

基于混合导体 CO₂ 渗透膜反应器的碳捕集耦合甲烷干重整反应乔相评¹, 童菁菁¹, 刘槟妍¹, 郑岩岩¹, 庄馥蔚¹, 王淑琦¹, 卢子腾¹, 刘富亮², 袁 东²

(1. 大连海事大学交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026;

2. 特种化学电源全国重点实验室, 贵州梅岭电源有限公司, 贵州 遵义 563003)

摘 要: 甲烷干重整(DRM)反应是一种将甲烷和二氧化碳转化为合成气的重要技术, 具有显著的环保和经济效益。然而, DRM 反应面临二氧化碳成本高等问题, 本工作提出了一种基于高温混合导体二氧化碳渗透膜(MOCC 膜)反应器的新型技术路线, 可利用工业气源捕集的二氧化碳原位与 DRM 反应耦合生成合成气, 实现了二氧化碳的捕集与资源化利用及甲烷的高效转化。膜反应器采用氧化钆掺杂的氧化铈多孔骨架复合锂钠二元共晶碳酸盐双相膜, 负载 LaNi_{1-x}Cu_xO_{3-δ} 钙钛矿型催化剂。850 °C、负载 LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} 催化剂时, 针对模拟烟气和模拟碳基固体氧化物燃料电池(SOFC)阳极尾气 2 种气源, 甲烷转化率分别达到 97.31%和 95.51%, 二氧化碳转化率分别达到 98.34%和 78.49%, 一氧化碳的生成速率分别为 2.39 mL·cm⁻²·min⁻¹ 和 2.93 mL·cm⁻²·min⁻¹, 氢气的生成速率分别为 1.44 mL·cm⁻²·min⁻¹ 和 1.38 mL·cm⁻²·min⁻¹。长期稳定性测试表明, 该膜反应器在 60 h 内性能无明显衰减, 展现出良好的应用前景。本工作为二氧化碳捕集与甲烷高效转化提供了新的技术路径, 对实现“双碳”目标具有重要意义。

关键词: 混合导体膜; 二氧化碳捕集; 甲烷干重整; 钙钛矿催化剂; 二氧化碳资源化利用

中图分类号: TQ051.893; O643.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2973-11

网络出版时间: 2025-09-02



甲烷是重要的能源与化工原料, 相比煤炭、石油等化石原料, 其能量密度更高、污染小且储量丰富^[1]。甲烷重整反应制合成气(CO 和 H₂ 的混合物)是甲烷清洁高效利用的重要技术之一。合成气可用于制氢、化工合成、燃烧及用作固体氧化物燃料电池(SOFC)的燃料气^[2-5]。特别是用于 SOFC 时, 可将燃料气的化学能直接转化为电能, 是实现碳基燃料清洁高效利用的重要途径之一^[6]。

甲烷重整反应主要有以下几类^[7-10]: 1) 甲烷水蒸气重整(SMR; CH₄ + H₂O = 3H₂ + CO; 焓变 ΔH_{1073 K} = 225 kJ·mol⁻¹); 2) 甲烷部分氧化重整(POM; CH₄ + 1/2O₂ = CO + 2H₂; ΔH_{1073 K} = -38.2 kJ·mol⁻¹); 3) 甲烷自热重整(ATR; 是 SMR 和 POM 的结合); 4) 甲烷干重整(DRM; CH₄ + CO₂ = 2CO + 2H₂; ΔH_{1073 K} = 261 kJ·mol⁻¹)。SMR 反应是利用水蒸气作为氧化剂与 CH₄ 反应, 能耗高且不利于小型化, 同时副反应会生成大量 CO₂, 需要额外对 CO₂ 进行分离。POM

反应使用氧气作为氧化剂, 为强放热反应, 甲烷易被深度氧化, 且存在催化剂飞温的风险, 对反应器热管理要求高。ATR 结合了 SMR 和 POM 2 种反应, 巧妙利用 2 种反应的吸热、放热来维持总体的反应热需求, 但该过程对操作条件与催化剂要求较高。DRM 反应以较为温和的 CO₂ 为氧化剂, 避免了甲烷的深度氧化, 且该反应为吸热反应并伴随产物体积膨胀, 适合高温低压。同时, DRM 反应可同时转化 2 种温室气体, 也是 CO₂ 资源化利用的重要手段之一, 对实现“碳中和”目标有重要意义。

当前, 影响 DRM 反应商业化的主要问题是纯 CO₂ 成本高和催化剂易积碳失活^[11]。目前, 工业制取 CO₂ 主要通过煅烧石灰石, 成本较高, 若能使用碳捕集得到的 CO₂, 如烟气中捕集的 CO₂ 或碳基 SOFC 阳极尾气中捕集的 CO₂, 可解决 DRM 反应 CO₂ 来源成本高的问题, 同时完成了 CO₂ 的资源化利用, 为实现“双碳”目标提供了新的技术路线。

收稿日期: 2025-03-12。 修订日期: 2025-04-03。

基金项目: 特种化学电源全国重点实验室开放课题资助项目(A342-JS-2025-0030); 催化基础国家重点实验室开放基金课题(N-22-01); 大连海事大学博联基金项目(34036507)。

第一作者: 乔相评(2000), 男, 硕士研究生。

通信作者: 童菁菁(1987), 女, 博士, 讲师。

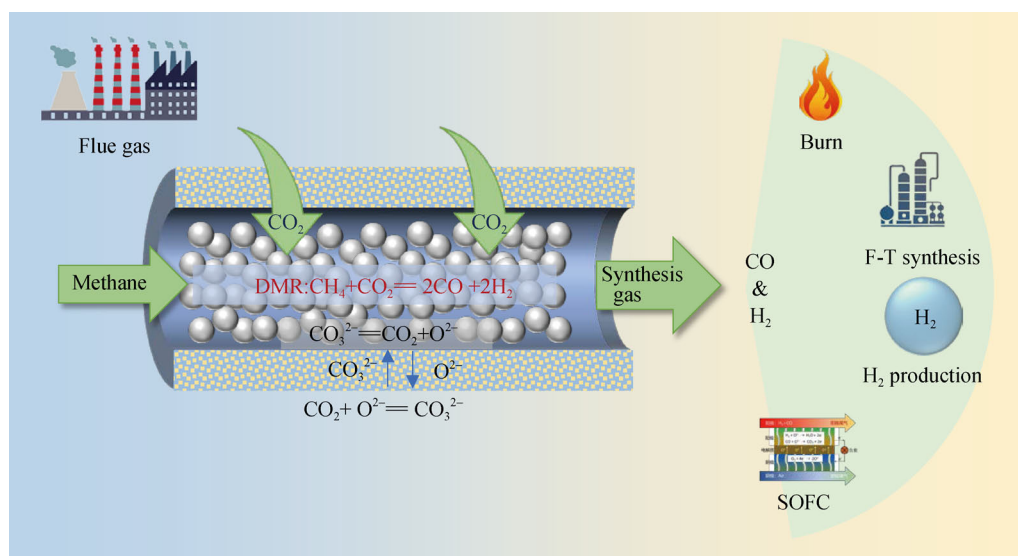
Received date: 2025-03-12. Revised date: 2025-04-03.

First author: QIAO Xiangping (2000-), male, Master candidate.

E-mail: qxpdlmu.edu.cn@dlmu.edu.cn

Correspondent author: TONG Jingjing (1987-), female, Ph.D, Lecturer.

E-mail: tongjingjing@dlmu.edu.cn

图1 CO₂ 渗透膜反应器用于碳捕集耦合甲烷干重整反应Fig. 1 CO₂ permeation membrane reactor for carbon capture coupled with methane dry reforming reaction

本工作设计使用混合导体 CO₂ 渗透膜反应器，从模拟烟气或模拟碳基 SOFC 阳极尾气中捕获 CO₂，然后在膜反应器中原位与甲烷进行干重整反应。该设计耦合了碳捕集与甲烷干重整反应，用于烟气中 CO₂ 的捕集与原位转化，或用于碳基 SOFC 阳极尾气循环处理时有独特的优势。

CO₂ 渗透膜反应器是近年来发展起来的一种高温 CO₂ 分离技术^[12–13]，其分离–反应耦合机理如图 1 所示。本工作采用混合氧离子–碳酸根离子导体膜 (MOCC 膜)。该膜由多孔氧离子导体陶瓷骨架 (如 SDC，氧化钐掺杂氧化锆) 与锂钠二元共晶碳酸盐 (MC) 复合而成，以膜两侧 CO₂ 分压差为渗透驱动力。其分离–反应耦合机理为：供给侧反应，CO₂ 与氧离子 (O^{2–}) 在膜表面反应生成碳酸根离子 (CO₃^{2–})，即 $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$ ；渗透侧反应，CO₃^{2–} 分解释放 CO₂ 并再生 O^{2–}，即 $\text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$ 。CO₂ 在膜反应器中催化剂的作用下发生耦合反应。在此过程中，O^{2–} 通过陶瓷骨架传导，CO₃^{2–} 通过熔融盐相传导，形成双相离子协同传输机制。与传统分离膜依赖溶解扩散或分子筛分不同，MOCC 膜通过离子传导机制不受罗宾逊效应 (一种选择性和渗透性相互制约的关系) 影响，且可在高温 (>650 °C) 下稳定运行，尤其适用于工业废气中 CO₂ 的原位捕集与转化。

例如，Pang 等^[14]在负载 Ni–Ca/SDC 催化剂的 MOCC 膜反应器中实现了 CO₂ 捕获与甲烷化反应的耦合。Pang 等系统地研究了膜反应器的性能，并与

传统的固定床反应器进行了比较，结果表明：膜反应器的性能高于固定床反应器的性能，因为膜反应器可以通过双相膜部分去除甲烷氧化过程产生的水蒸气，从而促进反应向右进行，且该反应在 32 h 内没有明显的降低。Chen 等^[15]在 MOCC 膜反应器中负载 LaNiO₃ 催化剂，从含 CO₂ 的气体混合物中分离 CO₂ 并原位耦合加氢反应制备 CO，750 °C 下实现了 56.8% 的 CO₂ 转化率和 2.41 mL·cm^{–2}·min^{–1} 的 CO 生成速率，并且 70 h 内没有明显的性能降低迹象。Zhang 等^[16]通过 GDC–MC (GDC，氧化钆掺杂氧化锆) 双相膜负载 Ni–Mg–Pt 或 LaFe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3–δ} 催化剂，实现了膜反应器直接捕获 CO₂ 的同时高效制备合成气，该膜反应器可稳定运行 200 h。

膜反应器中催化剂的种类直接影响 DRM 反应的性能和抗积碳性。贵金属催化剂虽具有高活性和抗积碳等优点，但其价格昂贵不利于其商业化应用^[17–18]。镍基催化剂在 DRM 反应中展现出可媲美贵金属催化剂的催化活性，但普通镍基催化剂在反应过程中易发生烧结和积碳问题^[19–24]，限制了其工业应用。钙钛矿型氧化物催化剂由于其特殊的晶体结构，具有较强的稳定性和较高的催化活性。研究表明在 LaNiO₃ 的 A 位或 B 位进行不同元素的掺杂改性，可调整其酸碱性、增加氧空位和促进晶格氧的转移，从而提高催化剂的催化活性并增强其抗积碳能力^[25–27]。Shahnazi 等^[26]通过在 LaNiO₃ 的 B 位掺杂 Mn 制备了 LaNi_{0.4}Mn_{0.6}O_{3–δ} 催化剂用于 DRM 反应，研究证明了 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的可逆转变可

以增加催化剂的迁移率, 并且在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下稳定性测试的结果表明在 10 h 内 CH_4 转化率保持在 90% 左右, CO_2 转化率稳定在 85% 左右。Kim 等^[25]制备了掺杂 Mn 和 Co 的 $\text{LaNi}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂, 在 0.1 MPa 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、通入气体总计 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (CH_4 : CO_2 : O_2 体积比为 1.00: 1.05: 1.00) 和 $12\ 000\text{ mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 空速的条件下, 进行了 DRM 反应性能测试, 结果表明掺杂后的催化剂在 14 h 内 CH_4 转化率保持在 94%, CO_2 转化率保持在 92%。

本工作构建由 $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.9}\text{-(Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ 双相 MOCC 膜和 Cu 掺杂的 LaNiO_3 催化剂组成的膜反应器, 用于耦合 CO_2 捕获与原位 DRM 反应, 并系统研究 CO_2 捕获速率、 CO_2 转化率、 CH_4 转化率和 CO 、 H_2 生成速率等一系列性能。

1 实验

1.1 混合导体膜的制备

混合导体膜采用 $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.9}(\text{SDC})$ 作为多骨架, 采用 $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ 作为 MC。SDC 粉体采用共沉淀法制备, 以金属硝酸盐为原料, 按化学计量比分别称取 $27.78\text{ g Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $7.11\text{ g Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 放入去离子水中形成混合溶液; 以 NaCO_3 溶液为沉淀剂, 采取反向滴定的方法将金属硝酸盐溶液缓慢滴加到沉淀剂溶液中, 得到的絮状沉淀物前驱体经洗涤、过滤干燥后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h, 得到 SDC 陶瓷粉体。以 40% (体积分数) 的炭黑为造孔剂, 将 SDC 陶瓷粉体和炭黑均匀混合后干压成圆片状, 经过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 排碳并在 $1475\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 后得到多孔 SDC 陶瓷骨架。

按摩尔比为 52:48 分别称取 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 粉体, 通过固相合成法合成锂钠二元共晶碳酸盐。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ 为熔融态时, 将多孔 SDC 骨架浸渍于熔融盐中约 2 h, 待熔融盐充分浸润并填满 SDC 的孔隙后将其从熔融盐中提拉取出, 并随炉缓慢冷却至室温, 用砂纸打磨去除表面残留的碳酸盐后, 得到厚度约 0.9 mm , 直径约 17 mm 的致密 SDC-MC 双相 MOCC 膜。

1.2 镍基钙钛矿催化剂 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的制备

设计制备 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LNC) 系列催化剂, 分别制备 LaNiO_3 、 $\text{LaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{LaNi}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 。采用共沉淀法制备催化剂粉体, 按照化学计量比将 $8.66\text{ g La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 4.65 g

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 $0.96\text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 山东科源生化有限公司) 与 400 mL 去离子水混合, 置于磁力搅拌器上搅拌溶解, 直至形成硝酸盐溶液。采用 Na_2CO_3 和 NaOH (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 作为沉淀剂, 将硝酸盐混合溶液缓慢滴加至不断搅拌的沉淀剂溶液中, 得到 LNC 前驱体, 将前驱体洗涤干燥后在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, 得到 LNC 催化剂。最后, 催化剂经造粒后制成尺寸为 $0.4\sim 1.0\text{ mm}$ 的颗粒。

1.3 材料的表征

使用 X 射线衍射仪 (日本理学株式会社, D/MAX2500PC) 对材料进行物相分析。X 射线源为 Cu-K_α 辐射, 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $8\text{ }^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜 (德国 Zeiss, Sigma 500) 二次电子像观察膜运行前后表面、断面的微观形貌和催化剂适用前后的微观形貌。采用激光粒度分布仪 (丹东百特仪器有限公司, BT-9300SE) 表征催化剂的粒度分布。

1.4 催化剂性能测试

采用直径为 6 mm 的石英固定床反应器表征制备的 4 个组分 LNC 催化剂用于甲烷干重整反应的催化性能。向固定床反应器中装载约 0.8 g 催化剂, 通入 $28\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{Ar}$ 、 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{CH}_4$ 、 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{CO}_2$, 反应后的气体直接通入气相色谱进行在线分析。分别测试 4 个组分催化剂在不同温度下 CH_4 和 CO_2 的转化率、 CO 和 H_2 的生成速率。

1.5 MOCC 膜反应器用于 CO_2 捕集耦合甲烷干重整反应的性能测试

将直径约 17 mm 、厚度约 0.9 mm 的圆片状 SDC-MC MOCC 膜封装在实验室自制的膜反应器测试装置中, 催化剂置于膜反应器中 CO_2 渗透侧靠近膜表面的位置。膜供给侧持续通入 N_2 和 CO_2 的混合气 (模拟烟气基本成分) 或 N_2 、 CO_2 、 H_2 和 CO 的混合气 (模拟碳基燃料电池阳极尾气基本成分), 渗透侧采用 Ar 为吹扫气和载气, CH_4 为反应气。膜两侧的气体流速通过质量流量计 (大连中嘉瑞霖流体技术科技有限公司 S49 33/MT) 精确控制, 膜渗透侧气体成分与含量通过气相色谱 (常州磐诺仪器 Panna A60) 在线分析。

1.5.1 未耦合反应时 CO_2 渗透通量测试与计算方法 未耦合反应时, 渗透侧用纯 Ar 吹扫, CO_2 渗透通量 (J_{CO_2}) 根据色谱测定的膜渗透测 CO_2 含量计算得出, 计算公式如下:

$$J_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{Ar}} C_{\text{CO}_2}}{S(1 - C_{\text{CO}_2} - C_{\text{others}})} \quad (1)$$

式中: C_{CO_2} 为气相色谱测得的膜渗透侧出口气体的 CO_2 浓度; C_{others} 为除 CO_2 和 Ar 外其他气体的含量, 在膜气密性良好的情况下 C_{others} 一般为 0; F_{Ar} 为吹扫气 Ar 的流速; S 为 MOCC 膜的有效面积。为保证实验数据准确, 每个条件至少稳定运行 30 min 以上后进行测试, 并连续测试 3 次取平均值。

1.5.2 CO_2 捕集耦合 DRM 反应性能测试 反应后出口气体中各组分气体的产率(P_{H_2} 、 P_{CO} 、 P_{CO_2} 、 P_{CH_4})通过色谱测试各组分的体积分数后再通过式(2)~式(5)计算得出。

$$P_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2}}{(1 - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}_2} - C_{\text{N}_2})} \times \frac{F_{\text{Ar}}}{S} \quad (2)$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}}{(1 - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}_2} - C_{\text{N}_2})} \times \frac{F_{\text{Ar}}}{S} \quad (3)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{(1 - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}_2} - C_{\text{N}_2})} \times \frac{F_{\text{Ar}}}{S} \quad (4)$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4}}{(1 - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{H}_2} - C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}_2} - C_{\text{N}_2})} \times \frac{F_{\text{Ar}}}{S} \quad (5)$$

式中: C_{H_2} 、 C_{CH_4} 、 C_{CO_2} 和 C_{CO} 分别是出口气中测得的 H_2 、 CH_4 、 CO_2 和 CO 的体积分数; F_{Ar} 为通入渗透侧的 Ar 的流速; S 为膜的有效面积。

CO_2 捕集耦合 DRM 反应性能通过测算 CH_4 与 CO_2 的转化率、 CO 与 H_2 产率与选择性、 CO 与 H_2 比例, 以及 CO_2 渗透通量来表征。 CH_4 转化率 X_{CH_4} 和 CO_2 转化率 X_{CO_2} 由式(6)与式(7)计算。

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{F_{\text{CH}_4}(\text{in}) - F_{\text{CH}_4}(\text{out})}{F_{\text{CH}_4}(\text{in})} \times 100\% = \quad (6)$$

$$\frac{F_{\text{CH}_4}(\text{in}) - P_{\text{CH}_4} \times S}{F_{\text{CH}_4}(\text{in})} \times 100\%$$

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{F_{\text{CO}_2}(\text{total}) - F_{\text{CO}_2}(\text{out})}{F_{\text{CO}_2}(\text{total})} \times 100\% = \quad (7)$$

$$\frac{F_{\text{CO}_2}(\text{total}) - P_{\text{CO}_2} \times S}{F_{\text{CO}_2}(\text{total})} \times 100\%$$

式中: $F_{\text{CH}_4}(\text{in})$ 和 $F_{\text{CH}_4}(\text{out})$ 分别是流入和流出系统的甲烷流量; $F_{\text{CO}_2}(\text{total})$ 和 $F_{\text{CO}_2}(\text{out})$ 分别是计算的总 CO_2 渗透量[计算方法见式(10)]和出口气中 CO_2 流量[计算方法见式(4)]。

H_2 生成速率 P_{H_2} 和 CO 生成速率 P_{CO} 分别等于

H_2 和 CO 的口气体产率[式(2)、式(3)]。 CO 与 H_2 的生成比例(ρ)按照式(8)计算:

$$\rho(\text{CO}/\text{H}_2) = P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2} \quad (8)$$

H_2O 的产率 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 按照整个反应中 H 元素平衡计算, 具体计算公式:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{4F_{\text{CH}_4}(\text{in})}{S} - 4P_{\text{CH}_4} - 4P_{\text{C}_2\text{H}_4} - 6P_{\text{C}_2\text{H}_6} - 2P_{\text{H}_2}}{2} \quad (9)$$

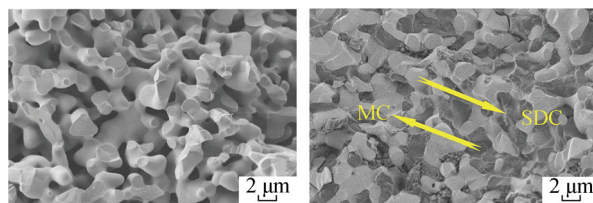
当发生耦合反应时 CO_2 的渗透通量 J_{CO_2} 根据整个反应的氧平衡计算:

$$J_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} + \frac{1}{2}(P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}}) \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 SDC-MC MOCC 膜的微观结构

图 2a 和图 2b 分别展示了多孔 SDC 骨架和 SDC-MC MOCC 膜断面的扫描电子显微镜照片。由图 2a 可见, 多孔 SDC 骨架孔结构分布均匀且均为连通孔, 孔径约为 2~10 μm 。图 2b 中较深部分为碳酸盐相, 较浅部分为 SDC 相, 碳酸盐完全填充了 SDC 骨架的孔隙, 形成了致密结构。双相 MOCC 膜的致密性是保持气密性和维持膜两侧分压差的关键。



(a) Porous SDC matrix

(b) Cross section of SDC-MC MOCC membrane

图 2 多孔 SDC 骨架和 SDC-MC MOCC 膜断面扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM images of porous SDC matrix and cross section of SDC-MC MOCC membrane

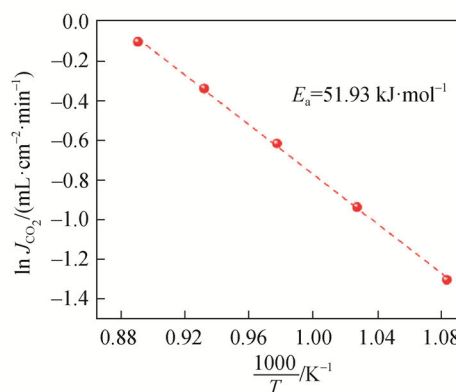
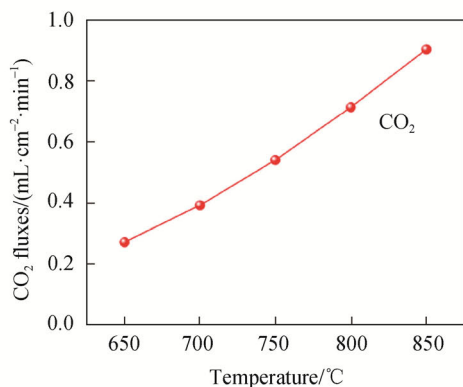
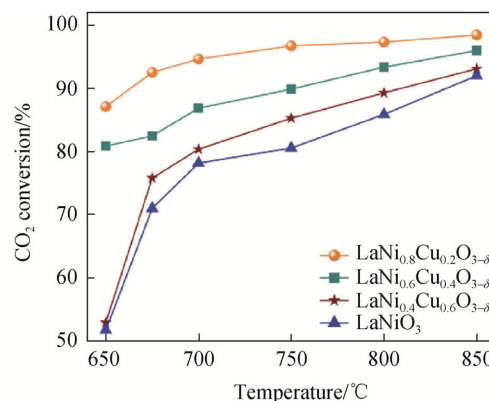
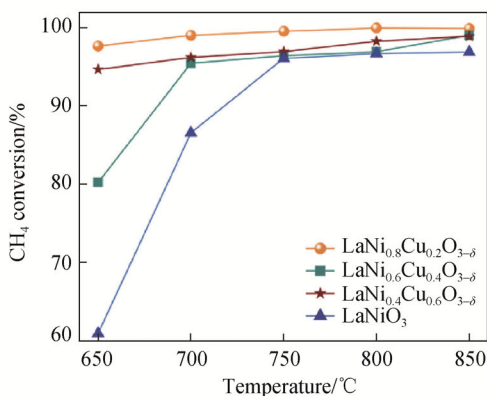
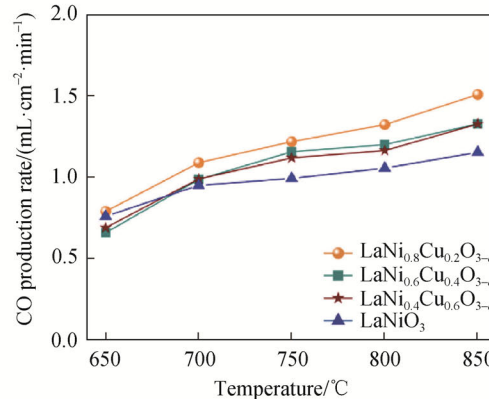
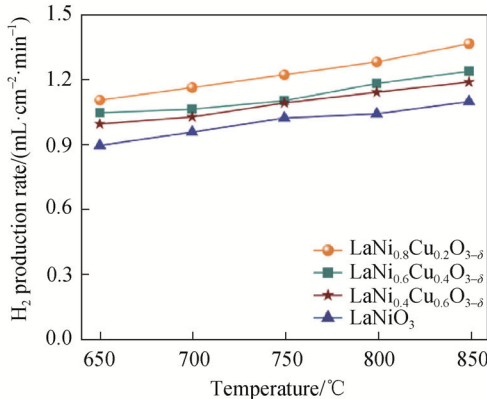
2.2 SDC-MC MOCC 膜反应器的二氧化碳渗透性能测试

未耦合反应时, 膜反应器 CO_2 渗透通量随温度的变化如图 3a 所示, 该条件下使用 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 纯 Ar 作为吹扫气, 供给气为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 与 CO_2 的混合气, 其中 N_2 占 60%(体积分数), CO_2 占 40%。随着温度从 650 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 850 $^{\circ}\text{C}$, CO_2 通量分别从 $0.27 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $0.90 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 表明 SDC-MC 膜的 CO_2 渗透是一个热力学主导的过程。图 3b 为 CO_2 渗透通量对应的 Arrhenius 关系图, 通过计算可知 CO_2 渗透活化能约为 $51.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.3 LNC 系催化剂催化 DRM 反应性能测试

设计制备了 4 种镧镍基催化剂 LaNiO₃、LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ}、LaNi_{0.6}Cu_{0.4}O_{3-δ} 与 LaNi_{0.4}Cu_{0.6}O_{3-δ}, 利用固定床反应器测试其在甲烷干重整反应中的催化性能。850 °C 时, 在 LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} 催化剂的催化下的 CH₄ 和 CO₂ 转化率最高, 分别为 99.8% 和 98.4%, 如图 4a 和图 4b 所示。在 LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} 催化剂的催化下的 H₂ 和 CO 生成速率也为 4 种组

分中最高, 分别为 1.36 mL·min⁻¹ 和 1.50 mL·min⁻¹, 如图 4c 和图 4d 所示。相比之下, 未掺杂的 LaNiO₃ 催化剂催化性能最低, 说明 Cu 元素的掺杂提高了催化剂的催化性能。但是 LaNi_{0.6}Cu_{0.4}O_{3-δ} 与 LaNi_{0.4}Cu_{0.6}O_{3-δ} 的催化性能减弱。结果表明, LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} 催化剂的催化性能明显优于其他 LNC 系催化剂, 故选择该催化剂进行后续的膜反应器实验。

(a) CO₂ fluxes of the SDC-MC MOCC membrane vs. temperature(b) Arrhenius plot of CO₂ fluxes of the SDC-MC MOCC membrane图 3 SDC-MC 膜 CO₂ 通量与温度的关系Fig. 3 CO₂ fluxes of the SDC-MC membrane vs. temperature and its Arrhenius plot(a) CH₄ conversion vs. temperature over different catalysts(b) CO₂ conversion vs. temperature over different catalysts(c) H₂ production rate vs. temperature over different catalysts

(d) CO production rate vs. temperature over different catalysts

图 4 固定床反应器中负载不同组分 LNC 催化剂时 CH₄ 转化率、CO₂ 转化率、H₂ 生成速率和 CO 生成速率与温度的关系
 Fig. 4 Relationship between CH₄ conversion rate, CO₂ conversion rate, H₂ production rate, and CO production rate with temperature in fixed-bed reactors loaded with LNC catalysts containing different components

2.4 膜反应器用于碳捕集与 DRM 反应耦合的性能研究

2.4.1 膜反应器用于模拟烟气碳捕集与 DRM 反应耦合的性能 SDC-MC MOCC 膜反应器供给侧通入流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 $60\% \text{N}_2$ – $40\% \text{CO}_2$ 模拟烟气, 渗透侧通入流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $3.5\% \text{CH}_4$ (其余为 Ar) 的混合气为反应气, 反应器中负载 LNC 催化剂。图 5a 展示了在 $650 \sim 850^\circ \text{C}$ 内, SDC-MC MOCC 膜反应器用于模拟烟气碳捕集与 DRM 反应耦合的性能随温度的关系。 CH_4 的转化率、 CO 与 H_2 的生成速率均随着膜反应器温度的升高而升高。当超过 800°C , H_2 生成速率在 $1.34 \sim 1.44 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, CO 生成速率在 $1.89 \sim 2.39 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 并且在 850°C 时, CH_4 的转化率为 97.31% , 本工作的 DRM 反应性能优于已报道的 GDC-MC 膜反应器^[17]。 CO_2 的转化率是通过监测反应出口气 CO_2 的剩余量计算, CO_2 转化率约为 98.34% , 850°C 时略有降低。图 5b 为耦合反应时, 经计算的 CO_2 的渗透通量随温度的变化。不考虑副反应的情况下, CO_2 的渗透量等于反应消耗的 CO_2 和剩余的 CO_2 之和。剩余的

CO_2 可通过气相色谱直接测量, 由于可能发生的 RWGS 反应($\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$)及副反应 $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, 消耗的 CO_2 量难以确定。为解决此问题, 采用氢平衡法, 首先根据消耗的 CH_4 及通过 GC 测得的生成 H_2 量, 计算出生成 H_2O 的量, 再根据氧平衡计算出消耗的 CO_2 量, 计算公式如式(10)所示, 结果如图 5b 所示。 CO_2 渗透通量随温度增加而增加, 从 650°C 时的 $0.43 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 850°C 时的 $1.52 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 。对比未耦合反应时(图 3 a), CO_2 渗透通量提高了约 1.7 倍, 说明膜反应器耦合 DRM 反应后, CO_2 作为反应物原位被 DRM 反应消耗, 从而增加了膜两侧 CO_2 渗透驱动力, 提升了 CO_2 的渗透速度。

图 5c 为膜反应器出口气经色谱分析并计算后的所有气体的产率, 出口气体包括: 未反应的 CH_4 , 未反应或副反应生成的 CO_2 , 以及产物 CO 、 H_2 和 H_2O 。注意 H_2O 产率是通过 H、O 质量守恒计算的, 其在进入气相色谱仪之前被冷凝分离[计算方法见式(9)]。出口气中 CH_4 产率即 CH_4 反应后的剩余量, 随着温度升高 CH_4 反应的也更加彻底, 所以 CH_4 剩

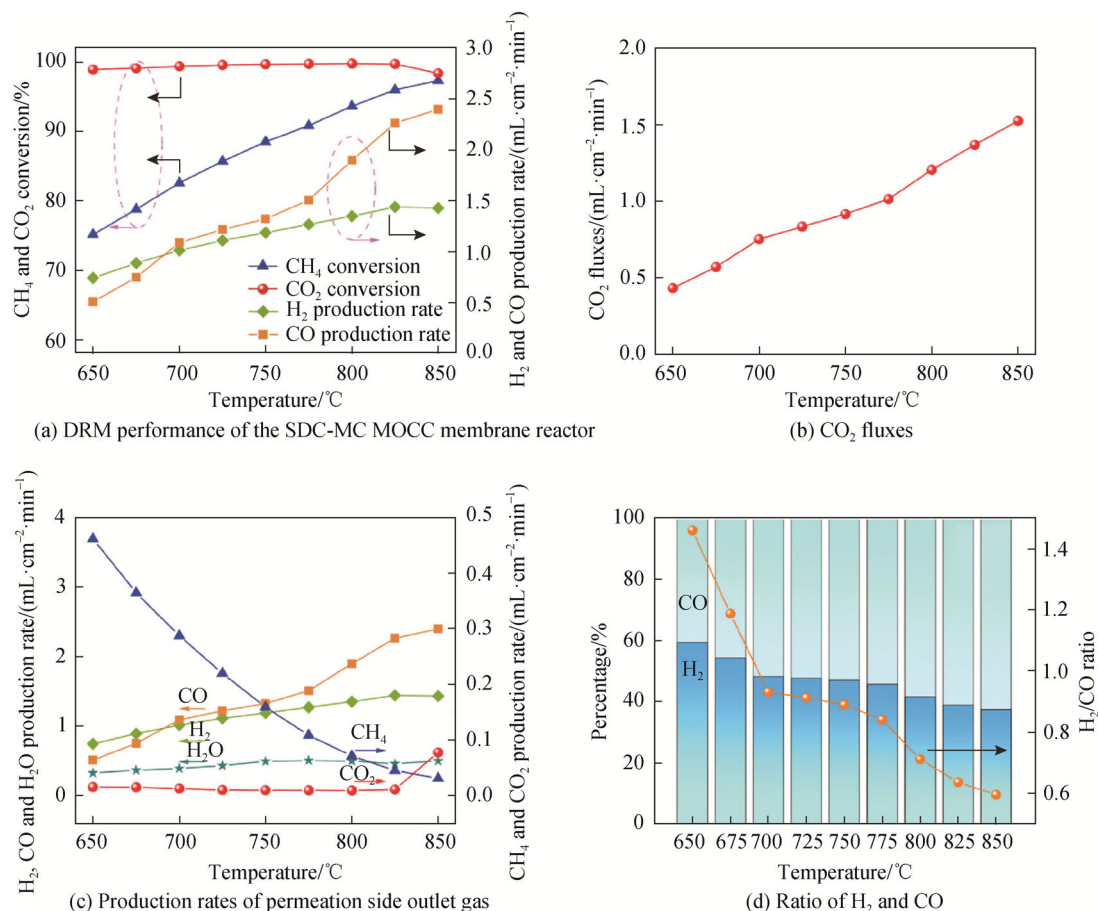


图 5 SDC-MC MOCC 膜反应器用于模拟烟气碳捕获与 DRM 反应耦合的性能与温度的关系

Fig. 5 Performance of carbon capture from the simulated flue gas coupling with DRM reaction in the SDC-MC MOCC membrane reactor vs. temperature

余量不断下降。CO₂ 由膜渗透得到, 650~825 °C 几乎全部参与反应, 850 °C 时由于副反应受到抑制, 减少了 CO₂ 的消耗, 同时高温 CO₂ 渗透量增加, 所以出口气剩余的 CO₂ 含量增加。CO 和 H₂ 的生成速率均随温度的增加而增加, 但 CO 增加较快, H₂ 增加较为平缓。根据 DRM 反应方程, H₂ 与 CO 的生成比例为 1:1, 但是实际两者比值不为 1。图 5d 显示不同温度下 H₂ 与 CO 生成速率的比值用 H₂/CO 表示, 在小于 700 °C 时 H₂/CO 大于 1, 这是由于水汽变换副反应的影响, 使 CO 比例降低 H₂ 的比例增加; 在大于 700 °C 时 H₂/CO 小于 1, 这是因为在温度超过 700 °C 时, 逆水汽变换反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$, 如图 6 所示, 反应自发进行, 导致 H₂ 和 CO 的比例小于 1^[28]。

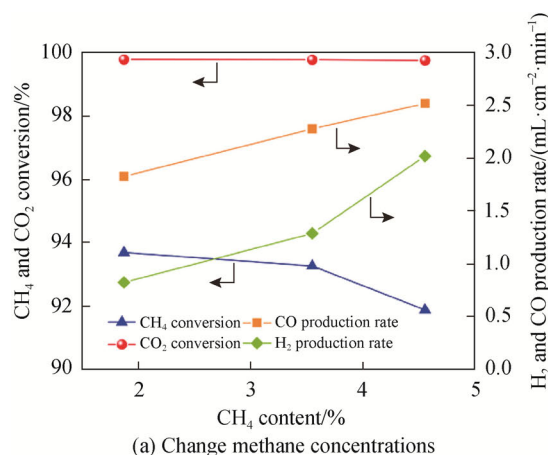


图 7 改变反应物浓度和吹扫测流速对膜反应器性能的影响

Fig. 7 Effects of changing reactant concentration and sweep gas flow rate on membrane reactor performance

在 825 °C 恒温、1 个大气压、5625 h⁻¹ 空速的条件下, 分别考察了吹扫侧甲烷浓度(1.87%、3.55%、4.56%)及流速(20、30、50 mL/min)对 CO₂ 转化率、CH₄ 转化率及 H₂、CO 生成速率的影响。实验数据为: 如图 7a 所示, 随 CH₄ 浓度增加, CO₂ 转化率几乎不变, 渗透过来的 CO₂ 基本完全参与反应。CH₄ 转化率从 93.68% 降至 91.87%, H₂ 生成速率从 0.82 mL·cm⁻²·min⁻¹ 增至 2.02 mL·cm⁻²·min⁻¹, CO 生成速率从 1.82 mL·cm⁻²·min⁻¹ 增至 2.51 mL·cm⁻²·min⁻¹。如图 7b 所示, 当吹扫测流速从 20 mL·min⁻¹ 增至 50 mL·min⁻¹ 时, CO₂ 转化率从 99.81% 降至 99.75%, 表明膜反应器在高流速下仍能维持高效 CO₂ 捕集。CH₄ 转化率从 94.98% 下降至 87.97%, 是因为高流速缩短反应物停留时间, 导致 CH₄ 未充分转化即排出。H₂ 生成速率从 2.24 mL·cm⁻²·min⁻¹ 降至 0.83 mL·cm⁻²·min⁻¹; CO 生成速率从 3.16 mL·cm⁻²·min⁻¹ 降至 1.81 mL·cm⁻²·min⁻¹。产物生成速率与流速呈负

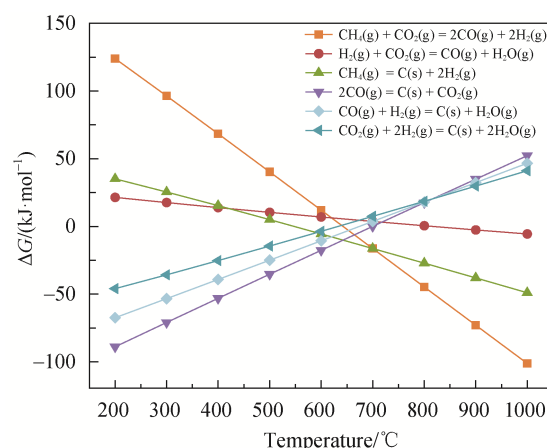
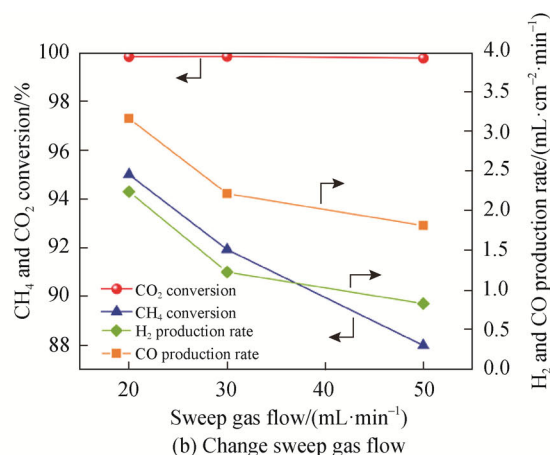


图 6 DRM 反应与其他副反应的吉布斯自由能与温度的关系
Fig. 6 Gibbs free energy vs. temperature of the DRM reaction and other side reactions



相关, 符合传质限制理论。

2.4.2 膜反应器用于模拟燃料电池阳极尾气碳捕集与 DRM 反应耦合的性能 SDC-MC MOCC 膜反应器用于模拟燃料电池阳极尾气碳捕集与 DRM 反应耦合时, 膜供给侧通入流速为 50 mL·min⁻¹ 的 40% CO₂、2% CO、2% H₂、20% N₂ 和 36% Ar 混合气体, 渗透侧通入流速为 30 mL·min⁻¹、3.5% CH₄ (其余为 Ar) 的混合气为反应气, 反应器中负载 LNC 催化剂。图 8a 展示了在 650~850 °C, SDC-MC MOCC 膜反应器用于模拟碳基燃料电池阳极尾气碳捕集与 DRM 反应耦合的性能随温度的关系。CH₄ 的转化率、CO 与 H₂ 的生成速率均随着膜反应器温度的升高而升高。当超过 800 °C 时, H₂ 生成速率在 1.35~1.38 mL·cm⁻²·min⁻¹, CO 生成速率在 2.74~2.93 mL·cm⁻²·min⁻¹, 并且在 850 °C 时, CH₄ 的转化率为 95.51%, CO₂ 转化率约为 78.49%。CH₄ 与 CO₂ 的转化率、CO 与 H₂ 的生成速率趋势均与用于烟气

碳捕获时相同, 但 CO 的产率增加了, 而 H_2 的产率相对减少了, 特别是在 750°C 以上, 这是由于 CO_2 的渗透增加, 在高温下促进了逆水气变换反应的发生, 额外消耗了 H_2 生成了 CO 。 CO_2 的渗透通量如图 8b 所示, 由于供给侧为还原性气氛, 两边氧分压梯度增加促进了 MOCC 膜中 O^{2-} 的传导, 从而促进

了 CO_2 的渗透通, 图 8b 中所示的 CO_2 渗透通量明显高于图 5b 中 CO_2 的渗透通量。随着温度升高 CO_2 的透量不断增加, 而另一反应物 CH_4 的量并没有增加, 所以 CO_2 在温度较低时渗透通量虽低但转化率高, 而高温下 CO_2 渗透量的增加大于与 CH_4 反应量的增加, 反而表现为 CO_2 转化率下降, 如图 8a 所示。

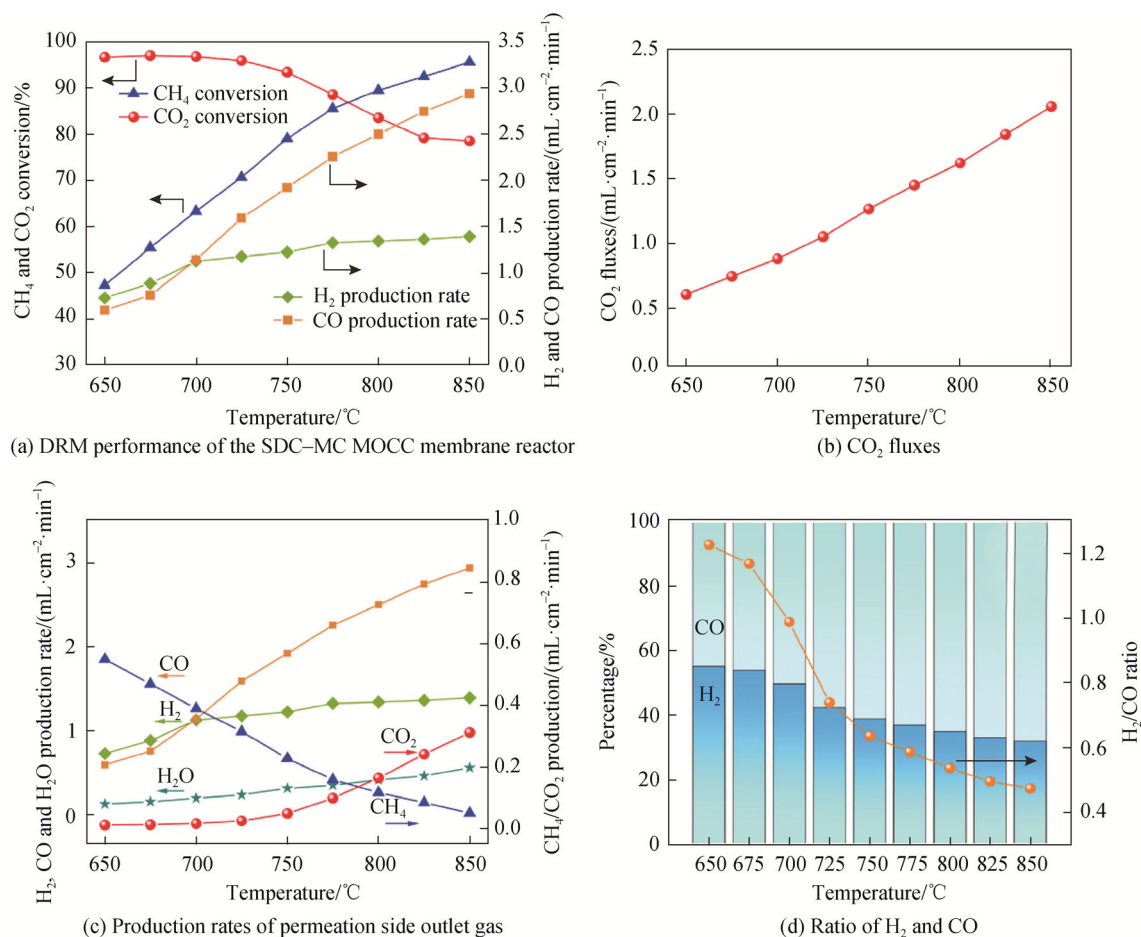


图 8 SDC-MC MOCC 膜反应器用于模拟燃料电池阳极尾气碳捕获与 DRM 反应耦合的性能与温度的关系

Fig. 8 Performance of carbon capture from the simulated carbon-based solid oxide fuel cell anode exhaust gas coupling with DRM reaction in the SDC-MC MOCC membrane reactor vs. temperature

图 8c 为膜反应器出口气经色谱分析并计算后的所有气体的产率, 出口气体包括: 未反应的 CH_4 , 未反应或副反应生成的 CO_2 , 以及产物 CO 、 H_2 和 H_2O 。当温度超过 750°C , CO_2 剩余的量明显增加, 也是因为 CO_2 的剩余, 促进了 RWGS 反应生成 CO 而消耗 H_2 , 使 CO 的量明显增加, 并使本应同比例增加的 H_2 并无明显增加。图 8d 中 H_2/CO 为生成物中 H_2 与 CO 生成速率的比值。由于 CO_2 渗透性能的提高, H_2/CO 的比例降低。后续的工作可以通过进一步提高 CH_4 的浓度, 来提升膜反应器的整体处理效率和 CO_2 的转化率。

2.5 SDC-MC MOCC 膜反应器用于碳捕获与 DRM 反应耦合的稳定性测试

2.5.1 耦合反应性能长期稳定性测试 图 9 展示了在 825°C SDC-MC MOCC 膜反应器负载 LNC 催化剂时 60 h 的稳定性实验, 该数据在测试纯 CO_2 渗透数据和碳捕获与 DRM 耦合反应性能与温度关系等相关实验后采集。 CH_4 转化率开始阶段略有降低, 然后趋于平稳, 这一趋势是由于测试开始前进行了更高温度的测试, 随着温度降低, 性能也逐渐降低, 并且更高温度也会造成催化剂的烧结, 造成性能的下降。 CO 的生成速率基本稳定在 $2.25 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$

左右, H₂ 的生成速率稳定在 1.35 mL·cm⁻²·min⁻¹ 左右, 并且总体性能在 60 h 内未见明显的性能衰减。

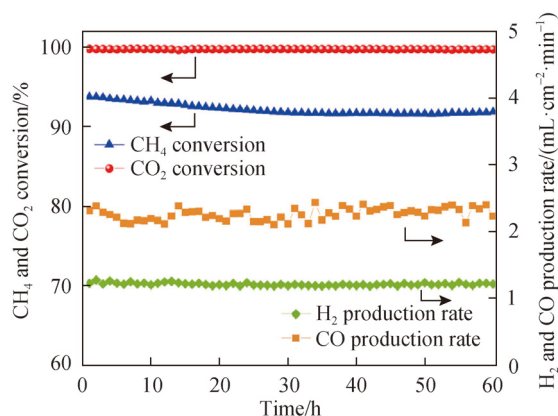


图 9 SDC-MC MOCC 膜反应器中 825 °C 时 DRM 性能的稳定测试

Fig. 9 Stability test of the DRM performance in the SDC-MC MOCC membrane reactor at 825 °C

2.5.2 膜反应器测试后微观形貌 SDC-MC MOCC 膜和催化剂在 DRM 稳定性测试后的微观结构通过 SEM 进行分析。图 10a~图 10d 分别展示了在供给侧表面和断面、反应侧表面和断面长期测试后的膜的微观结构。如图 10a 和图 10c 所示, 膜底部的吹

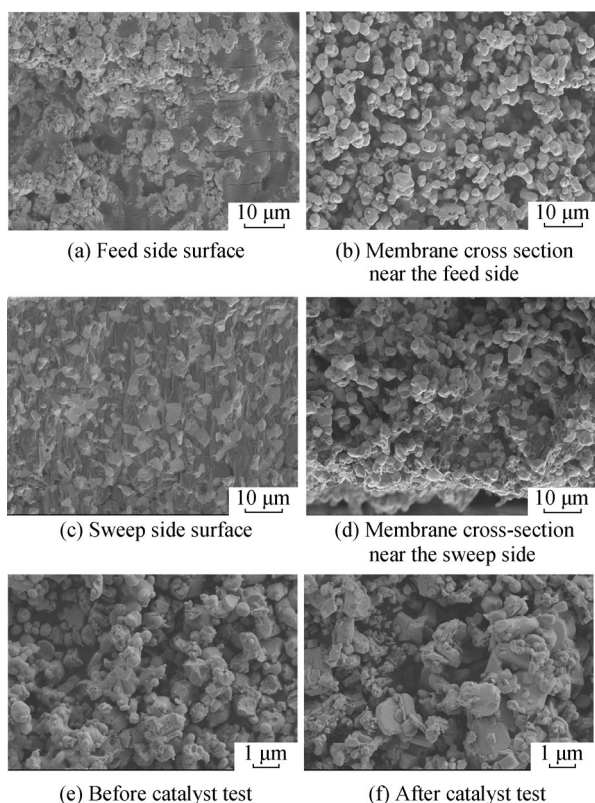


图 10 DMR 测试后 SDC-MC MOCC 膜和催化剂的扫描电子显微镜照片

Fig. 10 SEM images of the SDC-MC MOCC membrane and catalyst after the DRM test

扫侧表面和膜供给侧表面均保持致密。图 10b 和图 10d 展示了位于膜断面的靠近供给侧、吹扫侧区域的微观形貌, 虽然出现了未被填充的孔, 但表面仍是完全填充状态, 整体仍是致密的。如图 10e 和图 10f 所示, 经过长期稳定性测试后的催化剂出现了晶粒长大的现象, 但是未观察到表面积碳组织的形成。

3 结论

构建了 SDC-MC 双相 MOCC 膜反应器并用于碳捕集耦合甲烷干重整反应, 该技术可直接从高温气源进行 CO₂ 捕集, 并原位与甲烷进行干重整反应生成高附加价值的合成气, 实现了 CO₂ 的捕集与资源化利用, 同时实现了 CH₄ 的高效率转化。SDC-MC 膜反应器在用于模拟烟气碳捕集或模拟碳基 SOFC 阳极尾气碳捕集, 并分别耦合 DRM 反应时均表现出良好的性能。850 °C, 负载 LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} 催化剂时, 针对模拟烟气和模拟碳基 SOFC 阳极尾气 2 种气源, 甲烷转化率分别达到 97.31% 和 95.51%, 二氧化碳转化率分别达到 98.34% 和 78.49%, 一氧化碳的生成速率分别为 2.39 mL·cm⁻²·min⁻¹ 和 2.93 mL·cm⁻²·min⁻¹ 和氢气的生成速率分别为 1.44 mL·cm⁻²·min⁻¹ 和 1.38 mL·cm⁻²·min⁻¹。长期稳定性测试表明, 这种耦合 CO₂ 捕集和转化的膜反应器在 60 h 内没有明显的衰减迹象, 表明 SDC-MC MOCC 膜反应器用于碳捕集耦合 DRM 反应时具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] CENTI G, QUADRELLI E A, PERATHONER S. Catalysis for CO₂ conversion: A key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(6): 1711–1731.
- [2] POROSOFF M D, YAN B H, CHEN J G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and opportunities[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(1): 62–73.
- [3] DADGAR F, MYRSTAD R, PFEIFER P, et al. Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction[J]. Catal Today, 2016, 270: 76–84.
- [4] DASGUPTA D, WILTOWSKI T. Enhancing gas phase Fischer–Tropsch synthesis catalyst design[J]. Fuel, 2011, 90(1): 174–181.
- [5] CHOI S, HAN C H, YOON E S. Optimization of synthesis gas production process using recycled carbon dioxide[C]//2007 International Conference on Machine Learning and Cybernetics. Hong Kong, China. IEEE, 2007: 2064–2070.
- [6] LIU Y Y, LUO J, LI C, et al. BaCe_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-δ}-impregnated Ni–GDC by phase-inversion as an anode of solid oxide fuel cells with on-cell dry methane reforming[J]. J Adv Ceram, 2024, 13(6): 834–841.

- [7] ZHANG H T, SUN Z X, HU Y H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 149: 111330.
- [8] BLANKENSHIP A, ARTSIUSHEUSKI M, SUSHKEVICH V, et al. Recent trends, current challenges and future prospects for syngas-free methane partial oxidation[J]. *Nat Catal*, 2023, 6(9): 748–762.
- [9] CHEN L N, QI Z Y, ZHANG S C, et al. Catalytic hydrogen production from methane: A review on recent progress and prospect[J]. *Catalysts*, 2020, 10(8): 858.
- [10] SHI Y, TIAN X Y, DENG Z Y, et al. Review and outlook of confined Ni catalysts for the dry reforming of methane reaction[J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(3): 1633–1656.
- [11] USMAN M, WAN DAUD W M A, ABBAS H F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters: A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 45: 710–744.
- [12] CHRISTIE G M, VAN BERKEL F P F. Microstructure: Ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes[J]. *Solid State Ion*, 1996, 83(1–2): 17–27.
- [13] YANG N, SHI Y N, SCHWEIGER S, et al. Role of associated defects in oxygen ion conduction and surface exchange reaction for epitaxial Samaria-doped ceria thin films as catalytic coatings[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(23): 14613–14621.
- [14] PANG B J, ZHANG P, CAO Z W, et al. Mixed oxygen ionic-carbonate ionic conductor membrane reactor for coupling CO₂ capture with *in situ* methanation[J]. *AIChE J*, 2023, 69(2): e17919.
- [15] CHEN T J, WANG Z G, LIU L N, et al. Coupling CO₂ separation with catalytic reverse water-gas shift reaction *via* ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor[J]. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122182.
- [16] ZHANG P, TONG J J, HUANG K. Combining electrochemical CO₂ capture with catalytic dry methane reforming in a single reactor for low-cost syngas production[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4(12): 7056–7065.
- [17] GANGARAJULA Y, HONG F, LI Q H, et al. operando induced strong metal-support interaction of Rh/CeO₂ catalyst in dry reforming of methane[J]. *Appl Catal B Environ*, 2024, 343: 123503.
- [18] TSUCHIDA R, KUROKAWA H, YAMAMOTO T, et al. Dry reforming of methane on low-loading Rh catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2025, 17(3): e202401386.
- [19] KATHIRASER Y, OEMAR U, SAW E T, et al. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts[J]. *Chem Eng J*, 2015, 278: 62–78.
- [20] CÁRDENAS-ARENAS A, QUINDIMIL A, DAVÓ-QUIÑONERO A, et al. Isotopic and *in situ* DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 265: 118538.
- [21] LI X Y, LI D, TIAN H, et al. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 202: 683–694.
- [22] AY H, ÜNER D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 179: 128–138.
- [23] LE T A, KIM M S, LEE S H, et al. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts[J]. *Catal Today*, 2017, 293: 89–96.
- [24] MUROYAMA H, TSUDA Y, ASAKOSHI T, et al. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides[J]. *J Catal*, 2016, 343: 178–184.
- [25] KIM W Y, JANG J S, RA E C, et al. Reduced perovskite LaNiO₃ catalysts modified with Co and Mn for low coke formation in dry reforming of methane[J]. *Appl Catal A Gen*, 2019, 575: 198–203.
- [26] SHAHNAZI A, FIROOZI S. Improving the catalytic performance of LaNiO₃ perovskite by manganese substitution *via* ultrasonic spray pyrolysis for dry reforming of methane[J]. *J CO₂ Util*, 2021, 45: 101455.
- [27] MORADI G R, KHOSRAVIAN F, RAHMANZADEH M. Effects of partial substitution of Ni by Cu in LaNiO₃ perovskite catalyst for dry methane reforming[J]. *Chin J Catal*, 2012, 33(4–6): 797–801.
- [28] 钱慧琳, 冉金玲, 何安帮, 等. 二氧化碳–甲烷干气重整反应及其积炭控制的热力学分析[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(5): 55–61.
- QIAN Huilin, RAN Jinling, HE Anbang, et al. Low Carbon Chem Chem Eng, 2023, 48(5): 55–61.

Carbon Capture Coupled with Methane Dry Reforming Reaction Using a Mixed Conductor CO₂ Permeable Membrane Reactor

QIAO Xiangping¹, TONG Jingjing¹, LIU Binyan¹, ZHENG Yanyan¹, ZHUANG Fuwei¹, WANG Shuqi¹,
LU Ziteng¹, LIU Fuliang², YUAN Dong²

(1. College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Guizhou Meiling Power Co., Ltd., Zunyi 563003, Guizhou, China)

Extended Abstract

Introduction Methane as a significant energy and chemical raw material boasts higher energy density, lower pollution, and abundant reserves, compared to coal or petroleum. The reforming of methane to syngas is one of the key technologies for its clean and efficient utilization. The produced syngas can be applied in hydrogen production, chemical synthesis, combustion, and as fuel gas for solid oxide fuel cells (SOFC). The chemical energy in the fuel gas can be directly converted into electrical energy when produced syngas used as SOFC fuel gas, serving as an important pathway for the clean and efficient utilization of carbon-based fuels. The dry reforming of methane (DRM) is a promising technology that converts methane and carbon dioxide into syngas (*i.e.*, CO and H₂), offering notable environmental and economic benefits. However, the DRM reaction is confronted with some challenges like high CO₂ costs and propensity for carbon deposition. This paper was to propose a technological approach based on a mixed-conductive CO₂ permeable membrane reactor (*i.e.*, MOCC membrane) to realize the efficient conversion of CH₄ and the capture and resourceful

utilization of CO₂. The membrane reactor used a dual-phase membrane composed of samarium-doped ceria (SDC) and lithium-sodium eutectic carbonate (MC) when loaded with the LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} (LNC) catalyst, significantly enhancing the CO₂ permeation flux and the catalytic performance of the DRM reaction.

Methods A dual-phase MOCC membrane composed of samarium-doped ceria (SDC) and lithium-sodium binary eutectic carbonate (Li_{0.52}Na_{0.48})₂CO₃ was fabricated. The SDC porous matrix was synthesized *via* coprecipitation and subsequent impregnation with molten carbonate to form a dense structure. A Cu-doped LaNiO₃ perovskite catalyst (LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ}) was prepared by a coprecipitation method and loaded onto the membrane reactor. The membrane's CO₂ permeation flux was evaluated under simulated flue gas and SOFC anode exhaust conditions. The catalytic performance, including CH₄ conversion, H₂/CO production rates, and stability, was systematically tested at 650–850 °C. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and gas chromatography, respectively.

Results and discussion The catalytic performance of LaNi_{1-x}Cu_xO_{3-δ} (LNC) catalysts with varying Cu doping levels ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) is systematically evaluated in a fixed-bed reactor for methane dry reforming (DRM). At 850 °C, LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} catalyst exhibits the maximum CH₄ conversion rate (*i.e.*, 99.8%) and CO₂ conversion rate (*i.e.*, 98.4%), along with optimal H₂ and CO production rates of 1.36 and 1.50 mL·min⁻¹, respectively. In contrast, undoped LaNiO₃ catalyst shows inferior activity (*i.e.*, CH₄ conversion: ~85%), highlighting the critical role of Cu doping in enhancing catalytic performance. The improved activity is attributed to Cu incorporation promoting oxygen vacancy formation and lattice oxygen mobility, suppressing carbon deposition and enhanced reaction kinetics. Note that the excessive Cu doping ($x \geq 0.4$) leads to reduced activity due to the partial blockage of active sites and structural instability, underscoring the importance of balanced Cu substitution.

The dual-phase mixed oxygen and carbonate ionic conductor (MOCC) membrane, composed of SDC and lithium-sodium eutectic carbonate (Li_{0.52}Na_{0.48})₂CO₃, has robust CO₂ permeation capabilities. Under non-reactive conditions, the CO₂ flux increases from 0.27 to 0.90 mL·cm⁻²·min⁻¹ as the temperature increases from 650 to 850 °C, with an activation energy of 51.93 kJ·mol⁻¹, indicating a thermally driven permeation mechanism. When coupled with DRM, the CO₂ flux surges to 1.52 mL·cm⁻²·min⁻¹ at 850 °C, driven by the enhanced CO₂ partial pressure gradient resulting from continuous CO₂ consumption in the reaction. This synergy between CO₂ capture and conversion significantly outperforms conventional fixed-bed reactors, where CO₂ utilization is limited by equilibrium constraints.

In the integrated membrane reactor loaded with LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ}, the exceptional DRM performance is achieved under simulated flue gas (*i.e.*, 60% N₂–40% CO₂) and SOFC anode exhaust (*i.e.*, 40% CO₂, 2% H₂, 2% CO) conditions. At 850 °C, CH₄ conversions reach 97.31% and 95.51%, respectively, with CO and H₂ production rates of 2.39 and 1.44 mL·cm⁻²·min⁻¹ (flue gas) and 2.93 and 1.38 mL·cm⁻²·min⁻¹ (SOFC exhaust). The H₂/CO ratio (*i.e.*, ~0.6–0.7) deviates slightly from the stoichiometric value of 1, likely due to the reverse water-gas shift (RWGS) reaction at elevated temperatures. The results of long-term stability tests at 825 °C for 60 h reveal no significant degradation in CH₄ conversion (*i.e.*, ~97%) or syngas production rates, indicating the system's robustness. The analysis of SEM images and XRD patterns indicate the absence of carbon deposits and preserved catalyst phase structure, thus validating the anti-coking properties of the Cu-doped perovskite and the membrane's thermal stability.

Compared to the existing studies, this work develops a membrane reactor technology *via* achieving higher CO₂ permeation fluxes and catalytic efficiencies. LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} catalyst has a higher activity with a prolonged stability. Furthermore, the dual-phase membrane's unique ion-conduction mechanism circumvents the trade-off between selectivity and permeability in conventional membranes, offering a scalable solution for industrial CO₂ capture and utilization. These results indicate a potential of integrating advanced perovskite catalysts with MOCC membranes to achieve efficient, stable, and economically viable DRM systems.

Conclusions This work presented a breakthrough in coupling CO₂ capture with DRM using a MOCC membrane reactor. When loaded with LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} catalyst, the membrane reactor could enhance the CO₂ permeation flux and the catalytic performance of the DRM reaction. At 850 °C, employing the LaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} catalyst, methane conversion rates achieved were 97.31% and 95.51% for simulated flue gas and SOFC anode off-gas, respectively. Correspondingly, CO₂ conversion rates were 98.34% and 78.49%, while the production rates of CO were 2.39 and 2.93 mL·cm⁻²·min⁻¹, and those of hydrogen were 1.44 and 1.38 mL·cm⁻²·min⁻¹, respectively. The results of long-term stability tests indicated that the membrane reactor had a stable performance for over 60 h, demonstrating promising application prospects. The technology could reduce CO₂ emissions and convert waste gases into valuable syngas, aligning with global carbon-neutral goals. A future research could focus on scaling up the reactor and optimizing operational parameters for broader implementation.

Keywords mixed conductor membrane; carbon dioxide capture; methane dry reforming; perovskite catalyst; carbon dioxide resource utilization