DOI:10.3969/j.issn.1671-024x.2026.04.001

中空纤维陶瓷膜介导微气泡制备与 CO_2 合成环状碳酸酯

王志刚[1],廖 芳[1],王明明[1],代淑梅[2],谭小耀[1],张 匀[1]
(1. 天津工业大学 化学工程与技术学院,天津 300387; 2. 中溶科技股份有限公司,河北 唐山 064099)

摘 要: 针对微气泡的可控制备及其在化学反应强化中的应用问题,采用中空纤维陶瓷膜构建非均相膜反应器用于微气泡的高效可控制备和快速表征,并探究其在 CO_2 合成环状碳酸酯中的应用性能;系统研究了膜长度、膜孔径、膜根数、液气比和气液方式对微气泡尺寸的影响规律。结果表明:在中空纤维陶瓷膜长度 15 cm、膜孔径 0.3 μm、单根膜、液气比 18、膜内进液体/膜外进气体的条件下,可连续制备直径为 46~152 μm 的微气泡;将该膜反应器装置应用于 CO_2 环加成反应合成环状碳酸酯,在常温常压下可以实现高达 81.9%的环氧氯丙烷转化率和 74.05%的环状碳酸酯产率。

关键词: 微气泡;非均相反应器;中空纤维陶瓷膜;CO_2 环加成反应
中图分类号: TQ031.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2026)04-0001-08

Microbubble generation mediated by hollow fiber ceramic membrane for the synthesis of cyclic carbonates from CO_2

Wang Zhigang[1], Liao Fang[1], Wang Mingming[1], Dai Shumei[2], Tan Xiaoyao[1], Zhang Yun[1]
(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Zhongrong Technology Corpoation Ltd., Tangshan 064099, Hebei Province, China)

Abstract: To address the challenges in the controllable preparation of microbubbles and their application in chemical reaction intensification, a heterogeneous membrane reactor was constructed using hollow fiber ceramic membranes for efficient controllable generation and rapid characterization of microbubbles. Furthermore, its application in the synthesis of cyclic carbonates from CO_2 was investigated. The effects of membrane length, pore size, number of membranes, liquid-to-gas ratio, and gas-liquid flow mode on microbubble size were systematically investigated. The experimental results showed that when the membrane length was 15 cm, the pore size was 0.3 μm, the single-layer membrane, the liquid-to-gas ratio was 18, and the liquid flowed inside the membrane while gas flowed outside, microbubbles with a diameter of 46-152 μm could be continuously generated. When this membrane reactor setup was employed for cyclic carbonate synthesis through CO_2 cycloaddition, epichlorohydrin conversion up to 81.9% and a cyclic carbonate yield of 74.05% could be obtained at ambient temperature and atmospheric pressure.

Key words: microbubbles; heterogeneous reactor; hollow fiber ceramic membrane; CO_2 cycloaddition reaction

微气泡技术凭借其小体积、大表面积等特性,显著强化气液传质过程,在废水处理中实现污染物高效去除[1],推动超声造影、靶向给药等在生物医学领域的应用[2-3],同时在化学反应强化领域也展现出了巨大潜力[4],通过增大微气泡的传质面积,可缩短反应时间并提高产率。

目前,微气泡的制备方法主要包括电解法[5]、溶解空气浮选法[6](DAF)、超声波法[7]、文丘里微泡发生器法[8]、气-液膜分散法[9]等。然而,这些传统方法普遍存在着生产效率较低、可控性差等问题。相比之下,气-液膜分散技术因其可控性好、能耗低、可重复性好及易于放大等优点,有望成为制备微气泡的新途径[10]。

气-液膜分散技术的核心在于膜材料选择,Kukizaki[11]采用多孔玻璃(SPG)膜证实膜孔径直接调控微

收稿日期: 2025-03-28
基金项目: 国家自然科学基金项目(22178271,22178269,22208009);河北省省级科技计划资助项目(246Z4602G)
通信作者: 王志刚(1982—),男,博士,教授,主要研究方向为无机膜反应器制备与工业应用。E-mail:wangzhigang@tiangong.edu.cn

气泡尺寸，表面活性剂可抑制聚并，但其高成本和复杂工艺限制应用；Zheng 等[12]发现金属膜通过提升流体流速可缩小微气泡尺寸（气体表观速度无显著影响），尽管金属薄膜具有成本低、制作简单等优点，但其微米级精度不足。近年来，陶瓷膜因均匀孔径、小孔结构及高孔隙率成为理想选择[13-15]。环状碳酸（CC）酯作为制备聚碳酸酯、锂电池电解质等的关键材料，其合成的重要途径是 CO_2 和环氧化物的环加成反应[16-17]。近年来，研究者通过开发新型多相催化剂（如金属有机框架、超交联多孔有机聚合物等）[18]，显著提升了 CO_2 环加成反应的催化活性与选择性。虽然环状碳酸酯可通过催化剂合成[19-21]，但合成过程大多需要高温高压，且反应效率低、耗时长；并且传统反应器（如釜式反应器）存在气液接触面积小、传质速率低等问题。现有研究聚焦微滴界面强化[22-24]，而基于膜反应器的强化研究未见报道。

基于此，本研究结合膜反应器和微气泡技术，采用中空纤维陶瓷膜构建非均相膜反应器，系统考察膜长度、膜孔径、膜根数、液气比及进气液方式等参数对微气泡尺寸的影响规律，并进一步研究该膜反应器在 CO_2 和环氧化物的环加成反应中的强化效果，为微气泡的可控制备及其在化学反应强化中的应用提供理论依据和技术支持。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

试剂：1-乙基-3-甲基咪唑鎓碘（[C1C2Im][I]）、苯酚（PhOH）、环氧氯丙烷（ECH）、氘代二甲基亚砜（DMSO-d_6）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP），均为分析纯，上海阿拉丁生化科技有限公司；CO_2（≥99.9%），天津市环宇气体有限公司；氧化钇稳定氧化锆粉（YSZ），上海卜微应用技术材料有限公司；N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），天津科密欧化学试剂有限公司；聚醚砜（PES），巴斯夫（上海）股份有限公司。

仪器：DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器，上海力辰邦西仪器科技有限公司；KSL-1700X 型高温箱式炉，合肥科晶材料有限公司；BT100-2J 型精密蠕动泵，保定兰格恒流泵有限公司；MS03130ZD 型高速工业相机，深圳市明视威科技有限公司；Phenom Prox 型扫描电子显微镜，飞纳科学仪器（上海）有限公司；Porolux1000 型毛细流孔径分析仪，比利时普罗美特公司；AVANCE AV 400MHz 型液体核磁共振波谱仪，德国布鲁克公司；Ultimate3000 型高效液相色谱仪，美国赛默飞世尔公司产品。

1.2　YSZ 中空纤维膜的制备

采用干/湿纺丝相转化法制备了 YSZ 中空纤维膜。首先将适量 PES 溶于 NMP 搅拌，制备成聚合物溶液，再加入 YSZ 粉体和一定量的 PVP，连续搅拌 48 h，形成均匀铸膜液。其中 PES、NMP 和 YSZ 的质量比固定为 1∶3.5∶6。铸膜液在 60~70 kPa 的氮气压力下，通过喷丝板（外径 2 mm，内径 1 mm）进行纺丝。自来水用作内、外凝固剂，内凝剂注射速率维持在 14 mL/min。挤出纤维通过 2 cm 的气隙并浸入水浴中。将所制得的中空纤维膜浸渍 24 h，以保证其完成相转变。中空纤维前驱体经过拉直烘干后，分段裁剪，每段长度控制为 30 cm；然后将其挂入高温箱式炉里，以 3.5 ℃/min 升温速率加热到 800 ℃，煅烧 1 h，以保证能完全除去有机物；随后以 2.5 ℃/min 的升温速率升温至 1 350 ℃，并保温 5 h，确保充分烧结；随后将其冷却到室温，从而获得最终的中空纤维膜。

1.3　微气泡制备

微滴反应装置如图 1 所示，主要由膜组件、蠕动泵、高速工业相机、空气发生器和 CO_2 气瓶组成。气泡摄影是在常温常压模拟系统上进行的。

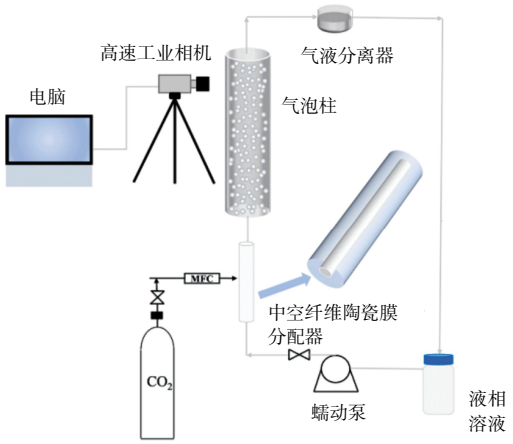


图 1　微滴反应装置

Fig.1　Device for microdroplet reaction

将外径 2 mm、内径 1 mm、膜长分别为 10、15、20 cm 的陶瓷中空纤维膜组成膜组件进行微气泡制备实验。将 YSZ 中空纤维膜的两端连接 2 个石英管，采用高温硅酮密封胶（可承受 350 ℃的高温）密封接头。将组装好的膜放置在 Φ10 mm × 400 mm 的石英管中，两端用 2 个 PTFE 密封头进行密封。液相（乙醇）由蠕动泵控制流量，气相（空气/CO_2）通过质量流量计调节。将内径 10 mm、长 20 cm 的玻璃管连接到膜组件的出口，在圆柱管顶端的轴向刻 1 mm 的刻度。采用液相剪切流调控膜表面微气泡生成，气相压力驱动空气穿透膜孔。

气液混合物经管道上升至分离器完成气液分离，液相通过三通阀返回乙醇储液系统循环，同时采用高速摄像机实时监测气泡动态。

1.4　中空纤维膜孔径测试

采用 Porolux1000 型毛细流孔径分析仪，通过泡点法对中空纤维陶瓷膜进行孔径分布测试，并采用 Phenom Prox 型扫描电子显微镜观察膜表面形貌。在泡点法的操作过程中，陶瓷膜首先被低表面张力（γ = 16 mN/m）的有机溶剂（Porefil）润湿。将浸湿的陶瓷膜孔充入液体，然后用气体吹扫。随着压力的增加，膜孔缩小，记录不同气体流量下湿膜和干膜的跨膜压差，根据毛细管压力方程，可以计算出膜的孔径大小：

$$D = 4\gamma\cos\theta/P \quad (1)$$

式中：D 为样品的孔隙直径；γ 为液体表面张力；θ 为接触角；P 为压力差。

1.5　气泡形态分析

气泡的形态由配备 200 倍显微镜头的高速工业相机捕获。在透明管道顶端放置 LED 高显摄影灯和摄像头。在实验中，对轴向附近的管道进行观察，以减小水平方向和靠近管壁的变形带来的误差。相机抓拍的图像经过自带的测量软件进行手动处理。在图像处理软件内，借助标尺对 1 mm 长度完成尺度校准；随后根据气泡所占像素与长度标尺的换算比例，计算得到气泡实际尺寸。一般情况下，选择 500 个气泡来获得气泡的尺寸分布和平均直径，以减少实验误差。

1.6　中空纤维膜反应器中的 CO_2 环加成反应

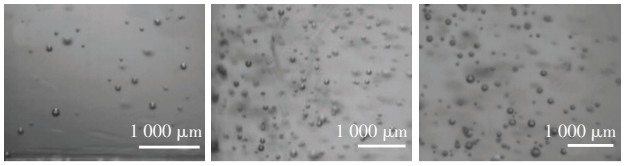
（1）低共熔溶剂（DES）的合成：将[C1C2Im][I]加入到含有 PhOH 的 Schlenk 瓶中，以 1∶1 的摩尔比简单混合，然后在 50 ℃下搅拌 1 h，将粗 DES 在 80 ℃下真空干燥 24 h，得到最终产物。

（2）环状碳酸酯的合成：在室温下将底物 ECH（1 mol）和 DES（0.5 mmol）混合物加入反应器中，循环进入膜反应器，常压下，改变液体流速和 CO_2 气体流速。同时，在相同条件下，用 10 μm 的不锈钢滤头与膜反应器作对比，反应后用高效液相色谱（C18 柱）检测环状碳酸酯的生成和 ECH 的转化。

2　结果与讨论

2.1　膜长度对气泡的影响

在膜组件装置中，气体和液体在膜的两侧流动，气相压力驱动气体通过微孔膜，在液相剪切作用下形成微气泡。传质过程包括 3 个连续的步骤：气体由主体气相扩散至膜外侧表面；随后经由膜孔扩散到气–液界面；继而溶解进入液相，并在液相内部进一步扩散。膜的孔径和长度可能会影响气泡尺寸。本文首先考察了不同膜长度（10、15、20 cm）对微气泡形态和尺寸的影响，结果如图 2 所示。在膜孔径为 0.6 μm、液气比为 12 的操作条件不变情况下，在几百微米的范围内可以观察到不同膜长度下的气泡形态。通过对气泡的统计分析，得到气泡直径分布图，如图 3 所示。



（a）膜长 10 cm　（b）膜长 15 cm　（c）膜长 20 cm

图 2　不同膜长度下高速工业相机拍摄微气泡

Fig.2　Microbubble images captured by high-speed industrial cameras for different membrane lengths

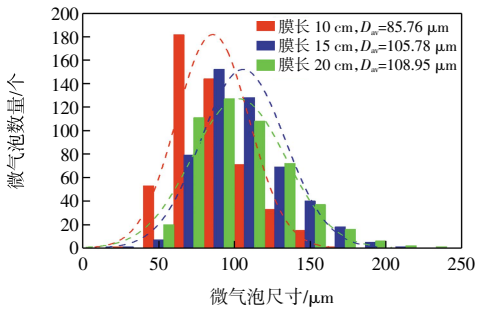


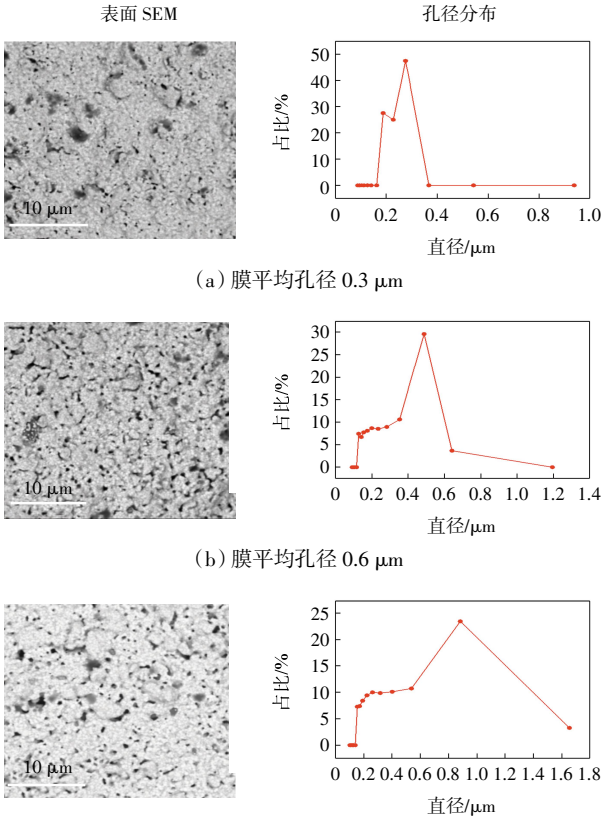
图 3　不同膜长度气泡尺寸分布

Fig.3　Bubble size distribution for different membrane lengths

由图 3 可以看出，大多数气泡直径分布在 30~200 μm 范围内，随着膜长度的增加，气泡尺寸分布变宽；膜长从 10 cm 增加到 15 cm 时，气泡平均直径（D_{av}）增加了 20.02 μm，而膜长从 15 cm 增加到 20 cm 时，气泡平均直径只增加了 3.17 μm。这可能是因为膜长 10 cm 时入口段边界层未充分发展，局部剪切力较高，气泡脱离尺寸较小且分布集中；膜长从 15 cm 到 20 cm 时，边界层增厚，剪切力沿膜长度方向逐渐降低，导致气泡尺寸分布变宽。而从气泡数量来看，膜长度越短，气泡数量越少。这可能是因为膜长 10 cm 时高剪切力促进气泡快速脱离，但停留时间短，气体供应区域有限，成核点少，导致气泡总数较少。膜长 15 cm 时剪切力适中，停留时间与成核频率达到平衡，气泡数量最多。膜长 20 cm 时下游区域剪切力不足，部分气泡合并或未完全脱离，气泡总数略有下降。因此，本文选择长度为 15 cm 的中空纤维陶瓷膜进行后续实验。

2.2　膜孔径对气泡的影响

图 4 所示为不同孔径陶瓷膜表面的 SEM 表征及孔径分布。由图 4 可以看出，陶瓷膜具有均匀的孔径分布。



（a）膜平均孔径 0.3 μm

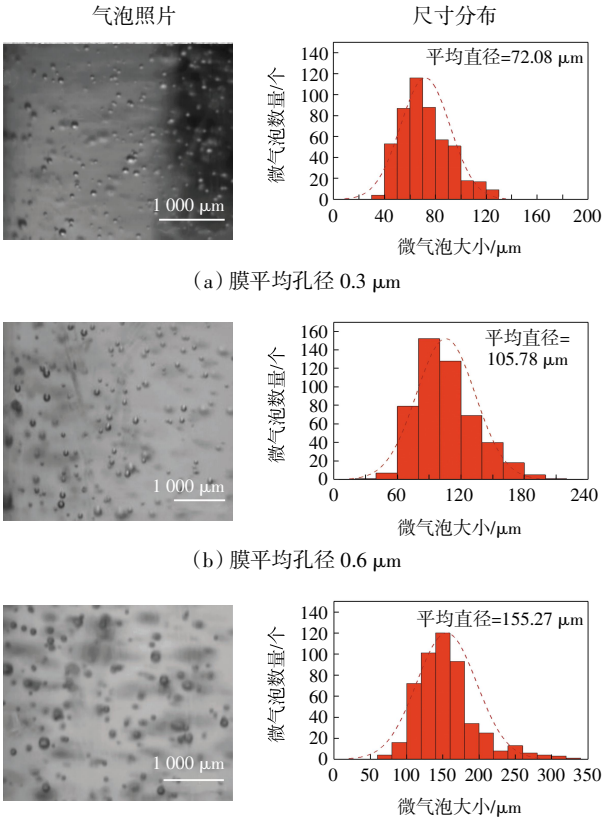
（b）膜平均孔径 0.6 μm

（c）膜平均孔径 1.1 μm

图 4　不同孔径陶瓷膜的表面形貌及其孔径分布

Fig.4　Surface morphology and pore size distribution of ceramic membranes with different pore sizes

采用孔径分别为 0.3、0.6、1.1 μm 的陶瓷中空纤维膜，考察膜孔径对气泡的影响，保持膜长 15 cm、液气比 12 不变，结果如图 5 所示。由图 5 可以看出，膜孔径显著影响微气泡尺寸与分布。微气泡的生成分为 2 个阶段：第 1 阶段，膜孔处形成初始气泡（尺寸近似等于孔径），随气体注入，内部压力增至临界值；第 2 阶段，液流剪切力使气泡增大直至脱离膜孔。较小孔径的膜因临界脱离压力更低，在相同流速下可生成更小气泡；对比大孔径膜，其气泡脱离时需克服更大的表面张力阻力，而液流剪切力的作用面积扩大导致有效剥离强度分散，气泡往往需积累更大体积才能脱离，造成尺寸分布范围拓宽。由图 5 可知，膜孔径为 1.1、0.6、0.3 μm 时，气泡尺寸分别为 73~325、29~206、31~127 μm，且 0.3 μm 膜生成的气泡轴向/径向分布更均匀，填充速度更快。综上，减小膜孔径可优化气泡尺寸与分布，故本文选用 0.3 μm 膜进行后续实验。



（a）膜平均孔径 0.3 μm

（b）膜平均孔径 0.6 μm

（c）膜平均孔径 1.1 μm

图 5　不同膜孔径下捕获的气泡照片和尺寸分布

Fig.5　Bubble photos and size distributions captured at different membrane pore sizes

2.3　不同膜根数对气泡的影响

保持膜孔径 0.3 μm、膜长度 15 cm、液气比 12 不变，考察了膜根数对微气泡生成特性的影响，如图 6 所示。由图 6 可知，在气液体积流量恒定时，膜根数增加显著改变气泡大小和数量：单根膜体系微气泡平均直径为 72.08 μm；当膜根数增至 2 根和 3 根时，气泡平均直径分别增大至 98.95 μm 和 142.24 μm。同时，由捕获的气泡照片可以看出，在 1 000 μm 内微气泡生成数量呈逆向递减趋势。在气液流量恒定条件下，增加膜根数导致微气泡平均直径增大而数量减少，其机制可从以下 3 个方面解释：流动特性方面，多根膜并联使单膜液相流速降低，削弱剪切作用，气泡脱离动力不足，边界层增厚形成低剪切区，加剧下游气泡滞留；气泡动力学方面，气体通量分散导致界面过饱和度下降，气液接触效率降低，新气泡成核减少，气体向现有气泡扩散促其膨胀，低剪切下脱离临界条件难以满足，气泡需更大体积挣脱膜孔；从聚结行为方面来看，相邻膜孔气泡因界面能累积和尾流作用合并，形成大于 100 μm 的二级结构，流动路径延长进一步放大聚结效应。

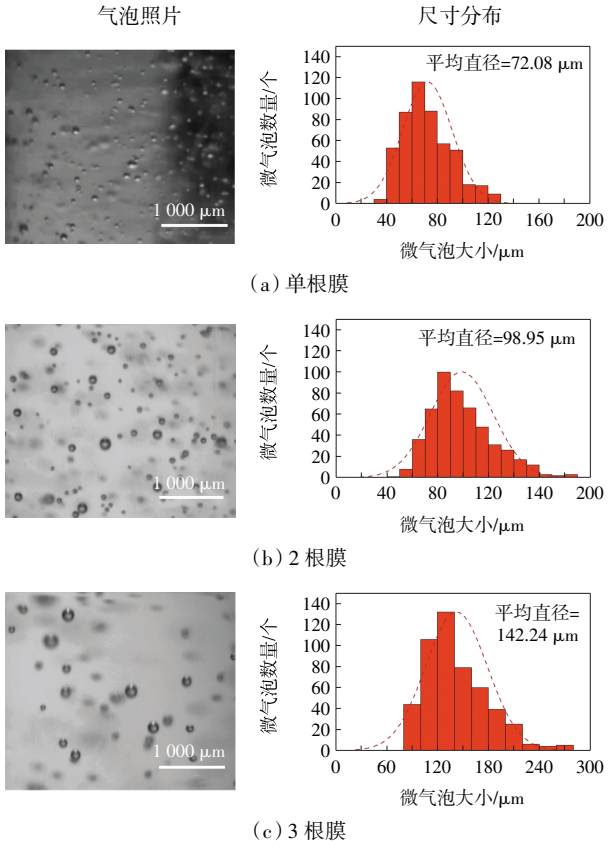


图 6　不同膜根数下捕获的气泡照片和尺寸分布

Fig.6　Bubble photos and size distributions captured with different membrane numbers

综上所述，多根膜体系通过剪切弱化、气体稀释及聚结诱导共同导致气泡粗化与数量衰减。单根膜因维持高剪切与独立成核环境，在尺寸控制与效率上更具优势，故本文选用单根膜进行后续实验。

2.4　不同液气比对气泡的影响

在保持膜孔径 0.3 μm、膜长度 15 cm 的条件下，系统探究液气比(6~24)对微气泡生成的影响。图 7 所示为不同液气比条件下气泡的尺寸分布，由图 7 可以看出微气泡尺寸呈现先降后升的非单调变化。当液气比从 6 增至 18 时，液相流速提升显著增强壁面剪切力，高速流动的液体迅速剥离膜孔处新生气泡，缩短其驻留时间并抑制持续生长，导致气泡平均直径从 90.62 μm 降至 62.58 μm。此阶段流动以层流或弱湍流为主，剪切剥离效应占主导，气泡脱离频率高且形态趋于标准球形，小尺寸气泡(< 50 μm)占比显著增加。然而，当液气比超过临界值 18 后，液相流速进一步升高引发流动状态转变：湍流强度骤增，高能涡旋和脉动扰动打破气液界面动态平衡，气泡表面振荡加剧；同时，过高的剪切应力虽能破碎部分气泡，却更易促使相邻气泡因碰撞频率增加而发生聚并。这种剪切与湍流的耦合作用导致“破碎–聚并”竞争失衡，聚并行为逐渐主导，平均直径反常回升至 71.55 μm(液气比 24)。

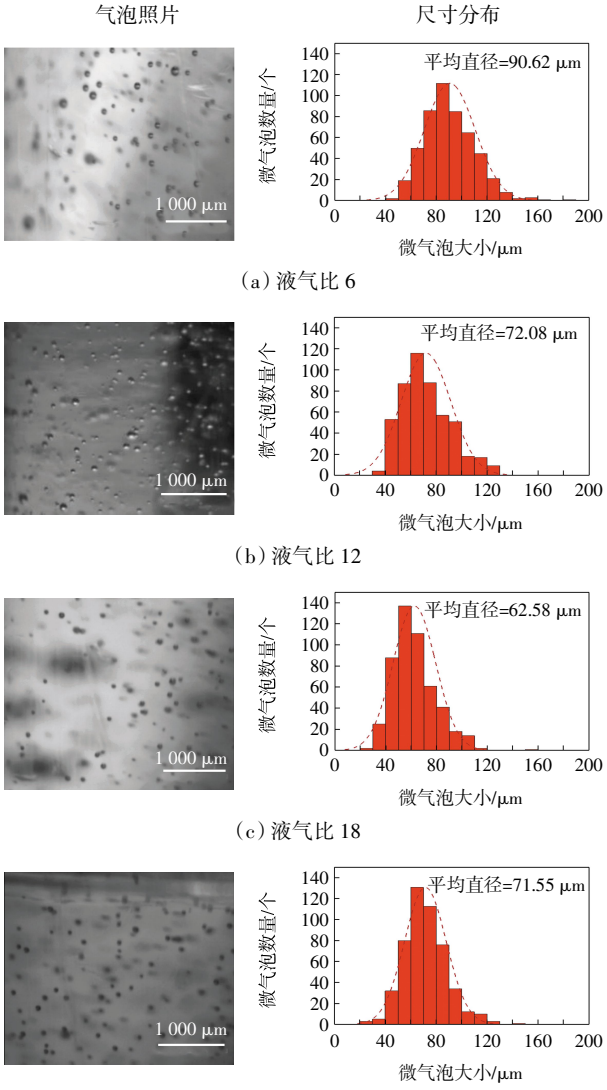


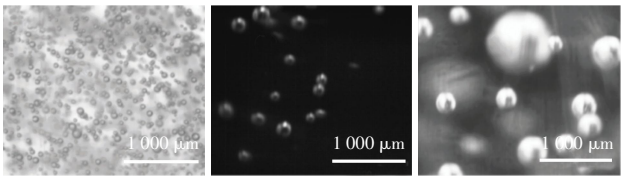
图 7　不同液气比下捕获的气泡照片和尺寸分布

Fig.7　Bubble photos and size distributions captured with different liquid–to–gas ratios

此外，实验观测到微气泡粒径始终稳定分布于 20~180 μm，70 μm 组分占比超 35%，这源于膜孔径对初始气泡成核的物理约束，以及剪切剥离与湍流扰动的动态平衡。膜孔限定了气泡的最小生成尺度，而液相剪切在抑制过度生长的同时，湍流能量通过局部涡旋的二次破碎和聚并效应调节尺寸分布，形成稳定的多模态特征。这一自调节特性为微气泡发生器的工艺优化提供了重要的参考依据。

2.5　气液流动方式对气泡的影响

在膜孔径 0.3 μm、膜长度 15 cm、单根膜和液气比 18 不变情况下，通过对比不同气液流动方式及发泡器作用下的微气泡生成特性，揭示气液界面调控对微气泡尺寸的关键影响，如图 8 和图 9 所示。



(a) 膜内液体膜外气体 (b) 膜内气体膜外液体　　(c) 发泡器

图 8　高速工业相机拍摄的微气泡

Fig.8　Microbubble image captured by high-speed industrial camera

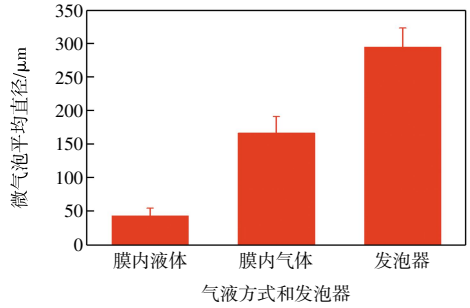


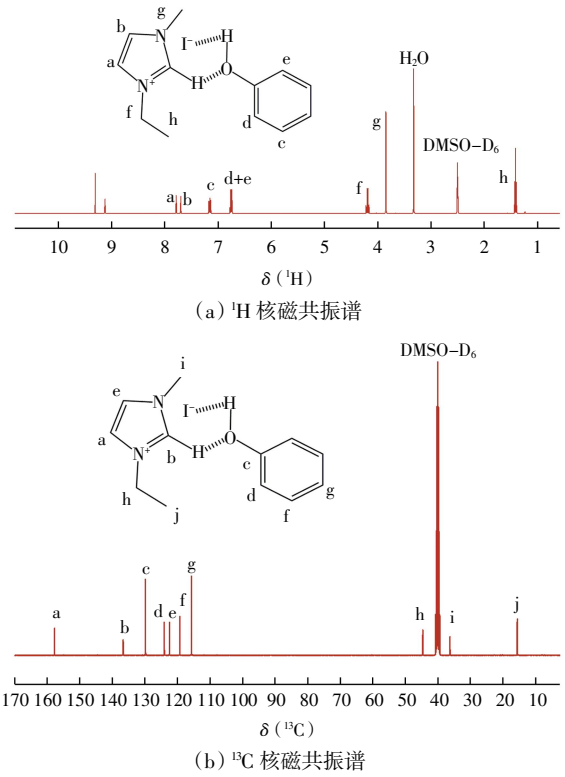
图 9　不同气液方式和发泡器对微气泡尺寸的影响

Fig.9　Influence of different gas-liquid modes and bubblers on microbubble size

由图 8 可以看出,膜内进液体和膜外进气体时,在 1 000 μm 内气泡数量最多最密集。由图 9 可知,膜内进液体/膜外进气体时,气泡的尺寸为 42.72 μm,膜内进气体/膜外进液体时,气泡尺寸为 166.13 μm,而发泡器气泡尺寸为 294.73 μm。微气泡尺寸差异的根源在于气液界面所受剪切场的动态调控能力。当采用膜内进液体/膜外进气体的逆流模式时，液相高速流经膜管内壁,形成强烈的定向剪切层,气体从膜外微孔渗透时被液流瞬时剥离,迫使气泡在极小尺度下脱离,同时逆流作用持续冲刷界面,抑制气泡驻留与合并,从而生成密集且均匀的亚 50 μm 级微气泡群(42.72 μm)。在膜内进气体/膜外进液体的顺流模式中,气液同向流动削弱了界面剪切强度，气泡在脱离前因液相拖曳力不足而持续生长,加之顺流方向的气泡尾迹相互干扰,易引发聚并,导致平均尺寸跃升至 166.13 μm。而发泡器体系因缺乏定向剪切,气泡主要通过湍流破碎形成,能量分布不均且缺乏界面稳定作用。高能涡旋虽能破碎部分气泡，但低频大涡旋主导区域的气泡因剪切不足而过度生长,同时脱离后的气泡在无序流场中频繁碰撞合并,最终形成以 294.73 μm 为主导的大气泡群。可见,逆向流动构型通过协同强化剪切-剥离机制，可实现亚 50 μm 级微气泡的高效制备。因此,本文选择膜内进液体/膜外进气体的流动方式。

2.6　中空纤维膜反应器中 CO_2 环加成反应

图 10 为 DES 的 DMSO-d_6 的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱,与文献[24]对比可知,化学位移和组成相同。化学位移 δ(^1H)：1.24~1.43(3H,t),3.85(3H,s),4.17~4.22(2H,m),6.73~6.78(3H,q),7.14~7.18(2H,t),7.70(1H,m),7.78(1H,m),9.12(2H,m);δ(^{13}C):15.60,36.25,44.63,115.69,119.26,122.45,124.04,129.83,136.69,157.77。



(a) ^1H 核磁共振谱

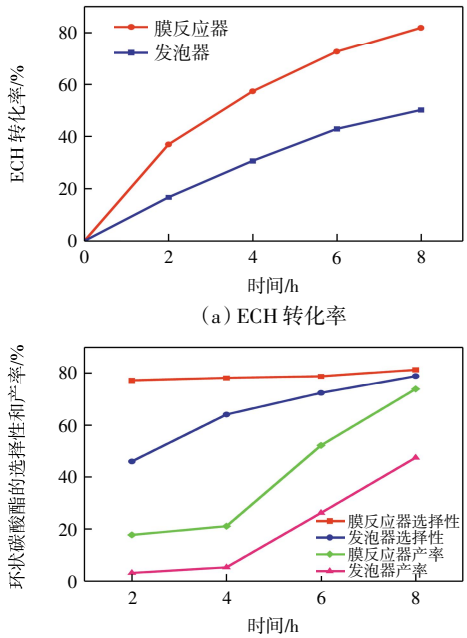
(b) ^{13}C 核磁共振谱

图 10　DES 的 DMSO-d_6 的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱

Fig.10　^1H and ^{13}C NMR spectra of DES in DMSO-d_6

在室温下研究膜反应器中 CO_2 合成环状碳酸酯反应,其 ECH 转化率、环状碳酸酯的选择性和产率如图 11 所示。由图 11 可见,在膜分散体系中 ECH 转化率达到 81.90%,显著高于传统发泡器体系的 50.16%;膜反应器中环状碳酸酯产率在 8 h 时达到 74.05%,而发泡器体系仅提升至 47.55%。值得注意的是,2 种体系的选择性均稳定在 80%,表明传质强化未改变反应路径。实验证实,与传统发泡器体系相比,膜反应器通过多孔陶瓷分散 CO_2 生成微气泡,延长停留时间并提高气含率,通过强化气液传质过程提升溶解态 CO_2 浓度，根据环状碳酸酯产率可知最终降低单位产物的 CO_2 消耗量 35.79%,显著提升了资源利用效率。

膜反应器中气体流速和液体流速对 ECH 转化率的影响如图 12 所示，二者协同调控 ECH 转化率。固定液体流速为 36 mL/min，气体流速从 2 mL/min 增至 18 mL/min 时,转化率由 67.96%升至 81.90%,这是由于微气泡总量增加强化了气液相界面接触;固定气体流速为 18 mL/min,液体流速从 12 mL/min 提至 36 mL/min



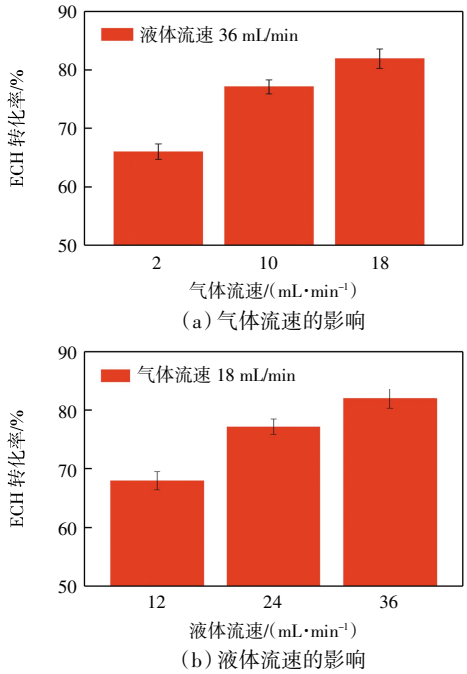
（a）ECH 转化率

（b）环状碳酸酯的选择性和产率

图 11　膜反应器和发泡器对反应性能的影响

Fig.11　Effects of membrane reactor and bubble generator on reaction performance

时，转化率由 66.03%升至 81.90%，这源于剪切力增强优化微气泡均匀性与气体滞留率。由此表明，气体流速与液体错流速度通过协同作用机制共同影响反应过程：气体通量增加直接强化反应物供给，而液体剪切力增强则通过调控微气泡特性优化传质动力学，二者的耦合效应使 ECH 转化率最高可提升至 81.90%。



（a）气体流速的影响

（b）液体流速的影响

图 12　气、液相流速对 ECH 转化率的影响

Fig.12　Influence of gas and liquid phase flow rates on conversion rate of ECH

3　结　论

本文采用中空纤维陶瓷膜进行微气泡的可控制备，利用高速工业相机对微气泡尺寸进行分析，实现了对微气泡尺寸的快速、准确表征；系统研究了不同气液方式对微气泡尺寸的影响，并与普通发泡器进行对比；构建 CO_2 环加成反应微液滴强化装置，考察了气液传质面积对反应的强化作用。结果如下。

（1）在膜长度 15 cm、膜孔径 0.3 μm 、单根膜以及液气比 18 时，可成功制备出直径为 46~152 μm 的微气泡。

（2）相同条件下，膜内进液体/膜外进气体时，气泡数量最多最密集，气泡尺寸为 42.72 μm，而普通发泡器产生的气泡尺寸为 294.73 μm。

（3）在膜反应器微滴强化装置实验中，常温常压 8 h 下 ECH 转化率达到 81.90%，环状碳酸酯产率达到 74.05%。

参考文献：

[1] Turhan K, Ozturkcan S A. Decolorization and degradation of reactive dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224: 1353.

[2] Hernot S, Klibanov A L. Microbubbles in ultrasound-triggered drug and gene delivery[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60(10): 1153-1166.

[3] Phillips L C, Klibanov A L, Wamhoff B R, et al. Targeted gene transfection from microbubbles into vascular smooth muscle cells using focused, ultrasound-mediated delivery[J]. Ultrasound in Medicine & Biology, 2010, 36(9): 1470-1480.

[4] Jiang H, Liu Y F, Xing W H, et al. Porous membrane reactors for liquid-phase heterogeneous catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(25): 8969-8990.

[5] Sakai O, Kimura M, Shirafuji T, et al. Underwater microdischarge in arranged microbubbles produced by electrolysis in electrolyte solution using fabric-type electrode[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(23): 231501.

[6] Takeda S, Matsuoka I, Shimoiizaka J. Fundamental study on dissolved-air pressure flotation of artificial fine hematite particles[J]. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, 1978, 94(1083): 335-340.

[7] Dijkmans P, Juffermans L, Musters R, et al. Microbubbles and ultrasound: From diagnosis to therapy[J]. European Journal of Echocardiography, 2004, 5(4): 245-256.

[8] Feng Y R, Mu H F, Liu X, et al. Leveraging 3D printing for the design of high-performance venturi microbubble generators[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(17):

8447–8455.

[9] Alliod O, Almouazen E, Nemer G, et al. Comparison of three processes for parenteral nanoemulsion production: Ultrasounds, microfluidizer, and premix membrane emulsification[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2019, 108(8): 2708–2717.

[10] Zhang H, Song N J, Yu T, et al. Process intensification in gas–liquid mass transfer by modification of reactor design: A review[J]. Energy Technology, 2023, 11(7): 2201495.

[11] Kukizaki M. Microbubble formation using asymmetric Shirasu porous glass (SPG) membranes and porous ceramic membranes: A comparative study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 340(1/2/3): 20–32.

[12] Zheng C, Zhao B C, Wang K, et al. Bubble generation rules in microfluidic devices with microsieve array as dispersion medium[J]. AIChE Journal, 2015, 61(5): 1663–1676.

[13] Liu Y C, Zhu H, Jiang H, et al. Liquid–phase hydrogenation of phenol in an advanced gas–liquid concurrent upflow fixed–bed reactor with membrane dispersion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(41): 15202–15214.

[14] Xie B Q, Zhou C J, Sang L, et al. Preparation and characterization of microbubbles with a porous ceramic membrane [J]. Chemical Engineering and Processing–Process Intensification, 2021, 159: 108213.

[15] Yu W, Li X Y, Yuan F Y. Effects of operating and structural parameters on removal of nitric oxide by oxidation in a ceramic hollow fiber membrane contactor[J]. Membranes, 2021, 11(9): 704.

[16] Chen H T, Fan L M, Zhang X T. Highly robust 3s–3d{CaZn}–organic framework for excellent catalytic performance on chemical fixation of CO_2 and Knoevenagel condensation reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(49): 54884–54892.

[17] Liao X, Pei B Y, Ma R X, et al. Hypercrosslinked ionic polymers with high ionic content for efficient conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. Catalysts, 2022, 12(1): 62.

[18] Qu T T, Duan X R, Ma Z W, et al. Experimental and theoretical investigation of phenylpyridine –based hypercrosslinked polymers for atmospheric CO_2 adsorption and fixation under solvent–/metal–free conditions[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 297: 120298.

[19] Gou H B, Ma X F, Su Q, et al. Hydrogen bond donor functionalized poly(ionic liquid)s for efficient synergistic conversion of CO_2 to cyclic carbonates[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(3): 2005–2014.

[20] Ji H, Naveen K, Lee W, et al. Pyridinium–functionalized ionic metal–organic frameworks designed as bifunctional catalysts for CO_2 fixation into cyclic carbonates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(22): 24868–24876.

[21] Liu Y, Cao Z, Zhou Z, et al. Imidazolium–based deep eutectic solvents as multifunctional catalysts for multisite synergistic activation of epoxides and ambient synthesis of cyclic carbonates[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2021, 53: 101717.

[22] Chamberlayne C F, Zare R N. Simple model for the electric field and spatial distribution of ions in a microdroplet[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(18): 184702.

[23] Urbani D, Rovegno C, Massi A, et al. Efficiency in CO_2–utilization strategies: The case of styrene carbonate synthesis in microdroplets conditions[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2023, 67: 102328.

[24] Zheng L Z, Liu X M, Yang G Q, et al. Highly efficient synthesis of cyclic carbonates via deep eutectic solvents from CO_2 at the gas–liquid interface of microdroplet under atmospheric pressure condition[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 289: 119867.

本文引文格式：

王志刚, 廖芳, 王明明, 等. 中空纤维陶瓷膜介导微气泡制备与 CO_2 合成环状碳酸酯[J]. 天津工业大学学报, 2026, 45(4): 1–8.

Wang Zhigang, Liao Fang, Wang Mingming, et al. Microbubble generation mediated by hollow fiber ceramic membrane for the synthesis of cyclic carbonates from CO_2[J]. Journal of Tiangong University, 2026, 45(4): 1–8(in Chinese).

（责任编辑：孙广宇）