

专题综述

膜反应器用于二氧化碳加氢转变燃料的研究进展

许月阳¹, 薛志刚², 柳波^{2*}, 周荣飞^{2*}

- (1. 国家能源集团科学技术研究院有限公司 清洁高效燃煤发电与污染控制国家重点实验室 南京 210031;
2. 南京工业大学 国家特种分离膜工程技术研究中心, 南京 210009)

摘要: 二氧化碳加氢转化甲醇等高值化利用技术不仅可以实现 CO₂ 的循环利用, 还能产生显著的社会与经济价值, 是实现“碳达峰、碳中和”国家战略的重要途径. CO₂ 加氢制甲醇催化剂的研究已趋成熟, 但受限於热力学平衡的限制和副产物水诱导的催化剂失活问题, CO₂ 转化效率仍低于预期. 膜反应器已成功应用于克服 CO₂ 加氢反应的热力学限制, 起到了显著的过程强化作用, 大幅提升了 CO₂ 资源化利用效率. 面向 CO₂ 加氢转化甲醇等高值化利用需求, 系统阐述了膜反应器中关键膜材料的分离性能对反应过程中反应性能的强化作用, 分析了膜反应器在 CO₂ 加氢转化甲醇工艺中的机遇和挑战.

关键词: 膜反应器; CO₂ 加氢; 甲醇; 燃料; 过程强化; 脱水膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0143-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.017

工业过程中化石燃料燃烧产生的二氧化碳(CO₂)排放是温室气体的主要贡献来源^[1]. 二氧化碳资源化利用是实现“双碳”目标的重要途径之一^[2]. 利用可再生能源将捕获的 CO₂ 转化为高附加值化学品和燃料, 不仅可以减少碳排放, 还能产生显著的社会与经济价值^[3]. 二氧化碳可以通过化学、光/电催化等途径转化为其他高附加值的化学产品^[4-6].

目前, 利用 CO₂ 加氢制甲醇被认为是最具吸引力的 CO₂ 利用途径之一^[7]. 甲醇是一种基础化学品, 同时也是一种绿色液态燃料, 比氢气更便于储存和运输. 诺贝尔化学奖得主 Olah 教授首次提出了用可再生氢气将 CO₂ 转化为甲醇的“甲醇经济”理念^[8], 这一途径更具可持续性和环保性^[9]. 然而, 基于加氢反应的 CO₂ 化学转化过程中均涉及到大量

副产物水的产生, 存在热力学平衡限制以及催化剂稳定性问题^[10]. 传统反应器中较低的转化率还增加了后续分离压力, 且副产物水会抑制反应速率和引起催化剂失活^[11].

膜反应器耦合了膜分离和催化反应过程, 实现反应-分离一体化, 利用膜材料选择性地将特定产物移除反应体系, 可打破化学反应平衡的限制, 具有催化效率高、传质效率高等优点^[12]. 采用基于选择性透水膜的膜反应器用于 CO₂ 加氢转化反应(如图1所示), 通过将水选择性、原位脱除, 不仅可以提高 CO₂ 转化率, 而且可以延缓催化剂失活和降低后续产品分离负荷. 通过膜过程强化, 有望提升 CO₂ 利用的经济性.

近年来, 随着关键膜材料的迅速发展, 通过膜反应过程强化, CO₂ 加氢转化途径取得了一系列的突

收稿日期: 2023-10-06; 修改稿收到日期: 2023-12-18

第一作者简介: 许月阳(1979-), 男, 江苏泰州人, 研究员级高工, 主要从事煤电污染物控制及资源化技术开发与工程应用研究. * 通讯作者, 柳波, E-mail: liu@njtech.edu.cn; 周荣飞, E-mail: rf-zhou@njtech.edu.cn

引用本文: 许月阳, 薛志刚, 柳波, 等. 膜反应器用于二氧化碳加氢转变燃料的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 143-152.

Citation: Xu Y Y, Xue Z G, Liu B, et al. Research progress on membrane reactor for CO₂ hydrogenation to fuels[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 143-152.

破,而针对膜反应器在 CO₂ 的加氢工艺中的过程强化方面尚缺乏系统而全面的介绍.因此,笔者侧重于从可应用于膜反应器的关键膜材料的分离性能对催化反应过程强化的角度,总结了近二十年来膜反应器在 CO₂ 加氢转化甲醇中所取得的进展,并展望了膜反应器用于 CO₂ 甲醇化工艺过程的机遇和挑战.

1 CO₂ 加氢制甲醇

二氧化碳加氢制甲醇工艺的示范及工业应用从 20 世纪末开始不断地发展.1996 年,日本产业技术综合研究所 AIST 和地球环境产业技术研究所 RITE 建立了首座基于 Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂ 催化剂的 CO₂ 加氢制甲醇示范工程,日产 50 kg 甲

醇.2012 年,冰岛碳循环国际公司(CRI)建立了首个工业规模的 CO₂ 直接转化甲醇工厂,其年消耗 CO₂ 达 5 600 t 并年产甲醇 4 000 t.2019 年,中科院大连化学物理研究所与中石油兰州新区石化建立了千吨级 CO₂ 加氢制甲醇工业化示范工程,CO₂ 单程转化率超过 20%,甲醇选择性达到 70%.2020 年,中国科学院上海高等研究院、海洋石油富岛公司和中国成达工程有限公司合作建成了 5 000 t/年 CO₂ 加氢制甲醇工业装置,催化剂为具有自主知识产权的新型纳米复合氧化物高效铜基催化剂,催化剂完成 4 000 h 的稳定性实验.2023 年,河南顺成集团与吉利控股集团合作引进 CRI CO₂ 加氢制甲醇技术,在安阳建成年产 11 万 t 绿色甲醇工厂并正式投产,可实现二氧化碳减排 16 万 t/年.

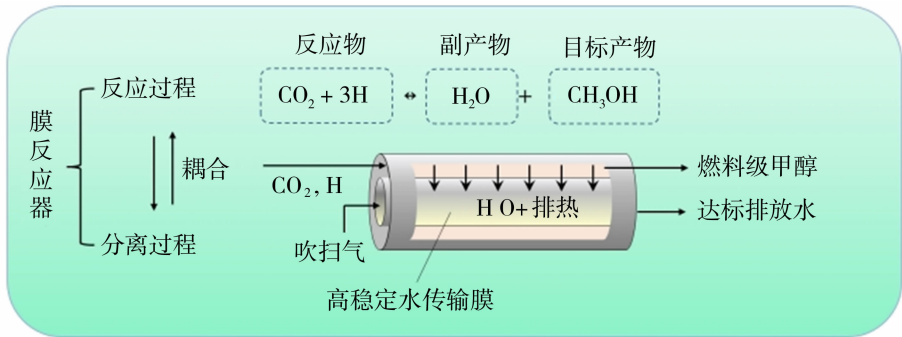


图 1 CO₂ 加氢制甲醇膜反应器过程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ hydrogenation to methanol through membrane reactor

表 1 CO₂ 加氢制甲醇的典型催化剂及其催化反应性能

Table 1 Typical catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol and their catalytic properties

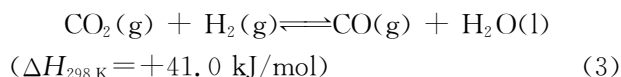
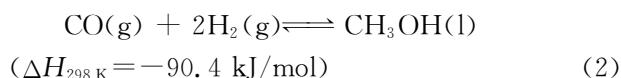
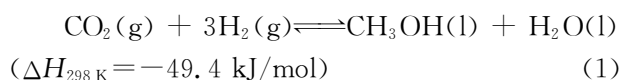
催化剂	温度/℃	压力/MPa	$n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2)$	CO ₂ 转化率/%	甲醇选择性/%	引用文献
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	250	4	1 : 3	23	14	[9]
Cu/ZnO	200	2	1 : 3	2.3	56.4	[20]
Cu/ZnO/ZrO ₂	220	3	1 : 3	18.2	80.4	[24]
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	5	1 : 4	—	93	[26]
Cu/AlCeO	200~280	4	1 : 3	22.5(280 ℃)	94(200 ℃)	[27]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	260	33.1	1 : 10	95.7	98.2	[31]
MoS ₂	180	5	1 : 3	12.5	94.3	[32]
In ₂ O ₃	200	4	1 : 4	0.15	100	[33]

常见的 CO₂ 加氢制甲醇催化剂如表 1 所示,主要包括 Cu 基催化剂、贵金属催化剂、金属氧化物催化剂和金属合金催化剂^[13-20]. Cu 基催化剂由于其相对较高的活性和低成本成为了 CO₂ 加氢制甲醇使用最广泛的催化剂,其中,Cu/ZnO-Al₂O₃ 催化剂在工业甲醇合成中占主导地位^[21]. CO₂ 加氢制甲醇(反应式 1)是受热力学平衡限制、分子数减少的放

热反应^[22]. 为平衡转化率和反应速率因素,该反应通常在 200~300 ℃ 的高温和 5~20 MPa 的高压下进行,且回收比较高(4~6). 由于竞争性的逆水煤气变换(RWGS)反应和副产物水引起的催化剂中毒,导致 Cu/ZnO-Al₂O₃ 催化剂的催化活性、选择性和稳定性存在不足^[23]. 通过掺杂金属离子可提高催化剂的活性、选择性和稳定性. 例如,通过掺杂锆可提

高 Cu 基催化剂的催化活性^[24];通过氧化锆的加入可以进一步提高 Cu 的分散性^[25],从而增强 Cu-Zn-Al 催化剂的催化性能和抗结焦稳定性;通过氧化铈和氧化锆载体的电子相互作用来提高活性位点的数量,从而提高其催化效果^[26];通过掺杂二氧化铈可提高催化剂表面碱度,而碱性表面有利于提高甲醇的选择性^[27]. 尽管在改善 CO₂ 加氢制甲醇催化剂的催化性能方面取得了显著的进步,但受限于热力学平衡的限制和副产物水诱导的催化剂失活问题,CO₂ 转化效率仍低于预期^[28-30].

CO₂ 加氢甲醇化反应主要有以下 3 个反应过程:



2 CO₂ 加氢制甲醇膜反应器

膜反应器法制备甲醇的效率不仅取决于催化剂的催化效率,还取决于分离膜的结构特性和分离性能,包括耐水热稳定性,化学稳定性,脱水速率, H₂O/MeOH 以及水/气 (H₂O/H₂、H₂O/CO₂、H₂O/CO 等) 分离选择性. 表 2 列出了各种膜材料的脱水性能及加载膜材料的膜反应器性能. 透水型沸石分子筛膜具有较强的亲水性和规整均一的微孔传质孔道,其水渗透速率和水/气选择性通常高于其它膜材料.

2007 年, Sato 等^[34]报道了 FAU 型分子筛膜在高温和高压下对 H₂O/H₂/MeOH 混合气的分离性能. 在 180 °C、3 MPa 下, H₂O 的渗透速率高达 $3.4 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H₂O/H₂ 的分离选择性为 54, H₂O/MeOH 的分离选择性为 2.1, 展现了面向甲醇合成膜反应器应用的潜力. 2008 年, Matsukata 团队^[35]利用 MOR (Mordenite) 型分子筛膜在 250 °C 高温下从 H₂O/MeOH/H₂ 混合气体中选择性分离出水蒸汽, H₂O/H₂ 选择性达到 49. 该团队还利用 Na-ZSM-5 分子筛膜从 H₂ 中选择性渗透甲醇和水, 膜的 H₂O 渗透速率达到 $3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ^[36]. 2015 年, Wang 等^[37]利用 SOD 分子筛膜在 200 °C 下从 H₂O/H₂ 和 H₂O/CO₂ 混合气

中选择性分离出水蒸汽, H₂O/H₂ 和 H₂O/MeOH 选择性分别为 4.6 和 22.6. Raso 等^[38]系统研究了亲水性沸石膜 (NaA、MOR、T、Chabazite 和 Ti-Chabazite) 在反应工况温度下从 H₂O/H₂/CO₂ 混合物中的脱水性能. NaA 分子筛膜因其骨架中铝含量最高, 具有极强的亲水性, 表现出了最佳的 H₂O/H₂ 分离选择性 (70). Deng 等^[39]在氧化铝中空纤维载体上制备出无缺陷 NaA 分子筛膜. 基于 NaA 分子筛膜中的骨架外 Na⁺ 对水分子具有极强的作用力, 在水/气混合物中表现出极高的阻气透水特性, 该膜在 200 °C、2.0 MPa 下, 在分离 M H₂ : M CO₂ : M N₂ : M H₂O : M CH₃OH = 65.7 : 20.7 : 2/3.6 : 5.0 : 5.0 混合物时表现出超高的水/气分离选择性 (H₂O/MeOH > 940、H₂O/H₂ > 10 000 和 H₂O/CO₂ > 10 000), 同时具有高的水渗透速率 [$4.8 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]. 近期, 该团队^[40]采用蒸汽辅助法制备出具有中空奶酪状结构的 LTA (Linde Type A) 分子筛膜, 结合 LTA 分子筛晶体选择性水传质通道和大孔的快速扩散通道大幅提升了膜的水渗透速率. 该膜在 200 °C、2.0 MPa 下, 水的渗透速率提升到了 $8.6 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H₂O/H₂、H₂O/CO₂ 和 H₂O/MeOH 选择性分别高达 10 820、19 838 和 264.

近年来, 一些新型高性能透水膜材料的开发, 丰富了 CO₂ 加氢制甲醇膜反应器的关键膜材料的选择. 2018 年, Hirota 等^[41]制备了硅烷基化离子液体 (IL) 衍生的有机硅膜, 该膜在 200 °C 下, 水渗透速率为 $3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 甲醇/H₂ 二元体系中的分离因子为 10, 在从甲醇合成气中同时分离甲醇和 H₂O 方面显示出优异的潜力. 2021 年, Li 等^[42]通过采用亲水性离子液体 (IL) 修饰金属有机框架 (MOF) 膜, 获得了一种超强透水膜, 如图 2 所示. 在分离 H₂O/CO₂/H₂ 的三元混合物时, IL 层可将 H₂O 和 CO₂ 从 H₂ 中分离出来, 而 MOF 层则可作为进一步分离 H₂O/CO₂ 的选择性层. 在 200 °C、2 MPa 下, 水渗透率为 $7.7 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, H₂O/H₂ 和 H₂O/CO₂ 选择性分别高达 472 和 280, 展现出了优异的应用潜力.

综上所述, 面向高温高压反应条件下具备稳定且选择性脱水能力的分离膜材料获得了突破性的研究进展, 尤其是无机分子筛膜材料在高温和高压条件下表现出了理想的选择性快速脱水性能, 展现出

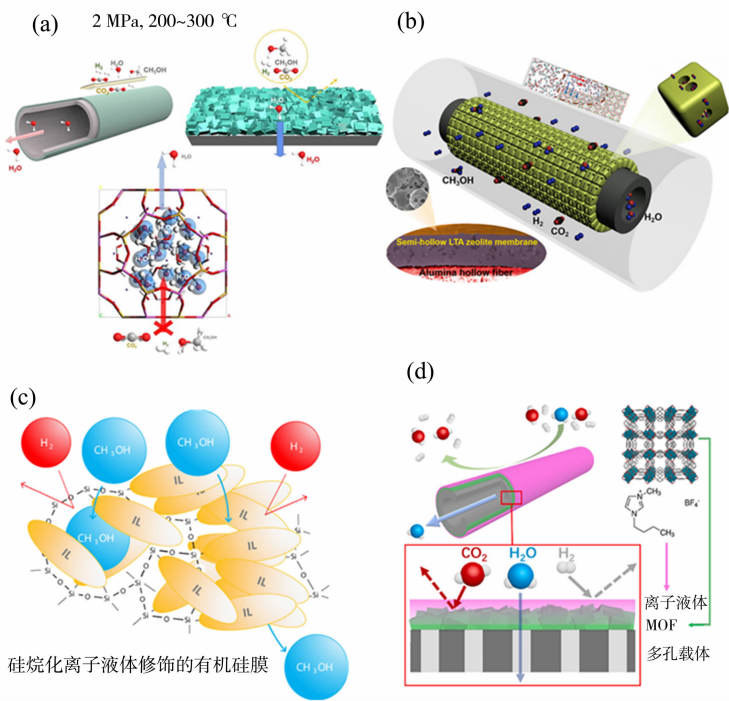


图 2 (a)无缺陷 NaA 分子筛膜分离机理示意图^[39]；(b)蒸汽辅助法制备的具有中空奶酪状结构的 LTA 分子筛膜^[40]；(c)硅烷化离子液体衍生的有机硅膜^[41]和(d) IL 功能化修饰的 MOF 膜分离机理示意图^[42]
 Fig. 2 (a) Schematic illustration of the separation mechanism of an defect-free NaA zeolite membrane, (b) semi-hollow LTA zeolite membrane prepared by steam-assisted method^[40], (c) silylated ionic liquid-derived organosilica membrane^[41] and (d) schematic illustration of the separation mechanism of an IL treated MOF membrane^[42]

了 在 CO₂ 加氢制甲醇反应中的过程强化潜力. 但可应用于高温高压等苛刻环境条件下的膜材料种类仍较匮乏,亟需广泛开展新型高性能透水膜材料的开发.

过去的二十年,众多研究者构筑了系列膜反应器应用于 CO₂ 加氢转化甲醇过程研究^[43-45]. 表 3 列出了不同膜反应器应用于 CO₂ 加氢制甲醇的催化反应性能. 2002 年,Barbieri 等^[44]对 3 种不同的甲醇生产反应器:传统固定床反应器、亲有机膜反应器和亲水膜反应器进行了建模研究. 模拟结果显示两种膜反应器的性能都比传统固定床反应器高出 10%左右(如图 3 所示). 亲有机膜反应器和亲水膜反应器在反应过程中,利用亲有机膜选择性原位移除反应产物甲醇或利用亲水膜选择性移除反应副产物水,均会促进反应向正反应方向移动,可有效提高 CO₂ 单程转化率. 与传统固定床反应器相比,膜反应器在不降低性能的情况下可以在更低的压力和温度下运行,具有显著的过程强化和节能的效益. 1996 年,Struis 等^[45]利用 Nafion 膜反应器首次用于甲醇合成的实验性验证. 其使用的全氟化 Li⁺ 离子交换

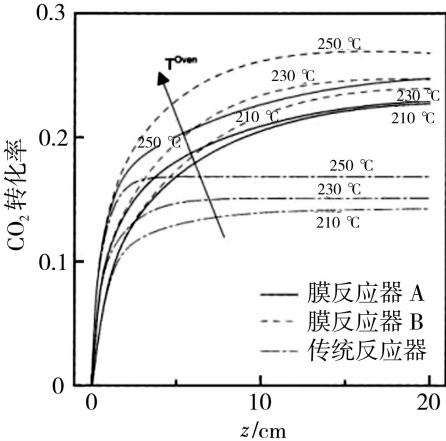


图 3 在传统固定床反应器、亲有机膜反应器和亲水膜反应器中,CO₂ 转化率随温度的变化图^[44]

Fig. 3 Plot of CO₂ conversion VS temperature in a conventional fixed bed reactor, organophilic membrane reactor and a hydrophilic membrane reactor^[44]
 膜(Nafion[®], DuPont)在 200 °C 的温度下可选择性透过水蒸汽(H₂O/H₂ 选择性为 32),膜反应器中获得的甲醇收率比固定床反应器最高提升了 40%以

上,验证了膜反应器在 CO_2 加氢制甲醇反应中的过程强化作用. Pham 等^[46]研究了三种热弹性玻璃态聚合物膜(PBI, Matrimid® 5218 和 6FDA-TMPDA)在高温下($100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$)对水/气(H_2 , CO_2)和甲醇/气(H_2 , CO_2)的分离性能. 其中, 6FDA-TMPDA 膜在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍表现出优先透甲醇和水的分离性能, 展现出在甲醇合成反应器中的反应强化潜力. 但在 CO_2 加氢制甲醇反应中, 为平衡转化率和反应速率因素, 反应温度通常设置在高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下运行, 对膜材料的热稳定性提出了更苛刻的要求.

无机膜材料因其良好的热稳定性、机械稳定性和化学稳定性, 使其在膜反应器中的应用受到更多

的关注. 2004 年, Chen 等^[47]将硅橡胶/陶瓷复合膜材料耦合到膜反应器中应用于 CO_2 加氢制甲醇反应研究. 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 MPa 下, 膜反应器的 CO_2 转化率比传统固定床反应器提高了 22% . 2012 年, Farsi 等^[48]采用具有选择性透水的氧化铝-氧化硅陶瓷复合膜用于强化 CO_2 加氢制甲醇反应过程. 氧化铝-氧化硅陶瓷复合膜反应器中获得的甲醇产率比传统反应器所获得的甲醇产率提高了 7% . 该团队同时提出了一种由双膜构成的新型膜反应器(如图 4 所示), 通过 Pb-Ag 复合膜选择性渗透氢气至反应区, 并利用氧化铝-氧化硅陶瓷复合膜原位脱除反应区产生的水蒸气, 使甲醇产率提高了约 10% ^[49].

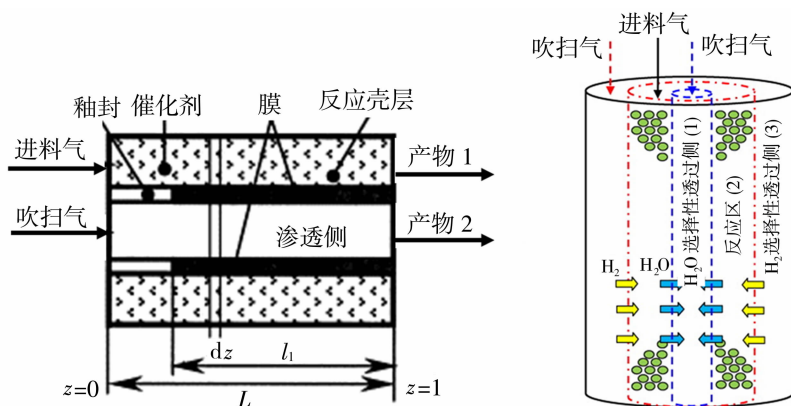


图 4 (a) 硅橡胶/陶瓷复合膜反应器示意图^[47]; (b) 基于透氢膜和透水膜构成的双膜构型 CO_2 加氢制甲醇膜反应器示意图^[49]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of silicone rubber/ceramic composite membrane reactor^[47] and (b) schematic diagram of a dual-membrane fixed-bed reactor for hydrogenation of CO_2 to methanol based on H_2 -permselective and H_2O -permselective membranes^[49]

沸石分子筛膜具有规整均一的微孔结构和高的热稳定性、化学稳定性, 是构筑高效膜反应器的理想膜材料. 2000 年, 具有强亲水性的 NaA 分子筛膜已在渗透汽化乙醇脱水领域实现商业化应用^[50]. 2004 年, Gallucci^[51]首次报道将 NaA 分子筛膜用于构筑甲醇合成膜反应器. 在 $206\text{ }^\circ\text{C}$ 下, CO_2 转化率从固定床反应器的 5% 提高到膜反应器的 11.6% , 甲醇选择性从固定床反应器的 48% 提高到膜反应器的 75% , 收率从固定床反应器的 2.4% 提高到膜反应器的 8.7% .

2020 年, Yu 团队^[52]深入研究发现 NaA 分子筛存在由 Na^+ 主导的水分子识别传质通道, 通过在中空纤维载体上精密组装无缺陷的 NaA 分子筛膜展现出对水分子的专一选择透过性. 在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 、 3.5 MPa 下, NaA 膜反应器的 CO_2 转化率和甲醇产率

分别达到了 55% 和 38% , CO_2 转化率是传统反应器的 3.0 倍[如图 5(a)所示]. 通过 NaA 分子筛膜原位快速移除反应过程中产生的副产物水蒸气, 反应平衡向甲醇生产侧移动, 打破了反应热力学平衡的限制, CO_2 转化率超过了平衡转化率. 同时, 基于膜的深度脱水效果, 直接获得纯度高的甲醇产品, 并且随着副产物水的原位快速移除反应区, 大幅延缓了催化剂失活和降低了后续产品分离的负荷. 该研究成果在 CO_2 加氢膜反应器方面取得了突破性进展, 验证了分子筛膜反应器在 CO_2 加氢制甲醇过程中的显著反应过程强化作用. Liu 等^[53-54]通过提高 NaA 分子筛膜的骨架 Si/Al 比, 增强了其水热稳定性, 并将其耦合 Cu/ZnO- Al_2O_3 催化剂构筑膜反应器应用于 CO_2 加氢制甲醇反应. 富硅型 NaA 分子筛膜在高温水热环境下展现出超高的 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$

分离选择性(3 500),且表现出优异的水热稳定性^[53].在 200 ℃,4 MPa 下,富硅型 NaA 膜反应器的 CO₂ 转化率达到 62.5%,是同条件下固定床反应器的 2.6 倍[如图 5(b)所示]^[54].

2021 年,Huang 团队^[55]开发了新型双功能催化膜反应器,如图 6(a)所示.其在 NaA 分子筛膜层

表面负载了 Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂层,通过这一反应与分离的耦合优化,有效降低了副产物水外扩散的传质距离,实现了 CO₂ 转化率和甲醇选择性的双提升.在 260 ℃、3.0 MPa 下,CO₂ 转化率从固定床反应的 21.9% 提高到催化膜反应器的 36.1%,甲醇选择性达到了 100%[如图 6(b)所示].

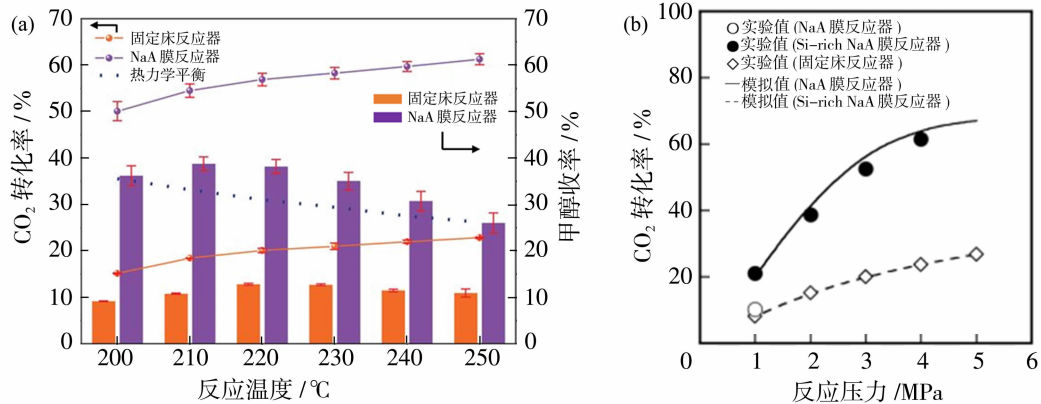


图 5 (a) NaA 分子筛膜反应器和传统固定床反应器在不同反应温度下的 CO₂ 转化率对比^[52]和(b)富硅型 NaA 分子筛膜反应器和传统固定床反应器在不同压力下的 CO₂ 转化率对比^[54]

Fig. 5 (a) Comparison of CO₂ conversion between NaA zeolite membrane reactor and conventional fixed-bed reactor as a function of reaction temperature^[52] and (b) comparison of CO₂ conversion between Si-rich NaA zeolite membrane reactor and conventional fixed-bed reactor as a function of reaction pressure^[54]

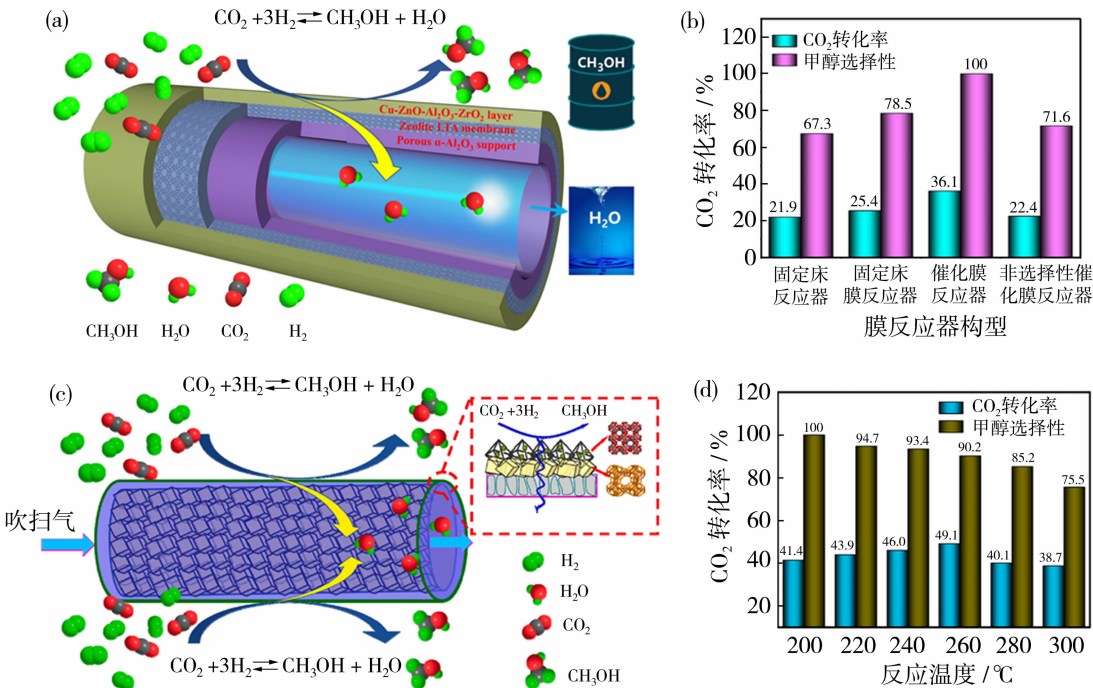


图 6 (a)、(b) NaA@Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ 催化膜反应器^[55]和(c)、(d) Cu-ZnO@NaA 催化膜反应器中^[56] CO₂ 加氢制甲醇过程示意及其催化反应性能

Fig. 6 (a), (b) Schematic diagram of CO₂ hydrogenation to methanol by NaA@Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ catalytic membrane reactor^[55] and (c), (d) Cu-ZnO@NaA catalytic membrane reactor^[56] and their catalytic reaction performance

该工作为突破受热力学或动力学限制的反应瓶颈提供了一种新的研究思路和策略. 2022 年, Huang 团队^[56]以 MOF 为载体开发了具有高效传质效率和高活性中心的新型 Cu/Zn-BTC 催化剂, 并通过溶剂热方法在 NaA 分子筛膜表面合成了一层催化剂薄层, 进而构筑了具有反应和分离一体化的 Cu-ZnO@NaA 催化膜反应器[如图 6(c)所示]. 该策略有效降低了副产物水内外扩散的传质距离, CO₂ 转化率进一步提高到了 49.1%, 甲醇选择性高达 90.2% [如图 6(d)所示].

综上所述, 耦合了具有高选择性透水功能的 NaA 分子筛膜和铜基催化剂的膜反应器, 利用高性

能分子筛膜在 CO₂ 加氢反应过程中的原位快速移除反应副产物水, 反应热力学平衡的限制被突破, CO₂ 单程转化率超越了热力学平衡转化率, 甲醇选择性也接近 100%, 验证了膜反应器显著的反应过程强化作用. 传统 CO₂ 加氢制甲醇工艺中, 当氢气成本低于 8 元/kg, 碳捕集成本低于 100 元/t 时, 甲醇合成生产成本约 2 154 元/t(2023 年 11 月甲醇价格约 2 500 元/t), 工艺具备经济性^[57]. 随着光电和风电等可再生能源技术的日益进步和绿氢的日趋成熟, 绿氢价格的快速下降将使得 CO₂ 加氢甲醇转化路线具有商业化价值. 另外, 油田伴生气二氧化碳的捕集成本相对较低; 同时, 部分弃电制氢和石化副产

表 2 不同膜材料的分离性能参数对比

Table 2 Comparison of separation performance of different membrane materials

膜材料	温度/℃	H ₂ O/H ₂ 选择性	H ₂ O/MeOH 选择性	H ₂ O 渗透率/ [mol·(m ² ·s·Pa) ⁻¹]	引用文献
FAU 膜	180	54	2.1	3.4×10 ⁻⁷	[34]
MOR 膜	250	49	73	1.8×10 ⁻⁸	[35]
Na-ZSM-5 膜	200	—	—	3×10 ⁻⁷	[36]
SOD 膜	200	4.6	223	6.6×10 ⁻⁸	[37]
NaA 膜	210	70	—	—	[38]
MOR 膜	210	0.6	—	—	[38]
T 型膜	210	6	—	—	[38]
NaA 膜	200	>10 000	>940	4.8×10 ⁻⁷	[39]
Semi-hollow NaA 膜	200	10 820	264	8.6×10 ⁻⁷	[40]
硅烷化离子液体衍生有机硅膜	200	29	—	3×10 ⁻⁷	[41]
亲水性 IL 功能化修饰的 MOF 膜	200	472	—	7.7×10 ⁻⁸	[42]
Li-Nafion 膜	200	32	—	1.59×10 ⁻¹¹	[45]
6FDA-TMPDA	200	10	—	—	[46]
NaA 膜	250	190	80	1.49×10 ⁻⁷	[52]
富硅 NaA 膜	200	—	2 000	1.5×10 ⁻⁶	[53]

表 3 不同膜反应器应用于 CO₂ 加氢制甲醇时的反应性能

Table 3 Reaction performance of different membrane reactors in CO₂ hydrogenation to methanol

反应器	催化剂	温度/℃	压力/ MPa	CO ₂ 处理量/ (mL·min ⁻¹)	CO ₂ 转化 率/%	甲醇选择 性/%	甲醇 产率/%	引用 文献
硅橡胶陶瓷复合材料(模拟)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	200	1	—	6.4	—	—	[47]
氧化铝-二氧化硅复合膜(模拟)	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	260	8	80 855	模拟甲醇产量由 283.5 t/d 提高到 295 t/d, 提高约 7%			[48]
传统反应器	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	210	2~2.4	200	5	48	2.4	[51]
NaA 膜	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	206	2~2.4	200	11.6	75	8.7	[51]
NaA 膜	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	220	3.5	5	55	70	38.9	[52]
富硅 NaA 膜	Cu/ZnO	200	4	142	62.5	—	—	[54]
NaA 膜	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	260	3	5	36.1	100	—	[55]
NaA 膜	Cu/Zn-BTC	260	3	5	49.1	90.2	—	[56]

氢气的回收利用成本均低于 8 元/kg^[57], 意味着二氧化碳加氢制甲醇工艺已初具经济性. 与传统固定床反应器较低的单程转化率和较高的循环操作相比, 膜反应器可在相对更温和的操作条件下实现高的转化率和高纯度的甲醇产品, 有效降低后续分离的压力, 可大幅降低整体工艺的运行成本, 并且膜反应器中由于副产物水的原位移除可延长催化剂的使用寿命, 可进一步缩减催化剂的投资成本. 近年, 应用于渗透汽化领域的透水型分子筛膜材料的成本已得到大幅的降低, 预期将大幅削减分子筛膜反应器的投资成本, 增强了膜反应器在 CO₂ 加氢制甲醇工艺过程中应用的经济可行性.

3 结语与展望

高性能透水型无机膜材料的最新发展使膜反应器中的 CO₂ 甲醇化取得了重大突破, 并为 CO₂ 加氢转化能源和化学品等高值化利用途径的应用奠定了重要基础. 高选择性透水型 NaA 分子筛膜的引入突破了 CO₂ 加氢制甲醇反应过程的热力学平衡的限制, 单程 CO₂ 转化率超过 60%, 甲醇选择性接近 100%. 面向 CO₂ 加氢的化学转化过程应用, 膜反应器过程强化技术仍需开展更深入的研究. 主要包含以下几点:

1) 膜材料的分离性能和分离稳定性仍需要进一步提高. 尤其在高温和高压且含水蒸气条件下的水/气分离选择性以及水的渗透速率. 以沸石分子筛膜为例, 其骨架 Si/Al 比与膜的亲疏水性和水热稳定性存在相互影响的关系, 通过精确调控分子筛膜的骨架 Si/Al 比并控制膜层的晶间缺陷是提高膜分离性能和稳定性的关键.

2) 膜分离与催化反应过程的耦合需进一步优化设计. CO₂ 加氢反应过程产生的副产物水的及时移除与水蒸气从催化剂到膜层表面的内外扩散的传质效率和传质距离以及透过膜的渗透速率密切相关, 这涉及到高效传质催化剂的设计以及反应速率与膜渗透速率的匹配性等关键问题的深入研究. 建立包含膜分离性能如水渗透速率以及水/气分离性能参数的膜反应器动力学模型有利于指导膜分离与催化反应过程的高效耦合.

3) CO₂ 加氢反应过程工艺需进一步优化. CO₂ 加氢甲醇化和甲烷化均为剧烈的放热反应, 反应过程中容易产生局部热点, 易造成催化剂结焦和影响膜分离稳定性等问题. 采用分布式进料和吹扫气有

利于解决局部热点和散热性问题.

4) 膜反应器构型需进一步优化设计. 反应器构型在极大程度上影响了反应性能、耦合工艺和制造成本. 当前实验室研究阶段主要围绕中空纤维和管式膜开展. 中空纤维具有很高的装填密度, 但其较低的机械强度使其难以密封和承受高压条件. 管式陶瓷支撑膜具有良好的机械强度, 通过使用石墨环可以达到优异的密封效果, 但膜元件的装填密度较低. 基于多通道膜元件构型的膜反应器具有优异的机械强度和高装填密度, 以及高度稳定和安全等特点, 并且多通道构型膜元件大大减少了密封点, 密封简易, 面向工业过程大体量大规模应用更具发展和应用潜力.

参考文献:

- [1] Kätelhön A, Meys R, Deutz S, *et al.* Climate change mitigation potential of carbon capture and utilization in the chemical industry[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2019, 116(23): 11187—11194.
- [2] Zhang X, Zhang G, Song C, *et al.* Catalytic conversion of carbon dioxide to methanol: Current status and future perspective [J]. *Front Energy Res*, 2021, 8: 621119.
- [3] Shih C F, Zhang T, Li J, *et al.* Powering the future with liquid sunshine[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1925—1949.
- [4] Zhong J, Yang X, Wu Z, *et al.* State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(5): 1385—1413.
- [5] Navarro-Jaén S, Virginie M, Bonin J, *et al.* Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Nat Rev Chem*, 2021, 5(8): 564—579.
- [6] Goeppert A, Czaun M, Jones J P, *et al.* Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(23): 7995—8048.
- [7] Saravanan A, Senthil Kumar P, Vo D, *et al.* A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways[J]. *Chem Eng Sci*, 2021, 236: 116515.
- [8] Kothandaraman J, Goeppert A, Czaun M, *et al.* Conversion of CO₂ from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst[J]. *J Am Chem*

- Soc, 2016, 138(3): 778—781.
- [9] Thrane J, Kuld S, Nielsen N D, *et al.* Methanol-assisted autocatalysis in catalytic methanol synthesis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(41): 18189—18193.
- [10] Zabilskiy M, Sushkevich V L, Palagin D, *et al.* The unique interplay between copper and zinc during catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2409.
- [11] Bellotti D, Rivarolo M, Magistri L, *et al.* Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide[J]. *J CO₂ Util*, 2017, 21: 132—138.
- [12] 邢卫红, 陈日志, 姜红, 等. 无机膜与膜反应器[M]//北京: 化学工业出版社, 2019: 339.
- [13] Biswal T, Shadangi K P, Sarangi P K, *et al.* Conversion of carbon dioxide to methanol: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134299.
- [14] Jiang X, Nie X, Guo X, *et al.* Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(15): 7984—8034.
- [15] Ren M, Zhang Y, Wang X, *et al.* Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol: A review[J]. *Catalysts*, 2022, 12(4): 403.
- [16] Lee W J, Li C, Prajitno H, *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review[J]. *Catal Today*, 2021, 368: 2—19.
- [17] Ra E C, Kim K Y, Kim E H, *et al.* Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: Recent key developments and perspectives[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(19): 11318—11345.
- [18] Huš M, Dasireddy V D B C, Strah Štefančič N, *et al.* Mechanism, kinetics and thermodynamics of carbon dioxide hydrogenation to methanol on Cu/ZnAl₂O₄ spinel-type heterogeneous catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 207: 267—278.
- [19] Poormohammadian S J, Bahadoran F, Vakili-Nezhaad G R. Recent progress in homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Rev Chem Eng*, 2023, 39(5): 783—805.
- [20] Wallace W T, Hayward J S, Ho C Y, *et al.* Triethylamine-water as a switchable solvent for the synthesis of Cu/ZnO catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Top Catal*, 2021, 64(17/18/19/20): 984—991.
- [21] Schwiderowski P, Ruland H, Muhler M. Current developments in CO₂ hydrogenation towards methanol: A review related to industrial application[J]. *Curr Opin Green Sust*, 2022, 38: 100688.
- [22] Kar S, Kothandaraman J, Goeppert A, *et al.* Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *J CO₂ Util*, 2018, 23: 212—218.
- [23] Dybbert V, Fehr S M, Klein F, *et al.* Oxidative fluorination of Cu/ZnO methanol catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(37): 12935—12939.
- [24] Wang Y, Kattel S, Gao W, *et al.* Exploring the ternary interactions in Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1166.
- [25] Li D, Xu F, Tang X, *et al.* Induced activation of the commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the steam reforming of methanol[J]. *Nat Catal*, 2022, 5(2): 99—108.
- [26] Martin O, Martín A J, Mondelli C, *et al.* Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(21): 6261—6265.
- [27] Li S, Wang Y, Yang B, *et al.* A highly active and selective mesostructured Cu/AlCeO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, 571: 51—60.
- [28] Dang S, Yang H, Gao P, *et al.* A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation[J]. *Catal Today*, 2019, 330: 61—75.
- [29] Muradov N, Vezirolu T. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, 30(3): 225—237.
- [30] Wu Q, Liang S, Zhang T, *et al.* Current advances in bimetallic catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Fuel*, 2022, 313: 122963.
- [31] Bansode A, Urakawa A. Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products[J]. *J Catal*, 2014, 309: 66—70.
- [32] Hu J, Yu L, Deng J, *et al.* Sulfur vacancy-rich MoS₂ as a catalyst for the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Nat Catal*, 2021, 4(3): 242—250.
- [33] Ghosh S, Sebastian J, Olsson L, *et al.* Experimental and kinetic modeling studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation using In₂O₃ catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 129120.
- [34] Sato K, Sugimoto K, Sekine Y, *et al.* Application of FAU-type zeolite membranes to vapor/gas separation

- under high pressure and high temperature up to 5 MPa and 180 °C [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, 101(1/2): 312—318.
- [35] Sawamura K I, Shirai T, Takada M, *et al.* Selective permeation and separation of steam from water-methanol-hydrogen gas mixtures through mordenite membrane[J]. *Catal Today*, 2008, 132(1/2/3/4): 182—187.
- [36] Sawamura K, Izumi T, Kawasaki K, *et al.* Reverse—selective microporous membrane for gas separation[J]. *Chem — Asian J*, 2009, 4(7): 1070—1077.
- [37] Wang N, Liu Y, Huang A, *et al.* Hydrophilic SOD and LTA membranes for membrane-supported methanol, dimethylether and dimethylcarbonate synthesis [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, 207: 33—38.
- [38] Raso R, Tovar M, Lasobras J, *et al.* Zeolite membranes; Comparison in the separation of H₂O/H₂/CO₂ mixtures and test of a reactor for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Catal Today*, 2021, 364: 270—275.
- [39] Deng Y, Li Z, Chen T, *et al.* Low-cost and facile fabrication of defect-free water permeable membrane for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 133554.
- [40] Song G, Zhou W, Li C, *et al.* Semi-hollow LTA zeolite membrane for water permeation in simulated CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *J Membr Sci*, 2023, 678: 121666.
- [41] Hirota Y, Yamamoto Y, Nakai T, *et al.* Application of silylated ionic liquid-derived organosilica membranes to simultaneous separation of methanol and H₂O from H₂ and CO₂ at high temperature[J]. *J Membr Sci*, 2018, 563: 345—350.
- [42] Li Z, Deng Y, Wang Z, *et al.* A superb water permeable membrane for potential applications in CO₂ to liquid fuel process[J]. *J Membr Sci*, 2021, 639: 119682.
- [43] Struis R P W J, Stucki S. Verification of the membrane reactor concept for the methanol synthesis[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 216(1/2): 117—129.
- [44] Barbieri G, Marigliano G, Golemme G, *et al.* Simulation of CO₂ hydrogenation with CH₃OH removal in a zeolite membrane reactor[J]. *Chem Eng J*, 2002, 85(1): 53—59.
- [45] Struis R P W J, Stucki S, Wiedorn M. A membrane reactor for methanol synthesis [J]. *J Membr Sci*, 1996, 113(1): 93—100.
- [46] Pham Q H, Goudeli E, Scholes C A. Selective separation of water and methanol from hydrogen and carbon dioxide at elevated temperature through polyimide and polyimidazole based membranes [J]. *J Membr Sci*, 2023, 686: 121990.
- [47] Chen G. Methanol synthesis from CO₂ using a silicone rubber/ceramic composite membrane reactor[J]. *Sep Purif Technol*, 2004, 34(1/2/3): 227—237.
- [48] Farsi M, Jahanmiri A. Application of water vapor-permselective alumina-silica composite membrane in methanol synthesis process to enhance CO₂ hydrogenation and catalyst life time[J]. *J Ind Eng Chem*, 2012, 18(3): 1088—1095.
- [49] Farsi M, Jahanmiri A. Methanol production in an optimized dual-membrane fixed-bed reactor [J]. *Chem. Eng. Process.*, 2011, 50(11): 1177—1185.
- [50] Morigami Y, Kondo M, Abe J, *et al.* The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2001, 25(1/2/3): 251—260.
- [51] Gallucci F, Paturzo L, Basile A. An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor [J]. *Chem Eng Process*, 2004, 43(8): 1029—1036.
- [52] Li H, Qiu C, Ren S, *et al.* Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels[J]. *Science*, 2020, 367(6478): 667—671.
- [53] Liu B, Kita H, Yogo K. Preparation of Si-rich LTA zeolite membrane using organic template-free solution for methanol dehydration [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 239: 116533.
- [54] Seshimo M, Liu B, Lee H R, *et al.* Membrane reactor for methanol synthesis using Si — rich LTA zeolite membrane[J]. *Membranes*, 2021, 11(7): 505.
- [55] Yue W, Li Y, Wei W, *et al.* Highly selective CO₂ conversion to methanol in a bifunctional zeolite catalytic membrane reactor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(33): 18289—18294.
- [56] Tian C, Huang A. Synthesis of a Cu/Zn-BTC@LTA derivatived Cu-ZnO@LTA membrane reactor for CO₂ hydrogenation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 662: 121010.
- [57] 李 玲,绿色甲醇路线受追捧[N]. *中国能源报*, 2023, 3. 06,第 10 版.

Development status, innovation process and hotspot of ceramic membrane technology innovation from the perspective of patent

FENG Jun^{1,2}, CHEN Xianfu³, QIU Minghui³, ZHANG Jun¹

(1. National Intellectual Property Information Service Center of Nanjing Tech University, Nanjing Tech University, Nanjing 211816,China; 2. Zhangjiagang Institute of Nanjing Tech University, Suzhou 215699,China; 3. National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, Nanjing Tech University, Nanjing 211816,China)

Abstract: Ceramic membranes are known for their excellent thermal and chemical stability and have been considered as an ideal separation membrane for the process industry. The patents in the field of ceramic membrane were researched by the methods of patentometrics and main path analysis to reveal the development status and innovation process. The research shows that the current ceramic membrane technology is in a period of rapid development. China, Japan and the United States are currently the most active countries in the global ceramic membrane technology innovation. The main path analysis of the patent citation network shows that before 1990 the innovation in the field of ceramic membrane mainly focused on the basic technological of membrane preparation. With the development of preparation technology, the separation and application of ceramic membrane became the focus of innovation from 1991 to 2005. After 2007, researchers began to innovate high-performance ceramic membrane for applications. At present, the hotspots of technological innovation in the field of ceramic membrane mainly focus on the application of ceramic membrane target low-carbon, preparation of ceramic membrane based on new two-dimensional materials and the application of ceramic membrane materials with high separation accuracy.

Key words: ceramic membrane; patent analysis; patentometrics; main path analysis

(上接第 152 页)

Research progress on membrane reactor for CO₂ hydrogenation to fuels

XU Yueyang¹, XUE Zhigang², LIU Bo², ZHOU Rongfei²

(1. State Key Laboratory for Clean and Efficient Coal-fired Power Generation and Pollution Control, CHN Energy Science and Technology Research Institute Co. Ltd, Nanjing 210031 China; 2. National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: High-value CO₂ utilization technologies, such as CO₂ hydrogenation to methanol, can not only achieve CO₂ recycling, but also generate significant social and economic value, which is an important way to achieve carbon neutrality. Research on catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol has matured, but the CO₂ conversion efficiency is still lower than expected due to the limitations of thermodynamic equilibrium and catalyst deactivation induced by by-product water. Membrane reactor has been applied to overcome the thermodynamic limitation of CO₂ hydrogenation reaction, which has played an important role in process intensification and greatly improved the efficiency of CO₂ utilization. Against this background, the role of various membrane separation performances in improving the reaction properties in membrane reactors was systematically reviewed. The future opportunities and challenges of membrane reactors in CO₂ hydrogenation to methanol are also presented.

Key words: membrane reactor; CO₂ hydrogenation; methanol; fuel; process intensification; water-selective membrane