

知识介绍

膜反应器研究及其应用

陈龙祥, 由 涛, 张庆文, 洪厚胜

(南京工业大学制药与生物工程学院材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要:膜反应器将膜技术和反应器结合在一起, 具有传统工艺无可比拟的优点。本文介绍了膜反应器的类型及其优势, 从膜催化反应器和膜生物反应器 2 个大的方面介绍了膜反应器的发展、研究和应用情况。

关键词:膜反应器; 膜催化反应器; 膜生物反应器; 应用

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0087-04

Progress in membrane reactors and its application

CHEN Long-xiang, YOU Tao, ZHANG Qing-wen, HONG Hou-sheng

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The technology of membrane reactors is the combine one of membrane and reactor. It has the advantages which the traditional production process has no such. In this paper, the types and features of membrane reactors are reviewed. The development, research advances and application are introduced from two aspects of catalytic membrane reactors and membrane bioreactors.

Key words: membrane reactor; catalytic membrane reactor; membrane bioreactor; application

膜分离技术被认为是 20 世纪末至 21 世纪中期最有发展前途的高新技术之一。膜分离具有设备简单、操作方便、处理效率高和节能等优点, 适合于热敏性物料、无相变和无化学变化的分离过程, 已成为一种新型的分离单元操作之一。膜分离技术主要应用于分离纯化、控制释放、膜反应器、能量转换 4 个领域。其中膜反应器是膜过程和反应过程相结合的新技术。随着膜分离技术的发展, 膜反应器也有了很大的发展。膜反应器已经在物质的催化转化、发酵、废水处理等方面得到了广泛的应用。

1 膜反应器的特点

许多重要的化学反应都是平衡反应, 使用普通的反应器无法突破平衡转化率的限制, 而膜分离技术利用膜作为隔离介质, 可以实现各种分离要求(从非均相物质颗粒到均相的分子和离子分离)。膜反应器主要有以下特点: ①对受化学平衡限制的反应, 膜反应器能移动化学平衡; ②有可能提高复杂反应的转化率; ③反应可在较低的温度和压力下进行; ④有可能使化学反应、产物分离和净化等几个单元

操作在一个膜反应器中进行。

2 膜反应器的类型

膜反应主要包括膜生物反应和膜催化反应, 其相应的反应器称为膜生物反应器和膜催化反应器; 根据膜在膜反应器中作用的不同, 一般将膜反应器分为 2 类: ①惰性膜反应器。膜本身无催化活性, 只起分离作用, 反应所需的催化剂需另行装入, 一般的膜生物反应器属于此类; ②催化膜反应器。膜具有催化和分离双重功能, 用于制备催化膜的基膜材料可根据具体的反应和分离过程选用无机材料或有机高分子材料, 根据所选材料种类的不同, 所制成的催化膜可分为无机催化膜和高分子催化膜。最近的膜催化反应器的发展主要集中在石油化工和某些精细化工领域, 如催化加氢反应及烃类催化氧化反应等。

3 膜催化反应器的研究与应用

3.1 无机膜反应器

无机膜是指以金属、金属氧化物、陶瓷、沸石、碳素和多孔玻璃等无机材料制成的半透膜, 常用的材料有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、C、SiC 等。

收稿日期: 2008-12-13

基金项目: 国家“973”项目(2007CB714305)

作者简介: 陈龙祥(1984-), 男, 硕士生; 洪厚胜(1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事生化工程及生化反应器的研究, 通讯联系人, 025-83172063。

3.1.1 脱氢、加氢反应

环己烷、乙苯、丙烷等脱氢反应属于可逆反应,受热力学条件的限制,转化率较低。在膜反应器中移走生成的反应产物 H_2 ,可突破热力学的限制,提高反应的转化率及速率。

致密膜如 Pd 膜和 Pd-Ag(Ni、Cu、Rh)等合金膜,由于其透氢量大和选择性高而受到重视。传统环己烷脱氢反应,200℃时的平衡转化率为 18.7%,而使用钯膜反应器,其转化率可达 99.5%。Gryaznov 等^[1]在加氢反应实验中发现, H_2 以高活性的 H^+ 形式渗透通过钯基膜与吸附在膜表面的碳氢物反应,而 H_2 通过膜的扩散不是反应的控制步骤。在加氢、脱氢反应中,通过控制 H_2 的量,会提高反应的收率及选择性。把反应产物 H_2 移走,可突破化学平衡的限制,收率明显高于传统固定床反应器。Schafer 等^[2]提出了膜和催化剂必须在动力学上相匹配的原则,即 H_2 通量低的膜和低活性的催化剂相配、 H_2 通量高的膜和高活性的催化剂相配才能发挥最佳效果。Chang 等^[3]在 Pd/ γ - Al_2O_3 膜反应器上利用 Pt/K/Sn/ Al_2O_3 催化剂对丙烷进行脱氢反应,研究表明膜反应器的转化率提升到平衡转化率的 2.5 倍、固定床的 6 倍,充分体现了膜反应器的优越性。

3.1.2 控制氧化反应

由于氧化反应的程度难以控制,副产物多,反应选择性低,因而通过向反应体系中加入适当形态的氧来控制其活性成为研究的热点。

李志华等采用 γ - Al_2O_3 材料膜进行丁烯氧化脱氢制二烯的研究,反应的选择性、转化率及产物的产率均比固定床反应器有显著提高。Zeng 等^[4]利用改进的氧化铈膜反应器进行甲烷氧化偶联制乙烯和乙烷的研究,结果表明乙烯和乙烷的选择性可达 80%。Julbe 等^[5]在 γ - Al_2O_3 支撑体的孔内经过分解载入 $V_2O_5/AlPO_4$ 晶体,利用 V_2O_5 的氧化还原性(V_2O_5/V_2O_3),根据氧气量自动调节膜的孔径分布,控制膜的透氧量,实现氧与反应物的合理配比。

3.1.3 反应偶联

在膜反应器中,反应的偶联是指在膜两侧同时进行 2 个不同的反应,一侧反应的气体产物渗透到膜的另一侧,作为另一个反应的反应物,而其他的反应物和生成物被膜阻止。反应的偶联可分为 3 种方式:能量偶联、热力学偶联和动力学偶联。

Basov 等在 Pd-Ru 膜反应器中对环己醇脱氢制环己酮反应与苯酚加氢制环己醇的反应偶联,苯酚的转化率由 39% 提高至 92%。Zhao 等在钯膜反应

器中将 1- C_4H_8 脱氢制 C_4H_6 与 H_2 燃烧生成水的反应偶联,研究表明,在 447℃ 时的转化率是平衡转化率的 1.8 倍。可见利用膜进行反应的偶联可以大大提高反应的转化率^[6]。

3.1.4 脱硫反应

Boreskov 催化研究所采用无机催化膜反应器(CIMR),在高温下将硫化氢分解为元素硫。催化剂层由钒、钴和锰的氧化物以及活性炭组成,其选择性取决于气体中 H_2S 的含量,从而使 H_2S 得到了有效利用。

3.2 高分子膜反应器

高分子催化膜的性能主要决定于催化剂的选择、基膜高分子的种类、膜的制备方法以及膜结构与形态。由于催化反应过程的特殊性(如较高的温度、压力及有机反应介质等),对膜的性能提出了更高要求,因此往往要求用于制备高分子催化膜的高分子材料不仅要有良好的化学、物理和机械性能,甚至还要求其分子主链或侧链具有丰富而多样的功能基团,以便为催化活性组分(催化剂)提供良好的化学、物理环境,或使催化剂在膜中的固定化更加方便和牢固。

3.2.1 催化加氢

烯烃和炔烃的催化加氢是精细化工和有机合成工业中一类重要反应,高分子催化膜与膜反应器的应用研究有很大一部分与这类反应有关。环戊二烯(CPD)的催化选择加氢通常采用非均相催化剂在加压和较高温度下进行,而使用负载型络合催化剂在常温常压下进行气相催化加氢时反应选择性很低。目前已研究的通过高分子催化膜反应器催化加氢的烯烃和炔烃还有异丙烯、丁二烯、丙炔、丙烯和乙烯等,在适宜的反应条件下,均得到较好的转化率和选择性。在手性催化加氢反应中,常用过渡金属有机络合物作为均相催化剂,一般具有较高的反应活性和对映选择性,但这类催化剂价格昂贵,反应结束后与产物不易分离,催化剂的回收与重复套用困难,且最后产物中含有不同残余量的催化剂而导致产物纯度不够高。

3.2.2 催化脱氢

轻烷烃的催化脱氢反应是重要的烯烃生产过程,该反应是一个吸热反应,通常都在较高温度下进行,而利用膜催化脱氢就可以使反应在较低温度下进行。用过渡金属 Ti、Ni 和分子筛 13X 及 PEA 为原料,制成的催化膜(共混膜和拟互穿网络结构膜),可实现低温下环己烷脱氢生成苯的反应,环己烷的转

化率在4%~8%。共混膜和拟互穿网络结构膜在低温下对环己烷脱氢反应均有活性,但在共混膜反应器中环己烷的转化率更高,原因可能是在拟互穿网络结构膜中分子筛的部分孔通道被PEA链段堵塞。拟互穿网络结构膜机械性能要好于共混膜。

3.2.3 催化氧化

将有机金属络合物与PDMS合成催化膜,以 H_2O_2 为氧化剂,用于将3-五亚乙基六胺-2-醇进行催化环氧化反应,实验表明当使用催化膜时,反应选择性可达到100%,而同样的催化剂在均相催化反应时其选择性仅为20%左右,选择性显著提高。Gore成功开发了一种以 V_2O_5 为催化剂、 TiO_2 为催化剂载体、聚四氟乙烯(PTFE)为基膜材料的杂化高分子催化膜,这种膜可以有效地将工业燃烧尾气中的有毒污染物二氧(杂)芑和呋喃催化氧化降解为 CO_2 、 HCl 及 H_2O 。这种催化膜不仅催化活性高,而且稳定性也很优异,在260℃的温度下其有效使用周期可达5年以上。

3.2.4 催化酯化

刘庆林等^[7]考察了PVA-Zr(IV)膜催化乙酸和丁醇酯化反应的宏观反应动力学,认为膜催化酯化反应为扩散-反应联合控制,膜溶胀实验表明反应液各组分浓度不同于膜中各组分平均浓度。类似的高分子催化膜还有硫酸铁杂化PVA膜、超强固体酸杂化PPVA/PAN膜、PSSA杂化PVA膜、 $H_3PM_{12}O_{40}$ 杂化PSF/EC膜和 $H_3PM_{12}O_{40}$ 杂化PPO/EC膜等。

3.2.5 CO_2 和 CH_3OH 直接催化合成碳酸二甲酯

Li等^[8]采用Cu-KF/MgSiO催化剂,应用膜反应器大幅度提高了甲醇的转化率和碳酸二甲酯(DMC)的选择性。在PSMCR膜反应器上,甲醇的转化率为9.2%,DMC的选择性为96.0%,相对于普通间歇式反应器分别增加了2.65%和6%。钟顺和等把膜反应器技术应用到DMC直接合成反应中,由于膜反应器能及时、不断地把反应生成的水从反应体系中分离、脱除,从而使反应在常压、140℃及空速 1440 h^{-1} 的条件下单程总碳转化率达到15%,DMC的选择性达到了86%。

4 膜生物反应器的研究与应用

20世纪60年代膜生物反应器(MBR)主要用于处理生活污水,20世纪90年代以来,处理对象扩展到高浓度的有机废水和难降解的工业废水,如制药废水、化工废水、食品废水、烟草废水、造纸废水、印染废水等。随着生物技术以细胞培养和酶反应为代

表的生物反应工程快速发展,膜生物反应器在发酵、酶催化、废水生物处理以及动植物细胞培养等方面得到了广泛的应用^[9]。

4.1 发酵

在循环发酵过程中,发酵液连续通过膜,膜将细胞截留而让发酵产品通过,浓缩后的细胞回到发酵罐中循环使用,渗透液输出以回收产品,不仅提高了发酵产率,使发酵连续化,还可以使某些不稳定的生物产品(如蛋白)生成后立即从发酵液中抽出,避免受到进一步的降解。

Kwon等^[10]使用负压抽吸的浸没式膜生物组件(SMBR),循环使用生物活性细胞连续发酵生产木糖醇,木糖醇的生产能力达到 $12\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$,其生产能力和总木糖醇产量分别是间歇发酵生产的3.4倍和11.0倍;宁尚勇等^[11]将浸没式膜生物反应器应用于虫草连续培养过程中,间歇发酵7d后转为连续发酵,再持续进行6d后,发酵液内菌丝体干重达到 $33.2\text{ g}/\text{L}$,多糖质量浓度 $5.4\text{ g}/\text{L}$,多糖产率为 $312\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,是间歇发酵的10倍;Boudrant等^[12]研究了高悬浮细胞浓度下L-乳酸发酵生产的过程,给出了在细胞循环使用的发酵后期细胞浓度、综合活性以及底物消耗量等关系;Kao等^[13]通过在微生物发酵系统上耦合外置膜过滤装置,实现了几丁质酶的连续发酵生产,采用膜技术连续发酵可以在132h获得总活性为42800mU的几丁质酶,这比间歇式发酵提高了78%。国内四川大学在酒精的连续发酵方面做了比较深入的研究。

4.2 酶催化合成

在酶催化生物合成过程中,膜技术的应用主要有2个方面:一是使用膜作为选择性分离介质,将游离态酶/细胞酶系限制在反应器内,实现酶催化与膜分离的耦合;二是通过固定化手段将活性酶或细胞酶系结合在膜表面,实现生物转化与膜分离的偶联。

传统酶反应器和中空纤维膜耦合系统连续水解牛乳蛋白质,得到的产物分子质量分布范围窄,产品均一。Giorno等^[14]发现脂肪酶被固定化到高分子膜上后,酶的催化活性和选择性有所提高,并且酶的稳定性也较游离态的好。Tsai等^[15]用3种疏水性的高分子膜通过物理吸附法固定脂肪酶,在带有搅拌的扩散反应器中进行了橄榄油水解实验,发现酶活性在6d左右的时间内活性下降很大,这可能是由于酶失活、产物抑制以及产物在膜与有机相界面处的吸附所致。

4.3 废水生物处理

膜生物反应器在废水处理领域中的研究始于 20 世纪 60 年代,到现在 MBR 几乎已经成为环保领域的专用名词。目前全世界投入运行或在建的 MBR 系统已超过 2500 套,其中已投入运行的规模最大的 MBR 污水处理工程是位于德国 Kaarst 市的 Nordkanal 污水处理厂,设计平均流量为 4.5 万 m³/d。在建规模最大的是美国 Brightwater 污水处理厂,设计平均流量为 11.7 万 m³/d,预计将于 2010 年投入运行^[16]。我国对 MBR 的应用研究起步相对较晚,但发展迅速,目前已有多个正在运行和建设中的规模 ≥ 1 万 m³/d 的 MBR 工程项目^[17]。

4.4 动植物细胞培养

膜生物反应器在细胞培养方面,通常把中空纤维膜引入细胞培养反应器中,模拟动植物体内的营养输送供给方式,使细胞的生长与营养物质和氧(如果是有氧代谢)隔离在 2 个空间,利用膜的传递作用输送营养物和氧气,并可实现细胞代谢产物的同步分离^[18]。中空纤维管生物反应器既可培养悬浮生长的细胞,又可培养贴壁依赖性细胞,细胞浓度最高可达 109 个/mL。一般让细胞在管束外空间中生长,尽量使培养基浓度梯度和细胞微环境差别减至最小。

5 展望

膜反应器可以同时具有反应、催化和分离的功能,反应效率高,条件温和,具备其他反应器无可比拟的优点,几乎可以应用到化学反应和生物反应的各个领域,特别适合于平衡转化率低的可逆反应和产物抑制的生化反应过程,也可在一个反应器中同时进行 2 个反应(如反应的偶联)。

但在工业化过程中,在理论和实践等方面尚有许多需要解决的问题,如膜性能、膜污染、膜反应器的设计、密封、成本等问题,如何经济而有效地解决这些难题将是研究人员未来的重点研究课题之一。随着材料科学和膜制备技术的发展,以及计算机技术在分子模拟和反应器设计方面的应用,这些问题将得到解决。膜反应器必将会在化工、环保、生物和食品等工业领域应用的越来越广泛。

参考文献

[1] Gryaznov V M, Ermilova M M, Orekhova N V. Membrane-catalyst sys-

- tems for selectivity improvement in dehydrogenation and hydrogenation reactions[J]. *Catalysis Today*, 2001, 67(1/2/3): 185 - 188.
- [2] Schafer R, Noack M P, Kolsch M, *et al.* Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane[J]. *Catalysis Today*, 2003, 82: 15 - 23.
- [3] Chang J S, Roh H S, Park M S, *et al.* Propane dehydrogenation over a hydrogen permselective membrane reactor[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2002, 23(5): 674 - 678.
- [4] Zeng Y, Lin Y S. Oxidative coupling of methane on improved bismuth oxide membrane reactors[J]. *AIChE J*, 2001, 47(2): 436 - 444.
- [5] Julbe A, Farrusseng D, Guizard C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 181(1): 3 - 20.
- [6] 许培援, 吴山东, 戚俊清, 等. 无机膜及无机膜反应器的发展和应用[J]. *过滤与分离*, 2006, 12(2): 22 - 25.
- [7] 刘庆林, 肖剑, 张志炳. PVA-Zr(IV)膜催化乙酸和丁醇酯化反应的性能[J]. *化工学报*, 2003, 54(1): 64 - 67.
- [8] Li C F, Zhong S H. Study on application of membrane reactor in direct synthesis of DMC from CO₂ and CH₃OH over Cu-KF/MgSiO catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2003, 82(1/2/3/4): 83 - 90.
- [9] 王龙耀, 王岚. 生物转化过程中的膜分离技术[J]. *化工进展*, 2008, 27(6): 804 - 808.
- [10] Kwon S G, Park S W, Oh D K. Increase of xylitol productivity by cell-recycle fermentation of *Candida tropicalis* using submerged membrane bioreactor[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 101(1): 13 - 18.
- [11] 宁尚勇, 刘苗苗, 许志强, 等. 应用沉浸式膜生物反应器连续培养虫草[J]. *化工进展*, 2008, 27(8): 1269 - 1271.
- [12] Boudrant J, Menshutina N V, Skorohodov A V, *et al.* Mathematical modelling of cell suspension in high cell density conditions[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(5): 1641 - 1647.
- [13] Kao P M, Huang S C, Chang Y C, *et al.* Development of continuous chitinase production process in a membrane bioreactor by *Paenibacillus* sp. CHE-N1[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(4): 606 - 611.
- [14] Giorno L, D' Amore E, Mazzei R, *et al.* An innovative approach to improve the performance of a two separate phase enzyme membrane reactor by immobilizing lipase in presence of emulsion[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 295(1/2): 95 - 101.
- [15] Tsai S W, Shaw S S. Selection of hydrophobic membranes in the lipase-catalyzed hydrolysis of olive oil[J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 146(1): 1 - 8.
- [16] Yang W, Cicek N, Ilg J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 270(1/2): 201 - 211.
- [17] 陈福泰, 范正虹, 黄霞. 膜生物反应器在全球的市场现状与工程应用[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(8): 14 - 18.
- [18] 任石苟, 李奠础, 王娟丽. 膜技术在发酵工业中的应用[J]. *山西化工*, 2006, 26(3): 46 - 48. ■