

# 膜反应器

- √基本原理和特点
- √分类及应用
- √控制（中间）产物输出的膜反应器
- √控制反应物输入的膜反应器
- √膜载体催化反应器
- √可电控的膜反应器

膜的反应功能是以膜作为反应介质与化学反应过程相结合而实现的，这样构成的反应设备或系统也称为膜化学反应器，旨在利用膜的特殊功能，如分离、分隔、高比表面积、微孔等，实现产物的原位分离、反应物的控制输入、反应与反应的耦合、相间传递的强化、反应分离过程集成等，从而达到提高反应转化率、改善反应选择性、提高反应速率、延长催化剂使用寿命、降低设备投资等目的。

# 特点

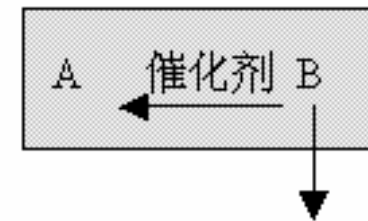
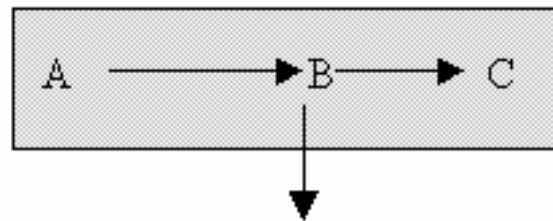
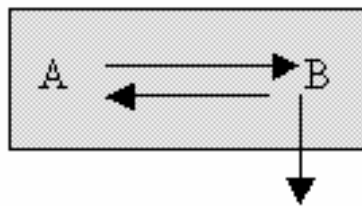
- ✓ 不受化学平衡的限制
- ✓ 可实现反应、分离、浓缩的一体化
- ✓ 可消除副反应
- ✓ 可实现连串或平行多步反应的耦合
- ✓ 催化剂中毒的缓解或消除
- ✓ 复杂反应体系中的反应进程调控
- ✓ 实现热交换与催化反应的组合
- ✓ 不相容反应物之间的有效的相间接触
- ✓ 快反应中扩散阻力的消除
- ✓ 有效控制输入反应物
- ✓ 易于实现连续自动化控制。

# 控制（中间）产物输出的膜反应器

提高可逆反应转化率

提高复合反应选择性，降低副产物的生成

及时分离产物，提高催化剂表观活性，

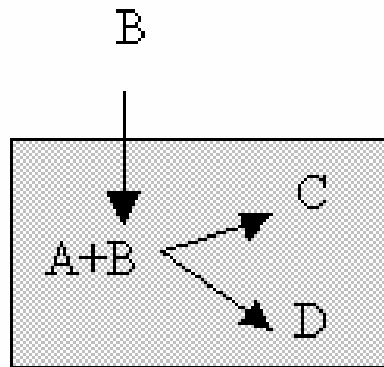


# 控制反应物输入的膜反应器

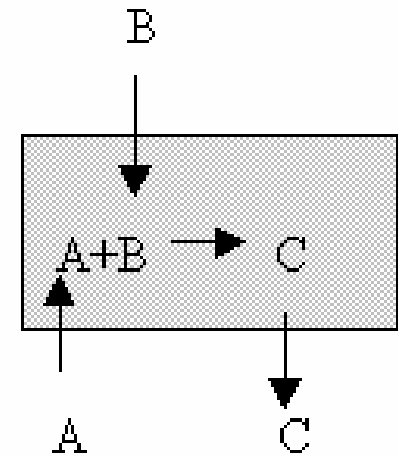
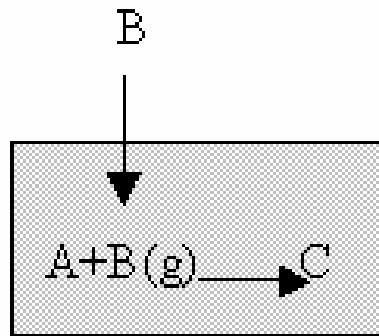
(1) 提高平行反应选择性； (2) 提高反应安全性：对于反应物预混会引起爆炸、燃烧等不安全因素的体系，通过膜控制输入，维持反应物的最佳浓度，可提高系统安全性； (3) 强化气液反应相间传质：膜作为反应气体B分布器，可以减小气泡直径，增大气液传质面积； (4) 控制液相复杂反应（如聚合反应）的反应历程和产物分布； (5) 对于反应物浓度较低、要求严格计量进料和高转化率的快速反应过程，可以利用多孔膜的大量介观尺度孔道，作为特殊的介观尺度反应器。如对于扩散控制的快速反应，反应物分别从膜两侧向膜孔内扩散，将在膜孔内形成一定的化学计量反应面。如果一种反应物透过量发生波动，反应面会自动调节到另一新位置，直至满足化学计量反应为止。

# 膜作为反应气体B分布器，可以减小气泡直径，增大气液传质面积

当反应物B在主反应中反应级数低于副反应中反应级数时，依靠膜控制输入B，维持其在反应区的适宜浓度，可提高主反应选择性



如对于扩散控制的快速反应，反应物分别从膜两侧向膜孔内扩散，将在膜孔内形成一定的化学计量反应面。如果一种反应物透过量发生波动，反应面会自动调节到另一新位置，直至满足化学计量反应为止。



# 膜载体催化反应器

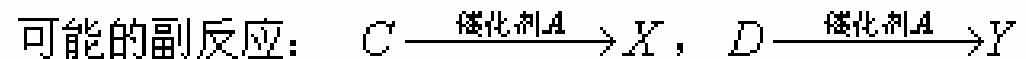
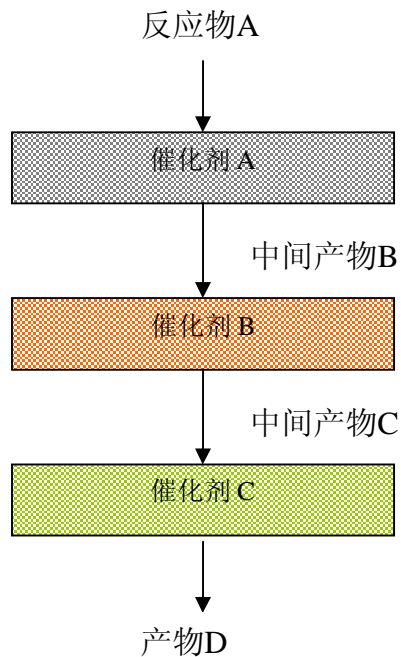
膜载体催化反应器与不断移出催化反应的反应物以免引起催化剂中毒不同，它本身是催化剂或用催化剂进行表面处理具有催化功能或者是将催化剂固载在膜上，这种膜催化剂有着常规催化剂难以比拟的优点：

- 1)催化活性高。由于膜表面可呈现原子状态，达到分子级或原子级水平，比表面积大，单位表面积上原子(或分子)占有率高，活性中心多，表面平滑，有时还可能出现电子状态的变化，能有效地与反应分子接触，碰撞机会频繁，显示出很高的催化活性。
- 2)催化活性强，且微孔多，分布广，其孔径、孔体积以及孔隙分布等均可采用不同方法加以有效控制，有利于分子扩散，提高催化剂的选择性，尤其是生物膜催化剂，其选择性可达到100%。
- 3)耐高温、耐化学稳定性，机械强度提高、催化寿命延长的特点。

- (4) 简化了工艺，提高了质量，降低了成本。当反应物连续通过催化膜时，不仅将反应物和产物部分或全部分离开来，有利于反应向生成物方向移动，提高转化率和选择性；而且可省去全部和部分产物的分离和未反应物的循环过程。对于那些必须在比较苛刻的条件下才能达到一定转化率的反应，把催化反应与产物分离组合在一起，就可以降低反应温度或压力改善或缓和反应条件，达到高效节能的目的。
- (5) 对于氧化或加氢反应，氧分子或氢分子通过催化膜扩散活化后，可以获得高度活化的活性物种，此物种能与另一反应物选择性地生成目的产物，从而提高氧化或加氢反应的选择性。



- (6) 对于连贯反应，能避免或最大限度减少副产物的生成。例如对于从反应物A需要三步催化（催化剂A、B、C）生成D的反应，若将催化剂固载在相互隔离的膜相中，则可避免如下的副反应：



# 膜催化反应器在石化工业中应用

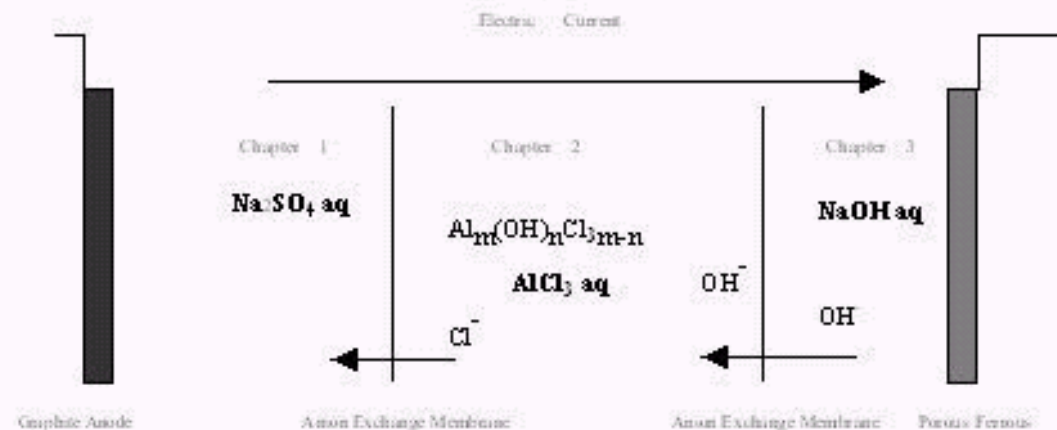
类型	催化加氢	催化脱氢	烃类催化氧化
应用领域	不饱和烯烃加氢 环多烯烃加氢 芳烃加氢 C2、C3选择性加氢 精细化工合成中的加氢	C2 ~ C5低级烷 烃脱氢制烯烃 长链烷烃(如庚 烷)脱氢环化制 芳烃 丙烷脱氢环化二 聚制芳烃	甲烷氧化偶联制烯 烃 甲烷直接氧化制甲 醇 甲醇氧化制甲醛 乙醇氧化制乙醛 丙烯氧化制丙烯醛 C2、C3环烯烃 氧化制环状氧化物

# 可电控的膜反应器

- 双极膜反应器
- 普通电渗析

# 聚合氯化铝的生产

反应器由石墨惰性阳极、铁板阴极和两张普通的阴离子交换膜组成阳极室、反应室和阴极室，在反应室中通入 $\text{AlCl}_3$  溶液，阴极室通入 $\text{NaOH}$ 溶液，阳极室通入 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。在电场作用下， $\text{OH}^-$ 通过阴离子交换膜进入反应室，与 $\text{AlCl}_3$  反应生成聚合氯化铝，相当于缓慢加碱过程。反应时控制通电量（时间 $\times$ 电流）决定产品的聚合度，最后大部分形成 $\text{Al}_m(\text{OH})_n(\text{Cl})_{3m-n}$ ，仅有少部分是胶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和未作用的 $\text{Al}^{3+}$ ，所以能得到含 $\text{Al}$  1mol/L 以上较高浓度的稳定聚合氯化铝的产品。用同样铝含量的各种絮凝剂，此产品的絮凝效果比常规产品效果好。



# 复分解反应

对于四甲基氢氧化胺的生产，原生产工艺的反应是

$2R_4NCl + H_2O + Ag_2O \rightarrow 2R_4N(OH) + 2AgCl \downarrow$  该工艺中要消耗大量的  $Ag_2O$ 。

用四隔室电控反应器装置进行复分解反应， $R_4NCl + NaOH \rightarrow R_4N(OH) + NaCl$

反应物和产物分别在四个隔室和相应贮槽中，不再需要分离，减少了银的消耗。

