



膜与膜反应器: 现状、挑战与机遇

邢卫红*, 汪勇, 陈日志, 金万勤

南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009

*通讯作者, E-mail: xingwh@njtech.edu.cn

收稿日期: 2014-06-16; 接受日期: 2014-07-22; 网络版发表日期: 2014-08-28

doi: 10.1360/N032014-00174



摘要 膜与膜反应器是实现物质高效分离、反应/分离耦合的重要技术手段, 在缓解能源、环境和资源所面临的重大问题方面发挥着日益重要的作用. 本文根据膜孔大小和传质分离机理将膜分为大孔膜、微孔膜和致密膜三类, 评述了不同种类分离膜的最近研究进展, 探讨了进一步发展所面临的瓶颈和可能取得突破的方向, 并对近年来以这三类膜为“芯片”的膜反应器在化工领域取得的研究进展进行了重点介绍, 最后指出膜与膜反应器未来发展应重点关注的领域.

关键词膜
膜反应器
传质机理

1 引言

化学工业是国民经济的支柱产业, 在化工生产过程中, 物料分离的能耗一般约占总生产成本的 60% 以上, 发展高效分离过程是实现化学工业节能减排的重要途径, 对于我国化学工业可持续发展具有重要意义. 膜分离作为新型的化工单元操作, 具有高效、节能的优势, 已得到广泛应用^[1]. 分离膜是具有选择性透过功能的介质, 根据流体混合物中各组分在膜中传递速度的不同, 实现物质分离. 这种分离通常是不依赖于相变过程, 对比精馏等相变过程, 能耗大为降低^[2]. 膜是膜技术的“芯片”, 不仅在分离过程中发挥重要作用, 还可以其为核心部件构建膜反应器(membrane reactors), 应用于化学或生物反应过程中, 实现反应与分离的有机结合, 在降低物料分离能耗的同时, 还能加速反应进程、提高反应选择性或收率, 是化学工业短流程化的重要发展趋势^[3].

分离膜的种类十分丰富, 它们通常具有不同的化学组成、孔道特点和表面性质, 因而适应不同物质的分离过程. 在分离膜的发展历程中, 形成了遵循不同原则的多种分类方法, 这些分类方法常有交叉重

叠, 而且分类过细. 在本文中, 我们提出, 根据孔道的有无和大小, 将膜分为大孔膜(macroporous membranes)、微孔膜(microporous membranes)和致密膜(dense membranes)三大类. 大孔膜和微孔膜为有孔膜, 孔在分离过程中起主导作用. 孔径大于 2 nm 的统称为大孔膜, 孔径小于 2 nm 的则是微孔膜. 致密膜是以目前的表征手段无法检测到孔道, 其分离过程也不依赖于孔道的作用. 这三类膜具有各自独有的传质与分离机制, 也分别应用于不同的反应过程之中, 形成不同类型的膜反应器体系.

本文首先介绍大孔膜、微孔膜和致密膜的传质机理、制备方法和发展趋势. 其中, 由于微孔膜的传质机理尚不明晰, 且其所覆盖的纳滤、反渗透和渗透汽化等过程也是膜分离发展的主要方向, 故将予以着重阐述. 膜反应器可实现分离与反应的耦合, 对于过程工业的短流程化具有重要意义, 也将作为单独一节, 进行重点介绍. 需要特别说明的是, 膜与膜反应器种类繁多, 且处于高速发展之中, 难于在有限的篇幅中给出面面俱到的综述, 本文讨论的只是部分代表性的膜与膜反应器.

2 分离膜

2.1 大孔膜

大孔膜的孔径在 2 nm 以上, 主要涵盖微滤、超滤等分离过程, 面向悬浮胶体、颗粒脱除、蛋白等物质的分离与纯化、水质净化和污水处理等众多领域. 大孔膜主要依赖孔道的物理筛分作用实现分离功能. 粒子烧结和溶胶凝胶法是制备大孔无机膜的最主要方法, 而大孔聚合物膜主要通过非溶剂诱导相分离(nonsolvent induced phase separation, NIPS)和热诱导相分离(thermal induced phase separation, TIPS)的相转化方法制备. 在大孔膜的传质和制备等方面的研究已趋成熟, 目前的研究主要集中于以下两个方面.

(1) 通过改性提高现有膜材料的抗污染能力. 大孔膜在复杂、恶劣的环境中使用, 混和物中的化学、微生物等杂质和污染物会在膜表面和膜孔上吸附、积累、堵塞膜孔, 形成膜污染, 使通量快速下降、分离过程无法连续进行. 因此对已有膜材料进行改性, 增强亲水性, 提高抗污染能力, 是维持膜性能稳定性最为关键的研究内容. 国内外研究者发展了多种基于不同原理的物理或化学改性方法, 如共混、接枝、涂层和沉积等^[4]. 通过在成膜基材或膜表面中引入同时含有正电荷和负电荷的两性离子(zwitterions), 获得了接近“零污染”的多孔膜, 由此制得的膜可长时间无清洗运行, 其渗透性保持稳定^[5]. 另外, 还可将半导体和微电子工业的原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)技术引入到分离膜领域, 在膜孔表面沉积均匀致密的氧化物薄层, 明显改善膜的亲水性、抗污染性. 更为重要的是, 在适宜的沉积层厚度

下, 通量和截留率同时大幅度增加^[6].

(2) 利用新材料和新结构发展新型大孔膜. 基于相转化制备的大孔膜, 由于成孔机理的限制, 其孔径分布较宽, 膜的分离精度受到限制(图 1(a)); 而另一方面, 其渗透性也难以大幅度提高. 近年来, 纳米、生物、自组装和微加工等领域的兴起与发展, 为膜领域的创新与变革也提供了可供借鉴的方法与材料^[7]. 研究者将一些新材料与新结构用来制备新型分离膜, 在实验室规模获得了远超常规分离膜的性能, 将有可能使分离膜获得变革性发展. 日本材料科学研究所(NIMS)使蛋白质在大孔基膜上交联, 制备了分离皮层厚度仅为 60 nm 的复合膜. 由于皮层的超薄厚度、高孔隙率和高亲水性, 该膜有效孔径为 2.2 nm, 通量高达 $9000 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), 是具有类似截留性能的商品超滤膜 1000 倍^[8]. 德国 GKSS 研究中心将 NIPS 制膜方法应用于两亲嵌段共聚物(block copolymers, BCPs), 由于嵌段共聚物在成膜过程中形成胶束并发生自组装, 获得了表层为孔径单分散的纳米级孔道、支撑层为海绵状大孔结构的非对称分离膜^[9]. 由于膜孔孔径均一, 得到的膜分离精度大为提高, 使严格意义上的尺寸筛分成为可能. 我国科研工作者提出了两亲嵌段共聚物选择性溶胀成孔方法, 获得孔径在 10~50 nm 范围内连续可调、孔道均一贯通的均孔膜(isoporous membranes), 实现高精度分离(图 1(b))^[10~12].

纵观国内外研究动态, 大孔膜呈现下述发展趋势: (1) 高通量、抗污染; (2) 孔径均一化, 提升分离精度; (3) 孔径精密调变, 以适应不同的应用过程.

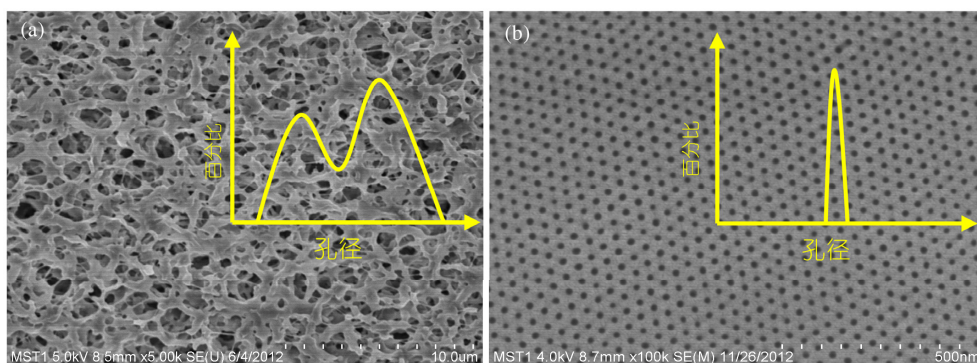


图 1 经相转化制备的宽分布大孔膜(a)和经嵌段共聚物选择性溶胀制备的孔径单分散的均孔膜(b)的膜孔形貌及孔径分布示意图

2.2 微孔膜

微孔膜的孔径在 2 nm 以下, 主要涵盖纳滤、反渗透、渗透汽化和气体分离等多个分离过程, 实现分子级别的分离功能. 长期以来, 经常将用作反渗透、渗透汽化和气体分离膜视为致密膜, 认为这些膜中没有孔道, 物质的分离是基于溶解扩散机理^[13]. 但是, 近年来的分子动力学模拟和一些先进表征手段, 如正电子湮灭等, 已经证实这些膜中存在纳米级或亚纳米级的孔道^[14,15]. 另外, 孔径为埃级的分子筛膜, 已成功用于渗透汽化脱水过程, 也表明这些膜的微孔特性. 在微孔膜中, 尽管孔道的物理筛分作用发挥重要作用, 但是由于孔道大小与分子自由程相当, 孔壁与待分离组分的相互作用不再可以忽略, 而且在一些特定情况下, 甚至将起到决定性的作用.

2.2.1 微孔膜的传递行为

微孔膜的传质过程常用溶解扩散机理描述, 是热力学和动力学的结合实现物质的传递与分离的, 存在分离因子和渗透通量博弈的现象. 当孔道特征尺寸小至 2 nm 以下时, 与待分离组分的分子大小可比拟时, 膜孔道会限制流体的传递, 因此不能忽略膜孔的作用. 系统的分子模拟研究发现, 纳米尺度下传递的“强化”关键在于界面结构和性质的调控, 其影响远大于传统认为的温度和压力的作用^[16]. 材料孔道界面的亲疏水性可以改变受限水分子的相态行为, 对于疏水的纳米级狭缝孔道中, 水分子会出现反常的汽化现象, 极大地降低了传递阻力^[17]. 另有研究表明, 同样的管口修饰, 对于管径相同、螺旋性不同的纳米碳管来说, 对水分子进入孔道的传递行为影响并不一致且基团的影响远大于温度因素^[18]. 在 1 nm 左右的孔道中, 尺寸细微的变化就可以导致 K^+ 和 Na^+ 水化层有序度呈两种不同的变化趋势^[19].

另一方面, 实验研究中也频频发现狭小孔道中的反常传质效应. 传统认为, 减小孔径会导致通量下降, 然而 Fornasiero 等人^[20]制备的孔径为 2 nm 的碳纳米管膜, 不但具有高选择性(离子去除率达到 98 %), 且通量是经典 Hagen-Poiseuille 方程计算值的 1000 倍. 这些反常的传质现象与微孔膜中的孔道结构和表面性质直接相关. 因此, 在成膜过程中, 如何尽可能多地构建能产生超常传质效应的微孔结构, 并根据实际分离过程的需要, 进行有针对性的表面特性调变,

实现超常传质效应的最大化, 是制备高效微孔膜的关键之所在. 目前反常传质现象还缺乏共性传质机制及调控方法的认识, 不能定量描述膜微结构和孔界面化学性质对于传质通量和选择性的影响, 制约了微孔膜材料的设计开发, 亟需建立微孔膜中流体的传质规律.

2.2.2 纳滤膜

纳滤膜的孔径一般在 1~2 nm, 对二价和多价离子以及 200~1000 分子量的有机物有较高的脱除率, 单价离子脱除率则相对较低^[21, 22]. 纳滤膜从材质上可以分为有机膜和无机膜. 有机纳滤膜主要采用与反渗透膜类似的界面聚合方法制备, 其微结构调控方法也与反渗透膜相近.

无机材质的纳滤膜具有优异的热稳定性和耐溶剂特性, 是当前纳滤膜发展的一个重要方向. 陶瓷纳滤膜在结构上具有支撑层、过渡层和分离层, 其截留性能由孔径在 0.9~2 nm 的分离层决定, 主要采用溶胶-凝胶法制备, 难以实现对膜孔道的有效调控, 致使目前陶瓷纳滤膜的品种非常有限. 模板技术由于具有丰富的选材和灵活的调节手段, 能够有效地调控材料的微结构性质, 其在介孔陶瓷材料领域的成功应用, 为陶瓷膜纳米通道的构建提供了一个新颖的思路. 目前将模板技术与溶胶-凝胶法相结合正成为陶瓷膜制备领域中新的研究热点, 该方法的优点在于通过软物质的自组装行为, 构建出不同孔径和形状的刚性纳米通道, 如圆直通道、双连续通道和层状通道. 采用三嵌段共聚物 P123 作为模板, 可合成具有水平取向纳米孔道的 SiO_2 多层薄膜, 但是水平取向的纳米通道并不利于膜过滤过程; 蒸发诱导自组装(EISA)是制备具有有序介孔材料的重要方法^[23], 但该方法不能直接用于制备纳滤膜. 研究者将组装孔和堆积孔匹配, 通过模板选择和对溶胶凝胶转化过程的控制, 使颗粒堆积形成的孔径在尺寸上略小于模板组装形成的孔径, 可制备出高性能的陶瓷纳滤膜^[24].

利用具有空腔的物质或分子构筑高效传质通道是纳滤膜的发展前沿. 近年来, 化学家利用冠醚、环糊精、杯芳烃和卟啉等超分子化合物受体制备出人工离子传输通道^[25]. 如两性的环糊精^[26]和氨基化环糊精^[27]等, 其外表面亲水、内表面疏水的纳米孔道, 具有阳离子通道效应对阴离子的高度选择性. 自组装

和聚合热致双连续立方液晶的方法也可获得具有 Li^+ 离子通道效应的纳米通道^[28]。金属氧化物与水溶液接触时使微通道表面带有电荷, 由于纳米通道的孔径与 Stern 面和 Gouy-Chapman 扩散层厚度(德拜长度)尺寸相当, 因此电解质溶液在纳米孔道内流动时必然受到液固界面双电层的影响。当流体在压力作用下流动时, 净电荷形成向下游的流动, 产生流动电流和流动电势。流动电势影响着双电层扩散区域由于同性和异性离子数的不同所产生的净电荷密度, 从而导致离子向特定方向运动, 产生对离子的富集或消耗^[29]。而当采用亲水性的硅纳米通道, 由于氢键的作用, 纳米通道内水的高传输速率特性被大大削弱^[30]。但美国能源部 Lawrence Berkeley 国家实验室最近报道了在 2 nm 的硅纳米通道内存在反常的离子传输现象^[31], 即在低的电解质浓度下, 离子的迁移速率增加了 4 倍, 这可能是由于表面的水化层重叠, 提供了更加丰富的氢键网络。离子通道具有更高的选择性和更快的离子传输速率, 为纳滤膜的研究提供了新的思路。

2.2.3 反渗透膜

纵观反渗透膜的发展历程, 出现了几个里程碑式的材料, 奠定了目前反渗透膜材料的应用格局。1960 年 Loeb 和 Sourirajan 制得了世界上第一张高脱盐率、高通量的不对称醋酸纤维素反渗透膜, 使反渗透脱盐大规模应用成为可能。20 世纪 70 年代末, 基于界面聚合技术的芳香族聚酰胺复合膜及其卷式元件问世并逐渐工业化, 使反渗透成为最经济的海水淡化技术^[32], 应用于绝大多数膜法海水淡化工程。目前反渗透膜的研究主要集中于界面聚合的方法体系中, 对界面聚合的单体进行筛选和优化, 以期进一步提高反渗透性能。日本东丽公司用均苯三胺部分代替间苯二胺, 提高了海水淡化反渗透膜的脱盐率。杜邦公司使用环己烷三酰氯, 得到了高通量低压反渗透膜。我国研究人员在单体分子设计方面也开展了卓有成效的研究工作。中国科学院长春应用化学研究所采用联苯类单体合成制备了高通量反渗透复合膜, 其水通量比均苯三甲酰氯/芳香二胺膜提高近 20 %^[33]。浙江大学以超支化芳香族聚酰胺酯和超支化聚乙烯亚胺作为水相单体进行界面聚合, 获得了厚度仅为 100 nm 的超薄分离层, 该膜显示出优异的超低压反渗透性能^[34]。迄今为止, 已有众多新的膜材料单体开

发出来, 然而, 相关研究还基本停留于“试错”式的实验筛选, 尚未实现理论预测、理性设计和高通量筛选。

另一方面, 一些研究者跳出界面聚合的框架, 采用新材料和新方法, 使制备性能远超目前使用的聚酰胺反渗透膜的“颠覆式”膜材料成为可能。2003 年度 Agre 发现水通道蛋白中存在特殊的受限通道, 对水分子具有高效被动渗透和选择性。其允许水通过的活化能极低, 速率达到每纳秒 3 个水分子^[35]。在聚合物膜中掺入水通道蛋白 aquaporin-Z 可将水传递速率提高 800 倍^[36]。研究者以结构相对简单的单壁碳纳米管对生物水通道进行了模拟, 发现空间受限效应和高度疏水的孔壁是产生“水通道效应”的根源。分子动力学模拟发现, 碳纳米管中, 水分子传递性质突变存在一个临界尺寸参数, 在管径大于 0.811 nm 的碳管内, 仅形成螺旋链(拟液态), 而在管径小于 0.811 nm 时, 则形成单分子水链(拟气态), 这种相态的变化能使扩散系数提高 10 个数量级, 其本质是水分子的氢键网络被打破而改变相态^[37]。而 Wenseleers 等^[38]则从实验上验证了该模拟结果。Geim 等^[39, 40]于 2012 年和 2014 年相继在 *Science* 上报道, 水在氧化石墨烯叠层膜的孔隙间的传递速度比本体速度高出 10 个数量级, 传递机理也是基于空间受限效应和疏水孔壁的“无摩擦”作用。在膜中构建受限空间, 对其结构和表面性质进行调变, 以获得超常的传递速度, 为突破现有反渗透膜材料的限制、获得“颠覆式”的海水淡化膜材料指明了方向。但是, 目前如此结构的材料十分有限, 亟待借助分子模拟等理论手段, 抽提其结构参数和组成参数, 用不同的方法予以构建, 最终推动“颠覆式”脱盐膜材料的规模化制备。

2.2.4 渗透汽化膜

渗透汽化是在液体混合物中组分蒸汽分压差的推动下, 实现分离的过程。渗透汽化膜也分为聚合物材质和无机材质, 其代表性膜材料分别是聚乙烯醇(PVA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和分子筛等^[41]。通常认为, 渗透汽化是利用组分在膜内的溶解度和扩散速度的差异来实现分离。但是, 我们认为, 聚合物中的自由体积或分子筛中的微孔起到的尺寸筛分作用也不能被排除, 在某些情形下, 可能是主导性的分离机制。

在聚合物成膜基材中, 引入分子筛、碳纳米管等纳米粒子, 构建混合基质膜是制备高性能渗透汽化

膜的重要方法,但存在纳米粒子在聚合物基质中分散不均的问题.研究者提出了一种通过表面接枝/涂覆在填充物与聚合物之间构建分子作用力,设计并制备了基于有机金属框架(MOFs)填充的混合基质膜,利用金属有机骨架材料中的有机基团与聚合物主链之间更强的作用力,避免了聚合物和无机物相间的界面缺陷,制备混合基质膜可同时获得高的渗透性与选择性^[42].一些研究者从分子在受限空间中的传递行为出发,基于分子筛、纳米碳管、石墨、环糊精等无机构筑单元,通过有效解决无机粒子与聚合物基质之间的相容性,设计制备了一批高性能混合基质膜材料,用于溶剂脱水、汽油脱硫等领域^[43, 44].

混合基质膜已经成为渗透汽化膜高性能化的重要发展趋势.但是,功能组分与膜材料的相互作用关系,功能粒子对界面聚合成膜过程的影响、对反渗透性能的促进机制尚不明确,而且价廉易得、分散性好和稳定性高的功能纳米粒子的设计与合成仍然面临巨大挑战,需要从材料设计、成膜动力学和传质过程等方面开展系统、深入的研究.

2.3 致密膜

致密膜没有可以检测的孔道结构,基于物质与膜的亲和作用或材料晶格缺陷实验物质在膜中的传递和分离,典型的致密膜主要有混合导体氧渗透膜和金属钯氢渗透膜.

2.3.1 混合导体氧渗透膜

混合导体氧渗透膜是一类同时具有氧离子导电性能和电子导电性能的陶瓷膜,其材质一般为钙钛矿氧化物.此类膜在高温下(700℃时),当膜两侧存在氧浓差梯度时,氧以氧离子的形式通过晶格中动态形成的氧离子缺陷由高氧压区向低氧压区传导,与此同时电子通过在可变价的金属离子之间的跳跃朝相反的方向传导.由于是通过晶格振动的形式来传导氧,理论上其对氧的选择性是 100%,在能源与能源相关的核心领域均有重要的应用前景.目前对于混合导体膜材料的研究主要在于,采用一种混合导体氧渗透膜材料为基体掺杂另一种稳定的氧化物合成出新的多相混合膜材料,掺杂的氧化物既提高原有钙钛矿氧化物高温下的热化学稳定性,又不影响氧化物透气性能.基于这一思路,研究者开发出 ZrO_2 (Y_2O_3 稳定的)掺杂 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF)的

$\text{SrCo}_{0.4}\text{F}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFZ) 类钙钛矿型多相混合传导型氧化物^[45, 46].发展兼顾高的透氧速率和热化学稳定性的膜材料是混合导体氧渗透膜的一个研究重点.

混合导体膜的另一个研究重点是开发具有高装填密度的膜构型.混合导体膜构型的发展主要经历了由片式到管式到中空纤维式的发展历程.中空纤维的形态结构由于外径小、壁薄,因而具有很高的单位体积装填膜面积和较小的渗透阻力,因此也成为混合导体氧渗透膜构型的主要发展方向.英国帝国理工大学通过一步法开发的双层不同材料的中空纤维膜^[47].华南理工大学制备的 U 型中空纤维膜能够很好的解决传统直通道中空纤维由于膨胀或收缩容易破裂的问题^[48].南京工业大学首次在一根中空纤维中引入 4 个通道,在不削弱其氧渗透通量的前提下成功克服了单通道中空纤维膜机械强度不够的问题,使中空纤维透氧膜向工业化应用又迈出了一步^[49].

2.3.2 金属钯氢渗透膜

钯及其合金膜对氢气的分离选择性达到 100%,主要用于高纯氢的生产.在电子工业中使用的是 150 μm 厚的对称金属钯管,成本较高、透氢速率低,过去二十多年,科学家一直努力研究制备负载型金属钯膜,期望通过降低膜厚度,减少贵金属钯的使用量,并且提高透氢速率.负载型金属钯膜制备中存在的难点是,膜层与多孔载体的匹配、膜层的完整性、膜层的稳定性以及制备过程的放大.

用作钯复合膜载体的材料有多孔不锈钢、多孔陶瓷以及多孔 Ta、Nb 和 V 等金属材料.其中,多孔不锈钢由于具有较强的机械强度、良好的焊接性能和密封性能,以及与钯的热膨胀系数相接近等原因,而被广泛应用于钯复合膜基底.但是,金属间互扩散是以金属为支撑体的钯复合膜所面临的最大问题,高温下钯膜和金属支撑体长时间接触会导致金属的相互扩散并会对钯膜的性能造成严重影响.比如金属元素进入钯膜往往会降低钯膜的氢渗透通量,而钯膜向金属支撑体扩散则会造成膜的破裂^[50].Ma 等^[51, 52]在多孔不锈钢上制备了一层 Pd-Ag 合金膜作为扩散阻止层来防止金属间的相互扩散,该阻挡层不仅能够提供高的热稳定性和抗金属间相互扩散,而且可以提高多孔 Pd-Ag 层和钯膜层之间的结合力,在 500℃下可以稳定运行数百小时.Zhang 等^[53]采用原位氧化法在多孔 Ti-Al 合金载体上制备一层氧化物扩

散阻止层, 在空气气氛 750℃条件下原位氧化, 可以形成最可几孔径为 0.44 μm 氧化层, 有效防止了钯膜和 Ti-Al 合金支撑体之间的互扩散。

以多孔陶瓷膜为载体的 Pd/陶瓷复合膜也是较为普遍的钯复合膜, 其集成了陶瓷的耐腐蚀、耐高温等优点, 并有效规避了金属在高温下互扩散并导致钯膜性能下降的问题。徐恒泳等^[54]以多孔陶瓷膜为载体, 采用化学镀的方法制备了 Pd-Ag、Pd-Cu 合金膜, 氢气纯度达到 99.9999% 以上, 单个元件膜面积为 0.25 平方米。徐南平等^[55, 56]采用光催化沉积法制备超薄钯膜, 通过在 TiO_2 膜表面和钯溶液间的界面上发生光催化反应, 钯膜沉积在 TiO_2 膜表面, 钯膜厚度仅为 0.1 μm 。

3 膜反应器

膜反应器是将反应与膜分离两个单独的过程相耦合, 在实现高效反应的同时, 实现物质的原位分离, 使反应分离一体化, 简化工艺流程, 提高生产效率, 是化工、石油化工等领域重要的发展方向^[57]。有机膜材料在化工与石油化工苛刻环境下难以长期使用, 主要用于生物膜反应器和酶膜反应器等条件温和的生物反应过程中。具有优异的热、化学和结构稳定性的无机膜, 特别是陶瓷膜的出现, 使膜反应器在化工与石油化工主流程中的规模化应用成为可能^[58]。依据我们前面对膜材料的分类, 膜反应器可相应地分为大孔膜反应器、微孔膜反应器和致密膜反应器三类, 讨论膜反应器在化工与石油化工领域中的应用前景。

3.1 大孔膜反应器

大孔膜反应器主要应用领域是基于大孔膜如微滤、超滤等实现超细催化剂的循环使用以及反应物的分散强化传质过程等。

催化剂的超细化是催化领域的发展方向, 将超细催化与大孔膜耦合构成大孔膜反应器, 基于大孔膜的筛分机理, 能够有效实现超细催化剂的原位分离, 使过程连续化。目前, 这方面的研究主要集中在光催化与催化反应领域。在光催化领域, 主要是采用悬浮态的光催化剂如二氧化钛等进行有机物的降解, 然后使用大孔膜实现光催化剂的循环使用, 研究主要集中在膜反应器构型设计、过程参数优化、膜污染

控制等, Mozia 对光催化膜反应器已进行了综述^[59]。在催化反应领域, 主要是针对加氢、氧化等反应体系, 研制膜材料及膜反应器, 探索反应过程与膜分离过程的匹配规律, 建立过程优化控制方法等。南京工业大学在这方面已取得了显著进展, 建立了面向反应过程的陶瓷膜材料设计与制备方法, 将反应动力学方程与膜微结构参数关联构建了膜反应器放大设计方法, 针对膜反应器运行稳定性研究了膜污染机理及清洗策略, 率先实现了大孔膜反应器在对硝基苯酚加氢、环己酮氨肟化和盐水精制等过程中的规模化应用^[60, 61]。基于计算流体力学技术(CFD)优化设计大型膜反应器, 拓展大孔膜反应器的应用是这方面的研究重点。

非均相催化反应中分子尺度的反应物料混合不均均是造成此类反应副产物多、选择性低的关键原因。基于陶瓷膜的多孔结构, 构建膜分布反应器, 反应物通过膜孔实现微尺度分散, 强化传质效果, 提高反应的转化率和选择性。环己烷的液相催化氧化反应中, 过氧叔丁醇从膜孔被连续地分散至管程与环己烷反应, 不仅避免了使用溶剂, 还有效提升氧化剂的利用率, 提高反应效率^[62]。Jiang 等人^[63]使用两种陶瓷膜组成膜反应器, 见图 2, 其中一种陶瓷膜作为分布器控制反应原料的输入方式及输入浓度, 强化物料的传质速率与效果, 使反应物料均匀分布, 避免反应原料局部浓度过高而引起副反应, 提高反应选择性; 另一种陶瓷膜作为分离器控制固体催化剂与产品的分离, 实现催化剂的原位分离与循环使用, 使反应和分离连续进行, 强化过程效率。使用膜分散物料, 可强化传质, 提高反应效果, 在实验中已得到证实, 如何在理论上解释膜的强化分散效果及指导膜的优化设计还是一个挑战。另外, 基于大孔膜如均孔膜的发展, 可依据均孔膜的孔道规整特性, 提高液滴或气泡大小的均匀性, 增强反应效果。

3.2 微孔膜反应器

微孔膜反应器主要是基于微孔膜将反应产物从反应体系中分离出来, 提高反应的转化率和选择性。此类膜反应器中, 微孔膜既有分离作用又可实现催化作用。如二甲苯异构化反应、水汽变换反应等均可用微孔膜反应器来提高反应效率。

MFI 分子筛膜主要用于二甲苯异构化反应, 为填充床膜反应器和催化膜反应器。填充床膜反应器

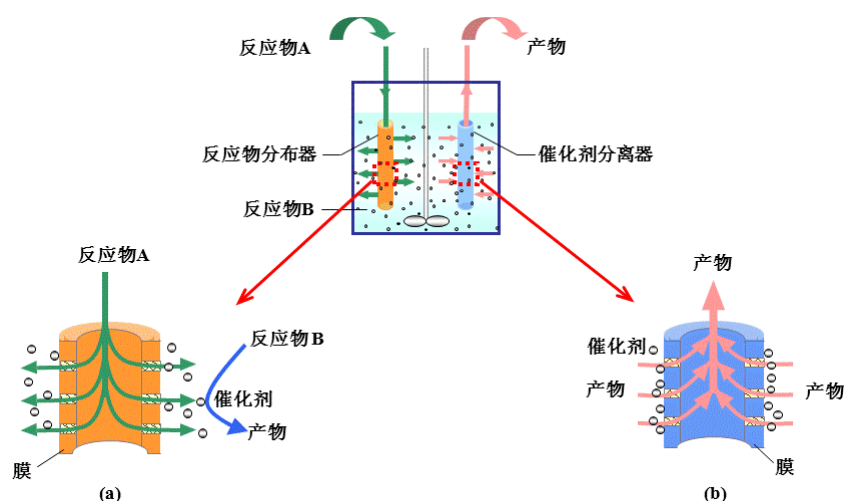


图2 双管式陶瓷膜反应器示意图. (a) 膜分布器, (b) 膜分离器^[63]

是由对反应惰性的 silicalite-1 分子筛膜和具有催化活性的 ZSM-5 分子筛催化剂构成, silicalite-1 分子筛膜起到选择性分离目标产物对二甲苯(PX)的作用^[64]. ZSM-5 分子筛膜同时具有分离和催化的双重功能^[65-67], 其结构示意图如图 3 所示. 磺酸功能化的全硅 MFI 分子筛膜, 在 450℃ 下获得了 MX 转化率 52% 和 PX 产率为 32%^[66]; H-MFI 分子筛膜反应器获得了 90% 以上的 PX 选择性^[67]. 尽管 MFI 催化膜反应器用于二甲苯异构化反应已取得了一定的进展, 但由于分子筛膜的催化活性位十分有限, 导致 MX 转化率和 PX 产率相对较低, 开发具有较多催化活性位的多功能分子筛膜对提高 PX 的产率将具有十分重要的意义.

SiO₂ 膜反应器主要用于水汽变换反应过程, 能够在反应进行的同时, 选择性地转移产物中的氢气, 不仅提高反应转化率, 而且获得较为纯净的氢气产物^[68, 69]. 如 Battersby 等人^[69]将掺杂 Co 的 SiO₂ 膜用于低温水汽变换反应, 当反应温度为 250℃, 空速为 75000 h⁻¹ 时, 膜反应的 CO 转化率相比固定床反应提高了 12%, 但 SiO₂ 膜的水热稳定性仍然是该反应器工业化应用的瓶颈问题^[68, 69]. 以 MFI 分子筛膜为主的透氢分子筛膜材料用于水汽变换反应过程, 需要对其进行孔道调变以获得较高的 H₂/CO₂ 分离性能, 如 Zhang 等人^[70]采用硅烷催化裂解沉积的方法对 MFI 分子筛膜进行了孔道调变, 在反应温度为 300℃, 空速为 1500 LN kg⁻¹(cat) h⁻¹ 时, 膜反应的转化率达到 96.4%, 比固定床反应的转化率高 7%, 且超过了

平衡转化率(93%), 连续运行 20 天仍保持着较好的氢分离性能.

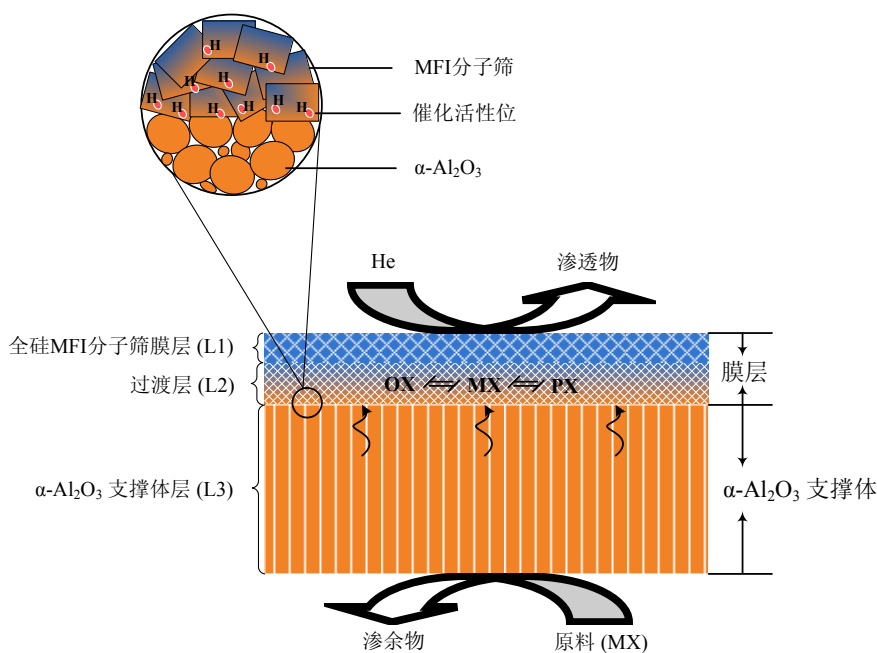
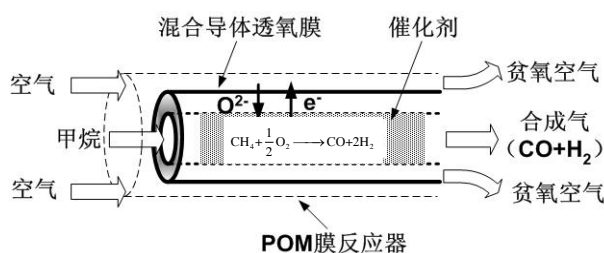
3.3 致密膜反应器

致密膜反应器主要有混合导体氧渗透膜反应器、钕膜反应器等, 主要利用膜对某种气体 100% 选择性而进行的反应过程.

3.3.1 混合导体氧渗透膜反应器

混合导体氧渗透膜对氧具有绝对选择性, 以其材料构建的混合导体氧渗透膜反应器可用于甲烷部分氧化(POM)、二氧化碳分解、水分解、氮氧化物分解以及制氢等, 在能源环境相关领域具有良好的应用前景^[71-75].

混合导体氧渗透膜反应器(图 4)用于甲烷部分氧化反应具有很多潜在的优势, 通过膜表面缓和供应氧气能够有效地提高反应的产率和选择性. Tong 等人^[72]开发的 BaZr_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.4}O_{3-δ} 膜反应器在甲烷部分氧化中表现出很好的稳定性, 在 850℃ 下成功运行 2200 h, 甲烷转化率为 98%, CO 选择性为 99%, 膜片的透氧量达到 5.6 mL cm⁻² min⁻¹. 利用混合导体氧渗透膜与 CO₂ 分解反应过程相集成, 可以将二氧化碳分解的氧气移出反应区而打破化学反应平衡的限制. Jin 等^[73]将 CO₂ 热分解与甲烷部分氧化制合成气耦合, 在同一膜反应器中同时进行 CO₂ 高温分解反应以及甲烷部分氧化反应, 由于该侧的甲烷与氧发生反应使透过的氧不断被移走, 从而打破了 CO₂ 分解反应

图3 二甲苯异构化膜反应操作示意图^[67]图4 甲烷部分氧化制合成气膜反应器原理示意图^[70]

的平衡, 促使 CO_2 不断转化为 CO . Wang 等人^[74]在混合导体氧渗透中空纤维膜上研究了水分解耦合甲烷部分氧化反应, 同时, 他们进一步在此类膜反应器上将 N_2O 分解与甲烷氧化蒸气重整反应相耦合, 极大地提高了 N_2O 的降解率^[75]; Zhu 等人^[76]将水分解制氢与乙醇自热重整制氢耦合在同一个膜反应器中进行. 该耦合工艺以水作为氧源为乙醇自热重整动态提供氧, 从而实现在膜两侧同时产生氢, 水分解产生的氧被氧传输膜提供给乙醇重整, 提高了水分解制氢效率. 反应条件下透氧膜的稳定性、高装填密度膜反应器以及高温密封等问题仍然是今后的重点研究方向.

3.3.2 钯膜反应器

钯膜反应器主要用于加氢反应或脱氢过程, 利用钯膜选择性透氢特性, 提供反应所需的高纯氢气

或移出反应生成的氢气, 从而提高反应效率. Niwa 等^[77]采用钯膜反应器实现一步由苯制苯酚的高效工艺, 苯转化率为 2% 到 16%, 苯酚形成选择性达到 80% 至 97%, 温度低于 250°C . Aran 等^[78]将钯膜反应器用于亚硝酸盐加氢反应, 其中反应液流经膜管, 氢气通过膜孔渗透进入反应体系, 提高了亚硝酸盐的转化效率. Yu 等^[79]将钯膜反应器用于乙苯脱氢制苯乙烯, 由于钯膜能够高效的移除反应产生的氢气, 使苯乙烯收率提高了 11.3%. 钯膜反应器还可用于脱氢、加氢的耦合反应, 用于 CO 转化为甲烷的反应和 CO 加 H_2O 脱氢反应中, 由于膜作用, 变化反应进行彻底, 已超过平衡转化率, 且在反应器出口得到了高达 44% 的干气甲烷浓度. 尽管钯膜反应器在一些化学反应中已显示其优越性, 但还处于探索研究阶段, 离真正实现工业化还有很长一段距离, 膜反应器传热传质及放大、反应过程中膜失效机制及控制等是该方向的研究重点.

4 结语

膜材料和膜反应器发展迅速, 对物质的高效分离与转化过程带来了新的机遇, 但同时也存在一些

有待深入研究的共性问题, 主要包括传质与分离机理的模拟研究与实验验证、微结构(孔道与表面性质)的精准构筑与调变、膜孔结构的形成机理与原位表征、面向应用过程的膜材料设计与制备、膜分离与其他单元操作的耦合以及针对具体反应过程的膜反应器的设计与构建等. 另外, 还应特别关注可能引起膜与膜反应器变革性发展的新材料、新技术, 如石墨

烯、正渗透等. 全球范围内能源、环境和资源问题日趋紧张的态势, 是节能、环保的膜与膜反应器科学与技术发展的外在推动力, 而化工学科与材料学科、生物学科和纳米技术的交叉与融合, 则为实现膜与膜反应器的创新与变革提供了方法和路径. 因此, 膜与膜反应器将会持续得到发展, 不断取得突破, 推动经济社会的可持续发展.

致谢 本工作得到国家杰出青年科学基金(21125629)和江苏省杰出青年基金(BK2012039)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Marinas BJ, Mayes AM. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008, 452: 301–310
- Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Norwell, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998
- Westermann T, Melin T. Flow-through catalytic membrane reactors—principles and applications. *Chem Eng Process*, 2009, 48: 17–28
- Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 2006, 47: 2217–2262
- Chen S, Jiang S. A new avenue to nonfouling materials. *Adv Mater*, 2008, 20: 335–338
- Wang Q, Wang X, Wang Z, Huang J, Wang Y. PVDF membranes with simultaneously enhanced permeability and selectivity by breaking the tradeoff effect via atomic layer deposition of TiO_2 . *J Membr Sci*, 2013, 442: 57–64
- Warkiani ME, Bhagat AAS, Khoo BL, Han J, Lim CT, Gong HQ, Fane AG. Isopore micro/nano engineered membranes—A review. *ACS Nano*, 2013, 7: 1882–1904
- Peng XS, Jin J, Nakamura Y, Ohno T, Ichinose I. Ultrafast permeation of water through protein-based membranes. *Nature Nanotech*, 2009, 4: 353–357
- Peinemann LV, Abetz V, Simon PFW. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nature Mater*, 2007, 6: 992–996
- Wang Y, He C, Xing W, Li F, Tong L, Chen Z, Liao X, Steinhart M. Nanoporous metal membranes with bicontinuous morphology from recyclable block-copolymer templates. *Adv Mater*, 2010, 22: 2068–2072
- Yin J, Yao X, Liou JY, Sun W, Sun YS, Wang Y. Membranes with highly ordered straight nanopores by selective swelling of fast perpendicularly aligned block copolymers. *ACS Nano*, 2013, 7: 9961–9974
- Sun W, Wang Z, Yao X, Guo L, Chen X, Wang Y. Surface-active isoporous membranes nondestructively derived from perpendicularly aligned block copolymers for size-selective separation. *J Membr Sci*, 2014, 466: 229–237
- Lonsdale HK, Merten U, Riley R. Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *J Appl Poly Sci*, 1965, 9: 1341–1362
- Chen HM, Hung WS, Lo CH, Huang SH, Cheng ML, Liu G, Lee KR, Lai JY, Sun YM, Hu CC, Suzuki R, Ohdaira T, Oshima N, Jean YC. Free-volume depth profile of polymer membranes studied by positron annihilation spectroscopy: layer structure from interfacial polymerization. *Macromolecules*, 2007, 40: 7542–7557
- Wang J, Mo Y, Mahendra S, Hoek EV. Effects of water chemistry on structure and performance of polyamide composite membranes. *J Membr Sci*, 2014, 542: 415–425
- Zhu YD, Zhou J, Lu XH, Guo XJ, Lu LH. Molecular simulations on nanoconfined water molecule behaviors for nanoporous materials applications. *Microfluid Nanofluid*, 2013, 15: 191–205
- Giovambattista N, Rossky PJ, Debenedetti PG. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates. *Phys Rev E*, 2006, 73: 1–14
- Shao Q, Zhou J, Lu LH, Lu XH, Zhu YD, Jiang SY. Molecular dynamics simulation study of the structural characteristics of water molecules confined in functional carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25761–25768
- Shao Q, Zhou J, Lu LH, Lu XH, Zhu YD, Jiang SY. Anomalous hydration shell order of Na^+ and K^+ inside carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2009, 9: 989–994

- 20 Fornasiero F, Park HG, Holt JK, Stadermann M, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin OP. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 17250–17255
- 21 Etsion I, Burstein L. A model for mechanical seals with regular microsurface structure. *Tribol T*, 1996, 39: 667–683
- 22 王晓琳. 纳滤膜分离机理及其应用研究进展. *化学通报*, 2001, 64: 86–90
- 23 Brinker CJ, Lu YF, Sellinger A, Fan HY. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Adv Mater*, 1999, 11: 579–585
- 24 Jing WH, Huang W, Xing WH, Wang Y, Jin WQ, Fan YQ. Fabrication of supported mesoporous TiO₂ membranes: Matching the assembled and interparticle pores for an improved ultrafiltration performance. *ACS Appl Mater Interf*, 2009, 1: 1607–1612
- 25 Naomi SK, Jiri M, Stefan M. Ion channels and pores, made from scratch. *Mol Biosyst*, 2007, 3: 658–666
- 26 Tabushi I, Kuroda Y, Yokota K. A,B,D,F-tetrasubstituted β -cyclodextrin as artificial channel compound. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23: 4601–4604
- 27 Madhavan N, Robert EC, Gin MS. A highly active anion-selective aminocyclodextrin ion channel. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7584–7587
- 28 Ichikawa T, Yoshio M, Hamasaki A, Kagimoto J, Ohno H, Kato T. 3D interconnected ionic nano-channels formed in polymer films: self-organization and polymerization of thermotropic bicontinuous cubic liquid crystals. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2163–2169
- 29 Pu QS, Yun JS, Temkin H, Liu SR. Ion-enrichment and ion-depletion effect of nanochannel structures. *Nano Lett*, 2004, 4: 1099–1103
- 30 Joseph S, Aluru NR. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Lett*, 2008, 8: 452–458
- 31 Duan CH, Majumdar A. Anomalous ion transport in 2-nm hydrophilic nanochannels. *Nature Nanotech*, 2010, 5: 848–852
- 32 Cadotte JE. Interfacially synthesized reverse osmosis membrane. US Patent 4277344, 1981-06-07
- 33 Li L, Zhang S, Zhang X, Zheng G. Polyamide thin film composite membranes prepared from isomeric biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine. *J Membr Sci*, 2008, 315: 20–27
- 34 Qin J, Lin S, Song S, Zhang L, Chen H. 4-Dimethylaminopyridine promoted interfacial polymerization between hyperbranched polyesteramide and trimesoyl chloride for preparing ultralow-pressure reverse osmosis composite membrane. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5: 6649–6656
- 35 Agre P. Membrane water transport and aquaporins: looking back. *Biol Cell*, 2005, 97: 355–356
- 36 Kumar M, Grzelakowski M, Zilles J, Clark M, Meier W. Controlling water transport through artificial polymer/protein hybrid membranes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 20643–20644
- 37 Shao Q, Zhou J, Lu L, Lu X, Zhu Y, Jiang S. Anomalous hydration shell order of Na⁺ and K⁺ inside carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2009, 9: 989–994
- 38 Cambré S, Schoeters B, Luyckx S, Goovaerts E, Wenseleers W. Experimental observation of single file water filling of thin SWCNT down to chiral index (5, 3). *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 207401
- 39 Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 40 Joshi RK, Carbone P, Wang FC, Kravets VG, Su Y, Grigorieva IV, Wu HA, Geim AK, Nair RR. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014, 343: 752–754
- 41 Feng XS, Huang RYM. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 1048–1066
- 42 Liu G, Xiangli F, Wei W, Liu S, Jin W. Improved performance of PDMS/ceramic composite pervaporation membranes by ZSM-5 homogeneously dispersed in PDMS via a surface graft/coating approach. *Chem Eng J*, 2011, 174: 495–503
- 43 Li Y, He G, Wang S, Yu S, Pan F, Wu H, Jiang Z. Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10058–10077
- 44 Liu X, Li Y, Zhu G, Ban Y, Xu Y, Yang W. An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bio-alcohols. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10636–10639
- 45 Yang L, Gu XH, Tan L, Jin WQ. Oxygen transport properties and stability of mixed-conducting ZrO₂-promoted SrCo_{0.4}Fe_{0.6}O₃ oxides. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 4273–4280
- 46 Wu ZT, Jin WQ, Xu NP. Oxygen permeability and stability of Al₂O₃-doped SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} mixed conducting oxides. *J Membr Sci*, 2006, 279: 320–327
- 47 Wu Z, Wang B, Li K. A novel dual-layer ceramic hollow fibre membrane reactor for methane conversion. *J Membr Sci*, 2010, 352: 63–70
- 48 Wei YY, Liu HF, Xue JA, Li Z, Wang HH. Preparation and Oxygen Permeation of U-Shaped Perovskite Hollow-Fiber Membranes. *AIChE J*, 2011, 57: 975–984
- 49 Zhu J, Dong Z, Liu Z, Zhang K, Zhang G, Jin W. Multichannel mixed-conducting hollow fiber membranes for oxygen separation. *AIChE J*,

2014, 60: 1969–1976

- 50 Huang Y, Dittmeyer R. Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. *J Membr Sci*, 2006, 282: 296–310
- 51 Ma YH, Akis BC, Ayturk ME, et al. Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 2936–2945
- 52 Ma YH, Mardilovich IP, Engwall EE. Composite gas separation modules having intermediate porous metal layers. US Patent, 0237779, 2004, 12
- 53 Zhang DQ, Fan YQ, Xu NP. Effect of intermetallic diffusion between Pd and Ti-Al alloy on the performance of Pd/Ti-Al alloy composite membranes. *J Membr Sci*, 2011, 377: 221–230
- 54 Zeng GF, Goldbach A, Xu HY. Impact of support mass flow resistance on low-temperature H₂ permeation characteristics of a Pd₉₅Ag₅/Al₂O₃ composite membrane. *J Membr Sci*, 2009, 326: 681–687
- 55 Wu, LQ, Xu NP, Shi J. Novel method for preparing palladium membranes by photocatalytic deposition. *AIChE J*, 2000, 46: 1075–1083
- 56 Li X, Fan YQ, Jin WQ, Xu NP. Improved photocatalytic deposition of palladium membranes. *J Membr Sci*, 2006, 282: 1–6
- 57 Jiang H, Meng L, Chen RZ, Jin WQ, Xing WH, Xu NP. Progress on porous ceramic membrane reactors for heterogeneous catalysis over ultrafine and nano-sized catalysts. *Chin J Chem Eng*, 2013, 21: 205–215
- 58 邢卫红, 范益群, 仲兆祥, 徐南平. 面向过程工业的陶瓷膜制备与应用进展. *化工学报*, 2009, 60: 2679–2688
- 59 Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep Purif Technol*, 2010, 73: 71–91
- 60 Lu CJ, Chen RZ, Xing WH, Jin WQ, Xu NP. A submerged membrane reactor for continuous phenol hydroxylation over TS-1. *AIChE J*, 2008, 54: 1842–1849
- 61 Li ZH, Chen RZ, Xing WH, Jin WQ, Xu NP. Continuous acetone ammoxidation over TS-1 in a tubular membrane reactor. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 6309–6316
- 62 Langhendries G, Baron GV, Jacobs PA. Selective and efficient hydrocarbon oxidation in a packed bed membrane reactor. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 1467–1472
- 63 Jiang H, Meng L, Chen RZ, Jin WQ, Xing WH, Xu NP. A novel dual-membrane reactor for continuous heterogeneous oxidation catalysis. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 10458–10464
- 64 Daramola M O, Deng Z, Pera-Titus M, Giroir-Fendler A, Miachon S, Burger A J, Lorenzen L, Guo Y. Nanocomposite MFI-alumina membranes prepared via pore-pugging synthesis: Application as packed-bed membrane reactors for m-xylene isomerization over a Pt-HZSM-5 catalyst. *Catal Today*, 2010, 156: 261–267
- 65 Tarditi AM, Horowitz GI, Lombardo EA. Xylene isomerization in a ZSM-5/SS membrane reactor. *Catal Lett*, 2008, 123: 7–15
- 66 Yeong YF, Abdullah AZ, Ahmad AL, Bhatia S. Synthesis, characterization and reactive separation activity of acid-functionalized silicalite-1 catalytic membrane in m-xylene isomerization. *J Membr Sci*, 2010, 360: 109–122
- 67 Zhang C, Hong Z, Gu XH, Zhong ZX, Jin WQ, Xu NP. Silicalite-1 zeolite membrane reactor packed with HZSM-5 catalyst for meta-xylene isomerization. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 4293–4299
- 68 Giessler S, Jordan L, Diniz da Costa, et al. Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction. *Sep Purif Technol*, 2003, 32: 255–264
- 69 Battersby S, Smart S, Ladewig B, et al. Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor. *Sep Purif Technol*, 2009, 66: 299–305
- 70 Zhang YT, Wu ZJ, Hong Z, Gu XH, Xu NP. Hydrogen-selective zeolite membrane reactor for low temperature water gas shift reaction. *Chem Eng J*, 2012, 197: 314–321
- 71 金万勤, 徐南平. 混合导体氧渗透膜—设计、制备与应用. 北京: 科学出版社, 2013
- 72 Tong JH, Yang WS, Cai R, Zhu BC, Lin LW. Novel and ideal zirconium-based dense membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas. *Catal Lett*, 2002, 78: 129–137
- 73 Jin WQ, Zhang C, Zhang P, Fan YQ, Xu NP. Thermal decomposition of carbon dioxide coupled with POM in a membrane reactor. *AIChE J*, 2006, 52: 2545–2550
- 74 Jiang H, Wang HH, Werth, S, Schiestel T, Caro J. Simultaneous production of hydrogen and synthesis gas by combining water splitting with partial oxidation of methane in a hollow-fiber membrane reactor. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9341–9344
- 75 Jiang H, Wang HH, Liang F, Werth S, Schiestel T, Caro J. Direct decomposition of nitrous oxide to nitrogen by in situ oxygen removal with a perovskite membrane. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2983–2986
- 76 Zhu N, Dong XL, Liu ZK, Zhang GR, Jin WQ, Xu NP. Toward highly-effective and sustainable hydrogen production: bio-ethanol oxidative

- steam reforming coupled with water splitting in a thin tubular membrane reactor. *Chem Commun*, 2012, 48: 7137–7139
- 77 Niwa S, Eswaramoorthy M, Nair J, Raj A, Itoh N, Shoji HI, Namba T, Mizukami F. A one-step conversion of benzene to phenol with a palladium membrane. *Science*, 2002, 295: 105–107
- 78 Aran HC, Klooster H, Jani JM, Wessling M, Lefferts L, Lammertink RGH. Influence of geometrical and operational parameters on the performance of porous catalytic membrane reactors. *Chem Eng J*, 2012, 207–208: 814–821
- 79 Yu CL, Xu HY. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation. *Sep Purif Technol*, 2011, 78: 249–252

Membranes and membrane reactors: state of the art, challenges, and opportunities

XING WeiHong*, WANG Yong, CHEN RiZhi, JIN WanQin

State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

*Corresponding author (email: xingwh@njtech.edu.cn)

Abstracts: Membranes and membrane reactors are providing approaches to realize high-efficient separation and reaction/separation coupling, thus making increasingly important contributions to address the global issues of energy shortage, environmental pollution, and resources depletion. In this work, we categorize membranes into three main groups, macroporous, microporous, and nonporous membranes, according to their mass transfer and separation mechanisms. We review the latest significant achievements of these membranes, and discuss the bottlenecks and potential breakthroughs of their future development. Furthermore, we make a more detailed survey on the recent progresses in membrane reactors, and conclude this paper with a perspective on the research areas requiring focused attentions of membranes and membrane reactors.

Keywords: membranes, membrane reactors, mass transfer mechanisms