

## NBMAS, AIMCM-41, 无定形硅铝和 HZSM-5 催化裂化性能的比较研究

师希娥<sup>a, b</sup> 张 晔<sup>b</sup> 戴立益<sup>a</sup> 吴 东<sup>\*, b</sup> 孙予罕<sup>b</sup> 单永奎<sup>a</sup> 何鸣元<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 华东师范大学化学系 上海 200062)

(<sup>b</sup> 中国科学院山西煤炭化学所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

**摘要** 选取 NBMAS (nanometer bimodal mesoporous aluminosilicate, 简称为 NBMAS), AIMCM-41, 无定形硅铝和 HZSM-5 几种不同孔结构的硅铝催化剂为研究对象, 以 1, 3, 5-三异丙苯和异丙苯的裂解为探针反应, 对其在不同反应温度下和经水蒸气老化前后的催化裂化性能进行了对比研究. 实验结果表明: 1. 反应物无论是在新鲜的还是在老化后的催化剂上的裂化转化率均随反应温度的升高而升高; 2. 1, 3, 5-三异丙苯和异丙苯的裂化产物分布随着反应温度的升高呈规律性变化; 3. 比较老化前后分子筛的裂化活性, 其它催化剂的裂化活性大大下降, 而 NBMAS 则呈现出较好的裂化活性及稳定性; 4. 所选介孔催化剂与 HZSM-5 对比研究表明: 酸性强的 HZSM-5 对异丙苯的裂解表现出了较好的裂化活性, 而对 1, 3, 5-三异丙苯的裂解则活性较低.

**关键词** 催化裂化, 介孔分子筛, 1, 3, 5-三异丙苯裂解, 异丙苯裂解

## Comparative Study of Catalytic Cracking Performance of NBMAS, AIMCM-41, Amorphous Silica-alumina and HZSM-5

SHI, Xi-E<sup>a, b</sup> ZHANG, Ye<sup>b</sup> DAI, Li-Yi<sup>a</sup> WU, Dong<sup>\*, b</sup> SUN, Yu-Han<sup>b</sup>

SHAN, Yong-Kui<sup>a</sup> HE, Ming-Yuan<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**Abstract** The catalytic cracking performance of mesoporous aluminosilicates: NBMAS, AIMCM-41 and amorphous silica-alumina was compared by pulse injection method. Experiments involved cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene and cumene at different temperature. The results indicate that the catalytic conversions of the model molecules increase with elevating of the reaction temperature on both the fresh and aged samples and that the distribution of cracking products of the two reactions varied regularly with the temperature. In addition, in the case of cumene cracking, we found that the activity of HZSM-5 was higher than the others due to its strong acidity.

**Key words** catalytic cracking, mesoporous molecular sieves, 1, 3, 5-triisopropylbenzene cracking, cumene cracking

随着原油的日趋重质化和渣油的掺入, 以及市场对轻质油品需求量的增加, 曾经对石油的催化裂解表现出较高活性及稳定性的裂化催化剂(无定形硅铝微球、沸石、USY 分子筛等)<sup>[1]</sup>, 由于孔径较小, 限制了原油中的有机大分子扩散到分子筛的孔道中与孔道中的活性位接触, 不能满足石油加工中重油轻质化和渣油裂解的需求. 1992 年<sup>[2, 3]</sup>, 以 M41S (Mesoporous molecular sieves) 为代表的中孔分子筛的出现, 由于具有可调的孔径 (1.5 ~ 10 nm)、较高的比表面积

(~ 1000 m<sup>2</sup>/g) 和大的吸附容量 (~ 0.7 mL/g), 给石油加工过程中的重油轻质化、渣油炼制汽油提供了无可比拟的有利空间和有效的酸性活性位.

催化裂化工艺一般是在高温、有水蒸气存在的情况下进行的, 这就要求裂解催化剂不仅要具有较高的裂化活性, 而且要有足够高的水热稳定性. 传统的水热法合成的 MCM-41 与微孔分子筛 USY、无定形硅铝相比<sup>[4, 5]</sup>, 介孔 MCM-41 表现出较好的裂化性能, 但其稳定性较差. 而采用溶胶-凝胶法

\* E-mail: wudong@pubic.ty.sx.cn; Tel.: 0351-2025131; Fax: 0351-4041153.

Received December 27, 2002; revised March 28, 2003; accepted May 5, 2003.

国家重点基础研究专项经费 (No. G2000048001) 和国家自然科学基金 (No. 29973057) 资助项目.

合成的分子筛 NBMA5<sup>[6]</sup> (nanometer bimodal mesoporous aluminosilicate, 简称为 NBMA5), 具有纳米级晶粒和双介孔特征. 由于其晶粒小造成了二次孔, 且经水蒸气老化后二次孔仍然存在, 这就大大改善了扩散性能, 提高了裂化活性. 本文的工作在于选取溶胶-凝胶法合成的分子筛 NBMA5, 无定形硅铝和水热法合成的 AIMCM-41 及 HZSM-5 为催化剂, 以 1,3,5-三异丙苯和异丙苯的裂解为探针反应, 采用脉冲法对比研究了不同的反应温度下和老化前后催化剂的裂化性能. 研究结果表明: NBMA5 呈现出较好的裂化性能和稳定性.

## 1 实验

### 1.1 试剂

正硅酸乙酯 (简称 TEOS, 天津市化学试剂一厂, 分析纯), 水合硝酸铝 (简称 ANN, 北京化工厂, 分析纯), 十六烷基三甲基溴化铵 (简称 CTAB, 北京化学试剂公司, 分析纯), 1,3,5-三异丙苯 (军事医学科学院药材供应站, 分析纯), 异丙苯 (军事医学科学院药材供应站, 分析纯), 去离子水 (自制).

### 1.2 分子筛的制备

分子筛的制备参照文献[6]. 将原料按照 TEOS ANN H<sub>2</sub>O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH CTAB NH<sub>4</sub>OH = 1.0 0.13 40 8 0.25 10 的摩尔组成混合, 搅拌均匀后将体系密封保存, 转入 323 K 恒温箱中进行晶化和陈化, 3 d 后将所得凝胶干燥并在 923 K 焙烧 6 h 去除模板剂即得 NBMA5 分子筛. 同时在相同配比的条件下通过常规水热法合成 AIMCM-41 以及在不加模板剂 CTAB 的条件下制备无定形硅铝和常规法合成 ZSM-5 以作比较.

### 1.3 分子筛的处理

HZSM-5 的制备: 将 1 g ZSM-5 分散到 60 mL 1.0 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液中, 353 K 水浴加热下交换 6 h 后, 冷却、过滤、洗涤 (去离子水) 干燥后, 于马弗炉中空气气氛 823 K 下焙烧 6 h; 重复交换一次, 操作同上, 制得 HZSM-5. 样品老化是将新鲜样品 (焙烧过的样品) 在 1073 K 下 100% 水蒸气气氛中处理 2 h 制得, 分别记为: HZSM-5-L, NBMA5-L, AIMCM-41-L 和无定形硅铝-L.

### 1.4 分子筛的表征及催化裂化性能测试

#### 1.4.1 分子筛的表征

经日本理学电机公司生产的 D/max-rA 型旋转阳极 X 射

线衍射仪测定样品的 XRD (Cu-K 辐射, 30 mA/40 kV). 用美国 Tristar 3000 物理吸附仪测定样品在 77 K 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 分别采用 BET 方程和 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布. 样品的酸性强度采用 NH<sub>3</sub>-TPD 法测定.

#### 1.4.2 催化裂化反应测试

在日本岛津公司产的 GC-9A (shimadzu CAS CHROMATOGRAPH) 色谱仪改装的脉冲微反应装置上进行催化裂化反应测试, 用氢焰检测器 (FID) 检测, 数据处理采用 CDMC-21 工作站. 具体操作条件: 催化剂装量 60 mg, 反应物进样量 0.2 μL, 反应前样品在反应温度下预热 0.5 ~ 1 h. 以 N<sub>2</sub> 为载气, 载气流速为 48 mL/min. 温度从 353 K (以 10 K/min 的速率) 程序升温到 573 K. 用归一法计算峰面积. 催化活性用反应物的转化率 (%) 表示, 选择性用 *S* (selectivity) 表示,  $S_i = (\text{产物 } i \text{ 的含量} / \text{所有产物的总量}) \times 100\%$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的结构性质

表 1 为样品的结构性质. 由表 1 中数据可见, 无定形硅铝具有较低的比表面积和较宽的孔径分布, 当体系中添加 CTAB 以后, 制得的 NBMA5 样品的比表面积大大增加, 并且其孔径在 2.4 nm 左右出现一个较强的峰, 该中孔是由表面活性剂 CTAB 胶束通过模板作用形成, 且 HRTEM 测试结果表明该孔道呈长程有序的排列<sup>[6]</sup>. 表 1 同时表明 NBMA5 和无定形硅铝的粒径属于纳米级, 小于 100 nm, AIMCM-41 的粒径较大, 属微米级. NBMA5 分子筛内的孔道有两种类型: 呈有序排列的中孔和无序排列的颗粒间孔. 前者是由表面活性剂胶束通过模板作用在颗粒内部形成的, 孔径主要集中在 2.4 nm 左右, 而后者则是在溶胶-凝胶过程中分子筛胶体颗粒之间发生相互聚集而形成的颗粒间孔, 孔径主要集中在 20 nm 左右<sup>[6]</sup>.

### 2.2 催化裂化反应结果

#### 2.2.1 1,3,5-三异丙苯催化裂解

图 1 为 1,3,5-三异丙苯不同温度下在新鲜分子筛上的裂解情况. 图 1 表明: 反应温度为 573 K 时 (1,3,5-三异丙苯在该温度下没有热裂解<sup>[7]</sup>), 1,3,5-三异丙苯在介孔催化剂 NBMA5, AIMCM-41 和无定形硅铝上的裂解转化率较高, 均大于 90.0%, 在 HZSM-5 上的转化率明显低于其它三种介孔

表 1 样品的结构性质<sup>a</sup>  
Table 1 Structure properties of samples

Samples	$x(\text{Si}) / x(\text{Al})$ (Reactant)	$S_A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$r / \text{nm}$		$V_{\text{Pore}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Particle size
			$r_1$	$r_2$		
AIMCM-41	7.5	455.46	2.93	—	0.620	> 0.7 μm
NBMA5	7.5	413.48	2.42	19.50	0.650	< 100 nm
(amorphous SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.5	143.93	—	19.32	0.674	< 100 nm

<sup>a</sup>  $x$  为加料摩尔分数;  $r$  为分子筛孔径;  $V$  为孔体积;  $S_A$  为分子筛的比表面积.

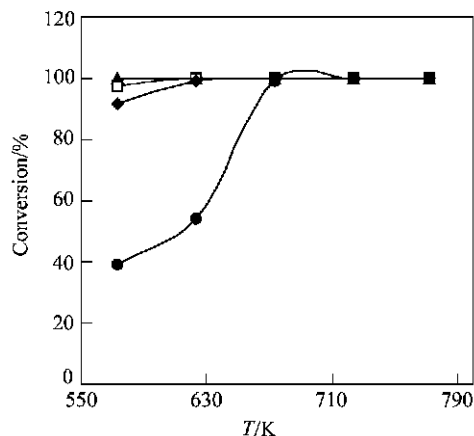


图1 不同温度下1,3,5-三异丙苯在新鲜样品上的裂解转化率

Figure 1 Dependence of cracking conversion of 1,3,5-triisopropylbenzene on reaction temperature on the fresh samples

—NBMAS; —AIMCM-41; —amorphous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; —HZSM-5

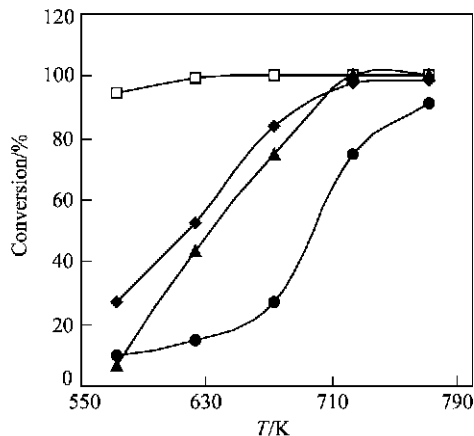


图2 不同温度下1,3,5-三异丙苯在老化后样品上的裂解转化率

Figure 2 Dependence of cracking conversion of 1,3,5-triisopropylbenzene on reaction temperature on the aged samples

—NBMAS; —AIMCM-41; —amorphous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; —HZSM-5

催化剂.这是因为 HZSM-5 的孔径较小(约 0.52 nm),对于动力学直径较大的 1,3,5-三异丙苯(0.94 nm<sup>[8]</sup>)来说,原料分子不能进入分子筛的孔道内部与活性位充分接触,只是在分子筛的表面发生裂解反应,而其表面酸性位只相当于总酸性位的 3%<sup>[9]</sup>,导致 1,3,5-三异丙苯不能充分裂解,转化率较低;相反,具有较大孔径的介孔催化剂能够允许动力学直径大的反应物分子进入其孔道,与活性位接触,因而具有较高的转化率.

图2为老化后的分子筛对 1,3,5-三异丙苯的催化裂解情况.比较图1与图2结果可见:老化后四种催化剂的裂化性能均有所下降,但下降的程度差别较大.573 K时,AIMCM-41下降的程度最大(从 100%下降到 6.8%),其次是无定形硅铝(从 91.9%下降到 27.0%),然后是 HZSM-5 (38.9%下降到 10.0%).而用溶胶-凝胶法制备的纳米双孔分子筛 NBMAS 则具有较好的稳定性(从 97.4%下降到 94.9%).从  $\text{N}_2$  脱附曲线图来看(文中没有列出该图),水蒸汽处理后 AIMCM-41 和 NBMAS 的介孔塌陷,且无定形硅铝的晶粒间孔分布进一步加宽,但是 NBMAS 的晶粒间孔变化不大;另外,从  $\text{N}_2$  脱附曲线得到介孔和晶粒间孔造成的表面积数据(表2),水蒸汽处理后 AIMCM-41 和 NBMAS 的介孔造成的表面积减小 70%左右,而 NBMAS 的晶粒间孔造成的表面积只减小 11.5%.因而,NBMAS 之所以裂化稳定性高,一方面,可能是由于分子筛的粒度减小后,其中呈有序排列的一维孔道的长度大大缩短,与大粒径分子筛中的孔道相比,反应物和产物分子更容易进出于小粒径的分子筛孔道中;另一方面,虽然老化后介孔塌陷,但是,小晶粒堆积造成的孔较多,表面积大,利于反应物分子与催化剂的表面活性位接触,并且大孔有利于大分子的传输.这与 Robert, Al-Khattaf, Maseli, Rajagopalan, Ganetto 等<sup>[10~14]</sup>提出的“小颗粒催化剂比大颗粒活性高,可以产生较多低碳烃和气体,不易结焦”的结论相吻合.详细的机理有待进一步研究.

表2 老化前后样品的表面积数据<sup>a</sup>

Table 2 Data of surface area of fresh and aged samples

Samples	$S_a/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_b/(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	A/ %	B/ %
NBMAS	327.07	112.79	74.16	11.52
NBMAS-L	84.53	99.80		
AIMCM-41	427.18	—	71.15	—
AIMCM41-L	123.25	—		
(amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	—	161.45	—	37.00
(amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-L}$ )	—	118.37		
HZSM-5	247.46 <sup>b</sup>	—	34.87 <sup>b</sup>	—
HZSM-5-L	161.16 <sup>b</sup>	—		

<sup>a</sup>  $S_a$ ,  $S_b$  分别为由  $\text{N}_2$  脱附曲线得到的分子筛的介孔造成的和颗粒间孔造成的表面积; A, B 分别代表老化后介孔表面和颗粒间孔造成的表面积减小的百分率; <sup>b</sup> 代表 HZSM-5 的微孔表面积数据.

1,3,5-三异丙苯在裂解产物中发现有间-二异丙苯和对-二异丙苯产物. Zhu 等<sup>[7]</sup>在 HMC-41, HMAS-5 和 HZSM-5 上 1,3,5-三异丙苯的裂解反应中也出现这两种产物. Al-Khattaf<sup>[11]</sup>假设 1,3,5-三异丙苯的裂解反应是典型的连串反应. 1,3,5-三异丙苯的裂解分以下三个步骤进行: (a) 1,3,5-三异丙苯裂解为对-二异丙苯、间-二异丙苯和丙烯; (b) 对-二异丙苯和间-二异丙苯裂解为异丙苯和丙烯; (c) 异丙苯裂解为苯和丙烯.

1,3,5-三异丙苯在稳定性较好的纳米双孔介孔分子筛 NBMAS 上的裂解产物的分布情况见表3. 由表3可看出,裂解产物中只有少量的对-二异丙苯和很少量的间-二异丙苯,说明 1,3,5-三异丙苯在 NBMAS 上的裂解程度较深. 丙烯和苯的选择性随着反应温度的升高而提高,异丙苯的选择性

则随着反应温度的升高而降低,对-二异丙苯和间-二异丙苯的选择性则随着反应温度的升高先提高后降低,且异丙苯的选择性总是高于对-二异丙苯和间-二异丙苯的选择性,对-二异丙苯的选择性高于间-二异丙苯的选择性.这说明反应物和中间产物的裂解活化能顺序为:1,3,5-三异丙苯 < 间-二异丙苯 < 对-二异丙苯 < 异丙苯<sup>[11]</sup>.

表3同时给出了1,3,5-三异丙苯在NBMAS-L上的裂解结果.相同温度下,丙烯和苯的选择性均较新鲜分子筛的选择性低,异丙苯、对-二异丙苯和间-二异丙苯的选择性则较新鲜分子筛的选择性高(除573 K外,由于该温度下反应物在老化前后的分子筛上转化率不同,导致异丙苯的选择性低于新鲜分子筛上的选择性).这是因为老化后样品的酸性位减少,导致分子筛的裂化活性下降.673 K时,发现对-二异丙苯和间-二异丙苯的选择性均下降为零,之后,温度升高,选择性不变;而异丙苯的选择性在673 K达到最大值,之后,温度升高,选择性下降.这是由于活化能低的间-二异丙苯和对-二异丙苯在高温下全部裂解,活化能高的异丙苯消耗量小于生成量<sup>[11]</sup>.高于673 K,较多量的异丙苯裂解使丙烯和苯的选择性提高幅度加大.

### 2.2.2 异丙苯的催化裂解

图3、图4分别为异丙苯在老化前后的样品上不同温度下的裂解情况.图3表明:573 K下,异丙苯(该温度下没有热裂解<sup>[7]</sup>)在介孔催化剂上的裂解转化率均低于 HZSM-5 上的转化率.这说明对动力学直径不太大的异丙苯(0.68 nm<sup>[8]</sup>)发生催化裂解,酸性在众多影响因素中起主要作用.由NH<sub>3</sub>-TPD(图5)结果可知:HZSM-5 较所选介孔分子筛的酸性强, NBMAS 与 AIMCM-41 的酸性强弱相近,大于无定形硅铝的酸性.所以,它们对异丙苯裂解活性大小与酸性强弱一致,即:NBMAS 对异丙苯的活性与 AIMCM-41 的活性相近,大于无定形硅铝的活性.

图3亦表明:HZSM-5 上异丙苯的转化率受温度的影响不大,反应温度从573 K升到623 K,转化率从99.5%升到100%.这是因为 HZSM-5 酸性强,对异丙苯的裂解起主要作用.三种介孔催化剂对异丙苯的裂解活性受温度的影响较大,这是因为在酸性较弱的催化剂上发生裂化,异丙苯本身的裂解为主反应,也就是说,在高温下热裂解对转化率的贡献较大.图4表明:老化后样品的裂解活性都大大下降.773 K

下,异丙苯在 NBMAS, AIMCM-41 和无定形硅铝上的转化率分别达到78.9%,48.7%和13.0%.可见,NBMAS 的裂解活性较高,稳定性也较好.这同样可能是小晶粒造成的孔多和表

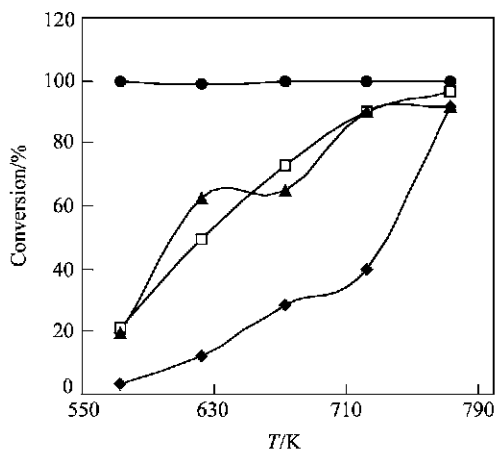


图3 不同温度下异丙苯在新鲜样品上的裂化转化率

Figure 3 Dependence of cracking conversion of cumene on reaction temperature on the fresh samples

—NBMAS; —AIMCM-41; —amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; —HZSM-5

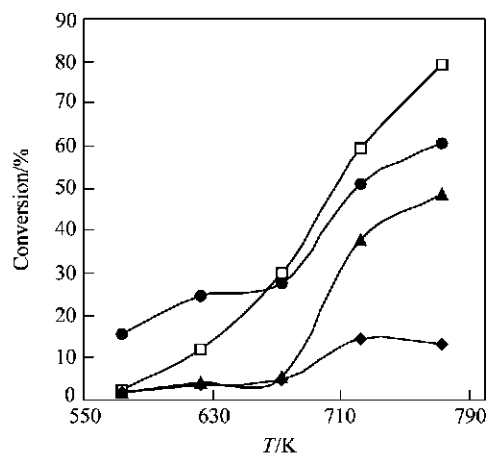


图4 不同温度下异丙苯在老化后样品上的裂化转化率

Figure 4 Dependence of cracking conversion of cumene on reaction temperature on the aged samples

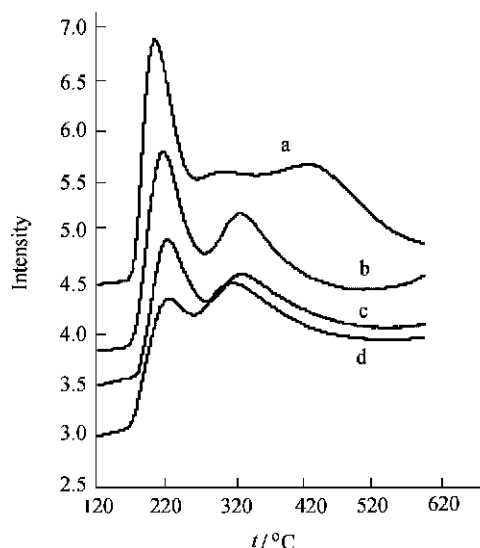
—NBMAS; —AIMCM-41; —amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; —HZSM-5

表3 1,3,5-三异丙苯在老化前后的NBMAS样品上的转化率及裂解产物分布情况<sup>a</sup>

Table 3 Conversion and distribution of products of 1,3,5-triisopropylbenzene cracking on the fresh and aged NBMAS

温度/ K	Selectivity/ %										转化率/ %	
	丙烯		苯		异丙苯		<i>p</i> -二异丙苯		<i>m</i> -二异丙苯			
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
573	33.27	29.60	2.03	1.01	32.41	16.31	24.71	40.35	7.58	12.73	97.4	94.9
623	46.90	36.17	17.42	2.54	32.74	37.41	2.09	17.96	0.86	5.93	100	100
673	57.56	43.54	36.62	8.21	5.82	42.56	0	4.26	0	1.43	100	100
723	58.04	52.58	35.82	21.80	6.14	25.62	0	0	0	0	100	100
773	59.65	58.22	37.29	34.30	3.07	7.48	0	0	0	0	100	100

<sup>a</sup> a —NBMAS; b —NBMAS-L.

图5 分子筛的NH<sub>3</sub>-TPD图谱Figure 5 NH<sub>3</sub>-TPD spectra of all samplesa—HZSM-5; b—NBMAS; c—amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d—AlMCM-41

面积大起了作用。

异丙苯在NBMAS上裂解产物的分布情况见表4。表中数据表明:丙烯和苯的选择性随着温度和转化率的升高而提高。异丙苯裂解反应的主要途径是异丙基与苯环相脱离,而苯环保持不变<sup>[15]</sup>,按化学计量关系计算1 mol 异丙苯应裂解为1 mol 丙烯和1 mol 苯,即丙烯和苯的摩尔比(p/b)应等于1。但是,表中数据表明p/b始终小于1,这可能是因为有副产物间-二异丙苯或对-二异丙苯生成<sup>[16]</sup>,也可能是丙烯结焦的缘故<sup>[8]</sup>。

表4 异丙苯在新鲜NBMAS上的转化率及裂解产物分布情况

Table 4 Conversion and distribution of cracking products of cumene on fresh NBMAS

温度/ K	Selectivity/ %				异丙苯 转化率/ %
	丙烯	苯	<i>p</i> -二 异丙苯	<i>m</i> -二 异丙苯	
537	23.13	58.69	12.35	1.20	20.56
623	30.49	65.30	2.88	0.66	49.28
673	31.24	67.32	0.90	0.39	72.18
723	32.46	67.54	0	0	90.19
773	30.56	65.94	0	0	96.50

### 3 结论

经对比研究几种不同催化剂对1,3,5-三异丙苯和异丙苯的催化裂化性能,可得以下结论:

(1) 1,3,5-三异丙苯和异丙苯在各种催化剂上的裂解转化率均随温度的升高而提高。1,3,5-三异丙苯的裂解由于其动力学直径较大受催化剂的孔径影响较大,异丙苯则受催化酸性影响较大。

(2) 1,3,5-三异丙苯和异丙苯的裂解产物分布随温度的

升高和转化率的增加呈规律性的变化。主要是由于1,3,5-三异丙苯、对-二异丙苯和间-二异丙苯以及异丙苯活化能的差异所致。

(3) NBMAS无论对1,3,5-三异丙苯裂解还是对异丙苯裂解均表现出较好的裂化稳定性。老化后,573 K时,对1,3,5-三异丙苯裂解仍有94.9%的裂解转化率,773 K下对异丙苯的裂解也有78.9%的转化率,而新鲜HZSM-5只有61.8%的转化率。所以,具有较好的裂化性能和稳定性的纳米双介孔分子筛对有机大分子的裂解具有重要的意义,NBMAS作为裂化催化剂应用于石油化工中重油轻质化和渣油裂解方面将具有很大的潜力。

### References

- Gao, Z.; He, M.-Y.; Dai, Y.-Y. *Textbook of Zeolite Catalysis and Separation Technology*, 1st ed., China Petrochemistry Publishing Company, Beijing, 1999, Chapter 2, p. 37 (in Chinese).
- 高滋, 何鸣元, 戴云逸, 沸石催化与分离技术, 中国石化出版社, 北京, 第一版, 1999, 第二章, p. 37.)
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. H.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, B. S.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- Corma, A.; Grande, M. S.; Gonzalez-Alfaro, V.; Orchilles, A. V. *J. Catal.* **1995**, 159(2), 385.
- Koch, H.; Roos, K.; Klemm, A.; Breede, M. *Erdoel, Erdgas, Kohle* **1998**, 114(12), 609 (in German).
- Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y.-H.; Peng, S.-Y. *J. Fudan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2002**, 41(3), 264 (in Chinese).
- 张晔, 吴东, 孙予罕, 彭少逸, 复旦学报(自然科学版), **2002**, 41(3), 264.)
- Zhu, L.; Xiao, F.-S.; Zhang, Z.-T.; Sun, Y.-H.; Qiu, S.-L. *Catal. Today* **2001**, 68, 209.
- Wojciechowski, B. W.; Corma, A. *Catalytic Cracking, Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, New York, 1986.
- Humphries, A. P.; Wilcox, J. R. *Oil Gas J.* **1989**, 87(6), 45.
- Robert, M. J. *Catal.* **1999**, 186, 470.
- Al-Khattaf, S.; de Lasa, H. *Appl. Catal. A* **2002**, 226, 139.
- Maselli, J.; Peter, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, 26(3&4), 525.
- Rajagopalan, K.; Pweters, A. W.; Edwards, G. C. *Appl. Catal.* **1986**, 23, 69.
- Ganetto, A.; Farag, H. I.; Alberto, P. B.; de Lasa, H. I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 3035.
- Corma, A.; Wojciechowski, B. W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982**, 24, 1.
- Frillette, V. J.; Weisz, P. B.; Golden, R. L. *J. Catal.* **1962**, 1, 301.

(A0212272 CHENG, B.; DONG, L. J.)