



国外优秀科技著作出版专项基金资助

催化膜及膜反应器

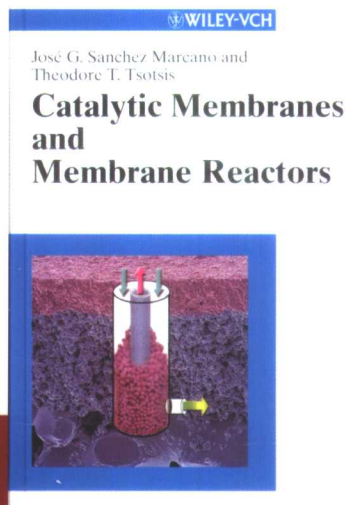
[法] 约瑟G. 桑切斯·马可

[美] 西奥多T. 托迪斯

著

张卫东 高坚 译

Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心



国外优秀科技著作出版专项基金资助

催化膜及膜反应器

[法] 约瑟 G. 桑切斯·马可 著
[美] 西奥多 T. 托迪斯

张卫东 高坚 译



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

催化膜及膜反应器/[法]马可 (Marcano, J. G. S.),
[美]托迪斯 (Tsotsis, T. T.) 著; 张卫东, 高坚译.
北京: 化学工业出版社, 2004. 3

书名原文: Catalytic Membranes and Membrane Reactors
ISBN 7-5025-5401-7

I. 催… II. ①马…②托…③张…④高… III. ①膜-
分离-化工过程②膜-反应器 IV. TQ028. 8②TQ052. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 035010 号

Catalytic Membranes and Membrane Reactors/by José G. Sanchez Marcano,
Theodore T. Tsotsis
ISBN 3-527-30277-8

Copyright© 2002 by Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. All Rights Reserved.
Authorized translation from the English language edition published by Wiley-
VCH Verlag GmbH, Weinheim.

本书中文简体字版由 Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 出版公司授权化
学工业出版社独家出版发行。

未经出版者许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-6459

催化膜及膜反应器

[法] 约瑟 G. 桑切斯·马可 [美] 西奥多 T. 托迪斯 著

张卫东 高坚 译

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 丁建华 刘维大

责任校对: 顾淑云 吴静

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010)64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 282 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5401-7/TQ·1965

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

献 词

本书获得了 Betty, Christine, Laura, Benjamin 和 Anaïs 的一直关爱和支持。

译 者 的 话

在 20 世纪的众多发明中，膜技术占据着重要的地位。膜现象早已存在于自然界，构成生物体的主要功能成分——细胞膜就是膜现象中的一个特殊分支。然而，膜技术真正的开始应用，却不过是近几十年的事。自 1967 年采用相转化法制备出醋酸纤维素膜后，膜技术开始了迅猛的发展。目前，膜技术已经应用于各行各业，膜产品的销售额每年均以很大的比例迅速增长着。

膜技术之所以得到如此迅猛的发展，除了其分离效率高，可以应用一些其他技术无法应用的分离体系等特点外，还在于膜分离技术可以和其他的传统技术相耦合，不断产生出新的分离技术。其中一个典型的例子就是，膜反应器系统将膜分离单元与化学反应有机地结合起来，从而形成了一种新型的反应分离技术，该技术在分离效率、选择性、产率等方面都具有传统技术所不可比拟的优势。在过去的 20 多年中，这一技术的概念吸引了全世界研究和过程开发的广泛关注。在我国也有不少此方面的研究。

正如作者所指出的，本书是第一本全面介绍膜反应器的专著，旨在向研究者和工程师介绍膜反应器。本书使用了大量工业实例，向研究者和工程师介绍膜反应器及其实现方法。同时，本书通过实例，还详实地论证了膜反应器技术的前景，及其与传统技术相比所具有的优势，而且作者也对膜反应器技术所面临的技术挑战进行了阐述。

本书是欧洲膜研究协会的约瑟 G. 桑切斯·马可 (José G. Sanchez Marcano) 博士和南加州大学化学工程教授西奥多 T. 托迪斯 (Theodore T. Tsotsis) 编写。其特色是内容新颖而丰富，基本概念的介绍深入浅出，通俗易懂。本书既包括基本膜过程、催化学和化工传递的基本知识，也涉及膜材料科学，反应器基本理论，而且所举实例中大部分既涉及基本有机化工、石油化工等传统化学工程学科也涉及环保、能源和生物工程等新兴学科。既可作为研究生课程的专业教材，也可作为化学工程专业的本科生及膜工程技术人员的综合参考书。

在翻译过程中，译者深感作者的知识、经验的丰富，他们在书中用简易的

语言将枯燥的理论知识讲解得栩栩如生。由于译者水平有限，译文难尽人意，欢迎读者批评指正。本书在翻译过程中得到了张泽廷教授及郝欣、李爱民、张冬冬、王庚、杜昌顺、刘光虎等同志的支持和帮助，谨向他们表示由衷的感谢。

译者 张卫东 高 坚

2003年11月于北京化工大学

序

催化膜及膜反应器过程的研究具有多学科性，近年来已经吸引了许多学科的研究者及工程师们进行这一领域的研究，这些学科包括材料科学、化学和生物学、化学和生物化学工程。一个被称之为膜反应器系统的过程，绝不仅仅是把膜分离单元与化学反应器简单地组合起来，而是必须通过一定的方式，使这两个单元相互作用并耦合起来，从而对分离效率、选择性和产率产生潜在的增强性能。在这种过程中，膜分离器和反应器在物理意义上组合成为一个单元设备。这种组合使过程更加紧凑，设备投资更小，而且可能会使过程的操作费用降低。在过去的 20 多年中，这一技术的概念引起了全世界研究和过程开发的广泛关注。本书是第一本全面介绍膜反应器的专著，旨在向研究者和工程师介绍膜反应器，并可作为一本参考用书。

本书分为 7 章，每章均包含膜反应器技术不同方面的内容。第 1 章对主要概念进行了介绍，向不熟悉膜过程的读者介绍了一些基本概念和定义，并对膜反应器的基本特征和定义进行了概述。第 2 章介绍了催化及电化学膜反应器。尽管也存在一些例外，绝大部分催化膜反应器的过程都是在高温下操作的。膜反应器已经应用于许多传统的催化反应，包括脱氢、加氢、部分氧化及全部氧化反应，这些都在第 2 章进行了综述。利用不同形状和形式的催化活性膜或惰性膜，组成了多种类型的催化膜反应器；膜反应器可以通过膜两侧的压力梯度或者利用吹扫气并流/逆流操作进行操作，膜的功能是移除或添加不同的组分。在第 2 章，关于电化学膜反应器的讨论仅限于伴随或没有联合生产（co-generation）电流的、用于昂贵化学品生产的系统。由于已经有很多关于燃料电池的书籍和报道，故在本书中不再赘述。

第 3 章介绍了渗透气化膜反应器，这是一种独特的系统，它采用液相进料，在渗透侧采用真空；这一过程主要利用高分子膜。第 4 章对膜生物反应器过程进行了概述，该过程将生物反应器与膜过程耦合起来。这一系统所研究的反应包含了发酵和酶过程的很多分支，而发酵和酶过程在生物技术工业中广泛应用于氨基酸、抗生素及其他精细化学品的生产。在大气污染物和水污染物的

生物处理过程中，也在应用着类似的膜生物反应器系统。第5章对第2章至第4章所描述的不同膜反应器的结构和过程进行了模型化研究。相比于传统的技术，膜反应器经常表现出独特的性质，有效的模型正是了解这些系统特性的关键，而且对膜反应器的放大和优化都有着重要作用。最后，第6章利用大量的案例讨论了膜反应器在技术上的可行性和经济上的竞争力。膜生物反应器已经有了成功的商业应用。但是，对于高温催化膜反应器来说，尽管已经进行了长期而深入的研究，却仍没有投入商业应用。在第6章中，还讨论了阻碍其商业应用的主要因素。

本书的撰写得到了很多人的帮助，在此谨向他们表示感谢。Christine Roure-Sanchez小姐和Karen Woo小姐为本书进行了录入工作，Didier Cot先生帮助对本书进行了绘图，Seong Lim先生对本书提供了多方面的协助。本书作者Theodore T. Tsotsis和José G. Sanchez Marcano对美国国家科学基金会(U. S. National Science Foundation)所提供的资助表示衷心的感谢，并对科技研究中心(Centre National de la Recherche Scientifique)、美国能源部(U. S. Department of Energy)以及欧洲委员会(European Commission)在本领域所做出的研究贡献表示感谢。

内 容 提 要

膜反应器本身具有多科学领域性，涉及到化学反应工程、分离技术、材料科学和数学建模等多个学科。它将化学反应与膜分离技术耦合起来，提供了一种紧凑及低投入的密集型系统设计。应用膜反应器，通常能增强过程的选择性或产量。

在这本权威性著作中，涉及了这一领域的广泛应用，其中包括膜反应器的基本原理以及它和其他传统反应器在建模、工业应用、新兴领域应用等方面的比较。

这是第一本关于将膜反应器技术应用于研究或生产的参考书。通过本书，初学者能掌握基本概念，专业学者能进一步熟悉这一领域的最新发展。对于工业领域的工作者，本书则涵盖了所有重要的现有应用和应用前景。

目 录

1 绪论	1
1.1 分离过程的原理	1
1.2 膜分离过程与催化反应的耦合	5
1.3 参考文献	10
2 催化膜分离过程	14
2.1 脱氢反应	14
2.2 加氢反应	24
2.3 氧化反应	29
2.4 其他催化反应	55
2.5 参考文献	73
3 渗透气化膜反应器	95
参考文献	124
4 膜生物反应器	129
4.1 用于生产生化制品的膜反应器	129
4.1.1 全细胞膜生物反应器	132
4.1.2 酶催化膜生物反应器	136
4.1.3 膜生物反应器的技术挑战	141
4.2 膜生物反应器在环境中的应用	143
4.3 参考文献	154
5 膜反应器的模型化	162
其他符号	162
5.1 催化膜反应器	164
5.1.1 基础	164
5.1.2 温度效应	173
5.1.3 催化膜反应器与传统反应器的比较	178
5.1.4 非选择性催化活性膜	181
5.1.5 三相催化膜反应器	186
5.1.6 其他的催化膜反应器建模研究	188
5.2 渗透气化膜反应器的建模	196

5.3 膜生物反应器的建模研究 199

5.4 参考文献 203

6 膜反应器过程的技术经济可行性问题 209

6.1 催化膜反应器 209

6.2 膜生物反应器 216

6.3 参考文献 221

7 结论 223

索引 224

1 绪 论

作为构成本书的主要内容，膜基反应分离（又称膜反应器，MR）过程，是广义膜基分离过程的一个特殊分支。在本书的绪论中，将首先对膜和膜基分离过程进行一个一般性的综述，其目的是使不了解膜领域的读者可以熟悉该领域的基本概念和定义。对于这一领域更深入的知识，包括膜合成的多个方面问题，则可以参阅这一领域的大量专业书籍和综述^[1,1~1.4]。在这些介绍之后，我们将对膜基反应分离过程的部分基本方面进行概括的介绍，希望这将有助于读者参阅本书。

1.1 分离过程的原理

目前，膜基分离过程广泛地应用于各种领域，在石化、食品和医药工业、生物技术以及空气污染物和水污染物的处理等多种环境应用上，都有着迅速的发展。据报道，相比一些传统的技术（如吸收、吸附、精馏等），膜分离过程的直接优势在于节能，并且能够降低初期投资费用。

膜是一个可渗透或半透性的相，通常以薄膜的形式存在，是由从无机固体到不同高分子聚合物等多种材料所制成的。如图 1.1 所示，膜的主要功能是用以控制在两种相邻流体相之间的物质交换。因此，膜必须能够作为一个屏障，通过筛分或控制组分透过膜的相对速率，从而实现组分间的分离。如图 1.1 所示，由于膜的作用，在一侧的流体相（称为截流相）中，其原有的某种组分逐渐减少，而在另一侧的流体相（称为透过相）中，这些组分得以富集。穿透通过膜的传递过程是由驱动力所引起的，这种驱动力主要与浓度梯度、压力

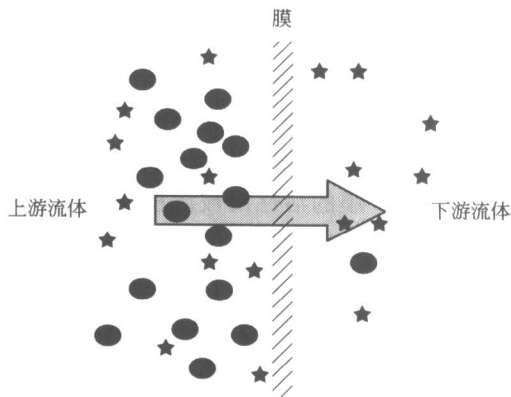


图 1.1 膜分离的基本原理示意

梯度、温度梯度和电势梯度等有关。膜对混合物的分离能力通过两个参数来表征，即渗透性和选择性。渗透性被定义为在考虑膜厚度和驱动力等因素下，穿过膜的流量（单位膜面积的摩尔流量或体积流量）；对于由分压梯度所引起的渗透，其渗透速率的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。通常膜的厚度是未知的，因此常用渗透通量来代替渗透速率。渗透通量的定义是在考虑驱动力因素下，穿过膜的流量，单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。另一个重要的参数是膜的选择性，用以表征膜分离两种指定组分的能力，膜的选择性通常被定义为两种组分独立的渗透速率之比。

膜可以根据其选择渗透薄层是多孔的还是致密的进行分类，也可以根据制膜的材料（有机膜、高分子膜、无机膜、金属膜等）来进行分类。具体选用多孔膜还是致密膜，或选择哪种材料所制备的膜，要根据所需的分离过程、操作温度和分离过程的驱动力等进行选择；材料的选择依赖于所需的渗透率和选择性，以及所需的热力学性质和机械稳定性等因素。膜反应器的应用中，反应与分离过程耦合在一起，因此应保证在反应条件下，膜是稳定的。

多孔膜是由高分子（除用于制备致密膜的高分子外，还包括聚砜、聚丙烯腈、聚丙烯等）、陶瓷（三氧化二铝、二氧化硅、钛、锆、沸石等）以及微孔碳构成的。致密的有机膜和高分子膜主要用于气体和液体混合物中的分子水平分离。在膜领域中应用的合成高分子种类很多，包括硅树脂、聚氟高分子、聚酰亚胺、聚酰胺等。在膜反应器领域，除高分子膜外，还采用金属或固体氧化物致密膜。金属膜由贵金属制成的，如铂、钯、银或包含至少其中一种金属的合金。这些膜可用于氢（铂、钯及其合金）和氧（银）的分离。致密的固体氧化物膜可用于氧氢分离，这些膜多是采用不同的离子电导材料制成的，如改性锆和钙钛矿。致密膜在催化膜反应器中的应用将在本书其他章节中进行进一步的探讨。

膜也可以根据其结构是对称（均质）和非对称来进行分类。当膜材料具有足够的机械强度以满足自支撑的要求时，可以制备均质膜或对称膜。在很多情况下，膜表面极薄的选择渗透性薄层往往没有足够的机械强度以满足自支撑的要求，此时，膜的活性层被沉积在一个由其他材料制成的多孔支撑层上，形成非对称膜。支撑层为膜提供了必要的机械强度，而不对传质过程产生影响。如图 1.2 所示为两个不同的扫描电镜照片，图 1.2 (b) 所示为具有自支撑结构的高分子均质膜，图 1.2 (a) 所示为由一层极薄的选择渗透层和微孔陶瓷支撑体所构成的非对称复合膜。复合膜或非对称膜可以通过多种技术来制备，这些技术包括将一种不同材料所制备的纳米颗粒与分离层相结合的方式^[1,5]。其他的技术包括在一个陶瓷多孔支撑体上，沉积一层高分子或金属薄膜

层^[1.6~1.8]，也可以通过在多孔结构支撑体上用渗透或合成的方式加入另一种材料的方式来制备^[1.9,1.10]。

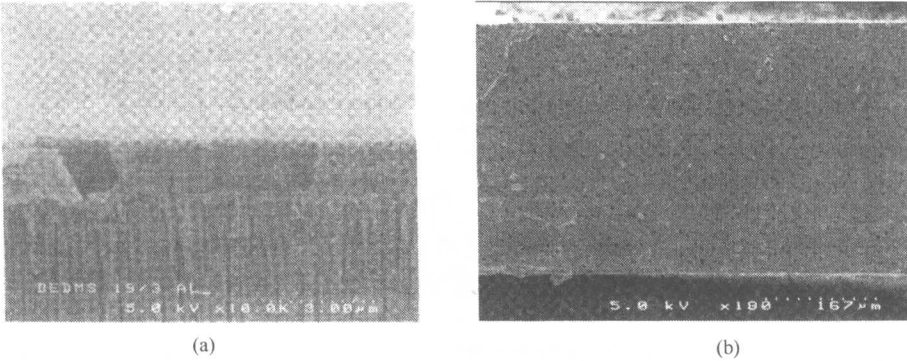


图 1.2 电镜照片

(a) 复合膜 (利用等离子体技术将聚二乙氧基二甲基硅烷沉积在多孔三氧化二铝支撑体上^[1.11])；(b) 自支撑橡胶膜

膜可以被制成多种几何结构，包括板式、管式、管束式、中空纤维式以及螺旋卷式膜。膜被制成什么形状，与制膜材料有关。陶瓷膜通常做成管式、管束式或板式；除少数例外，卷式或中空纤维式膜多是由高分子聚合物制备的。对于多孔膜，待分离组分的分子大小对于决定所用膜的孔径以及对应的膜过程起着重要的作用。

按照 IUPAC (国际纯粹化学组织) 的分类，平均孔径大于 50 nm 的多孔膜称为大孔膜，平均孔径在 2~50 nm 的称为中孔膜，而微孔膜的孔径则小于 2 nm。膜过程包括微滤 (MF)、超滤 (UF)、气体分离 (GS) 以及渗透气化 (PV)。如图 1.3 所示为适用于上述不同膜过程的分离组分的类型和分子大小。

透过膜的传质机理是不同的，它受到膜结构、膜与流体组分间的相互作用以及全部操作条件的影响。在科技文献中，透过致密高分子膜的传质过程，通常被描述为溶解扩散机理^[1.1,1.12,1.13]。按照这一机理，组分分子首先在膜表面吸附，并溶解于高分子的主体中，通过高分子骨架中的自由体积进行扩散而实现传质。与此相类似的考虑表面反应 (氧化或氢化) 以及通过膜主体扩散 (氢化或离子化) 的机理也被用来描述透过金属膜或固体氧化物膜的扩散行为。要弄清楚透过这些膜的传递机理，需要测定这些材料的吸附作用及传递特性。几年前，Crank^[1.14]开发了一个包含膜的几何结构影响在内，用于分析实验数据的数学方法。

前期关于多孔膜的传质机理，主要是基于膜的平均孔径^[1.1,1.3]以及扩散分子的大小和形状。对于中等孔径的膜和大孔膜，分子扩散、努森扩散和对流扩

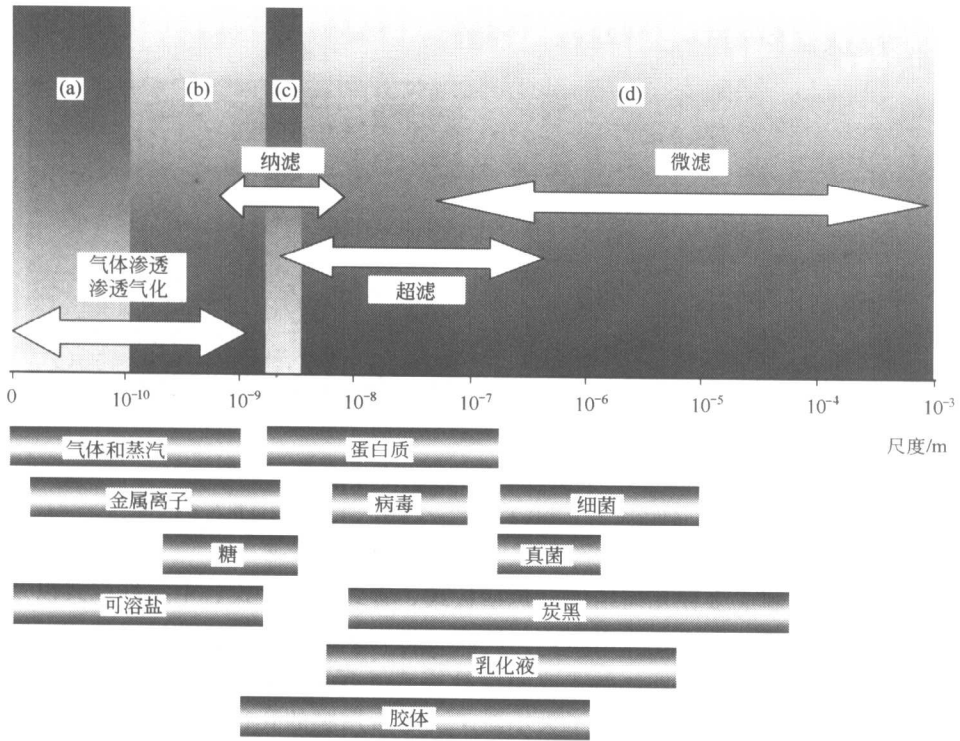


图 1.3 不同的膜过程和不同类型的膜及对应的分离组分
 (a) 致密和超微孔; (b) 微孔; (c) 中等孔径; (d) 大孔

散是传递的主要方式^[1.15,1.16]。对这类膜的传递描述主要是利用费克扩散定律^[1.16]或更为精确的含尘气体模型 (Dusty Gas Model, DGM)^[1.17]。对于微孔膜, 扩散分子和膜孔表面的相互作用对于确定传递特性有着重要的作用。这类膜的传递主要采用 Stefan-Maxwell 公式^[1.18~1.20]或分子动力学模拟技术来描述^[1.21]。

对于涉及液相的膜过程, 其传质机理可能会更加棘手。这是因为待分离的液相混合物的性质非常复杂, 它包括乳液、含固体颗粒物的悬浮液、蛋白质、微生物以及包含高分子、盐、酸、碱等的多组分混合溶液。这些液相混合物组分与膜材料之间的相互作用, 不仅包括吸附现象, 还存在着电、静电、极化和 Donnan 效应。一般认为, 采用 UF 或 MF 过程来处理悬浮物水溶液时, 往往与对流和颗粒筛分现象一起, 伴生着一种或多种上述现象。对于通常采用微孔膜的纳滤过程, 待分离体系与膜表面的相互作用是比较流行的分离机理, 同时静电作用和其他效应的重要性也非常显著。迄今为止所采用的描述液体过

滤的传统模型，是基于不可逆热力学理论的，有关这些模型的综述可以在文献 [1.1, 1.3, 1.4] 中找到。

1.2 膜分离过程与催化反应的耦合

膜基反应分离过程，是希望使两个具有截然不同功能的过程（如反应和分离过程）结合在一起。这一过程在膜领域的研究初期仅仅被看成是一个概念，但在最近十年，却引起了研究者的极大关注^[1.22]。由于该过程更为紧凑、投资少，以及在操作费用上所具有的巨大的潜在优势，该过程也受到了企业界越来越多的关注^[1.23]。

膜基反应分离过程（也称为膜反应器过程）在催化反应器的应用领域备受关注。在这些反应器系统中，膜分离过程和催化反应相耦合。当分离和反应过程被合并到一个单元设备里时，其中的膜不仅具有分离的功能，而且经常带来选择性和/或产品收率的提高。膜基反应分离最初被应用于一些特定的反应中，在这类反应中，可以通过连续萃取出产物从而改变反应的平衡，以提高反应的收率。所研究过的这类反应包括脱氢反应和酯化反应。反应分离在其他类型的反应中也很具有吸引力，例如加氢反应、部分氧化或全部氧化反应。许多反应器的研究表明，在上述反应中，膜的加入可以增加收率和提高选择性。在关于膜基反应分离在催化过程应用的公开报道中，所采用的膜包括催化活性膜和惰性膜，膜的类型、形状结构则是多种多样^[1.24~1.26]。据报道，影响反应物的产率和反应选择性的主要因素，除膜的特性外，还包括传统的过程参数。

生物技术是另一个膜基反应分离备受关注的领域。在生物技术中，膜过程与工业上重要的生物反应相耦合。这些反应包括发酵过程的许多分类，而发酵过程在生物技术工业中被广泛地用来生产氨基酸、抗生素和其他精细化学品。膜基反应分离过程之所以在生物技术中受到关注，是由于它可以连续地移出代谢产物，这对于保持较高的反应产率是很必要的。在高附加值化学品的生产中，膜也越来越多地作为载体应用于细菌、酶或动物细胞的固定化。在大气污染物和水污染物的生物处理中，类似的反应分离过程也得以应用。有关上述应用将在本书的第4章进行综述和评价。

反应器的模型化已经被证明是了解该系统特性的行之有效的方法，作为一个重要的工具，它还将继续用于反应器特性的预测和优化以及提高这类过程的效率。膜反应器的模型将在第5章讨论。在第5章，我们将对过程的模型化、设计和优化的主要方面进行回顾。这些模型化方法已经在不同类型的膜反应器中得以应用，并曾用于反应分离过程的研究。

在膜基反应分离领域的研究初期，反应与分离两种功能的结合仅仅是通过

把反应器和膜分离器这两种单元设备进行简单的串联而实现的，如图 1.4 (a) 所示。而如图 1.4 (b) 所示的膜反应概念，将两种不同的过程单元设备（如反应器和一个膜分离器）结合而成为一个单元设备，它是从如图 1.4 (a) 所示的概念经过演化而产生的结果。从图 1.4 (b) 所示的设计结构中，可以看出膜反应器具有明显的优势，包括它的紧凑设计以及由于去除了中间步骤而带来的投资和操作费用的降低。其他的优势还包括由反应和分离相耦合而产生的协同作用。由于反应的程度受到热力学平衡的限制，正如对经常所用的在催化条件下烃的脱氢反应和酯化反应，其协同作用是显而易见的。在这些反应中，把一种或多种产物（例如氢或水）连续地分离出去，将会带来产率和/或选择性的提高。但是，尽管相比于图 1.4 (a) 所示的设计，图 1.4 (b) 所代表的反应器概念具有明显的优势，但由于结构简单，图 1.4 (a) 所示的更为普遍的膜基反应分离过程概念经常在生物技术的应用中被采用。在图 1.4 (b) 所示的膜反应器概念中，由于膜（管式、中空纤维式或板式）的存在，将反应分为两个不同的腔室，分别为截流室和透过室。反应物被送入截流室中，并通常在这里进行反应。在透过室，通过抽真空或用惰性气体吹扫的方式，维持膜两侧不同的分压或浓度梯度，以实现两室之间的传递。

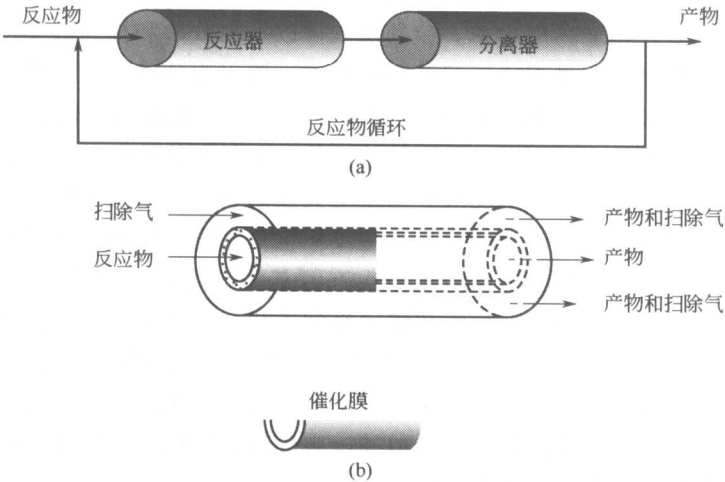


图 1.4 普通的膜反应器系统 (a) 和集成的膜反应器系统 (b)

关于膜反应器这一概念的讨论首先出现于 20 世纪 60 年代^[1.27,1.28]。但在这一领域的实质性进展却出现在 20 年前^[1.22]。这与膜过程在各个领域所取得的成就是同步的。正如前面所提到的，在近 20 年中，新的膜材料的发展为膜技术的应用开辟了广阔的前景。而在此之前，膜过程的典型应用主要是利用高分子膜对液相进行低温超滤或微滤。随着发展，膜可以由多种无机材料而制