

二氧化碳加氢合成甲醇膜反应器研究进展

范宗良, 马腾飞, 杨 勇, 王东亮, 周怀荣, 李贵贤

(兰州理工大学 石油化工学院 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 可再生能源替代化石能源对实现“碳达峰、碳中和”目标至关重要。甲醇是重要的化工原料,也是理想的氢能载体和储能介质。二氧化碳(CO₂)加氢合成甲醇技术为基于化石燃料的传统甲醇生产路线提供了一种可行的替代方案,也为CO₂的资源化利用提供了途径,有望缓解化石燃料短缺和环境污染问题。反应器是CO₂加氢合成甲醇技术的核心之一,其中膜反应器具有CO₂转化率高、产物选择性高等优点,在该领域具有广阔的应用前景。综述了CO₂加氢合成甲醇膜反应器的研究现状,总结了甲醇合成膜反应器的结构特点,分析了甲醇合成膜反应器工业化应用过程中存在的问题以及进一步的研究方向。本研究可为甲醇合成膜反应器的工业化应用提供参考。

关键词: CO₂加氢; 甲醇合成; 膜反应器

中图分类号: TQ021.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2547(2025)04-098-09

Research progress on membrane reactors for CO₂ hydrogenation to methanol

FAN Zongliang, MA Tengfei, YANG Yong, WANG Dongliang, ZHOU Huairong, LI Guixian

(Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering of Gansu Province, School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Replacing fossil fuels with renewable energy is crucial for achieving the goals of “carbon peaking and carbon neutrality”. Methanol is an important chemical feedstock, as well as an ideal hydrogen carrier and energy storage medium. The CO₂ hydrogenation to methanol technology offers a viable alternative to traditional fossil fuel-based methanol production routes and provides a pathway for CO₂ utilization, which is expected to mitigate fossil fuel shortages and environmental pollution. The reactor is one of the core components of CO₂ hydrogenation to methanol technology, among which the membrane reactor has advantages of high conversion efficiency and high product selectivity and shows great application potential in this field. The research status of membrane reactors for CO₂ hydrogenation to methanol was summarized, and the structural characteristics of methanol synthesis membrane reactors were discussed, and the challenges in their industrial applications were analyzed, and future research directions were explored. This study aims to provide a reference for the industrial application of methanol synthesis membrane reactors.

Keywords: CO₂ hydrogenation; methanol synthesis; membrane reactors

2023年,全球二氧化碳(CO₂)排放量同比继续增长0.1%,达到创纪录的358 × 10⁸ t^[1]。CO₂排放是造成温室效应的主要原因,主要通过化石燃料燃烧,以及钢铁、水泥、石油和石化等行业的工业活动产生^[2]。在减少温室气体排放,减缓气候变化进程的背景下,CO₂加氢合成甲醇技术为基于化石资源的传统甲醇生产提供了一种新颖的替代方案,同时也为CO₂资源化利用提供了可行方向,可以提高当前技术的碳效率和能源效率,减少对化石资源的依

赖,进而缓解气候变化和能源危机等问题^[3-5]。

CO₂加氢合成甲醇技术在国外已实现工业化,国内也已达到中试水平。但是,传统甲醇合成技术生产效率受到反应热力学平衡的限制,CO₂单程转化率低于30%,甲醇选择性低于70%,具有规模经济、高压操作的特点,其经济性和能效有待优化^[6]。此外,甲醇合成反应会产生副产物水,导致催化剂烧结^[7]。因此,开发反应条件温和、经济性好的CO₂加氢合成甲醇技术迫在眉睫。适合的反应器是提

收稿日期: 2024-08-30; 修回日期: 2024-10-21。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U22A20415); 国家自然科学基金(22468030); 甘肃省重点研发计划(22YF7GA160); 甘肃省基础研究创新群体(22JR5RA219)。

第一作者: 范宗良(1969—), 硕士, 副教授, 研究方向为传热传质强化, E-mail: fanzl@lut.edu.cn。

通信作者: 杨 勇(1986—), 博士, 副教授, 研究方向为化工过程模拟与强化, E-mail: yangy@lut.edu.cn。

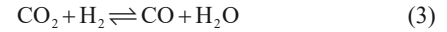
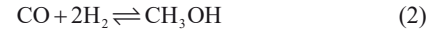
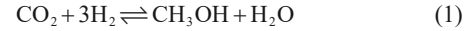
高甲醇合成效率的关键因素之一。反应与分离集成的膜反应器可一步制备高纯甲醇,优点包括:简化工艺,减少建设投资;强化传热,降低能耗物耗;原位添加与分离,促进可逆反应,提高甲醇产率与选择性^[8]。由此可见,膜反应器是一种具有应用潜力的CO₂加氢合成甲醇反应器。近年来,随着膜技术和甲醇合成催化剂的不断发展,研究者提出应用膜反应器,通过利用膜的选择通过性,实现反应产物的原位分离、反应物质的精细分配,达到反应分离与浓缩一体化的目的,从而提高CO₂转化率和甲醇选择性^[9]。研究者从膜材料、膜的几何形状、膜反应器类型,以及膜合成工艺等多个角度研究了基于膜反应器的CO₂加氢合成甲醇技术。

本文主要论述甲醇合成膜反应器发展相关的问题,总结近年来研究者为解决反应过程中存在的问题通过实验和建模所开展的工作,介绍CO₂加氢合成甲醇膜反应器在实现“双碳”目标中的作用与应用,分析CO₂加氢合成甲醇膜反应器的原理,以及各类膜反应器的特点,并对其应用前景和面临的挑战进行展望。

1 CO₂加氢合成甲醇膜反应器原理

CO₂加氢合成甲醇过程中,化学反应网络复杂,其效率与反应条件优化和产物调控策略创新紧密

关联^[9]。该过程包括CO₂与氢气直接合成甲醇的主反应(式(1)),副产物CO进一步转化为甲醇的平行反应(式(2)),以及水煤气变换反应(式(3))。可通过膜、冷凝和吸附等分离技术,调控反应体系中物质组成及反应路径,进而提高CO₂转化率和甲醇产率^[10]。



可将膜看作分隔两相界面的一个具有选择透过性的屏障,其以特定形式限制和传递化学物质^[11]。膜反应器是指集成了膜与化学反应(或生物化学反应)的系统或设备,利用膜的特有功能,提高反应选择性、分离效率和产率。在CO₂加氢合成甲醇反应体系中,反应产物甲醇与水通过膜原位分离,减少了水对催化剂的影响,改变了水煤气变换平衡,促进了CO₂转化。反应物CO₂与氢气通过膜精细分配,在反应器更多区域中形成了高氢碳比($n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2)$)环境,推动甲醇合成反应正向进行。此外,透过膜可以带走或引入热量,有利于控制反应器温度,提高甲醇产率。

2 CO₂加氢合成甲醇膜反应器

根据文献报道,目前CO₂加氢合成甲醇研究中,涉及的膜反应器包括反应物添加型、产物移出型和耦合型3类^[12-13],采用的部分膜性能对比见表1。

表1 应用于CO₂加氢合成甲醇反应体系的膜性能对比

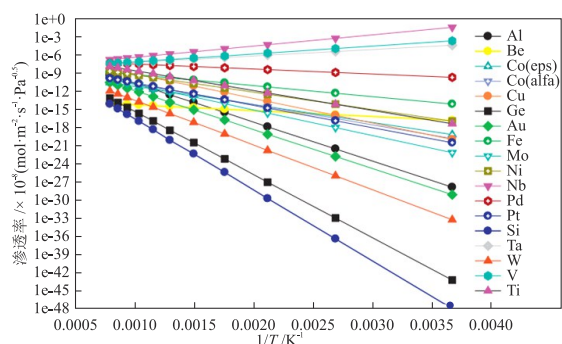
Table 1 Comparison of membrane performance for CO₂ hydrogenation to methanol reaction systems

膜类型	膜材料 ^②	催化剂	分离因子/渗透率	操作条件	CO ₂ 转化率/%	产率/选择性 ^①	参考文献
添加型/透氢膜	钯银膜	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃		401 K、7.698 MPa			[14]
	钯膜	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃		230 °C、5.0 MPa		0.035	[15]
添加型/透CO ₂ 膜	管状氧化铝膜	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	$1 \times 10^{-5} \sim 15 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{Pa})$	227 °C、1.01 MPa	13.7	74%	[16]
	沸石膜	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	2500(H ₂ O/CH ₃ OH)	230 °C	8.3	51%	[17]
	H-SOD膜	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	0.85(H ₂ /H ₂ O)	389 °C、3.0 MPa	60		[18]
	Si-LTA沸石膜	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	2000(H ₂ O/CH ₃ OH)	210 °C、4.0 MPa	23.9	60.2%	[19]
			80(H ₂ O/CH ₃ OH)				
移出型/透水膜	NaA分子筛膜	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	170(H ₂ O/CO)	220 °C、3.5 MPa	57.2	0.4	[20]
			190(H ₂ O/H ₂)				
	碳分子筛膜	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	3(H ₂ O/H ₂)	200 °C、4.0 MPa	35	0.24	[21]
	LTA沸石膜	CuO/ZnO	6(H ₂ O/CH ₃ OH)	260 °C、3.0 MPa	49.1	90%	[22]
			2500(H ₂ O/CH ₃ OH)				
耦合型/透CO ₂ 膜-透水膜	沸石A膜	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	51.6(H ₂ O/CO ₂)	260 °C、3.0 MPa	36	100%	[23]
			0.33(H ₂ O/H ₂)				
	SOD膜	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	134.6(H ₂ O/CH ₃ OH)	270 °C	24	18.2%	[24]
	耦合型/透氢膜-透水膜	Pd/Ag膜和氧化铝-硅膜	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	水: $1.14 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	230 °C、7.698 MPa		
耦合型/透CO ₂ 膜-透水膜	Cs ₂ CO ₃ -PVA-PAA/PTFE膜和HSOD膜	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CO ₂ : $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; 水: $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	220 °C、5.0 MPa		0.288	[26]

注:①百分数为甲醇选择性,其他为甲醇产率;②SOD为方钠石,LTA为Linde Type A沸石,PTFE为聚四氟乙烯,H-SOD为羟基方钠石。

2.1 反应物添加型膜反应器

在CO₂加氢合成甲醇反应过程中,氢碳比会对甲醇产率产生影响,研究者提出了反应物添加型膜反应器,以改善进料比(氢碳比),提高CO₂转化率。反应物添加型膜反应器包括透氢膜反应器和透CO₂膜反应器,由于透氢膜适用范围更加广泛,因此透氢膜反应器受到了更多青睐^[6]。致密金属膜具有以解离形式运输氢的能力,研究者将各种金属作为透氢膜的候选材料进行研究(图1),其中钯(Pd)基膜对氢气的分离选择性达到100%,对烃类流动的耐受性较高,自催化H₂发生解离反应,因而受到广泛关注^[27]。



Co(eps)代表ε相(epsilon phase);Co(alfa)代表α相(alpha phase)。

图1 金属的氢渗透率与温度的关系^[27]

Fig. 1 Relationship between hydrogen permeability and temperature for metals^[27]

通过数学模拟与实验互相验证,可以更好地优化膜反应器设计参数。RAHIMPOUR等^[15]首次建立了Pd膜填充床反应器模型,用于提高反应器内氢碳比,壳侧为纯氢,最里侧为薄的Pd管。该研究结合甲醇合成的反应方案与速率数据,对膜反应器模型进行探索,考察了多个变量对甲醇物质的量分数的影响。结果表明,甲醇物质的量分数随着管厚度和进料流量的减小、氢气含量和压力的增大而增大。但是,纯Pd膜遇到一氧化碳、氯化物和硫化物等物质,会出现膜表面中毒以及有效氢气通量降低等问题。因此,研究者建立了催化剂失活情况下Pd-Ag膜甲醇反应器的动力学模型^[28-29],研究了反应侧和进料气侧连续并流或逆流时膜反应器的性能,从温度、催化剂活性、甲醇生产速率,以及氢气通过膜速率等方面进行了比较。结果表明,并流反应器的原料转化率和氢气通过膜速率较低,而催化剂寿命较逆流反应器更长。

膜反应器结构对CO₂加氢合成甲醇过程中反应组分从催化剂到膜层表面的内外扩散,以及反应速率和膜渗透速率等存在影响^[13]。DEGHANI等^[14]为提高CO₂加氢合成甲醇过程中CO₂的脱除效果,

探究了径向进料对膜反应器的影响,建立了径向流气冷反应器(RF-GCR)和径向流气冷膜反应器(RF-GCMR)(图2)模型并进行稳态模拟。与传统气冷反应器(CGCR)相比,压力和温度和氢气渗透同时作用下,RF-GCMR的CO₂去除率和甲醇产出率分别提高了592%和6.84%。DIETERICH等^[30]将Python与Aspen模拟结合,对膜性能进行技术经济评估,研究了两种合成回路结构,一种为进料和扫气循环在相同压力下操作,另一种为扫气循环在大气压力下操作。结果表明,若能获得较高产品分离效率,两种配置均可提高技术收益,但对压缩扫描回收而言没有经济效益。因此,用于甲醇合成的膜需要具有足够的稳定性,且氢气渗透率应保持在 $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下。

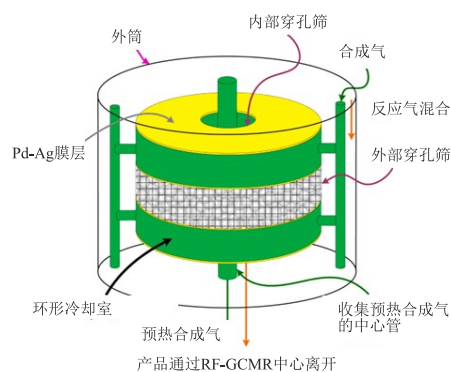


图2 RF-GCMR环空填充床示意图^[14]

Fig. 2 Schematic diagram of RF-GCMR annular packed-bed^[14]

固定床膜反应器配置获得了广泛研究,但传质和传热的局限性限制了其商业化应用。流化床膜反应器内温度均匀,避免了膜发生应变,有利于CO₂氢化反应进行^[31]。RAHIMPOUR等^[32]建立了催化剂长期失活情况下的级联流化床选择性透过氢膜甲醇反应器(CFBMMR)的动力学模型,在作为膜辅助流化床反应器的第二床中,用反应热预热到第一床的进料气体。结果表明,相较流化床双型甲醇反应器(水冷流化床+气冷流化床)和新型传统双型甲醇反应器(水冷固定床+气冷固定床),CFBMMR较好的温度分布有利于提高甲醇产量^[33]。这种反应器配置解决了新型传统双型甲醇反应器,甚至流化床双型反应器的一些现实缺点,如压降、内部传质限制、反应器中浓度径向梯度和温度径向梯度等,对CO₂加氢合成甲醇膜反应器商业化应用具有参考意义。

钯基膜在促进CO₂加氢合成甲醇反应中展现出显著优势,其应用研究目前仍处于初级阶段。未来甲醇合成透氢膜研究应聚焦于透氢膜反应器系统

规模放大,深入解析并有效控制反应过程中膜材料可能出现的失效。

2.2 产物移出型膜反应器

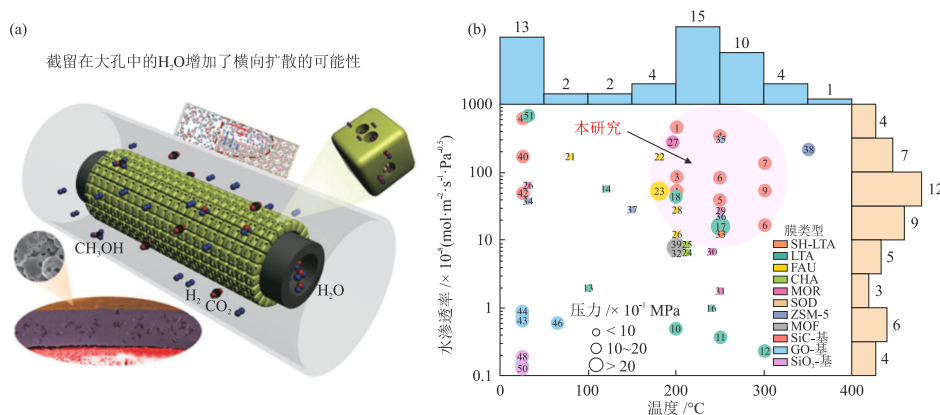
CO₂加氢合成甲醇为可逆反应,及时去除反应产物可以促进反应正向进行,研究者提出了产物移出型膜反应器及时去除产物水和甲醇,避免催化剂失活、提高甲醇产率。产物移出型膜反应器包括透水膜反应器和透甲醇膜反应器。

2.2.1 透水膜反应器

透水膜中,分子筛膜在H₂O渗透性和H₂O/H₂渗透选择性方面优于无定形膜和聚合物膜。GORBE等^[34]使用沸石A膜(NaA)探索CO₂加氢合成甲醇的可行性,研究了温度(160~260 °C)、总压(100~270 kPa)和水分压(10~18 kPa)对H₂、CO₂和水混合物通过沸石膜渗透性的影响,并在240 °C下获得了良好的分离系数,说明其具有良好的水蒸气选择性分离性能,以及应用于甲醇合成膜反应器的潜力。RASO等^[35]针对5种分子筛膜,在CO₂氢化为甲醇的温度下,开展了H₂O/H₂/CO₂混合物分离对比实验。沸石膜反应器(ZMR)与负载CuO/ZnO/Al₂O₃催化剂的传统填充床反应器(TR)耦合,在所有反应温度下都表现出相对更高的CO₂转化率和甲醇产率。这表明ZMR选择性渗透H₂O对改变反应平衡有积极影响,在220~240 °C,甲醇产率超出平衡值。通过与LTA沸石膜耦合,260 °C、3.0 MPa下,催化剂与膜的协同作用使CO₂转化率达到36.1%,甲醇选择性达到100%。

分子筛膜制备方法对膜的H₂O透过性存在影响。研究者改进了多种基于不同原理的制备方

法,如共混、接枝、涂层和沉积^[36]。SESHIMO等^[19]通过改变LTA膜中Si与Al物质的量之比,对沸石脱水膜进行了改性优化。结果表明,473 K下,膜的水渗透率为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,H₂O/CH₃OH选择性约为2000。4 MPa反应压力下,膜反应器的CO₂转化率(约60%)是填充床的3倍。LI等^[20]提出利用NaA分子筛膜中钠离子对H₂和CO₂的门控效应,实现CO₂加氢高选择性合成甲醇。通过合理设计将NaA沸石晶体组装到连续的无缺陷分离膜中,可以得到钠离子门控水导纳米通道。220 °C反应温度下,NaA分子筛膜反应器的甲醇产率为39.8%,是固定床反应器甲醇产率的2.8倍,同时CO₂转化率高达57.2%。运行100 h后,CO₂转化率从57.2%降至54.8%,甲醇产率从39.8%降至38.1%。POTO等^[21]研究了CO₂加氢合成甲醇反应中用于水分离的碳分子筛膜,考察了膜碳化温度与膜表面功能和多孔结构之间的关系。碳化温度为500 °C时,水吸附程度最好,碳化温度为650 °C时,膜的亲水性最差,碳化温度大于750 °C时,分子筛孔隙消失,导致透水性下降。200 °C、4 MPa反应条件下,膜反应器的甲醇产率为24%,CO₂转化率为35%。SONG等^[27]制备了基于微孔LTA通道的半中空LTA(SH-LTA)膜(图3(a)),发现SH-LTA膜在200 °C时的平均水渗透率为 $8.57 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,在200~300 °C连续10 h的混合气体渗透测试中验证了膜的稳定性。作者将SH-LTA膜的透水性能与其他报道的透水膜的透水性能进行了比较,发现高温高压下SH-LTA透水膜显示出较好的应用潜力(图3(b))。



SH-LTA为semi-hollow LTA,FAU为八面沸石,CHA为菱沸石,MOR为丝光沸石,ZSM-5为高硅沸石分子筛。

图3 SH-LTA膜反应器示意图(a)和在0~400 °C、0.1~3.8 MPa下SH-LTA膜的透水性与报道的沸石基透水膜的比较(b)^[37]

Fig. 3 Schematic diagram of SH-LTA membrane reactor (a) and comparison of water permeance of SH-LTA membrane with reported zeolite-based water permeable membranes at 0 °C to 400 °C and 0.1 MPa to 3.8 MPa (b)^[37]

在透水膜反应器的研究中,催化膜反应器因兼具分离与催化功能受到了研究者关注。TIAN等^[22]

开发了一种新型膜(Cu/Zn-BTC@LTA derivated Cu-ZnO@LTA membrane)用于CO₂加氢合成甲醇的

催化膜反应器。533 K和3.0 MPa下,在催化膜反应器中实现了高的CO₂转化率(49.1%)和甲醇选择性(90.2%)(远高于在固定床反应器中获得的CO₂转化率(26.2%)和甲醇选择率(50.6%))。YUE等^[23]基于沸石LTA膜与Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂催化剂层的双功能催化膜反应器(CMR),对不同类型反应器中的CO₂加氢合成甲醇进行了评价。在260 °C、3.0 MPa和90 h的稳定性测试中,CMR可实现36.1%的CO₂转化率和100%的甲醇选择性,过程中有效抑制了生成水对催化剂的抑制作用,从而保持了CMR中催化剂的长期高活性。

影响催化膜反应器性能的因素主要包括催化剂种类、基膜材料和膜制备方法等^[11]。李海鹏等^[38]采用晶种法成功制备了无缺陷的单通道NaA分子筛膜管,并在膜管外填充Cu基催化剂,构建了NaA分子筛膜反应器耦合Cu基催化剂的双功能反应体系,应用于CO₂加氢合成甲醇反应。结果表明,250 °C、3 MPa的条件下,CO₂转化率高达28.78%,甲醇产率为27.62%,与传统固定床反应器相比,分别提高了7.6倍、7.4倍。此外,PHAM等^[39]合成了纳米CuO/ZrO₂薄膜,并将其直接沉积在两种聚酰亚胺聚合物和聚苯并咪唑膜上。CuO/ZrO₂-聚合物膜在300 °C下被氢气还原,得到了Cu/ZrO₂-聚合物纳米复合材料。200 °C和2 MPa下,催化膜反应器表现出卓越的性能,与传统催化固定床反应器相比,CO₂转化率提高了113%,甲醇产率提高了106%。

CO₂加氢过程涉及高效传质催化剂设计,以及反应速率与膜渗透速率匹配等关键问题,研究者建立了膜反应器动力学模型对膜分离性能等进行模拟分析^[40]。SAMIMI等^[18]对CO₂间接转化合成甲醇的两种工艺进行了模拟研究。第一种工艺通过冷凝器除水,第二种工艺在逆水汽变换反应(RWGS)反应器中应用了羟基方钠石分子筛透水膜(H-SOD)。与传统煤制甲醇工艺相比,甲醇生产速率分别增大了4.15%和50.23%,产水量也均减小了17%。IWAKIRI等^[24]对膜反应器单元进行了建模及模拟,270 °C、5.066 MPa(50 atm)下,分离进料可将甲醇产率提高到18%,而理想膜与传统反应器相比可提高31%。HAMEDI等^[41]建立了H-SOD膜反应器(MR)模型,评估了MR对反应转化率和选择性的影响。结果表明,较高操作压力下,在绝热模式和非绝热模式下,MR使反应CO₂转化率分别提高至70.0%和96.2%。这导致绝热体系反应的甲醇选择性降低了16.3%,非绝热体系反应的甲醇选择性降

低了4.9%。作者进一步将一部分氢气进料作为吹扫气,研究其对MR性能的影响。结果表明,在膜管数量较多的MR中使用吹扫气更为有利,绝热MR的CO₂转化率在2 MPa时可提高69.8%,在7.5 MPa时可提高19.3%;而在非绝热情况下,在2 MPa时该数值降至55.5%,在7.5 MPa时降至15.7%。

综上所述,耦合高选择性透水膜与催化剂的CO₂加氢合成甲醇膜反应器,突破了热力学平衡的限制,甲醇选择性超过100%,验证了除水膜反应器对反应过程的强化作用,然而其当前发展处于实验室探索阶段。稳定产出连续、致密且厚度适宜的除水膜,确保分离过程的高选择性和高通量,是膜反应器技术实现工业化应用的主要挑战。未来研究应聚焦技术创新和工艺优化,克服现有局限,推进CO₂加氢合成甲醇膜反应器技术的商业化进程。

2.2.2 透甲醇膜反应器

透甲醇膜反应器通过膜将甲醇合成与甲醇分离耦合,高温无机膜在甲醇合成中用作反应侧与液体溶剂(渗透侧)之间的多孔选择性屏障。在甲醇合成工艺-接触型膜反应器(MeS-MCR)中,膜将其空间分为两个部分,膜壳侧和管侧(图4)^[42]。反应发生在壳侧,填充了铜基商业催化剂,而在膜管侧是流动洗脱液体,洗脱剂采用石油衍生溶剂,其中甲醇具有良好的溶解性^[42]。

LI等^[43]采用高压膜反应器开展了甲醇合成反应。甲醇合成反应发生在反应器壳侧,洗脱剂选择四乙二醇二甲醚(TGDE),通过膜原位去除甲醇。高压膜反应器系统中使用TGDE展现出良好的效果,所有实验中,CO₂转化率均高于固定床。但是,TGDE相对较低的沸点(275 °C)决定了反应较低的温度。而离子液体具有较高的分解温度,这使其可以应用在更广的环境中。ZEBARJAD等^[44]采用了离子液体原位去除甲醇,这种新颖的设计克服了平衡限制,将合成气转化为甲醇的转化率提高到接近80%,远远超过商业甲醇合成工艺的单次转化率(25%~30%)。ZEBARJAD等^[45]又建立了接触型膜反应器(MCR)系统的数学模型,并通过实验数据进行了验证。有量纲模型和无量纲模型都提供了匹配的转化结果,预测单次合成气转化率高达85%。GONG等^[46]提出了一种采用MCR系统的新型甲醇合成工艺(MeS),将废弃CO₂经逆水汽变换反应器(RWGSR)转化为合成气,在MCR中转化为有价值的甲醇产品,验证了RWGSR/MeS-MCR系统将纯CO₂转化为甲醇的性能。RWGSR/MeS-MCR联合系

统比传统MeS-PBR和独立MeS-MCR系统更具优势。

透甲醇膜反应器利用离子液体作为洗脱剂带走甲醇,简化了下游洗脱流中甲醇的分离工序,将合成气转化为甲醇,转化率提高到接近80%,超过了商业甲醇合成工艺单次转化率约30%。其优点

在于选择性分离是由洗脱剂完成,因此可以使用商业化非自合成的有机膜,除了需要修改膜表面疏水性外,不需要进一步开发。研究不再受到膜的商业可用性的限制,可以依靠可用溶剂获得所需的选择性。

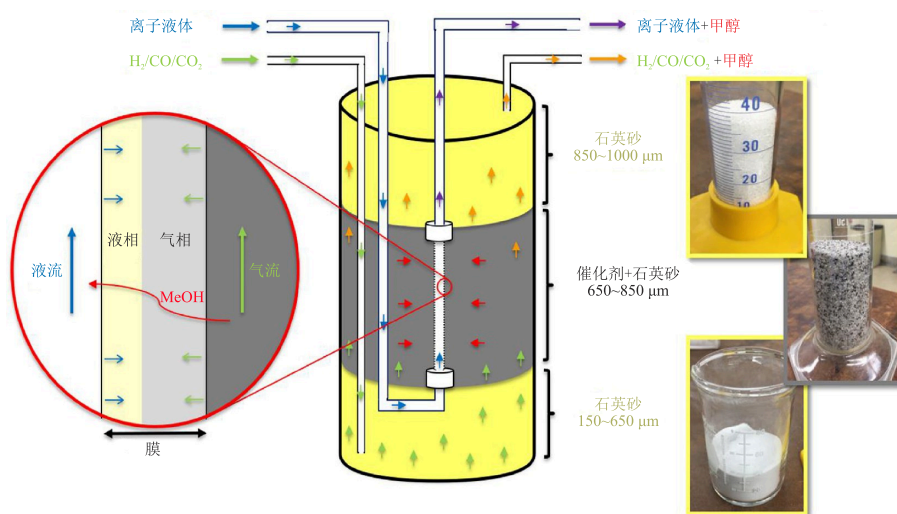


图4 MeS-MCR示意图^[42]

Fig. 4 Schematic diagram of MeS-MCR^[42]

2.3 耦合型膜反应器

CO₂加氢合成甲醇受多种因素影响,如传热限制、催化剂活性等,单一膜反应器不能较好解决以上问题^[25-26]。耦合型膜反应器结合膜的特性与目标反应的特性,将不同属性的膜或不同反应体系耦合在一个反应器中,为改善反应器传质传热状况提供了一个可行方向。针对甲醇合成的耦合反应器,研究者不断尝试各种膜的组合,并建模进行了理论研究^[47-49]。

FARSI等^[25]建立了动态异构一维模型,开展催化剂失活的双膜反应器动态可操作性分析。该结构中,Pd/Ag膜管和氧化铝-硅复合膜管分别用于氢气渗透和从反应区去除水蒸气,这提高了催化剂的活性和寿命,甲醇生产能力较Lurgi反应器提高了7.24%。OUNTAKSINKUL等^[26]提出了甲醇合成的微通道膜反应器,将甲醇合成与沼气提纯结合,模拟了平面膜壁涂型微通道反应器(MMR)和三管管式膜反应器(TMR)两种不同类型的反应器。得益于MMR的高表面积和体积比,MMR的甲醇产率为28.88%,CO₂渗透因子为99.24%,水渗透因子为89.64%。该反应器克服了低压合成甲醇的反应平衡限制,降低了压缩机能耗,可以作为同时生产甲醇和沼气的反应器。

SAMIMI等^[47]提出了热双耦合膜反应器,在内管和外管中发生甲醇合成和甲醇脱水两个放热反应,而在中间管中发生甲基环己烷脱氢一个吸热反应。采用热双耦合双膜反应器,甲醇产率比常规固定反应器提高了10.9%。RAHMANI等^[48]建立了稳态一维非均相模型,比较了不同策略在自动热甲醇合成过程中的应用。从经济和环境角度来看,相比并流模式,逆流模式下反应器表现出更好的性能。RAHIMPOUR等^[49]对催化床进行流化处理,提出了生产甲醇的流化床膜反应器(FBMR)。甲醇合成发生在流化床反应器的内部,同时作为吸热侧的热源,环己烷脱氢为苯在涂覆有Pd-Ag膜层的第二管中进行,环己烷脱氢产生的氢气扩散到渗透侧(外管)。相比热耦合膜反应器,FBMR的氢气回收率和苯产量分别提高了5.6%和8.52%。可见,利用流化床热耦合膜反应器强化CO₂加氢合成甲醇是可行的。

在CO₂加氢合成甲醇体系中,将透氢膜与透水膜集成,耦合型膜反应器实现了氢气高效渗透和水蒸气有效脱除,增强了催化剂活性,进而提升了甲醇产率。将透CO₂膜与透水膜集成,不仅能够捕获CO₂气体,还能够同步去除水蒸气,拓宽了在复杂化学转化过程中甲醇合成的可行性。热耦合膜反应

器中放热反应与吸热反应在同一空间内进行,通过膜实现了物质和能量的高效利用。该设计不仅简化了CO₂加氢合成甲醇工艺流程和设备配置,还打破了传统催化床层内的传热和传质瓶颈,实现了反应-分离过程的深度集成。该设计减小了所需膜面积,从而降低了设备成本,提升了系统的经济性及可行性,可促进CO₂加氢合成甲醇膜反应器工业化进程。

3 结语与展望

CO₂加氢合成甲醇膜反应器的研究中,反应物添加型膜反应器将H₂与CO₂精细分配,在反应器区域建立高的进料比环境,进而提高了CO₂转化率和甲醇产率;产物移出型膜反应器将CO₂加氢反应所得水和甲醇原位去除,避免了催化剂失活,推动加氢反应正向进行,简化了产物分离,降低了从产品中分离杂质气体的成本;耦合型膜反应器结合膜的特性与CO₂加氢反应特性,将不同属性的膜或不同反应体系耦合在甲醇反应器中,既降低了设备投资,又拓宽了膜反应器的适用范围。膜与甲醇反应器的集成,为传统甲醇合成工艺注入了新活力,解决了催化反应受制于热力学平衡引起的高能耗、低转化率和低选择性等问题,同时又打通了与其他反应体系的壁垒。甲醇合成可以与CO₂吸收、H₂回收利用耦合,也可与吸热体系耦合,避免催化床内传热、传质限制,实现微型化生产,展现出一定的工业化应用潜力。但膜的价格、大规模膜制备技术和膜污染等有关问题依然限制了甲醇膜反应器的工业化应用。CO₂加氢合成甲醇膜反应器技术作为连接可再生能源与化学工业的桥梁,其发展前景广阔,但也充满挑战,对于甲醇合成膜反应器需要在如下几个方面加强研究。

(1)从膜的材料选择、构型设计出发,制备具有高化学稳定性、高选择性和高渗透性的膜。这是促进CO₂加氢合成甲醇膜反应器发展的关键。

(2)推动跨学科合作,融合材料科学、化学工程、过程控制等多领域知识,加速技术创新与成果转化。构建高度自动化的制备系统,推动膜的大规模设计制备,促进CO₂加氢合成甲醇膜反应器技术的应用。

(3)加强基础理论研究,深入理解膜分离机制和催化反应机理及其相互作用,拓展多尺度建模与仿真研究,聚焦于CO₂加氢合成甲醇膜反应器的设计及模拟计算,以期开发出能够高效稳定运行,适

应工业化生产要求的CO₂加氢合成甲醇系统,使得CO₂氢化安全可靠、经济可行。

参考文献

- [1] ZHU L, ZHU D, DAVIS S J, et al. Global carbon emissions in 2023 [J]. *Nature Reviews Earth Environment*, 2024, 5: 253-254.
- [2] LING J H, YANG H T, TIAN G C, et al. Direct reduction of iron to facilitate net zero emissions in the steel industry: A review of research progress at different scales [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 441: 140993.
- [3] 李贵贤, 曹阿波, 孟文亮, 等. 耦合固体氧化物电解槽的CO₂制甲醇过程设计与评价研究[J]. *化工学报*, 2023, 74(7): 2999-3009.
- [4] LI G X, CAO A B, MENG W L, et al. Process design and evaluation of CO₂ to methanol coupled with SOEC [J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(7): 2999-3009.
- [5] LI P L, CHEN L G, XIA S J, et al. Total entropy generation rate minimization configuration of a membrane reactor of methanol synthesis via carbon dioxide hydrogenation [J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65(3): 657-678.
- [6] VERMA M, BHADURI G A, PHANI KUMAR V S, et al. Biomimetic catalysis of CO₂ hydration: A materials perspective [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(13): 4777-4793.
- [6] PASCUAL-MUÑOZ G, CALERO-BERROCAL R, LARRIBAM, et al. Experimental PSA reactor for methanol-enhanced production via CO₂ hydrogenation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 351: 128030.
- [7] GOLUNSKI S, BURCH R. CO₂ Hydrogenation to methanol over copper catalysts: Learning from syngas conversion [J]. *Topics in Catalysis*, 2021, 64(17/18/19/20): 974-983.
- [8] 闫鹏, 程易. 用于分布式制氢的甲烷蒸汽重整膜反应器的数值模拟[J]. *化工进展*, 2022, 41(7): 3446-3454.
YAN P, CHENG Y. Numerical simulation of membrane reactor of methane steam reforming for distributed hydrogen production [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(7): 3446-3454.
- [9] STRUIS R P W J, STUCKI S. Verification of the membrane reactor concept for the methanol synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 216(1/2): 117-129.
- [10] MOHAMMED M G, HASHIM N A, DAUD W M A W, et al. Overview of the latest progress and prospects in the catalytic hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) to methanol in membrane reactors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 77: 936-957.
- [11] 张昊, 马晓华, 许振良. 催化与分离双功能膜及膜反应器 [J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(1): 116-124.
ZHANG H, MA X H, XU Z L. Catalytic and separative difunctional membrane and membrane reactor [J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(1): 116-124.
- [12] 邢卫红, 范益群, 徐南平. 无机陶瓷膜应用过程研究的进展[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(4): 86-92.
XING W H, FAN Y Q, XU N P. Recent research advances in ceramic membrane applications [J]. *Membrane Science*

- and Technology, 2003, 23(4): 86-92.
- [13] 潘宜昌, 周荣飞, 邢卫红. 高效分离同碳数烃的先进微孔膜: 现状与挑战[J]. 化工进展, 2023, 42(8): 3926-3942.
PAN Y C, ZHOU R F, XING W H. Advanced microporous membranes for efficient separation of same-carbon-number hydrocarbon mixtures: State-of-the-art and challenges [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(8): 3926-3942.
- [14] DEHGHANI Z, RAHIMPOUR M R, SHARIATI A. Simulation and multi-objective optimization of a radial flow gas-cooled membrane reactor, considering reduction of CO₂ emissions in methanol synthesis [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(2): 104910.
- [15] RAHIMPOUR M R, GHADER S. Theoretical investigation of a Pd-membrane reactor for methanol synthesis [J]. Chemical Engineering & Technology, 2003, 26(8): 902-907.
- [16] SALEHI M S, ASKARISHAHI M, GALLUCCI F, et al. Selective CO₂-hydrogenation using a membrane reactor [J]. Chemical Engineering and Processing—Process Intensification, 2021, 160: 108264.
- [17] GALLUCCI F, BASILE A. A theoretical analysis of methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a ceramic membrane reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(18): 5050-5058.
- [18] SAMIMI F, HAMEDI N, RAHIMPOUR M R. Green methanol production process from indirect CO₂ conversion: RWGS reactor versus RWGS membrane reactor [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1): 102813.
- [19] 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.
- [20] LI H Z, QIU C L, REN S J, et al. Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels [J]. Science, 2020, 367: 667-671.
- [21] POTO S, AGUIRRE A, HUIGH F, et al. Carbon molecular sieve membranes for water separation in CO₂ hydrogenation reactions: Effect of the carbonization temperature [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 677: 121613.
- [22] TIAN C Y, HUANG A S. Synthesis of a Cu/Zn-BTC@LTA derivatived Cu-ZnO@LTA membrane reactor for CO₂ hydrogenation [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 662: 121010.
- [23] YUE W Z, LI Y H, WEI W, et al. Highly selective CO₂ conversion to methanol in a bifunctional zeolite catalytic membrane reactor [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(33): 18289-18294.
- [24] IWAKIRI I G. I, MIGUEL C V, MADEIRA L M. Modeling and simulation of a steam-selective membrane reactor for power-to-methanol [J]. Computers & Chemical Engineering, 2022, 156: 107555.
- [25] FARSI M, JAHANMIRI A. Dynamic modeling and operability analysis of a dual-membrane fixed bed reactor to produce methanol considering catalyst deactivation [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2927-2933.
- [26] OUNTAKSINKUL K, VAS-UMNUAY P, et al. Performance comparison of different membrane reactors for combined methanol synthesis and biogas upgrading [J]. Chemical Engineering and Processing—Process Intensification, 2019, 136: 191-200.
- [27] GALLUCCI F, FERNANDEZ E, CORENGIA P, et al. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 92: 40-66.
- [28] RAHIMPOUR M R, MAZINANI S, VAFERI B, et al. Comparison of two different flow types on CO removal along a two-stage hydrogen permselective membrane reactor for methanol synthesis [J]. Applied Energy, 2011, 88(1): 41-51.
- [29] RAHIMPOUR M R, LOTFINEJAD M. Co-current and countercurrent configurations for a membrane dual type methanol reactor [J]. Chemical Engineering & Technology, 2007, 31(1): 38-57.
- [30] DIETERICH V, WEIN N, SPLIETHOFF H, et al. Performance requirements of membrane reactors for the application in renewable methanol synthesis: A techno-economic assessment [J]. Advanced Sustainable Systems, 2022, 6(12): 2200254.
- [31] GALLUCCI F, VAN SINTANNALAND M, KUIPERS J A M. Theoretical comparison of packed bed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7142-7150.
- [32] RAHIMPOUR M R, RAHMANI F, BAYAT M. Contribution to emission reduction of CO₂ by a fluidized-bed membrane dual-type reactor in methanol synthesis process [J]. Chemical Engineering and Processing—Process Intensification, 2010, 49(6): 589-598.
- [33] RAHIMPOUR M R, BAYAT M, RAHMANI F. Dynamic simulation of a cascade fluidized-bed membrane reactor in the presence of long-term catalyst deactivation for methanol synthesis [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(14): 4239-4249.
- [34] GORBE J, LASOBRAS J, FRANCÉS E, et al. Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 164-168.
- [35] 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]. Catalysis Today, 2021, 364: 270-275.
- [36] 邢卫红, 汪勇, 陈日志, 等. 膜与膜反应器: 现状、挑战与机遇[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(9): 1469-1480.
XING W H, WANG Y, CHEN R Z, et al. Membranes and membrane reactors: state of the art, challenges, and opportunities [J]. Scientia Sinica (Chimica), 2014, 44(9): 1469-1480.
- [37] SONG G Q, ZHOU W J, LI C, et al. Semi-hollow LTA zeolite membrane for water permeation in simulated CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 678: 121666.
- [38] 李海鹏, 吴桐, 王琪, 等. 透水NaA分子筛膜强化的CO₂加氢高效制甲醇[J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2834-2842.

- LI H P, WU T, WANG Q, et al. Effective methanol production by CO₂ hydrogenation using water-permeable NaA zeolite membrane [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(5): 2834-2842.
- [39] PHAM Q H, GOUDELI E, SCHOLE S A. Carbon dioxide hydrogenation to methanol by flame-deposited CuO/ZrO₂-polymer membrane reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151442.
- [40] PRAŠNIKAR A, LINEC M, et al. Understanding membrane-intensified catalytic CO₂ reduction reactions to methanol by structure-based multisite micro-kinetic model [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 463: 142480.
- [41] HAMEDI H, BRINKMANN T. Rigorous and customizable 1D simulation framework for membrane reactors to, in principle, enhance synthetic methanol production [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(22): 7620-7629.
- [42] BAZMI M, GONG J, JESSEN K, et al. Waste CO₂ capture and utilization for methanol production via a novel membrane contactor reactor process: Techno-economic analysis (TEA), and comparison with other existing and emerging technologies [J]. *Chemical Engineering and Processing—Process Intensification*, 2024, 201: 109825.
- [43] LI Z T, TSOTSIS T T. Methanol synthesis in a high-pressure membrane reactor with liquid sweep [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570-571: 103-111.
- [44] ZEBARJAD F S, HU S, LI Z T, et al. Experimental investigation of the application of ionic liquids to methanol synthesis in membrane reactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(27): 11811-11820.
- [45] ZEBARJAD F S, GONG J W, LI Z T, et al. Simulation of methanol synthesis in a membrane-contactor reactor [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 661: 120677.
- [46] GONG J W, ZEBARJAD F S, JESSEN K, et al. An experimental and modeling study of the application of membrane contactor reactors to methanol synthesis using pure CO₂ feeds [J]. *Chemical Engineering and Processing—Process Intensification*, 2023, 183: 109241.
- [47] SAMIMI F, KABIRI S, RAHIMPOUR M R. The optimal operating conditions of a thermally double coupled, dual membrane reactor for simultaneous methanol synthesis, methanol dehydration and methyl cyclohexane dehydrogenation [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 19: 175-189.
- [48] RAHMANI F, HAGHIGHI M, ESTIFAEE P, et al. Simulation study of an auto-thermal double-membrane reactor for the simultaneous production of hydrogen and methanol: Comparison of two different hydrogen redistribution strategies along the reactor [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2017, 19(2): 115-124.
- [49] RAHIMPOUR M R, BAYAT M. Production of ultrapure hydrogen via utilizing fluidization concept from coupling of methanol and benzene synthesis in a hydrogen-permeable membrane reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(11): 6616-6627.

(上接第 97 页)

- [25] YOSHIDA Y, ISHII Y, KATO N, et al. Low-temperature phase transformation accompanied with charge-transfer reaction of polyiodide ions encapsulated in single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(36): 20454-20461.
- [26] BENESI H A, HILDEBRAND J H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71(8): 2703-2707.
- [27] CHENG P Y, ZHONG D, ZEWAIL A H. Microscopic solvation and femtochemistry of charge-transfer reactions: The problem of benzene(s)-iodine binary complexes and their solvent structures [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 242(4/5): 369-379.
- [28] 骆万兴, 刘希光, 曲荣君, 等. 碘吸附材料的吸附类型综述 [J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2009, 25(2): 165-170.
- LUO W X, LIU X G, QU R J, et al. Summary of the types of iodine absorption materials [J]. *Ludong University Journal (Natural Science Edition)*, 2009, 25(2): 165-170.
- [29] GOSWAMI A, GARAI M, BIRADHA K. Interplay of halogen bonding and hydrogen bonding in the cocrystals and salts of dihalogens and trihalides with N,N'-bis(3-pyridylacrylamido) derivatives: Phosphorescent organic salts [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(4): 2175-2188.
- [30] ORDINARTSEV A A, PETROV A A, LYSENKO K A, et al. Crystal structure of new formamidinium triiodide jointly refined by single-crystal XRD, Raman scattering spectroscopy and DFT assessment of hydrogen-bond network features [J]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2021, 77: 692-695.
- [31] SCHLAMADINGER D E, DASCHBACH M M, GOKEL G W, et al. UV resonance Raman study of cation- π interactions in an indole crown ether [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(4): 633-638.
- [32] WU Y H, WANG Q, CHEN Y T, et al. Stable perovskite solar cells with 25.17% efficiency enabled by improving crystallization and passivating defects synergistically [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(11): 4700-4709.
- [33] LAN Y S, TONG M M, YANG Q Y, et al. Computational screening of covalent organic frameworks for the capture of radioactive iodine and methyl iodide [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(33): 4920-4926.
- [34] LAMBERTS K, HANDELS P, ENGLERT U, et al. Stabilization of polyiodide chains via anion...anion interactions: Experiment and theory [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(21): 3832-3841.
- [35] CAVALLO G, METRANGOLO P, MILANI R, et al. The halogen bond [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(4): 2478-2601.