



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: ZSM-5 纳米片催化乳酸一步合成丙交酯
作者: 刘召霞, 吴迪, 孙杰, 席志祥, 徐人威, 姜涛
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240032
收稿日期: 2024-02-28
网络首发日期: 2024-09-30
引用格式: 刘召霞, 吴迪, 孙杰, 席志祥, 徐人威, 姜涛. ZSM-5 纳米片催化乳酸一步合成丙交酯[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20240032>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240032

ZSM-5 纳米片催化乳酸一步合成丙交酯

刘召霞¹, 吴迪², 孙杰³, 席志祥³, 徐人威³, 姜涛¹

(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 Si/Al 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 Si/Al 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(2024)00-0000-00

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

LIU Zhaoxia¹, WU Di², SUN Jie³, XI Zhixiang³, XU Renwei³, JIANG Tao¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & 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.

This article studied the catalytic effect of ZSM-5 nanosheets with different silicon aluminum 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 2 hours of reaction. Compared with other molecular sieve catalysts, ZSM-5 nanosheets have 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

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^[1-2], 对促进经济发展和推动科技创新等具有重要意义。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^[3-5]。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

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(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

艺需要高温、高真空的合成条件^[6-8]。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^[9-16]。Dusselier 等^[9]首次以 H- β 沸石为催化剂,使用 LA 一步合成 LD。Zhang 等^[10]使用低 Si/Al 比(Si、Al 两种元素的物质的量之比, Si/Al 比为 15.5)、小粒径(10.1 nm)的 H- β 沸石将高浓度 LA 转化为 LD, 产率达到 74%。Zhao 等^[11]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。Xu 等^[12]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在于其内部较小的微孔导致的物料传质受限^[17-20]。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 Si/Al 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^[21-26],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 全自动比表面及孔隙度分析仪,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 Si/Al 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 的氮程序升温脱附(NH₃-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,计算得到 Si/Al 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^[15]。

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

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

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

式中: α_{LA} 为乳酸转化率, %; P_{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% 的乳酸水溶液的的色谱图中乳酸峰面积占总峰面积值的百分比; y_{LD} 表示丙交酯产率, %; A_{total} 、 A_{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-LD} 、 A_{D-LD} 、 $A_{meso-LD}$ 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。

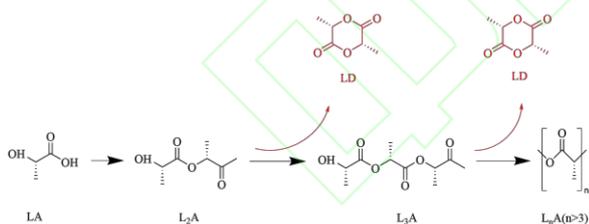


图 1 一步法合成丙交酯的反应路径

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)^[25]。反应物在平行于 b 轴的直线通道方向上扩散速率更快^[27], 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, Si/Al=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, 并与已报道文献中 H- β 分子筛^[9]、2D COFs 催化剂^[11]、多级孔 Sn-Beta 分子筛^[12] 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。

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- β ^[9]	100	79.00	>98
COFs ^[11]	—	80.00	99.00
Sn-Beta ^[12]	99.61	87.85	99.54
NKF-ZSM-5-42.4	93.34	10.61	—
ZSM-5-40	99.16	91.29	99.32

当采用 NKF-ZSM-5-42.5 分子筛作催化剂时, 其微孔孔道较长, 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。

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 Si/Al 比 ZSM-5 纳米片的催化性能。不同 Si/Al 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。

表 2 不同 Si/Al 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 ₂ A	L ₃ A	L _n A	L-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

由表 2 可知：随着 Si/Al 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%。

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。

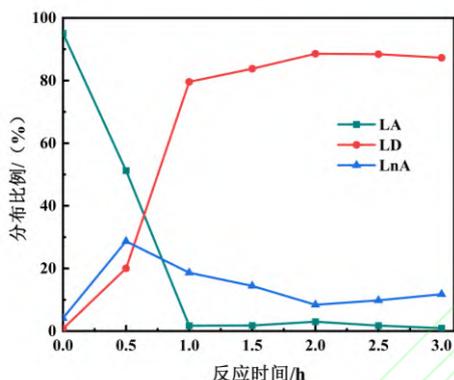


图 2 不同反应时间下的产物分布

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。

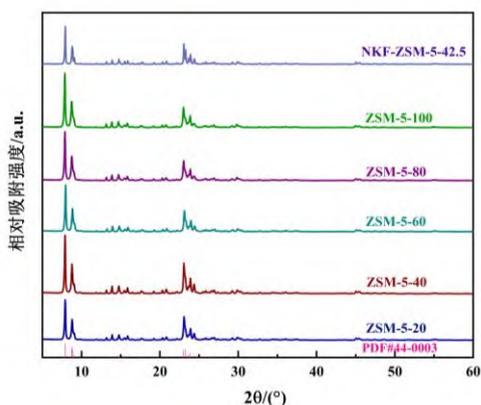


图 3 ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZSM-5 nanosheets and

NKF-ZSM-5-42.5

在 2θ 为 7.9° 、 8.8° 、 23.2° 、 24° 、 24.5° 附近的主要特征峰分别对应于(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 图谱都显示出非常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。

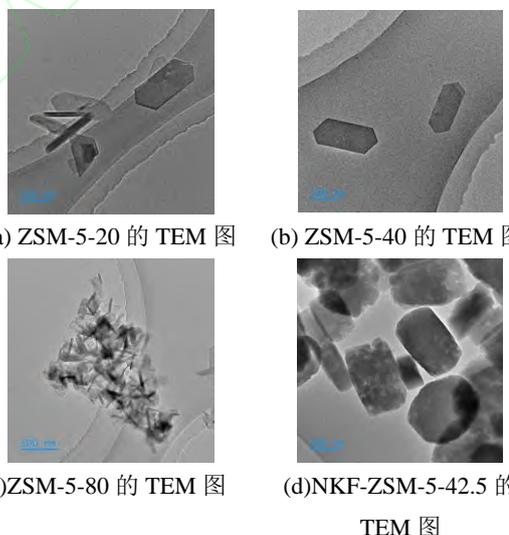


图 4 不同样品的 TEM 图

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 nm、23.06 nm、21.96 nm、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 Si/Al 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。

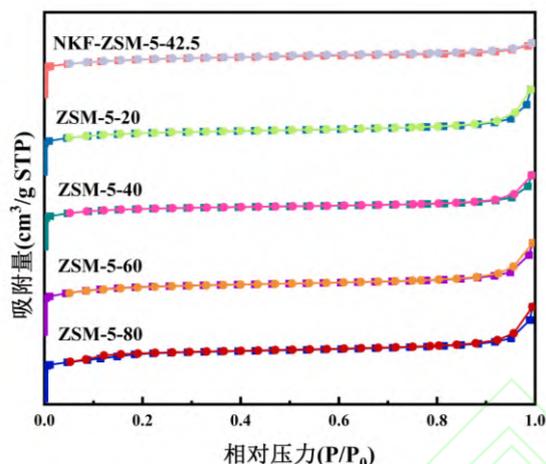


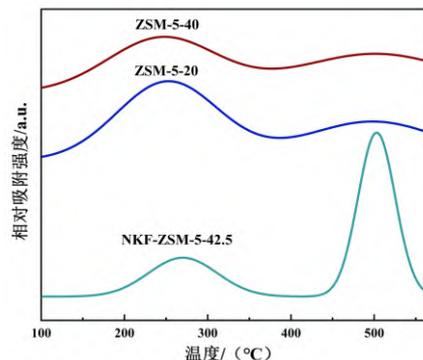
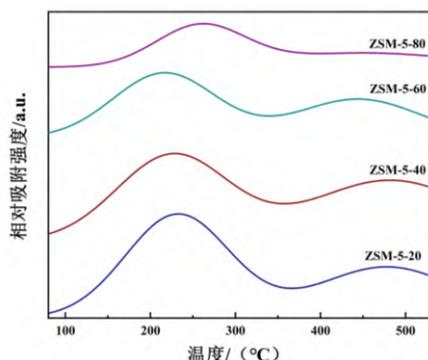
图 5 ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的氮气吸附脱附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of ZSM-5

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/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		Si/Al 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	42.5
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



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。

ZSM-5 纳米片及 NKF-ZSM-5-42.5 的 NH_3 -TPD 曲线如图 6 所示。所有样品都展示出两个 NH_3 解吸峰。第一个脱附峰位于 230~290 °C, 该峰是由弱酸性中心的 NH_3 脱附引起的, 而 460~480 °C 的第二个脱附峰归属于强酸性中心。由图 6 (a)可知, 随着 Si/Al 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 NH₃-TPD 曲线Fig. 6 NH₃-TPD curves of ZSM-5 nanosheets and NKF-ZSM-5-42.5

分析 ZSM-5-20、NKF-ZSM-5-42.5 的 NH₃-TPD 曲线并分别与 ZSM-5-40 对比(图 6b); 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^[28], 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 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、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 Si/Al 比 ZSM-5 纳米片的催化性能, Si/Al 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 NH₃-TPD 结果上。在一定范围内, Si/Al 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 β 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.