

杂原子MCM-41分子筛的合成和催化性能

周华锋^{1,2} 杨永进¹ 张劲松¹

1. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

2. 沈阳化工学院应用化学学院 沈阳 110142

摘要 采用水热合成法合成了金属原子 (Zn, Ni, Fe, Al, Cu, Ce) 掺杂的 MCM-41 介孔分子筛 (简称 T-MCM-41), 并将其应用于邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯 (DOP) 的合成反应, 研究了不同原子的掺杂对 T-MCM-41 的结构、比表面积和孔径、酸性及催化性能的影响. 结果表明, 所制备的 T-MCM-41 仍然具有六方有序排列结构, 比表面积较高 (550-900 m²/g)、孔径大 (3 nm 左右), 杂原子的引入使 T-MCM-41 产生了酸中心, 从而使其对 DOP 的合成具有很好的催化活性和选择性. 用 T-MCM-41 (T=Zn, Fe, Al, Cu) 催化 DOP 的合成反应, 在 5 h 的反应时间内苯酐的转化率可以达到 95.5% 以上, DOP 的选择性可达到 96.5% 以上. T-MCM-41 催化剂具有很好的稳定性, Al-MCM-41 在重复使用 5 次后仍具有较好的催化活性.

关键词 无机非金属材料, 介孔分子筛, MCM-41, 邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2009)02-0199-06

Synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing heteroatoms and their catalytic activity

ZHOU Huafeng^{1,2} YANG Yongjin¹ ZHANG Jinsong^{1*}

1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2. School of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142

Manuscript received November 5, 2008; in revised form November 12, 2008.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971896, E-mail: jshzhang@imr.ac.cn

ABSTRACT MCM-41 mesoporous molecular sieves containing heteroatoms (Zn, Ni, Fe, Al, Cu, Ce) (T-MCM-41) were synthesized by direct hydrothermal process and were applied in the synthesis of dioctyl phthalate (DOP) in this paper. The effects of different heteroatoms incorporation on structure, specific surface area and pore volume, acidity and catalytic activity of T-MCM-41 were investigated. The results show that T-MCM-41 which still remains the well-ordered hexagonal mesostructure of MCM-41 has high surface area (550-900 m²/g), large pore diameter (~3 nm). Meanwhile, it has high catalytic activity and selectivity in DOP synthesis because heteroatoms incorporation can produce acid centers. When T-MCM-41 (T=Zn, Fe, Al, Cu) is used as the catalyst, the conversion of phthalic anhydride (PA) reaches above 95.5% and DOP selectivity reaches above 96.5% in 5 h. Moreover, T-MCM-41 has good stability and Al-MCM-41 holds good catalytic activity after being reused five times.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, mesoporous molecular sieve, MCM-41, dioctyl phthalate

1992 年美国 Beck 等^[1]首次采用十六烷基三甲基溴化铵作为模板剂合成介孔分子筛 MCM-41. MCM-41 分子筛具有六方有序排列的孔道结构, 有较大的孔径 (1.5-10 nm)、较高的比表面积 (700 m²/g 以上) 和较高的吸附容量 (>0.7 cm³/g), 在大分子催化、分离和吸附等方面有广阔的应用前景^[2,3]. 但是

MCM-41 分子筛的表面酸性和离子交换能力较弱, 使其在催化反应中的应用受到限制. 研究发现, 当将其其它金属离子引入 MCM-41 分子筛的骨架可改善其催化活性^[4,5]. 到目前为止, Al^[6-8]、Ni^[9,10]、Ti^[11]、Ce^[12]、Cu^[13]、Fe^[10,14]、Co^[10,15]、Zr^[16] 等金属离子都已成功地引入 MCM-41 中. S.Udayakumar 等^[6]研究了 Al-MCM-41 的合成及其在对乙基苯酚合成反应中的催化活性, V.Parvulescu 等^[10]研究了 Fe、Co、Ni 掺杂的 MCM-41 在烯烃氧化反应

中的应用, S.S.Bhoware 等^[15]研究了 Co 掺杂的 MCM-41 在乙苯氧化反应中的应用. 这些研究结果表明, 适量杂原子的存在并没有破坏 MCM-41 分子筛的六方有序孔道结构, 却在一定程度上改变了 MCM-41 分子筛的酸性、催化活性和选择性. 目前在 DOP 合成中采用的是均相催化剂. 这类催化剂虽然价格便宜、活性好, 但是不能重复使用, 并产生大量的废水, 既浪费资源又污染环境. 因此研究对于 DOP 的合成, 有良好催化活性和选择性的非均相催化剂具有重要的意义^[17,18]. 本文将 Al、Zn、Ni、Cu、Fe、Ce 等金属原子通过水热合成法直接引入 MCM-41 分子筛中制备 T-MCM-41(T 代表不同的杂原子), 并考察其对 DOP 合成反应的催化活性和选择性.

1 实验方法

采用水热合成法制备 T-MCM-41 分子筛^[1]. 将一定量的偏硅酸钠(分析纯)和含杂原子(Al、Zn、Ni、Cu、Fe、Ce)的盐(分析纯)溶于蒸馏水中, 用 2MH₂SO₄ 将 pH 值调至 10.5. 然后将十六烷基三甲基溴化铵(分析纯)用蒸馏水溶解后加入上述溶液中, 充分搅拌后将溶液转入高压釜中在 145 °C 继续晶化 2 d. 所制备的溶液组成为 SiO₂ : 0.2CTAB : xM_xO_y : 120H₂O(Si/M=40). 然后将制得的溶液样品过滤、洗涤, 所得到的产物烘干后放在马氟炉中, 以 1.5 °C/m 速率将炉温升至 550 °C, 焙烧 6 h, 得到 T-MCM-41 分子筛.

分子筛的 X 射线衍射(XRD)实验在日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪上进行, 管压 50 kV, 管流 200 mA, 扫描步幅为 0.02°; 用 Micromeritics ASAP-2010 型化学和物理吸附仪测试分子筛的比表面积和孔径分布. 根据 N₂ 吸附等温线, 用 BJH 法分析孔径分布, 使用 BET 方程计算样品的比表面积. 在 JEOL 2010 透射电镜(TEM)下观察分子筛的孔结构. 使用 BEL TPD-77 型化学吸附仪进行氨程序升温脱附(NH₃-TPD)实验.

将一定比例的邻苯二甲酸酐(PA)(简称苯酐)(分析纯)和异辛醇(2-EH)(过量 18%)(分析纯)装入带有温度计、分水器和冷凝管的三口烧瓶中. 在不断搅拌条件下加热反应混合物使其保持回流(最高反应温度不超过 225 °C), 测定不同反应时间体系的酸值, 苯酐的转化率用下式计算: conversion of PA = $(\frac{a_1 - a_2}{a_1}) \times 100\%$, 其中 a₁ 和 a₂ 分别为反应前和反应进行到某一时刻时反应体系的酸值(按照 GB1668-1995 进行测定酸值). 用气相色谱/质谱(GC/MS)定性分析合成产物, 用高效液相色谱(HPLC)分析 DOP 在邻苯二甲酸单异辛酯(MEHP)和 DOP 中的选择性.

2 结果与讨论

2.1 T-MCM-41 的物化性能表征

2.1.1 分子筛 XRD 谱图 从图 1 可以看出, 与 MCM-41 的 XRD 谱图相同, 在 T-MCM-41 的 XRD 谱图中, 在 2θ 为 2° 左右有一很强的 (100) 面衍射峰, 在 2θ 为 3-5° 之间还存在一个较宽的衍射峰, 这个衍射峰是 (110) 和 (200) 晶面的衍射峰. 这两个衍射峰的存在表明所制备的 T-MCM-41 也具有较好的六方有序排列的孔道结构, 说明杂原子的引入并没有破坏 MCM-41 分子筛的结构, 与文献[19-23]报导的结果一致. 同时, 杂原子的引入使得分子筛的 d₁₀₀ 值和晶胞参数 ($a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$) 都有所增加(表 1), 这是因为向骨架中引入比 Si 原子大的金属原子使得所形成的 M-O 键比 Si-O 键更长, 这也说明掺杂的金属原子进入了分子筛的骨架^[12,24].

2.1.2 孔径分布和比表面积 图 2 表明, 样品的 N₂ 吸附脱附等温线属于 Langmuir IV 型吸附曲线, 是典型的介孔结构的吸附特征曲线. 低压段的曲

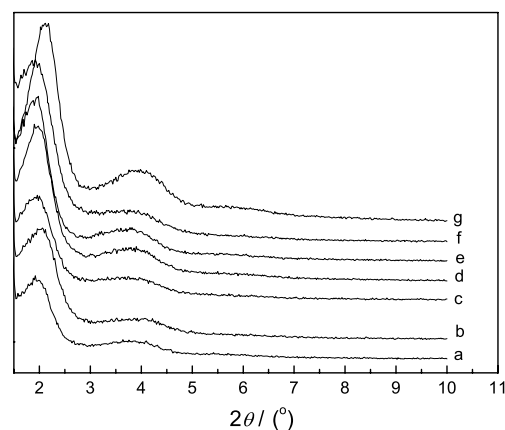


图 1 T-MCM-41 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of T-MCM-41 (a) Fe-MCM-41; (b) Zn-MCM-41; (c) Cu-MCM-41; (d) Ce-MCM-41; (e) Ni-MCM-41; (f) Al-MCM-41; (g) MCM-41

表 1 T-MCM-41 分子筛的 d₁₀₀ 值和晶胞参数 a₀ 值
Table 1 d₁₀₀ values and unit cell parameters of T-MCM-41

Samples	d ₁₀₀ /nm	Unit cell/nm
MCM-41	4.167	4.812
Fe-MCM-41	4.417	5.100
Zn-MCM-41	4.289	4.952
Cu-MCM-41	4.507	5.205
Ce-MCM-41	4.462	5.152
Ni-MCM-41	4.462	5.152
Al-MCM-41	4.330	5.050

线比较平缓, 吸附量随着 P/P_0 增加较慢, 说明在这一阶段 N_2 以单层吸附在介孔的孔壁上. 在 $P/P_0=0.3-0.45$ 吸附量陡增, 产生突跃, 这是 N_2 在介孔内产生的毛细管凝聚现象所致. 发生突跃的位置与样品孔径的大小有关, 发生突跃时 N_2 的压力值越大, 样品的孔径越大. 此阶段 N_2 吸附曲线的斜率可以作为衡量介孔均一性的依据, 曲线斜率的绝对值越大, 孔分布越窄; 反之, 孔分布越宽. 在此之后, 曲线又变得比较平坦, 表明此阶段存在多层吸附, N_2 分子多层吸附于颗粒的表面 [7]. 从图中也可以看出, 样品的吸附-脱附等温线有两个滞后环, 在 $P/P_0=0.45$ 以前出现的滞后环是介孔孔道内的毛细凝聚现象造成的, 在 $P/P_0=0.45$ 之后出现的滞后环是晶粒之间的空隙所产生的毛细凝聚现象所引起的 [25]. Ni-MCM-41、Cu-MCM-41、Fe-MCM-41 和 Ce-MCM-41 这四种分子筛的的吸附曲线在 $P/P_0=0.3-0.45$ 之间发生突跃时, 曲线斜率的绝对值都很大, 说明这四种分子筛的孔径分布范围较窄. 它们的孔径都集中分布在 3.06 nm 左右 (图 3, 表 2). 而 Zn-MCM-41 的吸附曲线在 $P/P_0=0.3-0.45$ 之间发生突跃时曲线斜率的绝对值较小, 说明该分子筛的孔径分布范围较宽. 从图 3 中可以看出, 孔径分布在 2.5-3.5 nm, 平均值约为 2.7 nm. Al-MCM-41 的曲线在中压段发生突跃时曲线斜率的绝对值最小, 说明其孔径分布范围最宽. 但是其 XRD 谱图表明此时分子筛的六方有序结构并没有破坏, 因此可能是由于在 Al-MCM-41 制备的过程中一部分 Al 进入 MCM-41 的孔壁中, 另有一部分残余 Al 吸附在一部分介孔孔道内, 从而使得测出的孔径大小不一. Al-MCM-41 的孔径分布在 2.7 nm-3.7 nm, 平均值约为 3.05 nm (图 3). 另外, 所制备的分子筛中以 Al-MCM-41 的比表面积和孔体积最小 (表 2), 也可以用残余铝堵塞孔道来解释.

从透射电镜也可以看出, 所制备的 T-MCM-41 的孔径约为 3 nm (图 4), 属于介孔范围, 与 N_2 吸附脱附等温线给出的结果一致.

2.1.3 酸性 通过 NH_3 -TPD 测定了 T-MCM-41 分子筛的酸量和酸强度. NH_3 的脱附温度表明酸

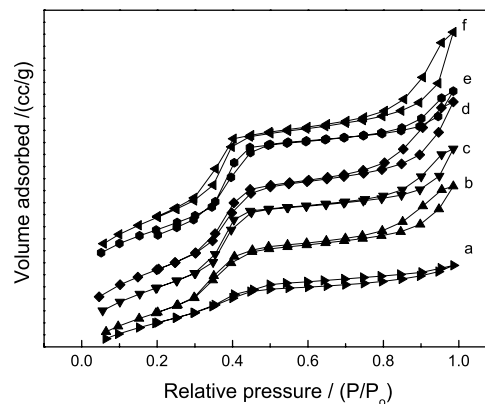


图 2 T-MCM-41 的氮吸附-脱附等温线

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of T-MCM-41 (a) Al-MCM-41 (b) Zn-MCM-41 (c) Ni-MCM-41 (d) Cu-MCM-41 (e) Fe-MCM-41 (f) Ce-MCM-41

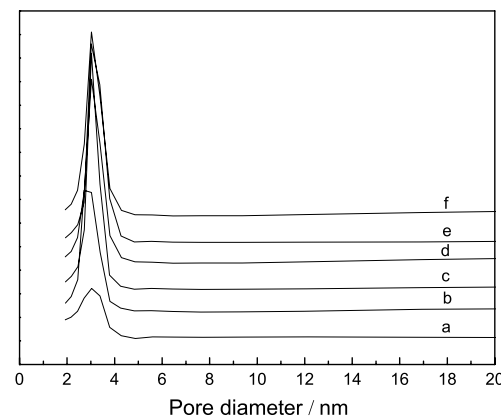


图 3 T-MCM-41 的孔分布曲线图

Fig.3 Pore size distribution of T-MCM-41 (a) Al-MCM-41 (b) Zn-MCM-41 (c) Ni-MCM-41 (d) Cu-MCM-41 (e) Fe-MCM-41 (f) Ce-MCM-41

中心的强弱, NH_3 的脱附量代表酸量的多少 [26]. 采用分峰处理软件对 NH_3 -TPD 曲线进行了处理, 所有样品的峰都分成了三个, 三个峰的温度位置分别在 150-180 °C、200-250 °C 和 >300 °C, 分别代表弱酸、中强酸和强酸中心. 从表 3 可见, 杂原子分子筛

表 2 样品的孔结构参数

Table 2 Pore parameters of samples

Catalysts	Specific surface area/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	Pore diameter/nm
Al-MCM-41	552.9	0.4217	3.051
Fe-MCM-41	695.8	0.7407	3.071
Zn-MCM-41	625.4	0.6671	2.717
Ni-MCM-41	695.8	0.7411	3.065
Cu-MCM-41	727.8	0.8443	3.067
Ce-MCM-41	826.8	0.9443	3.065

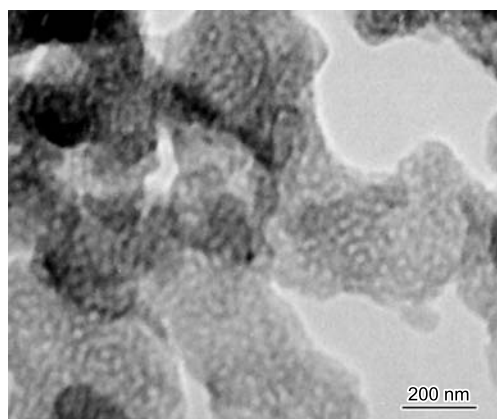


图 4 Al-MCM-41 的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of Al-MCM-41 molecular sieve

T-MCM-41 的总酸量多少顺序为: Zn-MCM-41 > Al-MCM-41 > Cu-MCM-41 > Ni-MCM-41 > Ce-MCM-41. 但是弱酸和中强酸的总量的顺序却是 Al-MCM-41 > Zn-MCM-41 ≈ Cu-MCM-41 > Ni-MCM-41 > Ce-MCM-41.

2.2 催化性能表征

将 T-MCM-41 杂原子分子筛 0.7 g (反应物总量的 1.0%) 用于 DOP 的合成反应, 当反应时间为 5 h, 测定苯酐的转化率和产物中 DOP 的选择性, 结果列于表 4. 从表 4 中可以看出, 杂原子分子筛 T-MCM-41 对 DOP 的合成有较好的催化活性和选择性, 其中 Al-MCM-41 的催化活性最高, Ce-MCM-41 的催化活性最低. Ce-MCM-41 的比表面积和孔径并不比其它 T-MCM-41 分子筛的小, 相反 Al-MCM-41 的比表面积比其它 T-MCM-41 分子筛的小, 孔径分布范围也比较宽, 可见在本实验中比表面积和孔径大小不是催化剂活性的决定性因素. Al-MCM-41 的孔径分布虽然有一定的范围, 但是在这一范围内的孔径都可以满足 DOP 合成的要求. 酸量的测试结果表明, 总

酸量最多的 Zn-MCM-41 催化活性却不是最高. 进一步的分析这几种分子筛的活性和酸量, 可以看出, T-MCM-41 分子筛的催化活性高低顺序和总酸量的多少不一致, 却与弱酸和中强酸的总量多少一致. 这说明虽然 DOP 的合成是酸催化反应, 但是对 DOP 合成有着较好催化作用的是弱酸和中强酸中心, 而强酸中心对催化活性的影响较弱.

采用 GC/MS 分析所合成的产物, 结果发现在合成的产物中除了少量未反应的 2-EH 之外只有 MEHP 和 DOP 存在. 这说明使用 T-MCM-41 分子筛做催化剂时, 并没有其它的副反应发生. 采用 HPLC 分析 DOP 在 MEHP 和 DOP 中的选择性, 结果如表 4 所示. 在从表 4 也可以看出, 当采用 T-MCM-41 作为催化剂合成 DOP 时, 催化剂不仅具有较好的催化活性, 而且对 DOP 还有很好的选择性. 并且从结果也可以看出, 选择性是随着转化率的增大而提高的, 这主要是因为 DOP 的合成反应是分两步进行的, 第一步先生成 MEHP, 然后再由 MEHP 生成 DOP. 因此在转化率较低时, 产物中 MEHP 所占的比例大, 随着反应的继续进行, 转化率升高, 此时产物中 MEHP 所占的比例越来越小, DOP 的选择性进一步增大.

2.3 使用寿命

将 Al-MCM-41 杂原子分子筛 1.54 g (反应物总量的 2.2%) 用于 DOP 的合成反应, 在每次使用后进行简单的沉淀分离后继续使用 (图 5). 可以看出, 使用 5 次的催化剂仍然具有较好的催化活性, 反应进行 4 h 时苯酐的转化率仍达到 94.18%. 但随着使用次数的增加反应速率也稍有下降, 可以归因于催化剂在分离过程中有少量的流失而导致催化剂的用量在不断减少, 而不是催化剂的活性发生了变化. 由此可见, Al-MCM-41 分子筛具有很好的催化活性和稳定性, 进行简单的分离后可以重复使用多次.

表 3 用 NH₃-TPD 法测定的 T-MCM-41 的酸量
Table 3 Acidity of T-MCM-41 determined using NH₃-TPD

catalysts	TPD of NH ₃ /mmol·g ⁻¹			Totoal acidity
	LT-peak (150-180 °C)	MT-peak (200-250 °C)	HT-peak (>300 °C)	
Al-MCM-41	1.30	1.45	0.25	3.00
Zn-MCM-41	0.58	1.33	1.72	3.62
Ni-MCM-41	0.58	0.46	1.34	2.38
Cu-MCM-41	0.64	1.25	0.74	2.63
Ce-MCM-41	0.36	0.32	0.55	1.23

表 4 T-MCM-41 的催化活性和选择性

Table 4 Catalytic activity and selectivity of T-MCM-41 (reaction temperature <225 °C, reaction time 5 h)

Catalysts	PA conversion	DOP selectivity
	/%	/%
Al-MCM-41	97.06	97.13
Fe-MCM-41	96.09	97.13
Zn-MCM-41	95.59	96.79
Ni-MCM-41	94.10	96.60
Cu-MCM-41	96.25	97.16
Ce-MCM-41	92.52	94.04

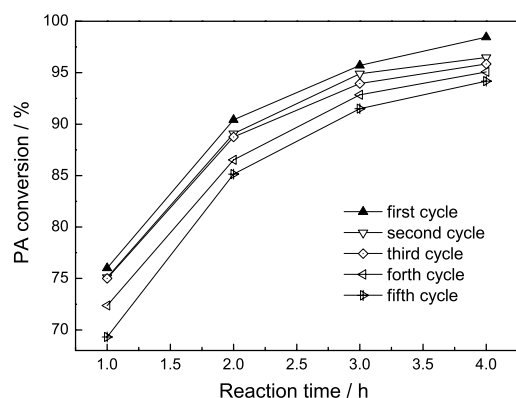


图 5 Al-MCM-41 催化剂的寿命

Fig.5 Lifespan of Al-MCM-41 catalyst

3 结 论

1. 采用水热合成法一步合成的 T-MCM-41 介孔分子筛具有六方排列的有序孔道结构、比表面积较高 (550-900 m²/g)、孔径大 (约为 3 nm)。

2. 杂原子的引入使其具有较高的酸性, 在 DOP 的合成反应中具有很高的催化活性和选择性。用 Al-MCM-41、Zn-MCM-41、Cu-MCM-41 和 Fe-MCM-41 (用量为反应物总量的 1.0%) 催化剂催化 DOP 的合成反应, 在反应进行 5 h 苯酐的转化率达到 95.5% 以上, DOP 的选择性均达到 96.5% 以上。

3. T-MCM-41 介孔分子筛催化剂使用后进行简单的沉淀分离就可重复使用, Al-MCM-41 (用量为反应物总量的 2.2%) 分子筛催化剂重复使用 5 次后仍然保持较好的催化活性。

参 考 文 献

- J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T-W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.L.Schlenkert, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 10834(1992)

- ZHANG Jianguo, JIANG Qingzhe, ZHENG Chengguo, SONG Zhaozheng, KE Ming, Synthesis method and its influence factors of Si-MCM-41, *Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition)*, **32**(1), 113(2008)
(张建国, 蒋庆哲, 郑成国, 宋昭峰, 柯明, Si-MCM-41 的合成及其影响因素, *中国石油大学学报 (自然科学版)*, **32**(1), 113(2008))
- MENG Huadong, ZHANG Juntao, DING Liqin, LIANG Shengrong, WANG Xiaoquan, Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieve Al-MCM-41, *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, **22**(3), 104(2007)
(孟华东, 张君涛, 丁丽芹, 梁生荣, 王小泉, Al-MCM-41 介孔分子筛的合成与表征, *西安石油大学学报 (自然科学版)*, **22**(3), 104(2007))
- Y.R.Wang, N.C.Lang, A.Tuel, Nature and acidity of aluminum species in Al MCM-41 with a high aluminum content (Si/Al=1.25), *Microporous and Mesoporous Materials*, **93**, 46(2006)
- QIAO Kui, ZHANG Fumin, PAN Duoli, ZHANG Niaofei, JIAN Panming, Synthesis, characterization and catalytic oxidation performance of high Ti-containing Ti-MCM-41 molecular sieves, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **24**(5), 748(2008)
(乔 亏, 张富民, 潘多丽, 张鸟飞, 菅盘铭, 高钛 Ti-MCM-41 分子筛的合成、表征与催化氧化性能考察, *无机化学学报*, **24**(5), 748(2008))
- S.Udayakumar, A.Pandurangan, P.K.Sinha, Para-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves, *Applied Catalysis A: General*, **272**, 267(2004)
- M.J.B.Souza, A.S.Araujo, A.M.G. Pedrosa, B.A.Marinkovic, P.M.Jardim, E.M.Jr., Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy, *Materials Letters*, **60**, 2682(2006)
- C.Blanco, C.Pesquera, F.González, Synthesis and characterization of MCM-41 with different Si/Al molar ratios and different silicon sources. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **154**, 432(2004)
- R.Wojcieszak, S.Monteverdi, M.Mercy, I.Nowak, M.Ziolek, M.M.Bettahar, Nickel containing MCM-41 and Al MCM-41 mesoporous molecular sieves: characteristics and activity in the hydrogenation of benzene, *Applied Catalysis A: General*, **268**, 241(2004)
- V.Parvulescu, B.L.Su, Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons, *Catalysis Today*, **69**, 315(2001)
- R.R.Sever, R.Alcala, J.A.Dumesic, T.W.Root, Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, **66**(1), 53(2003)
- CUI Rong, LIU Xiaoqin, SHAN Jiahui, Preparation of Ce-MCM-41 adsorbent and its performance in model gasoline desulfurization, *Natural Gas Chemical Engineering*, **33**(2), 11(2008)
(崔 榕, 刘晓勤, 单佳慧, Ce-MCM-41 分子筛吸附剂的制备及其在模拟汽油脱硫中的性能, *天然气化工*, **33**(2), 11(2008))

- 13 KONG Yan, XU Xinjie, WU Yong, ZHANG Rui, WANG Jun, Effect of promoters on the catalytic activity of MCM-41 with high copper content in benzene hydroxylation, *Chinese Journal of Catalysis*, **29**(4), 385(2008)
- 14 C.Mahendiran, P.Sangeetha, P.Vijayan, S.J.Sardhar Basha, K.Shanthi, Vapour phase oxidation of tetralin over Cr and Fe substituted MCM-41 molecular sieves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **275**, 84(2007)
- 15 S.S.Bhoware, A.P.Singh, Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **266**, 118(2007)
- 16 L.F.Chen, J.A.Wang, L.E.Norena, J.Aguilar, J.Navarrete, P.Salas, J.A.Montoya, P.Del Angel, Synthesis and physico-chemical properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieves and Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 2958(2007)
- 17 JIANG Pingping, Lu Guanzhong, Development of solid catalyst in catalytic synthesis of DOP, *Chemical Industry and Engineering Process*, **21**(5), 328(2002)
(蒋平平, 卢冠忠, 固体酸催化合成邻苯二甲酸二辛酯, *化工进展*, **21**(5), 328(2002))
- 18 F.T.Sejidov, Y.Mansoori, N.Goodarzi, Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **240**, 186(2005)
- 19 M.Ziolek, I.Nowak, B.Kilos, I.Sobczak, P.Decyk, M.Trejda, J.C.Volta, Template synthesis and characterisation of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 571(2004)
- 20 S.Ajaikumar, A.Pandurangan, Esterification of alkyl acids with alkanols over MCM-41 molecular sieves: Influence of hydrophobic surface on condensation reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **266**, 1(2007)
- 21 M.Bhagiyalakshmi, K.Shanmugapriya, M.Palanichamy, B.Arabindoo and V.Murugesan, Esterification of maleic anhydride with methanol over solid acid catalysts: a novel route for the production of heteroesters, *Applied Catalysis A: General*, **267**, 77(2004)
- 22 DOU Maofeng, J1N Shengming, FULing, CHANG Yan, GUAN Haoyuan, YANG Min, Preparation and structure of mesoporous molecular sieves Ti-MCM-41, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **36**(1), 65(2008)
(豆茂峰, 金胜明, 付英, 常燕, 关豪元, 杨敏, 介孔分子筛 Ti-MCM-41 的制备和结构, *硅酸盐学报*, **36**(1), 65(2008))
- 23 R.Luque, J.M.Campelo, D.Luna, J.M.Marinas, A.A.Romero, NH₄F effect in post-synthesis treatment of Al-MCM-41 mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **84**, 11(2005)
- 24 HUANG Shiyong, WANG Haitao, SONG Yanfen, GAO Wenyi, FAN Lirong, LIAN Piyong, Synthesis of mesoporous MCM-41 molecular sieves containing heteroatoms and study of cyclohexane oxidation, *Fine Chemicals*, **21**(1), 41(2004)
(黄世勇, 王海涛, 宋艳芬, 高文艺, 樊丽荣, 连丕勇, 杂原子 MCM-41 分子筛的合成及对环己烷氧化的研究, *精细化工*, **21**(1), 41(2004))
- 25 LI Fuxiang, ZHANG Xiangdi, LI Ruifeng, XIE Kechang, Synthesis and characterization of mesoporous Zr-MCM-41, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **32**(4), 471(2004)
(李福祥, 张香娣, 李瑞丰, 谢克昌, Zr-MCM-41 的合成及其表征, *燃料化学学报*, **32**(4), 471(2004))
- 26 WU Shujie, HUANG Jiahui, WU Tonghao, SONG Ke, WANG Hongsu, XING Lihong, XU Haiyan, XU Ling, GUAN Jingqi, KAN Qiubin, Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for Tert-butylation of phenol, *Chinese Journal of Catalysis*, **27**(1), 9(2006)