

陶瓷催化膜反应器技术进展

王宜霄

浙江工商职业技术学院, 浙江 宁波

摘要 | 本文围绕陶瓷催化膜反应器中催化与分离协同技术在材料中的研究进展, 梳理了溶胶-凝胶法、中空纤维构型设计及共烧结等陶瓷膜制备与调控工艺的发展, 通过将催化活性位点与膜孔道选择分离性相结合, 实现了反应分离过程的同步进行。在此基础上从催化合成降解、水污染控制等方面, 阐述了其在气/液相选择性合成与水体难降解微污染物高效消除中的优势, 其中中试级陶瓷催化膜反应器已实现 600 h 连续运行、转化率接近 100%; 并阐述了催化氧化与电化学作用在抑制膜污染及实现原位自清洁方面的协同效应, 电解自清洁可使膜通量恢复 21%-30%并对典型菌种实现超过 80%的杀灭率。未来新型催化材料与先进制膜工艺的深度融合、外场驱动技术的协同耦合, 有望为这一技术体系的工业化应用提供更多可能。

关键词 | 陶瓷催化膜; 催化分离; 水污染处理; 膜污染清洁

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



引言

在传统化学工业与环境工程中, 反应与分离过程通常相互独立且依次进行, 这种传统模式往往面临设备占地面积大、能耗高以及热力学平衡限制等问题。催化膜反应器将催化功能与膜分离功能集成于同一材料体系中, 通过在膜孔道内使反应与分离同步发生, 不仅能实现产物的原位脱除以提高选择性与转化率, 同时强化了传质过程, 是过程强化最具潜力的技术路线之一^[1,2]。在众多膜材料中, 陶瓷材料因具备优异的化学稳定性、机械强度和耐高温等性能常被用作其核心载体。从陶瓷膜技术发展历程看, 陶瓷膜在反应器中的角色经历了由“被动分离”向“主动催化”的演进—早期研究更多是将膜视为单纯的产物脱除或气体分离的屏障, 而近年来随着活

性组分负载工艺的成熟, 膜孔道逐渐被赋予催化功能, 进而衍生出兼具污染物降解与自清洁能力的多功能一体化膜体系。由此陶瓷催化膜反应器的应用已由早期高温高压下的氢气分离、甲烷转化等气相催化转化过程, 逐步拓展至以催化氧化—膜过滤耦合为代表的水污染治理领域, 并进一步延伸至膜自身污染的原位调控^[3-8]。因此, 陶瓷催化膜在能源转化、环境治理、催化合成等工业领域有着非常广阔的应用前景和重要意义, 而其实现的首要前提, 在于能否设计并制备出兼具催化活性与分离选择性的膜材料本身——这正是陶瓷膜制备工艺持续演进所要解决的基础性问题。

1. 陶瓷膜材料体系与制备工艺

陶瓷催化膜的性能主要依赖于其孔道结构与催化剂的负载方式, 其制备工艺的发展是该领域的基

作者简介: 王宜霄, 浙江工商职业技术学院讲师, 主要从事导电陶瓷催化方向研究。

文章引用: 王宜霄. 陶瓷催化膜反应器技术进展[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (2) : 73-81.

<https://doi.org/10.68070/n29nbf51>

础性课题。Julbe 等采用溶胶-凝胶法制备微孔无机膜,指出获得微孔结构的两个关键控制参数——氧化物层中一次颗粒粒径(低于 10 nm)、溶胶阶段颗粒不发生团聚,并通过胶溶剂(如硝酸根取代氯离子)及螯合改性剂(乙酰丙酮、乙酸)抑制前驱体缩合速率加以实现,最终使 ZrO_2 膜晶粒稳定在 5-6 nm、 SiO_2 膜比表面积达 700 m^2/g [9],并总结了多孔陶瓷膜在接触器型、分布器型与萃取器型等多种构型[2]。在膜宏观构型方面, Lee 等将有机中空纤维设计思路引入陶瓷膜,通过 Rayleigh-Taylor 不稳定性作为驱动力形成的开放式微通道结构,将纯水通量提升至传统致密中空纤维膜结构约 60 倍,为催化剂的可能性与传质效率的同步提升提供了结构基础,但同时相对应其机械强度也因孔隙率上升而有所下降,在高通量与高强度之间达成平衡[10]。针对混合导电陶瓷膜体系, Liu 等采用旋喷-共烧结复合工艺制备出非对称管状致密膜,利用薄层功能层降低扩散阻力、将氧渗透机制转变为表面交换控制机制,使氧通量

较对称膜提升近两倍,在保证膜致密性的同时降低了传质阻力[11]。此外, Kim 等系统梳理了纳米颗粒及纳米管改性陶瓷膜结构的方案,指出不同涂层材料在孔径调控精度、烧结温度需求及功能性(催化、抗菌、亲水改性)之间各有取舍——如铁氧烷涂层可在远低于其他氧化物涂层所需的烧结温度下实现孔径精细调控,体现出低温工艺路线的独特优势[12]。从溶胶-凝胶微孔膜到中空纤维膜、纳米功能化改性,陶瓷膜制备工艺的持续突破为陶瓷膜的催化应用筑牢了材料基础,而不同工艺路线在通量、强度、催化活性可及性之间的权衡,也为后续催化膜反应器构型的选择提供了重要的材料学依据。然而,材料层面的孔道结构与催化位点成功结合,并不能说明其在真实反应体系中的实际效能——不同构型在通量、材料强度、催化性能等效能之间的权衡,能否对转化率与选择性的提升切实有效,则仍需在具体催化过程中加以验证,这正是催化膜反应器由材料研发迈向工艺应用的关键一步。

表 1 陶瓷膜材料体系与制备工艺

Tab.1. Ceramic Membrane Material Systems and Preparation Processes

材料/膜体系	制备工艺	关键结构与性能指标	文献
ZrO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 等微孔膜	溶胶-凝胶法	颗粒粒径 < 10 nm; SiO_2 膜比表面积 ~700 m^2/g ; ZrO_2 晶粒 5-6 nm	[9]
$\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFZ) 钙钛矿致密膜	喷雾旋涂-共烧结法	致密层约 20 μm ; 800 $^{\circ}\text{C}$ 下氧通量 7.41×10^{-7} $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$; 850 $^{\circ}\text{C}$ 连续运行 200 h 无裂纹	[11]
Al_2O_3 中空纤维膜	相转化-烧结法	纯水通量达 159000 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}/\text{bar}$; 弯曲强度 10.7-117.4 MPa	[10]
TiO_2 、Ag、 Fe_2O_3 涂层陶瓷膜	浸渍/电泳/溶胶-凝胶法	涂层厚度平均为 2-15 μm ; 不同涂层材料(TiO_2 、Ag、 Fe_2O_3 、铁氧烷等)在孔径调控精度、烧结温度需求及抗污染/抗菌功能改性效果方面各有侧重	[12]

2. 陶瓷催化膜反应器过程应用

2.1 催化合成与过程强化应用

催化膜反应器通过原位选择性脱除产物打破化学平衡限制,或通过控制反应物进料来抑制副反应,在气相及液相催化合成中展现出显著的过程强化优势,这与前一节所述材料体系的孔道-通量优化目标是一致的。

在气相选择性催化合成与气体提纯方面,混合离子-电子导体陶瓷膜是最具代表性的材料体系之一。Violante 等设计了用于氢气选择性氧化的催化陶瓷膜反应器,在膜表面负载氧化催化剂,利用惰性气体中氢气的选择性氧化实现同步反应与分离,验证了膜反应器在气体分离中的可行性,虽然其实验转化率仅为 42%-43%,受限于 Pd 镀层缺陷导致的

氢气“短路”(部分氢气未经催化直接渗透),但模型优化后预测在优化膜内径与反应温度条件下转化率可提升至接近 100%(雷诺数为 4.5 时转化率最优,此后随流速增大、停留时间缩短而转化率下降),揭示了膜制备缺陷是限制实际转化率的关键因素[8]。Kozhevnikov 等系统阐述了混合导电陶瓷膜中的传递机制及其在氧分离、氧化反应中的应用潜力,指出这类材料无需外加电场即可实现氧离子的选择性渗透,从而将氧分离与催化氧化过程高效耦合,但也指出含钴钙钛矿膜因 Co-O 键在还原条件下热力学稳定性较低,运行寿命普遍受限。如 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 膜仅能稳定运行 300 h,而以 Ta 替代 Nb 制得的 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 膜可延长至 400 h),而铁基钙钛矿因抗还原性更优而成为更具前景的材料方向。其中 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ 管式膜在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下连续运行超过 7000 h、甲烷转化率始终维

持在 98.8% 以上、CO 选择性 ≥ 90%，为铁基钙钛矿体系优异的抗还原稳定性提供了直接证据；而在氧化偶联反应中， $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 膜可实现 70%–90% 的 C_2 烃选择性，但 C_2 产物易被过度氧化仍是该反应路径提升整体效率的主要瓶颈^[13]。沿着这一铁基、非钴的改进方向，Zhang 等近期采用 SDC-LCAF 双相中空纤维膜同步实现 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 共分解与 CH_4 部分氧化的双路合成气联产，在 950 °C 下连续运行 100 h 未见性能衰减，壳侧合成气产率达 10.79 mL/min/cm² (CO_2 转化率 47.43%)，腔侧合成气产率达 18.46 mL/min/cm² (CH_4 转化率 96.17%、CO 选择性 93.1%)，为材料体系向多相复合、多功能一体化方向发展提供了新的研究思路^[22]。Wang 等进一步将此类反应器拓展至甲烷转化领域，指出膜材料的氧渗透通量与催化层活性的匹配是决定反应器效能的关键^[4]。在液相催化有机合成方面，Zou 等将纳米级 Beta 沸石催化剂与浸没式陶瓷膜结合用于催化苯与丙烯的异丙基化反应合成异丙苯，发现膜孔径虽然对转化率 (27.5%–28.4%) 与选择性 (91.2%–91.3%) 影响不大，但对过滤速率及催化剂截留效果影响显著，并研究出 200 nm 孔径为兼顾产

率与过滤效率的最优构型，结果表明该构型能够实现催化剂的原位分离与循环利用，同时简化了催化剂与产物的分离流程，多次连续循环实验显示，尽管催化剂最终因失活导致苯转化率由 25.1% 降至 2.8% (BET 比表面积由 667 下降至 446 m²/g)，膜本身的过滤速率及结构却未见明显变化，表明膜材料具有优于催化剂寿命的机械与化学稳定性^[14]。在工程放大方面，Chen 等构建了由 3 根 19 通道陶瓷催化膜集成的中试级反应器系统用于连续液相硝基苯酚催化氢化，600 h 连续运行下转化率始终维持接近 100%，验证了陶瓷催化膜由实验室小试向工业中试规模放大的可行性，为该技术体系的产业化路径提供了重要的实证支撑^[23]。气/液相催化合成的应用表明，陶瓷催化膜反应器已能够在相对洁净、组分单一的理想化进料体系中实现工艺强化目标；但这与实际工业废水及污染水体中组分复杂、难降解污染物与共存物种并存的场景仍有较大差距——如何将同样的孔道内“微反应器”思路，从服务于目标产物的高选择性合成，拓展至面向复杂真实基质的污染物高效矿化，成为该技术体系走向环境治理领域的核心命题。

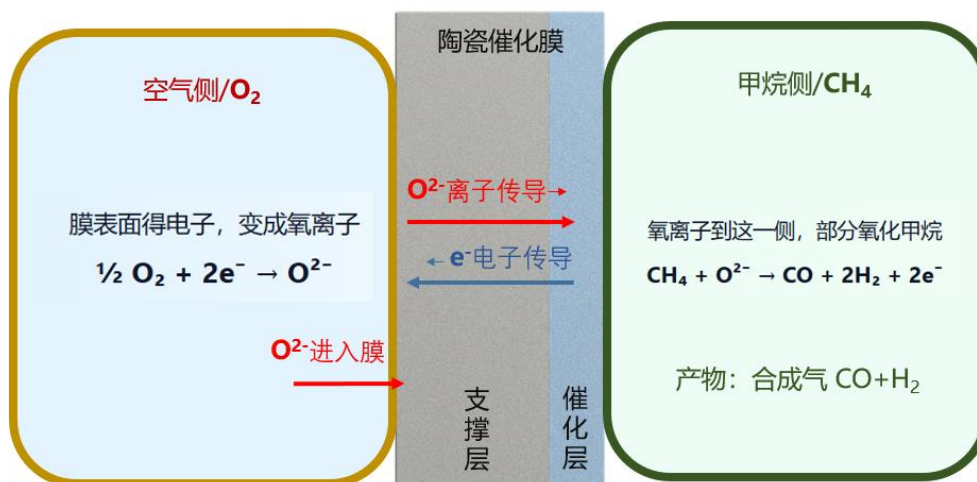


图 1 催化合成机理 (以 O_2 和 CH_4 合成为例)

Fig.1. Mechanism of Catalytic Synthesis (Using O_2 and CH_4 as an Example)

2.2 催化降解与水污染控制应用

与前述气/液相催化合成聚焦于目标产物转化率不同，面对水体中难降解污染物，将高活性催化组分引入陶瓷膜孔道，利用微孔约束效应构建“微反应器”，可在膜过滤过程中实现污染物的原位高效催化降解与矿化，这一研究思路的核心在于催化活性与膜分离功能在空间上的协同设计。

在催化臭氧化-膜过滤协同降解方面，Zhu 等以二氧化钛和氧化铝膜为载体、耦合臭氧氧化实现废水中有机污染物的过滤截留与催化分解双重功能，

联合工艺的色度去除率 (88%) 与 TOC 去除率 (43%) 均显著高于膜过滤和臭氧的简单加和，证明了陶瓷材料对臭氧分解为 $\cdot\text{OH}$ 具有促进作用；纯水通量方面， TiO_2 膜 (90 L/m²/h) 较原始 Al_2O_3 膜 (79 L/m²/h) 更高，且 4 h 连续过滤后通量保留率达 53%，显著高于 Al_2O_3 膜的 38%，验证了金属氧化物陶瓷膜在臭氧活化催化方面的可行性。这一差异可归因于两种材料表面 Zeta 电位的不同—— Al_2O_3 表面带正电 (+6.4 mV)，易吸附水中带负电有机物而加速污染，而 TiO_2 表面带负电 (-31.3 mV)，对有机污染物的

静电吸附作用较弱,因而表现出更强的抗污染性能^[7]。Lee 等构建了 CeO_x 与 MnO_x 浸渍改性的催化陶瓷膜,发现 CeO_x 改性膜相较于 MnO_x 表现出更强的污染物矿化能力(TOC 去除 38%,而 MnO_x 改性膜在该测试条件下矿化贡献可忽略、TOC 去除主要来自吸附作用),发现其机理在于膜表面的丰富羟基作为活性位点、铈的变价氧化还原对电子转移的促进作用。通过进一步动力学研究表明,接触时间由 6.8 s 延长至 13.7 s 时,TOC 去除率由 10%提升至 38%,表明反应停留时间是决定矿化效率的另一关键控制变量^[6]。Lee 等进一步比较了铈掺杂膜与钴掺杂膜分别活化臭氧与过硫酸盐的降解效果,发现铈掺杂膜/臭氧体系对多种难降解微污染物表现出更高的矿化效率,TOC 去除率达 49%,为全部工艺中去除效果最好,且氧化剂消耗量较钴掺杂膜/过硫酸盐体系低约 40%;同时该体系的溴酸盐生成量低于 $4 \mu\text{g Br/L}$,显著优于钴掺杂膜/过硫酸盐体系的 $19\text{--}30 \mu\text{g Br/L}$,更适合地表水深度处理场景^[5]。在工程放大方面,Wei 等通过构建复合流化床反应器(陶瓷膜耦合粉末活性炭),中试连续运行 30 天内平均 COD 去除率达 66%,臭氧利用效率较纯臭氧氧化工艺提高 117%、能耗降低约 30%,验证了催化臭氧氧化工艺处理实际废水的工业可行性,测算结果显示,在现有膜价格水平下,陶瓷膜服务寿命需达到 58 个月方可使运行成本与纯臭氧氧化工艺相当,若膜价格降至现有水平的 75%和 50%,该周期可分别缩短至 44 个月和 29 个月,为该工艺的经济性优化提供了量化依据^[15]。

在过硫酸盐活化高级氧化降解方面,基于硫酸根自由基的高级氧化技术因其高氧化电位而备受关注。Wu 等开发了负载锰氧化物的催化陶瓷膜,通过活化硫酸盐产生硫酸根自由基实现对有机污染物的高效降解,在最低负载量下,80 ppm 高浓度 4-羟基苯甲酸仍可在 30 min 内实现 98.9%降解;该膜经 6 次循环使用过程中,前 4 次降解率可维持在 100%,第 5、6 次分别降至 95%和 91%,而同期锰浸出浓度始终维持在 $1.16\text{--}2.82 \text{ mg/L}$ 的较低水平^[3]。针对膜通量与污染物去除率难以兼顾的问题,Wang 等设计了具有“指状大孔层-海绵状层-指状大孔层”三明治分级孔道结构、负载 CoFe_2O_4 纳米催化剂的高通量陶瓷中空纤维膜,通过耦合硫酸根自由基高级氧化工艺,仅依靠重力驱动即可实现高稳定通量与高污染物去除率的协同(纯水渗透率 $2575 \text{ L/m}^2\text{/h/bar}$,布洛芬去除率达 99.5%)。自由基猝灭实验证实,硫酸根自由基是该体系催化降解的主导活性物种(乙醇猝灭使污染物去除率由 91.8%降至 81.5%,而叔丁醇的影响较小),其活性来源于 CoFe_2O_4 中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 价态循环对过硫酸盐的持续活化;该体系全程仅依靠 20–50 cm 水柱高度驱动、跨膜压力低至

约 0.02 bar,几乎不消耗额外能量,为低能耗深度处理提供了可行方案^[16]。Bao 等制备了孔道各向同性的功能化陶瓷膜,以钴氧化物为催化剂用于降解磺胺甲恶唑,揭示了催化降解对膜污染的消除机制——原位催化降解阻断了污染物在膜孔内的沉积,从而显著延长了膜的使用寿命,其磺胺甲恶唑去除率由未修饰膜的 25%提升至 59%,同时 Co-O-Al 键合使金属浸出浓度仅 0.045 mg/L 。但该体系中对磺胺甲恶唑的矿化仍不完全(59%的污染物去除仅对应 15.3%的 TOC 去除),表明降解产物主要为小分子中间体而非完全矿化,这可能说明与腐殖酸共存时,二者会竞争性消耗硫酸根自由基与活性位点,使去除率均有所下降,且循环使用后仅靠过硫酸盐清洗难以恢复膜通量,需经 450°C 热处理才能实现活性位点的完全再生,说明活性组分的钝化再生机制仍是该类膜长期稳定运行亟待解决的问题^[17]。面对含油等更为复杂的多组分复合污染体系,Liu 等设计了负载 CuFe_2O_4 的分级陶瓷膜,通过表层多壁碳纳米管构筑的亲水/水下疏油屏蔽层实现油滴的预分离截留,避免其对内部催化活性位点的竞争性消耗,使膜孔道内的过硫酸盐活化得以在无油滴干扰条件下高效进行。在处理矿物油-罗丹明 B 复合废水时,该膜通量衰减仅 18%(约为未修饰膜的三分之一),同时实现罗丹明 B 去除率 100%、TOC 去除率 91%;该分级膜经 3 次过滤-清洗循环后,罗丹明 B 去除率仍维持 100%、油分离效率保持 90%以上,通量衰减幅度与首次相近(约 21%),表明其结构与性能在重复使用条件下保持稳定,为陶瓷催化膜应对多组分复合污染提供了新的结构设计思路^[24]。

在光催化协同降解与原位净化方面,外场驱动的催化降解技术为水污染控制提供了清洁高效的新路径。Alias 等优化了浸涂与烧结工艺参数,制备出涂层均匀的高活性 TiO_2 多孔光催化陶瓷膜,指出浸涂次数、烧结温度等工艺参数对 TiO_2 涂层均匀性及光催化活性具有显著影响,由于烧结前浸涂 TiO_2 可更深入渗透膜内部孔道并随烧结致密结合,膜的性能在通量、截留率、抗污染性及自清洁性四方面均全面优于烧结后浸涂^[18]。Li 等将 TiO_2 纳米颗粒与浸没式多孔陶瓷膜反应器相结合,实现了对抗生素阿莫西林的光催化降解与矿化截留,验证了该体系同步完成污染物光催化矿化与膜分离截留的可行性(膜对 TiO_2 颗粒截留率超 99.9%)^[19]。李达等利用改进型超声喷雾热解法在釉面陶瓷上制备了锐钛矿型 TiO_2 薄膜,发现 350°C 沉积温度下薄膜对亚甲基蓝的降解率达 53.9%,同时该温度下光照后水接触角 $<5^\circ$ 、亲水性最佳,表明 350°C 是兼具光催化活性与自清洁亲水性的最优沉积温度^[20]。

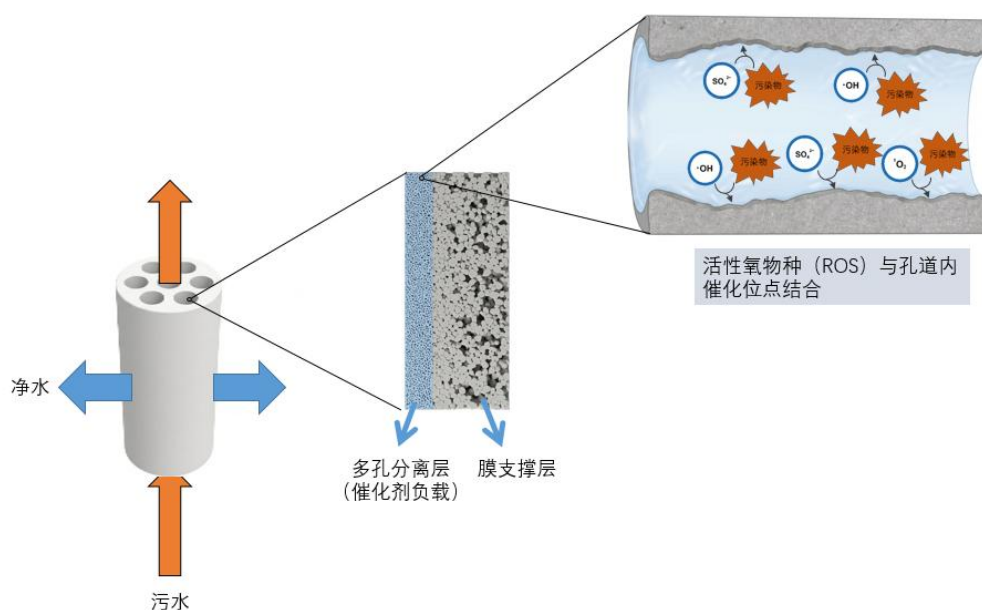


图 2 催化降解水体污染机理

Fig.2. Mechanism of Catalytic Degradation of Water Pollutants

3. 膜污染与自清洁控制

由于催化降解可缓解却无法根治膜污染这一局限性，衍生出主动清洁技术体系这一发展的现实动因。通过催化降解体系和机理可以了解到，催化降解本质上是降解污染物，而催化活性在膜表面的负载即原位催化反应本身即可通过阻断污染物沉积而间接缓解膜污染，而膜污染尤其是生物污损，是制约陶瓷膜长期稳定运行的关键瓶颈，陶瓷催化膜为膜的自清洁方案提供了新思路。Anis 等提出了电陶瓷自清洁膜的设计思路，通过在膜材料中引入导电组分（沸石 Y/碳纳米结构复合材料）并施加电场，

实现对膜表面生物膜及污染物沉积的原位抑制与去除，其酵母/海藻酸钠体系的析氢起始电位分别为 -0.10 V 和 -0.08 V vs Ag/AgCl；周期性电解清洗 1.5 V 可使通量恢复 $21\%\sim 30\%$ ，且复合膜对大肠杆菌和苏云金芽孢杆菌的 2 h 杀灭率分别达 81% 和 99% 。然而海藻酸钠体系的通量恢复始终未能恢复至完全，这可能表明部分污染深入孔道内部形成不可逆污染，难以仅依靠表面催化方式清除^[21]。Bao 等的研究也表明催化反应对孔道内有机物的原位降解能够减少污染物在膜表面及孔道中的累积^[17]。这表明，将催化降解功能与自清洁功能进行协同设计，是推动陶瓷膜实现长效稳定运行的重要方向。

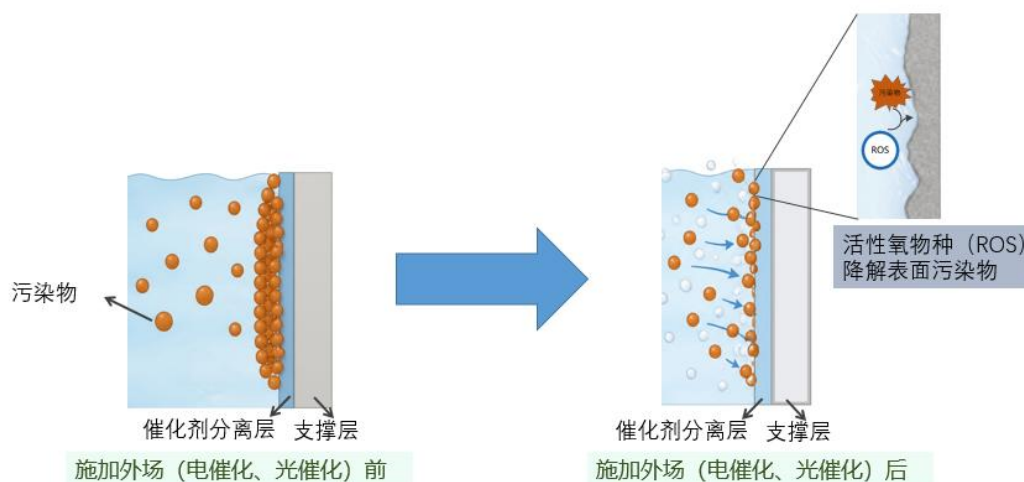


图 3 催化降解自清洁机理

Fig.3. Mechanism of Catalytic Degradation-Induced Self-Cleaning

表 2 陶瓷催化膜反应器过程应用及自清洁性能

Tab.2. Process Applications and Self-Cleaning Performance of Ceramic Catalytic Membrane Reactors

材料/催化剂体系	目标反应或污染物	关键性能指标	文献
Pd/ α - Al_2O_3 管式膜	H_2 选择性催化氧化	570 K 下 H_2 实际转化率 42%–43%	[8]
SDC-LCAF 双相中空纤维膜	CO_2 - H_2O 共分解耦合 CH_4 部分氧化(双路合成 气联产)	950 °C 连续运行 100 h 无衰减; 壳侧合成气产率 10.79 mL/min/cm ² (CO_2 转化率 47.43%); 腔侧合 成气产率 18.46 mL/min/cm ² (CH_4 转化率 96.17%、CO 选择性 93.1%)	[22]
浸没式陶瓷膜/Beta 沸石	苯与异丙醇液相合成异 丙苯	苯转化率 28.4%, 异丙苯选择性 91.3%; 催化剂 100%截留回收;6 次循环后转化率降至 2.8%(催 化剂失活), 但膜结构与过滤速率保持稳定	[14]
3×19 通道中试级陶瓷催化膜 反应器	连续液相对硝基苯酚催 化氢化	600 h 连续运行, 转化率始终接近 100%	[23]
TiO_2 / α - Al_2O_3 管式膜	污水厂二级出水 (臭氧协 同)	色度去除率 88%, TOC 去除率 43%; 4 h 过滤 通量保留率 53%	[7]
CeO_x / MnO_x 浸渍 α - Al_2O_3 膜	BPA/BTZ/CA 微污染物 (臭氧协同)	Ce-CCM 体系 TOC 去除率 38%	[6]
Ce-CCM / Co-CCM	BPA/DEET 等混合微污 染物	Ce-CCM/ O_3 体系 TOC 去除率达 49%; 氧化剂 消耗量较 PMS 体系低 40%	[5]
阵列陶瓷膜 /PAC 流化床	煤气化二级出水	连续运行 30 天平均 COD 去除率 66%; 能耗降 低约 30%	[15]
MnO_2 / α - Al_2O_3 陶瓷膜	4-羟基苯甲酸 (PMS 活 化)	30 min 内 HBA 降解率 98.9%; 连续 6 次循环 保持降解率>90%	[3]
CoFe_2O_4 / α - Al_2O_3 中空纤维膜	亚甲基蓝 / 布洛芬 (PMS 活化)	纯重力驱动下纯水渗透率 2575 L/m ² /h/bar; 布洛 芬去除率达 99.5%	[16]
Co_3O_4 孔道功能化陶瓷膜	磺胺甲恶唑 / 腐殖酸 (PMS 活化)	SMX 去除率由 25%提升至 59%; HA 去除率 ~100%且跨膜压差几乎无增长	[17]
CuFe_2O_4 /MWCNT 分级陶瓷 膜	矿物油+罗丹明 B 复合废 水(PMS 活化)	复合体系通量衰减仅 18%(约为未修饰膜的 1/3); TOC 去除率 91%, RhB 去除率 100%	[24]
TiO_2 浸涂平板陶瓷膜	腐殖酸 (光催化/UV 自清 洁)	烧结前浸涂样纯水通量 128.28 L/m ² /h; UV 照射 后 HA 截留率升至 98.56%	[18]
浸没式陶瓷膜/ 悬浮 TiO_2	阿莫西林 (光催化)	膜对 TiO_2 截留率 >99.9%; 50 mg/L 阿莫西林经 3 次循环达完全降解	[19]
超声喷雾热解 TiO_2 /釉面陶瓷	亚甲基蓝 (光催化)	350 °C 沉积样品 MB 降解率 53.9%;光照 60 min 水接触角 <5°	[20]
沸石 Y / CNS 导电复合陶瓷 膜	生物污染物 (电化学自清 洁)	1.5 V 电解清洗后通量恢复 21%–30%; 接触 2 h 对大肠杆菌杀灭率 81%	[21]

4. 总结

陶瓷膜的分离-催化耦合技术已从早期以气相催化转化为主的单一应用场景, 逐步拓展为以催化-膜过滤耦合为核心的水处理技术体系, 并进一步推动了膜自清洁思路的发展, 整体呈现出由“被动分离→主动催化→原位自清洁”的技术演化路径。随着陶瓷催化膜制备工艺的不断改进和成熟, 活性催化组分在膜孔道内的可控负载已成为可能, 使催化活性组分的生成路径与污染物降解、矿化过程之间的关联机制日渐清晰, 也为膜污染的长期防控与催化-自

清洁功能的协同设计提供了新的思路。将新型催化材料与先进陶瓷制备工艺进一步结合, 并探索其与电催化、光驱动等技术路径的耦合, 是推动陶瓷催化膜反应器体系实现更广泛工业化应用的重要方向。

5. 挑战与展望

上述电化学自清洁技术虽为膜污染控制提供了不依赖化学试剂的主动干预手段, 但其自身仍受限于污染物赋存形态 (如孔道深层的不可逆污染) 与材料设计权衡 (导电组分占比与机械强度、催化活性之间的取舍), 尚未形成兼具高效催化降解、强

力物理清洁与长期结构稳定性于一体的成熟方案——这些尚未被现有技术路径完全解决的共性问题，正是本节需要进一步探讨的方向。从循环稳定性与金属浸出等实验结果来看，活性组分的长期稳定性与流失控制是陶瓷催化膜走出实验室阶段所面临的普遍挑战。此外，污染物在活性位点上的持续占据所引起的钝化，以及多种共存物种对有限活性位点的竞争性消耗，也是影响催化活性长期维持的重要因素。另一方面，对于依赖催化降解实现自清洁的膜体系而言，如何在抑制膜污染的同时，降低不可逆污染对膜孔道内部结构造成的破坏，并在催化活性组分与膜孔结构之间建立更合理的匹配关系，也是值得深入研究的问题。此外，不同研究在反应条件（如氧化剂投加量、水力停留时间、进水基质复杂度等）上存在较大差异，如何建立更具可比性的测试评价方法，将是该领域未来实现产业化对比与优选的重要基础工作。

在工程放大层面，已有的中试规模探索显示，陶瓷催化膜由实验室小试跨越至工业中试规模具备一定可行性，但距离大规模工业化应用仍存在明显差距。如膜组件规模化制备的一致性（如大面积涂层/浸渍均匀性控制）、催化活性组分在长期运行中的流失与再生成本、以及膜服役寿命与运行成本之间的经济性平衡，都是制约该技术体系大规模工业推广的现实挑战。此外，如何针对实际工业运行工况，设计更为科学合理的膜反应器结构（如流道布局、催化层与分离层的空间配置等），以降低膜污染的同时提升分离效率与催化效率，也是实现工程放大亟需解决的关键问题。

未来一方面可将多相复合氧化物膜等新型材料体系与先进陶瓷制备工艺进一步结合，在提升催化活性的同时改善材料的抗还原稳定性与耐污染能力，并结合原位表征手段深入揭示活性位点钝化与竞争性消耗的微观机制，为活性组分的再生与长效维持提供理论依据；另一方面，探索催化膜与电催化、光驱动等外场技术路径的深度耦合，有望进一步拓宽其在多组分复合污染体系中的适用场景，同时在膜结构设计层面兼顾催化活性组分与孔道结构的合理匹配，降低不可逆污染对膜内部结构的破坏。此外，面向实际工业运行工况，进一步优化膜反应器的结构设计，将有助于同步降低膜污染、提升分离与催化效率，为该技术体系实现更广泛的工业化应用提供新的方向。

参考文献

[1] Zhang G R, Jiang W Q, Xu N P. Design and fabrication of ceramic catalytic membrane reactors for green chemical engineering applications[J]. *Engineering*, 2018, 4: 848-860.

[2] Julbe A, Farrusseng D, Guizard C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors—overview and new ideas[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 181: 3-20.

[3] Wu H, Xie X Y, Sun L, et al. Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2019, 167: 115110.

[4] Wang Z G, Cao T J, Denisov N, et al. Catalytic mixed conducting ceramic membrane reactors for methane conversion[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5: 1868-1891.

[5] Lee W J, Bao Y P, Lim A, et al. Insights into the synergistic role of catalytic ceramic membranes for ozone and peroxymonosulfate activation towards effective recalcitrant micropollutant degradation and mineralization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132921.

[6] Lee W J, Bao Y P, Hu X, et al. Hybrid catalytic ozonation-membrane filtration process with CeO_x and MnO_x impregnated catalytic ceramic membranes for micropollutants degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 121670.

[7] Zhu B, He Y X, Kan S, et al. Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 378: 61-72.

[8] Violante V, Drioli E, Basile A. Catalytic ceramic membrane reactor design for hydrogen separation from inert gas via oxidation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 104: 11-17.

[9] Julbe A, Guizard C, Larbot A, et al. The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 77: 137-153.

[10] Lee M, Wang B, Kan L. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 503: 48-58.

[11] Liu Z K, Zhang G R, Dong X L, et al. Fabrication of asymmetric tubular mixed-conducting dense membranes by a combined spin-spraying and co-sintering process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 313-319.

[12] Kim J, Van der Bruggen B. The use of nanoparticles and nanotubes in polymeric and ceramic membrane structures: review of envisaged performance improvements for water treatment[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 2335-2349.

- [13] Kozhevnikov V L, Leonidov I A, Patrakeev M V. Ceramic membranes with mixed conductivity and their application[J]. Russian Chemical Reviews, 2013, 82: 772-785.
- [14] Zou Y, Jiang H, Liu Y F, et al. Highly efficient synthesis of cumene via benzene isopropylation over nano-sized beta zeolite in a submerged ceramic membrane reactor[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 49-56.
- [15] Wei K J, Wang Z, Ou C P, et al. A hybrid fluidized-bed reactor (HFBR) based on arrayed ceramic membranes (ACMs) coupled with powdered activated carbon (PAC) for efficient catalytic ozonation: A comprehensive study on a pilot scale[J]. Water Research, 2020, 173: 115536.
- [16] Wang X L, Liu Y L, Yang H T, et al. High-flux robust ceramic membranes functionally decorated with nano-catalyst for emerging micro-pollutant removal from water[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118281.
- [17] Bao Y P, Lee W J, Lim T T, et al. Pore-functionalized ceramic membrane with isotropically impregnated cobalt oxide for sulfamethoxazole degradation and membrane fouling elimination: Synergistic effect between catalytic oxidation and membrane separation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 37-46.
- [18] Alias S S, Harun Z, Abd L I S. Characterization and performance of porous photocatalytic ceramic membranes coated with TiO₂ via different dip-coating routes[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 11534-11552.
- [19] Li Q L, Ji R R, Shi J H, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO₂ nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209: 755-761.
- [20] 李达, 张军, 邵乐喜, 等. 超声喷雾热解法制备 TiO₂ 光催化自清洁陶瓷及其性能研究[J]. 材料研究与应用, 2010, 4: 613-617.
- [21] Anis S F, Lingo B S, Khalil M, et al. Electro-ceramic self-cleaning membranes for biofouling control and prevention in water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128395.
- [22] Zhang S, Yeo J Y J, Sunarso J, et al. Robust ceramic hollow fiber membrane reactor for dual syngas in-tandem production by coupling of CO₂-H₂O co-decomposition with CH₄ partial oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 512: 162553.
- [23] Chen Z, Gao Y, Guo Z, et al. Integrated reaction-separation in a pilot-scale catalytic membrane reactor for efficient continuous p-nitrophenol hydrogenation[J]. Green Energy & Environment, 2025, 10: 2321-2326.
- [24] Liu C H, Jiang X H, Sun Z Q, et al. Hierarchical ultrafiltration-catalysis ceramic membrane for enhanced oily wastewater treatment: the synergy effect between high-efficiency catalysis and separation[J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4: 2317-2328.

Recent Advances in Ceramic Catalytic Membrane Reactors

Wang Yixiao

Zhejiang Business Technology Institutet, Ningbo Zhejiang

Abstract: Focusing on recent research advances in catalytic-separation synergistic technologies for ceramic catalytic membrane reactors (CCMRs), this paper summarizes the development of ceramic membrane fabrication and structural tuning processes, including the sol-gel method, hollow fiber configuration design, and co-sintering. By coupling catalytic active sites with the selective separation capabilities of membrane pores, the simultaneous execution of reaction and separation processes is achieved. On this basis, the advantages of this technology in gas/liquid-phase selective synthesis and the efficient removal of recalcitrant micropollutants from water bodies are highlighted in terms of catalytic synthesis, degradation, and water pollution control, with a pilot-scale ceramic catalytic membrane reactor achieving 600 h of continuous operation at a conversion rate approaching 100%. Furthermore, the synergistic effects between catalytic oxidation and electrochemical processes in mitigating membrane fouling and achieving in-situ self-cleaning are systematically discussed, where electrolytic self-cleaning can restore membrane flux by 21–30% while achieving a kill rate of over 80% against typical bacterial strains. The deep integration of future novel catalytic materials with advanced membrane manufacturing techniques, coupled with external field-driven technologies, is expected to provide further possibilities for the industrial scaling of this technology system.

Keywords: ceramic catalytic membrane; catalytic and separation; wastewater treatment; membrane fouling mitigation