

膜反应器——化学、化工、材料科学发展中的机遇

Membrane Reactor: An Opportunity for Chemistry, Chemical Engineering and Material Science

高利珍

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 博士后 厦门 361005)

李基涛

(厦门大学化学系物理化学研究所, 副教授 厦门 361005)

万惠霖

(厦门大学化学系, 教授 厦门 361005)

蔡启瑞

(厦门大学化学系, 教授、中国科学院院士 厦门 361005)

将有机、无机微孔薄膜与反应器组合形成膜反应器,用于液体、气体的分离,从而实现催化分离一体化、分子组装、主-客体合成、定向合成、仿生合成等难度较高的化学过程,可显示出独特的效果,是当今化学、化工、材料科学中的热点课题,也是未来最有希望获得突破性进展的高技术之一。

一、膜反应器技术概况

1. 膜反应器技术的特点

膜反应器最早用于同位素的分离、富集,后来逐步应用到多种气体、液体的分离及一些复杂化工过程。将膜反应器应用到化工反应中,与普通反应器相比,具有如下优点:(1)反应转化率高。可逆反应的转化率受化学平衡的限制,而在膜反应过程中,由于反应产物被不断地分离出去,使平衡右移,并趋向完全反应,反应转化率几乎不受热力学平衡的限制,可获得最大限度的转化率。(2)选择性高,在连串反应中,当中间反应产物为目的产品时,由于中间产物可通过膜分离出去,从而避免进一步发生连串反应,使反应选择性得到大幅度提高。(3)反应速度快。在反应过程中,妨碍反应的有害物被连续分离除去。从而使反应速度提高。(4)可有效地根据反应的需要来控制原料的进量。例如,乙烷临氧脱氢制乙烯,如氧气过多,则易使乙烷完全氧化为 CO_2 ,所以需控制氧气的进量,使氧气通过膜来缓慢渗透达到此目的。(5)可将催化剂负载到膜上,或有的膜本身即是催化剂,这样可实现催化分离一体化。(6)节能,节资。由于减少了额外的分离设备,产

物及时被带走,不需分馏、萃取等过程,使整个体系得到最大程度的优化。膜反应器还可作为一些难度较高的复杂化学反应的场所。膜的孔径一般较小,并且具有独特的孔道。一般无机氧化物膜的孔径为:大孔, $d > 50\text{nm}$;中孔, $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$;小孔, $d < 2\text{nm}$ 。分子筛膜的孔径一般在 $13\text{\AA}$ 以下。在膜的孔道中可装入简单甚至复杂的分子,利用膜孔道的微环境,可实现择形吸附、定向、仿去合成、主-客体分子组装等复杂化学过程,如果在大面积膜上进行此类反应,可获得较高的收率。另外,一些微孔氧化物膜还具有特殊的光、电性能。

2. 膜的分类和常用制备方法

分离膜按材质分,可分为金属膜、有机高分子膜、无机氧化物膜和分子筛膜等;按孔径分,又可分为多孔膜和致密膜。具体有:固定酶分离膜,高分子金属络合物膜,高分子膜,多孔玻璃膜,金属膜(致密、多孔),陶瓷负载金属膜,多孔陶瓷(Al_2O_3 , ZrO_2 等)膜,固体电解质膜(如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeO}_3$, LaNiO_3 膜等)。金属膜和高分子膜的制备方法已比较成熟。无机氧化物陶瓷膜的制备方法有多种,但尚无成熟工艺,方法包括物理气相沉积法(PVD),如离子束溅射、射频溅射、电子束蒸发、激光闪蒸等;化学气相沉积法(CVD),如电化学沉积、光化学沉积、金属卤化物沉积和金属有机化合物沉积等;形迹腐蚀法;热分解法(有机物热分解,制 SiO_2 膜和碳分子筛膜);阳极氧化法(制氧化铝膜);相分离/浸溶法(制玻璃膜);粉浆浇铸法;溶胶-凝胶法等。其中最具应用前景的是溶胶-凝胶(Sol-gel)法。溶胶-凝胶法是以金属醇盐为原料。在温和条件下经水解、

缩聚等反应,先由溶胶转变成凝胶,然后在较低温度下烧成无机材料的过程。如以醋酸镧、醋酸铅、丙醇钛为原料可合成 PLZT,即 $Pb_{1-x}La_{2-3x}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ 薄膜,一些钙钛石型复合氧化物快离子导体薄膜均可用此法合成。以异丙醇铝、正丁醇铝等铝的醇盐为原料,可合成氧化铝薄膜。溶胶—凝胶法比其它工艺化学计量比准确,易于掺杂,合成温度低,设备简单,对于含有易挥发组分来说尤为重要,适于制备大面积的膜,但膜的厚度及均匀程度及完整性也不易控制。

二、膜反应器的应用

膜反应器目前除高分子膜部分实现工业化外,大多还仅限于实验室规模。

膜反应器在加氢、脱氢、氧化反应中有巨大的应用前景。例如,烃的水蒸汽改质制氢,环己烷脱氢制苯,丙烷脱氢二聚制烯烃和芳烃原料,烷烃脱氢制烯烃,单烯烃脱氢制多烯,多烯加氢成单烯等。如异丁烷脱氢:采用 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂、氧化硅膜,773K 时收率为 32~36%;无膜、同等条件下收率为 23~28%。丙烷脱氢:采用陶瓷膜、Pt/ Al_2O_3 催化剂,停留时间 2 秒,管内压力 10MPa,管外压力 0~5KPa,无吹扫气,当 580℃ 时,转化率 40%、选择性 85%,600℃ 时,转化率 50%、选择性 72%;如无膜,同等条件下,580℃ 时,转化率 20%、选择性 70%,600℃ 时,转化率 26%、选择性 60%。氧化反应往往副产物较多,反应选择性低,涉及氧物种多。为此,需采用氧离子导体(如 YSZ—锆钇复氧化物)氧化膜,这种膜能输送适当形式的氧物种(如 O^- 、 O_2^- 等)。如甲烷氧化偶联(OCM)反应,采用膜反应器,3.0%WLi/MgO 催化剂,700~750℃ 时,对 C_2 的选择性为 50~60%;无膜条件下,用 $SnCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{2.5}$ 作催化剂,750℃ 时,对 C_2 选择性为 31.6%。对丙烯氧化制丙烯醛反应, MoO_3 催化剂,比无膜法的活性高数千倍; Bi_2MoO_6 催化剂,比无膜法的活性高几十倍。用燃料电池膜反应器,可制得有用的中间化合物,并可通过外部电压的调节来控制产物。如通过燃料电池进行苯氧化制苯酚,采用膜反应器、芬顿试剂($FeCl_3$ 、 $CuCl_2$)催化剂,可一步合成,工艺简单;丙烯氧化制含氧化合物,Pd 黑催化剂,燃料电池膜反应器,丙烯的最高转化率可达 95%以上,含氧化合物的总选择性>87%,可调节外部电压控制,产物为丙烯醛、丙烯酸、丙酮。膜反应器还可用在环保方面,以有效分离 CO_2 、 NO_x 及含氯氟烃等,膜反应器用于分子组装、定向合成,目前很少人研究,美国少数科学家已开展了在分子筛膜上的生物模拟合成工作。

三、膜反应器技术的发展趋势和存在问题

1. 发展趋势

各类膜中,高分子膜的使用局限性大,它不耐高温,不耐腐蚀,且强度较小,在实际的化工操作过程中很难发挥作用。金属膜一般是贵金属,价格昂贵,且只对少数几种气体有透过性,虽然透过选择性较高,但透过率较低。氧化物陶瓷膜耐高温、耐腐蚀,扩散通量大,但渗透选择性受努森扩散限制,只适用于分子量相差较大气体之间的分离。氧化物陶瓷膜孔径大都在 2nm 以上,相对于普通简单分子来说较大,且氧化膜一般由 nm 级粒子铺积而成,孔径分布不会很均匀,所以对气体的透过选择性较小。陶瓷氧化物多为非晶态,孔道多为无定形杂乱分布,用于主——客体分子组装、定向合成等反应,效果有限。为了克服高分子膜、金属膜、无机陶瓷膜的弱点,人们考虑到了分子筛膜。沸石分子筛是一种微孔晶体材料,其孔径大小一般在 3~13Å 之间,而且孔径分布均一,孔道规整,孔口有一定形状,其吸附、分离、催化的功能早被人熟知且被应用到多种化工过程中。沸石分子筛耐高温、耐腐蚀、孔径小且通过离子交换可微调孔径,引进活性离子,有的分子筛本身就是催化剂或催化剂载体,将其制成膜,能弥补高分子膜、金属膜和多孔氧化物膜各自的弱点,实现分子水平上设计气体的择形分离。分子筛膜的分子择形筛分机制相比于其它膜的分子扩散分离机制来说,较易设计反应、分离体系。据报道,Silicalite-1 分子筛膜对乙醇/水的分离系数达 60,甲醇/水的分离系数达 20;ZSM-5 对正丁烷/异丁烷的渗透比为 31,对 H_2 /正丁烷的渗透比为 8,这些数据说明分子筛膜的筛分能力比较强。若能制成高度择优取向的分子筛膜,将会是很理想的主—客体组装、定向合成材料。一些难度很高的化学合成可在膜孔的微环境中进行。另外,一些分子筛膜还具有特殊的光、电性能,可用来制作传感材料,所以分子筛膜无疑是膜反应器的发展方向之一,另一领域是纳米复合膜。有机、无机材料在纳米尺度上复合,会产生一系列全新的物理、力学非线性特征,将纳米复合材料制成膜,可能会在物理、化学、化工、有机合成、药物合成上有独特的用途。

2. 存在问题

膜反应器技术目前还处于实验室探索阶段,离实际应用尚有一段距离,存在问题主要如下:

(1)膜的制备 膜反应器技术的关键问题在于膜的制备,制备大面积的无漏洞的无机膜,目前仍无成熟的工艺。如溶胶—凝胶法,首先金属醇盐较昂贵;其次,金属醇盐极易水解,溶胶前体溶液不好配制;再次,薄膜在干燥、焙烧过程中极易龟裂。尽

管有人采用超临界干燥、冷冻干燥及加入增塑剂、粘结剂等手段,但效果并不满意,且工业实用价值有限。分子筛的制备本身较复杂,影响因素(如碱度、水合温度、时间、硅铝源等)较多,水热合成机理较复杂且难以监控。分子筛膜的合成是一崭新课题。鉴于分子筛膜合成的难度较大,国际上大多是将分子筛细粉压铸到高分子聚合物中形成分子筛复合膜,但这种复合膜基本上不具备最初设想的分子筛膜的优越性能。纯分子筛膜的制备目前较少报

道。厦门大学采用有机/无机界面合成法成功地合成出4A纯分子筛膜,发现分子筛膜为层状分级取向生长。图1为分子筛膜的原子力显微镜(AFM)图像,表明膜比较致密,虽然表面有起伏性,但总体上还是比较均匀的。图2为分子筛膜的扫描电镜(SEM)照片,从中看出分子筛膜表面为球状密集排布,如果放大微球,可发现每个微球都由垂直取向微晶构成。这一技术还有待完善。分子筛膜的层状取向生长预示用它可作为主-客体分子组装材料。

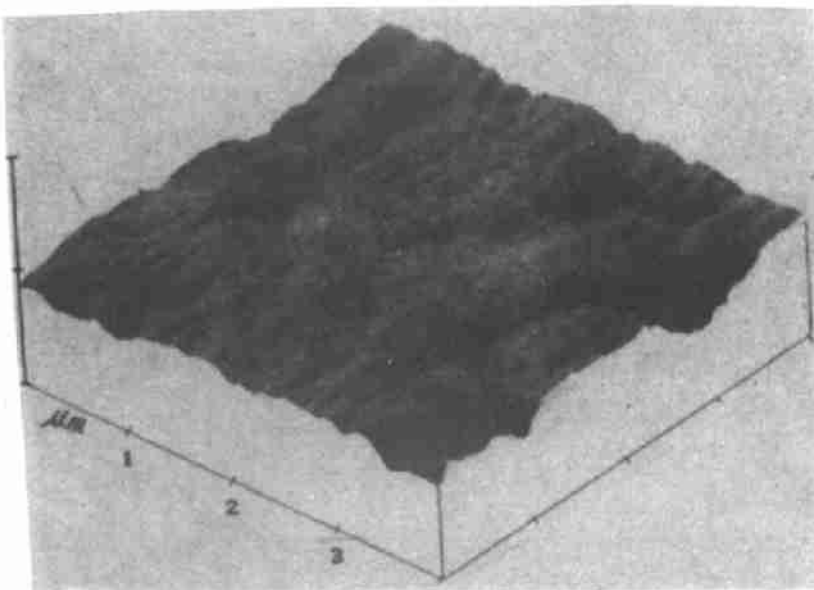


图1 分子筛膜的原子力显微镜(AFM)照片



图2 分子筛膜的扫描电镜(SEM)照片

(2)膜反应器组件设计 膜一般负载在多孔陶瓷管上,陶管两端的密封和与相关组件的封接是个很难解决的问题。由于无机膜反应器常用于高温、腐蚀性环境,寻找合适的耐高温、耐腐蚀、不变形的材料极不容易。另外,组件外壳与膜材料在热胀性质上的匹配也很难做到。

(3)膜反应器设计 根据不同反应体系和分离性能的要求,设计高效、适用的膜反应器,要充分考虑传质及传热的简捷性和降低膜的堵塞和损坏等问题。

(4)膜的表征 由于膜的合成一般是在密闭容器中进行,所以监控成膜机制较难,这很不利于完善制膜理论。在陶管上合成出的膜,不易剥离,这给膜的表征带来了困难。

(5)膜中传质过程的考察 合成较大面积的纯分子筛膜目前难度还较大,分子在各类膜中的物理、化学作用较难研究。搞不清分子在膜中的传质过程,就达不到从分子水平上设计膜反应、分离的目的。关于这方面的研究目前很少。

四、膜反应技术的发展展望及我国的对策

膜反应技术的突破,必将会给化学合成、化工

工艺带来重大的变革。由于膜的合成难度较大,涉及知识面广,要求技术复杂,所需经费较高,近期内膜反应技术实现工业化不太可能,但专家预测,在近15年之内一定会得到较大的突破。目前很多国家相继投入很多的人力、物力开展了这一课题的研究。美、日、德、俄、荷兰及韩国都把这一技术列入重点发展的计划中。

目前,国际上关于膜反应技术的研究,还仅限于实验室规模,有的在实验室获得了较好的结果。但是,这一技术的发展势头很好,文章越来越多,竞争很激烈。中科院大连化物所、成都有机所,复旦大学,大连理工大学,上海石油化工研究院及厦门大学等也先后开展了膜反应技术的研究。从总体来看,我国和国外并不存在实质性的差距,起步也不算晚,所以,可以说,膜反应技术对我国的化学、化工、材料学家来说,是个难得的机遇,如果我们组织得好,完全有可能走在世界的前列,取得具有国际先进水平的成果。

膜反应技术涉及化学、化工、材料等多个领域,需要多方面的知识,靠单学科的知识人力很难奏效。为此,提出以下几点建议,以利这一技术的顺利发展。

(下转第64页)

复写纸几十年前是特种纸,现在则落到普通纸的地位。但是也有人不大同意。因为这种纸在许多方面与普通纸仍然有区别。所以还是不要混为一谈较好。

特种纸的主要特点之一是针对性强、应用面窄。在开发之初,是为某一实用方面而研制的,故市场上容易饱和,流行周期较短,由此也造成了特种纸具有可变性的印象。这也是妨碍特种纸发展的不利因素。如何克服这一困难乃是今后立项的重要课题之一。

除此之外,发展特种纸面临的问题,还有资金、人才、设备等。如果没有足够的钱开展工作是不可想像的。然而,没钱是不是“等死”呢!我想,可以在激励人才上下功夫。近几年,出国到美、英、德、加、日、荷、比、瑞(典)、意、西(班牙)等的青年朋友不少(武:在德国就有十多名攻读造纸)。这些人都是好样的。尽管由于各种原因,暂时留在国外,将来肯定是要为中国腾飞做贡献的,我对此充满信心。(武、秦:谢谢老师的鼓励)。同时,要进行横向协作,把非造纸专业的人才吸引过来。由于生产或制造特种纸涉及的学科比较多,与热学、电学、光学、磁学等物理过程和化学原理,以及生物机制等等关系密切。扩大研制人员的知识结构,发挥群体的作用,无疑是明智之举。眼下从国外购进的设备有一些,但挑选则不够,同类型的重复进口,致使水准未尽人意。你们在国外了解情况多,要及时向国内报道这方面的信息。

第六,功能纸(Functional Paper)。大约在30多年前,即1962年9月,日本的一些造纸界人士成立了一个名叫机能纸研究会的组织(现任会长是稻垣宽教授),把开发新纸种作为该会的奋斗目标。日文把机能纸译为英文是High Performance Paper。我们没有照搬,改译成Functional Paper。功能纸已经在我国造纸刊物和书籍得到反映,逐步引起了人们的关注。

既然是功能纸,它与上述的其它纸有何不同?在功能上又如何?归纳起来具有以下20项功能:(1)导电性,(2)绝缘性,(3)耐热性,(4)阻燃性,(5)耐冲击性,(6)音响效果,(7)耐药品性,(8)耐高温

药品性,(9)离子交换性,(10)吸收性,(11)补强性,(12)热敏性,(13)荧光性,(14)油水分离性,(15)吸水保水性,(16)吸油性,(17)过滤性,(18)抗菌性,(19)防虫性,(20)生物体适应性等。必须指出,一种物质或材料,它具有的性质(Property)、性能(Performance)、功能(Function)之涵义并不是完全等同的。这里有一个“量度”的概念?比如,以耐热性而言,普通纸在100℃左右的条件下,时间一长,强度会丧失。200℃以上会炭化。而特种纸就可能耐热持久,在100℃的环境下并不变化。功能纸比这两者更高一个“层次”(等级),这就是其超高级效应。目前,我们对功能纸的了解还很少,它并不是单一性能而是综合功能,有待今后进一步开发。

如果功能纸让社会上其它行业刮目相看,那么纸在人们头脑中的传统观念就会相应地得到改变。纸在人类活动中的作用,就会日益增强,其前景未可限量。

后 语

我说的一些看法和想法,不一定对,份量也很轻。为的是“抛砖引玉”,甚至还称不上“砖”,当成“瓦片”吧。

我不清楚你们在德国学专业的路子(武:德国学生一般要学两个专业或学位)。不管怎么说,单打一的教学程序并不是完好的教育方法。40年来,我国培养了数以万计的造纸学生,真正认识纸的有多少?真正干纸这一行的又有多少?那时候弃通才举专才,一边倒,过份强调分工专门化,井水不犯河水。在一定的情况下虽有合理性,但是从培养全面型的人才上讲,有所偏废,足以为训。

你们在国外学习也好,工作也好,“一专多能”是不会吃亏的。职业、岗位过于稳定不动,一个人一生只干一种活儿,也太单调了。在纸业这个大体系里变动,就越发能全面地领会和认识纸的必要性和重要性。

我希望你们趁着年轻,抓住光阴,坚韧顽强,兼收并容,钻进去,爬出来,为中国乃至世界的造纸事业做出成绩!

(责任编辑 刘先曙)

(上接第37页)

(1)组织和协调化学、化工(特别是石油化工)、材料科学中的精尖人才,联合攻关。

(2)建立膜反应中试基地或研究中心,避免重复,以缩短实验室成果的转化周期,尽早取得具有实际应用价值的成果。

(3)瞄准某个有代表性的反应(如乙苯脱氢反应),集中攻关,达到立一项、完善一项的目标,以防铺的面太大,人力、财力不够,最后没有一项能达到

实际生产的水平。

(4)膜反应器技术含量高,国外很注意膜的制备的保密及专利申请,我国也不应忽视这些问题。

(5)前已述及,分子筛膜可能是膜反应器技术的发展方向,在这方面由于难度大,国外研究也较少,我们应知难而上,尽早占领这一研究领域。

(责任编辑 刘先曙)