



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY



iHarbour

中国西部科技创新港

《催化原理》

第14章 催化过程中应用的几种耦合技术

林波

化工学院

bolinscet@xjtu.edu.cn

2022.12.27

本章内容

实现高效率、零排放的绿色化学工业生产过程，需要通过**多种反应和分离过程的联合（耦合）**才能达到目的。

1

催化与膜技术的耦合

◆ 本章重点与难点

2

催化与超临界流体的耦合

3

催化作用中的能量耦合



参考教材：

现代化学基础丛书2：催化作用基础（第3版）
甄开吉，王国甲，毕颖丽，李荣生，阚秋斌 著
科学出版社



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

《催化原理》

1. 催化与膜技术的耦合

膜技术简介

膜(Membrane)是什么?

膜是指在一种流体相内或是在两种流体相之间有一层薄的凝聚相

有何基本特性?

□ 须有两个界面

□ 具有选择透过性

也就是说能供我们日常饮用的淡水非常稀少

YOUKU

Max
科技猪
8OK快剪辑

膜的分类

膜可分为**高分子有机膜**（如纤维素、聚砜类等）和**无机膜**

无机膜分类

多孔膜

致密膜

微滤膜

孔径 $>50\text{nm}$

超滤膜

$2 < \text{孔径} < 50\text{nm}$

纳滤膜、分子筛膜

孔径 $<2\text{nm}$

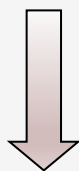
金属膜

Pd, Ag, 合金

固体氧化物膜

钙钛矿型氧化物

应用领域



液体和气体分离、膜反应器

应用领域



气体分离、膜反应器

无机膜具有耐热性好、化学稳定性好、机械强度大、不易污染等优点

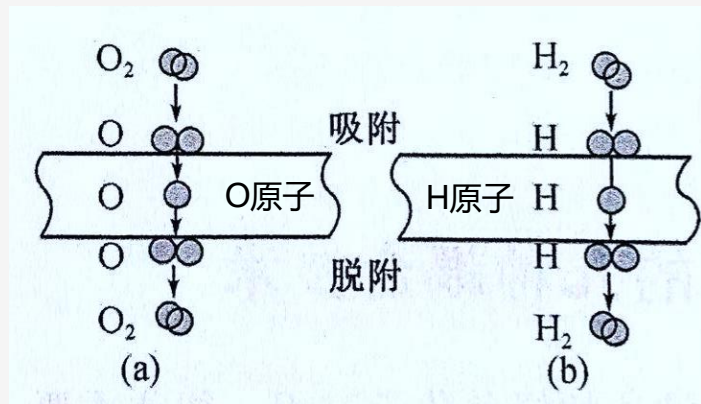
膜的分类

实验室常用的膜有哪些呢？

**滤膜、质子交换膜、碳膜铜网、保鲜膜、封口膜、
薄膜样品等**

几种重要无机膜内部的迁移机理

金属膜内的迁移机理

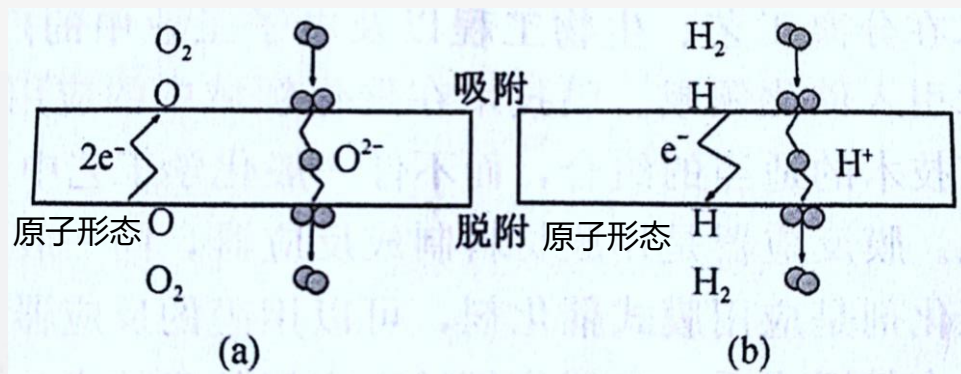


银合金膜

钯合金膜

金属合金膜

固体电解质膜内的迁移机理



氧导体

质子导体

固体电解质膜 (ZrO_2 , CeO_2)

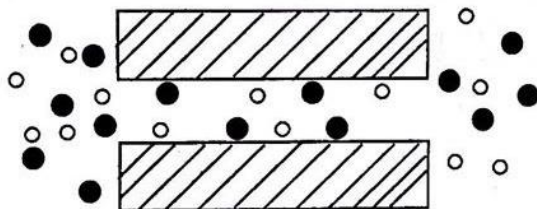
O_2 选择性透过 H_2 选择性透过

原子态的吸附物种在膜体上离子化

几种重要无机膜内部的迁移机理

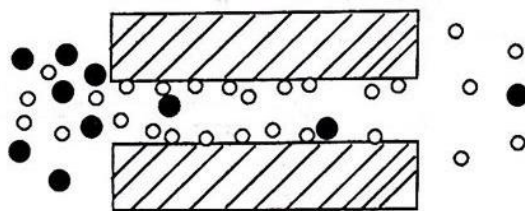
多孔膜内的迁移机理

黏滞扩散



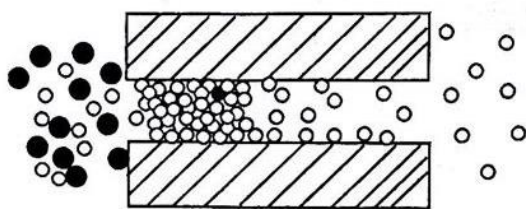
膜孔径 > 分子平均自由程

表面扩散

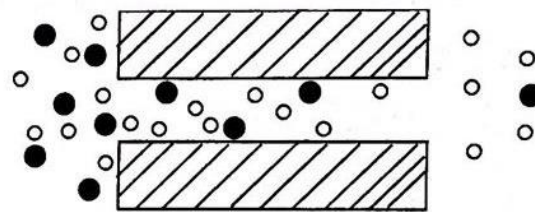


一种分子吸附在孔壁

毛细管凝聚

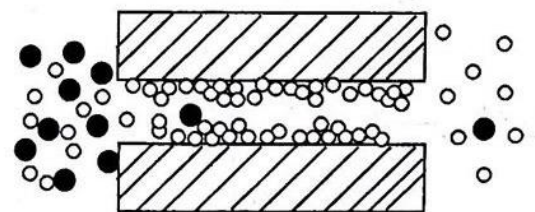


努森扩散



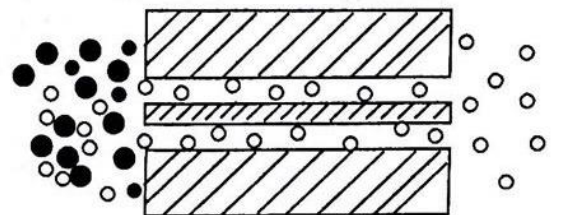
分子同孔壁碰撞 > 分子间碰撞

多层扩散



多层吸附

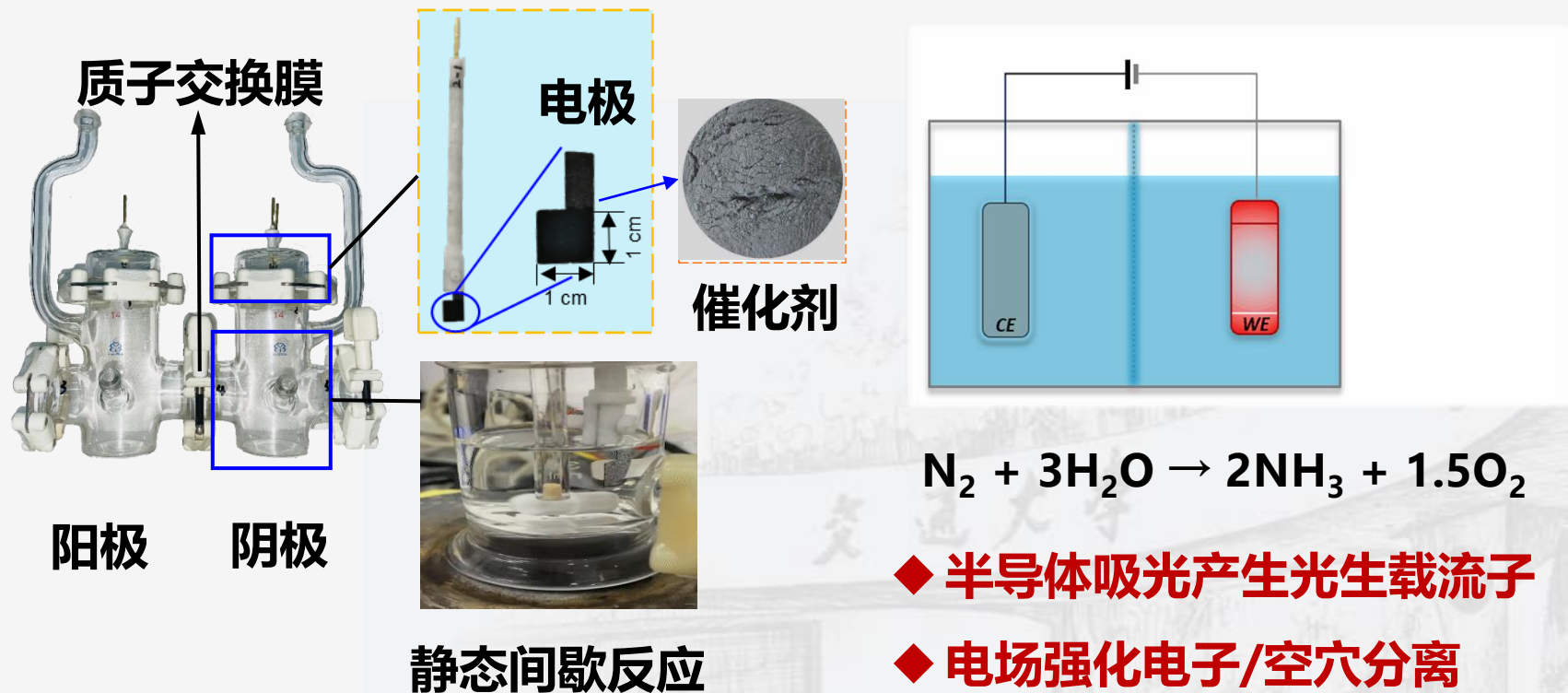
分子筛



微孔分子筛 (< 2 nm) 根据孔径大小, 分子筛分为哪几类? 介孔分子筛 (2-50 nm) 大孔分子筛 (> 50 nm)

膜同催化剂的组合类型

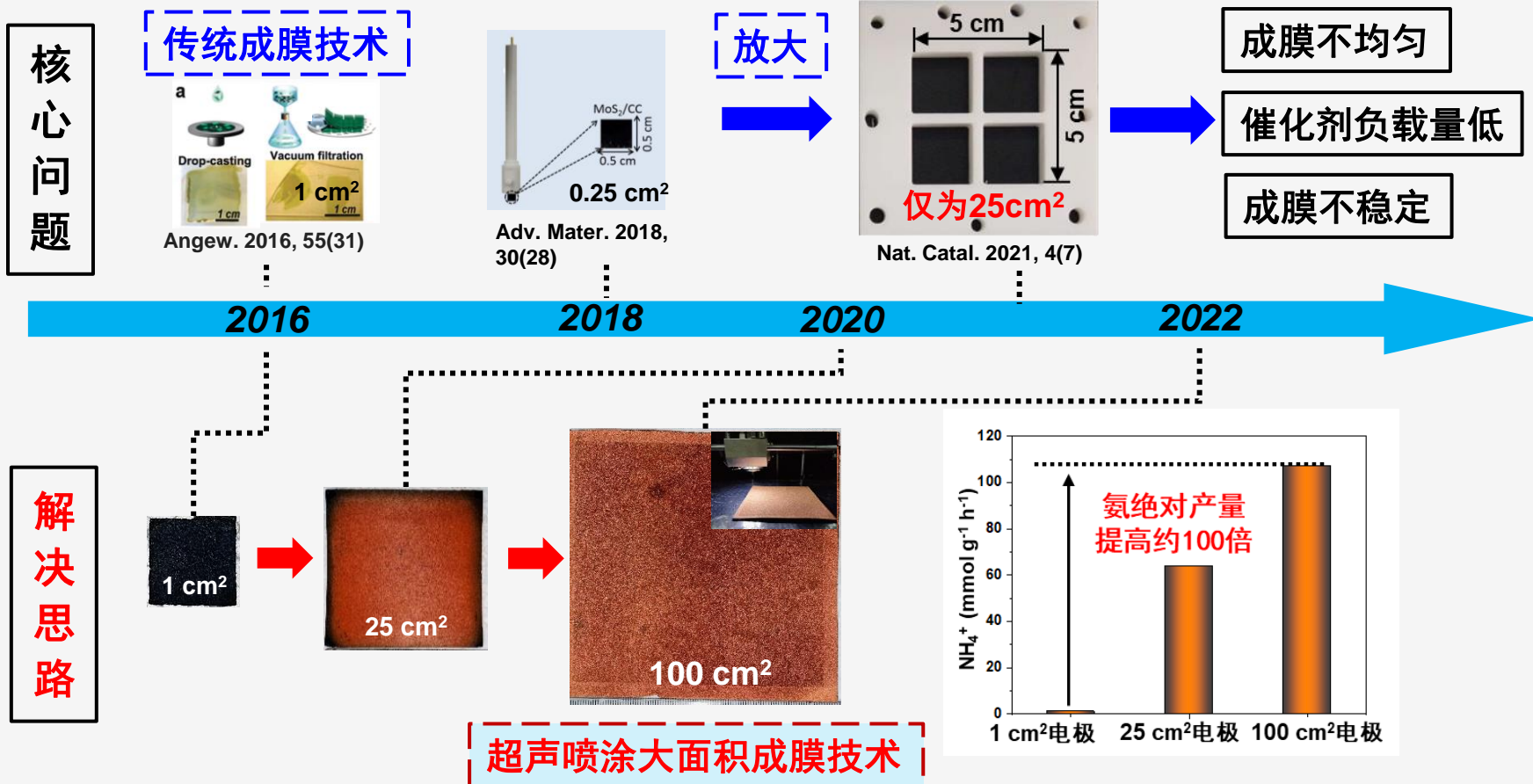
组合1：作为分立的组成部分，膜与催化剂分开



用于光电催化合成氨的H型反应器示意图

膜同催化剂的组合类型

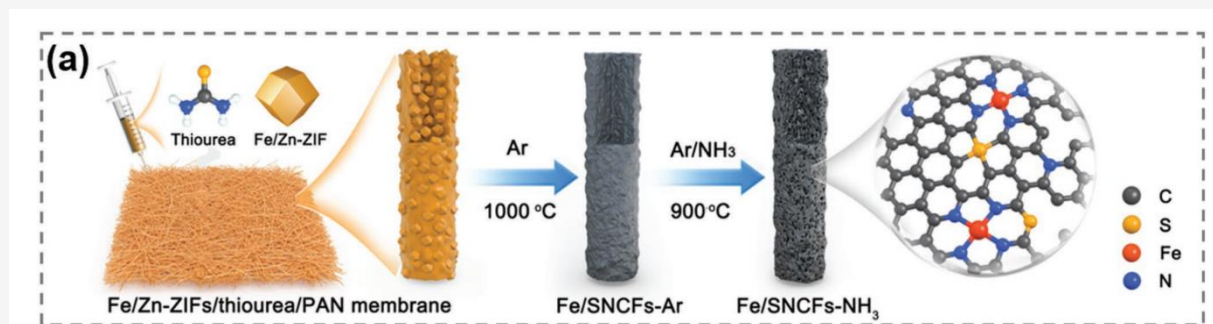
组合2: 将催化剂装在管状膜反应器中, 或将具有催化剂制成膜



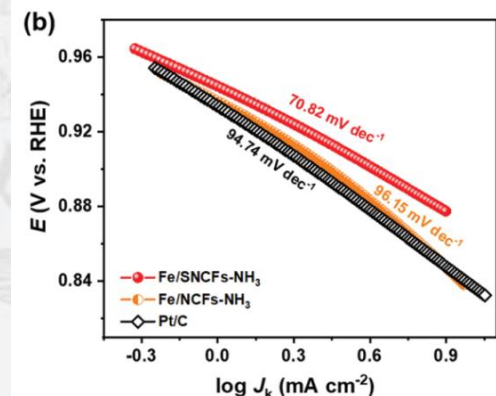
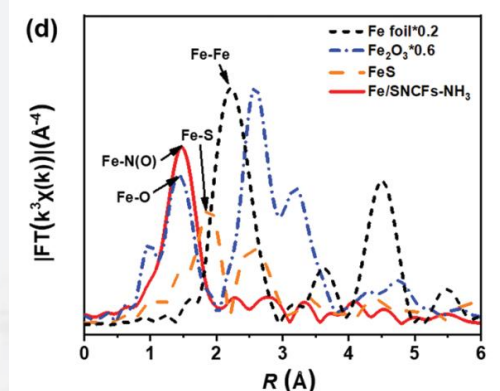
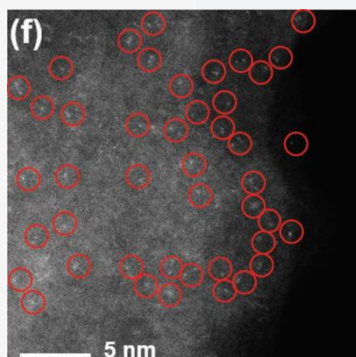
□ 开发一种适用于工业示范应用的大面积催化剂成膜方法

膜同催化剂的组合类型

组合3：将具有催化性能的组分负载在膜载体上



多孔碳膜负载Fe单原子催化剂



ORR的塔菲尔斜率为70.82 mV dec⁻¹，显著优于Pt/C催化剂

膜反应器

膜反应器：促使反应产物有选择性的离开反应体系
或向反应体系中有选择的供给反应物



中空纤维膜式反应器

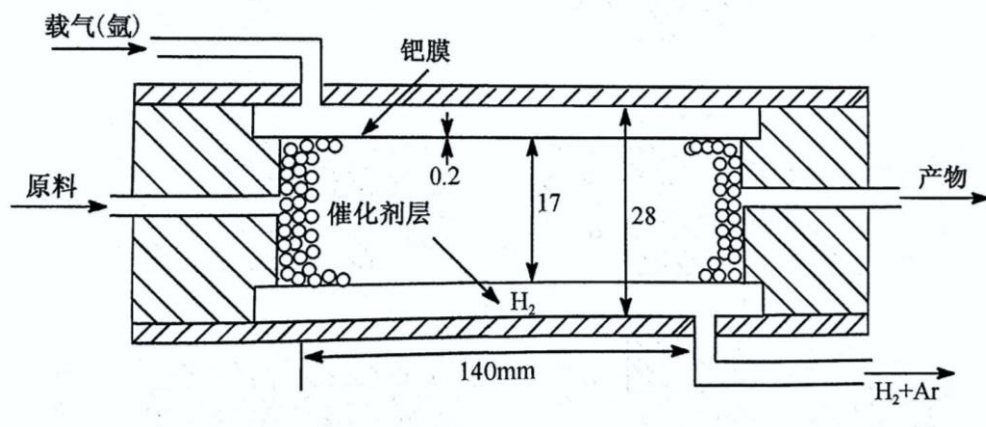
膜反应器
分类

产物选择性分离
出反应体系

反应物能选择性
透过

膜反应器在脱氢/加氢反应上的应用

Pd膜反应器用于环己烷脱氢制苯



□ Pd膜厚度为**200 μ m**

□ 催化剂: **0.5wt% Pt/Al₂O₃**

装有催化剂的膜反应器

该膜反应器

环己烷转化率 **100%**

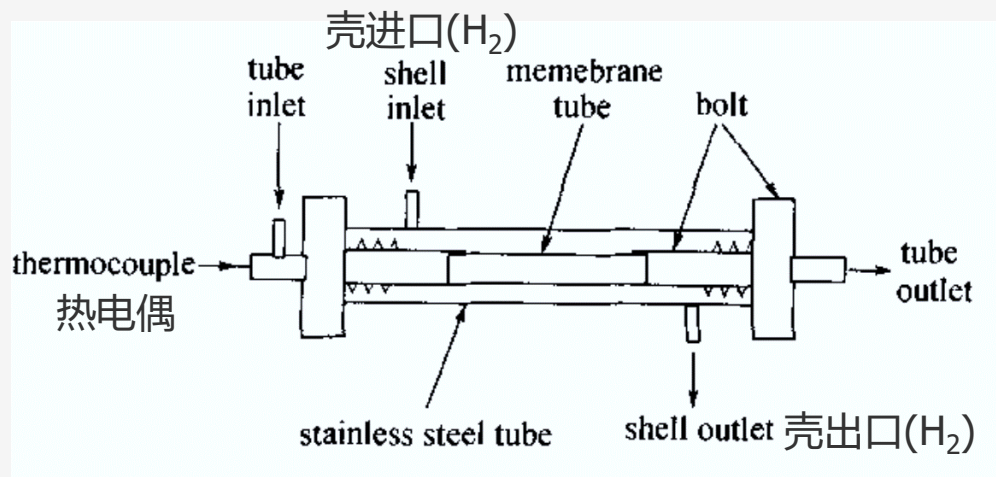
vs.

常规反应器

环己烷转化效率 **18.7%**

膜反应器在脱氢/加氢反应上的应用

Pd-Cu膜反应器用于糠醛加氢制糠醇



- Pd-Cu膜
- 温度: 433~463K
- 催化剂: Cu/MgO-K₂O

该膜反应器

糠醇收率 **97.4%**

选择性 **99.3%**

VS.

常规反应器

糠醇收率 **19.8%**

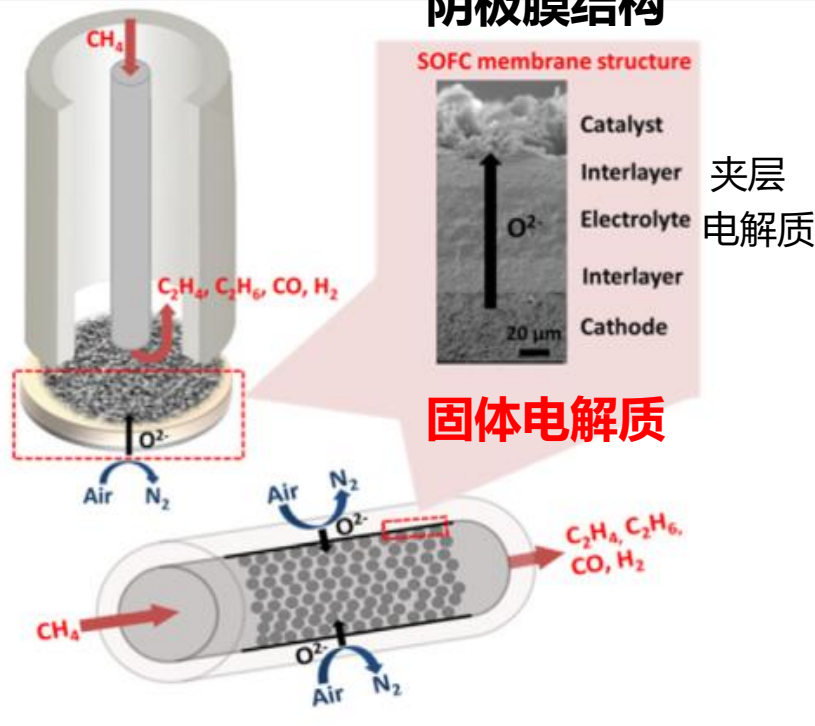
选择性 **28.2%**

CIESC Journal, 2006, 57(3): 693-699

膜反应器在氧化反应上的应用

膜反应器用于甲烷氧化偶联反应

阴极膜结构



□ 采用管式膜反应器

□ 催化剂: $\text{Mn-Ce-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$

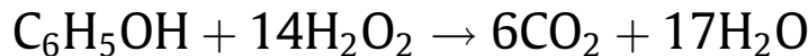
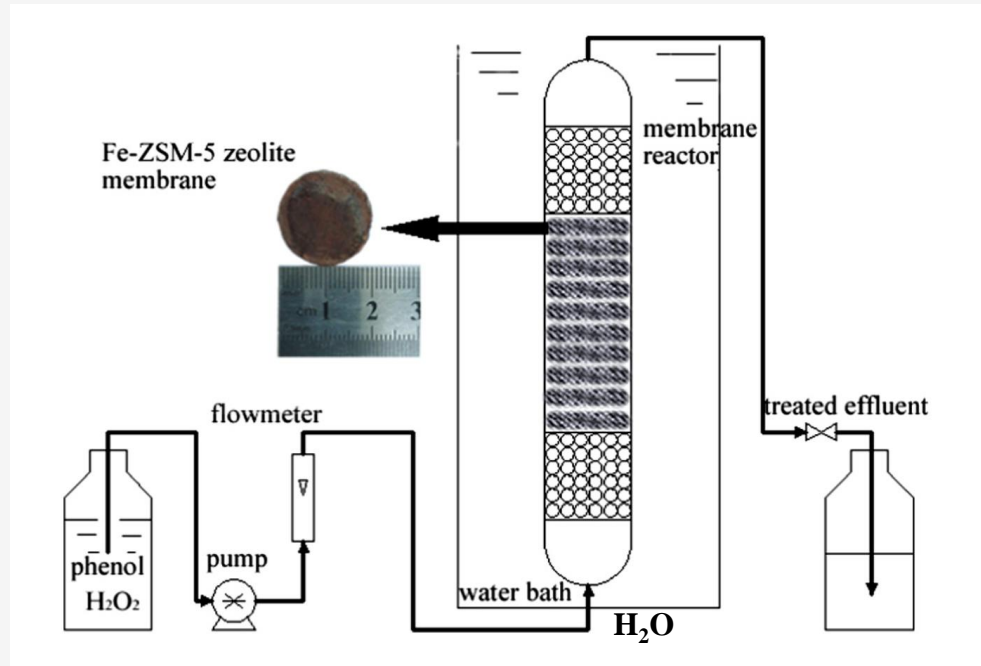
甲烷转化率为60.7%

C2烃的选择性为41.6%

乙烯乙烷比为5.8

膜反应器在氧化反应上的应用

膜反应器用于湿式氧化降解苯酚



□ 膜反应器 (20 mm*100 mm)

□ 膜催化剂: Fe-ZSM-5 分子筛

$$X_{\text{phenol}} = \frac{C_{\text{phenol(in)}} - C_{\text{phenol(out)}}}{C_{\text{phenol(in)}}} \times 100\%$$

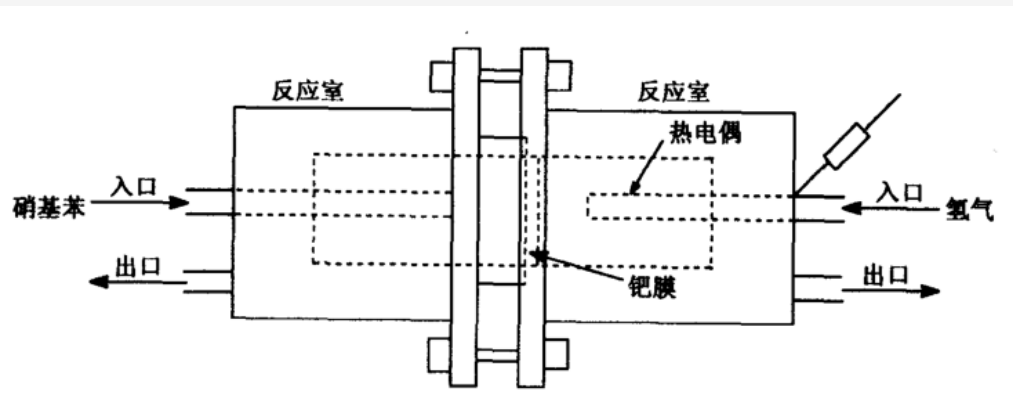
$$X_{\text{TOC}} = \frac{C_{\text{TOC(in)}} - C_{\text{TOC(out)}}}{C_{\text{TOC(in)}}} \times 100\%$$

苯酚转化率约**95%**

总有机碳(TOC)转化率约**45%**

膜反应器在氢气还原反应上的应用

膜反应器用于硝基苯氢气还原反应



二室式加氢膜反应器

Pd-Ru膜(92%-97% : 8%-3%)

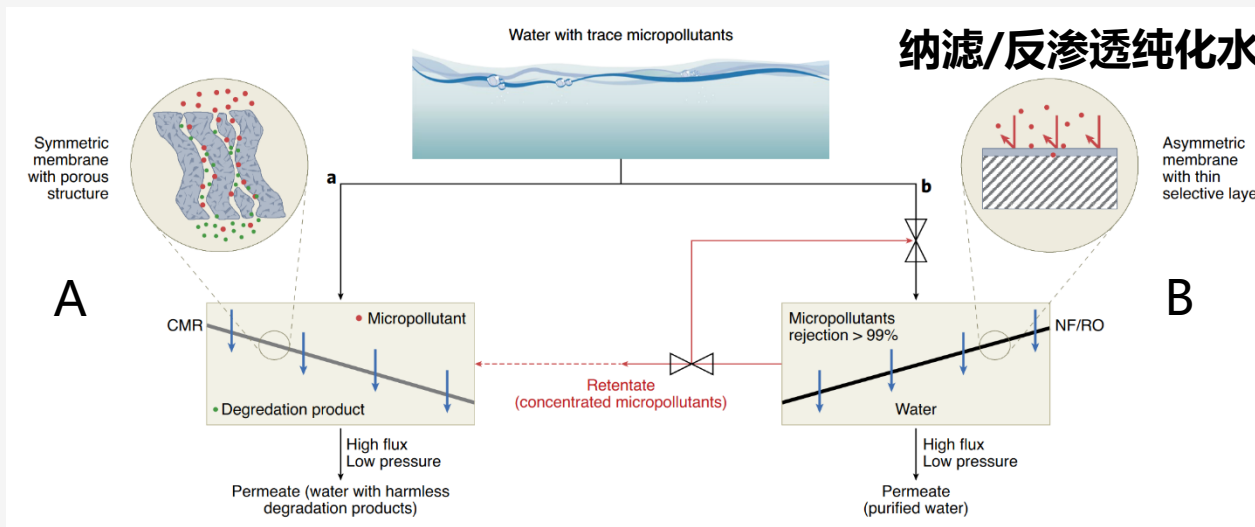
- H₂在Pd-Ru金属膜被活化
- 活化氢的浓度提高

产物苯胺收率提高近100倍

Physical Chemistry, 1991, 40: 1149-1153

膜反应器在光催化降解反应上的应用

膜反应器用于光催化降解废水中的激素类污染物



催化剂:

聚醚砜-TiO₂复合物膜

甾体激素:

雌二醇、雌酮、孕酮等

50 ng L⁻¹~1 mg L⁻¹

A 直接通过膜催化反应器降解污染物

100 ng L⁻¹雌二醇降解率94 %

B 存留的痕量污染物进一步通过膜催化反应器去除

Nature Nanotechnology, 2022,17: 417-423

膜反应器应用

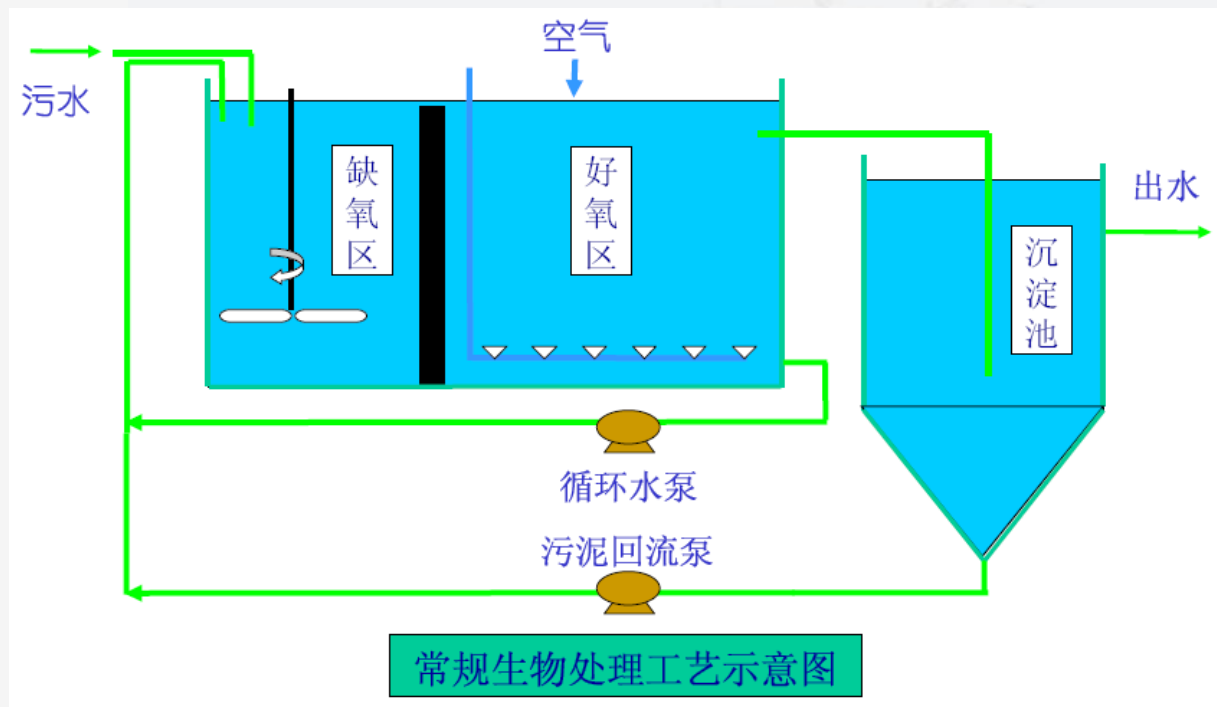
请结合自身科研经历，举例说明膜反应器在其他催化反应上的应用

除了上述领域，膜在光电/光热催化、电催化、生物(酶)催化等领域发挥着重要的作用

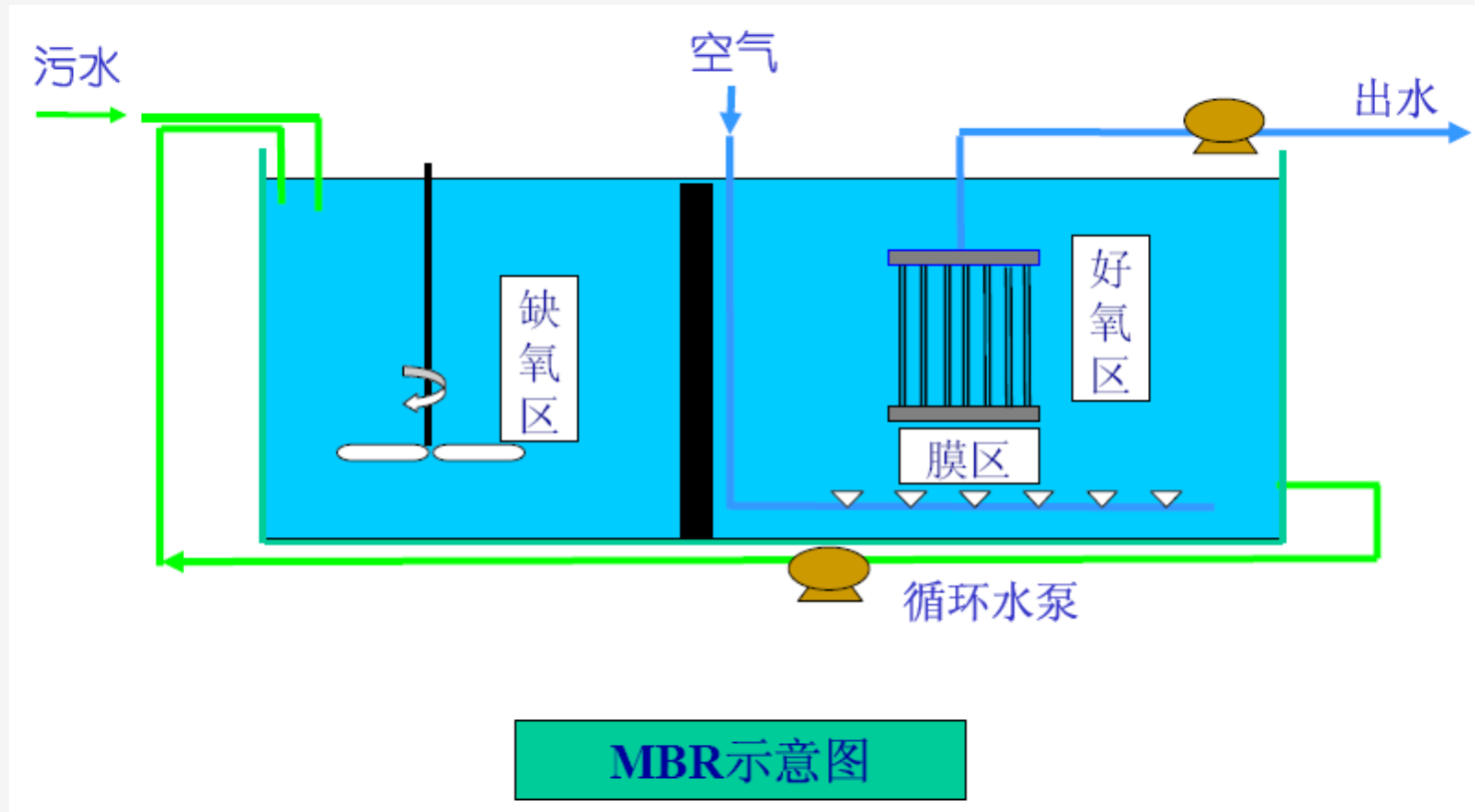
特殊的膜反应器：膜生物反应器 (重点)

膜生物反应器 (Membrane Bioreactor, 缩写为MBR)

- 将生物反应器和膜分离过程相结合
- 采用膜组件代替传统生物处理中的二沉池

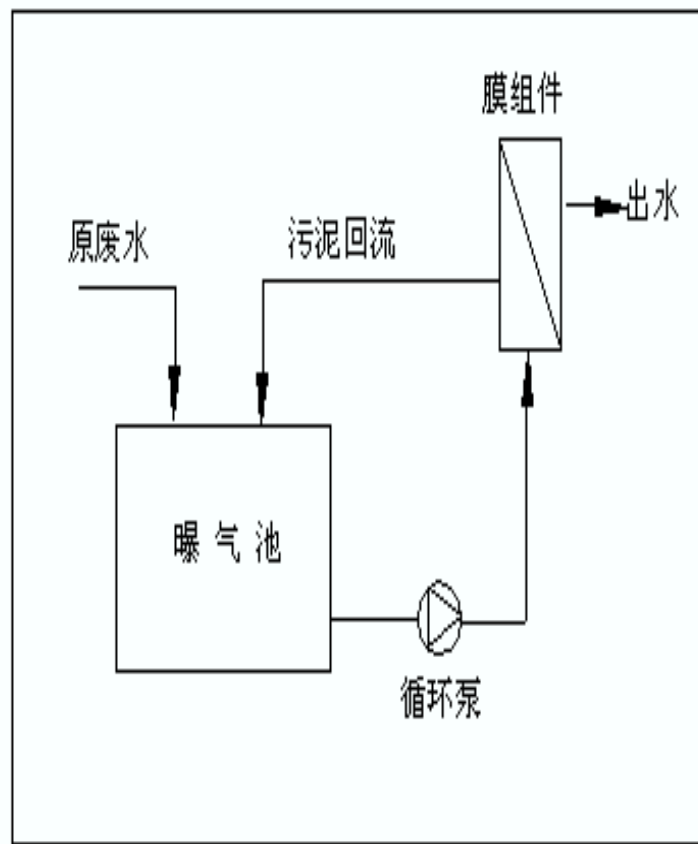


特殊的膜反应器：膜生物反应器



- 水和小于膜孔径的小分子溶质透过膜
- 微生物及大分子溶质被膜截留

特殊的膜反应器：膜生物反应器



分置式 MBR 简图

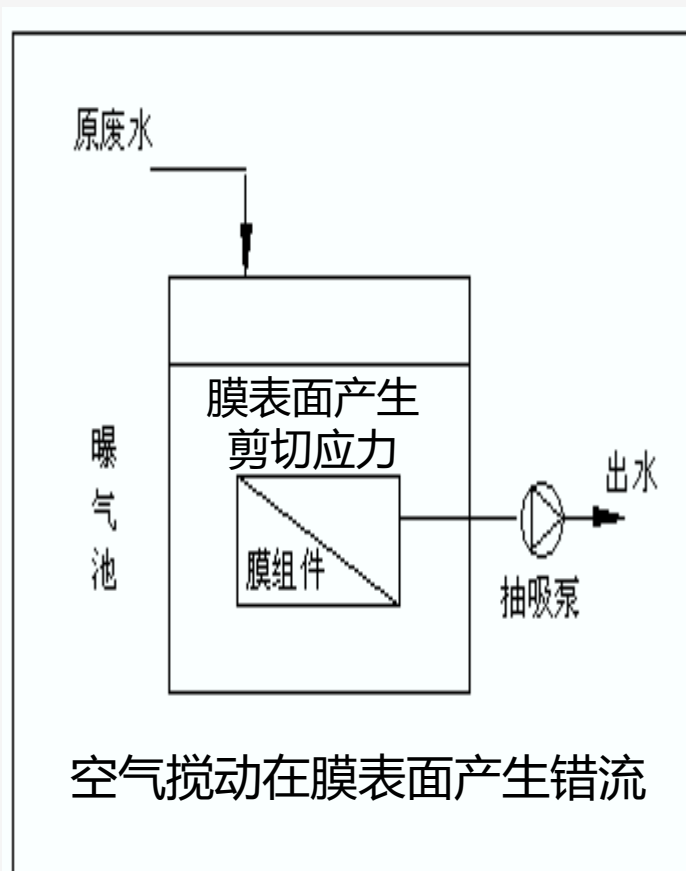
优点:

- (1) 单位面积膜的水通量大
- (2) 运行稳定可靠，操作管理容易
- (3) 易于膜的清洗、更换和增设

缺点:

- (1) 超滤循环泵能耗很高，一般为 $6 \sim 8 \text{Kw} \cdot \text{h}/\text{m}^3$
- (2) 循环泵内的高剪切力引起生物絮体的破坏

特殊的膜反应器：膜生物反应器



一体式 MBR 简图

优点：

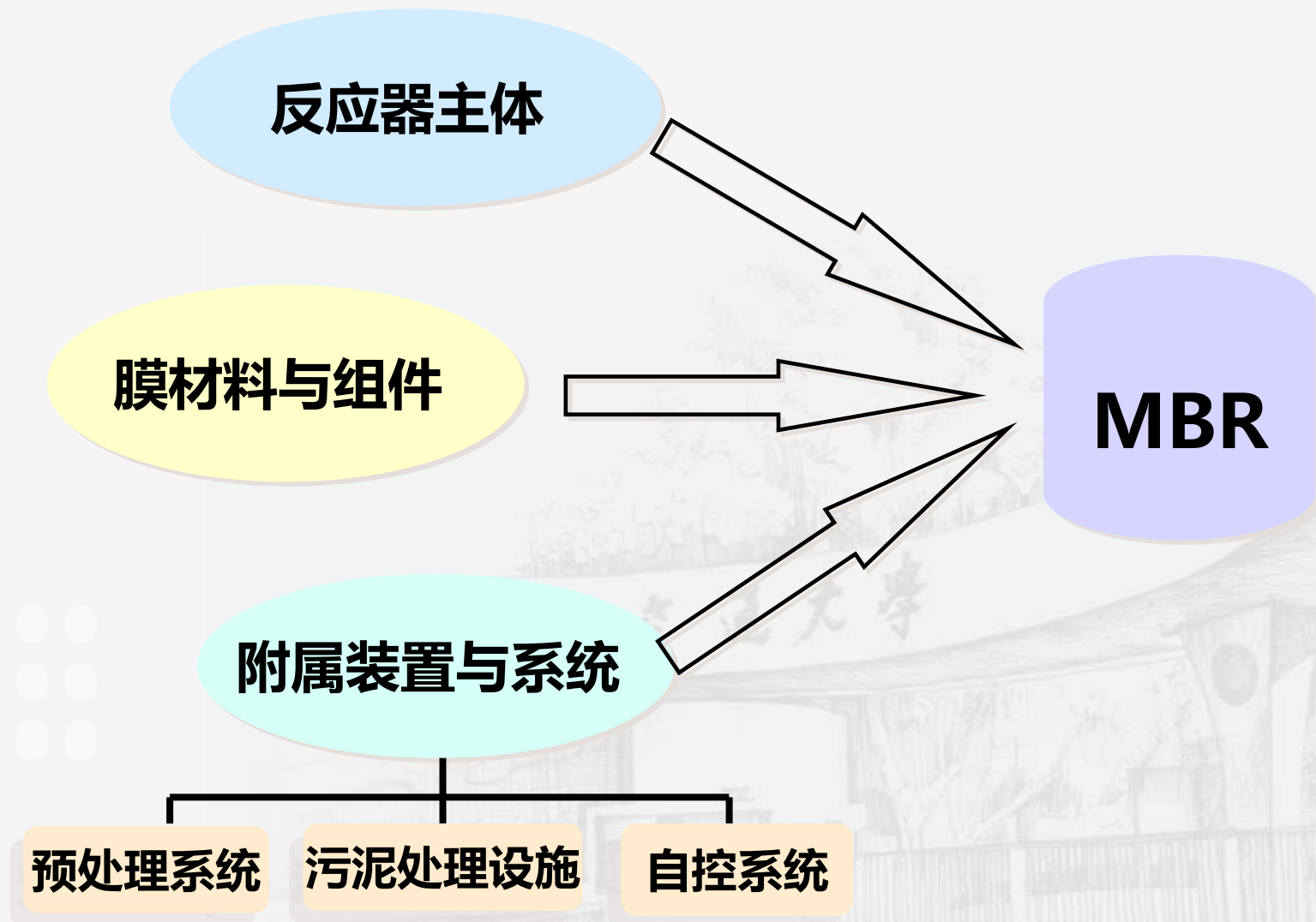
- (1) **体积小**，减少了占地面积
- (2) **运行动力费用低**

缺点：

- (1) **清洗较麻烦**
- (2) **出水不连续**
- (3) **单位膜面积膜的产水量较低**

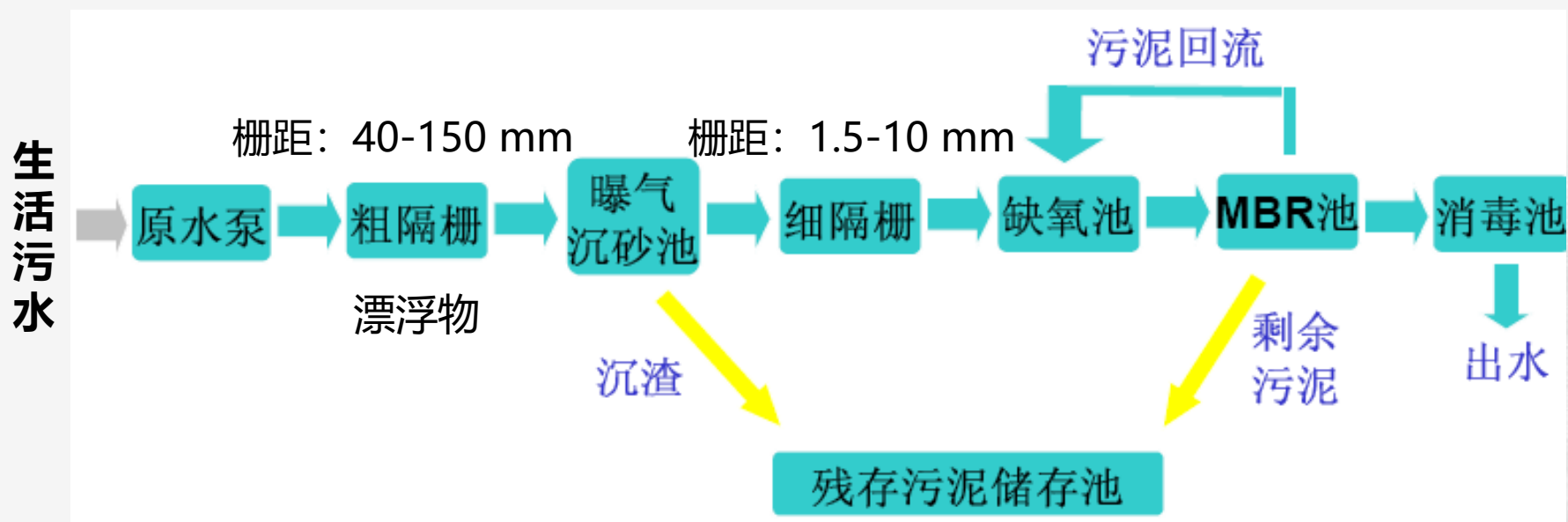
$5-10\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$

MBR工艺设计：案例分析



MBR工艺设计：案例分析

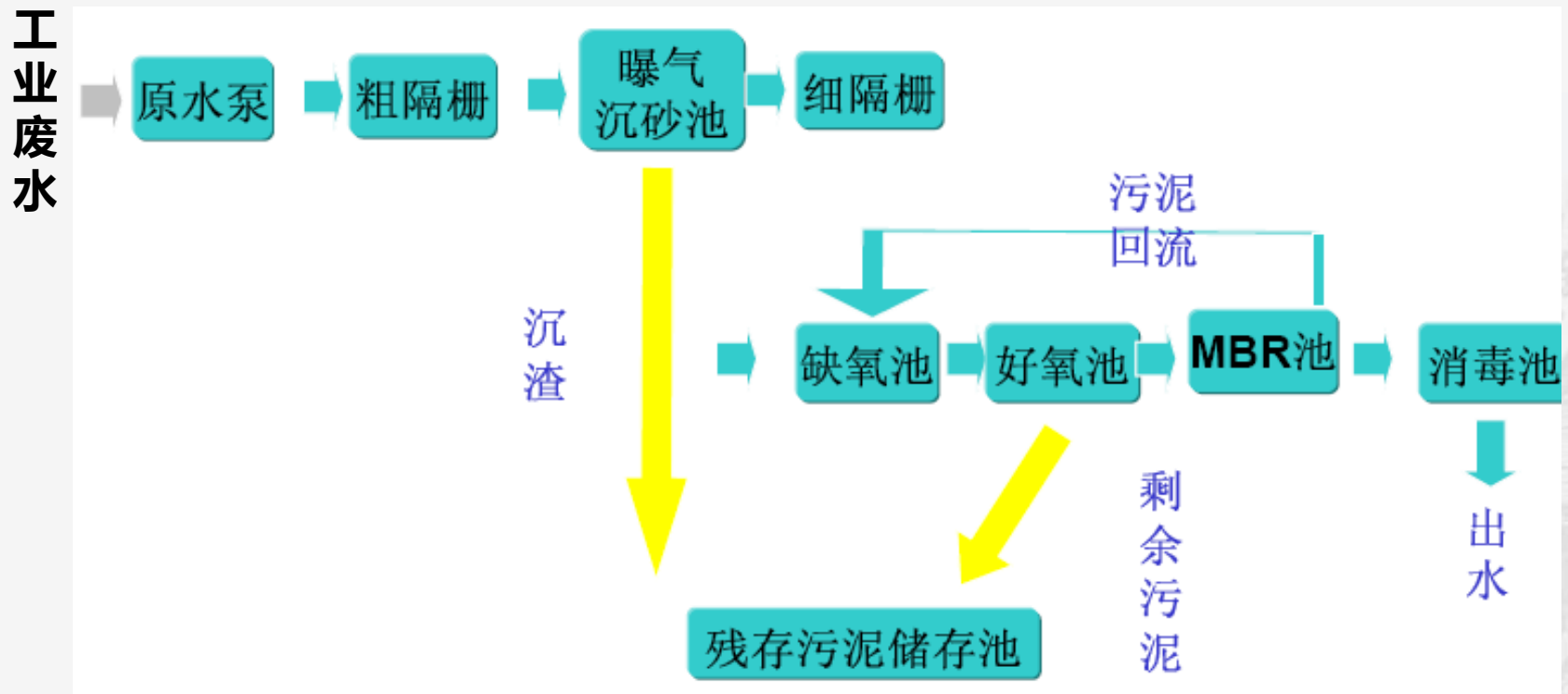
1. 工艺路线的选择



针对生活污水的推荐工艺流程

MBR工艺设计：案例分析

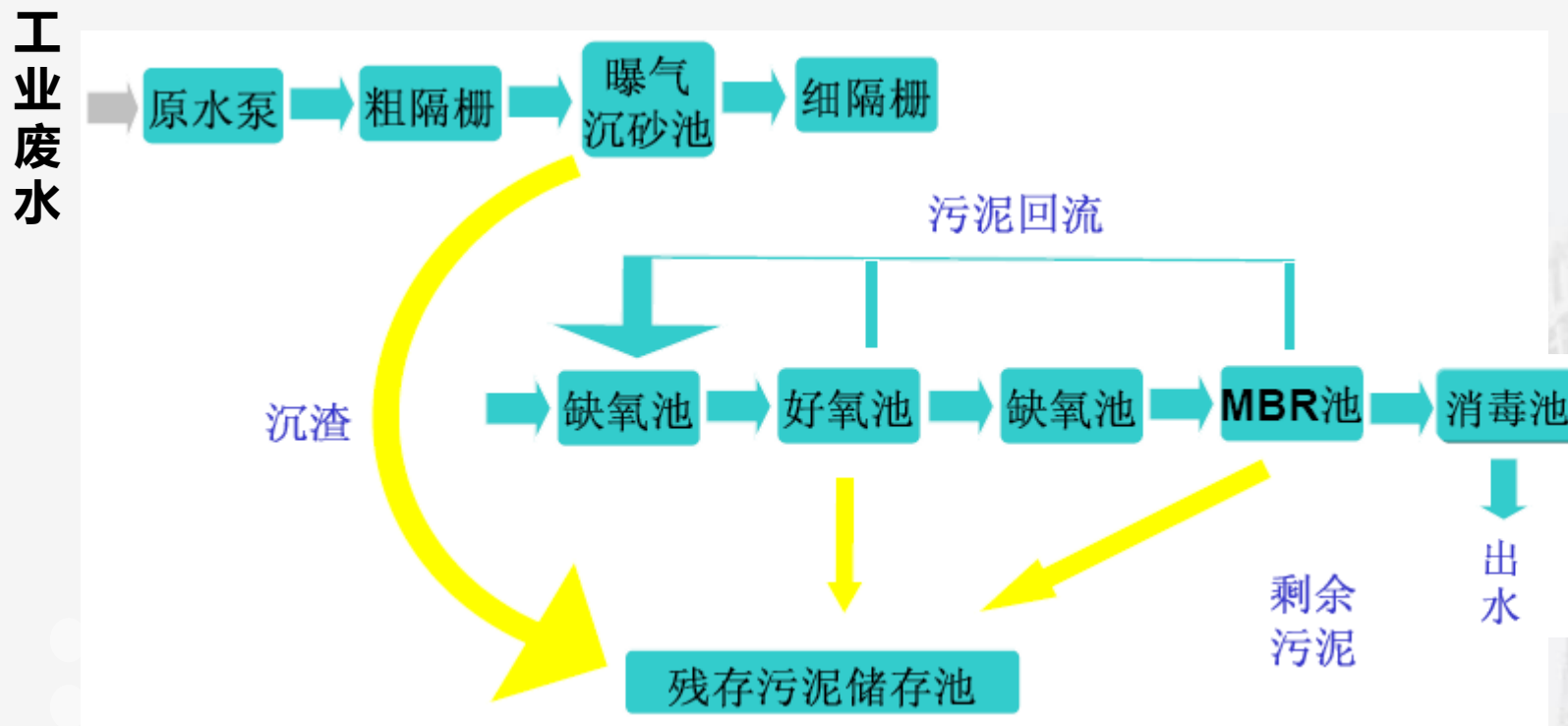
1. 工艺路线的选择



针对工业废水有机物去除为主的推荐工艺流程

MBR工艺设计：案例分析

1. 工艺路线的选择



针对工业废水氨氮去除为主的推荐工艺流程

MBR工艺设计：案例分析

2. 膜池的设计

- 进水 COD为**50~2234** mg/L
- 出口浓度为 **80~1327** mg/L
- 水力停留时间在**2~5** h

膜生物反应池容积

□ **设计原则**: BOD容积负荷在**2.0** kg(BOD)/(m³·d)以下

设计缺氧池对进水BOD去除率为 **η (20%~50%)**

则流入膜生物反应池的BOD浓度为 **$C_{\text{BOD}} \times (1-20\%)$**

需要的膜生物反应池的**容积为 $C_{\text{BOD}} \times (1-20\%)/2$ 以上**

MBR工艺设计：案例分析

3. 膜元件的选择

膜元件的数量

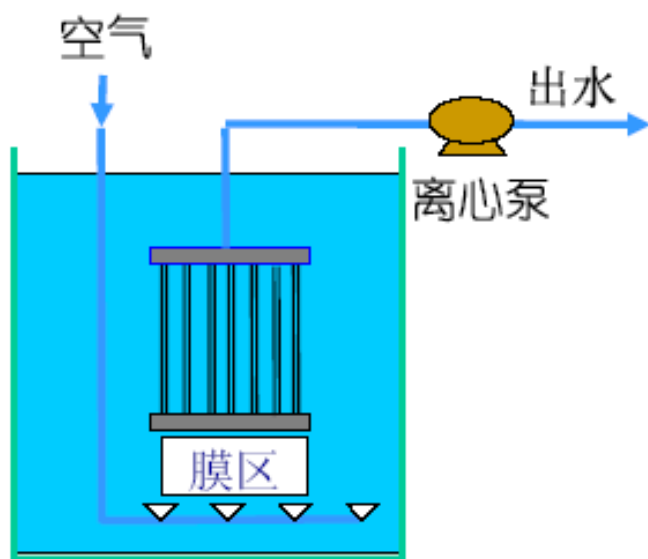
- 选择合适的**膜通量**
- 确定所需要的**膜面积**
- 根据单支元件的膜面积确定**膜元件的数量**

综合考虑水的利用率以及元件的停歇时间!

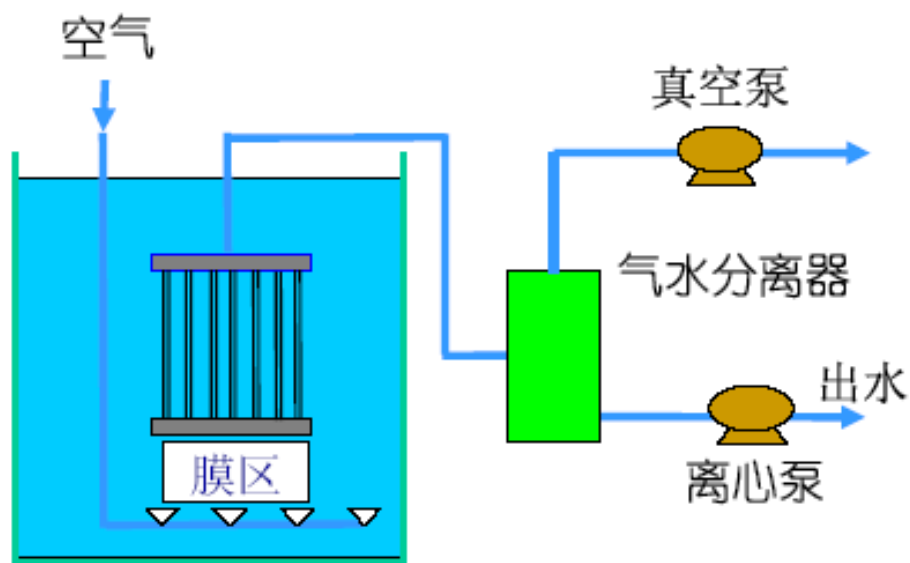
MBR工艺设计：案例分析

4. MBR产水系统

方案一：

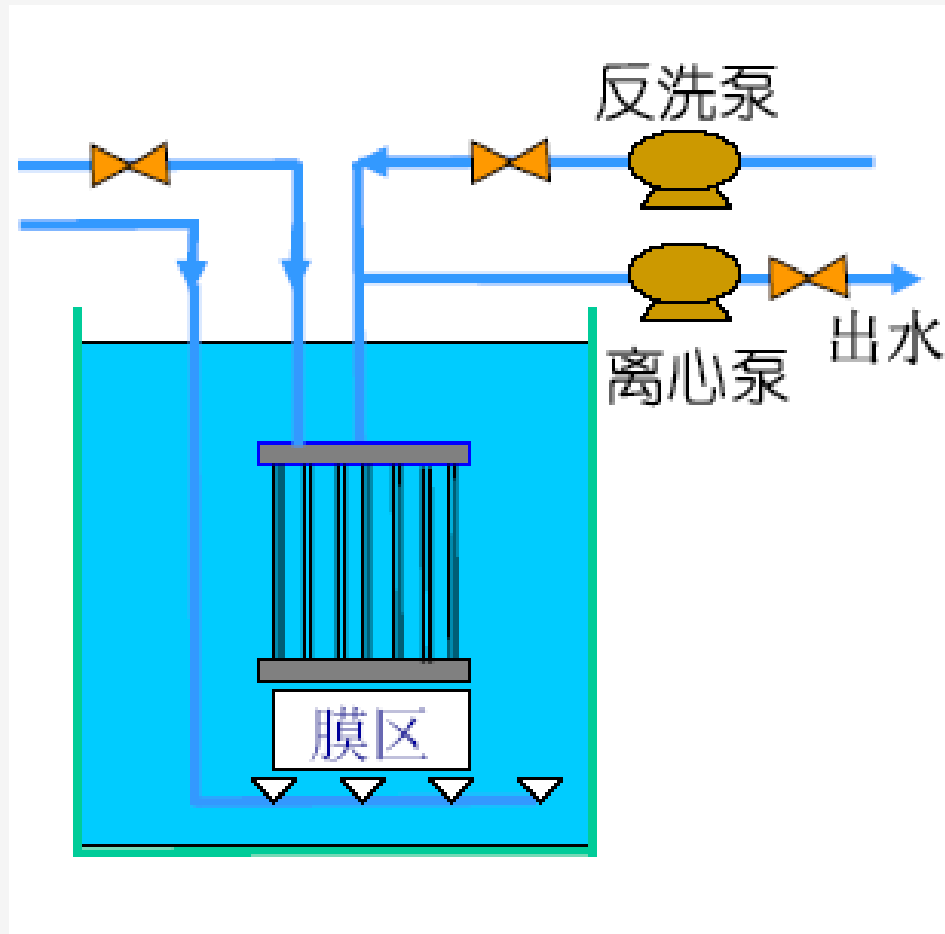


方案二：



MBR工艺设计：案例分析

5. MBR反洗气洗系统



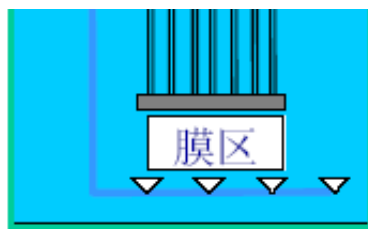
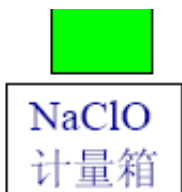
MBR工艺设计：案例分析

6. 化学清洗系统

推荐的化学清洗药剂



污染物	化学药剂	浓度	清洗时间
有机物	次氯酸钠(浓度10%)	1000~5000mg/L	1~2h
有机物	氢氧化钠	pH<12	1h
无机物	盐酸	0.1mol/L	1~2h



MBR工艺设计：案例分析

7. 自动控制系统

	状态	运行						停机
步骤	序号	1	2	3	4	5	6	7
	步序	运行	气水反洗	停抽	CEB进药	浸泡	冲洗	停机
泵阀状况表	抽吸泵	○						
	反洗水泵		○		○		○	
	化学药剂泵				○			
	产水阀	○						
	反洗阀		○		○		○	
	进气阀		○					
时间		15-30min	30-60S	2-8min	30-60S	5-10min	60-90S	

MBR工艺设计：案例分析

好氧膜-生物反应器处理城市 and 工业废水一些参数

项目	城市污水	工业污水
进水COD(mg/L)	44.2~800	1333~68000
COD去除率(%)	90~98	90~99.8
污泥浓度(g/L)	10~20,最高50	>20
容积负荷 (kg COD/(m ³ ·d))	1.2~5.78	0.25~16
污泥负荷(kg COD/(kg VSS·d))	0.03~0.55	0.012~2.72
污泥产率(kg MLSS/kg COD)	0~0.34	0.05~0.35
水力停留时间(h)	2~24	14~389
污泥龄(d)	5~∞	6.2~600
传统活性污泥法:	容积负荷: 0.6~1.8 kg COD/(m ³ ·d)	
	污泥负荷: 0.4~0.8kg COD/(kg VSS·d)	
	污泥龄: 5 ~ 15d	

MBR工艺设计：案例分析

MBR工艺设计需要考虑哪些因素？

工艺路线、膜池规格、膜元件的数量、产水系统、反洗气洗系统、化学清洗系统以及自动控制系统等



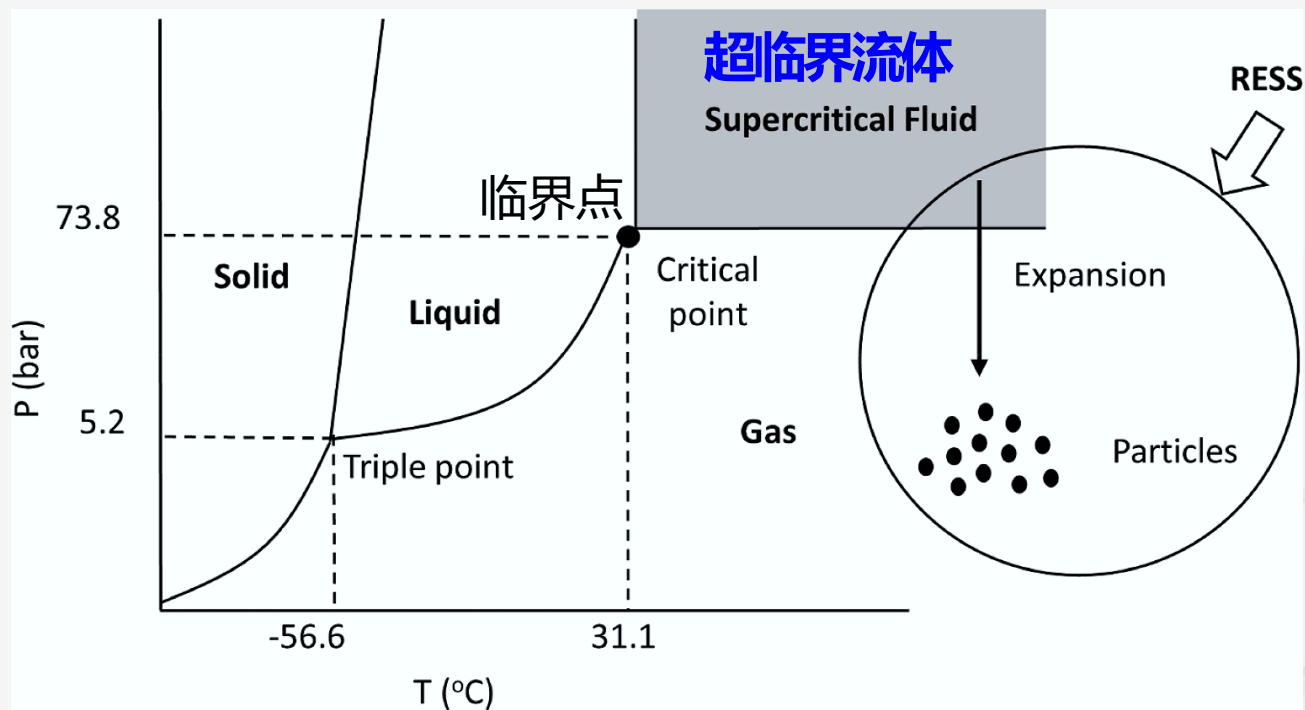
西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

《催化原理》

2. 催化与超临界流体应用的耦合



超临界流体



超临界: 压力和温度超过临界压力 (P_c) 和临界温度 (T_c) 的状态

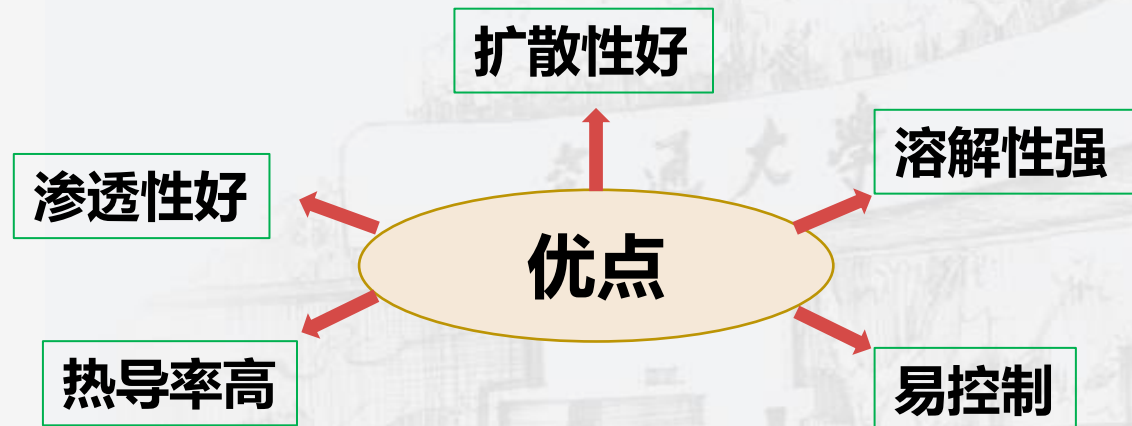
超临界流体(SCF): 超过 T_c 和 P_c 的非凝缩性的高密度流体

处于临界点可实现液相到气相的连续过渡, 气液两相界面消失

超临界流体

超临界流体的特点

- 溶剂化能力很强
- 压力和温度的变化均可改变相变
- 具有很强传递性能和运动速度



超临界流体

临界区附近液体、气体和超临界流体的物理性质比较

物质状态	密度(g/cm ³)	粘度(g/cm/s)	扩散系数(cm ² /s)
气态	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	$(1-3) \times 10^{-4}$	0.1-0.4
液态	0.6-1.6	$(0.2-3) \times 10^{-2}$	$(0.2-2) \times 10^{-5}$
SCF	0.2-0.9	$(1-9) \times 10^{-4}$	$(2-7) \times 10^{-4}$

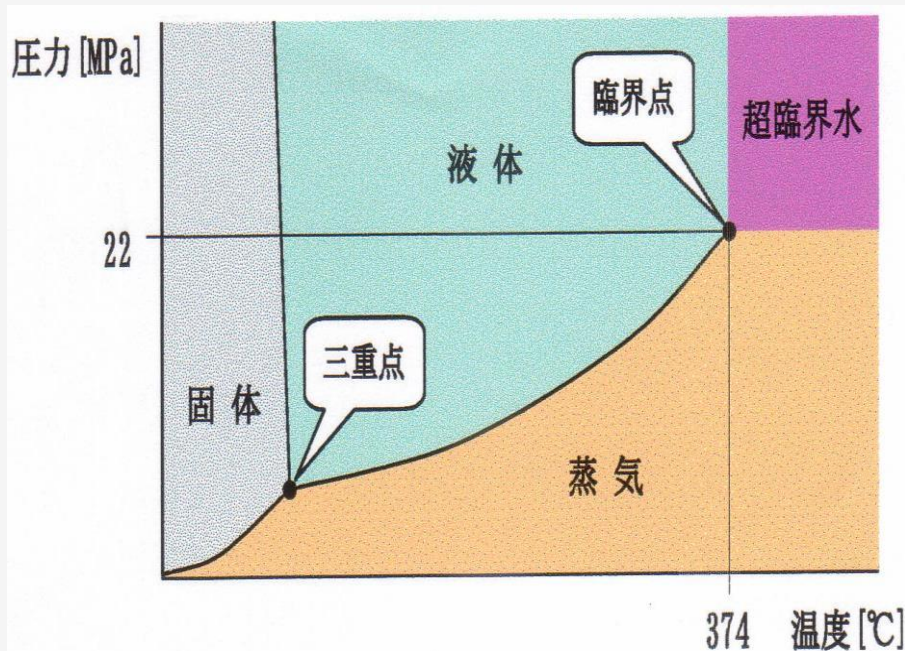
超临界流体：**兼有液体和气体的双重特性**

扩散系数大，粘度小

渗透性好

常用的超临界流体

超临界水



临界温度

$$T_c = 374.3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

临界压力

$$p_c = 22.05 \text{ MPa}$$

临界点密度

$$\rho_c = 0.3 \text{ g/cm}^3$$

- 临界条件下水的反应**活性较高**
- 注入氧气时具有较强的**氧化能力**与**水解能力**
- 能与油等不溶于一般水的物质**混合**

常用的超临界流体

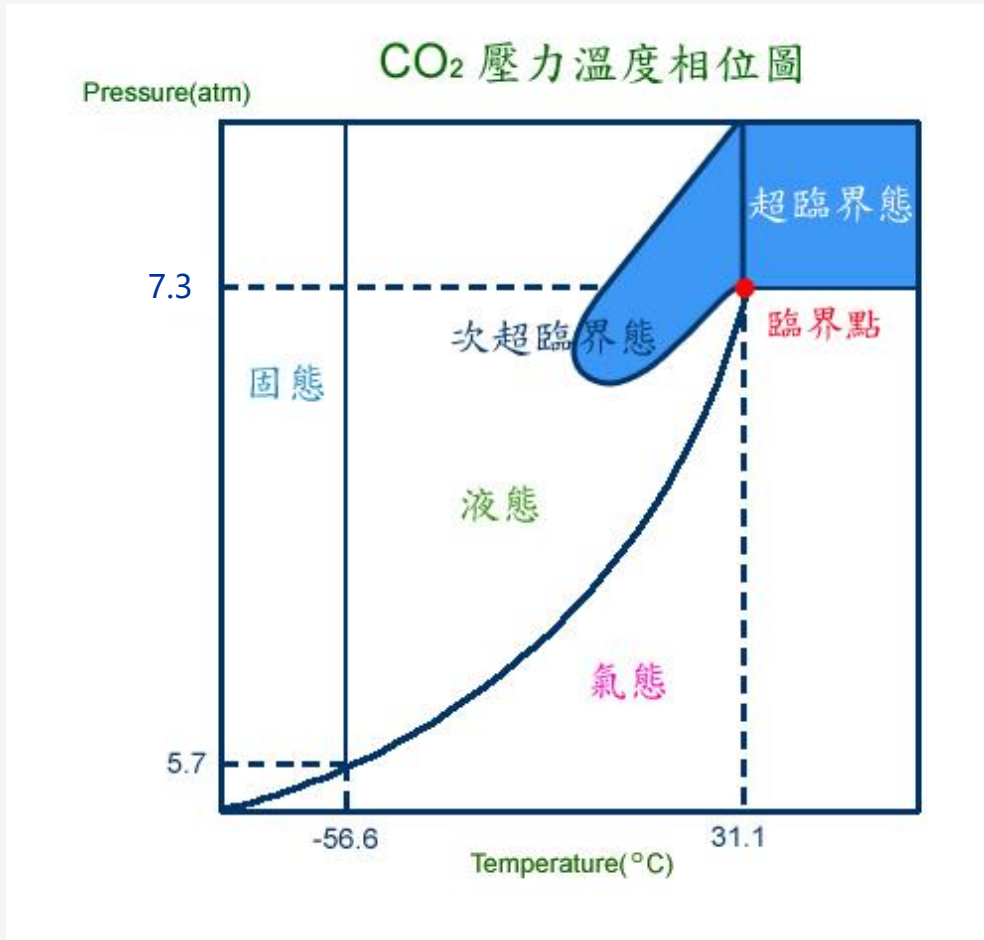
超临界水

流 体	普通水	超临界水	过热蒸汽
温度/°C	25	450	450
压力/MPa	1	27	13.6
介电常数	78.5	1.8	1.0
氧的溶解度/(mgL ⁻¹)	8	∞	∞
密度/(gcm ⁻³)	0.998	0.128	0.00419
粘度/cp	0.890	0.0298	2.65×10 ⁻⁵
有效扩散系数/(cm ² s ⁻¹)	7.74×10 ⁻⁶	7.67×10 ⁻⁴	1.79×10 ⁻³

- ◆ 能与**非极性物质**和其他有机物完全互溶
- ◆ 与**空气、O₂、N₂、CO₂**等气体完全互溶

常用的超临界流体

超临界CO₂



临界温度是31.3 °C

临界压强是7.37 MPa

临界密度是448 kg/m³

□ 最常用超临界流体萃取剂

□ 具有抗氧化性和灭菌等作用

超临界流体在催化反应中的优势

延长催化剂寿命及再生催化剂

控制选择性

提高反应速率

强化反应过程

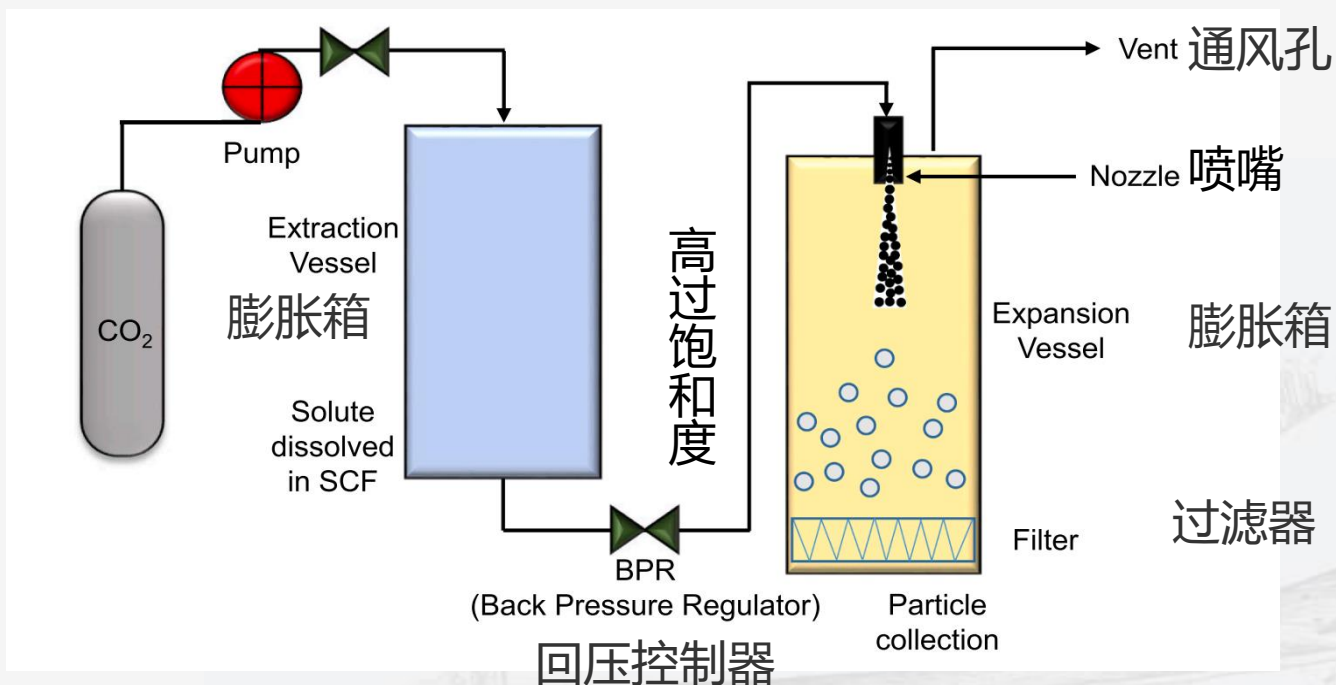
方便分离

超临界流体

加强传质和传热

超临界技术在催化剂制备中的应用

超临界流体迅速膨胀技术

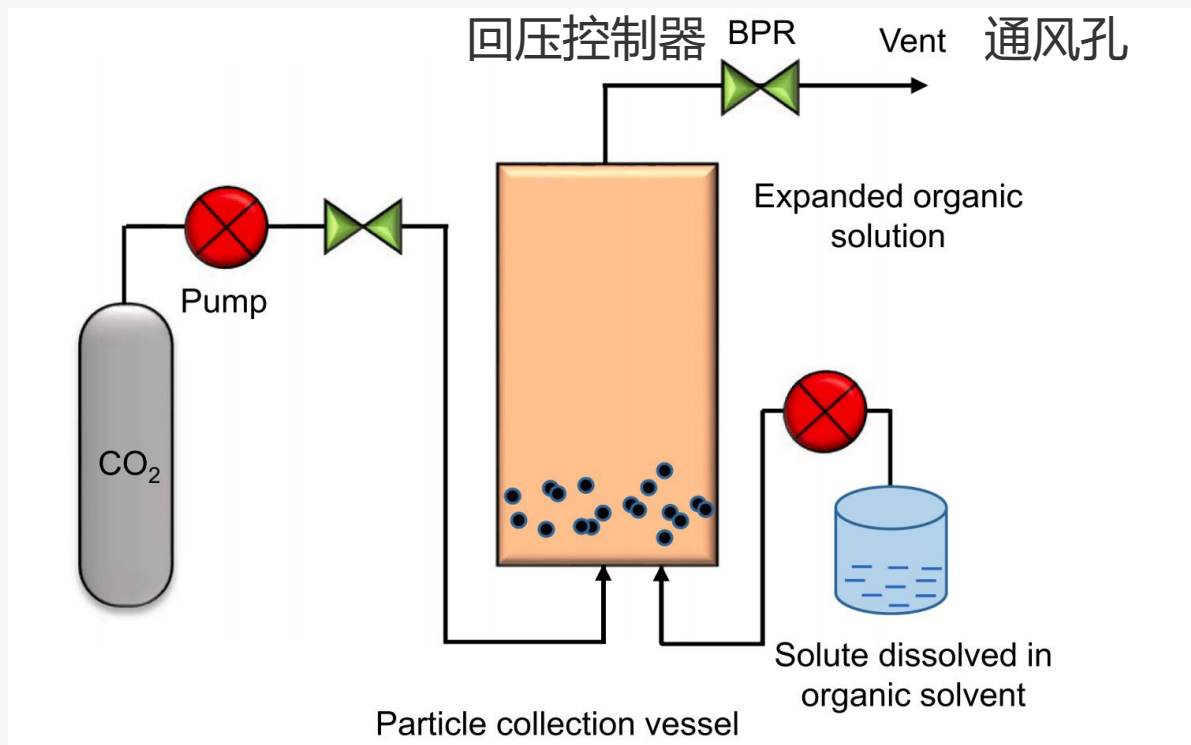


压力的微小增加可导致溶解度急剧上升

难挥发性溶质在超临界条件下的溶解度提高一百万倍

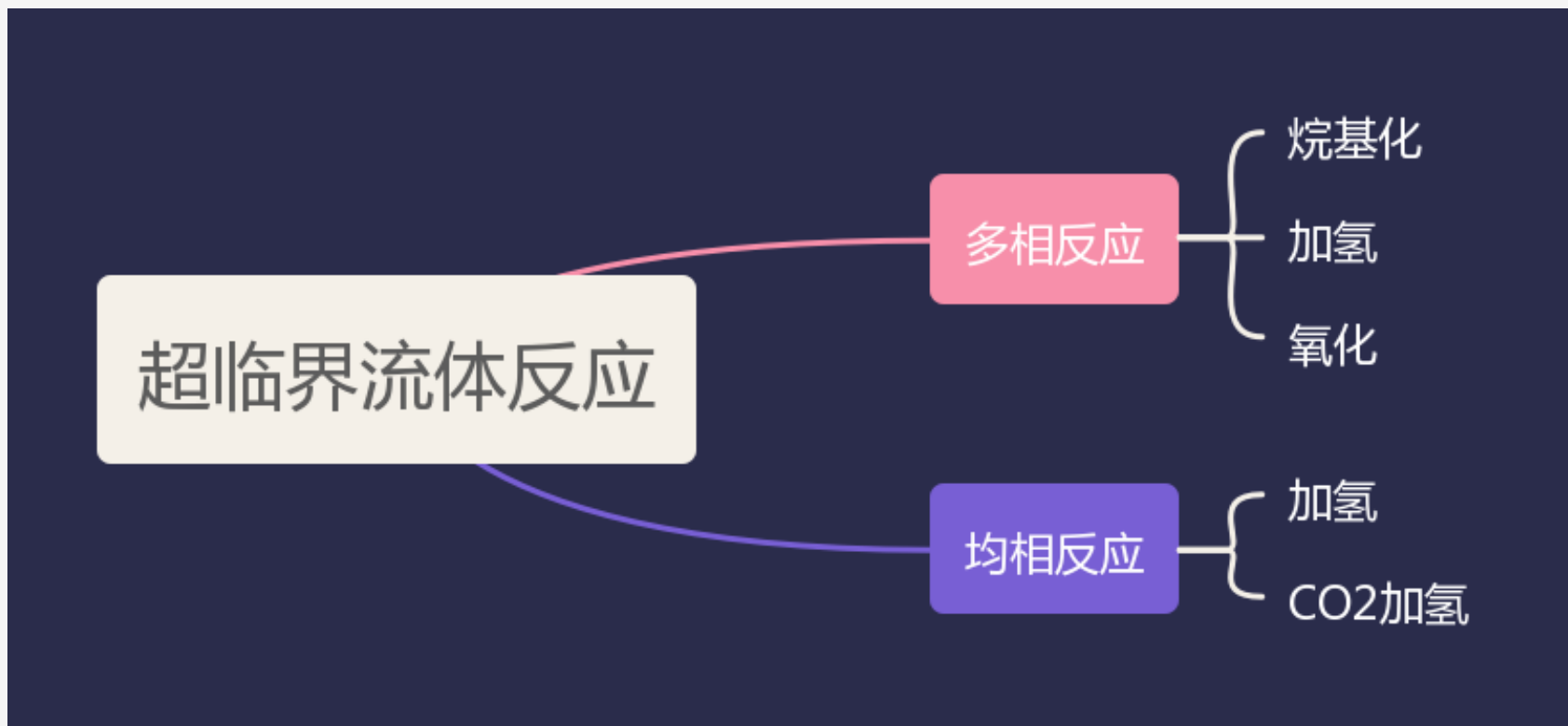
超临界技术在催化剂制备中的应用

超临界反溶剂技术



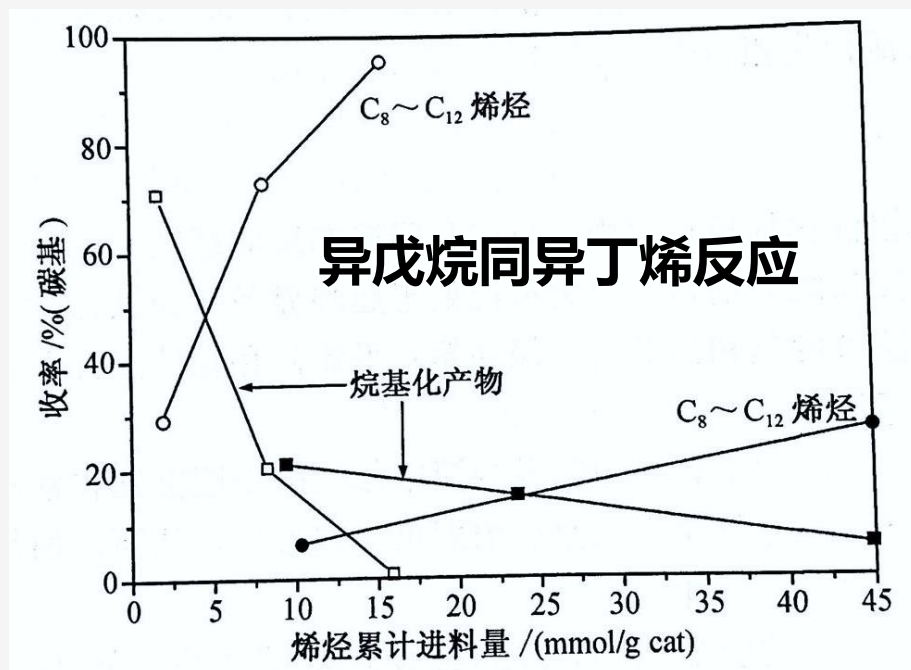
- 溶液稀释膨胀，降低溶解度
- 溶质析出，形成高纯度的微粒

超临界技术在催化反应中的应用



超临界技术在催化反应中的应用

烷基化反应



□ Y型分子筛催化剂

□ 进料量: 15 mmol/g_{cat}

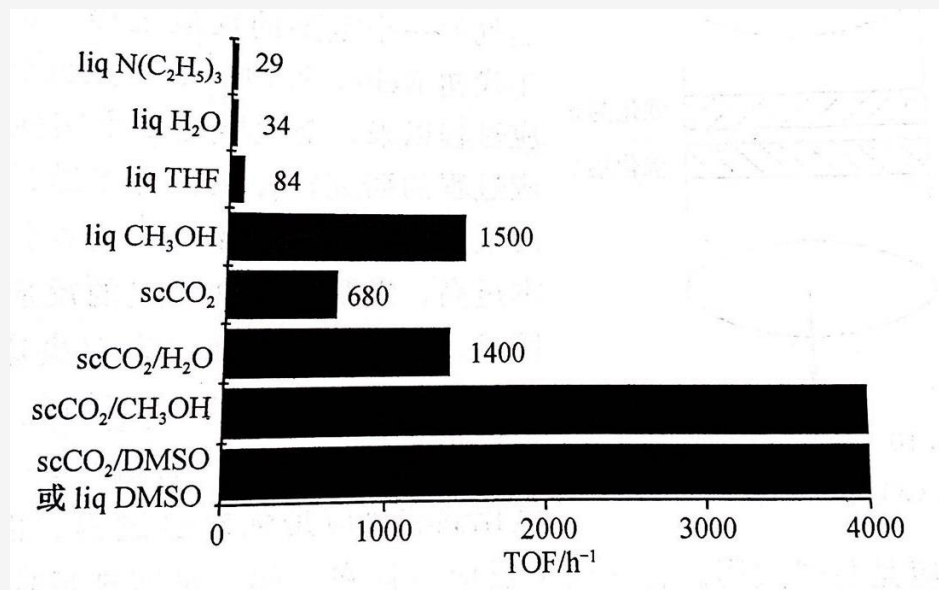
液相反应 VS. 超临界反应

超临界溶剂对催化剂异丁烷基化的影响

Appl Catal. A. General, 1989, 49(1): 1

超临界技术在催化反应中的应用

CO₂加氢反应



超临界CO₂溶解三乙胺

8.5 MPa H₂

催化剂：钉磷配合物

转化频率

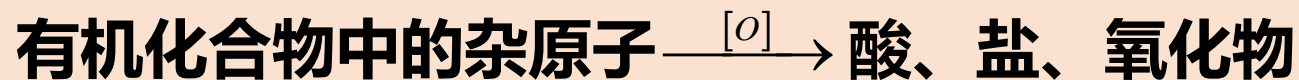
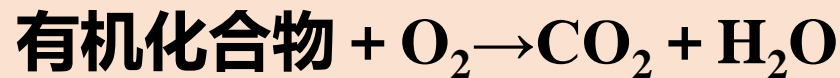
超临界CO₂+CH₃OH: 4000 h⁻¹

超临界CO₂ 680 h⁻¹

不同介质中超临界CO₂加氢反应的起始速率

超临界技术在催化反应中的应用

氧化反应

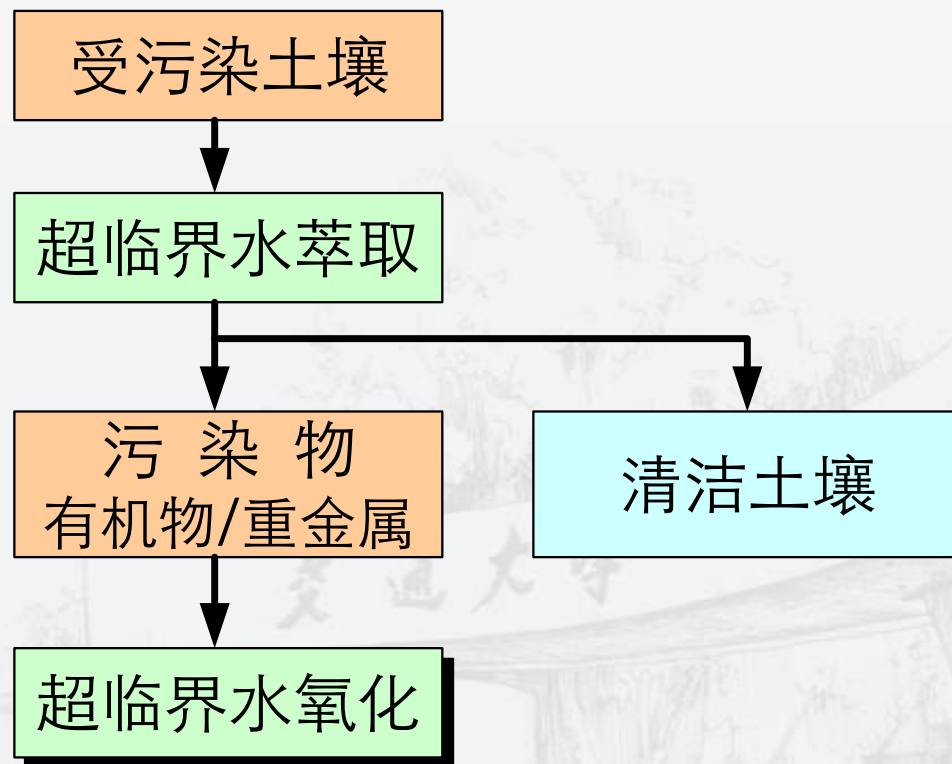


- 与有机物、氧化剂和水形成均一的相，克服了相间的物质传输阻力
- 在数秒内就能对有机成分产生极高的破坏率

超临界技术在催化反应中的应用

氧化反应

受污染土壤的修复

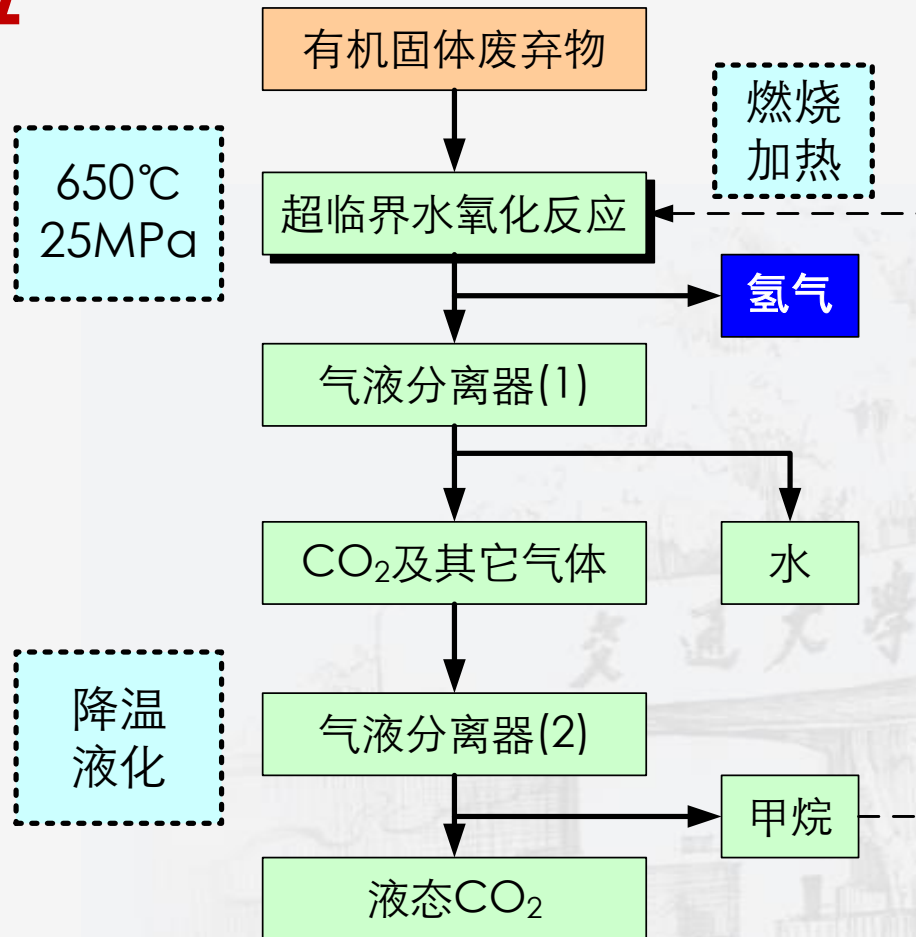


5 分钟内99%有机污染物彻底降解

超临界技术在催化反应中的应用

氧化反应

从固体废弃物中制取能源

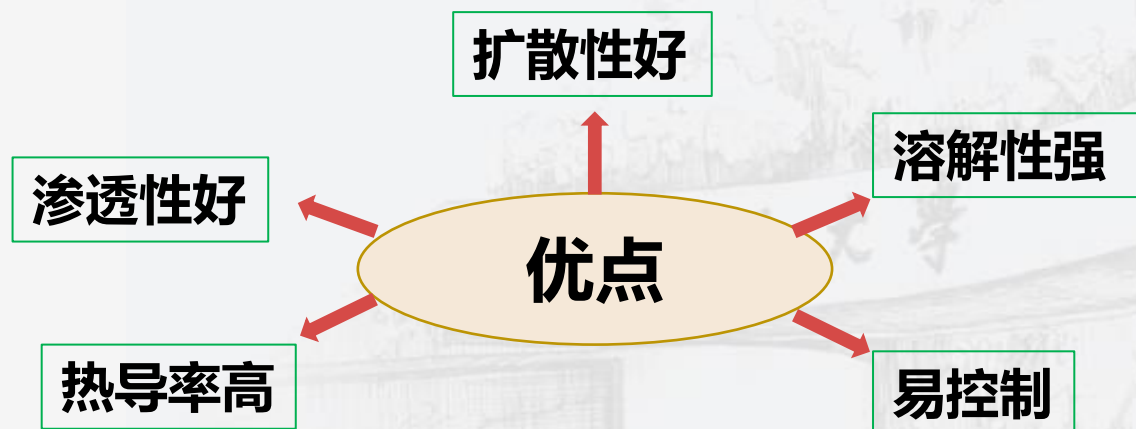


- ✓ 可获得纯度为**99.6%**氢气
- ✓ 氢气所占发生气体的体积约为**60%**

日本三菱水泥公司从固体有机物中制氢

超临界技术在催化反应中的应用

请总结一下超临界流体的优点





西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

《催化原理》

3. 催化过程能量耦合 (简单了解)



催化过程能量耦合

能量耦合一般用于热效应很高的放热反应和吸热反应的联用

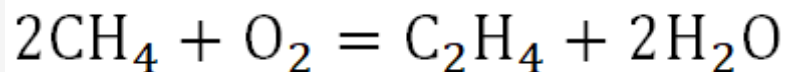
能量耦合优势：

- 耦合过程反应速率为**两反应速率之和**
- 强放热反应器设备设计难度**降低**
- 余热直接利用**效率高**
- **降低**分离耗能

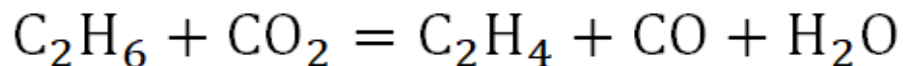
催化过程能量耦合举例

甲烷氧化偶联与乙烷脱氢耦合

甲烷氧化偶联制乙烯为强放热反应：



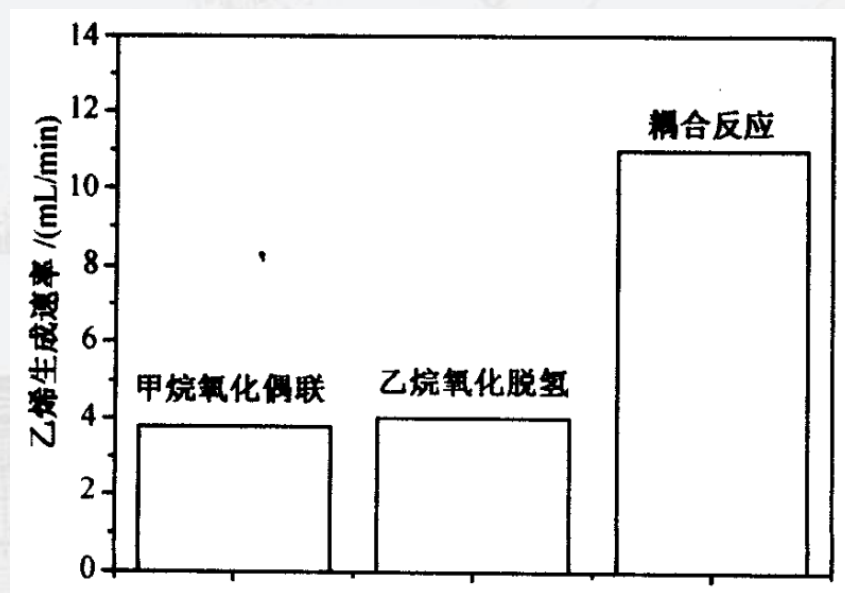
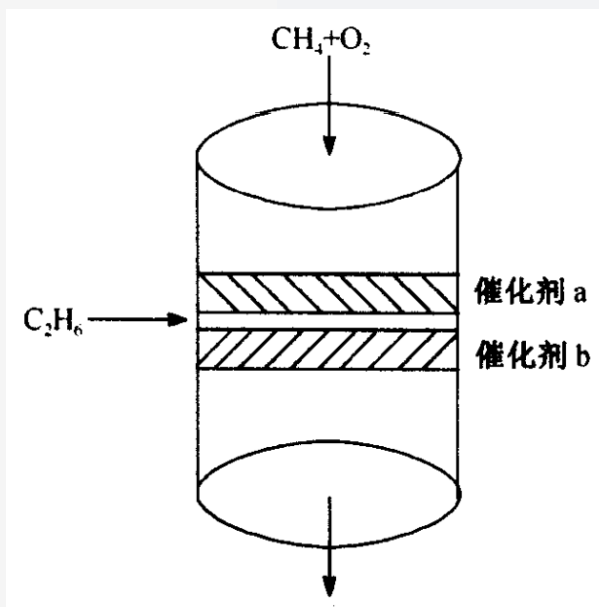
乙烷经二氧化碳脱氢制乙烯为吸热反应：



催化过程能量耦合举例

甲烷氧化偶联与乙烷脱氢耦合

甲烷反应生成的副产物 CO_2 作为中间产物可用于下一步乙烷经二氧化碳脱氧制乙烯反应



自由讨论

请结合自身学习科研经历，谈谈运用过或者了解过的催化+X 耦合技术（X代表催化外其他技术），这些耦合技术对人们工作生活有何影响。

本次课要求

1. 了解并掌握**催化与膜技术**的耦合 **(重点加难点)**
2. 了解**催化与超临界流体**的耦合
3. 了解催化作用中的**能量**耦合