

文章编号: 1674-2869(2017)06-0587-07

# 工业磷肥副产氟硅酸合成硅铝MCM-41介孔分子筛的研究

范阳春<sup>1</sup>, 刘铁良<sup>1,2†</sup>, 金放<sup>1,2,3\*</sup>, 丁一刚<sup>1</sup>

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;

2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430205;

3. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

**摘要:**以工业副产氟硅酸为硅源, 九水合硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ )为铝源, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, 在溶胶混合物的组成为: $n(\text{SiO}_2) : n[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})] : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{CTAB}) = 1 : 0.01-0.10 : 10 : 0.25-1.00 : 150$ (摩尔比)的条件下, 水热合成含铝硅基介孔分子筛Si/Al-MCM-41. 对水热合成过程中的Si/Al比, 模板剂的用量, 水热温度和时间等条件以及模板剂的脱除方式对分子筛结构的影响进行了研究. 并通过X射线荧光光谱仪, 氮气吸附脱附, 透射电镜, 热重分析等对样品进行表征. 结果表明: 在合成条件为: $n(\text{CTAB})/n(\text{Si})=2$ , 水热温度70℃, 时间5h得到的样品的比表面积和孔体积较大, 分别为1 086  $\text{m}^2/\text{g}$ 和0.70  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

**关键词:**工业氟硅酸; 介孔; MCM-41; 水热法

中图分类号: TQ013.2 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.011

## Synthesis of Mesopore Aluminosilicate MCM-41 from Industrial Hexafluorosilicic Acid of Phosphate Fertilizer By-Product

FAN Yangchun<sup>1</sup>, LIU Tieliang<sup>1</sup>, JIN Fang<sup>1\*</sup>, DING Yigang<sup>1</sup>

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

3. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education(Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

**Abstract:** The mesopore aluminosilicate MCM-41 was prepared by a hydrothermal method using the industrial by-product hexafluorosilicic acid as silicate source,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$  as aluminium source, and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as the templates with the molar ratios of  $n(\text{SiO}_2) : n[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})] : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{CTAB}) = 1 : 0.01-0.10 : 10 : 0.25-1.00 : 150$ . The effects of the content of Si/Al ratio, template amount, hydrothermal temperature and time, and removal ways of the template on the physico-chemical properties of MCM-41 were investigated. The MCM-41 was also characterized by X-ray diffraction,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, transmission electron microscopy and thermal gravimetric measurements. The results show that the specific surface area and pore volume of the molecular sieve, which were prepared with the  $n(\text{CTAB})/n(\text{Si})$  mole ratio of 2 at 70℃ for 5 h, reach 1 086  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and 0.70  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** hexafluorosilicic acid; mesopore; MCM-41; hydrothermal method

收稿日期: 2016-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(21306143); 湖北省教育厅自然科学研究重点项目(D20161503); 湖北省乙烯工程下游产品及过程强化协同创新开放基金

作者简介: 范阳春, 硕士研究生. E-mail: 834548702@qq.com. 刘铁良, 硕士. E-mail: 779624376@qq.com. †共同第一作者

\*通讯作者: 金放, 博士, 教授. E-mail: fangjin@wit.edu.cn

引文格式: 范阳春, 刘铁良, 金放, 等. 工业磷肥副产氟硅酸合成硅铝MCM-41介孔分子筛的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6): 587-593.

FAN Y C, LIU T L, JIN F, et al. Synthesis mesopore aluminosilicate MCM-41 from industrial hexafluorosilicic acid of phosphate fertilizer industrial by-product[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 587-593.

MCM-41分子筛具有六方相孔道介孔结构和大的比表面积引起了研究人员的广泛关注<sup>[1-7]</sup>.由于纯硅介孔分子筛的活性位点较少,在催化、吸附分离方面的活性较低,通常会在分子筛中掺杂一些杂原子如Ti、Al、Fe、Mn等杂原子提高分子筛的活性<sup>[8-9]</sup>.含铝介孔分子筛由于其具有强的酸性位点,具有可调的规则孔径(1.5 nm~10 nm)及较大的孔体积和比表面积,因此成为近年来炼油、石油化工、吸附分离、催化方面的新宠<sup>[10-13]</sup>.

硅基介孔分子筛掺杂杂原子的方法一般有两种,一种是在合成过程中直接加入含有杂原子的有机或无机化合物合成掺杂杂原子的介孔分子筛<sup>[6]</sup>,这种方法又称为直接合成法;另一种方法称为后合成法,即首先合成具有一定孔道结构的分子筛,然后通过浸渍<sup>[14]</sup>、气固反应等后处理手段将杂原子嫁接到硅基介孔分子筛的表面.目前,介孔分子筛的合成中多使用有机硅、气相或液相硅溶胶作为原料<sup>[15-16]</sup>,较高的硅源成本导致合成的硅基介孔材料的价格高.为了解决这一问题,很多研究者探索利用不同的、来源广泛的、廉价的硅源来代替价格昂贵的有机硅源,气相硅源等. Adjdir等<sup>[17]</sup>利用自然界广泛存在的高钠膨润土作为硅源和铝源合成含铝硅基介孔分子筛 Si/Al-MCM-41; Kruk等<sup>[18]</sup>利用无机化合物水玻璃为硅源,通过水热合成法合成介孔分子筛 MCM-41并研究孔径分布和孔壁结构;还有许多研究者探索利用无机硅胶<sup>[19]</sup>、无定型的二氧化硅<sup>[20-21]</sup>和自然界的含硅矿石<sup>[22]</sup>等为硅源合成介孔分子筛,应用这些廉价的,来源广泛的硅源合成分子筛能大大降低合成分子筛的成本.

本文探索一条利用廉价的工业氟硅酸为硅源合成含铝介孔分子筛(Si/Al-MCM-41)的新方法.工业氟硅酸主要来源于湿法磷酸排放的尾气中含有的大量SiF<sub>4</sub>气体.工业上通常用水直接吸收SiF<sub>4</sub>生成质量分数10%~15%的H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>溶液,但此质量分数的氟硅酸溶液通常用来生产氟硅酸盐,氟盐或白炭黑等附加值一般不高的产品,利用领域受到了限制.本论文拟用氟硅酸为原料,综合利用其中的硅和氟资源,开发硅基含铝介孔分子筛合成的新方法.该项目的研发可以为磷化工副产氟硅酸的综合利用开发新的途径,大大提高氟硅酸下游产品的经济附加值,开发得到的Si/Al-MCM-41分子筛可以作为石油炼制和化学工业的基础原料,拓展磷化工产业链,融合磷化工和石油化工行业.

## 1 实验部分

### 1.1 方法

取一定量的CTAB加入到一定量的蒸馏水中,在一定水浴温度下,搅拌溶解,加入一定量的氨水作为A溶液;取一定量的Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9(H<sub>2</sub>O)溶解到一定量的水中作为B溶液;取一定量的工业氟硅酸加入到A溶液中,快速剧烈搅拌,并快速将B溶液加入其中,快速搅拌5 min,转移到三口烧瓶在一定温度下水热处理一段时间,溶液中各组分的组成如下: $n(\text{SiO}_2):n[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]:n(\text{CTAB}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})=1:x:y:15:400$ (摩尔比).反应结束后取出三口烧瓶过滤、洗涤(不少于5次),60℃干燥过夜得到分子筛前驱体.

对分子筛进行不同的后处理:1)取一定的分子筛前驱体,以10℃/min升温到600℃,并在600℃保持5 h,自然冷却到室温取出,命名为 $x\text{Si}/\text{Al}-\text{MCM}-41$ , $x$ 代表反应混合物中硅铝的摩尔比;2)取一定的分子筛前驱体,加入到三口烧瓶中,然后将100 mL一定浓度的盐酸的无水乙醇溶液加入到三口烧瓶中,在60℃回流状态下,水浴加热6 h,取出过滤、用100 mL无水乙醇洗涤,60℃干燥过夜,将得到的分子筛命名为 $x\text{Si}/\text{Al}-\text{MCM}-41-y\text{A}$ , $y$ 代表无水乙醇中盐酸的浓度,单位为mol/L.

### 1.2 样品表征

TEM观测采用日本HITACHIS 23200N型透射电子显微镜.用Micromeritics VII2390型自动物理吸附仪进行孔结构的测定,采用BET法计算样品的比表面积, $t$ -plot法计算样品的孔体积,样品测试前在90℃下通氮气1 h,在300℃下通氮气3 h;采用Mettler TGA/SDTA 851°型热分析仪器测定样品的TG-DSC曲线,在25℃~1 000℃范围内加热,升温速率为10℃/min. X射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)是岛津XRF-1800荧光光谱仪.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

样品38Si/Al-MCM-41是通过加入 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 的摩尔比率为38,CTAB/Si的摩尔比率为0.54,70℃水热5 h条件下合成的.样品的TEM照片如图1所示.当垂直于孔道结构方向观察时,样品呈现指纹状;当平行于孔道结构观察时,样品的孔道呈六方形排列<sup>[23]</sup>.在照片中一些区域样品呈现规则的排列,在部分区域排列比较混乱,说明铝的加

人破坏了介孔分子筛的规整有序排列,形成无序的结构<sup>[24]</sup>.样品的TEM照片存在明亮的斑点,这些斑点是因为孔道间存在相互连接的缺陷造成的<sup>[25-26]</sup>,在合成过程中加入铝原子,铝原子掺杂进入硅基介孔分子筛产生了硅基介孔分子筛孔道壁上的缺陷<sup>[27]</sup>,使得孔道之间相互贯通.

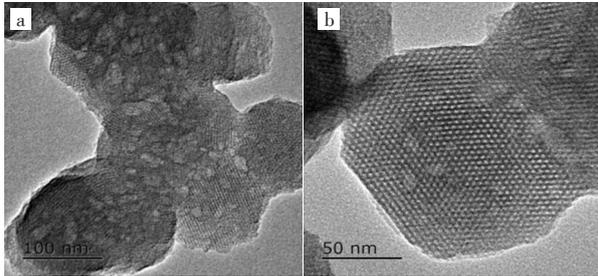


图1 样品38Si/Al-MCM-41 TEM照片

(a)低倍数;(b)高倍数

Fig. 1 TEM images of 38Si/Al-MCM-41 sample

(a)Low magnification;(b)High magnification

### 2.2 Si/Al摩尔比对样品结构的影响

铝源的加入量是影响分子筛孔道结构和比表面积的重要因素之一.图2中I、II、III、IV分别为硅铝摩尔比为75、38、19、9的样品的氮气吸脱附曲线.四个样品的吸脱附曲线符合IV型氮气吸脱附曲线,在相对压力( $P/P_0$ )为0.25~0.35处有一个因毛细管凝聚而产生的曲线的突跃,说明在四种不同的硅铝比条件下都能合成出Si/Al-MCM-41介孔分子筛;样品在 $P/P_0$ 为0.5~1.0之间出现H4型滞后环,滞后环的产生是由于铝的加入使得介孔分子筛的孔壁产生了缺陷<sup>[27]</sup>.随着铝含量的增加样品的孔道结构的有序性以及孔道分布的集中性变得越来越差<sup>[28]</sup>.表1给出了不同硅铝摩尔比的样品的比表面积和孔体积.样品的比表面积随着铝含量的增加而减少,孔体积随着铝含量的增加而减小<sup>[29]</sup>.样品的XRF的分析结果显示,合成的样品中除了含有Si和Al外,还含有质量分数0.43%~0.44%Fe,0.25%~0.32%Na,0.04%~0.18%K杂质元素,这些杂质可能来源于工业氟硅酸,但是这些少量的杂质并不影响合成的Si/Al-MCM-41的六方形孔道结构.

### 2.3 CTAB/Si摩尔比样品的影响

图3中I、II、III分别表示CTAB/Si摩尔比为1.0、0.5、0.25时样品的氮气吸脱附曲线.在不同的CTAB/Si摩尔比下,样品的氮气吸脱附曲线与样品MCM-41的相似<sup>[29-30]</sup>,说明在不同的 $n(\text{CTAB})/n(\text{Si})$ 摩尔比条件下都能合成出含铝硅基介孔分子筛MCM-41.当CTAB/Si摩尔比为0.5合成的介孔分子

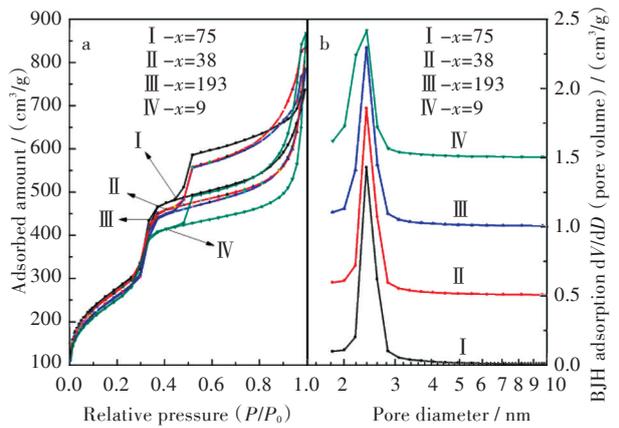


图2 样品xSi/Al-MCM-41的

(a) $\text{N}_2$ 吸脱附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 2 (a) Nitrogen ad/desorption curves and (b) pore size distribution (PSD) curves of xSi/Al-MCM-41 sample

表1 样品xSi/Al-MCM-41的比表面积和孔体积

Tab. 1 Specific surface area and pore volume of xSi/Al-MCM-41 sample

样品 sample	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	孔体积 $V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3/\text{g})$
75Si/Al-MCM-41	1 000	0.65
38Si/Al-MCM-41	951	0.62
19Si/Al-MCM-41	901	0.60
9Si/Al-MCM-41	864	0.57

筛时,样品的氮气吸脱附曲线在 $P/P_0$ 为0.2~0.4之间的突跃更加陡峭,说明当CTAB/Si摩尔比为0.5时合成的介孔分子筛Si/Al-MCM-41的孔径分布更集中<sup>[30]</sup>,这是因为六方相孔道结构的形成不仅与模板剂的浓度有关,还与硅酸盐物种本身的缩聚有关,是硅酸盐物种本身的缩聚过程与其和模板剂胶束之间的相互作用竞争的结果<sup>[31]</sup>.以氟硅酸作为硅源合成Si/Al-MCM-41的过程中,氨水首先跟氟硅酸反应,酸碱中和将氟硅酸中的硅转化为硅酸根.在水热过程中CTAB作为模板剂,在硅酸根浓度较高时,其倾向于自身Si-OH之间的缩聚形成较大的缩聚物,由于空阻或电荷因素,这些缩聚物与CTAB之间的作用较弱,从而不利于有序结构的形成;相反地,若CTAB的浓度较高时,Si-OH不易发生适当的自身缩聚,硅酸根更多的是可与CTAB相互作用,从而也不利于六方相孔道结构的形成.只有浓度适宜时,硅酸根既可进行自身缩聚,又可与CTAB发生相互作用,在CTAB模板剂的引导下才能形成长程有序的孔道结构.当CTAB/Si摩尔比为0.5时所得到的样品的孔径分布更加集中,孔径分布图上展示出了随着CTAB含量的增加孔径变大.表2为不同CTAB/Si摩尔比样品

的比表面积和孔体积,随着模板剂的增加,比表面积先增大后减小,孔体积则随着比表面积的增加而增加。

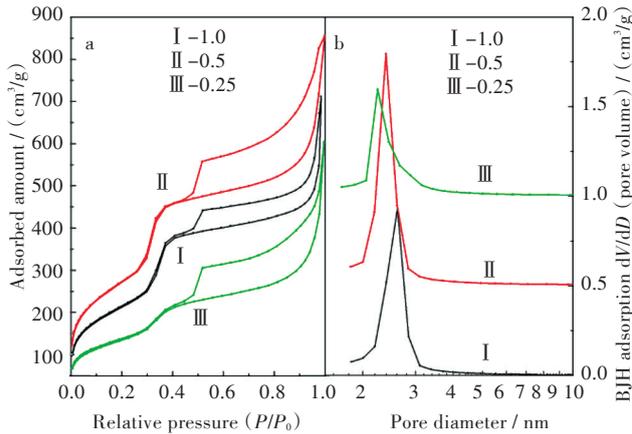


图3 不同CTAB/Si摩尔比样品的(a)N<sub>2</sub>吸脱附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 3 (a) Nitrogen ad/desorption curves and (b) PSD curves of samples with different CTAB/Si molar ratios

表2 不同CTAB/Si摩尔比样品的比表面积和孔体积  
Tab. 2 Specific surface area and pore volume of samples with different CTAB/Si molar ratios

样品 sample	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	孔体积 $V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3/\text{g})$
1.0CTAB/Si-MCM-41	775	0.52
0.5CTAB/Si-MCM-41	951	0.62
0.25CTAB/Si-MCM-41	485	0.26

#### 2.4 水热时间对样品的影响

图4、表3中I、II、III分别为水热时间3 h、5 h、7 h后合成的样品的氮气吸脱附曲线和样品的物性数据,图中显示在不同水热时间下样品的氮气吸脱附曲线都为IV型氮气吸脱附曲线,存在IV型滞后环,样品的氮气吸脱附曲线与介孔分子筛MCM-41的氮气吸脱附曲线类似,说明在不同的水热时间下都能合成出含铝硅基介孔分子筛Si/Al-MCM-41。根据参考文献,Zhang等<sup>[32]</sup>对不同的水热化时间,CTAB/Si的摩尔比及NaOH的摩尔浓度进行正交试验,考察发现时间对合成的Si/Al-MCM-41的影响是很小的。本实验的样品的氮气吸脱附曲线数据也呈现出:虽然水热时间为5 h时,样品的比表面积较大,但是不同水热时间的样品的比表面积相差非常小。总体看来水热时间对合成含铝硅基介孔分子筛Si/Al-MCM-41的影响不大。

#### 2.5 水热温度对样品的影响

图5中I、II、III分别表示在水热温度为50℃、70℃、90℃时合成的样品的氮气吸脱附曲线,图中

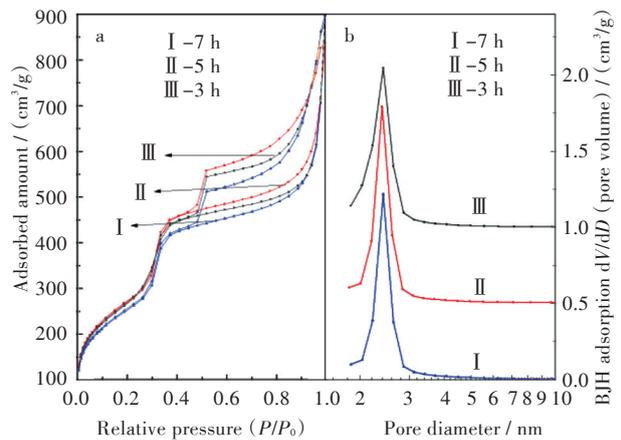


图4 不同水热时间处理的样品的(a)N<sub>2</sub>吸脱附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 4 (a) Nitrogen ad/desorption curves and (b) PSD curves of samples with different hydrothermal treatment times

表3 不同水热时间样品的比表面积和孔体积

Tab. 3 Specific surface area and pore volume of samples with different hydrothermal treatment times

样品 sample	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	孔体积 $V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3/\text{g})$
7 h-38Si/Al-MCM-41	907	0.64
5 h-38Si/Al-MCM-41	951	0.62
3 h-38Si/Al-MCM-41	937	0.58

显示在不同温度下样品的氮气吸脱附曲线都为IV型氮气吸脱附曲线,存在IV型滞后环与介孔分子筛MCM-41的氮气吸脱附曲线类似,说明在不同的水热温度下都能合成出含铝硅基介孔分子筛Si/Al-MCM-41。在氮气吸脱附曲线和BJH孔径分布曲线上可以看出70℃条件下合成的样品在相对压力 $P/P_0$ 为0.25~0.35之间的突跃更高,孔径分布也更加集中,这说明在水热温度为70℃时合成的介孔分子筛的有序度较其他温度下合成的高。这是因为在水热反应的过程中升高温度可以加速六方相结构的生成,缩短诱导期<sup>[33]</sup>;但是当温度过高时,表面活性剂的运动会加强,其剧烈运动会破坏已经形成的胶束,进一步引起晶化物种改变,降低产物的规整度<sup>[34]</sup>。表4中给出了不同水热温度下的样品的比表面积和孔体积。从表4可知,随着温度的升高,比表面积先增加后减小,介孔孔体积先增加后减小。当水热温度为70℃时得到的介孔孔体积和比表面积较大,分别为0.62 cm<sup>3</sup>/g, 951 m<sup>2</sup>/g。

#### 2.6 模板剂脱除方法的影响

图6为样品38Si/Al-MCM-41的不同后处理的热重曲线。在100℃之前的质量减少是因为分子筛中含有的水分随温度的升高蒸发引起;在200℃~

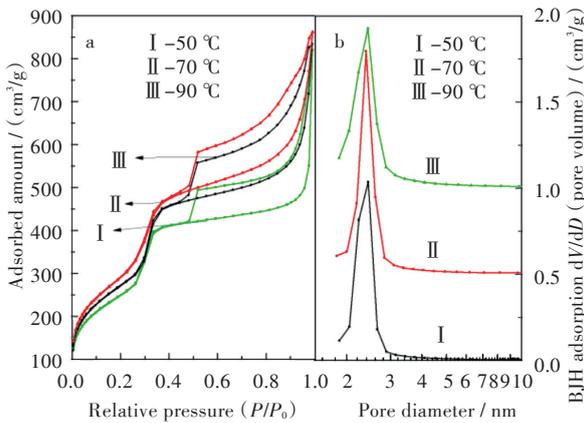


图5 不同水热温度的样品的(a) $N_2$ 吸脱附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 5 (a) Nitrogen ad/desorption curves and (b) PSD curves of samples with different hydrothermal temperatures

表4 不同水热温度的样品的比表面积和孔体积

Tab. 4 Specific surface area and pore volume of samples with different hydrothermal temperatures

样品 sample	比表面积 $S_{BET} / (m^2/g)$	孔体积 $V_{meso} / (cm^3/g)$
90 °C-38Si/Al-MCM-41	903	0.60
70 °C-38Si/Al-MCM-41	951	0.62
50 °C-38Si/Al-MCM-41	844	0.63

350 °C质量的减少是因为在此温度下模板剂(CTAB)分解了<sup>[5]</sup>;在350 °C~500 °C质量的减少被归属为表面羟基的缩聚<sup>[35-36]</sup>.对比各条曲线可知,600 °C焙烧和2.4 mol/L的HCl的无水乙醇溶液萃取处理的样品仅仅在100 °C之前有质量的损失,100 °C之后质量恒定,说明焙烧和2.4 mol/L的HCl的无水乙醇溶液萃取处理的样品不含模板剂,2.4 mol/L的HCl的无水乙醇溶液萃取除去模板剂能达到和焙烧相同的目的.而1.2 mol/L的HCl的无水乙醇溶液只能从分子筛中萃取出部分模板剂.

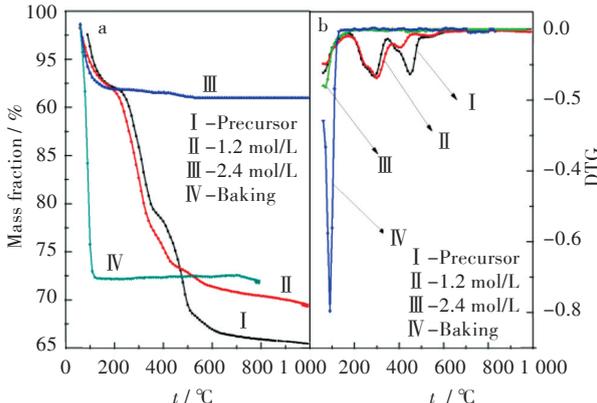


图6 经过不同后处理,38Si/Al-MCM-41样品的(a)热重曲线(TG),(b)微分热重曲线(DTG)

Fig. 6 (a) Thermogravimetric curves (TG) of and (b) differential thermogravimetric curves (DTG) of samples 38Si/Al-MCM-41 with different post-treatment

表5 不同后处理样品的物性

Tab. 5 Physical properties of samples with different post-treatment

样品 sample	比表面积 $S_{BET} / (m^2/g)$	孔体积 $V_{meso} / (cm^3/g)$
38Si/Al-MCM-41-1.2 acid treatment	600	0.32
38Si/Al-MCM-41-2.4 acid treatment	1086	0.70
38Si/Al-MCM-41-roasting	951	0.62

对使用不同模板剂脱除方法得到的样品做氮气吸脱附实验,结果如图7所示.表5为不同脱除方法处理样品的物性数据.1.2 mol/L的HCl的无水乙醇溶液由于没能完全萃取出分子筛中的模板剂,因此样品的比表面积和孔体积都很小.从图5可知2.4 mol/L的HCl的无水乙醇溶液能够完全萃取出分子筛中的模板剂,比较与焙烧除去模板剂样品的氮气吸脱附曲线可知,完全萃取模板剂得到的样品的比表面积更大,孔径分布更加集中,孔径也较大.这是因为焙烧使得晶胞发生缩聚,使得孔径和比表面积减小<sup>[37]</sup>.

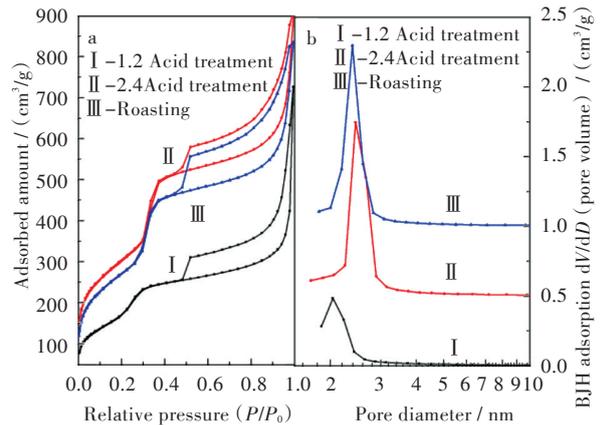


图7 不同模板剂脱除方法样品的(a)氮气吸附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 7 (a) Nitrogen ad/desorption curves and (b) PSD curves of samples with different template removing ways

### 3 结语

本文通过利用磷肥工业副产低附加值的氟硅酸为原料合成了含铝硅基介孔分子筛Si/Al-MCM-41,并考察了不同的Si/Al摩尔比,不同的CTAB加入量,不同的水热时间及不同的水热温度下合成的分子筛的结构,得到了如下结论:当Si/Al摩尔比越小,及铝的加入量越少, $n(Si)/n(CTAB)$ 为0.5,水热时间为5 h,水热温度为70 °C时,样品的孔径分布比较集中,孔径较规整,比表面积较大.在合成

过程中得到的比表面积最大为  $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ , 介孔体积为  $0.65\ \text{cm}^3/\text{g}$ . 利用工业氟硅酸合成的含铝硅基介孔分子筛 Si/Al-MCM-41 与其他硅源合成铝硅基介孔分子筛 Si/Al-MCM-41 相比, 孔径分布和比表面积相差不大, 可以降低合成介孔 MCM-41 分子筛的生产成本, 同时可以增加磷肥副产氟硅酸的附加值.

#### 参考文献:

- [1] 金放, 刘铁良, 王先桥, 等. 工业氟硅酸合成钛硅介孔分子筛催化环己烯环氧化[J]. 化工学报, 2016, 67(10):4176-4186.  
JIN F, LIU T L, WANG X Q, et al. Synthesis of mesoporous titanosilicates from industrial by-product hexafluorosilicic acid and application for catalytic cyclohexene epoxidation [J]. CIESC Journal, 2016, 67(10):4176-4186.
- [2] LIU T L, JIN F, WANG X Q, et al. Synthesis of titanium containing MCM-41 from industrial hexafluorosilicic acid as epoxidation catalyst [J]. Catalysis Today, 2017, 297:316-323.
- [3] 杨昌炎, 张婷, 雷攀, 等. 改性介孔分子筛 Zn-MCM-41 对纤维素催化热解的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(3):8-14.  
YANG C Y, ZHANG T, LEI P, et al. Effect of modified mesoporous zeolite of Zn-MCM-41 on catalytic pyrolysis of cellulose [J]. Journal of Wuhan Institute Technology, 2014, 36(3):8-14.
- [4] JIN F, WANG X Q, LIU T L, et al. Synthesis of ZSM-5 with the silica source from industrial hexafluorosilicic acid as transalkylation catalyst [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 49(1):60-65.
- [5] 陈平, 王晨, 王瑶, 等. 层状硅酸盐矿物合成 MCM-41 介孔分子筛的研究进展[J]. 化学工程师, 2017, 31(7):56-59.  
CHEN P, WANG C, WANG Y, et al. Research progress of MCM-41 mesoporous molecular sieves synthesized by layered silicate minerals [J]. Chemical Engineer, 2017, 31(7):56-59.
- [6] PARANGI T F, PATEL R M, CHUDASAMA U V. Synthesis and characterization of mesoporous Si-MCM-41 materials and their application as solid acid catalysts in some esterification reactions [J]. Bulletin of Materials Science, 2014, 37(3):609-615.
- [7] LI M, WANG Y, LIU D, et al. Pore size-controlled synthesis of molecular sieves and their difference in catalytic properties for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Applied Petrochemical Research, 2015, 5(4):371-376.
- [8] JIN F, CHEN S, JANG L, et al. New Ti-incorporated MCM-36 as an efficient epoxidation catalyst prepared by pillaring MCM-22 layers with titanosilicate [J]. Journal of Catalysis, 2014, 319:247-257.
- [9] GUO F, GUO S, WEI X, et al. MCM-41 supports modified by Al, Zr and Ti for NiW hydrodenitrogenation catalysts [J]. Catalysis Letters, 2014, 144(9):1584-1593.
- [10] ZHANG Y, KANG L, SHANG J, et al. A low cost synthesis of fly ash-based mesoporous nanocomposites for production of hydrogen by photocatalytic water-splitting [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(16):5571-5578.
- [11] ZHANG Z, YAN Z. Highly hydrothermally stable Al-MCM-41 with accessible void defects [J]. Journal of Porous Materials, 2013, 20(1):309-317.
- [12] XIE Y, ZHANG Y, OUYANG J, et al. Mesoporous material Al-MCM-41 from natural halloysite [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2014, 41(7):497-503.
- [13] DE MACEDO C P, NEGRÃO C A B, DE MACEDO L G M, et al. Kinetic study of template removal of Al-MCM-41 synthesized at room temperature [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1):31-36.
- [14] CHEN L Y, PING Z, CHUAH G K, et al. A comparison of post-synthesis alumination and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework aluminum content [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27(2/3):231-242.
- [15] ELAM J W, LIBERA J A, HUYNH T H, et al. Atomic layer deposition of aluminum oxide in mesoporous silica gel [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41):17286-17292.
- [16] ZHAO Z, LIU Y, WU H, et al. Hydrothermal synthesis of mesoporous titanosilicate with the aid of amphiphilic organosilane [J]. Journal of Porous Materials, 2010, 17(4):399-408.
- [17] ADJDIR M, ALI-DAHMANE T, FRIEDRICH F, et al. The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source [J]. Applied Clay Science, 2009, 46(2):185-189.
- [18] KRUK M, JARONIEC M, SAKAMOTO Y, et al. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(2):292-301.
- [19] AMAMA P B, LIM S, CIUPARU D, et al. Hydrothermal synthesis of MCM-41 using different

- ratios of colloidal and soluble silica [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 81(1/2/3): 191–200.
- [20] GAYDHANKAR T R, SAMUEL V, JOSHI P N. Hydrothermal synthesis of MCM-41 using differently manufactured amorphous dioxosilicon sources [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(7): 957–961.
- [21] LUAN Z, CHENG C, ZHOU W, et al. Mesopore molecular Sieve MCM-41 containing framework aluminum [J]. *J Phys Chem*, 1995(99): 1018–1024.
- [22] OKADA K, YOSHIKAWA H, KAMESHIMA Y, et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica from selectively acid-treated saponite as the precursors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314(1): 176–183.
- [23] CHENITE A, LE PAGE Y. Direct TEM imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials [J]. *Chem. Mater*, 1995(7): 1015–1019.
- [24] KLOETSTRA K R, ZANDBERGEN H W, VAN BEKKUM H. MCM-41 type materials with low Si/Al ratios [J]. *Catalysis Letters*, 1995(33): 157–163.
- [25] LIU J, YANG J, YANG Q, et al. Hydrothermally stable thioether-bridged mesoporous materials with void defects in the pore walls [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1297–1302.
- [26] LIN H, WONG S, MOU C, et al. Extensive void defects in mesoporous aluminosilicate MCM-41 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(38): 8967–8975.
- [27] LIN H, WONG S, LIU S, et al. The synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves MCM-41 with Interconnected Channels [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000(129): 15–22.
- [28] BORADE R B, CLEARFIELD A. Synthesis of aluminum rich MCM-41 [J]. *Catalysis Letters*, 1995(31): 267–272.
- [29] KRUK M, JARONIEC M, SAYARI A. Surface heterogeneity analysis of MCM-41 metallosilicates by using nitrogen adsorption data [J]. *Langmuir*, 1999, 15(18): 5683–5688.
- [30] KRUK M, JARONIEC M, KIM J M, et al. Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption [J]. *Langmuir*, 1999, 15(16): 5279–5284.
- [31] 何静. 介孔材料MCM-41的结构调控及应用性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 1999.
- [32] ZHANG Z, XIAO J, DAI L, et al. Synthesis of Al-MCM-41 and FCC diesel hydrorefining study [J]. *Journal of Porous Materials*, 2012, 19(4): 473–479.
- [33] 许磊, 王公慰, 魏迎旭, 等. MCM-41介孔分子筛合成研究 [J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 247–250.
- XU L, WANG G W, WEI Y X, et al. Study on synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieve [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 20(3): 247–250.
- [34] 孙蕊. MCM-41的制备及其在酸催化酯化反应中的应用 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
- [35] DEEPA KHUSHALANI A K G A, KAORU TANAKA J G A D, COOMBS. Metamorphic materials: Restructuring siliceous mesoporous materials [J]. *Advanced Materials*, 1995(10): 842–846.
- [36] XIAO Y C, LI M H, GUO Z D, et al. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials [J]. *Catalysis Letters*, 1996(44): 123–128.
- [37] YANG H, DENG Y, DU C, et al. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3/4): 351–355.

本文编辑: 张 瑞