

# ZSM-5 分子筛催化裂解偏三甲苯反应研究

常加加, 李 夺, 张嘉兴, 张安峰\*, 郭新闻

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**以四丙基溴化铵为模板剂、硅质量分数为 5% 的晶种为硅源, 采用水热合成法制备了 ZSM-5 分子筛, 利用 XRD、SEM、N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附、NH<sub>3</sub>-TPD 等方法对催化剂进行表征; 将 ZSM-5 与具有不同拓扑结构的  $\beta$ 、HY、丝光沸石催化偏三甲苯裂解制苯、甲苯、二甲苯(BTX)。结果表明, ZSM-5 分子筛具有较强的酸强度和较多的酸量, 使其更适用于偏三甲苯裂解反应; 在反应过程中, 随着反应温度的升高, 偏三甲苯先发生异构化反应, 再发生裂解脱烷基反应; 脱烷基程度随温度升高逐渐加深, 且反应按照偏三甲苯、异构化三甲苯、二甲苯、甲苯为反应物逐级发生; 当反应温度为 500℃ 时, 偏三甲苯转化率接近 100%, 同时发生苯环开环裂解反应。

**关键词:** ZSM-5; 分子筛; 偏三甲苯; 催化裂解

中图分类号: TQ211

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)03-0184-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.033

## Research on ZSM-5 molecular sieves in catalyzing 1,2,4-trimethylbenzene cracking reaction

CHANG Jia-jia, LI Duo, ZHANG Jia-xing, ZHANG An-feng\*, GUO Xin-wen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** ZSM-5 molecular sieve is prepared via a hydrothermal method by using tetrapropylammonium bromide as a template agent and a crystal species with a silicon content of 5wt% as a silicon source, and characterized by means of XRD, SEM, N<sub>2</sub>-adsorption, NH<sub>3</sub>-TPD and other methods. The prepared ZSM-5 molecular sieve,  $\beta$ -zeolite, HY-zeolite and mordenite, each with a different topological structure, are respectively applied to catalyze 1,2,4-trimethylbenzene to crack to make benzene, toluene, and xylene. It is verified that the prepared ZSM-5 molecular sieve is more suitable for catalyzing 1,2,4-trimethylbenzene cracking reaction because it has stronger acid strength and larger amount of acid content. During the reaction process, as the reaction temperature rises, 1,2,4-trimethylbenzene undergoes firstly isomerization reaction, and then dealkylation cracking reaction. The degree of dealkylation reaction deepens gradually as the temperature rises, and the reaction occurs step by step in the order with trimethylbenzene, isomerized trimethylbenzene, xylene, and toluene as reactants. At a reaction temperature of 500℃, the conversion rate of 1,2,4-trimethylbenzene approaches 100%, and the benzene ring cracking reaction occurs.

**Key words:** ZSM-5; molecular sieve; 1,2,4-trimethylbenzene; catalytic cracking

随着石油行业的高速发展, 我国重芳烃年产量目前已达到数千万吨<sup>[1]</sup>。重芳烃组成多样且复杂, 其中主要以 C<sub>9</sub><sup>+</sup> (C<sub>9</sub> 及 C<sub>9</sub> 以上) 芳烃为主, 目前重芳烃开发利用的方式主要有分离、加氢裂化和催化裂解等方法, 其中催化裂解因其产品附加值高、工艺简单等优势逐渐成为研究热点<sup>[2]</sup>。

中石化石油化工科学研究院的 RIPP 重芳烃轻质化技术主要以氧化铝载体为基准, 负载 Pt、K、Sn 等金属, 在温度 460℃、压力 0.45 MPa、质量空速 2.6 h<sup>-1</sup>、氢烃摩尔比为 6 的条件下, 以重芳烃混合物进料, 在微型反应固定床上得到轻质芳烃 BTX (苯、甲苯和二甲苯) 收率 38.86%<sup>[3]</sup>; 埃克森美孚公司以小孔菱沸石、ZSM-5、EMM-34、ZSM-11 等为载体, 负载 Pt、Sn、Ga 等金属, 以 60% 的 C<sub>9</sub><sup>+</sup> 重芳烃与 40% 甲苯的共混物为原料, 在合适条件下反应得到较高的重芳烃转化率及 BTX 收率<sup>[4]</sup>。Dongwook Lim

等<sup>[5]</sup>将 Pt 负载于 HZSM-5 分子筛上使重芳烃选择性生成 BTX。刘玉洁<sup>[6]</sup>通过负载金属 Zn、铵交换、水热处理等一系列方法调控 Y 型分子筛的酸性和孔结构, 使通过煤焦油生成轻质芳烃的产率得到提升。Xin Xiao 等<sup>[7]</sup>在 NiO/丝光沸石的载体上负载金属 Pd 和 Pt, 用于重芳烃轻质化研究。

目前, 重芳烃的利用和研究引起研究人员的广泛关注, 但仍面临着重芳烃转化率低、BTX 选择性低<sup>[8]</sup>、催化剂易失活<sup>[9]</sup>等问题, 且对于其内部发生的复杂反应并未有清晰的解释, 因此, 找到一种能够提高重芳烃转化率和 BTX 收率的催化剂并了解其反应路径具有重要意义。

笔者以占重芳烃 35% 以上的偏三甲苯为模型化合物, 以四丙基溴化铵为模板剂, 利用水热合成法制备了一种具有纳米团聚体形貌的 ZSM-5 分子筛, 并将其与 3 种具有不同拓扑结构的  $\beta$ 、HY、丝光分

收稿日期: 2024-05-10; 修回日期: 2025-01-04

作者简介: 常加加 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为分子筛合成改性及重芳烃轻质化反应, ahnzi327@163.com; 张安峰 (1978-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为分子筛酸催化, 通讯联系人, zhangaf@dlut.edu.cn。

子筛进行性能考察,并通过分析产物分布随偏三甲苯转化率的变化规律,得到ZSM-5催化裂解偏三甲苯的反应路径。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

偏三甲苯,分析纯,麦克林股份有限公司生产;氢氧化钠、四丙基溴化铵、十八水合硫酸铝、乙胺,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; $\beta$ 、HY、丝光分子筛,南开大学生产;去离子水,自制。

### 1.2 ZSM-5 纳米团聚体分子筛的制备

#### 1.2.1 分子筛的制备

合成体系中各原料摩尔比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TPABr}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : m : n : 15$ 。首先将一定量的四丙基溴化铵、氢氧化钠和一定量硅质量分数为5%的晶种混合,30℃下搅拌3h至四丙基溴化铵完全水解,标记为A液;然后向A液中边搅拌边滴加硫酸铝水溶液,30℃下搅拌1h得到B液;向B液中边搅拌边滴加乙胺水溶液得到C液;将C液转移至带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在170℃下晶化48h,将得到的悬浊液离心洗涤至中性,80℃干燥12h,540℃焙烧6h,得到ZSM-5分子筛。

#### 1.2.2 催化剂的成型

将一定量的分子筛置于压片模具中,20 MPa左右的压力下保持20s后卸压取出,将成型的催化剂研磨至20~40目,即得到成型后的催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

利用日本Rigaku公司生产的SmartLab型X射线多晶衍射仪(XRD)分析衍射峰和晶体结构,以Cu靶为射线源,电压为40 kV,电流为100 mA,扫描范围 $2\theta$ 为5~50°,扫描速率为8°/min,扫描步长为0.02°/s。利用日本Hitachi公司生产的SU-8200扫描电镜(SEM)进行催化剂形貌观测。利用美国Leem labs公司生产的Plamsa-Spec-I型电感耦合等离子体原子发射管光谱仪(ICP)进行元素含量测定。利用美国康塔公司生产的autosorb-Q2型物理吸附仪进行低温 $\text{N}_2$ 物理吸附,测定催化剂比表面积和孔体积。利用美国Quantachrom公司生产的ChemBET Pulsar TPR/TPD自动化学吸附仪记录 $\text{NH}_3$ -TPD解吸数据,从室温升温至650℃,升温速率为10℃/min。

### 1.4 催化剂的评价

利用北京思信通科技有限公司生产的四通道微型固定床反应器进行实验,反应器有4个平行的长

度约30 cm、内径约1.2 mm的反应管,恒温段容量为2 mL。设置气相色谱采集口和冷凝罐收集产物。反应条件为:压力为2 MPa、温度为450℃、质量空速为 $1 \text{ h}^{-1}$ 、氢烃体积比为800。具体操作过程为:取2 mL的催化剂,采用夹心式装填,反应管上下为20~40目石英砂,中间装填催化剂,两侧用玻璃布固定;在 $\text{H}_2$ 吹扫下升温至450℃并保持1h,原料偏三甲苯经进料泵连续进样,原料和氢气首先进入预热器进行加热气化,再以混合气体形态进入反应器,经催化剂作用催化裂解,气体尾气直接连接色谱进行气相采集,液相产物由冷凝器冷凝接出,并进行分析。

利用安捷伦GC7820型气相色谱仪进行气相产物分析,检测器为FID检测器。色谱柱采用安捷伦19095F-S25(50 m×530  $\mu\text{m}$ ×15  $\mu\text{m}$ )。液相产物于安捷伦GC7890气相色谱仪上进行分析,检测器为FID检测器。色谱柱采用安捷伦19091S-001(50 m×200  $\mu\text{m}$ ×0.5  $\mu\text{m}$ )。催化剂评价指标包括偏三甲苯转化率和BTX选择性,其计算式如下:

$$\text{偏三甲苯转化率}(\%) = \frac{\text{原料中偏三甲苯质量分数} - \text{反应产物中偏三甲苯质量分数}}{\text{原料中偏三甲苯质量分数}} \quad (1)$$

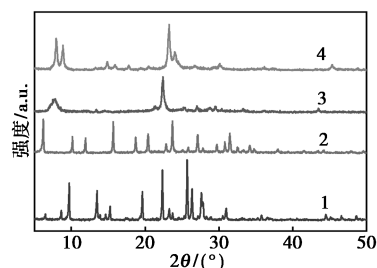
$$\text{BTX选择性}(\%) = \frac{\text{反应产物中BTX质量分数}}{\text{偏三甲苯转化率}} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同拓扑结构分子筛的物化性能

#### 2.1.1 不同拓扑结构分子筛的物理性质

对 $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 30$ 的ZSM-5分子筛样品、 $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 30$ 的 $\beta$ 、HY、丝光分子筛进行XRD表征,结果如图1所示。



1—丝光;2—HY;3— $\beta$ ;4—ZSM-5

图1 不同拓扑结构分子筛的XRD图

由图1可知,丝光沸石分子筛在 $2\theta$ 为9.8、19.6、22.3、25.7、26.3°出现5个特征衍射峰,与文献[10]中报道的MOR拓扑结构一致;HY型沸石分子筛为典型的FAU拓扑结构,在 $2\theta$ 为6.23、10.16、

15.64、18.68、20.38、23.64、27.04、29.62、30.73、32.43°出现了 10 个特征峰;β 沸石分子筛在 2θ 为 7.8、13.5、14.6、21.5、22.5°出现了 5 个特征峰,均为 BEA 拓扑结构衍射峰<sup>[11]</sup>;ZSM-5 分子筛在 2θ 为 7.86、8.78、23.1、23.8、24.38、29.91°出现 6 个特征衍射峰,为 MFI 拓扑结构。

4 种分子筛的微观结构的 SEM 电镜照片如图 2 所示。

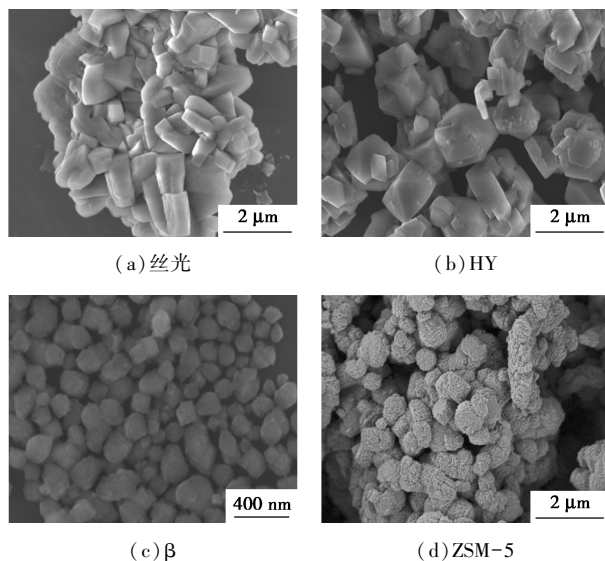
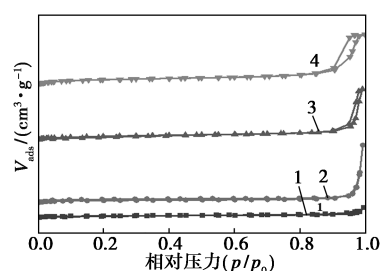


图 2 不同拓扑结构分子筛的 SEM 电镜照片

由图 2 可知,丝光沸石分子筛的微观形貌为厚度约 500 nm 的块状结构,块与块堆叠成大的团聚体且无缝隙,说明很少有晶间孔,表面光滑;HY 型分子筛的微观形貌为六棱柱,晶体大小不一,且存在较多晶间孔,表面凹凸不平;β 沸石为大小均一的纳米颗粒,晶体与晶体之间较为分散且表面较粗糙;ZSM-5 分子筛是由无数片状结构紧密相连聚集而成的团聚体,但团聚体与团聚体之间存在孔隙,表面光滑。

不同拓扑结构分子筛的 N<sub>2</sub> 物理吸附曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,丝光、HY、β 的等温线均为 I 型,主要为微孔材料,ZSM-5 为典型的 IV 型等温线,其内部发生了毛细凝聚现象,具有明显的回滞环,说明 ZSM-5 分子筛内存在介孔。其孔结构参数如表 1 所示。比表面积由大到小依次为 HY>β>丝光>ZSM-5,微孔孔容由大到小依次为 HY=β>丝光>ZSM-5。HY 型分子筛因其表面粗糙而具有最大的比表面积和微孔比表面积,说明微孔含量最多,ZSM-5 分子筛具有最小的孔比表面积、微孔比表面积和微孔体积,但总的孔体积较大,结合 N<sub>2</sub> 物理吸附图,再次说明材料中存在介孔。



1—丝光;2—HY;3—β;4—ZSM-5

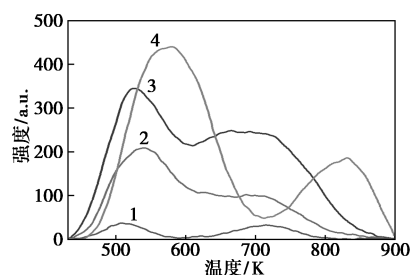
图 3 不同拓扑结构分子筛的 N<sub>2</sub> 物理吸附曲线

表 1 不同拓扑结构分子筛的孔结构数据

分子筛	BET 比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
丝光	486	0.27	470	0.18
HY	662	0.84	640	0.24
β	649	0.76	593	0.24
ZSM-5	418	0.66	345	0.15

注:ZSM-5 分子筛的物理吸附图中有明显的毛细凝聚现象,其他种催化剂为 I 型等温线,是微孔材料,但总孔容远大于微孔孔容,结合 SEM 谱图,催化剂内部存在较大的晶间孔,使总孔容较大。

不同拓扑结构分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线如图 4 所示。



1—丝光;2—HY;3—β;4—ZSM-5

图 4 不同拓扑结构分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线

从图 4 中可以看出,丝光、HY、β 3 种分子筛在 500~550 K 的低温段和 700~750 K 的高温段均存在明显的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,分别归属于弱酸位点和强酸位点,但 3 种分子筛酸强度大小为:β>HY>丝光。而 ZSM-5 的弱酸脱附峰和强酸脱附峰相对于其他 3 种分子筛明显右移,说明 ZSM-5 分子筛的酸强度明显强于其他 3 种分子筛。

不同拓扑结构分子筛的酸性数据和 ICP 测定的硅铝摩尔比如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,4 种分子筛的酸量由大小依次为:ZSM-5、HY、β、丝光,而其强酸/弱酸的大小为:HY>ZSM-5>β>丝光,硅铝摩尔比由大到小为:

表 2 不同拓扑结构分子筛的酸性数据和

ICP 测定的硅铝比

分子筛	总酸/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	弱酸/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	强酸/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	强酸/ 弱酸	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$
丝光	320	254	51	0.20	18
HY	471	210	194	0.92	6
$\beta$	381	228	77	0.34	22
ZSM-5	597	314	153	0.49	37

ZSM-5> $\beta$ >丝光>HY, 4 种分子筛的酸性质各不相同,其中 ZSM-5 分子筛酸性最强,酸量最多,HY 分子筛的强酸/弱酸值最大。

### 2.1.2 不同拓扑结构分子筛在偏三甲苯裂解反应中的性能

将丝光、HY、 $\beta$ 、ZSM-5 4 种不同拓扑结构的分子筛用于偏三甲苯催化裂解反应,考察其催化性能,结果如表 3、图 5 所示。

表 3 不同拓扑结构分子筛的产物分布

催化剂	丝光	HY	$\beta$	ZSM-5
甲烷	3.59	2.84	1.75	5.44
乙烷	5.70	1.90	1.11	9.70
乙烯	0.13	0.08	0.15	0.13
丙烷	9.32	6.38	5.65	22.52
丙烯	0.04	0.05	0.05	0.06
丁烷	1.76	1.40	2.43	2.02
丁烯	0.02	0.06	0.02	0.00
戊烷	0.19	0.14	0.36	0.23
BTX	27.34	11.48	28.49	41.91
甲乙苯	0.22	0.17	0.49	0.92
均三甲苯	8.95	15.03	10.16	3.62
偏三甲苯	22.80	41.86	25.93	10.54
连三甲苯	3.53	6.24	4.01	1.46
C <sub>10</sub>	16.42	12.36	19.41	1.45

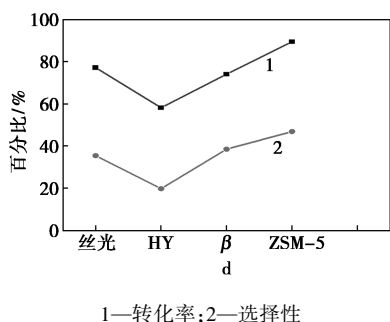


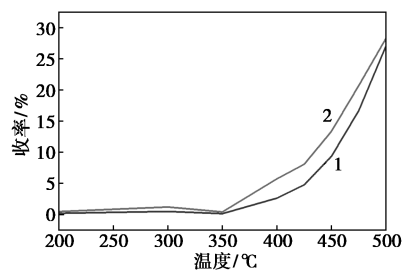
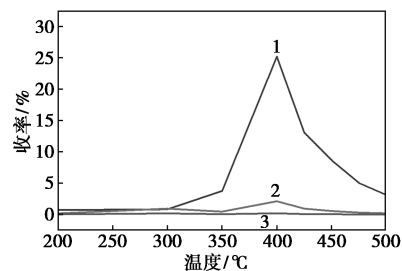
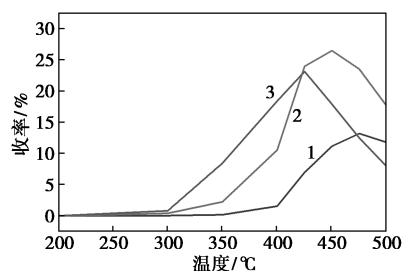
图 5 不同拓扑结构分子筛反应后偏三甲苯转化率和 BTX 选择性变化图

注:反应条件: $T=450^{\circ}\text{C}$ , $P=2\text{ MPa}$ , $WHSV=1\text{ h}^{-1}$ ,氢烃体积比为 800。

从表 3、图 5 可知,4 种分子筛反应后的气相产物类型相同,主要为甲烷、乙烷、丙烷和丁烷,而液相产物主要为苯、甲苯、二甲苯、三甲苯和 C<sub>10</sub>,内部发生的反应复杂。从结果来看,在 ZSM-5 分子筛催化下,偏三甲苯转化率和 BTX 选择性都明显高于其他 3 种分子筛,4 种分子筛的偏三甲苯转化率顺序为 ZSM-5>丝光> $\beta$ >HY, BTX 选择性顺序为 ZSM-5> $\beta$ >丝光>HY。结合各分子筛的物理性质可知,ZSM-5 分子筛中有介孔存在,扩散性能较强,且酸强度明显强于其他 3 种分子筛,导致 ZSM-5 分子筛在偏三甲苯催化裂解反应上性能优异,说明 ZSM-5 分子筛较好的扩散性能、较强的酸强度、酸量和适中的强酸弱酸比值使其更适用于偏三甲苯催化裂解反应。

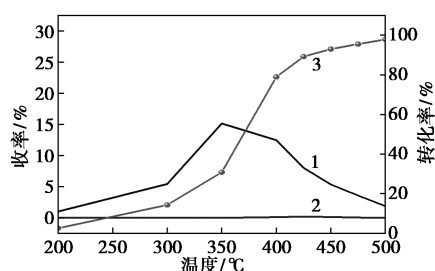
### 2.2 ZSM-5 分子筛催化偏三甲苯加氢裂解中产物随温度的变化分析

在反应温度为 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 2 MPa、氢烃体积比为 800、质量空速为 1 h<sup>-1</sup>的条件下,ZSM-5 分子筛在偏三甲苯裂解反应中各产物随温度的变化情况如图 6 所示。

1—C<sub>1</sub>;2—C<sub>2</sub>(a) C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 含量随温度变化图1—C<sub>3</sub>;2—C<sub>4</sub>;3—C<sub>5</sub>(b) C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub> 含量随温度变化图

1—苯;2—甲苯;3—二甲苯

(c) 苯、甲苯、二甲苯含量随温度变化图

1—异构体;2—C<sub>10</sub>;3—转化率

(d) 异构体、C<sub>10</sub> 含量随温度变化图和偏三甲苯转化率

图 6 ZSM-5 分子筛在在偏三甲苯裂解反应上的各产物随温度变化图

从图 6 中可以看出,温度从低到高的过程中,偏三甲苯转化率逐渐提升,各产物变化趋势有所差异。温度增长的变化过程中,C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>10</sub> 的收率没有较大变化。

温度在 200~250℃ 范围内,转化率小于 15%,产物中主要为偏三甲苯的异构体,说明此时发生的是偏三甲苯的异构化反应。

温度上升至 300℃ 时,转化率从 15% 上升至 32%,除异构化产物收率持续增长外,丙烷、甲苯、二甲苯收率都明显上升,说明此阶段主要发生异构化的同时,三甲苯脱除 1 个或 2 个甲基生成甲苯和二甲苯。对于酸催化下,脱烷基反应是主要反应,H.P. Roger 等<sup>[12]</sup>认为对于多甲基苯脱烷基主要是发生了 Paring 反应,苯环上的甲基会通过烷基转移优先生成一个长的支链,支链上的甲基再逐个脱去<sup>[13]</sup>。

温度到达 400℃ 时,转化率在 32%~80% 区间内,异构化产物收率开始下降,甲苯、二甲苯、丙烷收率显著上升,说明除偏三甲苯外,其异构体也发生脱烷基反应,且脱烷基反应逐渐剧烈。

温度继续上升至 425℃ 时,转化率升至 88% 左右时,异构化产物收率下降程度增加,丙烷收率急剧下降,而甲烷、乙烷、苯、甲苯收率增加,说明各类多甲基苯同时发生脱烷基反应,反应程度再次加剧。

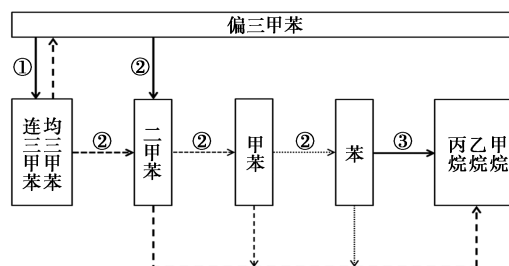
温度到达 450℃,此时转化率为 92% 左右时,二甲苯收率减小,说明生成苯和二甲苯的主要成分由三甲苯变成了二甲苯,依旧发生脱烷基反应。

温度继续上升至 475℃ 时,转化率到达 95% 左右,甲苯收率减小,说明生成苯的主要成分二甲苯变成了甲苯。

温度为 500℃ 时,转化率趋近 100%,除甲烷和乙烷收率剧增,其他产物都呈减少趋势,说明苯环含量减少发生了苯环开环裂解反应,且都生成了低碳烷烃。

综上所述,ZSM-5 纳米团聚体在偏三甲苯上的

反应路径如图 7 所示。



注:①异构化反应;②脱烷基反应;③开环裂解反应。

图 7 偏三甲苯反应路径图

从图 7 中可以看出,首先发生异构化反应,再发生脱烷基反应。脱烷基反应程度加深过程中,先消耗偏三甲苯,再消耗其异构体,最后消耗二甲苯和甲苯,当脱烷基程度达到峰值后,会发生苯环开环裂解生成低碳烷烃的反应。所以,为得到更多的 BTX 和更少的轻质烷烃,需合理控制反应程度。转化率为 88% 左右时,可以达到最高的 BTX 收率 57%,且此时低碳烷烃含量较低。

### 3 结论

将具有不同拓扑结构的 ZSM-5、 $\beta$ 、HY 和丝光沸石进行性能对比及构效关系的分析,同时探究了 ZSM-5 随转化率变化下反应路径的发生,得到以下结论:

(1) ZSM-5 分子筛在偏三甲苯转化反应中具有明显优势,与  $\beta$ 、HY、丝光沸石这些不同拓扑结构的分子筛相比,偏三甲苯转化率、BTX 选择性都远高于其他 3 种,这是因为 ZSM-5 分子筛的扩散性能和酸总量、酸强度远高于另外 3 种分子筛,但强酸/弱酸适中,这些特性使 ZSM-5 分子筛更适用于偏三甲苯裂解反应。

(2) ZSM-5 分子筛在偏三甲苯上先后依次发生异构化反应、脱烷基反应和裂解反应,脱烷基反应占反应过程的主要部分,其脱烷基原料由偏三甲苯依次转化为其异构化产物、二甲苯、甲苯,最终发生苯环开环裂解反应,对于酸催化下的脱烷基反应,其内部发生了 Paring 反应,偏三甲苯的 3 个甲基通过烷基转移生成一个长的支链,支链上的甲基再逐个脱除实现脱烷基反应。若要得到较高的 BTX 选择性,应合理控制反应程度。

### 参考文献

- [1] 郑均林,徐旋,祁晓岚,等.劣质重芳烃资源及其化工产品转化技术[J].化工进展,2017,36(10):3665-3673.

(下转第 193 页)

上不同的光交联结构。

(4)经UVC辐射固化的3种压敏胶中,UVA-1、UVA-2压敏胶表现出最佳的环形初黏性能与剥离强度,UVC压敏胶的持黏强度最优。经UVA辐射固化的3种压敏胶中,UVC压敏胶的初黏性能与剥离强度最好,而UVA-1、UVA-2压敏胶均表现出良好的持黏性能。并且在确保有效交联的前提下,3种压敏胶之间的性能差别不大。

(5)多次照射对压敏胶带来的变化也不大,表明光引发剂在这种体系中的作用仅仅是交联作用,只要交联效果相近,性能依然取决于聚合物主体的组成与分子量分布。

### 参考文献

- [1] 董忍娥,乔勋,马吉胜,等.一种新型环保非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂制备工艺[J].现代化工,2019,39(6):135-139,141.
  - [2] 鲁程程,尹朝辉,张玉红.丙烯酸酯压敏胶的研究进展[J].胶体与聚合物,2020,38(3):141-145.
  - [3] 张筱榕,薛燕波,杨化浩,等.胶黏剂检测评价技术研究进展[J].现代化工,2024,44(4):233-236.
  - [4] Lang M, Himer S, Wiesbrock F, *et al.* A review on modeling cure kinetics and mechanisms of photopolymerization[J]. *Polymers*, 2022, 14(10):2074.
  - [5] Chen J, Li S, Wang X, *et al.* Synthesis and characterization of pressure-sensitive adhesives based on a naphthyl curing agent[J]. *Polymers*, 2023, 15(23):4516.
  - [6] Lovell P A, Schork F J. Fundamentals of emulsion polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(11):4396-4441.
  - [7] Kim J S, Kim H J, Kim Y D. Flexibility properties of pressure-sensitive adhesive with different pattern of crosslinking density for electronic displays[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15:1408-1415.
  - [8] Kim H J, Czech Z, Bartkowiak M, *et al.* Study of UV-initiated polymerization and UV crosslinking of acrylic monomers mixture for the production of solvent-free pressure-sensitive adhesive films[J]. *Polymer Testing*, 2022, 105:107424.
  - [9] Kim G T, Go H B, Yu J H, *et al.* Cytotoxicity, colour stability and dimensional accuracy of 3D printing resin with three different photoinitiators[J]. *Polymers*, 2022, 14(5):979.
  - [10] Sousa C M, Fernandes J R, Coelho P J. Naphthopyrans as efficient dual color photoinitiators for volumetric 3D printing[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196:112312.
  - [11] Jagtap A, More A. A review on self-initiated and photoinitiator-free system for photopolymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79(10):8057-8091.
  - [12] Chen Y C, Liu T Y, Li Y H. Photoreactivity study of photoinitiated free radical polymerization using Type II photoinitiator containing thioxanthone initiator as a hydrogen acceptor and various amine-type co-initiators as hydrogen donors[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 18(1):99-106.
  - [13] Zhao X, Li Y, Lin S, *et al.* DFT studies of solvent effect in hydrogen abstraction reactions from different allyl-type monomers with benzoyl radical[J]. *BMC Chemistry*, 2023, 17(1):111.
  - [14] 郭瑞林,钱军,石一峰.照射条件对UV光固化丙烯酸酯压敏胶性能的影响[J].中国胶粘剂,2022,31(6):8-13.
  - [15] Dumur F. Recent advances on core-extended thioxanthenes as efficient photoinitiators of polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 206:112794.
  - [16] Park J W, Shim G S, Back J H, *et al.* Characteristic shrinkage evaluation of photocurable materials[J]. *Polymer Testing*, 2016, 56:344-353.
  - [17] Nikitas N F, Gkizis P L, Kokotos C G. Thioxanthone: A powerful photocatalyst for organic reactions[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, 19(24):5237-5253. ■
- .....
- (上接第188页)
- [2] 郭宗文.偏三甲苯加氢转化分子筛和Ni-Al复合氧化物催化剂的研制[D].长春:吉林大学,2010.
  - [3] 刘彤,王杰广,王嘉欣,等.一种由C<sub>9</sub><sup>+</sup>链烷烃生产轻质芳烃的方法;CN115232640A[P].2022-10-25.
  - [4] Cheng J C, Oliveri C G. Process and Catalyst for C<sub>9</sub><sup>+</sup> Aromatics Conversion; US WO2015/009409A2[P].2015-01-22.
  - [5] Lim D, Jang J, Kim T, *et al.* Selective hydrodealkylation of C<sub>9</sub><sup>+</sup> aromatics to benzene, toluene, and xylenes (BTX) over a Pt/H-ZSM-5 catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 407:147-151.
  - [6] 刘玉洁. Y型分子筛的酸性和孔道在煤热解气态焦油催化改质中的作用[D].太原:太原理工大学,2018.
  - [7] Xiao X, Butler J R. Method of conversion of heavy aromatics; US 2003/0092950A1[P].2003-05-15.
  - [8] Kim T, Kim G P, Jang J, *et al.* An investigation on the selective hydrodealkylation of C<sub>9</sub><sup>+</sup> aromatics over alkali-treated Pt/H-ZSM-5 zeolites[J]. *Canadian Medical Association Journal*, 2016, 6(14):1170.
  - [9] 王骊骐.不同硅铝比纳米片层ZSM-5分子筛的合成与应用[D].银川:宁夏大学,2022.
  - [10] 赵鹏.丝光沸石的合成与改性及其二甲醚羰基化反应性能[D].上海:华东理工大学,2020.
  - [11] 孙厚刚.碱土金属修饰的纳米H $\beta$ 沸石的制备及其2-甲氧基萘酰基化性能研究[D].大连:大连理工大学,2022.
  - [12] Röger H P, Möller K P, O'Connor C T. The reaction network in the conversion of 1,2,4-trimethylbenzene over HZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 176(1):68-75.
  - [13] Souverijns W, Parton R, Martens J A, *et al.* Mechanism of the paring reaction of naphthenes[J]. *Catalysis Letters*, 1996, 37:207-212. ■