

DOI: 10.7652/xjtuxb201711008

纳米片型 MFI 分子筛超临界催化裂解正十二烷和煤油对比研究

姬亚军, 刘云鹏, 杨鸿辉, 刘朝晖, 延卫

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对传统 ZSM-5 分子筛孔径小、反应物分子扩散路径长、催化活性稳定性较差等问题,通过水热法合成了具有更高催化活性及稳定性的纳米片型 MFI 分子筛(Nanosheet MFI, NS-MFI),并通过 XRD、BET、SEM、TEM 和 NH_3 -TPD 表征,分别以正十二烷和煤油为超临界催化裂解底物,测试了 NS-MFI 的催化活性及稳定性,并与传统的 ZSM-5 分子筛进行比较。与 ZSM-5 分子筛相比,NS-MFI 具有更高的比表面积、更大的孔容、更薄的片层结构。在裂解正十二烷时,NS-MFI 催化裂解的产气率更高,低碳烯烃的选择性更高,产生的热沉值更大。裂解煤油时,在 550 °C 时,由于煤油中含有大量的环烷烃,使其更难被裂解,两种分子筛催化裂解的活性相当;在 600 °C 时,NS-MFI 具有比 ZSM-5 更高的催化活性。两种分子筛裂解煤油的活性均低于裂解正十二烷的活性,多级孔道结构及较薄的片层结构有利于反应物及产物的扩散,可提高催化剂的反应活性及稳定性。

关键词: 纳米片型 MFI 分子筛;催化裂解;碳氢燃料;低碳烯烃;热沉

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)11-0051-06

Comparative Research on the Supercritical Catalytic Cracking of *n*-Dodecane and Kerosene Using Nanosheet MFI Zeolite

JI Yajun, LIU Yunpeng, YANG Honghui, LIU Zhaozhui, YAN Wei

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to overcome the low catalytic activity and stability of ZSM-5 zeolite due to its microporous and long diffusion path to the substrates and products, a nanosheet MFI (NS-MFI) zeolite with higher activity and stability was synthesized by hydrothermal method, and it was characterized by XRD, BET, SEM, TEM and NH_3 -TPD methods. The supercritical catalytic activity of NS-MFI zeolite was studied by cracking *n*-dodecane and kerosene, and the activity was compared with that of conventional ZSM-5 zeolite. Compared with ZSM-5, NS-MFI showed higher BET surface area, larger volume and ultrathin lamellar structure. During the cracking of *n*-dodecane, the NS-MFI zeolite showed higher gas generation rate, selectivity of alkenes and heat sinks because of its special morphological structure; during the cracking of kerosene at 550 °C, NS-MFI showed equivalent activity to ZSM-5 zeolite, because large amount of cycloalkanes exist in kerosene which is difficult to be cracked. While at 600 °C, the NS-MFI zeolite showed better performance. However, the activities of kerosene cracking by the two zeolites were both lower than that of *n*-dodecane cracking. So, it can be concluded that porous and ultrathin lamellar

收稿日期: 2017-03-16。 作者简介: 姬亚军(1990—),男,博士生;杨鸿辉(通信作者),男,副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306147)。

网络出版时间: 2017-09-02

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170902.1022.002.html>

structure is beneficial to the diffusion of reactants and products, and hence improving the catalytic activity and stability.

Keywords: nanosheet MFI zeolite; catalytic cracking; hydrocarbon fuel; light alkene; heat sink

高超音速飞行器在高速飞行过程中由于表面摩擦会产生大量的热量,而飞行器材料自身无法承受如此巨大的热量,采取有效的措施来克服这一难题已经成为航空航天事业发展亟待解决的难题。利用航空燃料的热裂解可以吸收部分热量^[1],但热裂解吸收的热量有限,而且非常容易产生积碳,堵塞燃料管道。与热裂解相比,催化裂解能够选择性地生成更多的烯烃,产生更大的热沉^[2],因此碳氢燃料的催化裂解逐渐成为研究热点。

在碳氢燃料的催化裂解中,ZSM-5 分子筛是应用最广泛的催化剂之一,但是传统的 ZSM-5 仅具有单一的微孔结构,而且扩散孔道较长,不利于反应物和产物分子的吸附和脱附,容易产生积碳堵塞孔道^[2-4]。针对传统 ZSM-5 的缺陷,研究者主要从元素改性^[5-7]、增加介孔结构^[8-10]以及缩短分子的扩散距离^[11-13]出发来提高其活性。Lee 等在磷改性 ZSM-5 的基础上进行了 La 改性,发现 La 改性能增加分子筛中的碱性位点,抑制产物之间二次反应的发生,降低积碳的生成,从而提高催化剂的活性^[14]。微介孔复合分子筛的合成能够提高分子的扩散效率。Zhang 等利用不同浓度的氢氧化钠来刻蚀 ZSM-5,获得微孔和介孔复合的分子筛,并应用于催化裂解正十二烷,发现介孔的引入能够提高催化剂的催化活性^[15]。然而,利用碱处理来获得介孔结构也有一定的局限性,只有当 Si 与 Al 的量比介于 25~50 时,才能形成理想的介孔结构^[16]。Louis 等成功合成了具有多级孔道结构的 ZSM-5,这种分子筛在催化裂解正己烷时展现出更高的催化活性以及低碳烯烃选择性^[17]。Liu 等将微米和纳米 ZSM-5 应用于正十二烷的超临界催化裂解,发现纳米 ZSM-5 具有更短的分子扩散距离,能够提高催化裂解正十二烷的活性^[2]。但是,纳米 ZSM-5 同样具有难以分离、易团聚的缺陷,这就增加了在实际应用中的难度。Ryong 等通过合成一种长链双氨头的结构导向剂($\text{SDA}, \text{C}_{22}\text{H}_{45}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OH})_2$)成功合成出纳米片型 MFI 分子筛(NS-MFI),这种分子筛不仅具有大量的中孔结构,而且具有超薄的片层结构,同时克服了 ZSM-5 孔径单一、扩散距离长的缺陷^[18]。

本文通过调节分子筛合成溶液中乙醇的加入

量,来合成物理性质更优的 NS-MFI。选取 NS-MFI 和传统的 ZSM-5 作为碳氢燃料催化裂解的催化剂,并对其进行了 X 射线衍射(XRD)、 N_2 吸脱附、 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征。以正十二烷和航空煤油为目标裂解燃料,对其进行了超临界催化裂解反应,从产气率、产物分布和热沉等方面比较两种催化剂在催化裂解两种燃料时的性能差异。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

NS-MFI 合成中所使用的结构导向剂的合成方法按照文献^[18]所述。NS-MFI 合成采用水热法,合成溶液的量比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{SDA}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=30:2:100:10:7\ 000:1\ 050:18$ 。合成步骤为:①将 NaOH 溶解在 SDA、水和乙醇的混合液中;②将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶解在以上溶液中并加入 H_2SO_4 ;③将正硅酸四乙酯缓慢滴加到溶液中,并剧烈搅拌;④将合成溶液在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下预晶化 24 h;⑤将溶液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 120 h;⑥将产物反复清洗至中性,然后干燥并煅烧以去除 SDA;⑦将煅烧后的产物与 NH_4NO_3 在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行离子交换,干燥并在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 以获得氢型的 NS-MFI。

1.2 管式涂层反应器的制备

(1)管式反应器预处理。以 $\Phi 3\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}\times 1\ 000\text{ mm}$ 的 304 不锈钢管为管式反应器,在将催化剂涂覆在反应器内壁之前,先对反应管内壁进行预处理。首先利用热碱液将反应管内壁上的油污去除,其次将酸液缓慢流过反应管,对反应管内壁进行刻蚀,增加其粗糙度,以便分子筛催化剂涂层能更好地粘附在反应管内壁,最后依次采用水和乙醇对反应管进行清洗。

(2)管式涂层反应器的制备。将分子筛、粘结剂(质量分数为 18% 的胶体 SiO_2 乙醇溶液)和乙醇按照 1:0.6:8.4 的质量比混合,在 300 r/min 下球磨 3 h,以获得在乙醇中分散良好的分子筛涂层液,然后将涂层液缓慢流过反应管,用氮气将过量的乙醇吹干后在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h,以获得内壁涂覆有催化

剂的管式涂层反应器。

1.3 催化剂的表征

催化剂的 XRD 表征是在 X'pert PRO MRD 衍射仪上进行, Cu K α 射线。催化剂的比表面积、孔容和孔径等物理参数测定在北京 Builder SSA-4200 仪器上利用 N₂ 吸脱附法进行。NH₃-TPD 在 Builder PCA-1200 仪器上测试。SEM 表征是在 FEI Quanta FEG 250 上进行。TEM 是在 JEOL JEM-2100 上测试。

1.4 催化裂解测试

催化裂解管式反应器如图 1 所示。碳氢燃料通过高压恒流泵(依利特 P500, 大连依利特分析仪器有限公司)以 5 mL/min 的速度打入反应管。反应管可通过两端的极板进行加热, 通过调节加热电压, 使出口温度稳定在一定值。管路的压力可通过反应管后端的背压阀控制在 4 MPa。反应后的产物通过气液分离装置分离并被分别收集。气相产物采用装有 FID 检测器和 GsBP-FRGA(30 m $\times$ 0.53 mm)毛细管柱的安捷伦 6890 气相色谱测定。测试条件为: 载气为 H₂; 初始温度为 70 $^{\circ}$ C, 以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 145 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 再以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 170 $^{\circ}$ C, 保持 11 min。液相产物采用装有 HP-5MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)的安捷伦气相色谱-质谱联用仪测定。测试条件为: 氦气为载气, 分流体积比为 50:1; 初始温度为 60 $^{\circ}$ C, 以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 5 min。

在催化裂解实验中, 对碳氢燃料的产气率、气液相产物以及热沉进行了测定, 以比较分析 NS-MFI 和 ZSM-5 催化裂解正十二烷和煤油的催化活性。

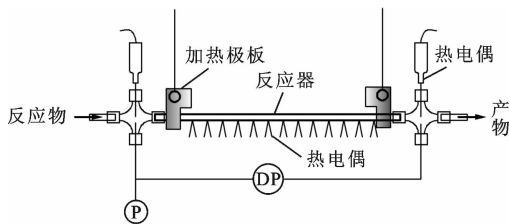


图 1 超临界催化裂解管式反应器示意图

1.5 热沉的测量

首先对系统的散热进行统计。当没有流体流过反应管且壁温稳定时, 系统的加热功率等于散热功率^[19-20]。根据这个原理统计了不同壁温下系统的散热功率并对其进行拟合, 得到在不同壁温时的散热损失公式如下

$$Q_w = \frac{1}{13} \sum_{i=1}^{n=13} [40.95 \exp(T_i/416.41) - 42.62] \quad (1)$$

式中: Q_w 是散热功率; 下标 i 是反应管外壁的热电偶序号; T 是反应管外壁热电偶的温度。

然后, 将催化裂解实验中系统的加热功率减去散热功率, 再除以碳氢燃料的质量流量即得催化裂解反应的热沉, 公式如下

$$Q_m = (UI - Q_w)/m \quad (2)$$

式中: U 是加热电压; I 是加热电流; m 是碳氢燃料的质量流量。

1.6 数据分析

由于甲烷、乙烷和乙烯仅能通过热裂解产生, 而异丁烷和异丁烯仅能通过催化裂解产生, 故利用裂解相对比率 V_{CMR} 来评价催化裂解机理^[19]

$$V_{CMR} = (C_1 + \Sigma C_2)/C_4$$

式中: C_1 为甲烷的质量; C_2 为乙烷和乙烯的质量之和; C_4 为异丁烷和异丁烯的质量之和。 V_{CMR} 越大, 说明热裂解比重越大; 反之, 催化裂解比重越大。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

NS-MFI 和 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图如图 2 所示, NS-MFI 具有和 ZSM-5 相同的 MFI 型分子筛特征峰, 并且无明显杂质峰存在, 说明所合成的分子筛是 MFI 型分子筛。NS-MFI 和 ZSM-5 的 SEM 和 TEM 图如图 3 所示。由图 3a、3b 可知, ZSM-5 是典型的六方棺形, 分子在催化剂内的扩散距离很长, NS-MFI 是由许多超薄的片层结构相互交错堆叠而成, 且片层结构之间相互支撑, 提高了分子筛骨架的稳定性。由图 3c 可知, 片层结构很薄, 有利于分子在催化剂内的扩散。从 XRD 和 SEM 表征结果可以得出, 所合成的是具有超薄片层结构的纳米片型 MFI 分子筛。NS-MFI 和 ZSM-5 的 N₂ 吸脱附表征结果如图 4 和表 1 所示。从图 4a 可知, NS-MFI 在中高压区有个明显的回滞环, 说明其含有大量的中孔结构。从图 4b 可知, NS-MFI 孔径分布范围更广, 不仅有微孔, 还有大量的中孔。从表 1 中数据可知: NS-MFI 的比表面积达到 509 m²/g, 远高于 ZSM-5 的 321 m²/g; NS-MFI 的中孔孔容达到 0.96 cm³/g, 远高于 ZSM-5 的 0.09 cm³/g, 其平均孔径达 4.72 nm, 高于 ZSM-5 的 1.57 nm, 这有利于提高反应物在分子筛孔道内的扩散效率。NS-MFI 和 ZSM-5 的 NH₃-TPD 谱图如图 5 所示, 可以看出, NS-MFI 与 ZSM-5 一样具有大量的弱酸(较低温度处的峰)和强酸(较高温度处的峰), 这为催化反应的顺利进行提供了基本条件。

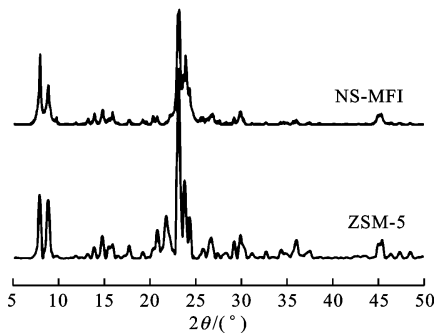
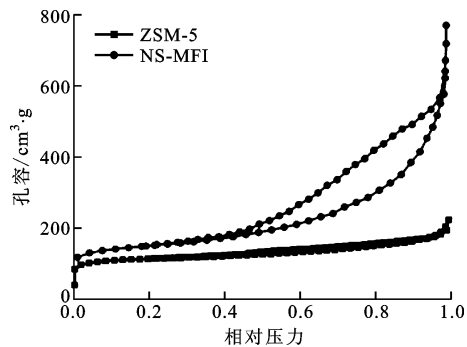
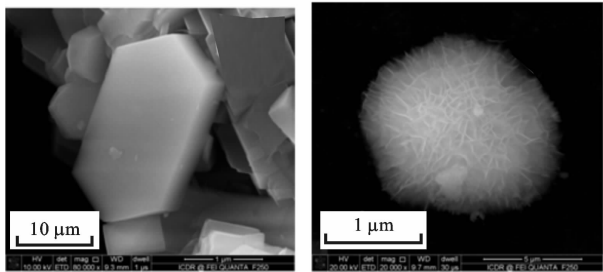


图 2 NS-MFI 和 ZSM-5 的 XRD 图

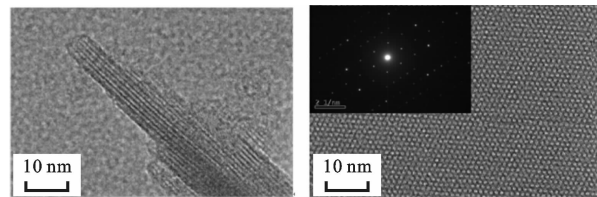


(a) N₂ 吸脱附曲线



(a) ZSM-5 的 SEM 图

(b) NS-MFI 的 SEM 图



(c) NS-MFI 片层的 TEM 图

(d) NS-MFI 的 HRTEM

和电子衍射图

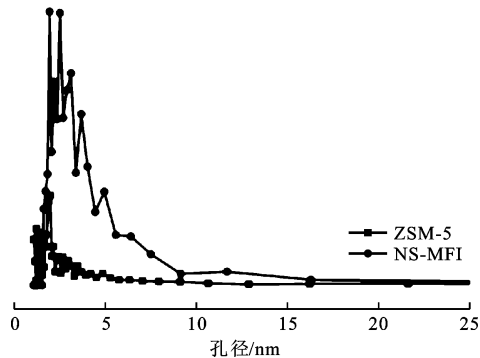
图 3 NS-MFI 和 ZSM-5 的电镜图

表 1 纳米片型 MFI 和 ZSM-5 分子筛的物性统计

样品	比表面积 /m ² · g ⁻¹	总孔容 /cm ³ · g ⁻¹	微孔孔容 /cm ³ · g ⁻¹	介孔孔容 /cm ³ · g ⁻¹	孔径 /nm
ZSM-5	321	0.25	0.16	0.09	1.57
NS-MFI	509	1.20	0.24	0.96	4.72

2.2 正十二烷和煤油的催化裂解

2.2.1 产气率 正十二烷和煤油在不同温度下催化裂解的产气率如图 6 所示,可以看出,正十二烷和煤油的产气率均随裂解温度的升高而增加。在温度低于 500 ℃ 时,催化裂解作用较弱,主要是热裂解起作用,所以两种催化剂催化裂解正十二烷和煤油的产气率较低且相近。当温度升到 550 ℃ 时,NS-MFI 催化裂解正十二烷的产气率高于 ZSM-5 的产气率,而两者裂解煤油的产气率非常接近。对比两种分子筛分别催化裂解正十二烷和煤油时可知,同种分子筛裂解正十二烷的产气率要高于裂解煤油的产气率。这主要是由于煤油中含有大量的环烷烃,环烷



(b) 孔径分布曲线

图 4 NS-MFI 和 ZSM-5 的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布曲线

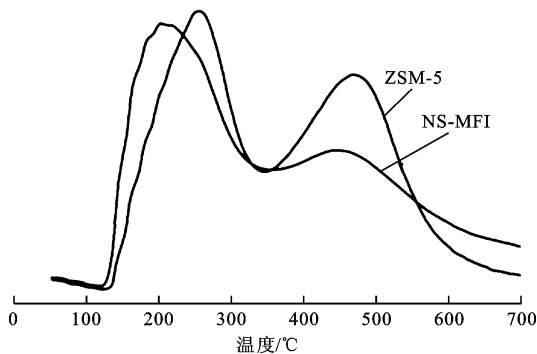


图 5 NS-MFI 和 ZSM-5 的 NH₃-TPD 图

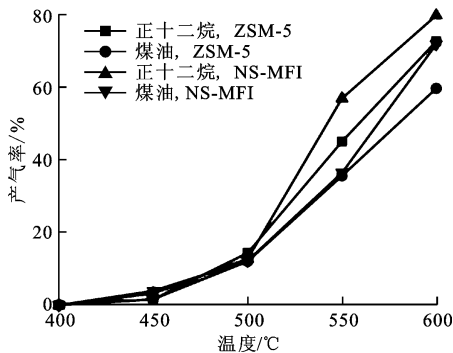


图 6 NS-MFI 和 ZSM-5 分子筛在不同温度下裂解正十二烷和煤油的产气率

烃的裂解反应更难发生。在 600 ℃ 时,NS-MFI 催化裂解正十二烷和煤油的产气率均分别高于 ZSM-5 的产气率,因此 NS-MFI 具有更高的催化裂解活性。

2.2.2 气相产物分析 NS-MFI 和 ZSM-5 在 550 ℃ 和 600 ℃ 催化裂解正十二烷和煤油时的气相产物分布分别如图 7 和图 8 所示。在 550 ℃ 和 600 ℃ 时,与 ZSM-5 相比,NS-MFI 分子筛催化裂解正十二烷产生的低碳烯烃量更高,主要是由于催化裂解产生的异丁烷和异丁烯量更多;NS-MFI 催化裂解煤油产生的低碳烯烃量也更多,说明 NS-MFI 分子筛具有更高的低碳烯烃选择性。NS-MFI 和 ZSM-5 分子筛分别催化裂解正十二烷产生的低碳烯烃量均高于裂解煤油的产生量,说明两种分子筛在催化裂解正十二烷时具有更高的低碳烯烃选择性,主要是因为煤油中含有大量的环烷烃,开环反应相比脱氢反应更难发生。

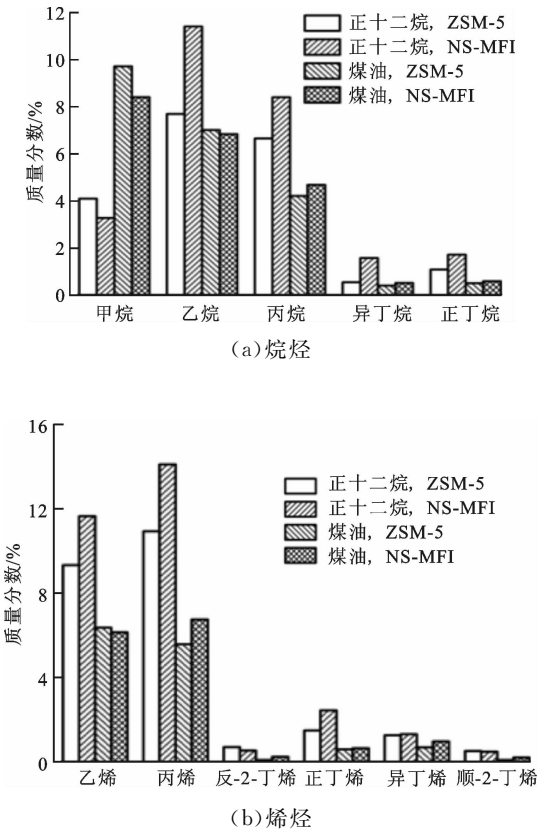


图 7 NS-MFI 和 ZSM-5 在 550 ℃ 裂解正十二烷和煤油时的气相产物

两种催化剂在 550 ℃ 和 600 ℃ 下分别催化裂解正十二烷和煤油的 V_{CMR} 如表 2 所示。 V_{CMR} 随着裂解温度的升高而增大,说明温度越高,热裂解比重越大。在裂解正十二烷和煤油时,NS-MFI 的 V_{CMR} 均

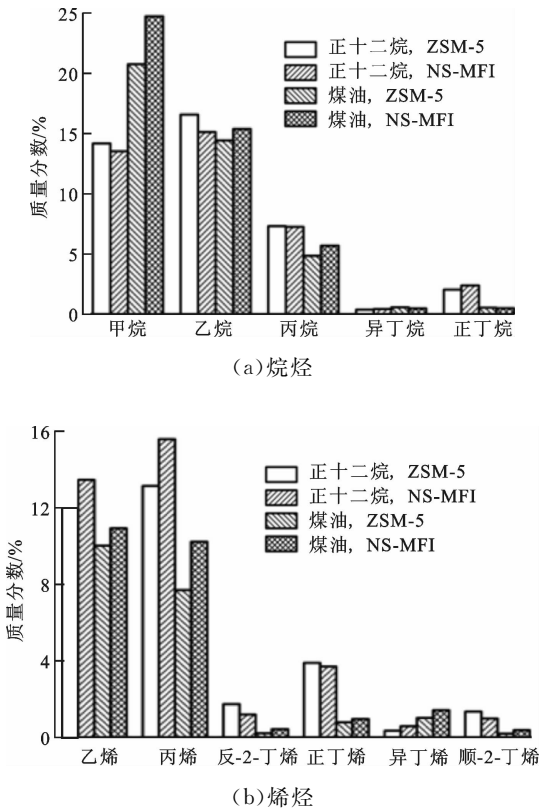


图 8 NS-MFI 和 ZSM-5 在 600 ℃ 裂解正十二烷和煤油时的气相产物

比 ZSM-5 催化裂解的 V_{CMR} 低,说明 NS-MFI 催化裂解所占比重更大,即 NS-MFI 分子筛活性更高。两种分子筛分别催化裂解正十二烷和煤油时,催化裂解正十二烷的 V_{CMR} 小于裂解煤油的 V_{CMR} ,进一步说明煤油由于含有大量的环烷烃,催化裂解更困难,热裂解比重更大。

2.2.3 催化裂解产物统计 NS-MFI 和 ZSM-5 在 550 ℃ 和 600 ℃ 催化裂解正十二烷和煤油的产物统计如表 2 所示。在 550 ℃ 时,与 ZSM-5 相比,NS-MFI 裂解正十二烷产生的烯烃量更多,苯系物和多环芳烃的总和更少,催化反应的热沉也更高,说明 NS-MFI 的活性更高。在催化裂解煤油时,两种分子筛裂解产生的烯烃量、芳香烃量和热沉值均很接近,而且产物中含有大量的芳香族化合物,说明虽然纳米片型 MFI 分子筛的催化活性较高,但由于煤油中含有大量的环状化合物,开环反应难于脱氢反应,而脱氢反应生成了大量的芳香族化合物,所以在 550 ℃ 裂解煤油时,两种分子筛产生的热沉很接近。在 600 ℃ 时,NS-MFI 裂解正十二烷和煤油产生的烯烃量更多,苯系物和多环芳烃的总和更少,催化反应的热沉也更高,此时 NS-MFI 催化裂解煤油具有比 ZSM-5 更高的催化活性。

表 2 纳米片型 MFI 和 ZSM-5 分子筛在 550 ℃ 和 600 ℃ 裂解正十二烷和煤油时的产物统计

参数	550 ℃				600 ℃			
	正十二烷		煤油		正十二烷		煤油	
	ZSM-5	MFI-Al	ZSM-5	MFI-Al	ZSM-5	MFI-Al	ZSM-5	MFI-Al
低碳烯烃质量分数/%	24.40	31.71	13.52	15.09	32.48	35.67	20.03	24.46
总烯烃质量分数/%	27.89	33.56	17.08	17.71	35.58	37.66	20.25	24.66
链烷烃质量分数/%	67.67	63.14	47.39	49.27	45.18	49.10	44.80	47.78
环烷烃与烯烃的质量分数/%	2.50	2.10	9.29	8.87	3.00	5.00	1.40	0.32
苯系物的质量分数/%	0.48	0.84	13.14	7.79	6.92	5.41	17.54	12.55
多环芳烃质量分数/%	1.46	0.36	13.10	16.36	9.32	2.83	16.01	14.69
产气率/%	45.16	57.85	35.70	36.10	74.79	79.93	61.80	72.90
热沉/kJ·kg ⁻¹	2 542	2 865	2 139	2 205	2 937	3 124	2 871	3 055
V _{CMR}	11.63	9.10	21.35	14.29	58.43	41.43	28.52	26.71

3 结 论

本研究成功地合成了纳米片型 MFI 分子筛,该分子筛具有更高的比表面积、更大的总孔容和中孔孔容以及更薄的片层结构。将纳米片型 MFI 分子筛应用于正十二烷和煤油的超临界催化裂解,并和传统的 ZSM-5 分子筛进行了对比。催化裂解结果表明,纳米片型 MFI 分子筛具有更高的催化活性,催化裂解两种碳氢燃料的产气率更高,对低碳烯烃的选择性更高,催化裂解反应产生的热沉值也更高。由于煤油中含有大量的环烷烃,纳米片型 MFI 分子筛催化裂解煤油的活性低于其裂解正十二烷的活性,但仍高于 ZSM-5 裂解煤油的活性。

参考文献:

[1] JIANG R P, LIU G Z, ZHANG X W. Thermal cracking of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling microchannels [J]. Energy & Fuels, 2013, 27 (5): 2563-2577.

[2] LIU G Z, ZHAO G L, MENG F X, et al. Catalytic cracking of supercritical n-dodecane over wall-coated HZSM-5 zeolites with micro-and nanocrystal sizes [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 1220-1229.

[3] CORMA A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1/2): 298-312.

[4] CHAL R, RARDIN C G, BULUT M, et al. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores [J]. Chemcatchem, 2011, 3(1): 67-81.

[5] RAHIMI N, KARIMZADEH R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce

light olefins; a review [J]. Applied Catalysis: A General, 2011, 398(1/2): 1-17.

[6] XUE N H, LIU N, NIE L, et al. 1-Butene cracking to propene over P/HZSM-5: Effect of lanthanum [J]. Journal of Molecular Catalysis: A Chemical, 2010, 327(1/2): 12-19.

[7] KIM S, SASMAZ E, LAUTERBACH J. Effect of Pt and Gd on coke formation and regeneration during JP-8 cracking over ZSM-5 catalysts [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2015, 168/169: 212-219.

[8] SANG Y, JIAO Q Z, LI H, et al. HZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves for the catalytic cracking of endothermic hydrocarbon fuels: nano-ZSM-5 zeolites as the source [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(12): 2755-2765.

[9] LIU J, JIANG G, LIU Y, et al. Hierarchical macro-meso-microporous ZSM-5 zeolite hollow fibers with highly efficient catalytic cracking capability [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7276-7281.

[10] MOCHIZUKI H, YOKOI T, IMAI H, et al. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking [J]. Applied Catalysis: A General, 2012, 449: 188-197.

[11] JI M L, LIU G Z, WANG L, et al. Layer by layer fabrication of b-oriented HZSM-5 coatings for supercritical catalytic cracking of n-dodecane [J]. Fuel, 2014, 134: 180-188.

[12] ZHANG H B, MA Y C, SONG K S, et al. Nanocrystallite oriented self-assembled ZSM-5 zeolite and its LDPE cracking properties: effects of accessibility and strength of acid sites [J]. Journal of Catalysis, 2013, 302: 115-125.

(下转第 62 页)