

DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240032

网络首发日期: 2024-09-30; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.n.20240930.1313.007>

## ZSM-5 纳米片催化乳酸一步合成丙交酯

刘召霞<sup>1</sup>, 吴迪<sup>2</sup>, 孙杰<sup>3</sup>, 席志祥<sup>3</sup>, 徐人威<sup>3</sup>, 姜涛<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 中国石油兰州石化公司, 兰州 730600;  
3. 中化泉州能源科技有限责任公司, 泉州 362000)

**摘要:** 乳酸一步法合成丙交酯是一种节能高效的丙交酯制备方式。本研究合成了不同硅铝比的纳米片状 ZSM-5 分子筛, 并探究其对乳酸一步合成丙交酯的催化效果。结果表明: 以 L-乳酸水溶液为原料, 以硅铝比为 40 的纳米片状 ZSM-5 分子筛为催化剂, 反应 2 h 后丙交酯产率达 91% 以上。相比其他分子筛催化剂, 该纳米片状 ZSM-5 分子筛在催化乳酸一步合成丙交酯反应中具有显著优势。ZSM-5 纳米片分子筛中丰富的介孔及其特有的短 *b* 轴结构, 可有效降低乳酸及其低聚物在微孔中的扩散阻力, 减少乳酸低聚物等副产物的生成。

**关键词:** 聚乳酸; 丙交酯; ZSM-5 纳米片

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2025)01-0028-07

## ZSM-5 Nanosheets Catalyzed One-Step Synthesis of Lactide from Lactic Acid

LIU Zhaoxia<sup>1</sup>, WU Di<sup>2</sup>, SUN Jie<sup>3</sup>, XI Zhixiang<sup>3</sup>, XU Renwei<sup>3</sup>, JIANG Tao<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. PetroChina Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730600, China;  
3. Zhonghua Quanzhou Energy Technology Co., Ltd., Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** The one-step synthesis of lactide from lactic acid is an energy-saving and efficient method for preparing lactide. In our current research we studied the catalytic effect of ZSM-5 nanosheets with different Si/Al ratios on the one-step synthesis of lactide from lactic acid. The results showed that using L-lactic acid aqueous solution as raw material and ZSM-5 nanosheets with Si/Al ratio of 40 as catalyst, the yield of lactide reached over 91% after two hours of reaction. Compared with other molecular sieve catalysts, ZSM-5 nanosheets had significant advantages in catalyzing the one-step synthesis of lactide from lactic acid. The rich mesoporous and unique short *b*-axis structure in ZSM-5 nanosheets can effectively decrease the diffusion resistance of lactic acid and its oligomers in micropores, which can reduce the generation of by-products such as lactic acid oligomers.

**Key words:** polylactic acid; lactide; ZSM-5 nanosheets

### 引文格式:

刘召霞, 吴迪, 孙杰, 等. ZSM-5 纳米片催化乳酸一步合成丙交酯[J]. 天津科技大学学报, 2025, 40(1): 28-34.

LIU Z X, WU D, SUN J, et al. ZSM-5 nanosheets catalyzed one-step synthesis of lactide from lactic acid[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2025, 40(1): 28-34.

聚乳酸(PLA)是一种环保、可生物降解的高分子材料, 具有良好的物理性能、化学稳定性和生物相容

性等, 被广泛应用于食品包装、生物医药等领域<sup>[1-2]</sup>, 对促进经济发展和推动科技创新等具有重要意义。

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-05-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(22071178)

作者简介: 刘召霞(1998—), 女, 山东济宁人, 硕士研究生; 通信作者: 姜涛, 教授, [jiangtao@tust.edu.cn](mailto:jiangtao@tust.edu.cn)

目前工业上常用的 PLA 生产方法是首先将乳酸(LA)脱水制备丙交酯(LD),再由 LD 经开环聚合得到高相对分子质量的 PLA<sup>[3-5]</sup>。高纯度 LD 的生产是打通“LA-PLA”产业链完整闭环的关键环节,也是国内 PLA 工业化发展的主要技术壁垒。

目前工业上主要采用“两步法”生产 LD,该工艺需要高温、高真空的合成条件<sup>[6-8]</sup>。相比之下,近些年由 LA 经“一步法”制备 LD 的技术路线逐渐展现出良好的工业应用前景。目前,以酸性分子筛为代表的多种非均相催化剂已被用于一步法合成 LD<sup>[9-16]</sup>。Dusselier 等<sup>[9]</sup>首次以 H- $\beta$  沸石为催化剂,使用 LA 一步合成 LD。Zhang 等<sup>[10]</sup>使用低硅铝比(Si、Al 两种元素的物质的量之比,硅铝比为 15.5)、小粒径(10.1 nm)的 H- $\beta$  沸石将高浓度 LA 转化为 LD,产率达到 74%。Zhao 等<sup>[11]</sup>采用二维共价有机框架材料(2D COFs)作为催化剂,在温和条件下实现了将 L-乳酸(L-LA)直接转化为 L-丙交酯(L-LD)的过程,并取得了 80%的优异产率。通过在分子筛中引入介孔结构,合成多级孔分子筛可以提高传质效率,从而更有利于大分子的催化反应。徐云龙等<sup>[12]</sup>通过多级孔 Sn-Beta 分子筛催化 LA 合成 LD,反应 3 h 后产率达 86.5%。分子筛催化剂的不足之处在于其内部较小的微孔导致的物料传质受限<sup>[17-20]</sup>。这种限制容易导致 LA 及其低聚物在催化剂表面吸附并进一步堵塞催化剂孔道,甚至诱发结焦等副反应的发生,加速催化剂的失活过程。

本研究合成了不同硅铝比、尺寸为纳米级的片状 ZSM-5 分子筛,其在保留传统 ZSM-5 分子筛独特孔道结构的同时,具有更大的比表面积和更短的扩散路径<sup>[21-26]</sup>,能够有效缓解上述传质难题,促进 LA 向 LD 的高效转化。与其他分子筛催化剂相比,该纳米片状 ZSM-5 分子筛用于催化 LA 一步合成 LD 反应具有显著优势。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

四丙基氢氧化铵,质量分数 25%的水溶液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合氯化铝、氟化铵、乙腈,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硅酸四乙酯、邻二甲苯,四丙基溴化铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;L-乳酸,质量分数 20%的水溶液,比利时 Acros Organics 公司。

D8 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;Micromeritics ASAP 2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国麦克默瑞提克公司;JEM-F200 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;ChemBET Pulsar TPR/TPD 型自动化学吸附仪,美国康塔公司;5110 ICP-OES 型电感耦合等离子体发射光谱仪、1260 型高效液相色谱仪、7820 A 型气相色谱仪,美国安捷伦公司。

### 1.2 ZSM-5 纳米片的合成与表征

#### 1.2.1 ZSM-5 纳米片的合成

(1)将一定比例的硅酸四乙酯、质量分数 25%的四丙基氢氧化铵水溶液和去离子水混合,在 20~40 °C 水浴或油浴下搅拌 3~8 h 至澄清,而后转移至水热反应釜中 70~90 °C 晶化处理 12~36 h 得到晶种。

(2)将一定比例的硅酸四乙酯、质量分数为 25%的四丙基氢氧化铵水溶液、四丙基溴化铵、去离子水和晶种混合,在 30~40 °C 水浴或油浴下搅拌至澄清。在搅拌条件下依次加入铝源、氟化铵的水溶液,得到凝胶。将凝胶转移到水热反应釜中 170 °C 晶化处理 12~36 h。所得固体产物用去离子水洗涤并过滤,至滤液为中性,最后经干燥、煅烧处理得到 H 型 ZSM-5 纳米片。命名为 ZSM-5- $x$ ( $x$  为纳米片的硅铝比, $x=20,40,60,80,100$ )。

#### 1.2.2 ZSM-5 纳米片的表征

采用 X 射线衍射仪测试分子筛晶体结构时,扫描速率为 2(°)/min,测量范围为 5°~60°。通过氮气物理吸附-脱附实验测得分子筛的比表面积和孔结构,样品在 200 °C 真空条件下脱气 8 h;样品的总比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算得到,微孔比表面积、外比表面积、孔容由 t-plot 方法计算得到。通过记录从室温到 600 °C 的氨程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)数据测得分子筛的酸强度与酸量,升温速率为 10 °C/min。采用电感耦合等离子体发射光谱仪测得分子筛中的 Si、Al 元素含量,计算硅铝比。

### 1.3 乳酸一步法制丙交酯的反应及产物分析

#### 1.3.1 乳酸一步法制丙交酯反应

LA 一步法合成 LD 的反应装置主要由单口圆底烧瓶、油水分离器、蛇形冷凝管等组成。向单口烧瓶中加入 0.26 g 催化剂、2.5 g L-LA、10 mL 邻二甲苯后,将其放入磁力搅拌套中,温度控制在 148 °C。反应结束后加入乙腈将产物充分溶解后取 2 mL 样品用于分析。取出的样品经过滤除去催化剂,滤液在温和的氮气流下吹扫去除邻二甲苯后再溶于 1 mL 乙腈,

进行色谱分析。

### 1.3.2 产物分析

使用气相色谱仪及高效液相色谱仪对合成的 LD 进行定量测定。气相色谱仪用作评估丙交酯外消旋化以及形成内消旋丙交酯的程度。通过式(1)、式(2)计算 LA 转化率、LD 产率,通过式(3)计算 LD 的立体选择性<sup>[15]</sup>。

$$\alpha_{\text{LA}} = \left( 1 - \frac{P_{\text{LA}}}{95.10\%} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$y_{\text{LD}} = \frac{A_{\text{LD}}}{A_{\text{total}} - A_{\text{LA}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{A_{L\text{-LD}}}{A_{L\text{-LD}} + A_{D\text{-LD}} + A_{\text{meso-LD}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\alpha_{\text{LA}}$  为乳酸转化率, %;  $P_{\text{LA}}$  表示产物的液相色谱图中乳酸峰面积占总峰面积的百分比, %; 95.10% 为质量分数 20% 的乳酸水溶液的色谱图中乳酸峰面积占总峰面积的百分比;  $y_{\text{LD}}$  表示丙交酯产率, %;

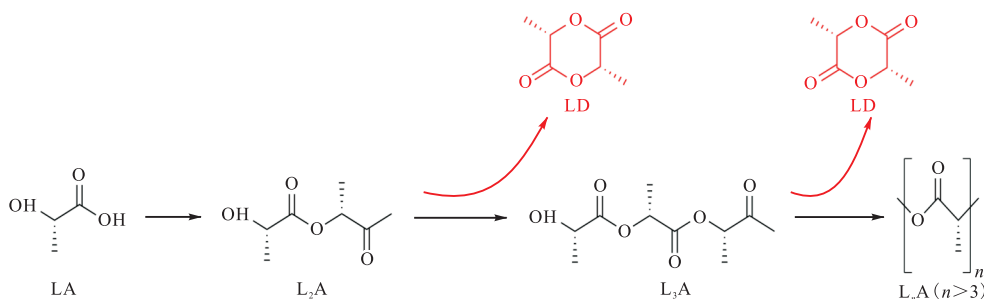


图 1 一步法合成丙交酯的反应路径

Fig. 1 Reaction pathway for one-step synthesis of lactide

提高一步法合成 *L*-LD 产率的关键在于提高  $L_2A$  直接转化为 *L*-LD 的反应速率, 这对催化剂体系的扩散传质提出较高的要求。ZSM-5 分子筛具有沿 *b* 轴取向的直通通道 (0.51 nm × 0.55 nm) 和沿 *a* 轴取向的正弦通道 (0.53 nm × 0.56 nm)<sup>[25]</sup>。反应物在平行于 *b* 轴的直线通道方向上扩散速率更快<sup>[27]</sup>, 减小 ZSM-5 分子筛的 *b* 轴厚度是降低扩散限制的有效策略。

在相同的反应条件下, 详细比较了常规 ZSM-5 分子筛 (NKF-ZSM-5-42.5, 硅铝比为 42.5, 天津南化催化剂有限公司) 与本研究合成的 ZSM-5 纳米片 (ZSM-5-40) 的催化性能, 并与文献中 H- $\beta$  分子筛<sup>[9]</sup>、2D COFs 催化剂<sup>[11]</sup>、多级孔 Sn-Beta 分子筛<sup>[12]</sup> 的结果进行对比, 结果见表 1。即使在没有 Sn 等金属修饰的情况下, 本研究中合成的纳米片状 ZSM-5 分子筛仍展现出高达 91% 的 LD 产率。由此可见, 使用纳米片状 ZSM-5 分子筛催化 LA 一步制备 LD 的催化活性明显高于其他催化剂。

$A_{\text{total}}$ 、 $A_{\text{LA}}$  分别表示产物的液相色谱图中的峰面积总值和乳酸峰面积;  $S$  表示丙交酯的立体选择性, %;  $A_{L\text{-LD}}$ 、 $A_{D\text{-LD}}$ 、 $A_{\text{meso-LD}}$  分别表示 *L*-丙交酯、*D*-丙交酯、内消旋丙交酯在气相色谱图中的峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSM-5 纳米片催化性能评价

在 LA 经一步法向 LD 转化的过程中, 首先发生两分子 LA 的缩合反应, 生成乳酸二聚体 ( $L_2A$ ), 随后  $L_2A$  经分子内环化脱水反应生成 LD (图 1)。一步法的难点在于反应体系中存在竞争反应, 即  $L_2A$  与 LA 或中间产物在自催化条件下生成乳酸三聚体 ( $L_3A$ ) 甚至乳酸低聚物 [ $L_nA$  ( $n > 3$ )] 的反应。受制于扩散传质等问题,  $L_2A$  及中间产物难以与催化剂表面或内部的酸性中心高效接触, 因而会导致 *L*-LD 的收率大幅降低。

当采用 NKF-ZSM-5-42.5 分子筛作催化剂时, 其微孔道较长, 在催化 LA 等大分子时会导致传质扩散面临较大阻力, 这可能是 LD 产率低于 11% 的主要原因。在此过程中, 反应体系难以有效利用分子筛内部的酸性中心, 且催化剂的空间限域效应对生成六元环 LD 的促进作用难以充分体现。

表 1 不同催化剂催化乳酸合成丙交酯的结果

Tab. 1 Results of catalytic synthesis of lactide from lactic acid using different catalysts

催化剂编号	LA 转化率/%	LD 产率/%	LD 立体选择性/%
H- $\beta$ <sup>[9]</sup>	100	79.00	>98
COFs <sup>[11]</sup>	—	80.00	99.00
Sn-Beta <sup>[12]</sup>	99.61	87.85	99.54
NKF-ZSM-5-42.4	93.34	10.61	—
ZSM-5-40	99.16	91.29	99.32

为了进一步研究 ZSM-5 纳米片对 LA 合成 LD 的催化作用, 考察不同硅铝比 ZSM-5 纳米片的催化性能。不同硅铝比 ZSM-5 纳米片催化 LA 一步合成

LD 的产物分布及 LD 的立体选择性结果见表 2。

由表 2 可知:随着硅铝比从 20 增加到 100, LD 产率出现先增加后减小的趋势, ZSM-5-40 作催化剂时, LD 产率最高, 且 *L*-LD 立体选择性大于 99%。

表 2 不同硅铝比 ZSM-5 纳米片催化乳酸一步合成丙交酯的产物分布及丙交酯立体选择性

Tab. 2 Product distribution and stereoselectivity of one-step synthesis of lactide from lactic acid catalyzed by ZSM-5 nanosheets with different Si/Al ratios

催化剂 编号	LA 转 化率/%	产率/%				立体选择性/%	
		LD	L <sub>2</sub> A	L <sub>3</sub> A	L <sub>n</sub> A	<i>L</i> -LD	meso-LD
ZSM-5-20	99.61	84.67	0.41	0.59	14.33	98.47	1.53
ZSM-5-40	99.16	91.28	0.34	1.43	6.95	99.32	0.68
ZSM-5-60	99.58	88.90	0.40	0.61	10.09	99.26	0.74
ZSM-5-80	99.57	85.22	0.54	0.80	13.44	98.51	1.49
ZSM-5-100	93.58	79.48	0.38	0.40	19.74	99.14	0.86

本文探究了不同反应时间下 ZSM-5-40 催化 LA 制备 LD 的产物分布, 结果如图 2 所示。

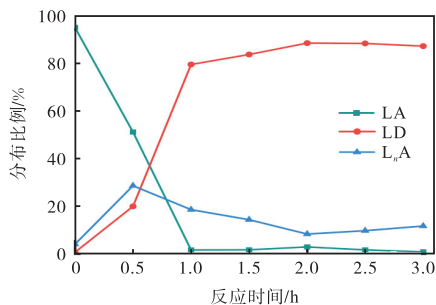


图 2 不同反应时间下的产物分布

Fig. 2 Product distribution at different reaction times

在反应前期 (0.5 h 内), 反应体系中 LD 及乳酸低聚物的生成速率均较小; 而在 0.5 ~ 1.0 h 内, LD 的生成速率大幅提升。在 2 h 时 LD 产率达到最大, 此时 LA 的转化率大于 99%, 反应基本完成。

## 2.2 ZSM-5 纳米片的表征

### 2.2.1 ZSM-5 纳米片的形貌分析

ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的 XRD 图谱如图 3 所示。

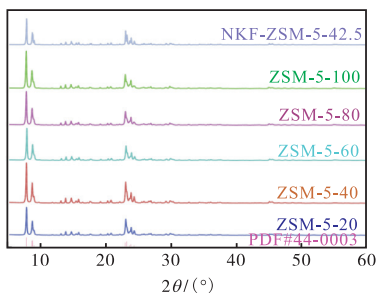


图 3 ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZSM-5 nanosheets and NKF-ZSM-5-42.5

在  $2\theta$  为  $7.9^\circ$ 、 $8.8^\circ$ 、 $23.2^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $24.5^\circ$  附近的主要特征峰分别对应 (101)、(200)、(332)、(051)、(303) 晶面, 与 ZSM-5 分子筛 PDF 标准卡片 (PDF#44-0003) 中典型特征峰位置完全一致。由此可见, 本研究制备的 ZSM-5 纳米片均具有典型的拓扑结构。所有样品的 XRD 图谱都显示出清晰的衍射峰和较低的背景信号, 充分证明其优异的结晶特性。

采用 TEM 表征考察 ZSM-5-20、ZSM-5-40、ZSM-5-80 的微观形貌, 并与 NKF-ZSM-5-42.5 进行对比, 结果如图 4 所示。相较于 NKF-ZSM-5-42.5 较大的、不规则的或立方体形状的晶粒, ZSM-5 纳米片的 TEM 图像展示出薄片状结构, 晶体厚度小, 边缘清晰可见。

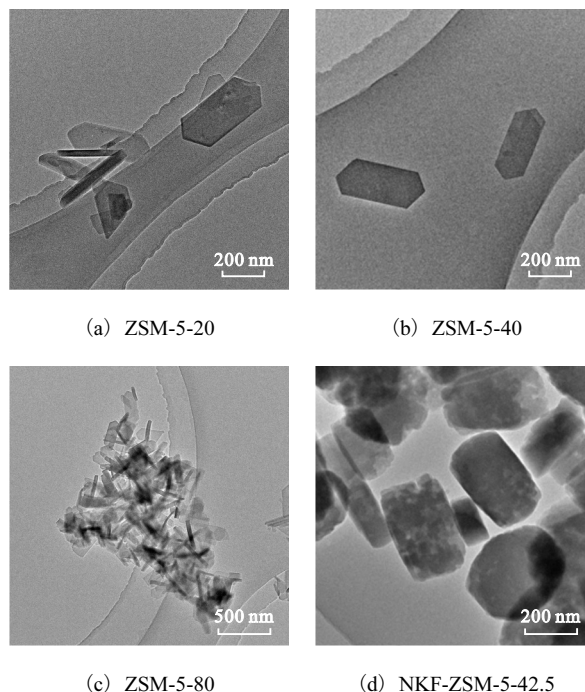


图 4 不同样品的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of different samples

对 NKF-ZSM-5-42.5、ZSM-5-20、ZSM-5-40、ZSM-5-80 沿 *b* 轴方向的厚度进行统计分析, *b* 轴平均厚度分别为 328.94、23.06、21.96、25.51 nm。ZSM-5 纳米片较薄的 *b* 轴厚度不仅有助于暴露更多的活性位点, 而且促进了反应原料、中间体和产物的快速扩散, 从而显著提高了催化活性位点的利用效率。

### 2.2.2 ZSM-5 纳米片的结构分析

ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的氮气吸附脱附等温线如图 5 所示。NKF-ZSM-5-42.5 为 I 型  $N_2$  吸附脱附等温线, 而不同硅铝比的 ZSM-5 纳米片均为相似的 IV 型  $N_2$  吸附脱附等温线。由于微孔结构的

作用,样品在低压区域( $p/p_0 < 0.01$ )的吸附量迅速上升并达到饱和。此外,ZSM-5 纳米片的  $N_2$  吸附脱附等温线上出现的 H4 型回滞环表明样品内部存在介孔结构。这些介孔不仅有利于降低乳酸分子的扩散阻力,还促进了大分子底物(如乳酸低聚物)的传质扩散,从而提高丙交酯的产率。

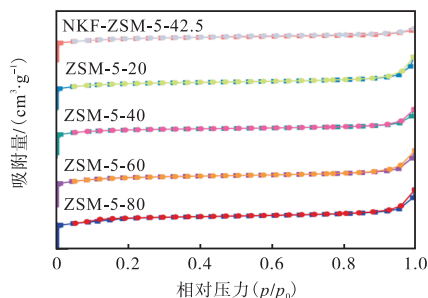


图5 ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的氮气吸附脱附等温线

Fig. 5  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of ZSM-5 nanosheets and NKF-ZSM-5-42.5

不同样品的比表面积、孔体积及孔径参数见表3。与 NKF-ZSM-5-42.5 相比,ZSM-5 纳米片具有更高的比表面积和更大的介孔体积,这促进了反应物和产物的扩散,增加了酸性位点的可及性。

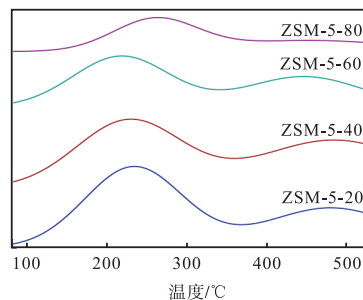
表3 不同样品的比表面积、孔体积及孔径参数

Tab. 3 Specific surface area, pore volume and pore size parameters of different samples

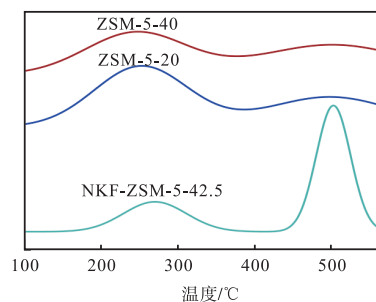
催化剂 编号	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )		孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )			硅铝 比
	BET 比 表面积	t-plot 法微 孔比表面积	t-plot 法外 比表面积	微孔 孔容	总 孔容	
NKF-ZSM-5-42.5	383	266	117	0.11	0.22	42.50
ZSM-5-20	480	341	139	0.14	0.33	24.87
ZSM-5-40	438	313	125	0.13	0.37	43.27
ZSM-5-60	424	240	184	0.11	0.35	59.94
ZSM-5-80	455	225	230	0.09	0.34	83.52

ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的  $NH_3$ -TPD 曲线如图6所示。所有样品都展示出2个  $NH_3$  解吸峰。第1个脱附峰位于  $230 \sim 290 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,该峰是由弱酸性中心的  $NH_3$  脱附引起的,而  $460 \sim 480 \text{ } ^\circ\text{C}$  的第2个脱附峰归属于强酸性中心。由图6(a)可知,随着硅铝比的增加, $NH_3$ -TPD 曲线强酸峰和弱酸峰的相对强度均有所降低。对  $NH_3$ -TPD 曲线的峰面积分析后可知,ZSM-5-40 的表面酸性位点浓度高于 ZSM-5-60 及 ZSM-5-80。这表明 ZSM-5-40 在催化 LA 一步制备 LD 的反应中可以提供更多的活性位点,可加快中间产物(如  $L_2A$ )向丙交酯转化的速率,有效抑制了低

聚物等副产物的生成。



(a) 不同硅铝比 ZSM-5 纳米片



(b) ZSM-5-20、ZSM-5-40 及 NKF-ZSM-5-42.5

图6 ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的  $NH_3$ -TPD 曲线

Fig. 6  $NH_3$ -TPD curves of ZSM-5 nanosheets and NKF-ZSM-5-42.5

分析 ZSM-5-20、NKF-ZSM-5-42.5 的  $NH_3$ -TPD 曲线并分别与 ZSM-5-40 对比后可以看出:ZSM-5-20 和 NKF-ZSM-5-42.5 的酸含量明显高于 ZSM-5-40,且由表2中结果可知 NKF-ZSM-5-42.5 和 ZSM-5-20 的催化活性明显低于 ZSM-5-40。这是因为分子筛表面过多的酸性中心容易形成 LA 低聚物,从而导致催化剂结焦<sup>[28]</sup>,降低催化性能。

### 3 结论

(1) 采用晶种辅助法合成了纳米片状结构的 ZSM-5 分子筛,ZSM-5-40 的  $b$  轴平均厚度为  $21.96 \text{ nm}$ ,与传统的大尺寸 ZSM-5 分子筛相比其具有更短的  $b$  轴直线通道以及更为丰富的微孔、介孔结构,能够有效缩短乳酸及乳酸二聚体等在分子筛中的扩散距离,显著提升反应中间产物的扩散效率。

(2) 常规 ZSM-5 分子筛(NKF-ZSM-5-42.5)用于催化乳酸一步制备丙交酯反应,丙交酯产率低于 11%。在相同反应条件下,本研究合成的 ZSM-5-40 作催化剂时,丙交酯产率可达 91%,且具有高立体选择性。

(3) 探究了不同硅铝比 ZSM-5 纳米片的催化性

能,硅铝比的变化对材料的纳米片状形貌几乎没有影响,主要区别体现在  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  结果上。在一定范围内,硅铝比越低,酸活性位点越多,反应中间产物向丙交酯转化速率越快,丙交酯产率越高。

#### 参考文献:

- [1] LI B N, XIE Z F, WANG Q S, et al. Biodegradable polymeric occluder for closure of atrial septal defect with interventional treatment of cardiovascular disease[J]. *Biomaterials*, 2021, 274: 120851.
- [2] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRT D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. *Progress in polymer science*, 2010, 35(3): 338–356.
- [3] JAMBUNATHAN P, ZHANG K C. Engineered biosynthesis of biodegradable polymers[J]. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 2016, 43(8): 1037–1058.
- [4] VAN WOUWE P, DUSSELIER M, VANLEEUEW E, et al. Lactide synthesis and chirality control for polylactic acid production[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(9): 907–921.
- [5] CHENG Y L, DENG S B, CHEN P, et al. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review[J]. *Frontiers of chemistry in China*, 2009, 4: 259–264.
- [6] DE CLERCQ R, DUSSELIER M, SELS B F. Heterogeneous catalysis for bio-based polyester monomers from cellulosic biomass: advances, challenges and prospects[J]. *Green chemistry*, 2017, 19(21): 5012–5040.
- [7] DUSSELIER M, VAN WOUWE P, DEWAELE A, et al. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis[J]. *Energy & environmental science*, 2013, 6(5): 1415–1442.
- [8] ZHONG Z Y, DIJKSTRA P J, FEIJEN J. Controlled and stereoselective polymerization of lactide: kinetics, selectivity, and microstructures[J]. *Journal of the American chemical society*, 2003, 125(37): 11291–11298.
- [9] DUSSELIER M, VAN WOUWE P, DEWAELE A, et al. Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production[J]. *Science*, 2015, 349(6243): 78–80.
- [10] ZHANG Q, XIANG S, ZHANG Q, et al. Breaking the Si/Al limit of nanosized  $\beta$  zeolites: promoting catalytic production of lactide[J]. *Chemistry of materials*, 2019, 32(2): 751–758.
- [11] ZHAO J Y, GUO G M, WANG D B, et al. A “one-step” approach to the highly efficient synthesis of lactide through the confinement catalysis of covalent organic frameworks[J]. *Green chemistry*, 2023, 25(8): 3103–3110.
- [12] 徐云龙, 李月茹, 吉瑞翔, 等. 多级孔 Sn-beta 分子筛催化高浓乳酸一步法合成丙交酯[J]. *中国科学: 化学*, 2022, 52(7): 1127–1139.
- [13] XU Y L, YANG L L, SI C Y, et al. Direct synthesis of lactide from lactic acid by Sn-beta zeolite: crucial role of the open Sn site[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2022, 61(48): 17457–17466.
- [14] GAO L, DU K, YAN T L, et al. One-pot two-step process directly converting biomass-derived carbohydrate to lactide[J]. *Chemical communications*, 2022, 58(29): 4627–4630.
- [15] XU Y L, FANG Y Y, CAO J J, et al. Controlled synthesis of L-lactide using Sn-beta zeolite catalysts in a one-step route[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2021, 60(37): 13534–13541.
- [16] MA Z, ZHANG Q, LI L, et al. Steam-assisted crystallization of highly dispersed nanosized hierarchical zeolites from solid raw materials and their catalytic performance in lactide production[J]. *Chemical science*, 2022, 13(27): 8052–8059.
- [17] REDDY J K, MOTOKURA K, KOYAMA T, et al. Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking[J]. *Journal of catalysis*, 2012, 289: 53–61.
- [18] JANDA A, BELL A T. Effects of Si/Al ratio on the distribution of framework Al and on the rates of alkane monomolecular cracking and dehydrogenation in H-MFI[J]. *Journal of the American chemical society*, 2013, 135(51): 19193–19207.
- [19] KONNO H, OHNAKA R, NISHIMURA J, et al. Kinetics of the catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite: effect of reduced crystal size on the reaction of naphthenes[J]. *Catalysis science & technology*, 2014, 4(12): 4265–4273.
- [20] LIU F L, WILLHAMMAR T, WANG L, et al. ZSM-5 zeolite single crystals with *b*-axis-aligned mesoporous channels as an efficient catalyst for conversion of bulky organic molecules[J]. *Journal of the American chemical society*, 2012, 134(10): 4557–4560.
- [21] AGRAWAL K V, ZHANG X Y, ELYASSI B, et al. Dispersible exfoliated zeolite nanosheets and their application as a selective membrane[J]. *Science*, 2011,

- 334(6052):72-75.
- [22] WEI Y, PARMENTIER T E, DE JONG K P, et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites[J]. Chemical society reviews, 2015, 44(20):7234-7261.
- [23] PŘECH J, PIZARRO P, SERRANO D P, et al. From 3D to 2D zeolite catalytic materials[J]. Chemical society reviews, 2018, 47(22):8263-8306.
- [24] CHOI M, NA K, KIM J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nature, 2009, 461(7261):246-249.
- [25] BLEKEN B T L, WRAGG D S, ARSTAD B, et al. Unit cell thick nanosheets of zeolite H-ZSM-5: structure and activity[J]. Topics in catalysis, 2013, 56:558-566.
- [26] YANG J H, GONG K, MIAO D Y, et al. Enhanced aromatic selectivity by the sheet-like ZSM-5 in syngas conversion[J]. Journal of energy chemistry, 2019, 35:44-48.
- [27] ZHANG J X, REN L M, ZHOU A J, et al. Tailored synthesis of ZSM-5 nanosheets with controllable *b*-axis thickness and aspect ratio: strategy and growth mechanism[J]. Chemistry of materials, 2022, 34(7):3217-3226.
- [28] QIAO Z Y, ZHANG J, ZHOU C, et al. Enhanced lactide yield in catalytic conversion of *L*-lactic acid from passivation of external acidic sites on aluminosilicate Beta zeolites by coating siliceous beta zeolite[J]. Chemical engineering journal, 2024, 479:147803.

责任编辑:周建军

---

(上接第12页)

- [60] 李秀涛. 基于人工智能检测技术在早期 CT 诊断肋骨骨折中的临床应用研究[D]. 广州:广州医科大学, 2023.
- [61] ARPITHA A, RANGARAJAN L. Computational techniques to segment and classify lumbar compression fractures[J]. La radiologia medica, 2020, 125(6):551-560.
- [62] 朱雅茹, 祁良, 徐磊, 等. 人工智能软件辅助诊断新鲜肋骨骨折的效能评估[J]. 南京医科大学学报(自然科学版), 2022, 42(2):227-232.
- [63] 白洁, 孙晶, 程晓光, 等. 基于 YOLOv3 算法的肋骨骨折诊断模型的构建及应用[J]. 法医学杂志, 2023, 39(4):343-349.
- [64] 张斌, 成跃, 杜静波, 等. 基于深度学习的计算机辅助诊断系统在诊断肋骨骨折方面的应用价值[J]. 武警医学, 2023, 34(8):656-659.
- [65] 熊山, 陈博, 毛杰, 等. 基于深度学习的计算机辅助诊断系统在肋骨骨折诊断中的应用[J]. CT 理论与应用研究, 2022, 31(5):617-622.
- [66] 张倩. 深度学习计算机辅助诊断系统在检测胸部 DR 肋骨骨折中的应用价值研究[D]. 沈阳:中国医科大学, 2023.

责任编辑:郎婧