



二氧化碳生物转化制甲烷技术研究进展

姜冠伦, 张新妙, 栾金义*

中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013

姜冠伦, 张新妙, 栾金义. 二氧化碳生物转化制甲烷技术研究进展[J]. 微生物学报, 2023, 63(6): 2245-2260.

JIANG Guanlun, ZHANG Xinmiao, LUAN Jinyi. Research progress in bio-conversion of carbon dioxide to methane[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(6): 2245-2260.

摘要: 二氧化碳减量化与转化是当前业界关注及着手解决的重要问题, 将二氧化碳作为资源转化为甲烷, 有利于环境与社会的可持续发展。本文在分析二氧化碳转化为甲烷技术的基础上, 重点介绍了国内外二氧化碳生物转化的研究与进展; 总结了二氧化碳生物转化途径及其影响因素, 分析了氢营养型、甲基营养型生物转化甲烷机理和生物转化能量来源; 探讨了不同产甲烷菌微生物电合成产甲烷和氢气研究进展, 总结了微生物电合成法、光合作用法和厌氧消化法等二氧化碳生物转化技术在反应器设计、电极材料选择、工艺条件优化及试验结果评估等方面取得的进展及存在的问题。重点就微生物电合成法的未来研究提出了增强微生物活性、提升氢气利用率、加快高效电极开发、提高能量效率、加强工业废气试验研究和强化光能转化等研究重点和发展方向, 同时加强计算机模拟等交叉学科协同创新是促进二氧化碳生物转化技术进步的新方向。

关键词: 二氧化碳; 甲烷; 生物转化; 微生物电合成

Research progress in bio-conversion of carbon dioxide to methane

JIANG Guanlun, ZHANG Xinmiao, LUAN Jinyi*

Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China

Abstract: Carbon dioxide reduction and utilization is a key issue attracting increasing attention

资助项目: 国家重点研发计划(2022YFC2105900)

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFC2105900).

*Corresponding author. E-mail: luanjy.bjhy@sinopec.com

Received: 2023-02-01; Accepted: 2023-05-23; Published online: 2023-06-01

at present. Using carbon dioxide as the resource for the production of methane facilitates the environmental and social sustainability. By reviewing the studies of different technologies for the bio-conversion of carbon dioxide to methane, we summarized the pathways and influencing factors of carbon dioxide bio-conversion and the mechanisms and energy sources of the bio-conversion conducted by methylotrophic methanogens and hydrogenotrophic methanogens. Furthermore, we reviewed the studies about microbial electrosynthesis by different methanogens. We elaborated on the progress and existing problems in the reactor design, electrode material selection, parameter optimization, and result evaluation of carbon dioxide bio-conversion technologies, including microbial electrosynthesis, photosynthetic biohybrid systems, and anaerobic digestion. In particular, we put forward that enhancing microbial activity, improving hydrogen utilization efficiency, accelerating efficient electrode development, increasing energy efficiency, strengthening research on waste gas-stream, and reinforcing photo-electricity conversion can be the priorities and directions of the future research for improving microbial electrosynthesis. Moreover, this review deduced that strengthening interdisciplinary collaborative innovation, such as computer-based simulation, would be a new direction to promote the advances in carbon dioxide bio-conversion technology.

Keywords: carbon dioxide; methane; bio-conversion; microbial electrosynthesis

能源是人类社会赖以生存和发展的基础。虽然人们在探索和开发可再生能源方面做出了巨大努力,但是化石能源仍占全球能源消耗的近 80%^[1]。化石能源的使用导致大量的温室气体二氧化碳排放,有数据表明,目前大气中的二氧化碳浓度超过了 805 mg/m³,比工业化前大气中的二氧化碳浓度高出 70%,预计到 2050 年,大气中的二氧化碳浓度将超过 1 080 mg/m³^[2]。这会导致海平面上升 4–6 m 以及 24%的动植物灭亡^[3]。

为了人类社会的可持续发展,化石能源替代与二氧化碳转化已经成为当今世界研究的重要课题。一方面,风力涡轮机、水力发电机和太阳能电池光伏发电等可再生能源,已被用作化石能源的替代品^[4];另一方面二氧化碳也是一种重要的可再生碳资源,通过不同方式转化可实现二氧化碳甲烷化和资源的综合利用^[5]。二氧化碳甲烷化方法主要包括电化学还原法、

光催化还原法、催化氢化法和生物转化法等^[6]。

电化学还原法是指在 H 型电解池^[7]中,附着在阴极上的二氧化碳捕获电子并得到活化被还原^[8]。该方法的主要劣势在于转化路径较复杂,选择性难以调控。

光催化还原法利用光触媒材料产生的光生电子催化还原二氧化碳^[9]。该技术的主要劣势是转化效率低、能量利用率低和量子效率低。

催化氢化法是利用催化剂使二氧化碳和氢气发生还原反应,根据催化剂不同,还原程度不同,得到不同的反应产物。该方法的转化率较高,但由于催化剂的高昂成本,大量氢气的使用,导致系统运营成本高和副产物组成复杂^[10]。

生物转化法是以生物菌种作为催化剂转化二氧化碳。相较于上述 3 种方法,尽管生物转化法效率较低且难以连续地把二氧化碳转化为甲烷^[11],但其具有成本较低、操作条件温和、对环境友好等优势。由于仅依赖与细菌自身进

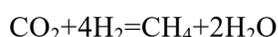
行自然光合作用获取的能量难以满足二氧化碳转化的需求, 因此往往需要通过光合自养微生物进行修饰以获得高效的固碳产物^[12], 或与前文提到的几种转化方法结合使用。二氧化碳生物转化为甲烷的方法主要包括微生物电合成法(microbial electrosynthesis, MES)、光合用法等^[13]。本文聚焦二氧化碳生物转化, 综述当前国内外二氧化碳转化为甲烷的相关研究进展及应用情况, 并对未来研究给予展望。

1 生物转化甲烷机理研究

当前, 二氧化碳生物转化法的主要目标产物主要是 C1 和 C2 的燃料和高附加值化学品。经过多年研究, 北京化工大学和丹麦生物创新研究所提出了生物制造的关键在于二氧化碳的高效利用和生物捕获^[14], 并总结了 8 种二氧化碳固定途径及其影响因素。这些因素主要包括氧气敏感性、腺嘌呤核苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP)需求、热力学、酶动力学和二氧化碳的利用形式。而 8 种途径中, 最适合厌氧条件下二氧化碳固定的途径是 Wood-Ljungdahl 途径, 特别是在自养电合成和多种 C1/C2 化合物的共同化过程中, 其依赖的铁氧蛋白和对氧极为敏感的 CO 脱氢酶/乙酰辅酶 A 合成酶可能是这条途径只能发生在厌氧条件下的原因。在 ATP 需求上, 由于厌氧条件下消耗 ATP 较少且有还原物和电子给体的原因, Wood-Ljungdahl 途径的 ATP 效率较高, 二氧化碳被最终还原为一氧化碳; 而最适合有氧条件下二氧化碳固定的途径则是 3-羟基丙酸双循环途径, 尽管其消耗 ATP 较多, 但可以依靠有氧呼吸获取 ATP; 此外以二氧化碳为唯一碳源(完全有氧)的细胞生长则适宜采取还原甘氨酸途径或还原三羧酸循环(tricarboxylic acid cycle, TCA)途径等等。其总结的各个途径的相关参数如表 1 所示。

二氧化碳转化成甲烷不但可以降低空气中的二氧化碳浓度, 减轻温室效应, 还能把氢气转化为甲烷并利用天然气管道运输, 从而避免了氢气难以储存运输的缺点^[15]。

二氧化碳甲烷化反应是一个被广泛使用和大量研究的氢化反应, 利用二氧化碳制取甲烷的反应方程式最初由法国化学家保罗萨巴捷于 1902 年发现^[16], 二氧化碳甲烷化的反应因此被定名为萨巴捷反应, 其反应方程式如下:



该反应是放热反应, 其吉布斯自由能为 -114 kJ/mol , 因此从热力学角度上, 该反应可以在 $25\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的较低温度下进行^[17]。尽管有着热力学上的优点, 该反应仍然难以实现工业化, 其主要原因在于该反应动力学上的障碍使得反应需要高效的催化剂^[18]。

当前金属催化剂研究主要集中于不同催化剂材料和载体的优化使用, 以降低反应所需活化能。较为主流的活性金属催化剂有铑、钌、镍和钴等^[19]。作为催化剂载体的传统材料主要有氧化铝、二氧化钛、二氧化硅和氧化镁等^[20], 粘土和金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)等其他材料作为二氧化碳甲烷化的潜在载体材料引起人们的兴趣。该反应的生物利用方式主要依赖于使用掺入生物膜材料的金属有机骨架, 此金属有机框架具有较高的二氧化碳吸附能力、气体混合物选择性和吸附热, 不同种生物膜的使用已在综述中指出^[21]。

传统的生物转化法依赖于产甲烷菌的使用, 产甲烷菌根据营养来源的不同, 可以分为氢营养型和甲基营养型^[22]。利用甲基营养型产甲烷菌将二氧化碳生物转化为甲烷的机理与其将甲基化合物或乙酸盐转化为甲烷的形式类似, 首先二氧化碳被还原为共价连接到载体分子甲烷呋喃(methanofuran, MFR)的甲酰基上,

表 1 不同固碳途径的关键参数^[14]Table 1 Key factors in CO₂ fixation pathways^[14]

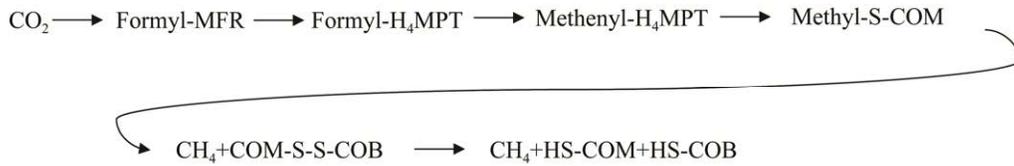
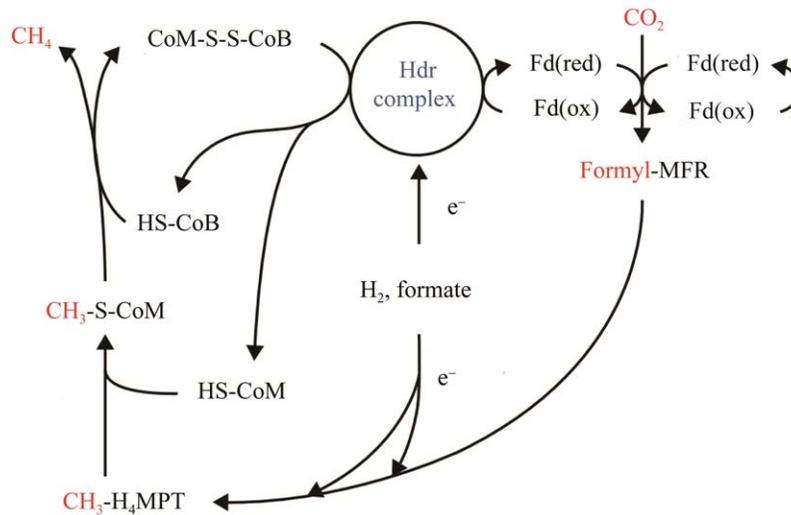
Topology	Carbon species fixed	Pathways	Total enzyme number	Key enzyme	k_{cat}/K_m value (L/(mol·s))	ATP equivalents	NAD(P)H equivalents	Energy source	Oxygen tolerance
PP pathway	CO ₂	CBB cycle	11	RuBisCO	1.7×10^5	9	4	Light	Yes
related	CO ₂	Reductive glycine pathway	5	Reductive glycine cleavage complex	–	2	4	–	Yes
CO ₂ reduction pathways	CO ₂	Wood-Ljungdahl	8	Formate dehydrogenase CO dehydrogenase Formylmethanofuran-dehydrogenase	0.23×10^3 8.7×10^6 –	<1	4	Hydrogen	No
Around central metabolites	CO ₂ /bicarbonate	DC/HB cycle	14	4-hydroxy butyryl-CoA dehydratase	0.14×10^5	5	4	Hydrogen and sulfur	No
	Bicarbonate	3-HP bicycle	18	Malonyl-CoA reductase Propionyl-CoA synthase	$(4.84 \pm 2.98) \times 10^5$ –	7	4	Light and sulfur	Yes
	Bicarbonate	HP/HB cycle	15	4-hydroxy butyryl-CoA dehydratase	0.14×10^5	6	4	Hydrogen and oxygen	Yes
	CO ₂	Reductive TCA cycle	8	2-ketoglutarate synthase ATP-citrate lyase	$(0.23 \pm 0.01) \times 10^5$ 2.3×10^5	2	4	Light and sulfur	Yes
<i>In vitro</i> pathway	CO ₂	CETCH cycle	17	Crotonyl-CoA carboxylase/reductase	0.11×10^3	1	4	–	Yes

–: Not applicable or not found.

甲酰基然后被转移到载体四氢甲烷蝶呤(H₄MPT)上并脱水导致环化生成甲川-H₄MPT, 甲川经过 2 次还原得到甲基, 然后甲基转移到第 3 个载体-含硫基的辅酶 M (HS-CoM), 这一步伴随着钠离子被输出至细胞膜外, 最后该含硫基的辅酶和另 1 种含硫基的辅酶 B (HS-CoB)一起氧化, 最终将甲基还原为甲烷(图 1)。氢营养型产甲烷菌产甲烷过程中, 电子分叉首先将最后的异二硫还原步骤与二氧化碳初始还原为甲酰基-MFR的过程耦合在一起, 基于电子分叉的途径以异二硫还原酶(heterodisulfide reductase, Hdr)复合物为中心, 该途径的细节尚不明确, 所提出的模型为来自氢(或其他供体)的电子与 Hdr 反应

并将异质二硫化物 CoM-S-S-CoB 还原生成 HS-CoM 和 HS-CoB, 并参与铁氧还蛋白的内效还原。减少的铁氧还蛋白反过来用于将二氧化碳还原为甲酰基-MFR, 这种耦合使甲烷形成循环^[23]。上述 2 个过程分别如图 1、图 2 所示。

二氧化碳生物转化法的能量来源主要分为光自养合成、化学自养合成和电自养合成。光自养合成主要存在于植物、藻类和绿硫细菌等, 其主要限制因素为光能的收集效率和微生物生长对光密度的要求; 化学自养合成主要是宿主微生物可以利用给电子的化学物质来获得能量, 但其来源范围较窄; 电自养合成利用电能直接或间接给宿主细胞提供能量, 根据能量传

图 1 甲基营养型产甲烷菌生物转化甲烷机理^[23]Figure 1 Mechanism of methane bioconversion by methylotrophic methanogens^[23].图 2 氢营养型产甲烷菌生物转化甲烷机理^[23]Figure 2 Mechanism of bioconversion of methane by hydrogenotrophic methanogens^[23].

递策略的不同, 在电自养合成系统可以分为电荷传输系统和能量载体传输系统, 在电荷传输系统中, 微生物直接把二氧化碳转化为有机化合物所需的电子消耗掉, 而在能量载体传输系统中, 微生物能够耐电并消耗电能产生的能量载体来固定二氧化碳, 电自养合成系统实际应用的关键在于: (1) 确定合适的宿主品系, 如代谢环境、电子存活和转移率、标准氧化还原电位等, 都会影响最佳驱动电压; (2) 气态能量载体的溶解度和传质效率; (3) 二氧化碳的浓度; (4) 电极和微生物之间的兼容性^[24]。

2 生物转化制甲烷技术研究

对二氧化碳生物转化为不同产物的研究由来已久。1995年, 大阪大学的 Kuroda 等采用

表面固定化细菌的阴极电极和阳极电极组成生物电反应器, 研究了二氧化碳还原为甲烷和乙酸盐的方法, 发现将二氧化碳生物还原为甲烷和乙酸盐依赖于通电时在阴极电极上电解水产生的氢气气体, 这与二氧化碳甲烷化反应的需求是一致的, 在连续操作条件下, 观察到稳定的甲烷产量约为 0.002 mL/s, 氢气理论产量的 80%用于甲烷生产, 如果在生化反应器系统中加入产甲烷抑制剂, 则可有效生产乙酸酯^[25]。

当前对于二氧化碳生物转化制取甲烷的主要研究侧重如下几方面。

2.1 菌种的选育

二氧化碳生物转化的第一步在于菌种的选取, 不同的二氧化碳生物转化方法对其使用的菌种要求不同, 故所得转化结果也有差异。从

当今世界对二氧化碳生物转化为甲烷所使用的菌种研究来看,主要集中在微生物电合成领域,产甲烷菌在缺氧环境下几乎无处不在,包括湿地、海洋沉积物、动物消化系统和地下地层(如石油、气藏)^[26-27]。例如日本产业技术综合研究所的 Tanaka 等在枯竭油气藏的原位微生物中发现,有一种微生物在富二氧化碳环境中产生的甲烷远多于贫二氧化碳环境,于是研究了在地质二氧化碳捕捉和封存技术(carbon capture and storage, CCS)过程中向井下注入二氧化碳培养产甲烷微生物以验证在其他井中产出甲烷的方法^[28],据此其认为该种微生物或许会成为二氧化碳微生物合成甲烷的新来源。国内则有华东理工大学的 Yang 等研究了在石油储层中注入二氧化碳以生产生物甲烷的方法,其具体操作为:以高温油藏生产水中存在的发酵代谢物乙醇为氢源,通过发酵菌、增效菌和二氧化碳产甲烷菌(*Methanotherbacter*)之间的氢转移协同作用,实现了二氧化碳生物产甲烷。其根据热力学分析发现,较低浓度的二氧化碳注入对甲

烷生成和乙醇的甲烷生成代谢是有利的^[29]。

产甲烷菌属于严格的厌氧古菌,属于生命域的三级分类的古菌域,如图 3 所示,其在能量保存和代谢方面具有独特性^[30-31]。主要的产甲烷菌有海沼甲烷球菌(*Methanococcus marisnigri*)、凡尼尔甲烷球菌(*Methanococcus vannielii*)、石油甲烷杆菌(*Methanobacterium petrolearia*)、刚果甲烷杆菌(*Methanobacterium congolense*)和海底甲烷杆菌(*Methanococcus marisnigri*)等。Mayer 等对不同菌株的最终产甲烷浓度、二氧化碳转化率、生产能力和库伦效率进行了定量比较,来确定适合电合成的微生物品种。在使用标准氢电极的情况下,海沼甲烷球菌、凡尼尔甲烷球菌、石油甲烷杆菌、刚果甲烷杆菌和海底甲烷杆菌都能够通过微生物电合成方式产出甲烷,其中海沼甲烷球菌是微生物电合成中最具资源效率的甲烷生产菌,其产率为 $(0.102 \pm 0.006) \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,库伦效率为 $58.9\% \pm 0.8\%$ ^[32]。上述试验得到的不同菌种微生物电合成产甲烷和氢气结果如表 2 所示。

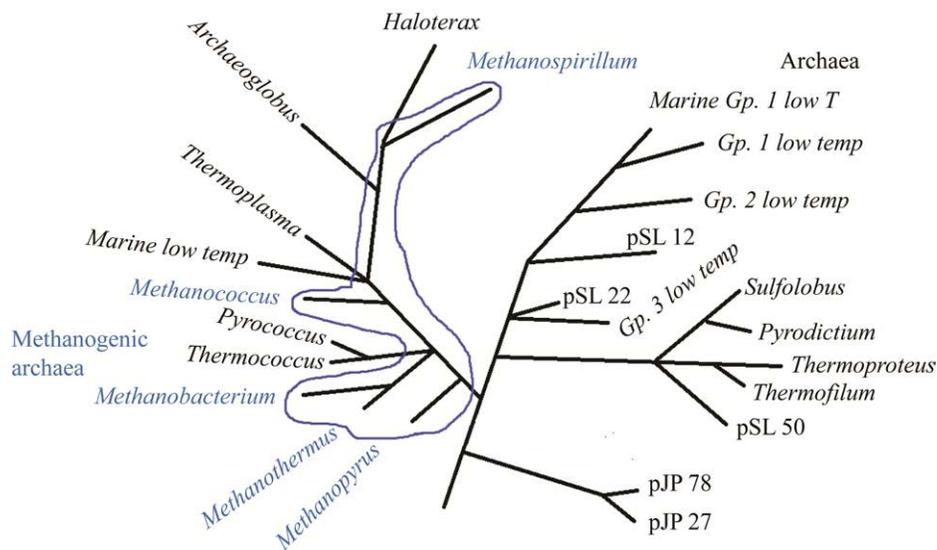


图 3 产甲烷古生菌在古菌域的位置^[30]

Figure 3 Methanogenic archaea in Archaea domain and their location^[30]. Shown in blue font.

表 2 不同产甲烷菌微生物电合成产甲烷和氢气^[32]Table 2 Methane and hydrogen production during MES with different methanogenic species^[32]

Methanogenic strain	CH ₄ mmol/(m ² ·d)	H ₂ mmol/(m ² ·d)	Max. current density (mA/m ²)	Coulombic efficiency for H ₂ (%)	Coulombic efficiency for CH ₄ (%)
<i>M. maripaludis</i>	8.81±0.51	0.06±0.01	219.61±21.89	0.10±0.03	58.9±0.8
<i>M. vannielii</i>	8.76±0.26	0.21±0.02	184.16±13.37	0.31±0.08	55.4±0.5
<i>M. petrolearia</i>	7.49±0.25	0.43±0.01	189.89±4.96	0.82±0.04	56.6±1.0
<i>M. submarius</i>	4.12±0.36	0.52±0.01	259.58±59.10	0.76±0.18	45.3±10.9
<i>M. congolense</i>	4.12±0.36	0.21±0.03	140.49±20.54	0.70±0.08	51.3±1.3
<i>M. mazei</i>	0.14±0.01	0.02±0.01	42.11±15.90	N.A.	N.A.

M. maripaludis: *Merhanococcus maripaludis*; *M. vannielii*: *Methanococcus vannielii*; *M. petrolearia*: *Methanolacinia petrolearia*; *M. submarius*: *Methanococcus submarius*; *M. congolense*: *Methanobacterium congolense*; *M. mazei*: *Methanosarcina mazei*. N.A.: Not applicable.

前田治男等采用微生物电合成方法, 在生物制阴极表面, 从油藏中取得的微生物利用电子将二氧化碳转化为甲烷, 反应器产出甲烷的速率为 0.013 mmol/(m²·s), 电流转化为甲烷的效率达到 98%。该项研究表明, 由于电子释放菌介导电子从电极转移到产甲烷古菌, 使得地下储层原生微生物具有极强的二氧化碳电产甲烷转化能力^[33]。

Laguillaumie 等采用中试规模气泡柱反应器进行了混合微生物培养法的生物甲烷化试验, 在 405 d 内, 氢气/二氧化碳转化率为 94%, 甲烷产率为 0.046 (mL 甲烷)/(L 混合气·s), 其产甲烷菌在第一阶段以甲烷杆菌(*Methanobacterium*)为主, 供气量增加后则以甲烷热杆菌(*Methanothermobacter*)为主^[34]。

中国矿业大学的 Xu 等发现利用抗生素预处理, 产甲烷菌可以降低阴极生物膜中产氢菌的含量, 降低了阴极室的氢气浓度, 同时减少了生物阴极上的氢营养产甲烷菌, 并富集了能直接吸收电子的乙酸裂解产甲烷菌(*Acetoclastic methanogens*), 使得生物阴极具有更高的阴极捕获效率, 从而转化为更多的甲烷^[35]。

2.2 微生物电合成

微生物电合成是在微生物和电化学系统中使用特定微生物作为生物催化剂, 利用电催化

和化学反应将二氧化碳还原为甲烷, 其总反应也遵循上文中提到的萨巴捷反应。微生物电合成的反应机理也与电化学反应还原二氧化碳类似, 相比于传统的化学电池, 微生物电合成在阴极上具有能自增殖的催化剂, 对体系中的杂质高度不敏感, 因此避免了催化剂的高昂费用和苛刻的反应条件。尽管微生物电合成仍面临着很多技术和经济挑战, 但由于其使用电能或者太阳能作为生物固碳的驱动力, 提高生物固碳的效率并将太阳能储存在产物的化学键中^[36], 是当前二氧化碳生物合成甲烷的研究热点之一。

微生物电合成二氧化碳的首要研究方向在于反应规模的逐级扩大和长期运行的效率研究。德国的 Enzmann 等在 50 L 反应器中应用微生物电合成技术使用海沼甲烷球菌生产甲烷, 总产甲烷速率最高为 0.135 μmol/s。该试验基于其研发的 1 L 两室系统(图 4), 反应器的设计要点与亮点在于其工作电极室选择了气泡柱, 而气泡柱拥有良好的混合和气体转移、电场和温度的均匀分布, 以及 pH 的控制能力, 可以为微生物提供最佳使用条件^[37-38]。

Electrochaea 公司已开发中试规模技术, 该技术采用两步法将二氧化碳转化为甲烷。首先通过使用可再生能源电解水生产氢气, 然后将

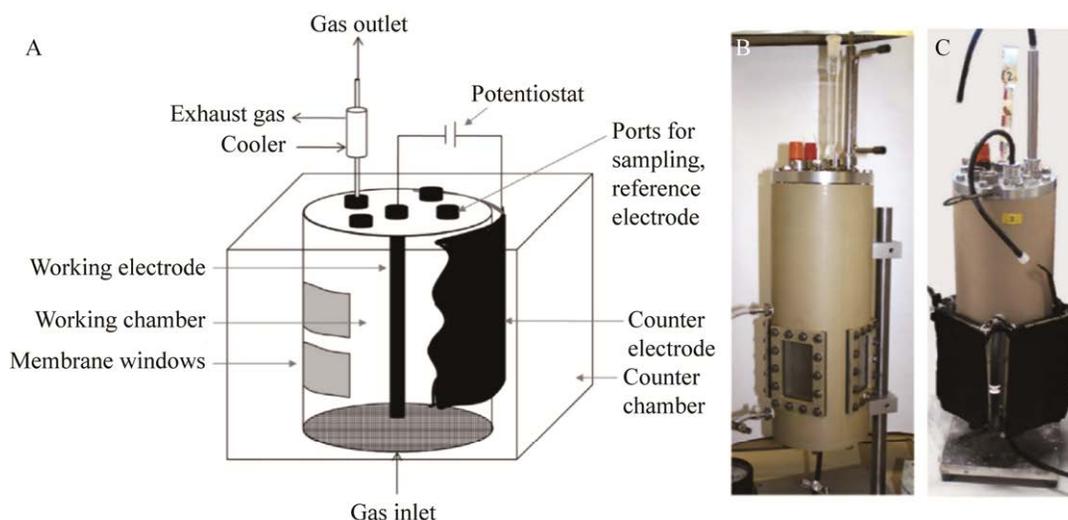


图 4 1 L 两室反应器系统^[37]

Figure 4 1 L two-chamber reactor system^[37]. Bioelectrochemical bubble column reactor. A: Scheme of the reactor: Working electrode chamber designed as bubble column with gas inlet *via* a perforated plate. Working electrode chamber includes membrane windows to allow ion transfer between the chambers. Counter electrode chamber as open basin with counter electrode wrapped around the working electrode chamber. B: Bubble column reactor without counter electrode. C: Bubble column reactor with counter electrodes wrapped around it.

氢气与二氧化碳送入生物催化剂反应器，在高选择性产甲烷古菌菌株生物催化剂作用下产出甲烷。该反应催化剂为公司独有，对工业源常见的污染物有良好的耐受性，产物转化效率高，且具有快速的反应动力学。该技术可在 1 200 h 运行后，产出了 13 800 m³ 的可再生甲烷，目前公司已完成了 0%–100% 的负载测试(产品气体中含 97% 甲烷)^[39]。

瓦格宁根大学的 van Eerten-Jensen 等对微生物电合成产甲烷装置在某电厂运行 188 d 的性能进行了研究，发现了限制系统性能的主要瓶颈。在连续运行过程中，以水作为阳极的电子给体，在阴极点位为 0.55 V 时，甲烷产量为 69.44 mm³/(m³·s)，库伦效率为 23.1%，整体能源效率为 3.1%，产率试验中获得的最高能源效率为 51.3%。经过内阻分析得知效率下降的原因：短期内主要是由于阴极和阳极损失，长期运行条件下则由于 pH 梯度和传递导致的损失

增大^[40]。因此提高微生物电合成生产甲烷产率的主要方式包括：采用具有良好水氧化催化性能和良好生物膜形成的高表面电极材料；采用多孔电极，增加表面积和减小膜与电极之间的距离，从而减少传质损失；采用对气体渗透性较差的膜来提高气体循环效率和甲烷产量。

描述微生物电合成的数学模型是了解该系统过程并进行优化的模式。麦吉尔大学的 Gharbi 等研究并建立了二氧化碳转化为甲烷和乙酸盐的微生物电合成电池的数学模型，模拟了微生物电合成电池阴极下通过电化学和生物电化途径产生氢气，以及和二氧化碳反应生成甲烷和乙酸盐的过程，考察了微生物生长和二氧化碳转化的非线性动力学、各种操作条件的影响以及二氧化碳在微生物电合成电池(microbial electrosynthesis cell, MES)电极间的传输。他们发现在二氧化碳充足、pH 值 7.5 的条件下，高电流(250–300 mA)导致更多的氢气产生，从而

使产甲烷菌产出更多甲烷, 这一 pH 也有利于将产生的乙酸被乙酸裂解产甲烷菌转化为甲烷^[41]。

东京大学的 Nakasugi 等研究了二氧化碳生物电化学转化为甲烷的试验与数学分析, 提出了一种电甲烷合成(electromethanogenesis, EM)与二氧化碳捕获与存储结合的方法, 并发现在高阴极电位下, 甲烷产率与系统电流成正比, 且微生物活性是产生电流和甲烷的原因。该方法利用来自地下地层枯竭油藏的嗜热微生物在 3 L 反应器进行试验, 达成最大的甲烷产率为 $3.935 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ^[42]。微生物电合成实际应用的一个关键瓶颈在于较低的电流密度导致较低的生产率。

西安交通大学的 Shang 等在 Enzmann 研究的基础上, 发现传统的微生物电合成反应的电流密度主要依赖于阴极生物膜上的生物质数量和活性。而促进生物膜形成和增强细胞外电子转移, 对电流密度的提高不大^[43]。其认为如果用氢气作为电子转移介质, 则生物质是不必要的, 成功的关键在于保证原位生成的氢气被悬浮微生物完全消耗。基于上述假设, 其利用连续搅拌反应器系统(continuous stirred tank reactor, CSTR)提高氢气停留时间, 并在系统中插入了管状电化学电池来保证原位氢气的供应, 反应器中悬浮的生物质则利用电产氢气固定二氧化碳, 从而使二氧化碳生物转化为甲烷。在 4 A 的电流运行下, 甲烷的产率稳定在 $3.679 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 同时库仑效率达到 98.1%^[44]。但是其反应器仅有 20 L, 因此难以保证在规模放大的情况下具有相同产率, 其采用的电池和反应器如图 5 所示。

由于微生物电合成还原二氧化碳的反应与电化学还原二氧化碳反应类似, 因此对微生物电合成甲烷的研究同样需要进行阴极材料的选取、制备和改造以及体系的改进。浙江大学的 Xia 等为提高生物膜和阴极界面处的电子转移率

从而提高二氧化碳转换效率, 提出了一种纳米阵列/细菌混合体系, 由金属有机框架衍生的分层纳米阵列, 通过优化局域电场和镍/钴双金属活性位点提高了二氧化碳转化率。优化后的电场强度和在正极材料上引入的异质结促进了电子转移, 在 -0.9 V 的电压下实现了更高的电流密度(最高 $10 \text{ A}/\text{m}^2$), 甲烷产率为 $8.078 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。双金属活性位点提供了从阴极到微生物的额外电子穿梭以促进电子转移, 同时内阻降低了促进微生物群落重组, 表明甲烷杆菌和梭状芽孢杆菌之间的微生物电子转移增加^[45]。Zhen 等则研究开发了利用石墨毡修饰普通碳棒的生物阴极, 在 1.4 V 的电位下培养 24 h, 产甲烷量达到 $80.9 (\text{mL 甲烷})/(\text{L 阴极有效工作体积})$, 这是由于具有开放结构和高导电性的石墨烯为电活性微生物提供了丰富的生长空间, 促进了电子交换, 增强了微生物的电催化活性, 降低了产甲烷所需的阴极过电位^[46]。

东京大学的 Hara 等为开发微生物催化电极的生物电解反应, 对嗜热产甲烷菌——热自养甲烷热杆菌 H 菌株进行了电产甲烷反应的生物电化学性质研究, 该反应不需要外源提供氢气, 产甲烷菌利用非生物电化学反应产生的分子氢产出甲烷, 电流转化为甲烷的效率为 20%, 最大甲烷产率为 $1.017 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ^[47]。

2.3 光合作用法

二氧化碳通过光合作用转化为甲烷主要发生在植物、藻类及绿硫细菌等中。目前的光合作用法转化二氧化碳主要基于水生蓝藻或微藻等的自然光合作用, 如浙江大学的 Ding 等研究了一种包含蓝藻培养和三级发酵的综合工艺, 用以生产气体生物燃料—氢气以及甲烷, 其使用的钝顶节旋藻(*Arthrospira platensis*)以二氧化碳为碳源进行细胞内能量储备的积累, 然后将该蓝藻细胞酸化处理和蒸汽加热后获得挥发

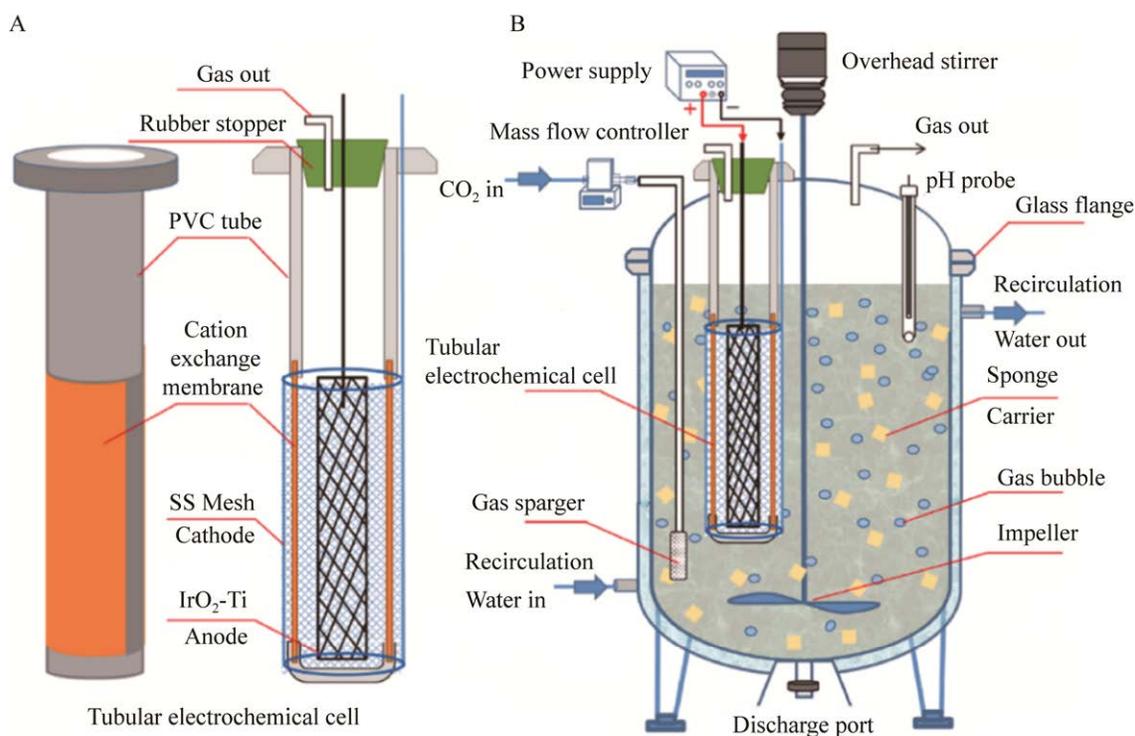


图5 管状电池(A)和电连续搅拌反应器(B)结构^[44]

Figure 5 Schematic of the tubular electrochemical cell (A) and electrochemical CSTR (B)^[44]. A: The tubular electrochemical cell consisted of a tubular cathode, a tubular membrane cell, and a rectangular anode. The tubular membrane cell was fabricated by gluing a piece of cation exchange membrane on the window of a PVC tube with epoxy glue. An IrO₂-coated titanium mesh was placed in the anode chamber as the anode. A piece of 304 stainless steel woven mesh was folded along the membrane to form a tubular cathode. B: The E-CSTR was constructed by putting the tubular electrochemical cell into a commercial glass CSTR. A custom-made reactor cap with five opening flanges was equipped for the vessel. The central opening was for the impeller, while the other four openings around the central opening were for the CO₂ sparger, tubular electrochemical cell, pH probe, and gas outlet, respectively. A recirculation water bath was connected to the CSTR jacket to maintain the reactor's temperature.

性固体,最后使用暗氢、光氢和暗甲烷三阶段发酵工艺进行氢气和甲烷的联产,总能量产率为 10.51 kJ/g VS^[48]。此外,光合作用转化法可以与传统的厌氧发酵工艺相结合进行联产,如 Shivaraju 等采用溶胶-凝胶法制备了 Mn-Ce/N-TiO₂ 异质结复合材料,以可见光作为驱动能量进行了二氧化碳光催化制备甲烷试验,研究了厌氧消化过程中光催化对甲烷产率的影响,发现在可见光照射下,甲烷产量在 24 h 内增加 13.5%^[49]。其所用反应器如图 6 所示。

2.4 厌氧消化

二氧化碳厌氧发酵的理论已经在综述中被很清楚地描述^[50]。具有环保、成本效益高和能耗低等优势厌氧消化法生物转化甲烷也是一种较为热门的二氧化碳生物转化方式^[51],该方法需要使用如固定床反应器、连续搅拌反应器或纤维膜反应器,而反应器的设计则是利用厌氧消化法生产甲烷的重要一环。埃格大学的 Daglioglu 等开发了一种厌氧隔热生物混合反应器使得二氧化碳厌氧生物转化为甲烷,该反应

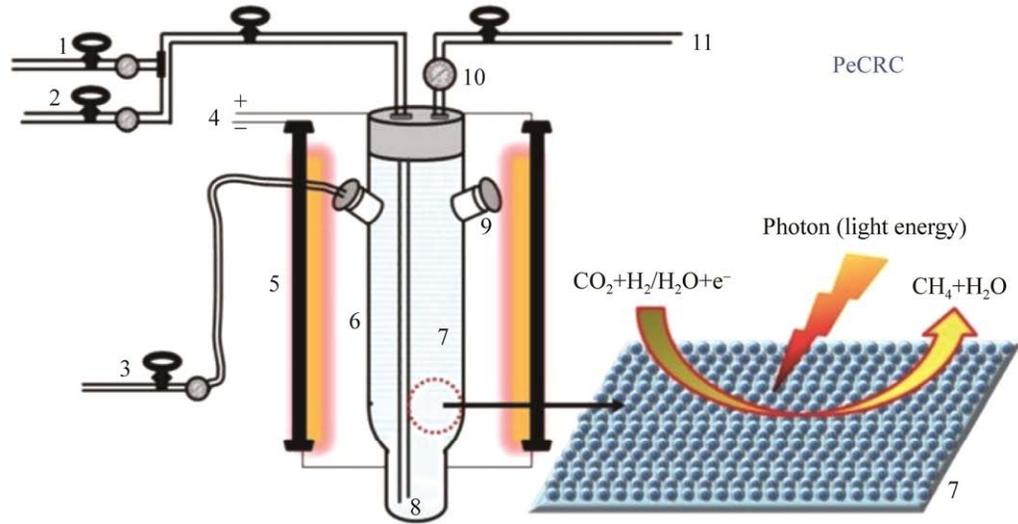


图 6 光电催化反应电池结构^[49]

Figure 6 Structure of a photocatalytic reaction cell^[49]. The experiments were carried out by uniform spreading Mn-Ce/N-TiO₂ catalyst at the inner wall of the PeCRC. Helium gas was purged into the PeCRC before the experiment for leakages checking. The bulb worked as the light source. Compressed CO₂ and He gas were passed from the upper portion of the PeCRC by bubbling through the water to carry water vapor as a reducing agent. After the photocatalytic reduction reaction, the final gaseous products were carefully taken out through an outlet using a micro-syringe. 1: CO₂ inlet and flow controller; 2: He and flow controller inlet; 3: H₂/H₂O feed knob; 4: LED bulb power supply; 5: Photon source (LED bulb); 6: Quartz reactor vessel; 7: Catalyst composite material on the inner surface of quartz vessel; 8: He and CO₂ mixed feed area; 9: Sampling knob; 10: Pressure gauge; 11: Product export.

过程中不需要添加额外的有机物和微量元素。该反应器为圆柱体，占总容积三分之一的颗粒污泥培养物取自废水处理厂的厌氧消化池，反应器底部放置一层玻璃珠层，反应器顶部三分之一处使用装满移动床生物膜反应器的钢框来固定。通过研究不同比例的氢气/二氧化碳混合气体和体积进料速率对反应的影响，发现当氢气/二氧化碳体积比为 4:1 时，在 37 °C 的反应条件下，进料速率为 0.278 L/(m³反应器·s) 时，最大甲烷产量为 0.220 L/(m³反应器·s)，氢气的转化率约为 96%^[52]。由于电子供体对二氧化碳生物转化为甲烷的过程必不可少，一些金属元素被视为是二氧化碳生物合成甲烷的潜在供体，尤其是铁元素^[53]。华东理工大学的 Ma 等研究了

在严格厌氧条件下，通过添加零价铁作为替代电子供体，研究了油藏水中二氧化碳生物转化为甲烷的微生物，发现零价铁对古菌中属于甲烷热杆菌的产甲烷菌富集及甲烷产出具有相当的作用，产甲烷率最高达到 0.908 μmol/(L·s)^[54]。华东理工大学的牟伯中等发明了一种在通用无机盐培养基中接种产甲烷菌液，加入含铁矿石并通入二氧化碳气体进行培养而获得甲烷的方法。在加入 7.1 g 磁铁矿、3 L 巴氏甲烷八叠球菌培养 92 d 后，甲烷总产量为 2 200 μmol，产甲烷速率为 0.138 mol/(s·g 磁铁矿)。该方法的优点是在常压下进行，直接利用天然含铁矿石加速生化反应，其成本低、操作简单等。相关研究表明，使用锈蚀的铁可刺激二氧化碳生物

转化为甲烷。其所使用的产甲烷菌在目的上可使用甲烷八叠球菌目、甲烷杆菌目、甲烷球菌目、甲烷微菌目和甲烷胞菌目^[55]。中国矿业大学的 Xu 等使用了一种采用厌氧颗粒污泥的两级上流厌氧颗粒污泥反应器系统，以增强氢气辅助的沼气净化技术在高速率厌氧废水处理中的应用，该研究表明，在沼气净化过程中，富氢气的合成气也可以作为电子供体使用^[56]。

本课题组与中国矿业大学合作开发了一种潮汐式二氧化碳高效生物甲烷化装置及方法，如图 7 所示，其主要包括气体扩散区、液相反应区和气相反应区；气体扩散区与液相反应区之间设置有微孔曝气器，液相反应区和气相反应区之间设置有多孔板。液相反应区和气相反应区内分别装填具有良好二氧化碳甲烷化活性

的颗粒型厌氧生物膜和生物膜载体。在潮汐式操作方式下，颗粒型厌氧生物膜始终浸没在营养液中，且处于膨胀或流化状态，而生物膜载体处于静止状态和干湿交替环境中。二氧化碳和氢气依次被颗粒型厌氧生物膜和生物膜载体转化，最终生成高品位甲烷。本发明能在低成本条件下提高活性生物量和气液传质效率，实现二氧化碳高效生物甲烷化，为二氧化碳资源化提供一种有效途径^[57]。

2.5 其他

乌尔米耶大学的 Chitsaz 等研究了超临界二氧化碳在生物质气化驱动的布雷顿循环中用于发电，并利用甲烷化反应器副产物合成天然气的方法，经方差分析发现，生物量进料速率对天然气产量影响最大。当生物质进料速率为 1.2 mol/s、蒸汽/生物量比为 1.5、蒸汽/进料压力比为 3.5 时，生物合成天然气的最佳结果为发电量 172.6 kW、淡水投料速率 216 g/s、甲烷含量 50.8%^[58]。

3 展望

本文综述了生物固碳的 8 种途径，描述了产甲烷菌将二氧化碳生物转化为甲烷的机理和二氧化碳生物转化为甲烷的几种主要方法：菌种的选取与制备、微生物电合成法、光合作用转化法、厌氧消化法以及其他转化方式。利用光合作用法将二氧化碳生物转化为甲烷的生物转化法需要提高系统的光合效率和改善其较低的固碳途径，或许可以考虑采用不同波长的光进行试验。厌氧消化法由于过程中大量二氧化碳的存在，为了进一步提高气体流中的甲烷含量，应重点考虑反应器的设计，增加二氧化碳的停留时间，或通过反应器内的气体循环来提高二氧化碳的利用率。

微生物电合成是当前二氧化碳生物转化制

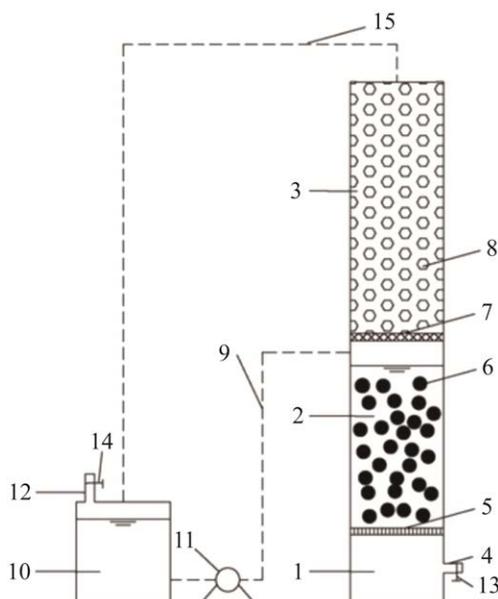


图 7 潮汐式二氧化碳高效甲烷化装置^[57]

Figure 7 An efficient tidal carbon dioxide methanation unit^[57]. 1: Gas diffusion zone; 2: Liquid phase reaction zone; 3: Gas phase reaction zone; 4: Gas inlet; 5: Microporous aerator; 6: Granule-based anaerobic biofilm; 7: Porous plate; 8: Biofilm carrier; 9: Pipeline; 10: Nutrient vessel; 11: Pump; 12: Gas outlet; 13: Gas inlet valve; 14: Gas outlet valve.

甲烷的主要研究方向, 由于电自养合成利用电能提供能量, 因此为了实现微生物电合成的工业化应用, 提高微生物活性、提升电流密度并降低内阻以减少能量输入从而提高能量效率, 提高氢气利用率以及电极的高效制备从而提高甲烷产量将是微生物电合成甲烷研究及发展的重点。比如在减小电极内阻方面可以考虑使用多级反应器, 将氢气流循环使用提高氢气的停留时间来提高氢气利用率; 电极的高效制备可通过在其中掺入纳米材料等方式实现。此外, 大多数文献中的试验都在实验室内进行, 采用二氧化碳和氮气的混合气体或者纯二氧化碳试验, 而废气往往是含多种化合物的混合物, 因此为了进行工业化应用, 应该对工业废气或沼气净化进行测试, 评估该工艺的潜力与不足之处, 开展不同二氧化碳浓度下的动态试验, 开发适合工业应用的微生物电合成制甲烷工艺。随着太阳能光伏产业在世界范围内的应用越来越广泛, 可先通过光伏体系将光能转化为电能, 然后再进行微生物电合成, 促进微生物电合成技术的开发应用。为了提高微生物电合成的系统效率和工业应用性能, 应重视连续稳定运行工艺技术的评估。

二氧化碳生物转化法涉及细菌培养和生物化学反应等过程, 影响因素众多, 研发周期较长。随着计算机 AI 技术的快速发展, 结合二氧化碳生物转化过程, 采用计算机模拟技术, 可以降低试验周期, 加快技术研发。通过计算机模拟技术, 一方面可为实验室研究发现影响二氧化碳生物转化的重要因素; 另一方面可以辅助反应器设计, 如反应器的结构、反应器中的气体和液体流循环等, 增强菌种捕获二氧化碳和获取能量的能力, 提高甲烷产量。因此计算机模拟技术和其他交叉学科的协同创新是二氧化碳生物转化发展的新方向。

参考文献

- [1] RUSMAN NAA, DAHARI M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(28): 12108-12126.
- [2] WANG Q, LUO JZ, ZHONG ZY, BORGNA A. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 42-55.
- [3] HUGHES TP, BAIRD AH, BELLWOOD DR, CARD M, CONNOLLY SR, FOLKE C, GROSBURG R, HOEGH-GULDBERG O, JACKSON JBC, KLEYPAS J, LOUGH JM, MARSHALL P, NYSTRÖM M, PALUMBI SR, PANDOLFI JM, ROSEN B, ROUGHGARDEN J. Climate change, human impacts, and the resilience of coral reefs[J]. *Science*, 2003, 301(5635): 929-933.
- [4] GRANITSIOTIS G. Methanation of carbon dioxide: experimental research of separation enhanced methanation of CO₂[D]. Delft, the Netherlands: Master's Thesis of Delft University of Technology, 2017.
- [5] 任杰, 曾安平. 基于二氧化碳的生物制造: 从基础研究到工业应用的挑战[J]. *合成生物学*, 2021, 2(6): 854-862.
REN J, ZENG AP. CO₂ based biomanufacturing: from basic research to industrial application[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2021, 2(6): 854-862 (in Chinese).
- [6] 赵毅, 钱新风, 张自丽. 二氧化碳资源化技术分析及应用前景[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(16): 175-183.
ZHAO Y, QIAN XF, ZHANG ZL. Technical analysis and application prospect on resource utilization of carbon dioxide[J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(16): 175-183 (in Chinese).
- [7] 陶映初, 吴少晖, 张曦. CO₂ 电化学还原研究进展[J]. *化学通报*, 2001, 64(5): 272-277.
TAO YC, WU SH, ZHANG X. Advances in electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Chemistry*, 2001, 64(5): 272-277 (in Chinese).
- [8] PRAKASH GKS, VIVA FA, OLAH GA. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion[®] coated electrode for a fuel-cell-like device[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 68-73.
- [9] 张溪文, 程旭东. 光催化还原二氧化碳研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(3): 24-29.
ZHANG XW, CHENG XD. Research progress of

- photocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2015, 32(3): 24-29 (in Chinese).
- [10] WANG XL, YANG M, ZHU LJ, ZHU XN, WANG SR. CO₂ methanation over Ni/Mg@MCM-41 prepared by *in situ* synthesis method[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(4): 456-465.
- [11] LI H, LIAO JC. Biological conversion of carbon dioxide to photosynthetic fuels and electrofuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10): 2892-2899.
- [12] WEI L, WANG Q, XIN Y, LU Y, XU J. Enhancing photosynthetic biomass productivity of industrial oleaginous microalgae by overexpression of RuBisCO activase[J]. *Algal Research*, 2017, 27: 366-375.
- [13] ZHAO TT, FENG GH, CHEN W, SONG YF, DONG X, LI GH, ZHANG HJ, WEI W. Artificial bioconversion of carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(10): 1421-1437.
- [14] LIU ZH, WANG K, CHEN Y, TAN TW, NIELSEN J. Third-generation biorefineries as the means to produce fuels and chemicals from CO₂[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 274-288.
- [15] FRONTERA P, MACARIO A, FERRARO M, ANTONUCCI P. Supported catalysts for CO₂ methanation: a review[J]. *Catalysts*, 2017, 7(2): 59.
- [16] FAN WK, TAHIR M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105460.
- [17] AZIZ MAA, JALIL AA, TRIWAHYONO S, SAAD MWA. CO₂ methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 757-764.
- [18] YOUNAS M, LOONG KONG L, BASHIR MJK, NADEEM H, SHEHZAD A, SETHUPATHI S. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 8815-8831.
- [19] ZHU LJ, YIN S, YIN QQ, WANG HX, WANG SR. Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction[J]. *Energy Science & Engineering*, 2015, 3(2): 126-134.
- [20] GAO JJ, LIU Q, GU FN, LIU B, ZHONG ZY, SU FB. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(29): 22759-22776.
- [21] ZULYS A, YULIA F, MUHADZIB N, NASRUDDIN. Biological metal-organic frameworks (bio-MOFs) for CO₂ capture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(1): 37-51.
- [22] THAUER RK, KASTER AK, SEEDORF H, BUCKEL W, HEDDERICH R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6(8): 579-591.
- [23] COSTA KC LEIGH JA. Metabolic versatility in methanogens[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2014, 29: 70-75.
- [24] SU L, AJO-FRANKLIN CM. Reaching full potential: bioelectrochemical systems for storing renewable energy in chemical bonds[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 57: 66-72.
- [25] KURODA M, WATANABE T. CO₂ reduction to methane and acetate using a bio-electro reactor with immobilized methanogens and homoacetogens on electrodes[J]. *Energy Conversion and Management*, 1995, 36(6/7/8/9): 787-790.
- [26] NAZINA TN, SHESTAKOVA NM, GRIGOR'YAN AA, MIKHAILOVA EM, TOUROVA TP, POLTARAUS AB, FENG C, NI FT, BELYAEV SS. Phylogenetic diversity and activity of anaerobic microorganisms of high-temperature horizons of the Dagang oil field (P. R. China)[J]. *Microbiology*, 2006, 75(1): 55-65.
- [27] MOCHIMARU H, YOSHIOKA H, TAMAKI H, NAKAMURA K, KANEKO N, SAKATA S, IMACHI H, SEKIGUCHI Y, UCHIYAMA H, KAMAGATA Y. Microbial diversity and methanogenic potential in a high temperature natural gas field in Japan[J]. *Extremophiles*, 2007, 11(3): 453-461.
- [28] TANAKA A, SAKAMOTO Y, MAYUMI D, KANO Y, HIGASHINO H, SUZUMURA M, SAGISAKA M, NISHI YJ, NAKAO S. Schematic feasibility study of bio-CCS technology[J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 8062-8068.
- [29] YANG GC, ZHOU L, MBADINGA S, GU JD, MU BZ. Bioconversion pathway of CO₂ in the presence of ethanol by methanogenic enrichments from production water of a high-temperature petroleum reservoir[J]. *Energies*, 2019, 12(5): 918.
- [30] XIONG Y, HOU Z, XIE H, ZHAO J, TAN X, LUO J. Microbial-mediated CO₂ methanation and renewable

- natural gas storage in depleted petroleum reservoirs: a review of biogeochemical mechanism and perspective[J]. *Gondwana Research*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2022.04.017>.
- [31] MAYER F, MÜLLER V. Adaptations of anaerobic Archaea to life under extreme energy limitation[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2014, 38(3): 449-472.
- [32] MAYER F, ENZMANN F, LOPEZ AM, HOLTSMANN D. Performance of different methanogenic species for the microbial electrosynthesis of methane from carbon dioxide[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121706.
- [33] 前田治男. CO₂ をエネルギー資源に電気化学的微生物利用メタン生産技術の可能性[J]. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 2018, 83(2): 143-147.
HARUO M. Possibility of methane production technology using electrochemical microorganisms using CO₂ as an energy resource[J]. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 2018, 83(2): 143-147 (in Japanese).
- [34] LAGUILLAUMIE L, RAFRAFI Y, MOYA-LECLAIR E, DELAGNES D, DUBOS S, SPÉRANDIO M, PAUL E, DUMAS C. Stability of *ex situ* biological methanation of H₂/CO₂ with a mixed microbial culture in a pilot scale bubble column reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354: 127180.
- [35] XU H, GIWA AS, WANG CP, CHANG FM, YUAN Q, WANG KJ, HOLMES DE. Impact of antibiotics pretreatment on bioelectrochemical CH₄ production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 8579-8586.
- [36] TREMBLAY PL, ZHANG T. Electrifying microbes for the production of chemicals[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 201.
- [37] ENZMANN F, MAYER F, STÖCKL M, MANGOLD KM, HOMMEL R, HOLTSMANN D. Transferring bioelectrochemical processes from H-cells to a scalable bubble column reactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 193(16): 133-143.
- [38] ENZMANN F, HOLTSMANN D. Rational scale-up of a methane producing bioelectrochemical reactor to 50 L pilot scale[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 207: 1148-1158.
- [39] ELECTROCHAEA. TECHNOLOGY. <https://www.electrochaea.com/technology/> Accessed Date: 2023/03/26.
- [40] van EERTEN-JANSEN MCAA, TER HEIJNE A, BUISMAN CJN, HAMELERS HVM. Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: long-term performance and perspectives[J]. *International Journal of Energy Research*, 2012, 36(6): 809-819.
- [41] GHARBI R, VIDALES A, OMANOVIC S, TARTAKOVSKY B. Mathematical model of a microbial electrosynthesis cell for the conversion of carbon dioxide into methane and acetate[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 59: 101956.
- [42] NAKASUGI Y, HIMENO M, KOBAYASHI H, IKARASHI M, MAEDA H, SATO K. Experimental and mathematical analyses of bio-electrochemical conversion of carbon dioxide to methane[J]. *Energy Procedia*, 2017, 114: 7133-7140.
- [43] ARYAL N, AMMAM F, PATIL SA, PANT D. An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(24): 5748-5760.
- [44] SHANG GY, CUI K, CAI W, HU X, JIN P, GUO K. A 20 L electrochemical continuous stirred-tank reactor for high rate microbial electrosynthesis of methane from CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138898.
- [45] XIA RX, CHENG J, LI H, YANG X, REN XY, DONG HQ, CHEN Z, ZHOU XY, LIN RC, ZHOU JH. Dual metal active sites and an enhanced electric field boosting CO₂ reduction to CH₄ in an electromethanogenesis system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(9): 2890-2902.
- [46] ZHEN G, LU X, KOBAYASHI T, KUMAR G, XU K. Promoted electromethanogenesis in a two-chamber microbial electrolysis cells (MECs) containing a hybrid biocathode covered with graphite felt (GF)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1146-1155.
- [47] HARA M, ONAKA Y, KOBAYASHI H, FU Q, KAWAGUCHI H, VILCAEZ J, SATO K. Mechanism of electromethanogenic reduction of CO₂ by a thermophilic methanogen[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 7021-7028.
- [48] DING L, CHENG J, LU H, YUE L, ZHOU J, CEN K. Three-stage gaseous biofuel production combining dark hydrogen, photo hydrogen, and methane fermentation using wet *Arthrospira platensis* cultivated under high CO₂ and sodium stress[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 148: 394-404.
- [49] SHIVARAJU HP, ANILKUMAR KM, YASHAS SR, HARINI R, SHAHMORADI B, MALEKI A, MCKAY G. Facile synthesis of Mn-Ce/N-TiO₂ composite for

- CO₂ hydrogenation into methane and intensifying methane yield in biomethanation[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2021, 15(1): 189-201.
- [50] GHIMIRE A, FRUNZO L, PIROZZI F, TRABLY E, ESCUDIE R, LENS PNL, ESPOSITO G. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: process parameters and use of by-products[J]. *Applied Energy*, 2015, 144: 73-95.
- [51] DEMIREL B, SCHERER P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7(2): 173-190.
- [52] DAGLIOGLU ST, KARABEY B, OZDEMIR G, AZBAR N. CO₂ Utilization *via* a novel anaerobic bioprocess configuration with simulated gas mixture and real stack gas samples [J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(6): 742-748.
- [53] DANIELS L, BELAY N, RAJAGOPAL BS, WEIMER PJ. Bacterial methanogenesis and growth from CO₂ with elemental iron as the sole source of electrons[J]. *Science*, 1987, 237(4814): 509-511.
- [54] LEI M, ZHOU L, MBADINGA S, GU J, MU B. Accelerated CO₂ reduction to methane for energy by zero valent iron in oil reservoir production waters[J]. *Energy*, 2018, 147: 663-671.
- [55] 牟伯中, 周蕾, 刘金峰, 杨世忠, 白杨. 一种促进二氧化碳生物转化为甲烷的方法. 中国: CN108517337A[P]. 2018-09-11.
- [56] XU H, WANG K, ZHANG X, GONG H, XIA Y, HOLMES D. Application of *in situ* H₂-assisted biogas upgrading in high-rate anaerobic wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299: 122598.
- [57] 徐恒, 吴长江, 张新妙, 于荣珍. 一种潮汐式二氧化碳生物甲烷化装置. 中国: CN216192231U[P]. 2022-01-28.
- [58] CHITSAZ A, KHALILARYA S, MOJAVER P. Supercritical CO₂ utilization in a CO₂ zero emission novel system for bio-synthetic natural gas, power and freshwater productions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 59: 101947.



梁金义，正高级工程师，中国石化集团公司环境保护高级专家，就职于中国石化北京化工研究院，主要从事分离膜制备与应用、三废治理技术、污水深度处理及资源化利用、二氧化碳捕集与利用等技术开发与应用工作，实现了分离膜制备及污水深度处理资源化工业应用与推广。曾获省部级科技进步一等奖4项，技术发明二等奖3项，发表论文40多篇，主编或参与出版专著5部，获得中国发明专利授权50多件。