• 专题二：双清论坛“化工产品多元化与新能源材料绿色创制的科学基础” •
DOI: 10.3724/BNSFC-2025.07.07.0001

面向石油化工烃分离与转化的膜技术*

潘宜昌[1,2] 周荣飞[1,2] 邢卫红[1,2**]

1. 南京工业大学 国家特种分离膜工程技术研究中心，南京 211816
2. 苏州实验室 能源环境材料研究部，苏州 215123

[摘 要] 石油化学工业是国民经济的主导产业，其中烃分离与转化的低碳流程变革尤为关键。利用膜技术移除特定分子或促进传质、强化反应过程，可提升石油化工流程效率，契合国家“双碳”战略目标。以金属有机骨架和沸石分子筛为代表的先进无机微孔膜是实现烃类分子高效分离的重要途径，但仍需解决微孔膜放大制备的成本问题；将膜分离与反应过程耦合构建催化膜反应器打破反应热力学平衡限制，有望解决烷基化、环氧化等反应流程长、效率低下的问题，但膜与催化剂耦合机制及其稳定性仍面临众多挑战。未来，人工智能赋能膜材料与膜过程设计、多源表征协同揭晓跨尺度传质机制、烃分离与转化的膜工艺变革将有力推动石油化工过程的低碳流程再造，促进石化工业高质量发展。

[关键词] 微孔膜；催化膜；烃分离；烃转化；同碳数烃

1 石化工业烃分离与转化的需求分析

石油化工行业加速推进“减油增化”战略转型，基于分子炼油理念，践行“宜油则油、宜烯则烯、宜芳则芳、宜化则化”的优化原则。从工艺角度看，典型的石化生产过程主要包括原料预处理、催化反应和产品精制三大关键环节，“减油增化”的典型工艺路线可简化为图1。其中，石脑油作为连接原油原料与高端化学品的重要中间体，在整个产业链中发挥着承上启下的关键作用，实现分子炼油战略目标的核心在于烃类物质的高效分离与定向转化两大技术突破。原油炼制过程通过常减压装置依据馏程差异分离出石脑油（C5～C12）、煤油、柴油等馏分；轻石脑油（C5～C6）中的正异构体分别是优质乙烯裂解原料和高辛烷值汽油组分，且轻馏分通过蒸汽裂解可得到低碳烯烃/烷烃混合物（乙烯/乙烷、丙烯/丙烷）及正/异丁烷混合物；重石脑油（C7～C12）经连续重整可转化为芳烃产品（如二甲苯等）。这些过程均需要通过分离以获取高纯度化学品，分离能耗约占全球1%的工业总能耗。其中，低碳烯烃/烷烃分离（如乙烯/乙烷、丙烯/丙烷）占0.3%，同分异构体分离能耗约占0.1%。因此，发展高效分离技术对降低石化工业能耗至关重要。

以金属有机骨架（Metal-Organic Framework，MOF）和沸石分子筛膜为代表的先进无机微孔膜在烃分离与转化方面表现出优异性能。例如，Eddaoudi等[1]采用锆—富马酸MOF膜用于C_3H_6/C_3H_8分离的膜—精馏耦合系统可相对于纯精馏体系节省约90%的能源成本。在烃转化领域，传统工艺受限于热力学平衡约束和副反应路径复杂（如丁烷正构化、石脑油异构化、丙烷环氧化等反应体系），普遍存在转化效率低、选择性差、产物收率不理想等技术难题[2]。若利用膜分离技术将催化反应的副产物进行原位移除，不仅可突破反应热力学平衡，且具有缩短工艺流程和降低过程能耗的巨大优势。例如，在二氧化碳加氢制甲醇（副产物为水）的过程中，Yu等[3]开发NaA沸石水传导膜且外表面负载铜—锌—氧化铝

收稿日期：2025-07-07；修回日期：2026-01-23
* 本文根据国家自然科学基金委员会第401期“双清论坛”讨论的内容整理。
** 通信作者，Email：xingwh@njtech.edu.cn
本文受到国家自然科学基金联合基金项目（U22A20414）和国家重点研发计划项目（2024YFA1510000）的资助。

引用格式： 潘宜昌，周荣飞，邢卫红. 面向石油化工烃分离与转化的膜技术. 中国科学基金，2026，40（3）：522–531.
Pan YC，Zhou RF，Xing WH. Membrane technologies for hydrocarbon separation and conversion in petrochemical industry. Bulletin of National Natural Science Foundation of China，2026，40（3）：522–531.（in Chinese）

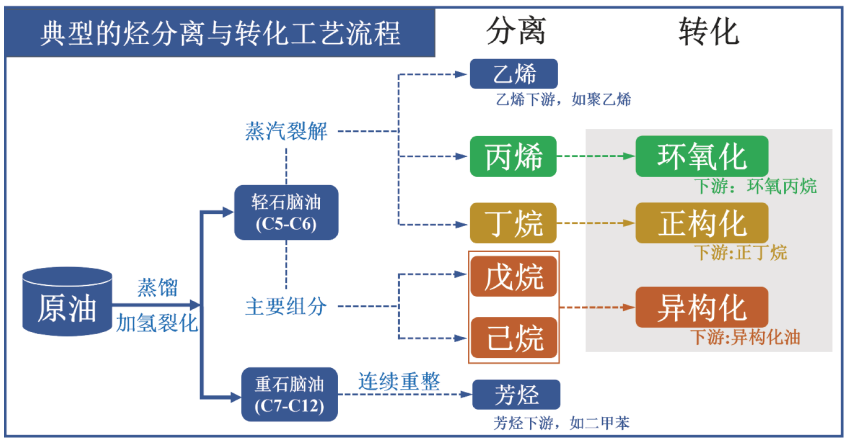

图1　石化工业典型烃分离与转化工艺流程简图

Fig.1　Schematic Diagram of Typical Hydrocarbon Separation and Conversion Processes in the Petrochemical Industry

催化剂的膜反应器,通过水传导膜原位脱除副产物水,有效强化反应驱动力,实现61%的CO_2转化率和70%的甲醇产率,分别为传统体系的2~3倍和2.8~3.5倍。由此可见,膜分离技术不仅为烃类高效分离提供了革命性解决方案,其与催化过程的协同耦合更可开创“反应—分离”一体化的新范式,在提升反应转化率、选择性和过程能效方面展现出巨大的工业应用前景。

2　基于膜技术的烃分离进展

2.1　原油分离

现有的原油分离工艺通常经过脱盐脱水等预处理后,利用常减压蒸馏得到不同馏程的组分(图2A)。膜分离技术在原油分离领域取得重大突破,展现出替代或耦合传统蒸馏工艺的显著潜力(图2B)。例如,Lively等[4]基于Buchwald-Hartwig胺化反应,以螺二芴二溴化合物与系列芳胺为原料成功制备了兼具刚性抑制溶胀及链段柔性促进通量的新型螺环聚合物(Spiro-Bifluorene Aryl Diamine,SBAD)微孔膜材料。该膜材料(SBAD-1)实现了轻质原油组分的精准分级,对C12以上烃类化合物(沸点>200 ℃)呈现的截留率超60%。通过点击化学进一步将螺环结构单元引入聚三唑聚合物链段的优化合成策略,得到100 nm厚度的三唑类SBAD类似物微孔膜材料,对C20以上烃类化合物具有显著截留效应,最佳工艺参数条件下原油渗透率可达0.025 L·m^{-2}·(h·bar)$^{-1}$。同时,该膜对油中硫、氮、镍、锡、钒等杂质均具有协同去除功能,且该膜分离操作单元承担相当部分传统真空汽油分离工艺,将降低分离过程能耗(约1×10^{17} J)[5]。Nunes等[6]通过创新性融合非溶剂淬火技术与热处理工艺,开发以大孔结构为基础和表面高度交联致密化(10 nm)的不对称微孔复合膜结构,对C10以上(分子量>140 g·mol^{-1})烃类展现精准截断筛分,渗透液中C10以下烃类占比高达80%~95%,C10~C15组分占比仅7%~15%,在30 ℃下对稀释原油的渗透率高达3.3 L·m^{-2}·(h·bar)$^{-1}$,且其在不同进料条件下的高热稳

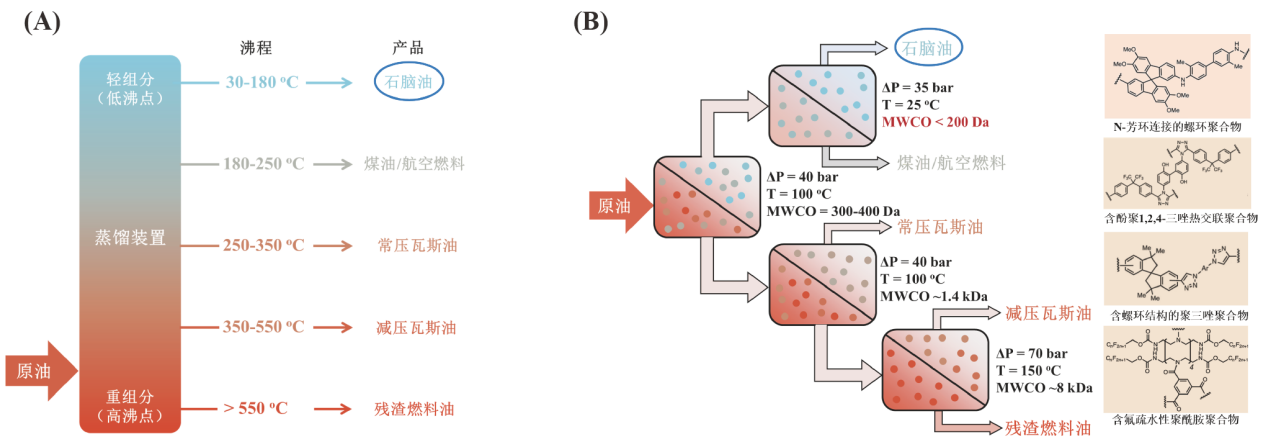

图2（A）现有原油分离工艺;（B）膜分离原油的潜在工艺

Fig.2（A）Conventional Crude Oil Separation Process;（B）Potential Membrane-based Process for Crude Oil Separation

定性,为膜分离与精馏耦合的集成工艺以实现原油高效节能分离提供了实际可能性。Livingston等[7]通过合成疏水嵌段自组装聚集体,将其引入厚度约10 nm的超薄聚酰胺MOA(Multiblock Oligomer Amines)膜中,成功实现膜表面由亲水向疏水的功能转变。与SBAD-1膜相比,在保持相近选择性的条件下,MOA膜在常温(30 °C)操作时,其烃类渗透通量较SBAD-1膜在130 °C工况下提升了5倍,显著降低分离能耗。同时该膜对沸点>300 °C的高分子量烃类截留效果显著,且兼具高通量与短分离周期优势,为原油高效分离开辟了新路径。上述膜分离技术基于不同产地原油均展示出了高效节能的分离效果,证实了膜技术耦合或替代传统精馏技术的可能性,但还不具备工业化应用前景,主要是存在膜材料稳定性、放大制备及成本等问题。

2.2 同碳数烃分离

原油分离的轻组分产品石脑油是重要的中间体,包含烯烃、烷烃、异构体烃等。同碳数烃是指具有相同碳原子数,但结构类型各异的烃类化合物,是石脑油的重要组成部分。基于低碳绿色的发展理念,必须实现同碳数烃类的高效分离,实现资源利用的最大化和能源消耗的最小化。然而,由于这些组分在分子结构、沸点和分子极性等物理化学性质高度相似,使其分离过程极具挑战,尤其是在烯烃/烷烃分离、脂肪烃同分异构体分离以及芳香烃同分异构体分离等典型场景中,难度尤为突出,且分离机理存在显著差异。针对烯烃/烷烃分离,关键在于利用烯烃特有的不饱和π键(其酸性高于烷烃),通过调控膜微孔化学环境(如引入不饱和金属位点或极性基团),构建对烯烃具有特异性识别能力的π—络合和氢键等主客体相互作用,实现热力学分离;同时通过精准调控微孔尺寸与形状,建立扩散路径的动力学差异,从而实现高效分离。对于脂肪烃同分异构体(如C4、C5、C6体系)的分离,需基于其构型熵与长度熵效应:线性烷烃因具有更高的构型熵,更易在孔道内有效堆积而优先吸附,典型实例如MFI分子筛凭借“Z”字形交叉孔道实现构型熵调控;而双支链烷烃因分子长度较短、结构紧凑,表现出更优的长度熵效应,可在AFI、MOR沸石结构等分子筛或奥斯陆大学—66(University of Oslo-66, UiO-66)等MOF材料的直孔道中实现优先吸附。对于强熵弱焓特性的体系,需通过精密调控孔道几何形状以强化熵驱分离,并利用异构体碳链氢原子分布差异,构建和强化与孔道相互作用的差异性,从而实现强熵弱焓体系的高效分离。对于芳香烃同分异构体,尤其是二甲苯这类重要化工原料,其甲基取代位点不同导致分子形状、空间位阻及极性的微小差异,需通过精确调控膜孔结构、尺寸及表面电荷环境,实现按需的择形选择性分离。基于先进无机微孔膜材料如沸石分子筛、MOF等的膜分离技术可实现埃米级尺寸差异的同碳数烃的高效分离(图3),已成为同碳数烃低能耗高效分离的研究热点。

2.2.1 烯烃/烷烃分离

乙烯和丙烯作为石化工业的核心基础原料,其高纯度制备主要依赖石脑油蒸汽裂解工艺。提升烯烃纯度需从两个维度突破:原料预处理方面,An等[8]开发的新型MOF多面体分离膜,成功将进料液中15 wt%的芳烃富集至透过液中,使其浓度达到97.5 wt%,实现了芳烃的高效提取以及烷烃的同步富集,为裂解原料优化提供了膜技术解决方案;产物分离方面,裂解气中低碳烯烃/烷烃混合物因分子尺寸相近(乙烯/乙烷:3.6/3.7 Å;丙烯/丙烷:4.0/4.2 Å),其高效分离成为行业技术瓶颈。沸石咪

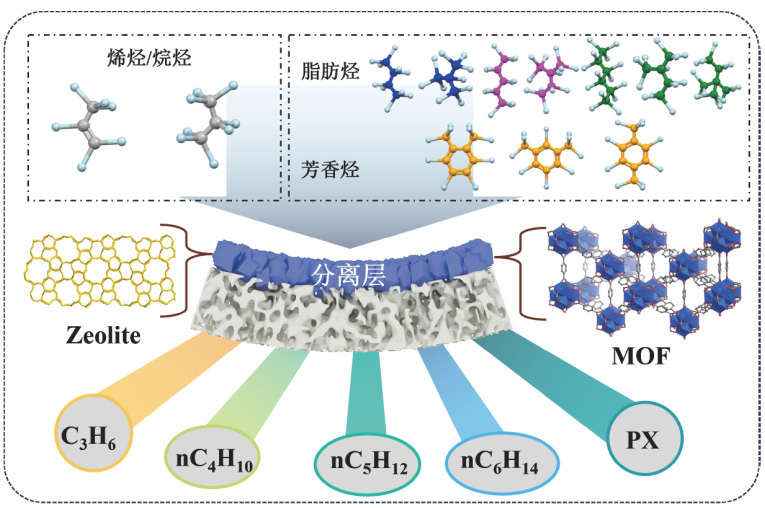

图3 同碳数烃膜分离示意图

Fig.3 Schematic Representation of Membrane-based Separation of Hydrocarbons with Identical Carbon Numbers

唑酯骨架-8(Zeolitic Imidazolate Framework-8,ZIF-8)是当前烯烃/烷烃分离领域最具代表性的MOF膜材料,其<100>晶向的四元环(<3 Å)和<111>晶向的六元环(3.4 Å)可通过配体“摇摆效应”分别扩展至>4 Å和5.2 Å,进而实现四元环和六元环分别对乙烯/乙烷和丙烯/丙烷的分离。Lai等[9]通过碳纳米管支撑的<100>取向ZIF-8膜,实现了较随机取向膜高3倍的乙烯/乙烷分离选择性。南京工业大学团队致力于<111>取向ZIF-8膜规模化制备技术的开发,基于前体辅助热浇筑工艺,在13 cm管状支撑体上制备出界面稳定的ZIF-8膜,丙烯渗透率达34 GPU(Gas Permeation Unit,气体渗透单位),并成功放大至157 cm^2的7管膜组件,保持性能一致性(32 GPU,选择性55)[10];近期亦实现了在50 cm陶瓷管支撑体上制备致密ZIF-8膜。除ZIF-8外,对于乙烯/乙烷分离,尽管有Ni_2(dobdc)/6FDA-DAM混合基质膜[11]和碳分子筛(Carbon molecular sieve,CMS)膜均显出对乙烯/乙烷的分离潜力[12],但高效膜分离性能报道依然相对欠缺,高效膜分离材料的开发是突破当前挑战的关键。对于丙烯/丙烷分离,需要膜材料在高操作压力(~7 atm)下保持>50的选择性[13],尽管高稳定性锆基Zr-fum-fcu-MOF膜材料展现出与标杆材料ZIF-8相当或更优异的分离性能且在7 atm的进料压力仍能维持高分离因子,以及MOF基混合基质膜(ZIF-67-IDip/6FDA-DAM)[14]和CMS-800膜[15]利用对丙烯的优先吸附和扩散以及孔径筛分亦可展现出对丙烯/丙烷分离的高效结果和长期稳定性。然而,在“减油增化”和“双碳”战略背景下,苛刻工况下的稳定性要求与现有工艺的低碳化集成,需要产学研协同创新,推动膜材料从实验室走向工业化应用。

2.2.2 脂肪烃同分异构体分离

脂肪烃是碳骨架为链状的烃类。C4 ~ C6脂肪烃中,正丁烷是氧化法制顺酐和乙烯裂解的原料,异丁烷是C4烷基化制备异辛烷等工艺的重要原料;直链戊烷/直链及单支链己烷是优质乙烯裂解原料,单支链戊烷/双支链己烷是高辛烷值汽油添加剂。而上述脂肪链烃均以同分异构体的混合物形式存在,“减油增化”背景下,同分异构体的高值化分离是实现分子炼油的重要途径。

MFI沸石分子筛基于孔径适配原则已成为亚埃米级差异脂肪链烃同分异构体分离的热点研发材料。超薄且具有b轴取向的MFI分子筛膜是沸石分子筛分离脂肪链烃同分异构体的重要代表膜材料。对于C4同分异构体分离,Tsapatsis等[16]采用自下而上策略精密构筑出厚度仅为5 nm的高纵横比MFI分子筛纳米片,并以其为构筑单元制备出了超薄且具有b轴取向的MFI分子筛膜,正丁烷渗透率达到594 GPU,正/异丁烷分离因子达到50,并通过极少凝胶法[17]降低b轴取向MFI膜的厚度至250 nm,实现了正丁烷渗透率从594 GPU到1 285 GPU的提升。Liu等[18,19]先后采用液相二次外延生长法和低温MFI沸石膜制备新技术均得到了高质量MFI沸石膜,并实现了正/异丁烷的高效分离(渗透率1 552 GPU,分离因子97)。面向C5 ~ C6同分异构体的分离,自1996年,Noble等[20]已揭示通过Si/Al比、骨架掺杂和操作条件,沸石分子筛膜亦会对C5、C6烷烃异构体展现分离效果。近期,南京工业大学团队[21]在具有高装填密度的中空纤维载体上成功合成了MFI分子筛膜,分别实现了C5正异构二元组分(渗透率334 GPU,分离因子109)和C6烷烃异构体三组分(渗透率546 GPU,分离因子132)的高效分离,且在较高的进料分压下仍能保持长时间稳定运行,验证了该类膜材料推向工业化应用的可行性。

微孔膜的放大制备是实现工业应用的前提。南京工业大学团队[22–26]采用“晶种—晶种层—膜层”协同调控策略,通过温度场、浓度场等过程强化技术实现晶种层、晶核生长和膜层生长均一性的精密调控,率先开发出工业规格尺寸19通道和61通道的(*h0h*)—优势取向MFI沸石膜,其中61通道膜的膜面积/体积比(400 $m^2 \cdot m^{-3}$)和膜面积(0.2 m^2)分别是管式膜的5.6倍和20倍,实现了MFI沸石膜的放大制备。基于此,建成全球首套丁烷异构体膜法分离侧线中试装置,经一个月以上的稳定运行验证,膜装置产品异丁烷纯度超过98%,与精馏技术相比,节能65%以上,已展现出良好的工业应用前景。但由于MFI沸石膜制备时间长、原料利用率低,导致膜制备成本尚难满足大规模工业应用的需求。

此外,MOF膜材料近期成为脂肪链烃同分异构体分离的热点研发材料。面向C4分离体系,Liu等[27]利用空心结构的UiO-66纳米颗粒作为晶种,制备出等级孔型(111)—取向的UiO-66 MOF膜材料,并展示出良好的正丁烷渗透率(552 GPU)和正/异丁烷分离因子(22.5)。对于C5和C6分离体系,南京工业大学团队采用原位法制备的Al-bttotb膜[28]和UiO-66膜[29]、Yang等[30]通过静态播种—热转化法制备的香港科技大学—1(Hong Kong University of Science and Technology-1, HKUST-1)膜等分别实现了三组分进料体系中乙烯裂解原料从进料侧66%到渗透侧89%的提升以及十组分进料体系中从进料侧30%到渗透侧86%的提升。然而,MOF膜在脂肪烃同分异构体分离领域中的应用尚属起步阶段,仍需更为系统和深入的研究探讨。

2.2.3 芳香烃同分异构体分离

二甲苯异构体(对二甲苯,p-Xylene,PX;邻二甲苯,o-Xylene,OX;间二甲苯,m-Xylene,MX)芳香烃同分异

构体是一级化工原料,其中PX作为聚酯产业链的关键单体,其高效分离具有重大工业价值。由于三者沸点(138.3 ~ 144.4 °C)和动力学直径(5.8 ~ 6.8 Å)高度接近,传统精馏分离能耗极高,被列为“改变世界的七大化学分离”之一[31]。

具有b轴取向的MFI分子筛膜因其孔道略大且传质路径更短,不仅是脂肪烃同分异构体分离的典型膜材料,亦是PX/OX分离的热点研究材料[32]。其超薄化是降低传质阻力进而提升PX/OX分离效率的关键途径。对此,Yoon等[33,34]和Tsapatsis等[16,35]分别通过在硅片上擦涂和气液界面法涂晶获得了单层纳米片晶种层,制备超薄MFI膜,实现超高PX渗透率(1 600 ~ 1 700 GPU)和PX/OX选择性(1 000 ~ 2 000)。尽管超薄b轴取向MFI分子筛膜具有优异分离性能,但其可控制备受限于载体表面的粗糙度,而在传统的MFI膜中引入具有低传质阻力的大孔缺陷,可以显着提高渗透性,而不影响分离选择性。例如,Choi和南京工业大学团队[36,37]分别报道的等级孔MFI分子筛膜分别实现了渗透率2倍和7倍的提升。除MFI分子筛膜材料外,Huang等[38]在多巴胺修饰的氧化铝载体上制备的拉瓦锡研究所材料-160(MIL-160,Materials of Institut Lavoisier-160)膜在75 °C实现了液态进料下467 g · m^{-2} · h^{-1}的PX通量和38.5的PX/OX透汽化分离性能。此外,UiO-66 MOF膜[39],氧化石墨烯膜(Graphene Oxide Membrane,GO)[40] CMS [41–43]等新型微孔膜也被尝试用于二甲苯异构体分离。由此可见,上述众多膜材料中,MFI分子筛是目前最佳的二甲苯异构体分离膜,但其主要依赖蒸汽渗透方式,且在高分压进料条件下分离因子显著下降,甚至易产生缺陷,限制了实际应用。设计新的膜结构和分离方式以提高膜的耐受性是值得关注的重要科学问题。此外,考虑到二甲苯异构体实际生产工艺巨大的分离体量,降低膜的成本、提高膜的装填密度和解决膜的放大制备也是未来需要解决的重要技术难题。

2.2.4 *芳烃和烷烃分离*

在石油化工领域中,同碳数芳烃与烷烃(如甲苯/正庚烷、甲苯/甲基环己烷、苯/环己烷等体系)是生产多种大宗化学品和关键材料的基础。其中,甲苯/正庚烷体系作为石脑油中芳烃与烷烃的典型代表,其高效分离不仅可实现芳烃富集与高纯度烷烃的同步获取,还能显著提升石脑油裂解工艺的经济性与效率;而甲苯/甲基环己烷和苯/环己烷体系作为液态储氢领域的重要载体,尤其因甲苯/甲基环己烷具有低毒性和环境友好等特点,被公认为当前最具前景的储氢方式之一。然而,这些组分间高度接近的物化性质使其分离极具挑战。近年来,膜分离技术通过利用芳烃特有的离域π电子结构,借助π—π堆积、C–H···π作用、π—络合及π—缺电子配体等主客体相互作用,并结合分子筛分效应,在渗透汽化过程中以膜两侧化学位差(浓度梯度)为驱动力,成功实现了上述体系的高效分离[8,44]。尽管如此,开发新型的高效膜分离材料及该技术走向工业化仍面临膜材料放大制备与长期运行稳定性等关键挑战。

2.2.5 *人工智能赋能烃分离膜材料的设计*

随着人工智能(Artificial Intelligence,AI)的高速发展,机器学习(Machine Learning,ML)基于海量和高维数据的高效处理能力,对基于经验或半经验式的传统膜技术开发具有显著的优势,可在加速膜材料开发、膜分离性能预测、膜系统设计、应用开发和复杂耦合因素下机理深度解析方面发挥巨大的潜力[45,46]。目前,已有诸多基于机器学习引导的聚合物膜和混合基质膜材料的设计与合成及其在分离性能预测方面的应用[45,47–49]。南京工业大学团队[50]创新性融合人工智能与高通量筛选技术,提出了一个兼具模拟与实验适用性的集成描述符,并开发了基于相似性的训练数据集优化策略,依托神经网络模型,从海量MOF材料中精准锁定了对正/异丁烷具有卓越分离性能的候选材料,开创了人工智能、计算模拟与实验验证三者深度融合的新范式。Zhang等[51]提出的数据—机制融合分子表征学习模型,有效规避了传统机器学习模型的“黑箱”局限。该模型通过融合数据驱动预测与物理化学机理,不仅能精准预测性能,更能清晰阐释其背后的“耦合效应”与“分类设计原则”,在有机微污染物去除的应用中,成功贯通了“模型预测—理论分析—实验验证”的全过程,证明了机器学习在加速高性能膜材料发现与深化机理解析方面的巨大潜力。

3. 基于膜技术强化烃转化过程

反应与分离是化工、石油化工生产过程的核心。轻石脑油中同分异构体之间的转化以及环氧化等反应过程是获取基本能源资源与大宗化工原料的重要途径,但因反应和分离效率不高而引起的资源、能源浪费与环境污染等问题已成为化工行业可持续发展的瓶颈问题。催化膜反应器技术将膜过程与反应过程耦合,利用膜技术移除特定产物或促进传质,强化催化反应过程,有望解决石油化工流程长、效率低、能耗高的问题,契合国家“双碳”发展战略。

3.1 催化膜强化正异构化反应

C4 ~ C6烃的正异构转化对拓展化工行业原料来源、提高轻烃资源利用率具有重要意义。近年来,国内外龙头企业如中石化石油化工科学研究院有限公司、环球油品公司和际特技术有限公司等相继开发了氯化铂

—氧化铝催化剂(Pt-Al_2O_3-Cl)和硫酸氧化锆固体超强酸体系催化剂和C4～C6正异构化技术。然而烃的正异构化为热力学受限的可逆反应，现有的“反应—精馏分离—反应”的工艺流程复杂，存在单程转化率低、选择性低和分离能耗高等问题。膜反应器将反应和分离耦合在一个单元，通过选择性去除反应体系的特定产物来提高整体转化率，打破热力学平衡限制，引起了广泛的关注。当前膜反应器的研究中，分离材料多为催化惰性，仅起分离作用，催化剂直接填装在膜组件中，存在传质路径多，扩散阻力大等不足[3,52]。Huang等[53]开发了具有反应—分离双功能的分子筛膜催化反应器，其甲醇选择性达到100%，其关键在于解决了催化剂和分离膜结合、催化反应过程和膜分离过程耦合等问题。催化膜和膜反应器用于烃正异构化反应的研究报道非常少。

MFI分子筛膜可实现C4～C6正/异构体的高效识别分离。利用选择性透C4～C6正构体的MFI分子筛膜原位移除/分离C4～C6正构体，打破反应平衡限制，提高单程转化率，可简化当前C4～C6烃转化工艺流程，并大幅降低过程能耗。通过催化膜构型的优化设计可实现C4～C6烃的正异构高效转化功能(图4A、4B)。Aghdam等[54]将铂负载ZSM-5分子筛纳米催化剂(Pt/ZSM-5)与MFI分子筛膜高效耦合构建了C5异构化填充床膜反应器，异戊烷产率比填充床反应器提高了6 300%。Maloncy等[55]耦合了Pt-Al_2O_3-Cl催化剂和透正戊烷型MFI分子筛膜的填充床膜反应器用于C6烷烃的异构化反应，获得了比填充床反应器更高的正构烷烃转化率和异构烷烃选择性，产物的辛烷值(Research Octane Number，RON)提升了14%。膜反应器在石脑油异构化领域的研究仍处于探索阶段，反应过程的传质机理、耦合机制和协同效应均需进一步完善和验证，但因其工艺流程简洁、能耗低等优势显著，未来将是化工领域重点研究方向。

3.2　膜技术强化环氧化反应

环氧丙烷是仅次于聚丙烯的第二大类丙烯类下游衍生物，同时也是化工领域不可或缺的基础原料。现有工业生产方法主要有氯醇法、共氧化法和过氧化氢直接氧化法(Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide process，HPPO)。在以丙烯为原料，利用HPPO生产下游产品环氧丙烷时，其工艺流程中需要以甲醇为溶剂，在钛硅分子筛催化剂作用下使丙烯与双氧水发生环氧化反应[56]。在此液—液—固多相体系中，丙烯(油相)与双氧水(水相)之间传质效率低，需大量甲醇作为溶剂以促进相间传质。但甲醇的使用不仅显著增加了后续分离过程的能耗，还可能引发环氧丙烷的溶剂化开环反应。因此，开发高效的混合与传质强化手段，降低甲醇用量，是提高环氧丙烷收率与品质的关键。减小液滴尺寸是显著增强多相体系传质效率的有效途径之一，而多孔膜材料的微纳米孔道，可强化分散相(气/液)在连续相中形成大量微气泡或液滴。例如，以平均孔径为200 nm的氧化铝陶瓷膜为例，可在水相中产生直径为100～300 μm的微气泡，其比表面积相较传统鼓泡法提高10～100倍，体积传质系数提升达8倍[57,58]。类似的，通过膜分散技术在重油中均匀分布少量微水滴(1.8～15 μm)，可显著增强催化裂化过程中的微爆行为，从而提高轻质油收率(提升幅度可达11%)，并降低焦炭生成量(最多减少6%)[59]，这些研究成果已实现了规模化的工业应用。

3.3　催化膜强化烷烃脱氢反应过程

烷烃脱氢制烯烃反应旨在将低值烷烃转化为高需烯烃，推动轻烃资源高效利用，并促进石化、氢能等产业链协同发展，在石油化工和能源领域具有重要地位。烷烃脱氢反应通常为强吸热的可逆反应，催化反应与产物分离能耗极高，利用催化膜反应器选择性移除产物氢气，可显著提升反应转化率与目标产物收率，同时也可在较温和的反应条件下获得与传统固定床相当的反应效率，从而达到大幅降低能耗的目的。Linic等[52]通过将铂—锡催化剂(Pt_1Sn_1/SiO_2)与二氧化硅/氧化铝(SiO_2/

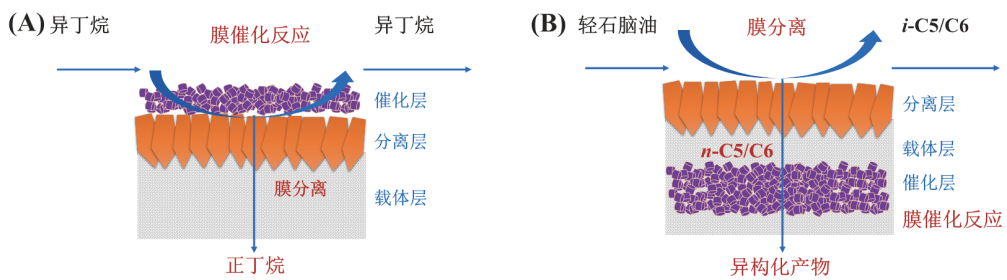

图4（A）异丁烷正构化催化膜反应器示意图；（B）轻石脑油异构化催化膜反应器示意图

Fig.4（A）Schematic Representation of a Catalytic Membrane Reactor for Isobutane Isomerization；（B）Schematic Representation of a Catalytic Membrane Reactor for Light Naphtha Isomerization

Al_2O_3)中空纤维透氢膜高效耦合构建了丙烷脱氢催化膜反应器,实现超平衡转化率(>140%)和高丙烯选择性(>98%)。Kapteijn等[60]高效耦合了DD3R透氢沸石膜和氧化铬—氧化铝催化剂(Cr_2O_3/Al_2O_3)构建了异丁烷脱氢制异丁烯催化膜反应器,异丁烯产率可比平衡产率提高50%。Barbieri等[61]设计了正丁烷脱氢制异丁烯膜反应器,通过热力学分析方法证明在膜反应器的过程强化作用下,转化率可比固定床反应器提高7倍。但由于烷烃脱氢反应过程对催化膜及膜反应器的稳定性要求极高,目前技术经济性还不能满足工业化应用的需求。

4 未来发展方向

尽管膜技术在烃分离与转化中的研究已有众多报道,部分微孔膜研究已取得突破性研究进展,也开发出了极具应用前景的MFI等微孔膜材料,但其大规模工业应用仍面临诸多挑战。首先,在面向工业原料气的无机微孔膜分离性能评价及长期运行稳定性研究数据缺乏,且关键杂质气体对膜结构演变及分离性能影响认识仍存不足;其次,无机微孔膜分离双组分或多组分烃类化合物的机制不够明确,缺乏强有力的原位表征数据来支撑分离机理。最后,无机微孔膜材料开发从设计到制备工艺难以适应大规模应用的成本挑战,如当前膜材料设计和筛选还以经验为主、远没有达到理性设计;无机微孔膜放大合成工艺普遍采用间歇釜式合成,生产效率和膜产品质量难以与大宗烃类产品分离和转化任务相匹配。

4.1 AI赋能膜材料与膜过程设计

AI与ML在膜材料与膜过程中的赋能将推动该领域向智能化、精准化和高效化方向发展。相较传统试错法的膜材料制备与膜过程设计,需结合AI和ML预测建模和数据驱动分析,建立从分子到宏观的跨尺度模型,解析材料结构、界面性质、传递过程与外部环境的多因素耦合效应,指导高性能膜及催化材料筛选与逆向设计;耦合尖端表征和AI,基于分子动力学(Molecular Dynamics,MD)、密度泛函理论(Density Functional Theory,DFT)与非平衡热力学方法,建立定量描述流体在纳微界面的状态和传递规律的模型,预测膜材料与催化材料长期服役过程中的结构演变规律,通过有限实验数据并结合AI大模型预测膜的长期运行稳定性、复杂组分中关键杂质对膜分离选择性的影响,并通过选择性去除控制膜污染以保持分离的长程稳定性;建立化工AI大模型,加速膜过程的优化设计,通过整合多源数据、多尺度建模和智能决策,缩短膜技术从实验室规模到工业化应用的开发周期,提升膜技术在烃分离与烃转化过程的效率。

4.2 多源表征协同建立跨尺度传质机制

突破传统表征局限,创新开发多模态原位跨尺度表征体系。微观上,通过原位电子显微技术实时观测金属离子动态配位及烃分子在埃米级孔道内的吸附扩散行为;介观上,结合同步辐射X射线/中子散射技术,建立纳米缺陷演化与传质性能的定量构效关系;宏观上,采用深度剖面分析技术,解析工况条件下膜的跨尺度传质机制与失效模式。由此构建的“埃米孔道—纳米缺陷—微米膜层”跨尺度传质理论模型,为高性能烃分离膜的精准设计提供重要理论支撑。在烃转化膜方面,通过将原位表征引入到烃转化膜反应过程中,建立烃转化—烃分离高效耦合的传质理论模型,指导开发反应—分离高效耦合的一体化烃转化催化膜反应器创新工艺,突破反应热力学的限制,提升烃转化效率并降低过程能耗,支撑石化行业低碳烃生产的流程再造。

4.3 烃分离与转化的膜制备工艺变革

烃分离与转化用微孔膜的制备受到合成时间长、间歇操作等制约,导致烃分离与转化膜材料面临成本高和生产效率低等挑战。需要开发变革性烃分离与转化用微孔膜的制备技术与生产工艺。目前已有分钟级连续制备沸石分子筛的研究报道,证实了连续制备微孔膜材料的可行性并指明了方向。未来,需要将沸石和MOF等微孔材料的快速成核选择性移植到多孔载体表面,形成载体表面的成膜与溶胶本体结晶的比较优势,将合成时间从小时级降到分钟级,提升百倍级的合成效率。仍需进一步革新无机微孔膜的制备工艺,将传统的静置式制备工艺转变成快速连续式的制备工艺,大幅提升成膜均一性,降低膜制备成本,从而满足石化工业大规模烃分离对高性能膜的应用需求。

参 考 文 献

[1] Zhou S,Shekhah O,Jia JT,et al. Electrochemical synthesis of continuous metal–organic framework membranes for separation of hydrocarbons. Nature Energy,2021,6(9):882—891.

[2] Wang YD,Zhou HB,Xie ZK,et al. From hydrocarbon processing to hydrocarbon synthesis:Advances in catalytic technology. Chinese Science Bulletin,2018,63(19):1852—1861.

[3] Li HZ,Qiu CL,Ren SJ,et al. Na^+-gated water-conducting nanochannels for boosting CO_2 conversion to liquid fuels. Science,2020,367(6478):667—671.

[4] Thompson KA,Mathias R,Kim D,et al. *N*-Aryl–linked spirocyclic polymers for membrane separations of complex hydrocarbon mixtures. Science,2020,369(6501):310—315.

[5] Bruno NC,Mathias R,Lee YJ,et al. Solution-processable polytriazoles from spirocyclic monomers for membrane-based hydrocarbon separa-

tions. Nature Materials,2023,22(12):1540—1547.
[6] Chisca S,Musteata VE,Zhang W,et al. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation. Science,2022,376(6597):1105—1110.
[7] Li SY,Dong RJ,Musteata VE,et al. Hydrophobic polyamide nanofilms provide rapid transport for crude oil separation. Science,2022,377(6614):1555—1561.
[8] Sun H,Wang NX,Xu YH,et al. Aromatic-aliphatic hydrocarbon separation with oriented monolayer polyhedral membrane. Science,2024,386(6725):1037—1042.
[9] Wei RC,Liu XW,Zhou ZY,et al. Carbon nanotube supported oriented metal organic framework membrane for effective ethylene/ethane separation. Science Advances,2022,8(7):eabm6741.
[10] Lian HQ,Yang Y,Chen JF,et al. Highly durable ZIF-8 tubular membranes *via* precursor-assisted processing for propylene/propane separation. Journal of Membrane Science,2022,660:120813.
[11] Bachman JE,Smith ZP,Li T,et al. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal–organic framework nanocrystals. Nature Materials,2016,15(8):845—849.
[12] Hazazi K,Wang YG,Ghanem B,et al. Precise molecular sieving of ethylene from ethane using triptycene-derived submicroporous carbon membranes. Nature Materials,2023,22(10):1218—1226.
[13] Ma XL,Kumar P,Mittal N,et al. Zeolitic imidazolate framework membranes made by ligand-induced permselectivation. Science,2018,361(6406):1008—1011.
[14] Knebel A,Bavykina A,Datta SJ,et al. Solution processable metal–organic frameworks for mixed matrix membranes using porous liquids. Nature Materials,2020,19(12):1346—1353.
[15] Liu ZY,Qiu WL,Quan WY,et al. Advanced carbon molecular sieve membranes derived from molecularly engineered cross-linkable copolyimide for gas separations. Nature Materials,2023,22(1):109—116.
[16] Jeon MY,Kim D,Kumar P,et al. Ultra-selective high-flux membranes from directly synthesized zeolite nanosheets. Nature,2017,543(7647):690—694.
[17] Agrawal KV,Topuz B,Pham TCT,et al. Oriented MFI membranes by gel-less secondary growth of sub-100 nm MFI-nanosheet seed layers. Advanced Materials,2015,27(21):3243—3249.
[18] Liu Y,Qiang WL,Ji TT,et al. Uniform hierarchical MFI nanosheets prepared *via* anisotropic etching for solution-based sub–100-nm-thick oriented MFI layer fabrication. Science Advances,2020,6(7):eaay5993.
[19] Liu Y,Chen SX,Ji TT,et al. Room-temperature synthesis of zeolite membranes toward optimized microstructure and enhanced butane isomer separation performance. Journal of the American Chemical Society,2023,145(14):7718—7723.
[20] Funke HH,Kovalchick MG,Falconer JL,et al. Separation of hydrocarbon isomer vapors with silicalite zeolite membranes. Industrial & Engineering Chemistry Research,1996,35(5):1575—1582.
[21] Sun Y,Lv S,Zhang C,et al. Hollow fiber Silicalite-1 zeolite membrane for alkane separation in light naphtha. Membrane Science and Technology,2025,45(2):101—108.
[22] Wang Q,Wu AM,Zhong SL,et al. Highly (h0h)-oriented silicalite-1 membranes for butane isomer separation. Journal of Membrane Science,2017,540:50—59.
[23] Wang B,Wu HL,Cui LY,et al. Scalable synthesis and modular properties of tubular silicalite-1 membranes for industrial butane isomer separation. Separation and Purification Technology,2023,313:123496.
[24] Wu JY,Wu HL,Wang B,et al. One-step scalable fabrication of highly selective monolithic zeolite MFI membranes for efficient butane isomer separation. ACS Applied Materials & Interfaces,2022,14(18):21198—21206.
[25] Wu HL,Yan SW,Hong HL,et al. Large-size 19-channel monolithic silicalite-1 membranes for butane separation:Separation performance and quantification of concentration polarization. Separation and Purification Technology,2024,348:127574.
[26] Hong HL,Yu KL,Liu HB,et al. Industrial-scale 61-channel monolithic silicalite-1 membranes for butane isomer separation. Advanced Membranes,2024,4:100096.
[27] Sun YW,Yan JH,Jiang J,et al. Hierarchical defect-rich UiO-66 membrane towards superior flue gas and butane isomer separations. Science Bulletin,2024,69(14):2174—2178.
[28] Yang WH,Yang X,Wang YX,et al. Pervaporation separation of C6 alkane isomers by Al-bttotb membrane. Journal of Membrane Science,2022,661:120916.
[29] Wang Y,Hua J,Pan Y,et al. Fabrication of uio-66 membrane by two-step dry gel conversion for efficient separation of hexane isomer. Petroleum Processing and Petrochemicals,2024,55(1):112—121.
[30] Wang YC,Ban YJ,Hu ZY,et al. Energy-efficient extraction of linear alkanes from various isomers using structured metal-organic framework membrane. Nature Communications,2023,14:6617.
[31] Sholl DS,Lively RP. Seven chemical separations to change the world. Nature,2016,532(7600):435—437.
[32] Lai ZP,Bonilla G,Diaz I,et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. Science,2003,300(5618):456—460.
[33] Pham TCT,Kim HS,Yoon KB. Growth of uniformly oriented silica MFI and BEA zeolite films on substrates. Science,2011,334(6062):1533—1538.
[34] Thanh NH,Khanh NN,Hwangbo M,et al. Three-dimensionally ordered silicalite-1 membrane for separation of the xylene mixture with high permeance and separation factor. Chemistry of Materials,2023,35(22):9517—9527.
[35] Kim D,Jeon MY,Stottrup BL,et al. Para-xylene ultra-selective zeolite MFI membranes fabricated from nanosheet monolayers at the air–water interface. Angewandte Chemie International Edition,2018,57(2):480—485.
[36] Hong S,Jeong Y,Baik H,et al. An extrinsic-pore-containing molecular sieve film:A robust,high-throughput membrane filter. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(3):1323—1331.
[37] Liu ML,Ge YY,Du JH,et al. Hierarchical MFI zeolite membranes for superior xylene separation. Advanced Functional Materials,2024,34(34):2400772.
[38] Wu XC,Wei W,Jiang JW,et al. High-flux high-selectivity metal–organic framework MIL-160 membrane for xylene isomer separation by pervaporation. Angewandte Chemie International Edition,2018,57(47):15354—15358.

[39] Cong SZ,Zhou YQ,Luo CL,et al. Designing metal–organic framework (MOF) membranes for isomer separation. Angewandte Chemie, 2024,136(15):e202319894.
[40] Alemayehu HG,Hou JJ,Ahmad Qureshi A,et al. Discrimination of xylene isomers by precisely tuning the interlayer spacing of reduced graphene oxide membrane. ACS Nano,2024,18(28):18673—18682.
[41] Koh DY,McCool BA,Deckman HW,et al. Reverse osmosis molecular differentiation of organic liquids using carbon molecular sieve membranes. Science,2016,353(6301):804—807.
[42] Ma Y,Jue ML,Zhang FY,et al. Creation of well-defined "mid-sized" micropores in carbon molecular sieve membranes. Angewandte Chemie International Edition,2019,58(38):13259—13265.
[43] Ma Y,Bruno NC,Zhang FY,et al. Zeolite-like performance for xylene isomer purification using polymer-derived carbon membranes. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2021,118(37):e2022202118.
[44] Khosravanian A,Zadehahmadi F,Khan MN,et al. Photopolymerized mixed matrix membranes for liquid organic hydrogen carrier separation. Advanced Science,2025,12(43):e11336.
[45] Barnett JW,Bilchak CR,Wang YW,et al. Designing exceptional gas-separation polymer membranes using machine learning. Science Advances,2020,6(20):eaaz4301.
[46] Yin HY,Xu MZ,Luo ZY,et al. Machine learning for membrane design and discovery. Green Energy & Environment,2024,9(1):54—70.
[47] Ritt CL,Liu MJ,Pham TA,et al. Machine learning reveals key ion selectivity mechanisms in polymeric membranes with subnanometer pores. Science Advances,2022,8(2):eabl5771.
[48] Gao HP,Zhong SF,Zhang WL,et al. Revolutionizing membrane design using machine learning-Bayesian optimization. Environmental Science & Technology,2022,56(4):2572—2581.
[49] Zheng GT,Zhang SY,Meng LH,et al. Machine learning-guided design and synthesis of eco-friendly poly(ethylene oxide) membranes for high-efficacy CO_2/N_2 separation. Advanced Functional Materials, 2024,34(51):2410075.
[50] Gu CK,Gu YW,Hou RJ,et al. AI-powered experimental discovery of metal-organic frameworks for n/i-butane separation. Advanced Materials,2025,37(42):e07772.
[51] Lu D,Zhao ZH,Xiang XC,et al. A smart framework to design membranes for organic micropollutants removal. Nature Sustainability, 2025,8(10):1177—1189.
[52] Almallahi R,Wortman J,Linic S. Overcoming limitations in propane-dehydrogenation by codesigning catalyst-membrane systems. Science, 2024,383(6689):1325—1331.
[53] Yue WZ,Li YH,Wei W,et al. Highly selective CO_2 conversion to methanol in a bifunctional zeolite catalytic membrane reactor. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(33):18289—18294.
[54] Charchi Aghdam N,Ejtemaei M,Babaluo AA,et al. Enhanced i-C5 production by isomerization of C5 isomers in BZSM-5 membrane reactor packed with Pt/ZSM-5 nanocatalyst. Chemical Engineering Journal,2016,305:2—11.
[55] Maloncy ML,Gora L,McLeary EE,et al. Hydroisomerization of hexane within a reactor composed of a tubular silicalite-1 membrane packed with Pt-loaded chlorided alumina catalyst. Catalysis Communications,2004,5(6):297—300.
[56] Lin M,Xia CJ,Zhu B,et al. Green and efficient epoxidation of propylene with hydrogen peroxide (HPPO process) catalyzed by hollow TS-1 zeolite:a 1.0kt/a pilot-scale study. Chemical Engineering Journal,2016,295:370—375.
[57] Hou MM,Jiang H,Liu YF,et al. Membrane based gas–liquid dispersion integrated in fixed-bed reactor:A highly efficient technology for heterogeneous catalysis. Industrial & Engineering Chemistry Research,2018,57(1):158—168.
[58] Jiang H,Zhu H,Tang ZC,et al. Experimental and kinetic model for enhanced liquid-phase hydrogenation of *o*-cresol in a distributor-type multichannel ceramic membrane reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research,2024,63(40):17134—17147.
[59] Yuan C,Zhou K,Wang YX,et al. Enhanced micro-explosion to improve the yield of light oil in catalytic cracking of water-in-heavy oil emulsion prepared by continuous membrane emulsification. Fuel, 2024,358:130122.
[60] van den Bergh J,Gücüyener C,Gascon J,et al. Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor. Chemical Engineering Journal,2011,166(1):368—377.
[61] Al-Megren HA,Barbieri G,Mirabelli I,et al. Direct conversion of *n*-butane to isobutene in a membrane reactor:Thermodynamic analysis. Industrial & Engineering Chemistry Research,2013,52(31):10380—10386.

Membrane Technologies for Hydrocarbon Separation and Conversion in Petrochemical Industry

Yichang Pan[1, 2] Rongfei Zhou[1, 2] Weihong Xing[1, 2*]

1. *National Engineering Research Center for Special Separation Membranes, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*
2. *Energy and Environmental Materials Research Department, Suzhou Laboratory, Suzhou 215123, China*

Abstract The petrochemical industry serves as a cornerstone of the national economy and the transformation of hydrocarbon separation and conversion processes is particularly crucial. Utilizing membrane technology to remove specific molecules,enhance mass transfer,or intensify reaction processes holds promise for improving petrochemical process efficiency aligning with China's "Dual Carbon" strategic goals. Advanced inorganic microporous membranes,represented

* Corresponding Author,Email:xingwh@njtech.edu.cn

by metal-organic frameworks and zeolite molecular sieves, serve as a key approach for achieving efficient separation of hydrocarbon molecules. However, the cost issue associated with the large-scale production of microporous membranes still needs to be addressed. Integrating membrane separation with reaction processes to construct catalytic membrane reactors can break the thermodynamic equilibrium limitations of reactions, offering a promising solution to problems such as excessively long reaction processes and low efficiency in alkylation and epoxidation. Nevertheless, numerous challenges remain in the coupling mechanisms between membranes and catalysts, as well as in their stability. In the future, AI-driven design of membrane materials and processes, multi-source characterization to reveal cross-scale mass transfer mechanisms, and membrane-based process innovations in hydrocarbon separation and conversion will strongly promote the low-carbon restructuring of petrochemical processes, fostering high-quality development in the industry.

Keywords microporous membrane; catalytic membrane; hydrocarbon separation; hydrocarbon conversion; same-carbon-number hydrocarbons

邢卫红 博士,南京工业大学研究员、博士生导师,主要从事分离膜材料与工程应用、膜反应器等研究。出版专编著4部,发表SCI论文300余篇,获授权发明专利近200件,以第一完成人获国家科技进步奖二等奖2项、何梁何利科学与技术创新奖等科技奖项。

潘宜昌 博士,南京工业大学研究员、博士生导师,主要从事高性能MOF膜的设计、制备及分离应用研究。主持国家重点研发计划课题、国家自然科学基金青年科学基金项目(B类)、江苏省杰出青年基金项目、江苏省前沿技术研发计划项目等项目15项。在*Nature Chemical Engineering*、*Journal of the American Chemical Society*、*Angewandte Chemie International Edition*等期刊发表SCI论文70余篇,总他引9 900余次。

(责任编辑 王 磊 张 强)