

Research  
Green Chemical Engineering—Feature Article

## 面向绿色化工应用的陶瓷催化膜反应器的设计与制备

张广儒, 金万勤\*, 徐南平

State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 April 2017

Revised 11 May 2017

Accepted 11 May 2017

Available online 14 November 2018

#### 关键词

致密膜

多孔膜

催化膜反应器

气体分离

非均相催化

### 摘要

催化膜反应器将反应和分离耦合在一个单元, 在化工生产中被视为一种绿色的化工新工艺。而在催化膜反应器中采用陶瓷膜可以使膜反应器的应用范围扩展到一些苛刻环境。本文介绍了基于气体分离的致密陶瓷催化膜反应器和基于非均相体系分离的多孔陶瓷催化膜反应器, 评述了近 10 年两种不同种类的膜反应器的最新进展以及本课题组的相关工作。面向能源、环境领域的应用, 对膜反应器的设计、制备及应用展开重点讨论。针对各个膜反应器, 从膜及膜反应器构型入手, 以典型的催化反应为例, 对膜反应器的设计及优化进行详细论述, 最后探讨了进一步发展所面临的瓶颈和可能取得突破的方向, 以及膜与膜反应器未来发展应重点关注的领域。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

化学工业(包括石化及生物化工等)在我国以及世界经济生产中占据着重要的地位, 很大程度上决定了能源与资源消耗和污染排放的水平。而作为化学工业核心环节的分离过程(精馏等), 其能耗占据了很大一部分的总生产成本, 发展高效分离及催化反应过程是实现化学工业节能减排的重要途径, 对我国化学工业的绿色化及可持续发展具有重要意义。膜技术以其节约能源和环境友好的特征, 已经发展成为产业化的高效节能过程和先进的单元操作过程, 在许多相关行业中有着广泛的应用前景[1-4]。膜及膜技术的研究进展推动了耦合技术的发展, 将膜过程与反应及分离过程结合起来, 形成

新的膜耦合过程, 即催化膜反应器(catalytic membrane reactor, CMR), 已成为过程强化技术的重要方向。CMR并不是简单地将膜分离和催化反应集成在一个单元内, 而是将两个过程耦合起来, 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, 由此带来了化工生产过程的节能减排, 以及绿色化和可持续化。膜反应器的主要功能包括选择性产物分离、截留催化剂、反应物分布和进料, 以及作为催化剂载体(膜本身也可以是催化剂)[1-4]。陶瓷膜因构成基质为无机材料, 具有特殊的微纳多孔结构和优秀的抗污染能力以及高温下的长期稳定性、对酸碱和溶剂的优良化学稳定性、高压下的机械稳定性、使用寿命长等优点被广泛用于CMR。依据膜反应器中膜

\* Corresponding author.

E-mail address: [wqjin@njtech.edu.cn](mailto:wqjin@njtech.edu.cn) (W. Jin).

材料孔道的孔道性质，膜反应器可以分为致密膜反应器和多孔膜反应器。

致密混合导体氧渗透膜常被用于致密膜反应器当中。混合导体氧渗透膜是一类同时具有氧离子传导性能和电子导电性能的陶瓷膜，目前膜反应器中采用的混合导体材料大部分为钙钛矿型的金属氧化物，其化学通式为 $ABO_3$ ，A位通常是镧系或者是碱土金属元素，B位则通常是过渡金属元素。材料的物化性质与A和B的组成元素的种类和比例有着密切的关系。在高温下（700 °C时），当此类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，理论上此类膜对氧的选择性是100%。其高的氧通量以及优秀的催化活性使得此类膜可以与很多催化过程进行耦合，如用于天然气的转化、制氢及温室气体处理。此类膜反应器是领域内的热点之一，在过去的10年间，包括Dixon [1]、Bouwmeester [5]、Sanchez和Tsotsis [2]、Yang等[6]、Liu等[7]、Dong等[4]、Thursfield等[3]以及Wei等[8]均对此类膜反应器方面的研究进展展开了评述。同时在膜材料基础理论方面，有很多的优秀文献资料，包括Bouwmeester和Burggraaf [9]在1997年编著了部分章节的书籍以及Sunarso等[10]的综述文章。

采用陶瓷多孔膜的多孔CMR主要针对非均相催化反应中超细微纳催化剂的循环使用以及反应物的分散强化传质过程。基于多孔膜的筛分机理，能够有效实现催化剂的原位分离和循环使用，使反应和分离连续进行，强化反应效果，提升选择性和产率。目前，此方面的研究主要集中在光催化与催化反应领域，在光催化领域包括Ollis [11]、Molinari和Palmisano [12]、Augugliaro等[13]以及Mozia [14]等均对此方面应用展开了详细评述。

本文对陶瓷CMR方面的最新进展展开了综述，主要针对于基于混合导体氧渗透膜的致密陶瓷CMR以及基于多孔陶瓷膜的多孔陶瓷CMR。CMR的相关研究涉及的学科及应用非常广，同时此领域的研究也处于快速发展阶段，仅仅通过本文有限的篇幅无法做到面面俱到，也无法突出重点。因此，基于前期相关综述情况，在材料及基本理论等方面不会过多赘述，而只对一些新近开发的、具有优异性能的膜材料在讨论具体的应用过程中有所涉及。多孔陶瓷CMR中的非均相光催化和高性能催化剂、致密陶瓷CMR中的电化学氧泵和钕膜也

不会在本文中予以讨论。膜反应器中的基于膜反应器设计和制备的最新进展及创新过程，尤其是本课题组近些年来在此领域的一些工作会在本文中作为典型案例进行详细论述。

## 2. 致密陶瓷 CMR

本节综述了基于钙钛矿型混合导体材料的致密陶瓷膜反应器设计、制备及应用的相关进展。尤其针对其在天然气（如甲烷部分氧化）、生物质燃料（如乙醇氧化蒸汽重整）和温室气体处理（如二氧化碳热分解）中的应用。其中以甲烷部分氧化（partial oxidation of methane, POM）及二氧化碳热分解（thermal decomposition of carbon dioxide, TDCD）为例展开讨论膜反应器的设计及优化策略。

### 2.1. 膜构型设计

膜构型很大程度上决定了膜反应器的性能及可靠性。常用的三种膜结构为片式（或平板式）、管式和中空纤维式。片式膜制备过程简单，但受限于其较小的膜面积，大多用于实验室中动力学的相关研究。而平板式膜通过流延法可以进行大规模制备[15–17]，如图1（a）中所示，多个平板式膜构成的堆状结构可以极大地扩展膜组件的使用面积。但同时这样的设计又会带来一些如高温密封等方面的工程技术难题。而管式膜在一定程度上解决了片式膜和板式膜的高温密封难题，可以通过塑性挤出[19–23]或是等静压[19,24–26]的方法实现大规模制备[图1（b）]。鉴于管式膜长管式的结构，可以通过将密封端置于高温区域外围，实现低温区域内的密封，即冷端密封[27]，从而达到简单可靠的密封效果。在这种密封方法下，密封材料的选择可以采用低成本的有机材质密封材料[28,29]，而不仅仅限于昂贵的金属（如金或银）或玻璃密封材料[30–33]。但是，管式膜在实际应用中也存在一定的缺陷，主要是因为其制备方法导致的较厚的管壁及较大的几何尺寸，从而使得管式膜在组件中的装填面积较小，限制了其工业化应用。而通过相转化法制备得到的中空纤维膜则很大程度上克服了以上膜构型存在的装填面积或高温密封方面的不足，如图1（c）、（d）所示[20]，具有非常广阔的应用前景。之后会对中空纤维膜在膜微结构及膜构型设计方面的优势做详细讨论。

混合导体膜的氧渗透通量与膜厚有着非常密切的关

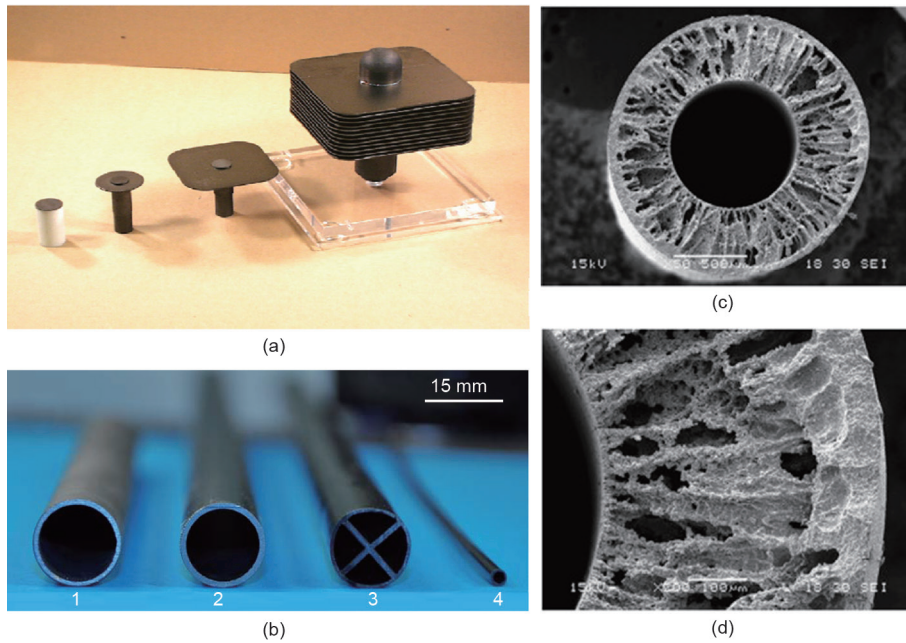


图1. (a) Air Products开发的混合导体膜（包括有片式及商业化薄板式）[18]; (b) 通过等静压（1）、塑形挤出法（2~4）制备的管式膜[27]; (c)、(d) 混合导体中空纤维膜微观结构[20]。

系，通量随着膜厚的降低而显著增大（直到膜厚达到其特征厚度）[9,34]。然而当致密膜层厚度特别小时（通常低于500 μm），陶瓷膜本身较大的脆性导致其无法实现自支撑，因而膜在实际使用过程中非常容易断裂或破碎。这也是片式膜、板式膜和管式膜构型存在的另一个不足之处。解决方法通常是采用非对称的膜结构，使用具有较高机械强度的多孔膜层为支撑体，再在支撑体上通过一定的方法制备一层薄的致密分离膜层，这样的结构在一定程度上解决了片式膜、板式膜和管式膜中分离膜层厚度与膜机械强度之间的矛盾，扩展了上述膜构型的应用前景。在此类膜结构设计中，两层间的热及化学匹配性（界面间固相反应）以及制备致密无缺陷的分离膜层成为此类膜长期、稳定、可靠运行的关键所在[35]。为解决此类问题，Jin等[36]和Dong等[37]提出了一种“共烧结”（分离层与支撑体层同时烧结）制备具有超薄分离层的非对称膜的新策略。在这样的制备策略中，支撑体生坯上通过旋涂分离层前驱体溶胶，或是支撑体粉体与分离层粉体共压得到非对称膜的生坯，而生坯通过高温烧结制备得到成品非对称膜[图2（a）][37]。这样的方法适用于制备片式及板式非对称膜[38-41]。而针对管式非对称膜的制备，Liu等[42]又提出了“旋转喷涂”的方法。在制备 $\text{SrCo}_0.4\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (SCFZ)管式非对称膜的过程中，通过将SCFZ的浆料直接喷涂在管式支撑体生坯之上，喷枪轴向往复运动，支撑体绕中心轴同步旋转，此为“旋转喷涂”[42]。得到的复合膜生坯通过共

烧结得到成品管式非对称膜，其膜厚仅为20 μm左右[图2（b）][42]。通过旋转喷涂和共烧结为制备管式非对称膜提供了一个简单可靠的途径及策略。

中空纤维膜因其独特的非对称结构受到了广泛的关注。如图1（c）和（d）中所示，通过相转化法[20,43-45]得到的中空纤维膜具有天然的非对称结构（指状层及海绵状层），管径小（一般小于1 mm），装填面积大，有超薄的分离膜层（通常小于50 μm）。这些特性导致膜具有非常大的气/固界面面积以及低的传质阻力，使得膜在氧通量上具有明显的优势。然而，此类膜也存在一些不足，如较低的机械强度，这种不足在单通道的中空纤维膜上表现尤为明显。而采用多通道的中空纤维膜结构在提供更多渗透面积的同时可以明显地提高中空纤维膜的机械强度（图3）[46-49]。Zhu等首次对多通道混合导体中空纤维膜的纺制进行了尝试，使用 $\text{SrFe}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [47]和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 掺杂的 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [49]为膜材料成功制备了四通道的中空纤维膜，所制得的多通道中空纤维的机械强度是单通道中空纤维膜的3~6倍，同时在氧渗透通量上也具有明显的优势。

## 2.2. 致密陶瓷 CMR 的应用

区别于传统的固定床反应器，膜反应器中的膜将反应器分成了两个腔室，同时膜又可以选择性地透过一种或几种物质，这些特性使得致密膜反应器的功能可以归结到以下三个方面。①膜分布器。此种情况下膜反

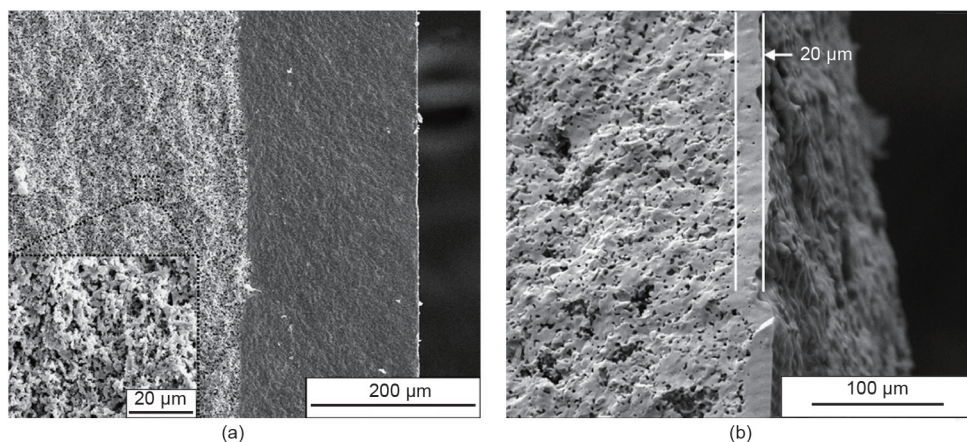


图2. (a) 基于共烧结法制备的片式非对称膜[37]和 (b) 基于旋转喷涂及共烧结法制备的管式非对称膜[42]的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征图。

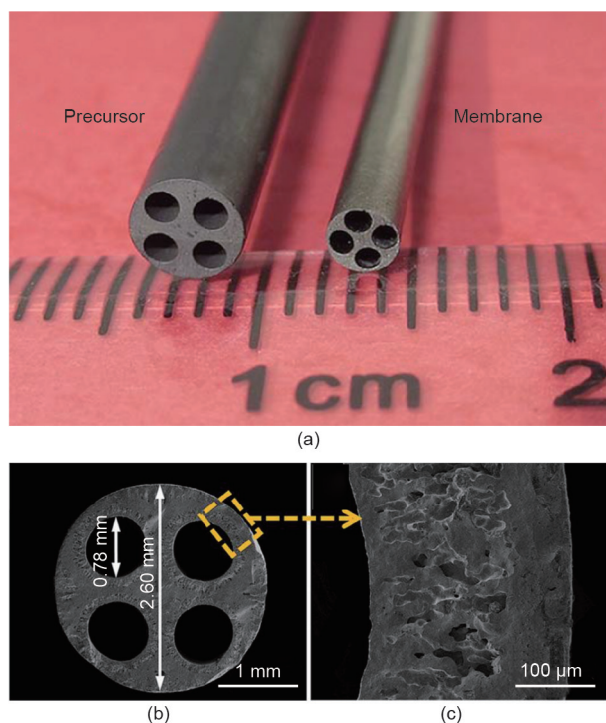


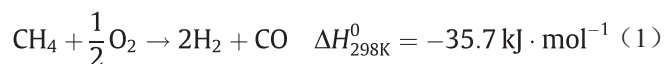
图3. (a) 多通道中空纤维膜生坯及成品照片[49]; (b)、(c) 膜断面SEM表征图[47]。

反应器中的膜可以用于某一种反应物的分布进料器[50]。在混合导体致密CMR中, 混合导体膜具有氧气选择性, 使得需氧的化学反应可以在氧渗透侧发生。对于一些放热反应而言, 氧气的添加量可以通过控制膜的氧渗透通量实现精确调控, 进而避免了飞温现象的产生。同时, 为得到一些中间氧化产物, 可以通过控制膜反应器中渗透侧的氧分压, 使其处以一个较低的水平, 从而有利于中间氧化产物的生成。典型的反应有POM[38,51-55]、氧化偶联[56-60]、碳氢化合物氧化

脱氢[61-64]等。②分离器。其功能和传统膜过程的分离有相似之处但也不尽相同。膜反应器中的膜分离并不是简单地对混合物进行分离, 而是通过将反应侧中的某一产物组分原位地移除出反应区, 从而打破反应的化学平衡, 提高反应器中化学反应的转化率及选择性。典型的反应包括制氢[65-68]和一些含氧化合物的分解反应[55,65-75]。③耦合反应器。膜反应器中的膜将反应器分成了两个腔室, 意味着在膜的两侧可以同时进行两种不同的化学反应。耦合膜反应器中, 通过膜的选择透过, 膜一侧生成的产物可以是膜另一侧化学反应的起始物, 由此可以使得膜两侧的各个反应均得到强化。自热反应器是耦合膜反应器的另一个重要应用, 如果膜两侧分别进行吸热和放热反应, 放热反应释放的反应热(如POM)来供给吸热反应(含氧化合物如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的分解)所需的大量热量, 不需要从外界提供热源[55,70-73]。在此我们以POM和TDCD为例, 对以上膜反应器的功能、膜反应器的设计与优化进行详细评述。

### 2.2.1. 合成气及氢气制备

催化POM[见式(1)]可以用来制备合成气, 产物可以进一步应用于甲醇和费托合成, 是最为理想的甲烷利用路线之一。



而利用CMR转换甲烷的技术路线也备受世界各国关注[38,51-55]。在POM膜反应器中, 空气和甲烷分别在膜两侧进料, 空气中的氧气通过膜后用于另一次甲烷

氧化反应，相比于传统的空气分离制氧方法，如深冷分离，利用膜反应器进行的空气分离耦合POM在能耗及操作成本上具有明显的优势。同时通过膜分布进料氧气，可以避免传统固定床反应器飞温危险，且可以提高反应的转化率。目前，此类膜反应器进一步工业化过程中存在的问题很多，较为突出的是其在运行过程中的长期稳定性。而提高反应器的稳定性的通常做法是从膜材料入手，这就需要膜材料本身在复杂或者是苛刻气氛条件（ $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等）下具有较高的稳定性，同时还需要保持较高的氧渗透通量，这对于单一材料或者单一组成的膜提出了严峻的挑战，需要非常注意平衡膜稳定性和通量之间的关系。

而通过对膜构型进行设计，采用多层复合结构可以实现渗透性和稳定性的统一协调[76]。在图4(a)中的双层膜复合膜结构中，致密分离膜层采用高通量的0.5%（质量分数） $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 掺杂的 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ （SCFNb）材料，多孔层则采用具有优秀耐还原性能的 $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ （SBFM）材料。多孔SBFM对SCFNb致密膜

层起到一定的保护作用，同时由于采用了具有高氧渗透通量的SCFNb材料，在SCFNb和SBFM两层界面附近构建具有一定厚度的非零氧分压区域，从而使得POM反应区域在远离致密分离膜层的多孔膜层中发生，提高了整体膜反应器的稳定性。在实际的POM操作中，反应器可以长期运行超过1500 h而没有明显的性能衰减[图4(b)]。

在自热反应器的构建中，可以将放热的POM反应和吸热的重整反应进行耦合，为调控产物的 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比例提供了更多的可调性，使得下游应用得以进一步扩展。Zhang等[77]利用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 掺杂的 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ （SCFA）材料构建了管式膜反应器，在其中成功实现了POM和蒸汽重整的耦合。Zhu等[78]更是将乙醇氧化重整与水分解制氢耦合在膜反应器中，构建新型的自热膜反应器（图5）。在750 °C条件下，膜反应器管层和壳层的氢气产率可以分别达到 $6.8 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1.8 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ （标准状况下），在制氢方面展现出了非常好的应用前景。

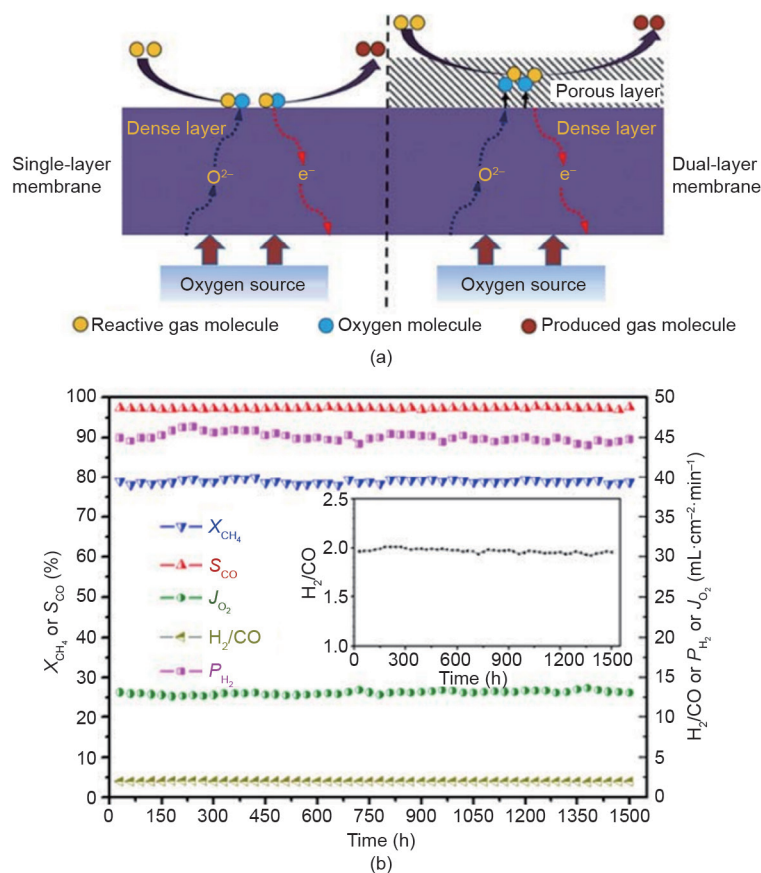


图4. (a)双层复合膜结构示意图;(b)双层复合膜反应器长期稳定性,其中, $S_{\text{CO}}$ 为CO选择性, $P_{\text{H}_2}$ 为 $\text{H}_2$ 产率, $X_{\text{CH}_4}$ 为 $\text{CH}_4$ 转化率, $J_{\text{O}_2}$ 为 $\text{O}_2$ 通量[76]。

### 2.2.2. TDCD

二氧化碳是最主要的温室气体，同时又是最为丰富的C1资源。探索合理利用二氧化碳资源的有效途径具有十分重要的意义。其中二氧化碳分解产生的一氧化碳是有机合成的重要原料。但二氧化碳作为碳的最高氧化态，分子结构十分稳定，反应受热力学平衡限制，其分解需要在非常高的温度下进行 (>2000 K)，而在通常条件下反应速率也非常缓慢，使得整个过程效率低，过程成本高，尤其分解效果差。Jin等[70,73,79-81]利用混合导体氧渗透膜与CO<sub>2</sub>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。如图6 (a) 所示，在SrCo<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>片式膜构建的膜反应器中开展POM耦合TDCD反应。使用Pb基的催化剂用于TDCD，使用Ni基的催化剂用于POM。在900 °C时，一氧化碳选择性及二氧化碳转化率分别为

100%和15.8%[70]。有研究表明，膜反应器中二氧化碳分解效率随着氧渗透通量的提高而提高[81]，而膜氧渗透通量的提高可以通过降低膜厚达到。Wu等[79]通过采用细管式的SCFA膜中开展耦合反应的研究。相对于片式膜，细管式膜的膜厚可以更小，单位面积通量更高。在950 °C时，细管式膜反应器中的二氧化碳分解转化率达到17.2%，明显高于相同条件下片式膜的转化率。

二氧化碳分解与POM分解耦合在一定程度上提高了膜渗透的驱动力，进而促进二氧化碳分解的性能。然后，在此种耦合膜反应器中，膜两侧处于完全不同的化学环境中（甲烷侧为CH<sub>4</sub>/CO/H<sub>2</sub>，二氧化碳侧为CO<sub>2</sub>/CO），对膜的化学稳定性提出了更高的要求，在此种应用要求下，可以采用一种多孔/致密/多孔的三层复合膜结构来平衡膜渗透性和稳定性之间的关系[73] [图6 (b)]。SCFNb为致密分离层材料，两侧多孔层材

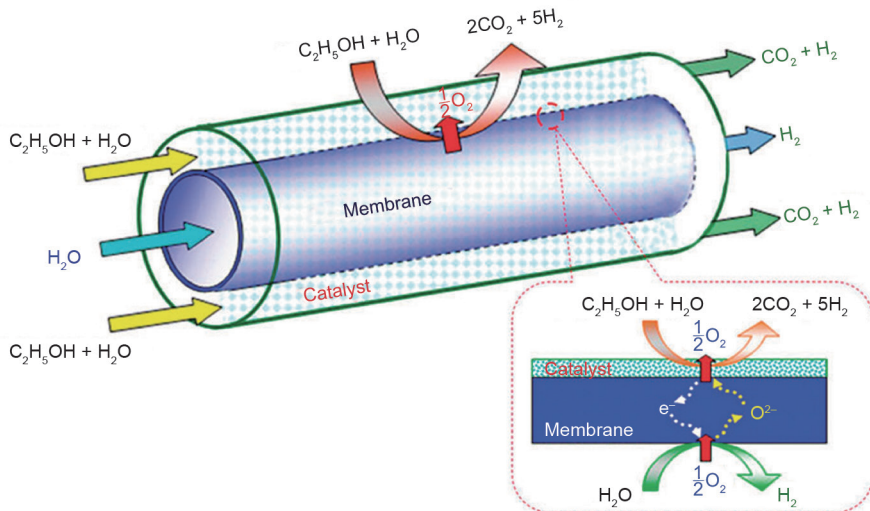


图5. 细管式膜反应器中乙醇蒸汽重整耦合水分解反应示意图[78]。

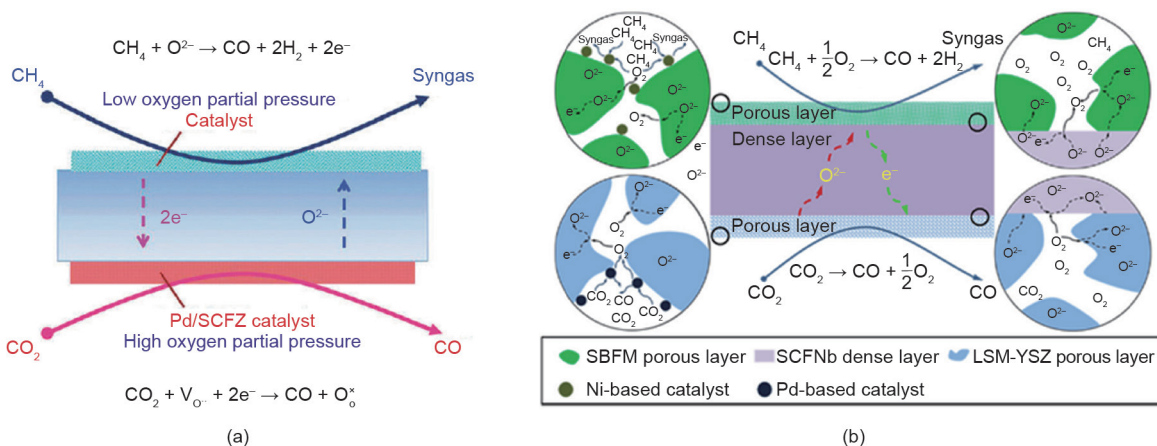


图6. (a) 单层膜反应器[70]; (b) 多层复合膜反应器[73]用于POM及TDCD耦合反应示意图，其中，V<sub>o</sub>为氧空穴，O<sub>o</sub><sup>x</sup>为晶格氧，LSM-YSZ为La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3-δ</sub>-氧化钇稳定的氧化锆。

料分别为SBFM（耐还原材料）和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ /氧化钇稳定的氧化锆（LSM-YSZ，耐二氧化碳材料）。该反应器将耐还原/耐二氧化碳以及高通量的性能要求在不同的膜层中予以体现，提高了膜反应器的稳定性以及二氧化碳转化率，900 °C时二氧化碳转化率达到20.58%，稳定操作时间大于500 h [73]。

### 2.3. 致密陶瓷 CMR 的挑战与机遇

致密CMR发展迅速，为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，除了反应器的设计，仍然有许多的技术问题亟待解决，如系统运行的长期稳定性和膜反应器的高温密封问题，而通过降低反应温度可以降低密封难度和提高系统稳定性。同时膜的大规模批量化制备技术也是膜反应器工业化应用中的关键问题。

混合导体材料的开发在近十几年处于快速发展期，涌现出大量的新型膜材料。然而大部分的材料需要工作在700 °C以上才能获得满足要求的氧通量。在保证氧通量的前提下，将工作温度调整至低于700 °C对于减少能源消耗及污染物排放起着至关重要的作用。对于混合导体膜材料的开发及性能优化，以钙钛矿材料 $\text{ABO}_3$ 为例，通常的做法是调控A位及B位金属元素的种类及比例 [9]。近期，Jin等[82]通过在钙钛矿型氧化物中O位引入F离子来构建快速的氧离子传输路径，设计开发出在低温下具有高效氧离子传输能力的钙钛矿型氟氧化物氧分离膜。该想法是基于F元素的高电负性，F元素的引入会降低金属-氧键的平均键能，使氧离子易于摆脱金属离子的束缚，产生更多的氧空位，提高氧离子的传输速率，实现低温的高效氧分离[图7 (a)]。在600 °C，所开发的钙钛矿氟氧化物膜 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{F}_{0.1}$ （SCNF）和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{F}_{0.1}$ （BSCFF）的氧渗透通量是未掺

杂 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ （SCN）和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ （BSCF）通量的2~3倍，远远超过已报道的致密陶瓷氧渗透膜[图7 (b)]。该工作不仅为低温致密陶瓷氧渗透膜的研究提供了理论与技术指导，也为混合导体材料在能源环境领域的研究开辟了新路径。降低温度的优势明显，但同时也对低温条件下膜反应器中膜分离以及化学反应间的动力学匹配提出了挑战，今后的研究需要更多地关注于耦合过程的同步调控。膜反应器低温条件下的性能优化一方面可以通过开发更多新型的低温膜材料，另一方面可以通过对过程强化来达到，例如，通过使用不同的能量如微波、电场等强化低温条件下的分离及反应性能。

如前文所述，综合考量装填密度、氧通量、机械强度以及密封方式，相较于片式膜、平板式膜和管式膜，中空纤维膜尤其是多通道中空纤维膜具有明显的优势。中空纤维膜的制备涉及多个步骤[图8 (a)]：①通过固相法或者是湿化学法以及高温焙烧制备钙钛矿材料粉体；②通过相转化制备中空纤维膜生坯；③高温烧结制得中空纤维膜成品。可以看出，整个过程涉及多个热处理步骤，过程耗时耗力，产生的有毒烟气和重金属粉尘对人体和环境具有较强的危害，同时钙钛矿膜材料与溶剂间的作用导致材料化学计量比的变化。因此中空纤维膜的制备技术发展面临着一个关键问题就是如何简化现有的烦琐步骤并用于大规模制备。Jin等[83]直接以生料（不采用钙钛矿粉体而采用制备钙钛矿粉体的原料，如简单金属氧化物或碳酸盐等）纺制中空纤维膜，通过一步热处理，制备得到中空纤维膜成品[图8 (b)]。可以看出，直接以生料一步热处理制备中空纤维膜避免了钙钛矿粉体与溶剂间的作用，从而达到材料化学计量比的精确控制，所制备的中空纤维膜的通量提升了2~100倍。该工作不仅简化了制备步骤，而且实现了过程的低能耗

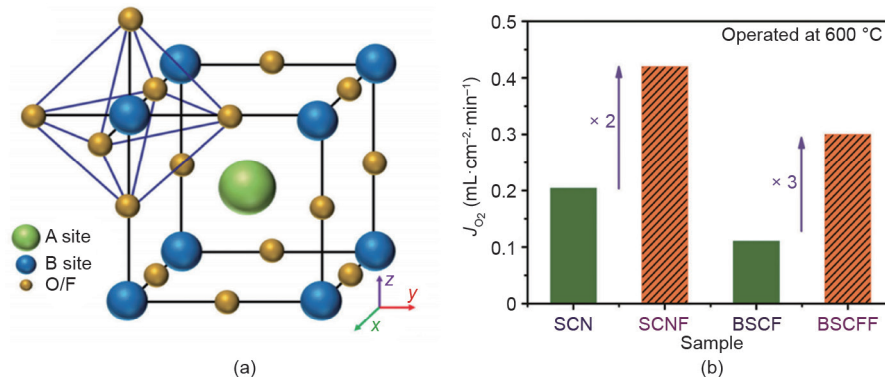


图7. (a) 具有立方结构的F掺杂的钙钛矿材料（图中氧离子半径大于B位阳离子半径）；(b) SCN、SCNF、BSCF和BSCFF片式膜在600 °C时的氧通量[82]。

及绿色工艺，为钙钛矿中空纤维膜的大规模工业化制备提供了一条经济可靠的途径。一步热处理法工艺中，将材料合成与膜烧结过程统一起来，对固相反应速率与烧结速率进行同步调控并提高膜成品率，是今后此类方向研究工作的关键问题和研究重点。

### 3. 多孔陶瓷 CMR

本节介绍了基于多孔陶瓷膜的反应-膜分离耦合强化技术在多相催化领域的新进展，并介绍了多孔陶瓷膜反应的构型分类、设计开发和工程应用等。

#### 3.1. 多孔陶瓷 CMR 的设计开发

根据膜组件设置位置不同，催化反应过程与膜分离过程耦合主要有分置式膜反应器和浸没式膜反应器两种形式[84-88]。分置式膜反应器膜组件置于反应器外部[图9 (a)]，通常使用泵来完成物料的循环和膜的错流过滤。浸没式膜反应器膜组件浸没于反应器内部[图9 (b)]，两者形成一个有机整体，通过抽吸作用将

渗透液移出。两种构型的陶瓷膜反应器均有各自的优缺点。分置式膜反应器中膜组件自成体系，易于清洗、更换及增设。但是，整个装置占地面积大，能耗高，管路与泵的死体积浪费大量料液，循环泵产生的高剪切力会使催化剂粒径发生变化，从而影响催化效果，特别是粒径大的催化剂。另外，在操作过程中，吸附性较强的超细纳米催化剂会吸附到管路、泵和膜表面上，使反应器中的有效催化剂浓度降低，进而反应速率降低。与分置式膜反应器相比，浸没式膜反应器具有占地面积小、能耗小等优点。同时，由于催化剂全被膜截留在反应器当中，因此不会被吸附到管路、泵和膜表面上而损失[89]。Zhong等[90]及Chen等[91]研究了纳米Ni催化剂催化对硝基苯酚加氢在分置式和浸没式膜反应器中的性能。研究表明，分置式膜反应器中拥有更加稳定的反应速率，体现了分置式膜反应器优异的抗污染性能。尽管浸没式膜反应器占地面积小，但是由于膜组件在反应器内部，其拆洗、更换存在一定的困难，且膜组件在反应器中占有一定的空间，使得反应器的有效体积减少。

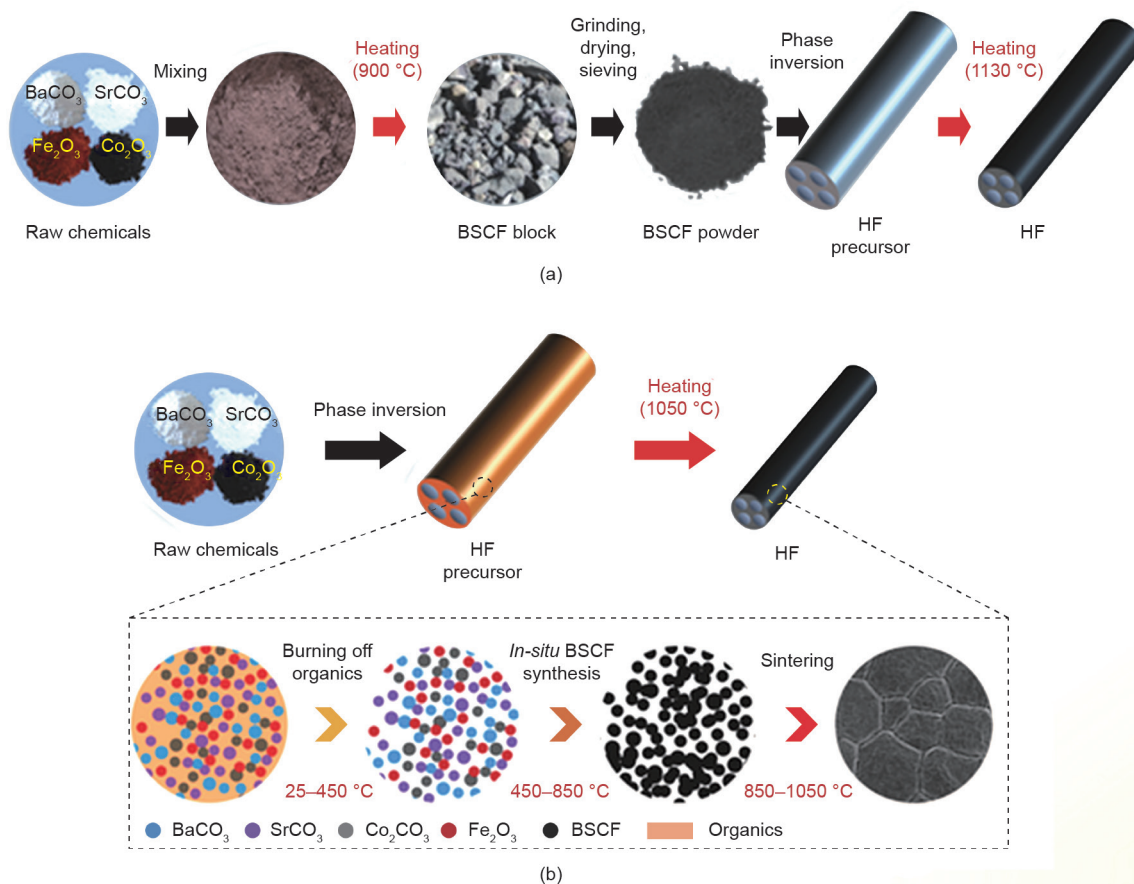


图8. (a) 传统方法; (b) 一步热处理法用于钙钛矿中空纤维膜的制备步骤示意图[81]。



膜分散技术是一种新型的分散技术，利用具有微纳多孔的陶瓷膜作为液相反应物料分布器，提高相间传质，促进反应的进行。若将膜分布器和膜分离器耦合在一个系统中，构建一种浸没式双管陶瓷膜反应器[92] [图9 (c)]，就能同时实现反应选择性的提高及催化剂与产品的原位分离两个目标。选取TS-1催化苯酚羟基化反应作为模型反应来探索浸没式双管式陶瓷膜反应器的可行性[92]。结果表明，采用多孔陶瓷膜的微通道控制过氧化氢的进料浓度和进料分布，所得到的反应选择性明显高于一次性加料和连续滴加两种进料方式。浸没式双管陶瓷膜反应器中苯酚的选择性高，且催化剂能够被完全截留在反应器中循环利用。

除此之外，多孔陶瓷膜也可以作为气相反应物

料分布器，提高气液两相传质，促进反应的进行。Chen等[93]通过多孔陶瓷膜分布氧气用于苯酚羟基化反应。这一过程可以有效避免过氧化氢为氧化剂时反应过程的深度氧化，细小且分布均匀的氧气气泡可以提高单位体积的氧浓度，促进传质，提高反应的选择性。同时，在上述新型结构膜反应器的基础上，Xing等[94]设计了一种新型的双膜气升式反应器，用于TS-1催化环己酮氨肟化。如图10所示，该反应器有分置式膜反应器和浸没式膜反应器两个组成部分，浸没式膜反应器中气态氨通过多孔陶瓷膜分布进料，分置式膜反应器中实现固体催化剂TS-1的分离。这样的膜反应器在实现固液分离的同时，促进了气液两相的混合和传质，有利于反应选择性和转化率的提高。

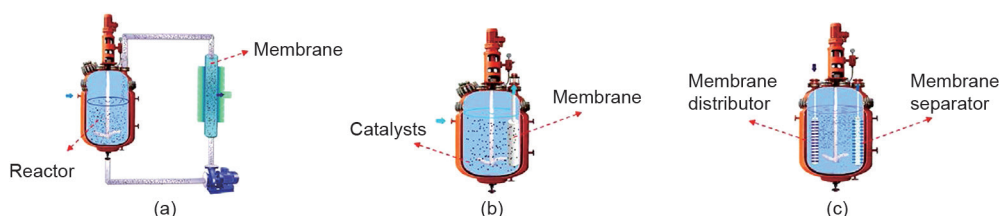


图9. 多孔陶瓷CMR构型。(a) 外置型；(b) 浸没式；(c) 浸没式双管陶瓷膜反应器。

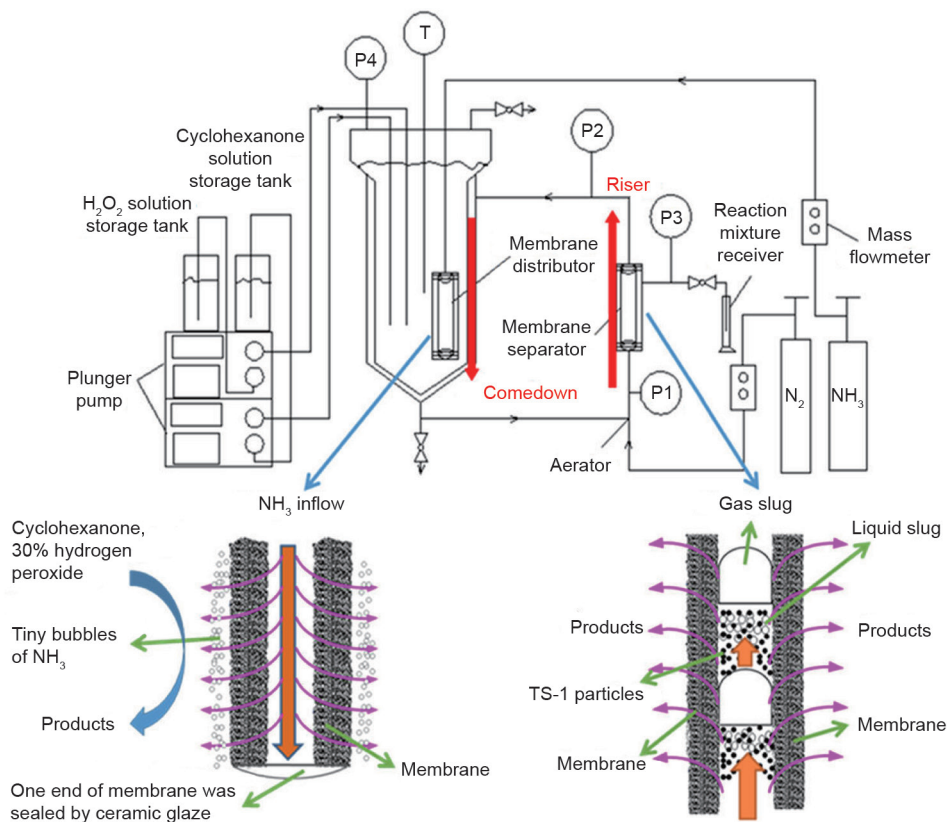


图10. 新型双膜气升膜反应器示意图[94]。P: 压力；T: 温度。

### 3.2. 面向应用过程的膜反应器设计

膜反应器设计中膜的选择目前主要是从限定的定型膜品种中选择。然而问题在于面对复杂多样的应用对象，只在已有的定型产品中选择，导致膜的应用领域受到限制，同时现在有的膜应用过程不一定是在最优的状态下运转，这些是直接制约膜反应器产业与应用技术发展的重要屏障。解决这一问题的根本方法是建立最优膜的概念，其关键在于根据处理对象的实际情况来设计膜材料，即建立面向应用过程的陶瓷膜设计[95]。其基本思路是由体系的性质，根据结构性能关系模型，以最优性能为目标预测合适结构的膜，并根据膜结构与制膜材料的关系制备合适的膜，最终解决工程应用问题。考虑到实际催化反应中催化剂粒径分布多样复杂，膜的分离效率与其微结构尤其是孔径大小、孔径分布、孔隙率和膜厚有着密切的关系。在本节中，在面向应用过程的陶瓷膜选择和设计的基本思路指导下，通过非均相催化反应中的超细及纳米催化剂分离为例来详细论述膜反应器设计中性能与结构的关系。

#### 3.2.1. 用于超细微米催化剂分离的膜反应器设计

钛硅分子筛TS-1催化剂本身具有很好的化学稳定性和热稳定性，使之与稀双氧水溶液组成的催化体系对有机物的选择氧化具有突出的催化氧化性能[96, 97]。但是TS-1的平均粒径为0.1~0.3  $\mu\text{m}$ ，这样的超细粒径使其无法有效地通过重力沉降或传统过滤来分离。而陶瓷管式膜因其高的机械强度被广泛应用于膜反应器中TS-1的分离[86,88,97,98]。但同时陶瓷管式膜本身较大的几何尺寸使其在装填密度和传质阻力及分离效率等方面不具有明显的优势。近年来，新型陶瓷中空纤维膜受到广泛关注，陶瓷中空纤维膜除具有陶瓷膜本身的优点外，还具有装填面积大、几何尺寸小、传质阻力低等优点，是近年来无机膜技术领域的研究热点。Meng等[99]采用陶瓷中空纤维膜作为膜分布器用于过氧化氢分布进料进行苯酚羟基化反应（图11）。借由陶瓷中空纤维膜对过氧化氢的微尺度分散效应，产生的微米级别的液滴有利于提高反应的选择性和转化率。与逐滴和一次性进料方式相比，陶瓷中空纤维膜反应器中苯二酚的选择性随着膜孔径的减小（0.3~2.0  $\mu\text{m}$ ）而提高。较好的以及较窄的孔径梯度有利于微纳尺度分散相的形成，有利于提高反应的选择性。

数学模型可以指导膜反应器的构型设计。针对多孔膜反应器的膜结构与性能间的关系分析已经建立了多个

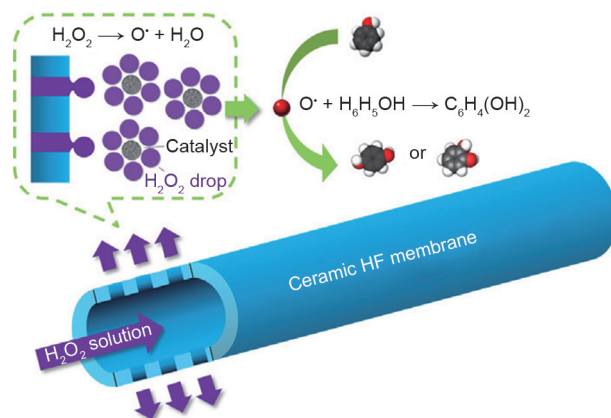


图11. 基于陶瓷中空纤维膜微尺度分散效应的苯酚羟基化反应过程强化[98]。

不同的数学模型[95,100]。但区别于管式膜，由于陶瓷中空纤维膜的特殊性和复杂性以及多尺度机制的存在，目前针对陶瓷中空纤维膜的数学模型的建立还存在一定难度。因此基于膜表面及膜孔道的多尺度协同效应是今后研究陶瓷中空纤维膜传质模型的重点及难点。

#### 3.2.2. 用于超细纳米催化剂分离的膜反应器设计

纳米催化剂由于其尺寸小、比表面积大、表面活性位点多等优点表现出了比常规催化剂更高的催化活性，但同时纳米催化剂也更容易吸附在分离系统各个组件的表面，造成催化剂的流失。多孔陶瓷膜可以用于从反应体系中分离纳米级的催化剂，如纳米镍催化制备对氨基苯酚[101]。然而膜通量会随着膜表面滤饼层的形成和体相中催化剂的流逝而下降。而将纳米催化剂负载在膜支撑体表面或孔道内部可以有效避免以上问题的出现[102-107]。但催化剂颗粒与支撑体之间的结合力较弱，非常容易在使用过程中脱落从而影响膜反应器的性能。Chen等[102]将纳米Pb催化剂负载在膜表面，通过使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷来硅烷化改性膜支撑体以提高催化剂颗粒和膜表面的附着力，并使得Pd纳米颗粒的分布以及其颗粒大小有了明显的改善。进一步通过流通法[104]，使得催化剂前驱体溶液从膜体相孔道内贯穿流通，经过烷基化改性后，可以将Pd纳米颗粒负载在膜体相孔道内，在提高对硝基苯酚的转化率的同时，也进一步增强了纳米催化剂的催化稳定性。目前的研究工作大多基于管式膜构型，但是其本身较低的比表面积（负载量低）使得其性能无法与传统的颗粒状催化剂相比。而采用中空纤维膜用于催化剂负载支撑体，因其特殊的微结构和更多的比表面，可以大幅度提升催化剂的负载

量。在实际Pd催化加氢反应中可以看出，中空纤维膜反应器的加氢速率比传统管式膜反应器至少高44%[103]，展现出了非常好的应用前景和优势。

### 3.3. 多孔陶瓷 CMR 的挑战与机遇

目前，多孔陶瓷膜反应器技术在化工和石油化工行业中，如生成超细颗粒的沉淀反应和以超细纳米颗粒为催化剂的催化反应中展现出良好的应用前景和市场，提升了传统产业的市场竞争力，对节能减排发挥重要作用。如在TS-1催化环己酮肟制环己酮胺中，采用分置式多孔陶瓷膜反应器有效解决了催化剂的循环利用问题，缩短了工艺流程，实现了生产过程的连续化，在浙江建成了基于此技术的钛硅分子筛催化环己酮肟制环己酮胺的生产装置[图12 (a)]。该装置由241根管式多孔陶瓷膜构成[图12 (b)]，通过陶瓷膜截留钛硅分子筛催化剂，构成反应与分离耦合系统。该生产装置一次性投产成功，反应的转化率和选择性均大于99.5%，渗透液中催化剂含量小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在氨基苯酚的生产中，多孔陶瓷膜反应器也起着重要的作用。在安徽建成了陶瓷膜反应器成套装置，工艺中采用江苏久吾高科技股份有限公司提供的陶瓷微滤膜用于超细催化剂的分离回收，该技术使得生产过程连续化，生产能力提升至 $3 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从工业应用的角度，还有很多问题亟待解决。从实验室到工程放大过程中，由于陶瓷膜反应器内多相流动以及反应与传递的耦合的复杂性，目前的实验手段难以对系统中不同尺度的动态行为同时进行实时和无干扰的测量，从而难以全面且直观地认识耦合过程。计算流体力学（computational fluid dynamics, CFD）将是陶瓷膜反应器设计和工程放大的有效手段之一[108–113]。Meng等[114]以液-固两相体系的一体式多相CMR为研究对象，采用CFD模拟与实验分析相结合的研究方法，量化了膜反应器构型参数对陶瓷膜表面流速、膜渗透通量、固相催化剂体积分数、反应转化率以及产物选择性的影响，确定了最优的陶瓷膜与搅拌桨间距离与搅拌桨构型，通过揭示多相CMR的“构效关系”，建立了以强化膜面剪切速率和催化剂分散性为目标的膜反应器构型设计和优化的方法。

## 4. 结论与展望

CMR将反应和分离耦合在一个单元，在化工生产中



图12. 多孔CMR的工业应用。(a) 环己酮氨氧化膜反应成套设备；(b) 241芯膜组件；(c) 对氨基苯酚反应器成套设备。

被视为一种绿色的化工新工艺。而在CMR中采用陶瓷膜可以使膜反应器的应用范围扩展到一些苛刻环境。本文介绍了用于非均相体系分离的多孔陶瓷膜和用于气体分离的致密混合导体膜，评述了近10年两种不同种类的膜反应器的最新进展。面向能源、环境领域的应用，对膜反应器的设计、制备及应用展开了重点讨论。针对各个膜反应器，从膜及膜反应器构型入手，以典型的催化反应为例对膜反应器的设计及优化进行详细论述，探讨了进一步发展所面临的瓶颈和可能取得突破的方向，以及膜与膜反应器未来发展应重点关注的领域。尽管膜反应器相关基础研究已取得长足发展，有些类型的膜反应器已经在化工和石油化工领域实现了工业应用，但未来仍然需要开展大量的工作。

对致密膜催化膜反应器：①膜结构设计。膜构型很大程度上决定了膜反应器的性能及可靠性。而密封方法、膜通量和机械强度是膜构型选择的主要考虑因素。片式膜或平板式膜的高温密封难度限制了其进一步实际应用的前景。管式膜可以采用冷端密封，提高了密封的可靠性。采用共烧结或旋转喷涂的方法制备非对称管式膜或采用多通道中空纤维膜为致密膜反应器的工业应用提供了重要的技术保障。但是膜制备过程中膜结构和膜

组成的精确调控是今后研究的重点及难点。②降低操作温度。降低膜反应器操作温度对于提高膜反应器的稳定性、降低密封难度、减少能源消耗和污染物排放起着至关重要的作用。通过降低膜厚或开发高性能膜材料是实现低温氧渗透的重要途径。而钙钛矿型氟氧化物的氧通量远超过已报道的致密陶瓷氧渗透膜。该工作不仅为低温致密陶瓷氧渗透膜的研究提供了理论与技术指导,也为混合导体材料在能源环境领域的研究开辟了新路径,但此类材料的高温稳定性以及不同气氛下的稳定性还有待进一步考察与研究。③规模化制备。中空纤维膜的制备技术仍然面临着一个关键问题,就是如何简化现有的烦琐步骤并适用于大规模制备。传统的中空纤维膜制备过程涉及多个热处理步骤,过程耗时耗力,会产生有毒烟气及重金属粉尘,且膜性能不稳定。采用一步热处理法,直接以生料一步热处理制备中空纤维膜,简化了制备步骤,实现了过程的低能耗及绿色工艺,为钙钛矿中空纤维膜的大规模工业化制备提供了一条经济可靠的途径。但此工艺中,对固相反应速率与烧结速率进行同步调控并提高膜成品率,是今后此类方向研究工作的关键问题及研究重点。

对多孔催化膜反应器:①膜反应器设计。根据膜组件设置位置不同,催化反应过程与膜分离过程耦合主要有分置式膜反应器和浸没式膜反应器两种形式。两种构型的陶瓷膜反应器均有各自的优缺点。分置式膜反应器在操作过程中,吸附性较强的超细纳米催化剂会被吸附到管路、泵和膜表面上,使反应器中的有效催化剂浓度降低,进而降低反应速率。而将膜分布器和膜分离器耦合在一个系统中,构建一种浸没式双管陶瓷膜反应器,能够同时实现反应选择性的提高和催化剂与产品的原位分离两个目标。在此技术上设计的双膜气升式反应器在实现固液分离的同时,促进了气液两相的混合和传质,有利于反应选择性和转化率的提高。②膜结构设计。陶瓷管式膜因其较高的机械强度被广泛应用于膜反应器,但是陶瓷管式膜本身较大的几何尺寸使其在装填密度和传质阻力及分离效率等方面不具有明显的优势。而陶瓷中空纤维膜除具有陶瓷膜本身的优点外,还具有装填面积大、几何尺寸小、传质阻力低等优点,是近年来无机膜技术领域的研究热点。同时中空纤维膜作为金属催化剂的支撑体,结合硅烷化改性和流通法等,可以在多孔支撑体或中空纤维上制备分布均匀、颗粒小且结合牢靠的负载催化剂。③过程模拟。CFD将是陶瓷膜反应器设计和工程放大的有效手段之一。将CFD和计算传递学数

值模拟方法与反应动力学模型结合,对多尺度的膜及膜反应器中的传递和反应进行模拟研究,将是膜反应器领域重要的研究方向。

## 致谢

本工作得到国家自然科学基金(2009022、21006047、21706117、21706118)、江苏省自然科学基金(BK20170978、BK20170970)、教育部创新团队计划(IRT17R54)及材料化学工程国家重点实验室(ZK201609)的资助,特此一并致谢。

## Compliance with ethics guidelines

Guangru Zhang, Wanqin Jin, and Nanping Xu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Dixon AG. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors. *Int J Chem React Eng* 2003;1(1):R6.
- [2] Sanchez Marcano JG, Tsotsis TT. *Catalytic membranes and membrane reactors*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2004.
- [3] Thursfield A, Murugan A, Franca R, Metcalfe IS. Chemical looping and oxygen permeable ceramic membranes for hydrogen production—a review. *Energy Environ Sci* 2012;5(6):7421–59.
- [4] Dong X, Jin W, Xu N, Li K. Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications. *Chem Commun (Camb)* 2011;47(39):10886–902.
- [5] Bouwmeester HJM. Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catal Today* 2003;82(1–4):141–50.
- [6] Yang W, Wang H, Zhu X, Lin L. Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes. *Top Catal* 2005;35(1–2):155–67.
- [7] Liu Y, Tan X, Li K. Mixed conducting ceramics for catalytic membrane processing. *Catal Rev Sci Eng* 2006;48(2):145–98.
- [8] Wei Y, Yang W, Caro J, Wang H. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors. *Chem Eng J* 2013;220:185–203.
- [9] Bouwmeester HJM, Burggraaf AJ. Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: *The CRC handbook of solid state electrochemistry*. Boca Raton: CRC Press; 1997. p. 481–553.
- [10] Sunarso J, Baumann S, Serra JM, Meulenber WA, Liu S, Lin YS, et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J Membr Sci* 2008;320(1–2):13–41.
- [11] Ollis DF. Integrating photocatalysis and membrane technologies for water treatment. *Ann N Y Acad Sci* 2003;984:65–84.
- [12] Molinari R, Palmisano L. Photocatalytic membrane reactors in water purification. In: Lehr JH, Keeley JW, Lehr JK, editors. *Water encyclopedia: domestic, municipal and industrial water supply and waste disposal*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2005. p. 791–7.
- [13] Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, Soria J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *J Photochem Photobiol Photochem Rev* 2006;7(4):127–44.
- [14] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment, a review. *Separ Purif Tech* 2010;73(2):71–91.
- [15] Geffroy PM, Reichmann M, Kilmann L, Jouin J, Richet N, Chartier T. Identification of the rate-determining step in oxygen transport through  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes. *J Membr Sci* 2015;476:340–7.
- [16] Fernández-González R, Molina T, Savvin S, Moreno R, Makradi A, Nunez P. Characterization and fabrication of LSCF tapes. *J Eur Ceram Soc* 2014;34(4):953–9.

- [17] Reichmann M, Geffroy PM, Fouletier J, Richet N, Chartier T. Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semi-permeation flux in  $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I). *J Power Sources* 2014;26(1):175–83.
- [18] Repasky JM, Foster EP, Armstrong PA, Stein VE, Anderson LL. ITM oxygen development for advanced oxygen supply. San Francisco: Gasification Technologies Council; 2011.
- [19] Gromada M, Trawczynski J, Wierzbicki M, Zawadzki M. Effect of forming techniques on efficiency of tubular oxygen separating membranes. *Ceram Int* 2017;43(1):256–61.
- [20] Wu Z, Hidayati Othman N, Zhang G, Liu Z, Jin W, Li K. Effects of fabrication processes on oxygen permeation of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  microtubular membranes. *J Membr Sci* 2013;442:1–7.
- [21] Salehi M, Pfaff EM, Junior RM, Bergmann CP, Diethelm S, Neururer C, et al.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) feedstock development and optimization for thermoplastic forming of thin planar and tubular oxygen separation membranes. *J Membr Sci* 2013;443:237–45.
- [22] Cruz RT, Bragança SR, Bergmann CP, Graule T, Clemens F. Preparation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) feedstocks with different thermoplastic binders and their use in the production of thin tubular membranes by extrusion. *Ceram Int* 2014;40(5):7531–8.
- [23] Zhang C, Xu Z, Chang X, Zhang Z, Jin W. Preparation and characterization of mixed-conducting thin tubular membrane. *J Membr Sci* 2007;299(1–2):261–7.
- [24] Xu N, Li S, Jin W, Shi J, Lin Y. Experimental and modeling study on tubular dense membranes for oxygen permeation. *AIChE J* 1999;45(12):2519–26.
- [25] Nagendra N, Bandopadhyay S. Room and elevated temperature strength of perovskite membrane tubes. *J Eur Ceram Soc* 2003;23(9):1361–8.
- [26] Li S, Jin W, Huang P, Xu N, Shi J, Lin Y. Tubular lanthanum cobaltite perovskite type membrane for oxygen permeation. *J Membr Sci* 2000;166(1):51–61.
- [27] Kaletsch A, Pfaff EM, Broeckmann C, Modigell M, Nauels N. Pilot module for oxygen separation with BSCF membranes. In: 2nd International Conference on Energy Process Engineering; 2011 Jun 20–22; Frankfurt, Germany. Frankfurt: DECHEMA; 2011.
- [28] Tan X, Wang Z, Meng B, Meng X, Li K. Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes. *J Membr Sci* 2010;352(1–2):189–96.
- [29] Meng B, Wang Z, Tan X, Liu S.  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite hollow fibre membranes for air separation at intermediate temperatures. *J Eur Ceram Soc* 2009;29(13):2815–22.
- [30] Vivet A, Geffroy PM, Coudert V, Fouletier J, Richet N, Chartier T. Influence of glass and gold sealants materials on oxygen permeation performances in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes. *J Membr Sci* 2011;366(1–2):132–8.
- [31] Chen Y, Qian B, Hao Y, Liu S, Tade M, Shao Z. Influence of sealing materials on the oxygen permeation fluxes of some typical oxygen ion conducting ceramic membranes. *J Membr Sci* 2014;470:102–11.
- [32] Faaland S, Einarsson MA, Grande T. Reactions between calcium- and strontium-substituted lanthanum cobaltite ceramic membranes and calcium silicate sealing materials. *Chem Mater* 2001;13(3):723–32.
- [33] Qi X, Akin FT, Lin Y. Ceramic-glass composite high temperature seals for dense ionic-conducting ceramic membranes. *J Membr Sci* 2001;193(2):185–93.
- [34] Bouwmeester HJM, Kruidhof H, Burggraaf AJ. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. *Solid State Ion* 1994;72:185–94.
- [35] Chang X, Zhang C, Jin W, Xu N. Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes. *J Membr Sci* 2006;285(1–2):232–8.
- [36] Jin W, Li S, Huang P, Xu N, Shi J. Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability. *J Membr Sci* 2001;185(2):237–43.
- [37] Dong X, Zhang G, Liu Z, Zhong Z, Jin W, Xu N. CO<sub>2</sub>-tolerant mixed conducting oxide for catalytic membrane reactor. *J Membr Sci* 2009;340(1–2):141–7.
- [38] Wu Z, Wang B, Li K. Functional LSM-ScSZ/NiO-ScSZ dual-layer hollow fibres for partial oxidation of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(9):5334–41.
- [39] Liu T, Chen Y, Fang S, Lei L, Wang Y, Ren C, et al. A dual-phase bilayer oxygen permeable membrane with hierarchically porous structure fabricated by freeze-drying tape-casting method. *J Membr Sci* 2016;520:354–63.
- [40] Liu ZK, Zhu JW, Jin WQ. Preparation and characterization of mixed-conducting supported hollow fiber membrane. *J Inorg Mater* 2015;30(6):621–6.
- [41] Meng X, Ding W, Jin R, Wang H, Gai Y, Ji F, et al. Two-step fabrication of  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  asymmetric oxygen permeable membrane by dip coating. *J Membr Sci* 2014;450:291–8.
- [42] Liu Z, Zhang G, Dong X, Jiang W, Jin W, Xu N. Fabrication of asymmetric tubular mixed-conducting dense membranes by a combined spin-spraying and co-sintering process. *J Membr Sci* 2012;415–416:313–9.
- [43] Wang H, Werth S, Schiestel T, Caro J. Perovskite hollow-fiber membranes for the production of oxygen-enriched air. *Angew Chem Int Ed Engl* 2005;44(42):6906–9.
- [44] Tan X, Liu Y, Li K. Mixed conducting ceramic hollow-fiber membranes for air separation. *AIChE J* 2005;51(7):1991–2000.
- [45] Leo A, Smart S, Liu S, da Costa JCD. High performance perovskite hollow fibres for oxygen separation. *J Membr Sci* 2011;368(1–2):64–8.
- [46] Chi Y, Li T, Wang B, Wu Z, Morphology Li K. performance and stability of multi-bore capillary  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen transport membranes. *J Membr Sci* 2017;529:224–33.
- [47] Zhu J, Guo S, Liu G, Liu Z, Zhang Z, Jin W. A robust mixed-conducting multi-channel hollow fiber membrane reactor. *AIChE J* 2015;61(8):2592–9.
- [48] Zhu J, Liu Z, Guo S, Jin W. Influence of permeation modes on oxygen permeability of the multichannel mixed-conducting hollow fibre membrane. *Chem Eng Sci* 2015;122:614–21.
- [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(6):1969–76.
- [50] Saracco G, Neomagus HWJP, Versteeg GF, Swaaij WPM. High-temperature membrane reactors: potential and problems. *Chem Eng Sci* 1999;54(13–4):1997–2017.
- [51] Tsai CY, Dixon AG, Moser WR, Ma YH. Dense perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas. *AIChE J* 1997;43(5):2741–50.
- [52] Wang H, Tablet C, Feldhoff A, Caro J. A cobalt-free oxygen-permeable membrane based on the perovskite-type oxide  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . *Adv Mater* 2005;17(14):1785–8.
- [53] Shao Z, Dong H, Xiong G, Cong Y, Yang W. Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion. *J Membr Sci* 2001;183(2):181–92.
- [54] Jin W, Li S, Huang P, Xu N, Shi J, Lin Y. Tubular lanthanum cobaltite perovskite-type membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas. *J Membr Sci* 2000;166(1):13–22.
- [55] Jiang H, Wang H, 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 Engl* 2008;47(48):9341–4.
- [56] Tan X, Pang Z, Gu Z, Liu S. Catalytic perovskite hollow fibre membrane reactors for methane oxidative coupling. *J Membr Sci* 2007;302(1–2):109–14.
- [57] Tan X, Li K. Oxidative coupling of methane in a perovskite hollow-fiber membrane reactor. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(1):142–9.
- [58] Wang H, Cong Y, Yang W. Oxidative coupling of methane in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  tubular membrane reactors. *Catal Today* 2005;104(2–4):160–7.
- [59] Zeng Y, Lin Y, Swartz SL. Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. *J Membr Sci* 1998;150(1):87–98.
- [60] Elshof JET, Bouwmeester HJM, Verweij H. Oxidative coupling of methane in a mixed-conducting perovskite membrane reactor. *Appl Catal A Gen* 1995;130(2):195–212.
- [61] Lobera MP, Escolástico S, Serra JM. High ethylene production through oxidative dehydrogenation of ethane membrane reactors based on fast oxygen-ion conductors. *ChemCatChem* 2011;3(9):1503–8.
- [62] Jiang H, Cao Z, Schirmermeister S, Schiestel T, Caro J. A coupling strategy to produce hydrogen and ethylene in a membrane reactor. *Angew Chem Int Ed Engl* 2010;49(33):5656–60.
- [63] Czuprat O, Werth S, Caro J, Schiestel T. Oxidative dehydrogenation of propane in a perovskite membrane reactor with multi-step oxygen insertion. *AIChE J* 2010;56(9):2390–6.
- [64] Czuprat O, Werth S, Schirmermeister S, Schiestel T, Caro J. Olefin production by a multistep oxidative dehydrogenation in a perovskite hollow-fiber membrane reactor. *ChemCatChem* 2009;1(3):401–5.
- [65] Balachandran U, Lee TH, Dorris SE. Hydrogen production by water dissociation using mixed conducting dense ceramic membranes. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(4):451–6.
- [66] Nalbantian L, Evdou A, Zaspalis V.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  (M = Mn, Fe) perovskites as materials for thermochemical hydrogen production in conventional and membrane reactors. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(17):7162–72.
- [67] Song S, Moon JH, Ryu HW, Lee TH, Dorris SE, Balachandran U. Non-galvanic hydrogen production by water splitting using cermet membranes. *J Ceram Process Res* 2008;9(2):123–5.
- [68] Evdou A, Nalbantian L, Zaspalis VT. Perovskite membrane reactor for continuous and isothermal redox hydrogen production from the dissociation of water. *J Membr Sci* 2008;325(2):704–11.
- [69] Itoh N, Sanchez MA, Xu WC, Haraya K, Hongo M. Application of a membrane reactor system to thermal-decomposition of CO<sub>2</sub>. *J Membr Sci* 1993;77(2–3):245–53.
- [70] Jin W, Zhang C, Chang X, Fan Y, Xing W, Xu N. Efficient catalytic decomposition of CO<sub>2</sub> to CO and O<sub>2</sub> over Pd/mixed-conducting oxide catalyst in an oxygen-permeable membrane reactor. *Environ Sci Technol* 2008;42(8):3064–8.
- [71] Jiang H, Wang H, 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 Engl* 2009;48(16):2983–6.
- [72] Franca RV, Thursfield A, Metcalfe IS.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  microtubular membranes for hydrogen production from water splitting. *J Membr Sci* 2012;389:173–81.
- [73] Zhang K, Zhang G, Liu Z, Zhu J, Zhu N, Jin W. Enhanced stability of membrane reactor for thermal decomposition of CO<sub>2</sub> via porous-dense-porous triple-layer composite membrane. *J Membr Sci* 2014;471:9–15.
- [74] Liang W, Megarajan SK, Liang F, Zhang Y, He G, Liu Z, et al. Coupling of N<sub>2</sub>O decomposition with CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> in novel cobalt-free  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen transport membrane reactor. *Chem Eng J* 2016;305:176–81.
- [75] Jiang H, Wang H, Liang F, Werth S, Schirmermeister S, Schiestel T, et al. Improved water dissociation and nitrous oxide decomposition by *in situ* oxygen removal in perovskite catalytic membrane reactor. *Catal Today* 2010;156(3–4):187–90.
- [76] Jiang W, Zhang G, Liu Z, Zhang K, Jin W. A novel porous-dense dual-layer composite membrane reactor with long-term stability. *AIChE J* 2013;59

- (11):4355–63.
- [77] Zhang C, Chang X, Dong X, Jin W, Xu N. The oxidative steam reforming of methane to syngas in a thin tubular mixed-conducting membrane reactor. *J Membr Sci* 2008;320(1–2):401–6.
- [78] Zhu N, Dong X, Liu Z, Zhang G, Jin W, Xu N. Toward highly-effective and sustainable hydrogen production: bio-ethanol oxidative steam reforming coupled with water splitting in a thin tubular membrane reactor. *Chem Commun (Camb)* 2012;48(57):7137–9.
- [79] Zhang C, Jin W, Yang C, Xu N. Decomposition of CO<sub>2</sub> coupled with POM in a thin tubular oxygen-permeable membrane reactor. *Catal Today* 2009;148(3–4):298–302.
- [80] Zhang C, Chang X, Fan Y, Jin W, Xu N. Improving performance of a dense membrane reactor for thermal decomposition of CO<sub>2</sub> via surface modification. *Ind Eng Chem Res* 2007;46(7):2000–5.
- [81] Jin W, Zhang C, Zhang P, Fan Y, Xu N. Thermal decomposition of carbon dioxide coupled with POM in a membrane reactor. *AIChE J* 2006;52(7):2545–50.
- [82] Zhu J, Liu G, Liu Z, Chu Z, Jin W, Xu N. Unprecedented perovskite oxyfluoride membranes with high-efficiency oxygen ion transport paths for low-temperature oxygen permeation. *Adv Mater* 2016;28(18):3511–5.
- [83] Zhu J, Zhang G, Liu G, Liu Z, Jin W, Xu N. Perovskite hollow fibers with precisely controlled cation stoichiometry via one-step thermal processing. *Adv Mater* 2017;29(18). Epub 2017 Mar 6.
- [84] Zou Y, Jiang H, Liu Y, Gao H, Xing W, Chen R. Highly efficient synthesis of cumene via benzene isopropylation over nano-sized beta zeolite in a submerged ceramic membrane reactor. *Separ Purif Tech* 2016;170:49–56.
- [85] Zou Y, Jiang H, Gao H, Chen R. Efficient recovery of ultrafine catalysts from oil/water/solid three-phase system by ceramic microfiltration membrane. *Korean J Chem Eng* 2016;33(8):2453–9.
- [86] Jiang H, Jiang X, She F, Wang Y, Xing W, Chen R. Insights into membrane fouling of a side-stream ceramic membrane reactor for phenol hydroxylation over ultrafine TS-1. *Chem Eng J* 2014;239:373–80.
- [87] Mao H, Chen R, Xing W, Jin W. Organic solvent-free process for cyclohexanone ammoxidation by a ceramic membrane distributor. *Chem Eng Technol* 2016;39(5):883–90.
- [88] Jiang X, She F, Jiang H, Chen R, Xing W, Jin W. Continuous phenol hydroxylation over ultrafine TS-1 in a side-stream ceramic membrane reactor. *Korean J Chem Eng* 2013;30(4):852–9.
- [89] Fane AG. Submerged membranes. In: Li NN, Fan AG, Winston Ho WS, Matsuuura T, editors. *Advanced membrane technology and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2008. p. 239–70.
- [90] Zhong Z, Xing W, Jin W, Xu N. Adhesion of nanosized nickel catalysts in the nanocatalysis/UF system. *AIChE J* 2007;53(5):1204–10.
- [91] Chen R, Du Y, Wang Q, Xing W, Jin W, Xu N. Effect of catalyst morphology on the performance of submerged nanocatalysis/membrane filtration system. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(14):6600–7.
- [92] Jiang H, Meng L, Chen R, Jin W, Xing W, Xu N. A novel dual-membrane reactor for continuous heterogeneous oxidation catalysis. *Ind Eng Chem Res* 2011;50(18):10458–64.
- [93] Chen R, Bao Y, Xing W, Jin W, Xu N. Enhanced phenol hydroxylation with oxygen using a ceramic membrane distributor. *Chin J Catal* 2013;34(1):200–8.
- [94] Chen R, Mao H, Zhang X, Xing W, Fan Y. A dual-membrane airlift reactor for cyclohexanone ammoxidation over titanium silicalite-1. *Ind Eng Chem Res* 2014;53(15):6372–9.
- [95] Xu N, Li W, Zhao Y, Xing W, Shi J. Theory and method of application-oriented ceramic membranes design (I). *J Chem Ind Eng* 2003;54(9):1284–9.
- [96] Wells DH Jr, Delgass WN Jr, Thomson KT. Evidence of defect-promoted reactivity for epoxidation of propylene in titanosilicate (TS-1) catalysts: a DFT study. *J Am Chem Soc* 2004;126(9):2956–62.
- [97] Shetti VN, Srinivas D, Ratnasamy P. Enhancement of chemoselectivity in epoxidation reactions over TS-1 catalysts by alkali and alkaline metal ions. *J Mol Catal A-Chem* 2004;210(1–2):171–8.
- [98] Lu C, Chen R, Xing W, Jin W, Xu N. A submerged membrane reactor for continuous phenol hydroxylation over TS-1. *AIChE J* 2008;54(7):1842–9.
- [99] Meng L, Guo H, Dong Z, Jiang H, Xing W, Jin W. Ceramic hollow fiber membrane distributor for heterogeneous catalysis: effects of membrane structure and operating conditions. *Chem Eng J* 2013;223:356–63.
- [100] Li W, Zhao Y, Liu F, Xing W, Xu N, Shi J. Theory and method of application-oriented ceramic membranes design (II). *J Chem Ind Eng* 2003;54(9):1290–4.
- [101] Zhong Z, Li W, Xing W, Xu N. Crossflow filtration of nanosized catalysts suspension using ceramic membranes. *Separ Purif Tech* 2011;76(3):223–30.
- [102] Chen R, Jiang Y, Xing W, Jin W. Fabrication and catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on a silanized asymmetric ceramic support. *Ind Eng Chem Res* 2011;50(8):4405–11.
- [103] Chen R, Jiang Y, Xing W, Jin W. Preparation of palladium nanoparticles deposited on a silanized hollow fiber ceramic membrane support and their catalytic properties. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(14):5002–8.
- [104] Li H, Jiang H, Chen R, Wang Y, Xing W. Enhanced catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on a silanized ceramic membrane support with a flow-through method. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(39):14099–106.
- [105] Xu J, Bhattacharyya D. Modeling of Fe/Pd nanoparticle-based functionalized membrane reactor for PCB dechlorination at room temperature. *J Phys Chem C* 2008;112(25):9133–44.
- [106] Ouyang L, Dotzauer DM, Hogg SR, Macanas J, Lahitte JF, Bruening ML. Catalytic hollow fiber membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes and metal nanoparticles. *Catal Today* 2010;156(3–4):100–6.
- [107] Dotzauer DM, Abusaloua A, Miachon S, Dalmon JA, Bruening ML. Wet air oxidation with tubular ceramic membranes modified with polyelectrolyte/Pt nanoparticle films. *Appl Catal B* 2009;91(1–2):180–8.
- [108] Wiley DE, Fletcher DF. Computational fluid dynamics modelling of flow and permeation for pressure-driven membrane processes. *Desalination* 2002;145(1–3):183–6.
- [109] Rahimi M, Madaeni SS, Abbasi K. CFD modeling of permeate flux in cross-flow microfiltration membrane. *J Membr Sci* 2005;255(1–2):23–31.
- [110] Ghidossi R, Veyret D, Moulin P. Computational fluid dynamics applied to membranes: state of the art and opportunities. *Chem Eng Process* 2006;45(6):437–54.
- [111] Coroneo M, Montante G, Catalano J, Paglianti A. Modelling the effect of operating conditions on hydrodynamics and mass transfer in a Pd-Ag membrane module for H<sub>2</sub> purification. *J Membr Sci* 2009;343(1–2):34–41.
- [112] Brannock M, De Wever H, Wang Y, Leslie G. Computational fluid dynamics simulations of MBRs: inside submerged versus outside submerged membranes. *Desalination* 2009;236(1–3):244–51.
- [113] Brannock M, Leslie G, Wang Y, Buetehorn S. Optimising mixing and nutrient removal in membrane bioreactors: CFD modelling and experimental validation. *Desalination* 2010;250(2):815–8.
- [114] Meng L, Cheng J, Jiang H, Yang C, Xing W, Jin W. Design and analysis of a submerged membrane reactor by CFD simulation. *Chem Eng Technol* 2013;36(11):1874–82.