

纳米片 ZSM-5 孔道扩散和酸性质协调作用对 MTP 反应的影响

于伊人, 朱 鹏, 王涵姿, 姚 迪, 张雄福, 杨国辉*
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:以合成的短 *b* 轴取向的 ZSM-5 纳米片分子筛为催化剂, 在固定床反应器上研究了其催化甲醇制丙烯 (MTP) 反应性能, 并考察了不同硅铝比、*b* 轴厚度及原位掺杂硼改性对催化反应性能的影响, 探究了孔道结构和酸性协同效应对 MTP 催化性能的影响。结果表明, 随着硅铝比的提高, 丙烯选择性 (S_{C_3}) 和丙烯/乙烯比 (P/E) 显著提升, 氢转移指数 (HTI) 明显降低。硅铝比为 200 的纳米片 ZSM-5 催化剂具有最好的催化性能, S_{C_3} 达到 46.52%、P/E 为 4.44、HTI 为 0.016 2。缩短 *b* 轴厚度可显著提高催化剂的稳定性, 其中 *b* 轴厚度为 60 nm 的 ZSM-5 纳米片分子筛在 200 h 内稳定运行, 表现出最佳的稳定性。原位硼改性可有效减弱强酸强度并降低总酸量, 其中 $B_{75\%}/Al_{25\%}$ 催化剂的催化效果最佳, S_{C_3} 为 49.99%、P/E 为 11.01、HTI 为 0.002 6, 并在 200 h 内保持优良的稳定性。

关键词: 分子筛; ZSM-5; 纳米片; 硼改性; MTP

中图分类号: TQ221.2; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0139-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.025

Effect of coordination between pore diffusion and acid properties of nanosheet ZSM-5 on MTP reaction

YU Yi-ren, ZHU Peng, WANG Han-zi, YAO Di, ZHANG Xiong-fu, YANG Guo-hui*
(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The catalytic performance of ZSM-5 nanosheets catalyst with short *b*-axis orientation is studied for methanol to propylene (MTP) reaction in a fixed bed reactor. The influences of silicate to aluminum ratio, *b*-axis thickness, and in-situ boron doping modification on the catalytic reaction performance of the catalyst are explored, and the synergistic effect of the pore structure and acidity of the catalyst on its catalytic performance in MTP is studied. It is shown that with the increase of silicate to aluminum ratio, both the selectivity of propylene and the production ratio of propylene/ethylene (P/E) increase significantly, while hydrogen transfer index (HTI) decreases significantly. ZSM-5 nanosheet catalyst with a silicate to aluminum ratio of 200 has the best catalytic performance, over which the selectivity of propylene reaches 46.52%, P/E is 4.44, and HTI is 0.016 2. Shortening the *b*-axis thickness can significantly improve the stability of the catalyst. ZSM-5 nanosheet catalyst with a *b*-axis thickness of 60 nm exhibits the best stability within 200 hours of stable operation. In situ boron modification can effectively weaken the strength of strong acid and reduce the total acid amount. Among them, the $B_{75\%}/Al_{25\%}$ catalyst has the best catalytic effect, with a propylene selectivity of 49.99%, a P/E of 11.01 and a HTI of 0.002 6, and maintains excellent stability within 200 hours of operation.

Key words: molecular sieve; ZSM-5; nanosheet; boron modification; methanol-to-propylene

丙烯作为 3 大合成材料的基础原料, 在工业生产中具有重要地位。其主要下游产品聚丙烯广泛应用于日常生活、医疗等领域, 推动了丙烯产能和需求的快速增长^[1]。传统上, 丙烯主要通过石油裂解获得。然而, 这一路径面临两个主要挑战: 一是石油属于不可再生资源, 储量有限; 二是我国能源结构以煤炭为主, 石油和天然气资源相对稀缺, 对石油的高度依赖制约行业可持续发展。因此, 甲醇制丙烯 (MTP) 等新型化工技术的出现, 为丙烯生产提供了替代路径。与石油相比, 甲醇来源广泛且生产技术

成熟, 有助于降低我国对进口原料的依赖, 提升自主发展能力。

ZSM-5 分子筛因其独特的孔道结构、可调节的酸性和优良的热稳定性, 成为 MTP 反应中常用的催化剂。然而, 传统 ZSM-5 分子筛存在两个主要缺点: 一是强酸位点易诱导芳烃循环, 产生过多的芳烃和乙烯等副产物; 二是其微孔结构限制了大分子 (如芳烃) 的扩散, 导致二次反应生成多环芳烃 (即焦炭前驱体), 最终引起孔道堵塞并导致催化剂失活^[2-3]。因此, 防止催化剂因焦炭沉积而失活成为

收稿日期: 2024-12-16; 修回日期: 2025-07-04

基金项目: 辽宁滨海实验室项目 (LBLG-2024-08)

作者简介: 于伊人 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为纳米片 ZSM-5 分子筛用于甲醇制丙烯反应; 杨国辉 (1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为多相催化、碳一化学、低碳能源化学化工、分子筛/膜设计合成及应用, 通讯联系人, thomas@dlut.edu.cn。

MTP 反应中的关键挑战之一。

为解决这一问题,许多研究集中于优化 ZSM-5 分子筛的性能,主要通过调控孔道结构和催化剂酸性来提高其催化活性。Wu 等^[4]通过水热合成法制备了尺寸在 30~50 nm 和 1 000~2 000 nm 范围的纳米 ZSM-5 聚集体,其中孔体积最大的 80~100 nm 的样品表现出 112 h 的催化寿命。Liu 等^[5]通过在晶种中加入赖氨酸,成功合成了具有介孔结构的单晶 ZSM-5 沸石,显著提升了丙烯选择性、丙烯/乙烯比(P/E)和使用寿命。然而,纳米催化剂和多级孔催化剂在分离、废液处理和原子利用率方面存在一定局限,影响了其工业应用。Liutkova 等^[6]研究表明,采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍改性 ZSM-5 催化剂可提升 MTP 反应性能,尤其在 Ca 负载量为 1% 时,丙烯选择性最高;然而,过高的负载量会导致孔道堵塞,降低催化活性。Kalantari 等^[7]发现,硼酸浸渍改性可以减少 ZSM-5 中的中强酸位点并增加弱酸位点,从而提高丙烯选择性和 P/E 比值。尽管浸渍法广泛应用,但高温处理可能引发离子迁移和烧结,导致孔道堵塞,缩短催化剂寿命。此外,现有研究大多只在丙烯选择性、P/E 比值或催化剂寿命某一方面有所提升,难以兼顾所有关键性能。

本文使用课题组自主研发的纳米片 ZSM-5 作为催化剂^[8],研究其在 MTP 反应中的催化性能,重点考察硅铝比(Si/Al)和不同 *b* 轴厚度对催化性能的影响。通过在合成过程中以硼酸部分取代铝参与骨架结构,调节催化剂酸性,确保其结构稳定性和元素均匀分布,分析其对 MTP 反应性能的影响,旨在同时提升丙烯选择性、P/E 比值和催化剂寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

尿素、硼酸、硝酸铝和无水甲醇(MeOH),均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供;硅溶胶(30%)由青岛诚宇化工有限公司提供;四丙基氢氧化铵(25%)由肯特催化材料股份有限公司提供。

1.2 催化剂的制备

根据课题组前期工作,采用晶种悬浮液诱导与尿素辅助的合成策略合成纳米片分子筛^[8]。首先,将硝酸铝、尿素、四丙基氢氧化铵水溶液、去离子水、硅溶胶和 Silicate-1 晶种悬浮液按比例依次加入聚四氟乙烯内衬中,搅拌均匀后于室温下陈化,再将混合物置入高压釜,放入烘箱中进行晶化。晶化结束后,将催化剂离心洗涤至中性,置于 80℃ 的烘箱中

干燥 6 h,随后在 550℃ 的马弗炉中焙烧 6 h,得到纳米片结构的 ZSM-5 分子筛。

通过调节硝酸铝的添加量,合成了硅铝比为 50、100、200 和 300 的 HZSM-5 分子筛;通过调整 Silicate-1 晶种悬浮液的添加量,制备了 *b* 轴厚度分别为 60、150 nm 和 300 nm 的 HZSM-5 分子筛。硼元素原位掺杂改性催化剂的合成步骤主要为将硝酸铝替换为按特定配比的硝酸铝和硼酸混合物,保持其他合成步骤不变,确保 $\text{Si}/\text{M} (\text{M} = \text{Al} + \text{B}) = 200$ 的比例不变,该系列样品记为 $\text{B}_x\%/\text{Al}_{(100-x)\%}$ 。

1.3 催化剂表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2400)对样品的晶体结构和结晶度进行表征。冷场扫描电镜(SEM, NOVA NanoSEM 450)用于观察样品的表面形貌,并通过 Nano Measurer 软件计算粒径分布。 N_2 吸附-脱附实验由 Autosorb-iQ2 仪器完成,以分析样品的比表面积和孔结构特性。 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD, PCA-1200)用于表征样品的酸量和酸强度。

1.4 催化剂的评价

将催化剂粉末压片并筛分至 20~40 目后进行催化性能评价。MTP 反应的催化评价在小型固定床反应装置中进行。反应管内依次装填适量的石英棉、石英砂、石英棉、0.5 g 催化剂及石英砂,使催化剂位于反应管的恒温段。以 N_2 为载气,利用高速流体泵在 3 h^{-1} 的质量流速下引入甲醇。产品分布通过配备氢火焰离子化检测器(FID)的在线气相色谱仪 GC7900 进行分析,使用 H-PLOT/Q 毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.0 μm)。样品通过六通阀自动进样,每小时进样一次,共采集 5 次,结果取其平均值。

评价指标甲醇转化率(*C*, %)、组分选择性($S_{\text{C}_x\text{H}_y}$, %)、P/E、氢转移指数(HTI)用式(1)~(4)计算:

$$C = [(N_{\text{MeOH}}^{\text{in}} - N_{\text{MeOH}}^{\text{out}})/N_{\text{MeOH}}^{\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{C}_x\text{H}_y} = [(x \times N_{\text{C}_x\text{H}_y}^{\text{out}})/(N_{\text{MeOH}}^{\text{in}} - N_{\text{MeOH}}^{\text{out}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{P/E} = N_{\text{C}_3}^{\text{out}}/N_{\text{C}_2}^{\text{out}} \quad (3)$$

$$\text{HTI} = N_{\text{C}_3}^{\text{out}}/N_{\text{C}_2}^{\text{out}} \quad (4)$$

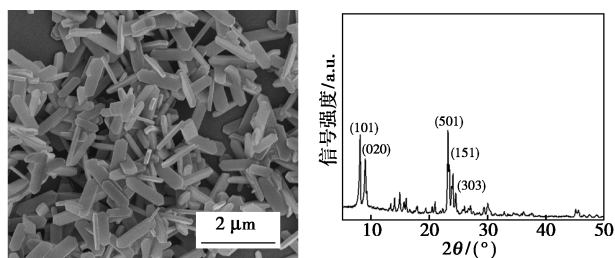
式中: *o* 为烷烃; = 为烯烃; *N* 为摩尔数; *x* 为 C_xH_y 对应的碳原子数。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 纳米片分子筛形貌及表征结果

图 1 展示了课题组开发的纳米片 ZSM-5 分子筛。由图 1(a)可见,纳米片具有均匀的尺寸和良好

的分散性。图 1(b) 显示, 样品在 $2\theta = 8^\circ \sim 10^\circ$ 和 $22^\circ \sim 25^\circ$ 范围内具有 5 个显著的衍射峰, 表明该纳米片分子筛具有典型的 MFI 型结构特征, 且无杂晶峰, 结晶度较高。图 1(c) 显示, 在较低相对压力 ($p/p_0 < 0.02$) 下, 吸附量迅速增加, 且无明显吸附回滞环, 呈现典型的 I 型等温线特征, 表明该纳米片 ZSM-5 分子筛为典型的微孔材料, 且具有较高的比表面积 ($403 \text{ m}^2/\text{g}$)。



(a) 扫描电子显微镜图

(b) X 射线衍射图

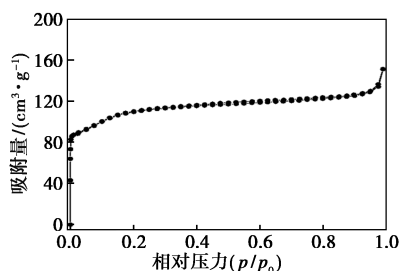
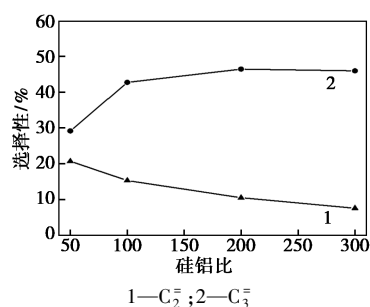
(c) N_2 吸附-脱附等温曲线

图 1 纳米片 ZSM-5 催化剂基本表征

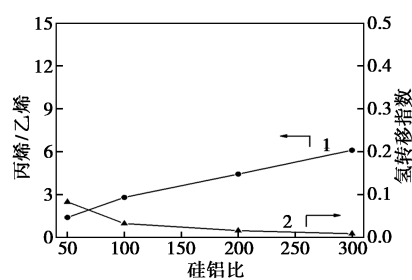
2.2 不同硅铝比对反应性能的影响

一般而言, 分子筛中的骨架铝是 B 酸位点的主要来源, 而非骨架铝则是 L 酸位点的主要来源, 因此硅铝比的变化对分子筛的酸性有显著影响^[9]。

如图 2 所示, 随着硅铝比的增加, 丙烯选择性 (S_{C_3}) 和 P/E 显著提高, 而乙烯选择性 (S_{C_2}) 和 HTI 则明显下降。当硅铝比超过 200 时, S_{C_3} 趋于稳定, 表明硅铝比并非越高越好; 在酸量过低时, 积碳会迅速覆盖酸性位点, 导致催化剂失活。因此, 最佳硅铝比为 200, 在此条件下, S_{C_3} 为 46.52%、P/E 为 4.44、HTI 为 0.016 2。Yarulina 等^[10] 研究表明, B 酸位点的分离对丙烯的选择性生成至关重要, 而引入 L 酸位点可以有效抑制焦炭生成, 从而显著延长催化剂寿命。实验结果表明, 高硅铝比的催化剂更适合 MTP 反应。随着骨架铝含量的减少, B 酸位点的数量和密度显著降低, 减少了反应物在活性位点上的过度反应, 抑制了烷烃、 C_{5+} 大分子和芳烃等副产物的生成。这不仅促进了烯烃循环, 生成更多丙烯, 还显著延长了催化剂的使用寿命。



(a) 产物选择性



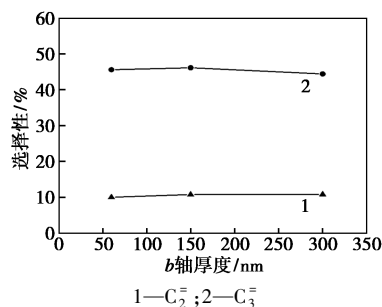
(b) P/E 和 HTI

图 2 不同硅铝比对反应性能的影响

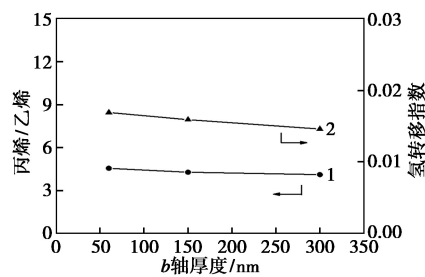
反应条件: 温度 470°C ; 载气流速为 $70 \text{ mL}/\text{min}$; 空速为 3 h^{-1} 。

2.3 不同 b 轴厚度纳米片对反应性能的影响

通过调节晶种添加量, 成功合成了 b 轴平均厚度分别为 300、150、60 nm 的 ZSM-5 纳米片。催化结果如图 3 所示。观察发现, 随着 b 轴厚度的减小, S_{C_3} 和 S_{C_2} 变化不大, P/E 和 HTI 呈上升趋势。这一现象可能与 Silicate-1 晶种悬浮液添加量的变化有关, 导致硅铝比出现轻微波动。



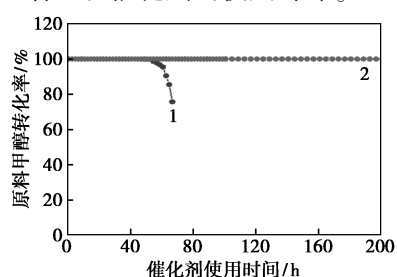
(a) 产物选择性



(b) P/E 和 HTI

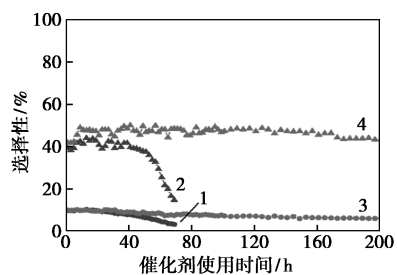
图 3 不同 b 轴厚度对反应性能的影响

选取了 b 轴厚度分别为 300 nm 和 60 nm 的纳米片 ZSM-5 催化剂进行稳定性评估,结果如图 4 所示。 b 轴厚度为 300 nm 的纳米片 ZSM-5 催化剂的使用寿命为 62 h,而 b 轴厚度为 60 nm 的催化剂在 200 h 内保持了 100% 的甲醇转化率。该现象主要是由于大分子在 b 轴直通通道中扩散阻力较小,缩短 b 轴显著减小了扩散阻力,加速了大分子的扩散过程,从而避免了大分子在孔道内发生深度二次反应生成积碳并堵塞孔道,进而提高了催化剂的稳定性^[11-12]。因此,缩短 b 轴不仅能够略微提高催化性能,还能显著延长催化剂的使用寿命。



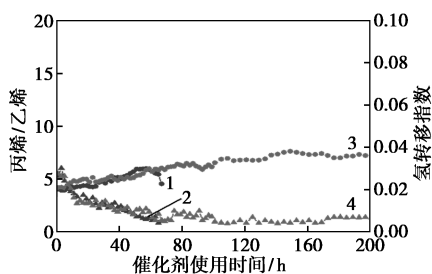
1—300 nm; 2—60 nm

(a) 甲醇转化率



1—300 nm C₂; 2—300 nm C₃; 3—60 nm C₂; 4—60 nm C₃

(b) 产物选择性



1—300 nm P/E; 2—300 nm HTI; 3—60 nm P/E; 4—60 nm HTI

(c) P/E 和 HTI

图 4 不同 b 轴厚度对稳定性的影响

注:以甲醇转化率为 90% 为催化剂失活标志,后同。

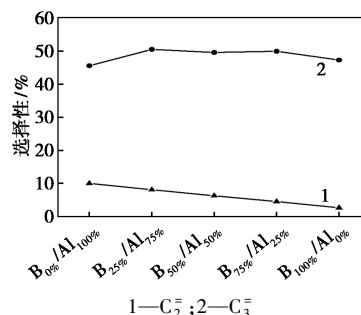
b 轴厚度为 60 nm 的纳米片 ZSM-5 催化剂在催化反应中 S_{C_3} 为 45.60%、P/E 为 4.55、HTI 为 0.016 9。尽管 P/E 比有所提升,但尚未达到理想水平,仍需进一步改性催化剂以优化其性能。

2.4 不同硼含量原位掺杂改性对反应性能的影响

目前,文献中最常见的改性方法是浸渍法,但该

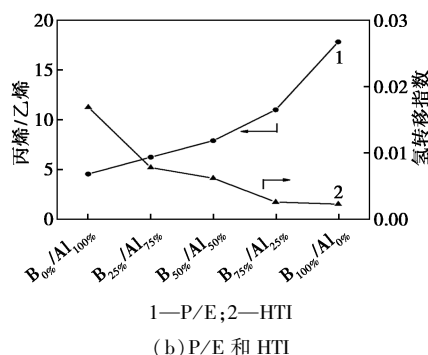
方法在高温下易引发离子迁移和聚集,导致烧结和孔道堵塞,从而使催化剂迅速积碳失活。相比之下,原位掺杂杂原子的方法,即在催化剂合成过程中以杂原子替代铝参与骨架结构的构建,不仅能保持催化剂结构的稳定性,还能实现元素的均匀分布,从而有望显著提升催化性能^[3,13]。

不同硼含量的原位掺杂改性催化剂在反应中的效果如图 5 所示。随着硼含量的增加, S_{C_3} 先提高后有所下降,而 S_{C_2} 和 HTI 持续下降,P/E 显著上升。 $B_{25\%}/Al_{75\%}$ 催化剂 S_{C_3} 达到最佳值 50.55%,P/E 为 6.25,仍略低; $B_{100\%}/Al_{0\%}$ 催化剂 P/E 达到最高值 17.83,但 S_{C_3} 降至 47.32%。综合考虑,最佳比例为 $B_{75\%}/Al_{25\%}$,此时 S_{C_3} 为 49.99%、P/E 为 11.01、HTI 为 0.002 6。进一步对该比例催化剂进行了稳定性测试,结果如图 6 所示。催化剂在 200 h 内保持 100% 的转化率。随着反应的进行,积碳逐渐覆盖表面活性位点,导致 P/E 增加;当更多活性位点被



1—C₂; 2—C₃

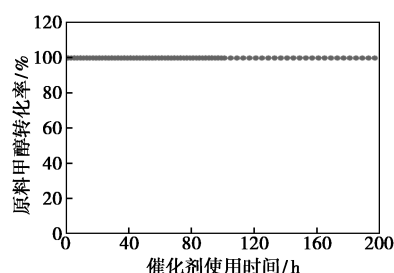
(a) 产物选择性



1—P/E; 2—HTI

(b) P/E 和 HTI

图 5 不同硼含量原位掺杂改性对反应的影响



(a) 甲醇转化率

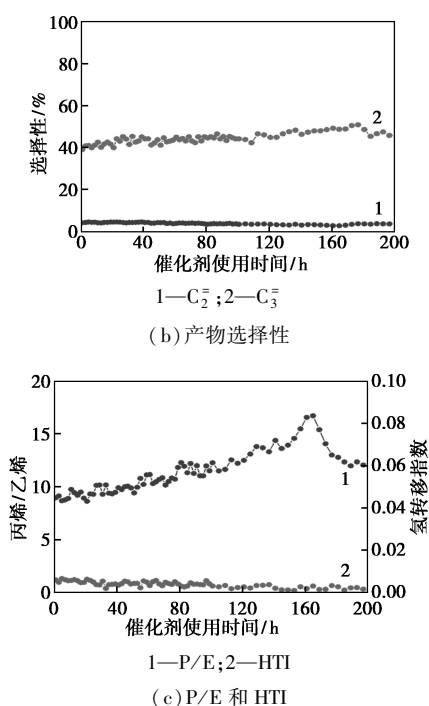
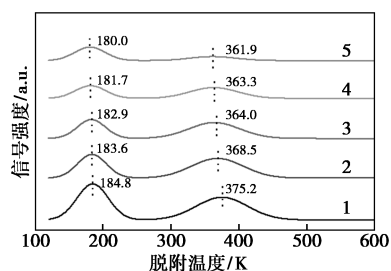


图6 不同硼含量原位掺杂改性对稳定性的影响

积碳覆盖时,催化剂逐步失活。在反应约 160 h 时, P/E 出现拐点,表明催化剂开始出现失活迹象。

为了解释一定量硼引入有利于提升 MTP 催化反应效果,对上述样品进行了 NH_3 -TPD 酸性质表征,结果如图 7 所示。可以看出,所有样品均出现两个明显的脱附峰。高温区峰对应强酸中心,低温区峰对应弱酸中心。可以看出,随着硼的引入,强酸和弱酸的峰面积均有所减小,且峰中心向低温方向偏移。这表明,随着更多的硼替代铝进入分子筛骨架,强酸和弱酸的数量减少,酸强度降低。这一现象表明,降低酸密度和酸强度有助于促进烯烃循环,抑制芳烃循环及副反应的发生。值得注意的是,硼的引入并非越多越好。 $\text{B}_{100\%}/\text{Al}_{0\%}$ 催化剂的 S_{C_3} 有所下降,已有大量文献指出骨架铝在 MTP 反应中发挥着关键作用^[14-17]。此外,活性位点过少时,积碳会迅



1— $\text{B}_{0\%}/\text{Al}_{100\%}$; 2— $\text{B}_{25\%}/\text{Al}_{75\%}$; 3— $\text{B}_{50\%}/\text{Al}_{50\%}$; 4— $\text{B}_{75\%}/\text{Al}_{25\%}$; 5— $\text{B}_{100\%}/\text{Al}_{0\%}$

图7 NH_3 -TPD 图

速覆盖这些位点,导致催化剂快速失活。因此,适当保留少量强酸位点对于丙烯的生成更为有利。

3 结论

本研究通过降低 b 轴厚度和原位掺杂硼的方法,调控了纳米片 ZSM-5 催化剂的孔道结构和酸性,并深入探讨了其在 MTP 反应中的作用,得出了以下结论。

(1) 纳米片 ZSM-5 催化剂由于其独特的短 b 轴孔道、高比表面积和可调酸性,在 MTP 反应中表现出优异的催化性能和良好的稳定性。

(2) 提高硅铝比显著降低了强酸量和酸密度, S_{C_3} 和 P/E 明显提高。在硅铝比为 200 时, S_{C_3} 达到 46.52%、P/E 为 4.44、HTI 为 0.016 2;同时,降低纳米片 b 轴厚度减少大分子的扩散阻力,显著提高了催化剂的使用寿命,其中 b 轴厚度为 60 nm 的纳米片 ZSM-5 分子筛可在 200 h 内稳定运行。

(3) 随着原位掺杂硼含量的增加,酸量和酸强度逐渐降低,能有效促进烯烃循环,抑制芳烃循环,提升 S_{C_3} 和 P/E。最佳催化剂为 $\text{B}_{75\%}/\text{Al}_{25\%}$, 此时 S_{C_3} 为 49.99%、P/E 为 11.01、HTI 为 0.002 6,且在 200 h 内表现出良好的稳定性。相比之下, $\text{B}_{100\%}/\text{Al}_{0\%}$ 催化剂的 S_{C_3} 较低,表明适量保留骨架铝和强酸位点更有利于丙烯的生成。

参考文献

- [1] 陈永利,陈浩,郭振宇.丙烯产业发展现状及趋势分析[J].炼油技术与工程,2019,49(12):1-5.
- [2] Liu R Z, Shao X, Wang C, *et al.* Reaction mechanism of methanol-to-hydrocarbons conversion: Fundamental and application[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 47: 67-92.
- [3] Zhang L, Liu Y, Liu R Z, *et al.* Design of plate-like H[Ga] MFI zeolite catalysts for high-performance methanol-to-propylene reaction[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 333: 1387-1811.
- [4] Wu Z J, Zhao K Q, Zhang Y, *et al.* Synthesis and consequence of aggregated nanosized ZSM-5 zeolite crystals for methanol to propylene reaction[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58: 10737-10749.
- [5] Liu Y H, Zhang Q, Li J Y, *et al.* Protozeolite-seeded synthesis of single-crystalline hierarchical zeolites with facet-shaped mesopores and their catalytic application in methanol-to-propylene conversion[J]. Angew Chem Int Ed, 2022, 134: 1-8.
- [6] Liutkova A, Kosinov N, Hensen E J M. Ca/ZSM-5 catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction: Activity Selectivity trade-off[J]. Journal of Catalysis, 2023, 428: 1-10.

(下转第 150 页)

- nyl disulfide in six organic solvents between (303.15 and 333.15) K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, 58: 660–662.
- [30] Xiao H Z, Wang Q, Wang Z Z. Solubility of *N*-chloro-4-toluenesulfonamide sodium and *N*-chlorobenzenesulfonamide sodium in ethanol, water, 1-propanol, and butan-2-ol [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, 57: 2718–2722.
- [31] Manzurola E, Apelblat A. Solubilities of L-glutamic acid, 3-nitrobenzoic acid, *p*-toluic acid, calcium-L-lactate, calcium gluconate, magnesium-DL-aspartate, and magnesium-L-lactate in water [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, 34: 1127–1136.
- [32] 毛盾, 唐建华, 刘忠华, 等. 大豆胥元在有机溶剂中溶解度的测定和关联 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(5): 47–52.
- [33] 任保增, 李晨, 袁晓亮, 等. 三聚氰胺溶解度的测定与关联 [J]. *化工学报*, 2003, 54(7): 1001–1003.
- [34] Buchowski H, Ksiazczak A, Pietrzyk S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen bonding solids [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, 84(9): 975–979.
- [35] Wu Y, Wu Y, Zhang X. The dissolution behavior and apparent thermodynamic analysis of propacetamol hydrochloride in pure and mixed solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 143: 106018.
- [36] Li H, Liu J, Zhu J, *et al.* Correlation and comparison for solubility of pimelic acid in different solvents [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 86(2): 314–316.
- [37] Wang K, Hu Y H, Yang W, *et al.* Measurement and correlation of the solubility of 2,3,4,5-tetrabromothiophene in different solvents [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 55: 50–55.
- [38] Shi Y L, Qian C, Chen X Z. Solubility measurement and correlation of (+)-biotin intermediate lactone in different organic solvents from 287.15 to 323.75 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2016, 61(4): 1509–1516.
- [39] Prausnita J M, Lichenthaler R N, Azevedo E G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990.
- [40] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1968, 14(1): 135–144. ■

(上接第 138 页)

参考文献

- [1] 邹萍萍. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [2] Belbekhouche S, Bras J, Siqueira G, *et al.* Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 83(4): 1740–1748.
- [3] 周益名. 纳米纤维素复合凝胶的制备和表征及其物化性能增强的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [4] 薛彬. 微纳米纤维素的制备及在纸张涂布中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] 沈佩瑶. 纳米纤维素及其聚乙烯醇复合材料的制备与性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [6] 周紫燕. 基于多糖及其改性物的复合材料结构和性能的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [7] Klemm D, Kramer F, Moritz S, *et al.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2011, 50(24): 5438–5466.
- [8] 卢芸, 孔雪琳. 纳米纤维素技术及其在木质材料中的应用 [J]. *中国人造板*, 2017, 24(9): 1–7.
- [9] Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial [J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220–227.
- [10] Fukuzumi H, Saito T, Isogai A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1): 172–177.
- [11] Youssef H. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(5): 1519–1542.
- [12] Zhao J, Zhang W, Zhang X, *et al.* Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 695–702.
- [13] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, *et al.* Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility [J]. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp*, 1983(37): 797–813.
- [14] Wågberg L, Decher G, Norgren M, *et al.* The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes [J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 784–795. ■

(上接第 143 页)

- [7] Kalantari N, Bekheet M F, Nezhad P D K, *et al.* Effect of chromium and boron incorporation methods on structural and catalytic properties of hierarchical ZSM-5 in the methanol-to-propylene process [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 111: 168–182.
- [8] Zhu P, Liu C, Yu Y R, *et al.* Low-cost and fluoride-free synthesis of MFI zeolite nanosheets with enhanced stability for benzene alkylation with ethanol [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 65: 458–468.
- [9] Zhu P, Yu Y R, Gao G S, *et al.* Anisotropic ZSM-5 nanorod assemblies: Facile synthesis, epitaxial growth, and strikingly enhanced stability in benzene alkylation [J]. *Inorg Chem Front*, 2024, 11: 2863–2875.
- [10] Yarulina I, Wispeleere K D, Bailleul S, *et al.* Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process [J]. *Nat Chem*, 2018, 10: 804–812.
- [11] Zhang J X, Zhou A J, Kaivalya G, *et al.* *b*-Axis-oriented ZSM-5 nanosheets for efficient alkylation of benzene with methanol: Synergy of acid sites and diffusion [J]. *ACS Catal*, 2023, 13: 3794–3805.
- [12] Zhou A J, Zhang J X, Yang H, *et al.* Synergetic and efficient alkylation of benzene with ethane over Pt/ZSM-5 nanosheet bifunctional catalysts to ethylbenzene [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127764.
- [13] Yuan D L, Sang Y, Xing A H, *et al.* Tuning of magnesium distribution in ZSM-5 via different impregnation methods and its effect on methanol to propene reaction [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 5112–5120.
- [14] 聂常洪. B-Al-ZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [15] 王永祥. 硼的引入对 H-ZSM-5 分子筛催化 MTP 反应影响的固体核磁共振研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2023.
- [16] 袁海东. 甲醇制丙烯催化剂改性 B-ZSM-5 的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [17] 陶佳怡, 张健利, 范素兵, 等. 硼改性 HZSM-5 对催化 MTP 反应活性影响 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(9): 1105–1111. ■