

应用微反应器合成碳酸丙烯酯的工艺与模拟

贺同强¹, 李明燃², 蒋宾伟¹, 任伟民^{2*}

(1. 中海油石化工程有限公司, 山东 济南 250000; 2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 应用分子内双功能催化剂, 设计了利用环氧丙烷和 CO₂ 偶合反应合成碳酸丙烯酯 (PC) 的连续微通道工艺。考察了催化剂用量、反应温度、反应压力、CO₂ 与环氧丙烷物质的量比对 PC 收率的影响, 通过 Fluent 软件模拟微通道中气液混合情况, 研究了不同工况对环氧丙烷与 CO₂ 混合效果的影响。结果显示, 即使在较温和条件 (120 °C、1.5 MPa) 和催化剂用量为 0.5‰ (以环氧丙烷物质的量为基准, 下同) 下, 环氧丙烷仍可高效地转化为 PC, 反应 30 s 环氧丙烷转化率可达 78%。在相同条件下, 微通道反应工艺转化速率是传统釜式反应工艺的 1.8 倍, 表明所设计的微通道反应工艺对反应过程中气液混合传质具有显著强化作用, 影响气液混合的关键因素为气体扰动。

关键词: 微反应器; CO₂; 环状碳酸酯; 气液混合; Fluent 模拟; 精细化工中间体

中图分类号: TQ225.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0441-07

Synthesis process and simulation of propylene carbonate in microreactor

HE Tongqiang¹, LI Mingran², JIANG Binwei¹, REN Weimin^{2*}

(1. CNOOC Petrochemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250000, Shandong, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: A continuous microreactor process for propylene carbonate (PC) synthesis via coupling reaction of propylene oxide and CO₂ was designed using an intramolecular bifunctional catalyst. The effects of catalyst dosage, reaction temperature, reaction pressure, and molar ratio of CO₂ to propylene oxide on PC yield were then investigated. Moreover, the influence of different working conditions on the mixing effect of propylene oxide and CO₂ were analyzed based on Fluent simulation of the gas-liquid mixing in the microchannel. The results showed that propylene oxide could be efficiently converted to corresponding PC even at mild conditions (120 °C, 1.5 MPa), lower catalyst dosage 0.5‰ (based on the amount of substance propylene oxide, the same below) with a conversion rate of 78% within 30 s. Under the same conditions, the conversion rate of the microchannel reaction process was 1.8-fold that of the traditional kettle reaction process, indicating significant enhancement of gas-liquid mass transfer in the designed microchannel reaction process. The gas disturbance played a key role in gas-liquid mixing.

Key words: microreactor; CO₂; cyclic carbonate; gas-liquid mixing; Fluent simulation; fine chemical intermediates

2021 年, 中国正式开始碳达峰、碳中和的双碳方针实施工作, 一方面要做到节能减排, 另一方面需要对二氧化碳 (CO₂) 进行捕集并利用, 实现 CO₂ 资源化利用已成为当前双碳布局的最佳出路^[1-2]。由环氧烷烃与 CO₂ 偶合合成环状碳酸酯是目前实现 CO₂ 向高附加值产品转化为数不多的有效优质方案^[3-4]。例

如, 可由环氧丙烷 (PO) 与 CO₂ 偶合合成碳酸丙烯酯 (PC), 再由 PC 与甲醇酯交换得到碳酸二甲酯 (DMC)。一方面, 该方案 CO₂ 利用率高; 另一方面, PC、DMC 等碳酸酯系列产品为锂离子电池电解质重要组成部分, 所占质量分数达 80%。随着中国大力发展新能源, 锂离子电池电解质的用量与日俱增, 利用

收稿日期: 2022-06-08; 定用日期: 2022-10-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220537

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助 (DUT20TD111)

作者简介: 贺同强 (1983—), 男, 高级工程师, E-mail: hetq@cnooc.com.cn。联系人: 任伟民 (1981—), 男, 教授, E-mail: wmren@dlut.edu.cn。

CO₂ 合成 PC、DMC 极具商业价值与示范意义^[5-6]。

目前,工业上通过 CO₂ 与 PO 反应合成 PC 以传统高压工艺为主,采用四乙基溴化铵或碘化钾等作为催化剂,反应在 150~160 °C、3~4 MPa 条件下进行,温度、压力较高,导致能耗高,且存在环氧烷烃爆聚、爆炸等安全隐患。存在传统催化剂依赖高温高压,CO₂ 与环氧烷烃偶合反应为气液反应过程,常规釜式、管式反应器传质传热受限等问题^[7-8]。

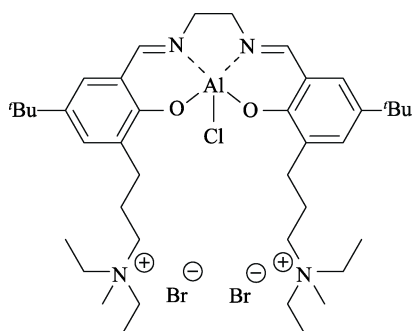
科研工作者对用于 CO₂ 与环氧化物偶合反应的催化剂开展了大量研究,如金属氧化物、碱金属盐、有机碱、离子液体、金属配合物等^[9-13]。其中,具有分子内路易斯酸碱双位点的多功能金属配合物催化剂是高活性均相催化剂^[14],其分子内协同催化效果远高于金属配合物催化剂搭配季铵盐助催化剂的双组分体系催化效果。微流控技术作为优秀的过程强化技术在精细化工合成等领域备受青睐,用于解决 CO₂ 与环氧烷烃气液反应过程的传质传热问题是实现碳酸酯安全高效连续化生产的极佳方案^[15-17]。

本课题组已进行了应用微反应器的环氧氯丙烷与 CO₂ 偶合反应合成氯代环状碳酸酯的研究^[18],但对微通道中气液混合过程的作用情况与机理并不清晰,且氯代碳酸丙烯酯的市场需求量远小于 PC 市场需求量,PO 偶合反应工业应用更具市场需求导向。因此,本文设计连续微通道反应方案,应用分子内双功能催化剂进行了 CO₂ 与 PO 偶合反应合成 PC 的工艺,并侧重于建立微通道模型,利用计算机仿真软件 Fluent 进行模拟求解^[19-20],对微通道工况下 CO₂ 与 PO 的混合情况进行探究,实现连续化气液偶合反应工艺解决高温高压以及安全问题的同时,阐明气液在微通道中的混合机制与影响因素,为开展 PO、CO₂ 偶合反应合成 PC 的连续化反应工艺优化与放大生产提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CO₂ (质量分数 99.9%), 光明特气有限公司; PO、PC, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 双功能催化剂 (自制^[14], 结构如下所示)。



LC3000 高压液相色谱泵, 北京创新通恒公司; D07-11C 气体质量流量计, 北京七星华创公司; IMM-SIMM-V2 微反应器, 德国 Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM) 公司 (结构及混合示意图如图 1 所示); 延时管线 (自制, 1/16 英寸、316 L 不锈钢管, 长 0.4 m, 容积为 0.79 mL); 恒温油浴锅、背压阀、温度压力检测系统, 大连微凯化学公司; GC9790 II 气相色谱仪, 浙江福立分析仪器有限公司。CO₂ 与 PO 偶合反应装置如图 2 所示。

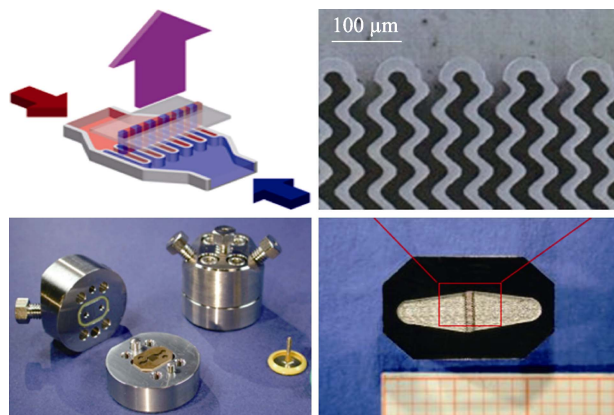
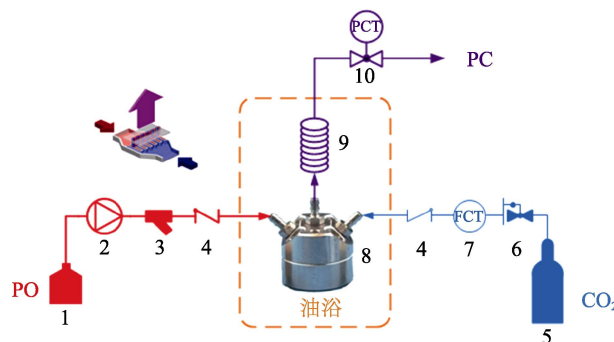


图 1 IMM-SIMM-V2 微反应器结构及混合示意图
Fig. 1 Structure and schematic diagram of mixing diagram of IMM-SIMM-V2 microreactor

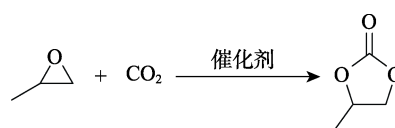


1—PO 罐; 2—色谱泵; 3—过滤器; 4—单向阀; 5—CO₂ 气体钢瓶; 6—减压阀; 7—气体质量流量控制器; 8—微反应器; 9—延时管线; 10—背压阀

图 2 CO₂ 与 PO 偶合反应微通道反应装置
Fig. 2 CO₂ and PO coupling reaction microchannel reaction device

1.2 实验过程

偶合反应式如下所示。



将双功能催化剂溶于含有少量 PC 的 PO 中 (0.43 g 催化剂、5.1 g PC、58 g PO, 催化剂用量为 PO 物质的量的 0.5%), 放入图 2 所示 PO 储罐, 通过

色谱泵将其打入反应系统, 调节进料速度为 0.1 g/min; CO₂ 从气体钢瓶经减压阀、气体质量流量控制器连入反应系统, 控制 CO₂ 流量 53 mL/min (标况流量), 为 PO 进料物质的量的 1.5 倍; 两相在微反应器中混合反应, 并经延时管线充分反应。实验过程中, 微反应器通过恒温油浴锅控温 (120 °C), 操作压力 (1.5 MPa) 由背压阀调节。通过定时收集反应液, 负压脱除 CO₂、PO 后称重计算反应收率。

由于在微反应器内 CO₂ 气体流量远大于液相流量, 并且随着反应进行 CO₂ 不断消耗, 气体流量减小, 因此按照 PO 完全消耗后剩余的 CO₂ 流量计算反应液流量, 用延时管线总容积除以该流量得到反应停留时间, 停留时间仅反映了工艺设计的情况, 无法代表实际反应时间, 实际反应时间小于停留时间, 但采用相同计算方法评估平行实验结果, 规律有效^[21]。本例中工况下 CO₂ 流速为 5.1 mL/min, 反应后剩余的反应液流量为 1.7 mL/min, 因此停留时间约为 30 s。调整气液流量与延时管线的长度即可得到不同停留时间的反应结果。

1.3 测试与表征

气相色谱: HP-5 型毛细管柱 (30 m×0.23 mm×0.5 μm)。柱温: 程序升温, 初始温度 30 °C, 维持 3 min; 20 °C/min 的升温速率升到 80 °C, 维持 5 min; 50 °C/min 的升温速率升到 150 °C, 维持 5 min。进样器: 200 °C。FID 检测器: 230 °C。载气: 氮气。氮气压力: 0.12 MPa。氢气压力: 0.05 MPa。空气压力: 0.05 MPa。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对 PC 收率的影响

控制反应温度 120 °C、反应压力 1.5 MPa、CO₂ 进料速度为 PO 进料物质的量的 1.5 倍, 考察了催化剂用量对产物 PC 收率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着催化剂用量的增加, 反应速率加快, 在催化剂用量 0.2‰ (以 PO 物质的量为基准, 下同) 下, 停留时间 30 s 时, PC 收率达到 60%。提高催化剂用量至 0.5‰, 停留时间 30 s 时 PC 收率达到 78%, 继续提高催化剂用量至 1‰, 停留时间 30 s 时 PC 收率达到 90%。表明 PC 收率与催化剂用量呈正相关, 并且随着停留时间的延长, PC 收率增加, 催化剂用量为 1‰、停留时间 50 s 时, PC 收率大于 99%。另外, 在常规釜式反应器中催化剂用量为 0.2‰、120 °C、1.5 MPa 条件下, 反应 30 s 时 PC 收率仅为 33%, 而相同条件下微反应器中 PC 收率达到 60%, 实现了低催化剂用量下的快速反应, 反应速率为常规釜式工艺的 1.8 倍。由于 1‰ 催化剂用量下反应过快, 不利于对规律的展现, 因此本文选

取 0.5‰ 催化剂用量、30 s 停留时间为模型反应条件进行后续研究。

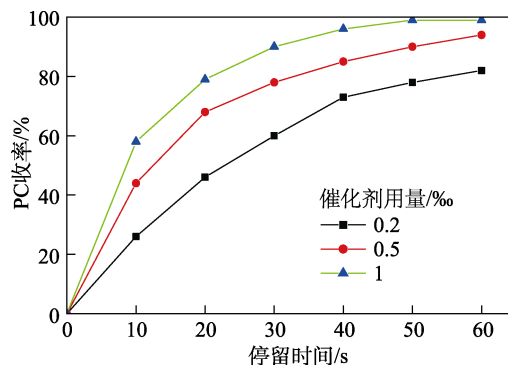


图 3 不同催化剂用量下 PC 收率随停留时间的变化
Fig. 3 Change of PC yield with residence time under different catalyst dosages

2.2 反应温度对 PC 收率的影响

控制催化剂用量为 0.5‰、反应压力 1.5 MPa、CO₂ 进料速度为 PO 进料物质的量的 1.5 倍, 30 s 停留时间下不同温度对产物收率的影响如表 1 所示。由表 1 可知, 较低温度 (80 °C) 下反应活性相对较低, PC 收率只有 35%。提高温度至 100 °C 反应活性大幅提高, PC 收率达到了 67%。进一步提高温度至 120 °C, PC 收率达到 78%, 140 °C 下收率为 84%, 当温度达到 120 °C 后升高温度对产物产率的提升程度逐渐减小。双功能催化剂在 120 °C 下的高活性实现了 PC 与 CO₂ 在温和条件下的高效偶合反应制备 PC, 并且经气相色谱检测, 80~140 °C 下 PC 选择性均达到了 99% 以上, 无副反应发生, 证实了微反应技术短停留、高效反应下的精准选择特性。

表 1 反应温度对 PC 收率的影响
Table 1 Effect of reaction temperature on PC yield

	反应温度/°C			
	80	100	120	140
PC 收率/%	35	67	78	84

2.3 反应压力对 PC 收率的影响

通过调节背压阀改变系统压力, 控制催化剂用量 0.5‰、反应温度 120 °C、CO₂ 进料速度为 PO 进料物质的量的 1.5 倍, 30 s 停留时间下不同压力对反应影响情况如图 4 所示。由图 4 可知, 在反应压力 0.9 MPa 下, PC 收率仅为 56%, 反应压力为 1.2、1.5 MPa 下, PC 收率分别达到 70%、78%, 1.2 MPa 以下提高反应压力对产物收率提升作用明显。这是因为高压下提高了 CO₂ 在 PO 与 PC 中的溶解度, 加快了气液反应进行。反应压力为 2 MPa 下, PC 收率为 82%, 继续提高压力 PC 收率几乎不变, 证实微反应技术对气液混合传质强化的效果显著, 相较于

釜式反应压力 (2.5~4.0 MPa), 微反应技术可使反应压力更小。

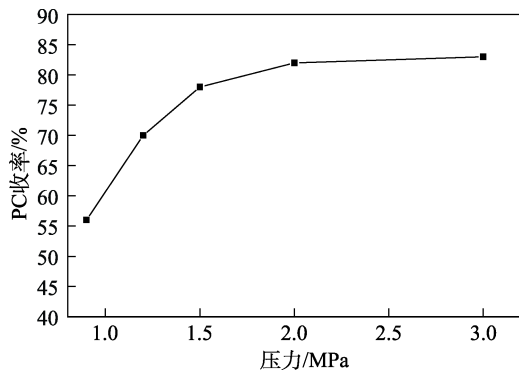


图 4 反应压力对 PC 收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction pressure on PC yield

2.4 CO₂ 与 PO 物质的量比对 PC 收率的影响

通过调节 CO₂ 与 PO 的流量控制两者比例, 在催化剂用量 0.5%、反应温度 120 °C、压力 1.5 MPa、30 s 停留时间下, 考察了 CO₂ 与 PO 物质的量比对反应的影响情况, 结果如表 2 所示。

表 2 CO₂ 与 PO 物质的量比对 PC 收率的影响

Table 2 Effect of the molar ratio of CO₂ to PO on PC yield

	$n(\text{CO}_2)/n(\text{PO})$			
	1.2	1.5	2.0	3.0
PC 收率/%	72	78	79	78

表 2 中, PO 进料速度为 0.1 g/min、CO₂ 流量为 53 mL/min 时, CO₂ 与 PO 物质的量比为 1.5, PO 进料速度不变, 调节 CO₂ 流量分别为 42、71、106 mL/min 时, CO₂ 与 PO 物质的量比分别为 1.2、2.0、3.0 倍。如表 2 所示, CO₂ 为 PO 物质的量的 1.2 倍、1.5 倍时, PC 收率分别为 72%、78%, 继续提升 CO₂ 流量, 产物收率提升较小。由于实际反应时间受 CO₂ 流量影响较大, 过多的 CO₂ 会导致反应液快速吹出, 提高 CO₂ 比例后为了保证停留时间不变, 需搭配更长的延时管线, 这在工艺放大过程中为不利因素。反之, CO₂ 过量较少或不过量会导致随着反应进行 CO₂ 浓度不足, 反应活性大幅降低。因此, 选择 CO₂ 用量为 PO 物质的量的 1.5 倍最为合理。

2.5 Fluent 模拟

利用 Fluent 软件对微通道中气液混合情况进行模拟, 并考察不同工况对 PO 与 CO₂ 混合效果的影响, 从而进一步了解交叉指型微通道的混合情况, 与实验结果进行比较分析。

2.5.1 简化建模与网格划分

对交叉指型微通道进行简化建模, 在不影响模拟结果的情况下减少运算量, 本次模拟以中面为界建立

了 1/2 模型, 将中面设置为对称面。模型中进出口界面尺寸均为 45 μm×45 μm, 混合通道的厚度为 60 μm, 通道长度设定为 5000 μm, 模型如图 5 所示。

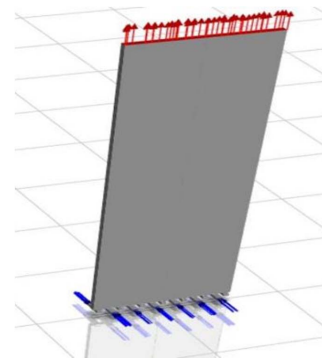


图 5 模型详图

Fig. 5 Model details

本次模拟对象尺寸较为规整, 网格进行划分时均采用了六面体网格, 为了更好地反映混合过程, 对进、出口处进行了局部网格加密, 为减少运算量同时保证模拟精度, 在远离进口处增大网格尺寸。经网格无关性验证后, 最终确定模型的节点数为 468468 个, 单元数为 433160 个, 网格情况如图 6 所示。

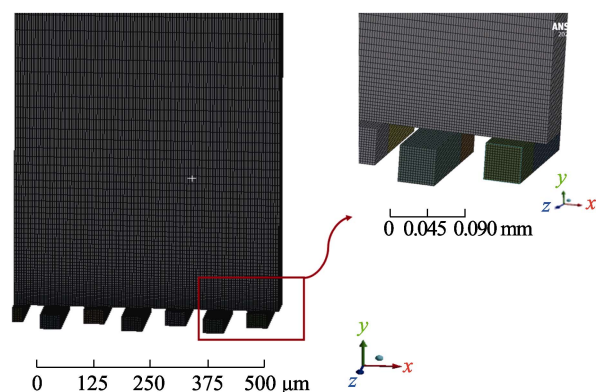


图 6 网格详图

Fig. 6 Grid details

2.5.2 求解策略

通过计算得知模拟工况下, PO、CO₂ 混合流体进出口的雷诺数均在 300 以下, 为层流阶段, 所以黏性模型选择层流。仅考虑气液两相混合, 混合模型选用 Mixture 模型, 第一相设置为 CO₂, 第二相设置为 PO (液态), 表面张力系数设置为固定值 0.0252 N/m。同时考察了不同 PO 颗粒直径对模拟结果的影响, 发现当 PO 颗粒直径减小到 1×10⁻⁵ mm 以后, 出口处混合效果变化不大。因此, 可以认为以上求解策略能够比较准确地反映两相混合的过程。以 PO 浓度标定的典型迹线图如图 7 所示, 红色流体为 PO, 蓝色为 CO₂, 在经过微通道交叉结构后实现 CO₂ 对 PO 的充分包裹, 形成微尺寸混合流,

最终汇集实现宏观充分混合。

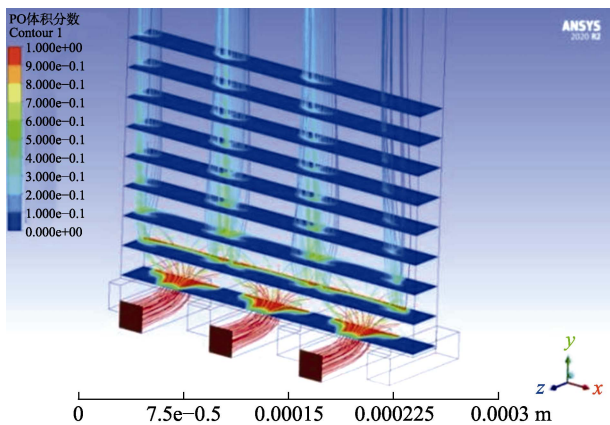


图 7 PO 流动的迹线图

Fig. 7 Trace diagram of PO flow

通过 Fluent 表面积分工具中的均匀性指数对不同面域内物质的混合效果进行表征。均匀性指数描述了特定表面上特定物理量的变化情况, 1 为最大值。均匀性指数能够采用面积或质量进行衡量, 本次采用面域 (Area-weighted) 均匀性指数捕捉 PO 百分比的变化, PO 摩尔分数 (ϕ) 的面域均匀性指数 (γ_a) 利用式 (1)、(2) 进行计算。

$$\gamma_a = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(\phi_i - \bar{\phi}_a) A_i]}{2|\bar{\phi}_a| \sum_{i=1}^n A_i} \quad (1)$$

$$\bar{\phi}_a = \frac{\sum_{i=1}^n \phi_i A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \quad (2)$$

式中: γ_a 为面域均匀性指数; i 为一个拥有 n 个网格面的网格面索引; $\bar{\phi}_a$ 为整个表面 PO 摩尔分数的平均值, %; A 为面积, mm^2 。

2.6 模拟结果与讨论

分别对表 3 中 7 种工况进行数值模拟, 并求解了距离进口 100、150、200、250、300、350、400、450、1000、2000、3000、4000 μm 这 12 个界面上的均匀性指数, 模拟结果如图 8 所示。

从图 8 中可以看出, 在距离进口 300 μm 范围内, 截面上均匀性指数变化较大, 主要是由两种介质刚进入混合通道时相互冲击形成的不稳定流动所致。流动到 300 μm 截面以后随着流动的延伸, 各工况的均匀性指数开始增大, 说明在此阶段提高混合的距离是提高混合效果的有效手段。7 种工况中工况 3 的混合效果最好, 工况 4 (整体流量减半) 的混合效果最差。

表 3 模拟工况列表

Table 3 List of simulated working conditions

工况	PO 流量/ (mL/min)	CO ₂ 流量 ^① / (mL/min)	出口压力/ MPa	说明
1	1.2	540	1.5	CO ₂ 为 PO 物质的量的 1.4 倍
2	1.2	464	1.5	CO ₂ 为 PO 物质的量的 1.2 倍
3	1.2	773	1.5	CO ₂ 为 PO 物质的量的 2.0 倍
4	0.6	270	1.5	整体流量减半, CO ₂ 为 PO 物质的量的 1.4 倍
5	2.4	1080	1.5	整体流量增加一倍, CO ₂ 为 PO 物质的量的 1.4 倍
6	1.2	540	1.2	压力减小, CO ₂ 为 PO 物质的量的 1.4 倍
7	1.2	540	2.0	压力增大, CO ₂ 为 PO 物质的量的 1.4 倍

① CO₂ 流量为标况流量。

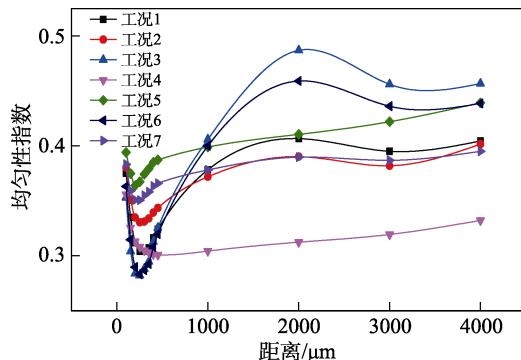


图 8 不同工况下各截面处的均匀性指数

Fig. 8 Uniformity index at each section under different working conditions

以工况 1 为基础对照, CO₂ 流量对混合效果的影响如图 9 所示。

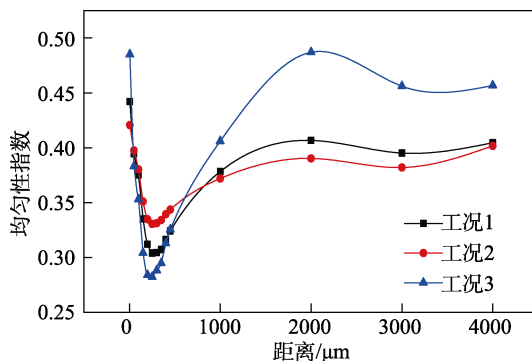


图 9 CO₂ 流量对混合效果的影响

Fig. 9 Effect of CO₂ flow rate on uniformity index

通过对比工况 1、2、3 可知, PO 流量恒定时, 提高 CO₂ 流量会提升气液混合效果, 并且该效果随着 CO₂ 与 PO 物质的量比的增大而更加明显, 这可能是因大大过量的 CO₂ 气体增强了扰动所致。

整体流量对混合效果的影响如图 10 所示。对比工况 1、4、5 可知, 提升流量可以提高混合效果, 这可能是因为同步提高 CO₂ 与 PO 流量时, CO₂ 流量远大于 PO 流量, 增强了扰动。

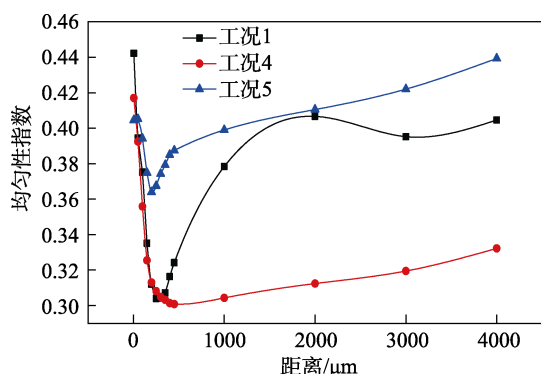


图 10 整体流量对混合效果的影响

Fig. 10 Effect of total flow rate on uniformity index

图 11 反映了操作压力对混合效果的影响。对比工况 1、6、7 可知, 随着压力的升高, 混合效果反而降低, CO₂ 气体会随着压力升高而压缩, 导致 CO₂ 在工况中的实际流量降低。因此, 扰动效果变差。

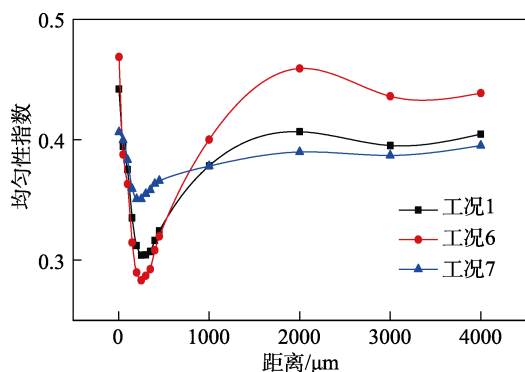


图 11 操作压力对混合效果的影响

Fig. 11 Effect of operating pressure on uniformity index

综上, 通过模拟结果可知, 微通道内 PO 与 CO₂ 混合效果主要受 CO₂ 影响, 气体的大通量与扰动会加强混合效果。但在实际反应过程中, 气体流量不能无限增大, 过多的 CO₂ 气体会导致反应液快速吹出, 无法满足足够的停留时间或延时管线过长无法适用于放大生产, 因此 CO₂ 流量要依据实际情况来选择。

另外, 目前的模拟存在局限, PO 在工况条件下为气液平衡状态, CO₂ 在反应液中也具有一定溶解性, 随着反应进行 CO₂ 的消耗也会导致反应液在通

道内停留时间延长, 以上均会导致实际混合效果与模拟结果的偏差。不过本部分模拟工作仍展示了交叉指型微通道反应器中物料混合的模式, 并说明了影响气液混合的关键因素为气体扰动。因此, 在后续工艺放大过程中可考虑提高 CO₂ 流量, 利用气体循环回用等手段进一步增强 CO₂ 的扰动, 以实现 PO 的快速充分转化。

3 结论

采用分子内双功能催化剂进行微反应技术下的 CO₂、PO 偶合反应合成 PC, 通过实验证实微反应技术对气液混合传质强化的良好效果, 实现最优条件 (120 °C、1.5 MPa 以及 0.5% 催化剂用量) 下的连续化反应工艺, 并通过模拟对微通道内气液混合状况进行探究, 证实气体流量与扰动对气液混合效果的影响, 即 CO₂ 流量及扰动越大, 反应过程中的气液混合越充分, 反应效率越高。

参考文献:

- [1] GUO X F (郭雪飞), SUN Y Z (孙洋洲), ZHANG M J (张敏吉), *et al.* Discussion on technical approaches of carbon dioxide resource utilization in oil and gas industry[J]. International Petroleum Economics (国际石油经济), 2022, 30(1): 59-66.
- [2] ZHU W Q (朱维群), WANG Q (王倩), TANG Z (唐震), *et al.* Discussion on engineering technologies to the resource utilization of carbon dioxide[J]. Chemistry Bulletin (化学通报), 2020, 83(10): 919-922.
- [3] LI S (李闪). New ways of carbon dioxide resource utilization[J]. Industrial Safety and Environmental Protection (工业安全与环保), 2021, 47(S1): 104-106.
- [4] XUE J W (薛靖文), CHANG H G (常宏岗), HE J L (何金龙), *et al.* Research progress of CO₂ utilization in organic synthesis[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工), 2022, 51(2): 36-45.
- [5] FENG J W (冯建文), HU S G (胡时光), HAN B (韩兵), *et al.* Research progress of electrolyte optimization for lithium metal batteries[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术), 2020, 9(6): 1629-1640.
- [6] CHEN G X (陈港欣), SUN X Z (孙现众), ZHANG X (张熊), *et al.* Progress of high-power lithium-ion batteries [J]. Chinese Journal of Engineering (工程科学学报), 2022, 44(4): 612-624.
- [7] CHANG H, LI Q, CUI X, *et al.* Polyvinyl alcohol-potassium iodide: An efficient binary catalyst for cycloaddition of epoxides with CO₂[J]. Molecular Catalysis, 2018, 449:25-30.
- [8] BUTERA V, DETZ H. Cyclic carbonate formation from epoxides and CO₂ catalyzed by sustainable alkali halide-glycol complexes: A DFT study to elucidate reaction mechanism and catalytic activity[J]. ACS Omega, 2020, 5(29): 18064-18072.
- [9] GUO L Y (郭立颖), LYU X B (吕小兵), SHI J (史君), *et al.* Research and prospect of catalyst for synthesizing ethylene carbonate[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2014, 42(16): 5-7,12.
- [10] HE H M, SUN Q, GAO W Y, *et al.* A stable metal-organic framework featuring a local buffer environment for carbon dioxide fixation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(17): 4657-4662.
- [11] CHANG H, LI Q, CUI X, *et al.* Conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates using wool powder-KI as catalyst[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 24: 174-179.
- [12] HU W J (胡伟杰), CHEN Y J (陈亚举), LIANG Z X (梁中秀), *et al.* Ionic liquid functionalized salen Mn catalyst for one-pot

- transformation of styrene with CO₂ into styrene carbonate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 632-639.
- [13] WANG W Z (王文珍), ZHAO S D (赵赛迪), WANG L (汪力), *et al.* Research progress on conversion of CO₂ to cyclic carbonates catalyzed by metal complexes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 1956-1961.
- [14] REN W M, LIU Y, LYU X B. Bifunctional aluminum catalyst for CO₂ fixation: Regioselective ring opening of three-membered heterocyclic compounds[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(20): 9771-9777.
- [15] BOBADILLA L F, AZANCOT L, ODRIOZOLA J A. CO₂ utilization enabled by microchannel reactors[M]// *Engineering Solutions for CO₂ Conversion*. Weinheim: WILEY-VCH GmbH, 2021: 205-225.
- [16] LI Y X (李钰欣), YAN S H (严生虎), ZHANG Y (张跃), *et al.* Continuous flow synthesis process of glyoxylic acid by oxidation of glyoxal with hydrogen peroxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1483-1487.
- [17] WU Q L (伍青林), ZHANG S K (张仕凯), CHEN D (陈东). Current research development of microreactor design and application[J]. *Chinese Hydraulics & Pneumatics (液压与气动)*, 2022, 46(5): 103-117.
- [18] LI M R (李明燃). Application of microreactor in ring opening reaction of the cyclic compounds[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2017.
- [19] QI W Z (齐文哲), GUO K (郭凯), ZHAO M E (赵明恩), *et al.* Numerical simulation of liquid mixing in T-type micro-mixers[J]. *Chemical Engineering (化学工程)*, 2015, 43(3): 64-69.
- [20] TIAN Q (田琦), TAN P L (檀盼龙). Fluent simulation of fluid flow in a T-junction microchannel[J]. *Yunnan Chemical Technology (云南化工)*, 2017, 44(7): 57-59.
- [21] ZHAO Y C, YAO C Q, CHEN G W, *et al.* Highly efficient synthesis of cyclic carbonate with CO₂ catalyzed by ionic liquid in a microreactor[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(2): 446-452.
-
- (上接第 406 页)
- [11] WANG Z, YANG J, LI Y S, *et al.* Simultaneous degradation and removal of Cr(VI) from aqueous solution with Zr-based metal-organic frameworks bearing inherent reductive sites[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 323: 252-259.
- [12] ZHANG H, MA Z G, LIU L, *et al.* Highly active nonprecious metal hydrogen evolution electrocatalyst: Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles embedded into a 3D nitrogen-implanted carbon matrix[J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8: 293-301.
- [13] LI Z Z, MENG X C, ZHANG Z S. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of rhodamine B on MoS₂[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 111: 8918-8923.
- [14] ZHANG W, ZOU G F, CHOI J H. Adsorption behavior of the hydroxyl radical and its effects on monolayer MoS₂[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(4): 1982-1986.
- [15] ZHOU Y Q, GAO Y, WANG H L, *et al.* Versatile 3D reduced graphene oxide/poly(amino-phosphonic acid) aerogel derived from waste acrylic fibers as an efficient adsorbent for water purification[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 776(3): 1715-1722.
- [16] LI Y (李莹), ZHANG C (张晨). Study on microporous structure and properties of polyurethane/amino modified graphene foam composites[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2019, 33(5): 7-13.
- [17] BURDICH C. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 114(20): 10575.
- [18] LI Y C, LIN Z Y, WANG X Y, *et al.* High-hydrophobic ZIF-8@PLA composite aerogel and application for oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118794.
- [19] WANG X B, FANG Z S, LI Z Y, *et al.* R-phycoerythrin proteins@ZIF-8 composite thin films for mercury ion detection[J]. *Analyst*, 2019, 144: 3892-3897.
- [20] MADHU R, SANKAR S S, KARTHICK K, *et al.* Electrospun cobalt-incorporated MOF-5 microfibers as a promising electrocatalyst for OER in alkaline media[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(13): 9899-9911.
- [21] FU H, OU P F, ZHU J, *et al.* Enhanced protein adsorption in fibrous substrates treated with zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(12): 7626-7636.
- [22] YAO B J, FU Q J, LI A X, *et al.* A thermo-responsive polymer-tethered and Pd NP loaded UiO-66 NMOF for biphasic CB dechlorination[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21: 1625-1634.
- [23] MATTHEW R, DESTEFAN, SERGIO J, *et al.* Room-temperature synthesis of UiO-66 and thermal modulation of densities of defect sites[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3): 1357-1361.
- [24] LI Z S, ZHOU G S, DAI H, *et al.* Biomimetic preparation of hybrid membranes with ultra-high loading of pristine metal-organic frameworks grown on silk nanofibers for hazard collection in water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3402-3413.
- [25] XIU Q H (修其慧), DENG X Y (邓晓燕), GAO H T (高洪涛). Mechanism of adsorption removal of Cu(II) from water by MoS₂[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学学报)*, 2019, 40(5): 31-36.
- [26] YAN D F, LI Y X, HUO J, *et al.* Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1606459.
- [27] FANG X, WU S B, WU Y H, *et al.* High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UiO-66-NH₂ nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and mechanisms[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 518: 121469.
- [28] XIE D H, GU Y, WANG H J, *et al.* Enhanced fluoride removal by hierarchically porous carbon foam monolith with high loading of UiO-66[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 3876-3893.
- [29] BHAUMIK M, AGARWAL S, GUPTA K V, *et al.* Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solutions using polypyrrole wrapped oxidized MWCNTs nanocomposites adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 470: 1090-1100.
- [30] REN L F, GAO X D, ZHANG X Y, *et al.* Stable and recyclable poly porous polyurethane foam highly loaded with UiO-66-NH₂ nanoparticles for removal of Cr(VI) in wastewater[J]. *Polymer*, 2022, 255: 125117.
- [31] WANG X, HONG M Z, ZHANG F W, *et al.* Recyclable nanoscale zero valent iron doped g-C₃N₄/MoS₂ for efficient photocatalysis of RhB and Cr(VI) driven by visible light[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 4055-4063.
- [32] DARADMARE S, XIA M, LE V N, *et al.* Metal-organic frameworks/alginate composite beads as effective adsorbents for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 270: 129487.
- [33] SHAH A H, YUAN C, HAO W Y, *et al.* Adsorption kinetics of simulated mixture wastewaters over porous Bi₂MoO₆@BiOCl@MOF-199 heterostructure[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 307: 122835.
- [34] XIE H Z, WAN Y L, CHEN H, *et al.* Cr(VI) adsorption from aqueous solution by UiO-66 modified corn cob[J]. *Sustainability*, 2021, 13(23): 685969.
- [35] LI J, PENG T X, ZHANG Y C, *et al.* Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201: 120-129.
- [36] JURCIC M, PEVELER J W, SAVORY N, *et al.* Sensing and discrimination of explosives at variable concentration with a large-pore MOF as part of a luminescent array[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 501(12): 518-524.