CH<sub>4</sub> 体积分数为 50% ~ 70% 的沼气, 压缩机 II 压力 3.5 MPa、冷却器 II 温度 -80 ~ -75℃ 适合低温液化分离沼气中的 CO<sub>2</sub> 气体, 且去除沼气中 CO<sub>2</sub> 以后, 沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数可提高到 80% ~ 90%。

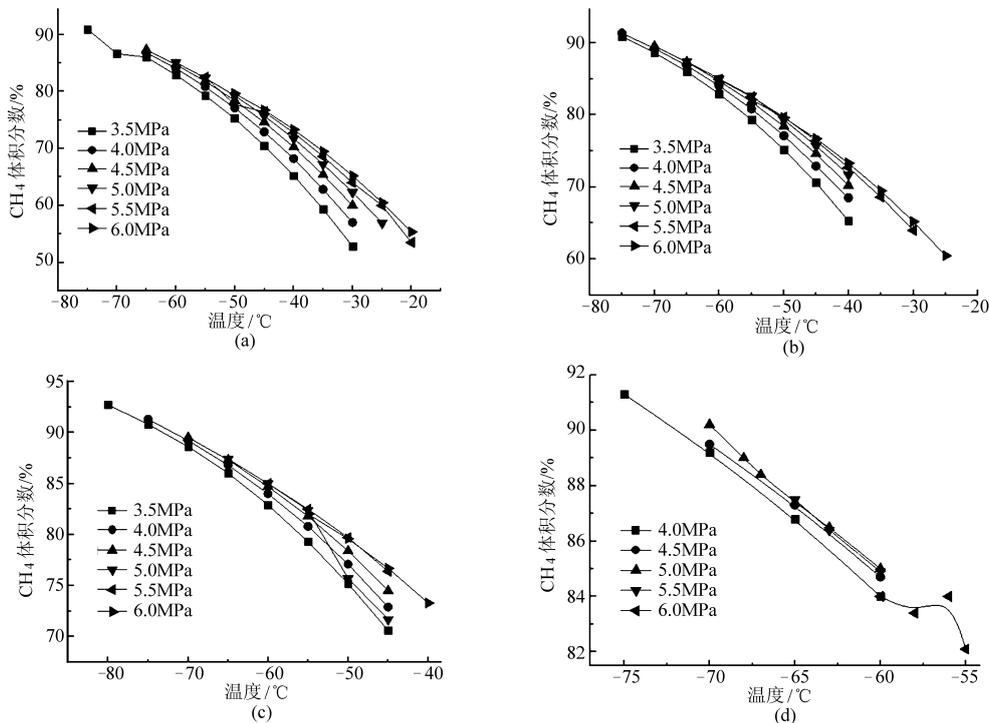


图 5 压缩机 II 压力和冷却器 II 温度对 CH<sub>4</sub> 体积分数的影响

Fig.5 Effect of compressor II and cooler II on the concentration of methane

3.2 压缩机 II 压力和冷却器 II 温度对沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数的影响

图 6 是压缩机 II 压力和冷却器 II 温度对沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数的影响。图 6a、6b、6c、6d 中初始沼气体积分数分别为 50%、40%、30%、20%，当冷却器 II 温度相同时，随着压缩机 II 压力升高，沼气中 CO<sub>2</sub>

体积分数呈下降的趋势；当压缩机 II 压力相同时，随着冷却器 II 温度降低，沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数呈下降的趋势。

经过液化分离以后，由图 6 可见，沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数均低于 9%。图 6a、6b 压缩机 II 压力 5 MPa 和冷却器 II 温度 -65℃ 时，沼气 CO<sub>2</sub> 体积分

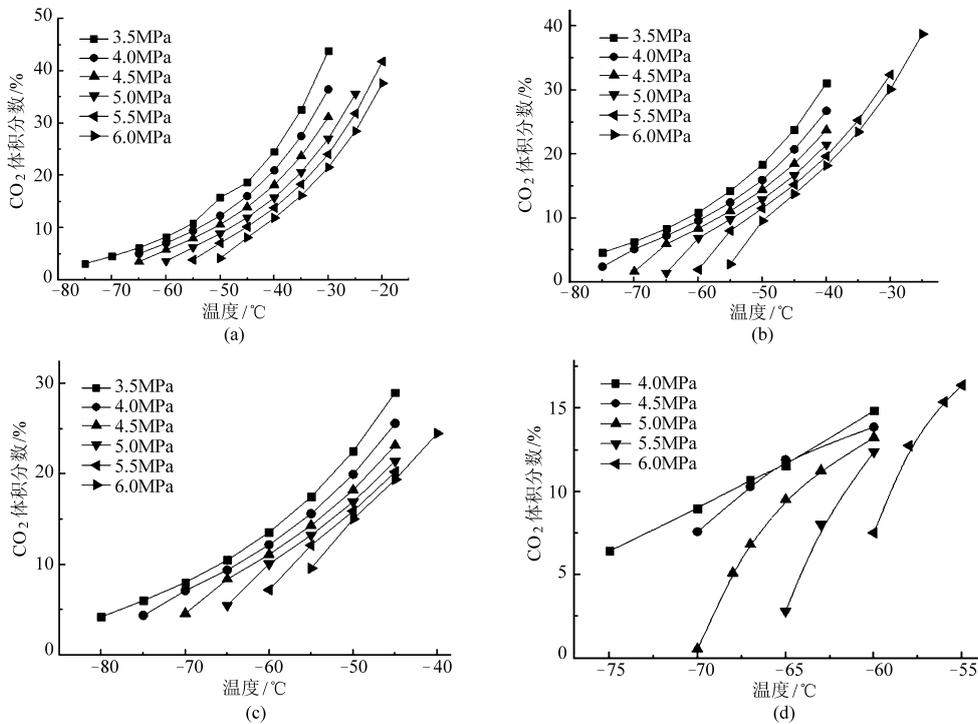


图 6 压缩机 II 压力和冷却器 II 温度对沼气中 CO<sub>2</sub> 体积分数的影响

Fig.6 Effect of compressor II and cooler II on the concentration of CO<sub>2</sub>

数均降低到 1.4%。图 6c 压缩机 II 压力 3.5 MPa 和冷却器 II 温度 -80℃ 时, 沼气 CO<sub>2</sub> 体积分数降低到 4.2%。图 6d 压缩机 II 压力 5.5 MPa 和冷却器 II 温度 -65℃ 时, 沼气 CO<sub>2</sub> 体积分数降低到 2.5%。

由图 6 可见, 低温液化分离 CO<sub>2</sub> 气体后, CO<sub>2</sub> 体积分数均低于 9%, 最低可降低到 1.4%。由以上分析可以看出, 低温液化法适合 CO<sub>2</sub> 体积分数在 20% ~ 50% 的沼气池。

## 4 实验验证

基于低温液化分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体流程, 在山东绿能燃气实业有限公司搭建了小型实验平台, 实验装置由以下设备组成: 压缩机采用 2VW-30/10

型沼气压缩机, 冷却器采用绿能公司自制的列管式冷却箱, 干燥过滤器采用 GJ5/1-B 型可燃气体干燥器, 气液分离器采用 YJQY-4 型不锈钢气液分离器, 储液罐采用 DN1600 型天然气储液罐, 其公称容积为 7.0 m<sup>3</sup>。

在实验装置的测试系统中, 压力采用日本横河 EJA-430A 型压力变送器, 精度为 ±0.04%; 流量采用美国 EMERSON 公司的 CMF025M300NWBAMZZZ 型质量流量计, 测量气体流量的精度为 ±0.35%; 温度采用西安天虹仪表有限公司生产的精度为 ±0.15 + 0.002 Itl 的 WZPB-Pt100 型电阻测温仪; 气体测定采用上海精密仪器仪表有限公司生产的 GC112A 型气相色谱仪, 灵敏度  $s$  大于等于 2 000 mV·mL/mg。沼气的原始组分见表 1。

表 1 沼气的原气和精制气组分

Tab.1 Components of raw biogas and refining biogas

| 沼气分类 | $w(\text{CH}_4)/\%$ | $w(\text{CO}_2)/\%$ | $w(\text{N}_2 + \text{O}_2)/\%$ | 其他杂质 | 密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 低热值/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
|------|---------------------|---------------------|---------------------------------|------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 原气   | 58.6                | 36.4                | 4.3                             | 微量   | 512.3                             | $1.761 \times 10^4$                 |
| 精制气  | 82.8                | 8.8                 | 4.0                             | 微量   | 364.8                             | $3.621 \times 10^4$                 |

为了安全起见, 先将沼气增压到 0.5 MPa, 初始温度为 20℃。增压以后的沼气首先经过干燥过滤器, 脱除水分和其他杂质。进入压缩机内加压, 考虑到压缩机的增压比, 使用两次增压, 第 1 次经压缩机压缩以后, 沼气的温度上升, 因此要经过冷却箱冷却, 再进入压缩机加压, 再冷却, 经过节流阀, 进入高压气液分离器; 气液分离器将气体和液体分离, 气体进入储气罐。在第 2 次加压后用压力表测试压力, 压力稳定 3.5 MPa 左右后, 在第 2 次冷却后测温度。温度在 80 ~ -75℃ 之间, 流量计连接在节流阀之前。

系统稳定以后, 压力器显示 3.7 MPa; 温度 -78.5℃; 流量 0.8 g/s; 经过检测, 液化分离以后的沼气成分如表 1。由表 1 可见, 经过低温液化后的精制气 CO<sub>2</sub> 体积分数明显降低, 由 36.4% 降低到 8.8%; CH<sub>4</sub> 体积分数明显提高, 由 58.6% 提高到 82.8%。沼气低热值明显提高, 由  $1.761 \times 10^4$  kJ/kg 提高到  $3.621 \times 10^4$  kJ/kg。

## 5 结论

根据气液相平衡理论, 利用 Aspen HYSYS 软件对低温液化法分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体进行了数值模

拟和实验验证:

(1) 根据 PR 方程, 计算了不同 CH<sub>4</sub> 体积分数的沼气泡点和露点, 得到了沼气露点的温度范围是 -110 ~ -25℃, 压力范围是 0.2 ~ 9 MPa, 泡点的温度范围是 -160 ~ -20℃, 压力范围是 0.2 ~ 8.9 MPa。

(2) 设计了低温液化分离 CO<sub>2</sub> 气体流程, 并利用 Aspen HYSYS 软件对低温液化分离 CO<sub>2</sub> 气体流程进行了模拟分析, 得出了 CO<sub>2</sub> 为 20% ~ 50% 的沼气比较适合利用低温液化法分离 CO<sub>2</sub> 气体。

(3) 提供了一种工业上纯化沼气的方法, 利用低温液化法分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体, 得到了压力 3.5 MPa、温度 -80 ~ -75℃ 时, 低温液化法分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体效果较好, 分离以后沼气中 CH<sub>4</sub> 体积分数提高到 80% ~ 90%, CO<sub>2</sub> 体积分数降低到 9% 以下。

(4) 应用低温液化分离沼气中 CO<sub>2</sub> 气体流程, 对沼气进行纯化实验, 实验结果表明: 在压力 3.7 MPa、温度 -78.5℃、流量 0.8 g/s 的条件下, 液化分离后 CH<sub>4</sub> 体积分数从 58.2% 升至 82.8%, CO<sub>2</sub> 体积分数从 36.4% 降至 8.8%, N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 体积分数小于 4%。

## 参 考 文 献

- 1 Harasimowicz M, Orluk P, Zakrzewska-Trznadel G, et al. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2007, 144(3): 698 ~ 702.
- 2 Kleerebezem R, R Mendez. Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(10): 349 ~ 356.
- 3 王海涛, 黄福川, 齐琳, 等. 沼气压缩机中间级的气液二相分离研究[J]. *流体机械*, 2009, 37(8): 1 ~ 5.  
Wang Haitao, Huang Fuchuan, Qi Lin, et al. The gas-fluid phase separation research on middle level of biogas compressor [J]. *Fluid Machinery*, 2009, 37(8): 1 ~ 5. (in Chinese)
- 4 Xu Hui, Cu Lin. Research on absorption method and mechanism of carbon dioxide [J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(8): 79 ~ 81.
- 5 宋灿辉, 肖波, 史晓燕, 等. 沼气净化技术现状[J]. *中国沼气*, 2007, 25(4): 23 ~ 27.  
Song Canhui, Xiao Bo, Shi Xiaoyan, et al. Review on biogas upgrading technology[J]. *China Biogas*, 2007, 25(4): 23 ~ 27. (in Chinese)
- 6 石磊, 赵有才, 唐圣君. 垃圾填埋沼气的收集、净化与利用综述[J]. *中国沼气*, 2004, 22(1): 14 ~ 17.  
Shi Lei, Zhao Youcai, Tang Shengjun. Review on landfill gas collection, purification and utilization[J]. *China Biogas*, 2004, 22(1): 14 ~ 17. (in Chinese)
- 7 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.
- 8 滕一万, 武法文, 王辉, 等. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 高分子气体分离膜研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(8): 1 075 ~ 1 079.  
Teng Yiwan, Wu Fawen, Wang Hui, et al. Research progress of polymeric material of gas separation membrane for gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>[J]. *Chemical Industry and Engineer Progress*, 2007, 26(8): 1 075 ~ 1 079. (in Chinese)
- 9 王海涛, 黄福川, 马奎, 等. 沼气净化压缩罐装的实验研究[J]. *中国沼气*, 2009, 27(1): 24 ~ 26.
- 10 Ren Jizhong, Wang Rong, Tai-shung Chung, et al. The effect of chemical modification on morphology and performance of 6FDA-ODA hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. *Journal of Membranes Science*, 2003, 222(1 ~ 2): 133 ~ 147.
- 11 杨爱军, 张丽红, 孙丽萍, 等. 膜技术在天然气分离中的应用[J]. *辽宁化工*, 2008, 37(4): 245 ~ 248.  
Yang Aijun, Zhang Lihong, Sun Liping, et al. Application of membrane technology in the natural gas separation[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2008, 37(4): 245 ~ 248. (in Chinese)
- 12 梁素钰, 王述洋, 李二平, 等. 沼气制车用天然气级燃料系统[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(6): 210 ~ 213.  
Liang Suyu, Wang Shuyang, Li Erping, et al. Biogas refining system for obtaining vehicle fuel similar to natural gas[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(6): 210 ~ 213. (in Chinese)
- 13 Soreanu G, Béland M, Falletta P, et al. Laboratory pilot scale study for H<sub>2</sub>S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter[J]. *Water Sci. Technol*, 2008, 57(2): 201 ~ 207.
- 14 王兰芝, 李桂明, 杨红健, 等. 天然气净化技术研究进展[J]. *河南化工*, 2006, 23(12): 11 ~ 13.  
Wang Lanzhi, Li Guiming, Yang Hongjian, et al. Research progress of natural gas purifying processes[J]. *Henan Chemical Industry*, 2006, 23(12): 11 ~ 13. (in Chinese)
- 15 陈国邦, 包锐, 黄永华. 低温工程技术·数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 12.
- 16 曹文胜, 鲁雪生, 顾安忠, 等. 降低空气 CO<sub>2</sub> 浓度的低温液化法[J]. *低温与超导*, 2006, 34(1): 14 ~ 16.  
Cao Wensheng, Lu Xuesheng, Gu Anzhong, et al. Cryogenic liquefaction on reduction of CO<sub>2</sub> composition in airproof air [J]. *Cryogenics and Superconductivity*, 2006, 34(1): 14 ~ 16. (in Chinese)
- 17 曹文胜, 鲁雪生, 顾安忠, 等. 小型撬装式 LNG 装置的流程模拟[J]. *化工学报*, 2006, 57(6): 1 290 ~ 1 295.  
Cao Wensheng, Lu Xuesheng, Gu Anzhong, et al. Simulation of small-scale natural gas liquefaction flows in skid-mounted package[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(6): 1 290 ~ 1 295. (in Chinese)
- 18 曹文胜, 吴集迎, 鲁雪生, 等. 撬装型混合制冷剂液化天然气流程的热力学分析[J]. *化工学报*, 2008, 59(增刊 2): 53 ~ 59.  
Cao Wensheng, Wu Jiying, Lu Xuesheng, et al. Thermodynamic analysis on mixed refrigerant cycle of small scale natural gas liquefaction process in skid-mounted package[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(Supp. 2): 53 ~ 59. (in Chinese)