

研究论文

混合型 TS-1/CNF 催化剂的过滤性能及催化活性

赵 茜^{1,2}, 李 平¹, 李道权¹, 张雷鸣¹, 周兴贵¹, 袁渭康¹, 胡喜军³

(¹ 化学工程联合国家重点实验室 (华东理工大学), 上海 200237; ² 河北工业大学化学工程与工艺系, 天津 300130; ³ 香港科技大学化学工程系, 香港)

摘要: 纳米碳纤维 (CNF) 是一种新型的碳基催化剂载体。采用机械湿混的方式制得了混合型钛硅分子筛/纳米碳纤维 (TS-1/CNF) 催化剂, 研究了其在水相体系中的过滤性能, 以及在环己酮氨氧化反应中的催化活性。与单独 TS-1 相比, 混合型 TS-1/CNF 催化剂的团聚体宏观尺寸较大, CNF 交织形成的大量大孔非常有利于液体的穿透, 使得 TS-1/CNF 催化剂具有良好的过滤性能, 因而可改善 TS-1 在水相体系中的分离问题。SEM 观察显示, CNF 具有独特的长纤维结构以及较大的外表面, 为 TS-1 微粒提供了较多的附着点, 使得 TS-1 能均匀分布在 CNF 表面上。TS-1 颗粒与直径处于相同尺度的 CNF 之间可能存在着较强的分子间作用力、静电作用力及疏水作用力, 可避免分散和过滤过程中两者的分离。混合型 TS-1/CNF 催化剂上环己酮氨氧化反应的结果表明, 环己酮的转化率接近 100%, 环己酮脞收率达 98.4%, 与纯 TS-1 的催化活性相当。

关键词: 钛硅分子筛; 纳米碳纤维; 混合; 过滤; 环己酮氨氧化

中图分类号: TQ 028.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 08-2000-07

Filtration and catalytic performance of blended TS-1/CNF composite catalyst

ZHAO Qian^{1,2}, LI Ping¹, LI Daoquan¹, ZHANG Leiming¹, ZHOU Xingguo¹, YUAN Weikang¹, HU Xijun³

(¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; ² Department of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; ³ Department of Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

Abstract: Carbon nanofiber (CNF) is a novel carbon based catalyst support. A TS-1/CNF composite catalyst was synthesized in liquid phase by using a method of mechanical blending. The filtration performance of the blended TS-1/CNF composite in aqueous system and its catalytic performance on ammoxidation of cyclohexanone were studied. As compared with pristine TS-1 catalyst, the TS-1/CNF composite was comprised of relatively larger particles, which could be easily filtrated from the aqueous system. Meanwhile, there were a great number of macro pores in agglomerates of TS-1/CNF composite formed *via* CNF interweaving, in favor of liquid penetration through the filter layer of TS-1/CNF. The SEM images revealed that TS-1 particles were uniformly adsorbed on CNF surface. The unique long filament and large external surface of CNF might offer abundant adhesion sites to TS-1 particles. Strong inter-molecular, electrostatic and hydrophobic forces might exist between TS-1 particles and CNF, preventing

2008-01-03 收到初稿, 2008-04-07 收到修改稿。

联系人: 李平。第一作者: 赵茜 (1977—), 女, 博士研究生, 讲师。

基金项目: 国家自然科学基金国际 (地区) 合作项目 (NSFC-20518001, RGC-N_HKUST620/05)。

Received date: 2008-01-03.

Corresponding author: Prof. LI Ping. E-mail: lipingunilab@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20518001) and the Research Grants Council of Hong Kong (RGC-N_HKUST620/05).

the supported TS-1 from detaching off the CNF during stirring and filtering. The results of ammoximation of cyclohexanone over the blended TS-1/CNF composite catalyst showed that the conversion of cyclohexanone and the yield of oxime could reach 100% and 98.4%, respectively, as high as those obtained over pristine TS-1 catalyst.

Key words: titanium silicalite-1; carbon nanofiber; blending; filtration; cyclohexanone ammoximation

引 言

MFI 结构的钛硅分子筛 (titanium silicalite-1, TS-1) 具有优异的选择性催化氧化活性^[1-4]。影响 TS-1 活性的主要因素之一是颗粒粒径^[5], 大粒径的 TS-1 由于颗粒孔道的扩散限制而导致催化活性大大降低^[6], 小粒径 (100~300 nm) 的 TS-1 通常具有更高的催化活性^[7]。

采用经典水热法^[1,8]制得的 TS-1 晶粒较小 (100~300 nm), 适宜于催化反应, 但是在实际应用中会遇到一些问题。一方面, 小粒径的 TS-1 颗粒表面能大, 表面活性高, 其不稳定性易导致颗粒间发生团聚从而丧失原有的小尺寸效应; 另一方面, 将微纳米级的 TS-1 颗粒直接用于液相催化反应时, 过滤分离困难, 回收难度较大^[9], 因而操作成本高, 阻碍了 TS-1 在工业反应装置上的广泛应用。将 TS-1 粉体与惰性载体制备成复合型催化剂, 既可使 TS-1 粉体获得较好的分散状态, 以利于其小尺寸特性的发挥, 又可具备较大的尺寸, 大大降低液相分离难度。

Schodel 等^[10]采用经典水热法配制钛硅沸石的胶体母液, 并将金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 等加入水热合成体系中, 得到负载型的钛硅催化剂。其中 TS-1 的粒度 $\leq 5 \mu\text{m}$, 而负载型催化剂的粒度范围一般在 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 。但是金属氧化物载体在钛硅分子筛制备的强碱性条件下会发生胶溶现象, 从而在后续的晶化过程中影响钛硅分子筛的结晶度。另外, 将其应用于环己酮氨肟化反应过程, 在双氧水-氨水溶液中, 载体本身骨架会发生溶解, 造成钛硅分子筛脱落。

碳材料耐酸、耐碱, 化学性质稳定。Schöder 等^[11-12]试图以活性炭为载体, 制备负载型钛硅分子筛。但活性炭强度低, 极易碎裂, 反而造成液相分离困难。还有报道^[13]用石墨粉末作载体制得复合钛硅催化剂, 用于脂环酮氨肟化、烯炔环氧化和芳烃烷基化反应。由于石墨的比表面小, 表面结构光

滑且惰性, 活性组分 TS-1 难以与石墨载体紧密结合。

纳米碳纤维 (CNF) 是一类准一维纤维状的新型碳材料^[14], 具有较大的比表面积, 很高的机械强度, 可与石墨媲美的导电性能, 长纤维状结构, 较好的化学稳定性等优异的物化性能, 特别适合作为催化材料使用, 因而受到普遍重视。与传统的活性炭载体相比, 纳米碳纤维载体具有微观结构可控、界面效应强、中孔特征、热稳定性好、机械强度高、杂质含量少等诸多优势^[15-16]。

本文以 CNF 为载体, 采用将 TS-1 粉体与 CNF 进行直接混合的方式, 制备了复合 TS-1 催化剂, 试图解决 TS-1 工业应用中的液相分离问题。通过表征 TS-1、CNF 和混合型 TS-1/CNF 催化剂的形貌与结构, 并测试、比较它们的过滤性能, 探讨了混合型催化剂中 TS-1 和 CNF 之间的结合力本质。另外以环己酮氨肟化反应为探针反应, 考察了 CNF 对复合催化剂中 TS-1 催化活性的影响。本文的研究是拓展 CNF 化学工程用途的有益尝试, 目前尚未有此方面的研究报道。

1 实验部分

1.1 混合型 TS-1/CNF 催化剂的制备

TS-1 粉末购自中国湖南建长石化股份有限公司。CNF 采用化学气相沉积法制备。以纳米 Fe 粉末为催化剂, CO 为碳源, 在水平放置的石英管式反应炉中, 于 600°C 条件下生长 12 h, 得到 CNF。用 N_2 低温吸附法测得 CNF 的比表面积为 $204 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

混合型 TS-1/CNF 催化剂的制备: 称取一定量购买的工业 TS-1 和自制的 CNF 样品放入烧杯, 加入 50 ml 蒸馏水; 在室温下, 磁力搅拌处理 24 h; 将得到的混合物料过滤, 滤饼 120°C 烘干 12 h, 即为混合型 TS-1/CNF 催化剂, 备用。

1.2 过滤性能测试

实验步骤如下: ①过滤装置如图 1 所示, 微滤器中装入孔径为 $1.2 \mu\text{m}$ 的混合纤维膜; ②在注射

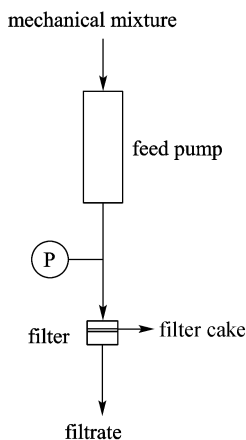


图 1 过滤装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of filtration equipment

泵内加入需要过滤的物料，物料事先在蒸馏水中搅拌分散；③设定注射泵流速，开始过滤计时，记录压力表所示过滤阻力；④过滤结束后，取出微滤器中的滤饼放入烘箱 120℃ 烘干，得到混合型 TS-1/CNF 催化剂，进行 SEM 表征；⑤滤液用浊度计测定浊度，以判别有无固体物质渗漏。

浊度测定：采用 WGZ-800 型散射光浊度计（上海昕瑞仪表有限公司）测量悬浮于水中不溶性颗粒所产生的光的散射程度。采用国际标准 ISO 7027 中规定的福尔马胂（Formazine）浊度标准溶液进行标定，以 NTU（number of transfer unit，即 1 L 水中含有 1 mg 的福尔马胂聚合物悬浮物质时为一个散射浊度单位）作为浊度计量单位。测量范围 0~800 NTU。

1.3 表征方法

扫描电镜（SEM）分析在日本 JOEL 公司的 JSM-6360LV 型扫描电镜上完成，操作电压 20 kV。

N₂ 吸附在美国 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型全自动比表面积及孔隙度分析仪上进行。样品在 200℃、133.322 Pa 真空条件下脱气 6 h 后，在液氮（-196℃）环境中进行氮气的吸附-脱附曲线测定。采用 BET 公式计算比表面积。

1.4 催化剂活性评价

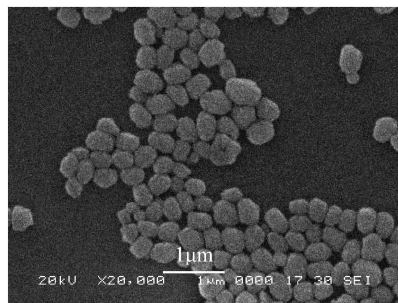
以环己酮氨氧化反应为探针反应，评价所制备的混合型 TS-1/CNF 催化剂的催化活性。反应在 100 ml 三口烧瓶中进行。反应温度 80℃，催化剂、溶剂（叔丁醇和水）和环己酮一次性加入到三口瓶中，30% H₂O₂ 用注射泵连续注入，浓氨水分 3 次间歇加入。催化剂相对于环己酮的用量为 14.7 g · mol⁻¹，环己酮/H₂O₂/NH₃ 摩尔比为 1/1.4/2。环

己酮和产物环己酮肟用 HP6890 气相色谱分析，色谱柱为 HP-5 毛细管柱，三甲苯为内标物。

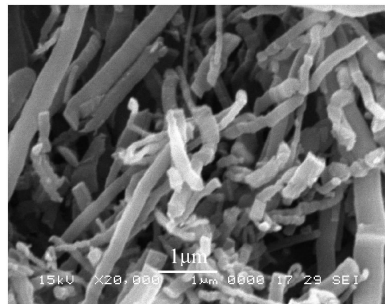
2 结果与讨论

2.1 TS-1、CNF 和混合型 TS-1/CNF 的 SEM 表征

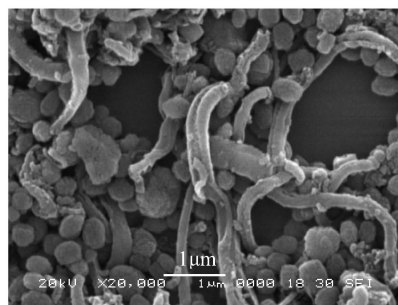
分别对购买的工业用 TS-1 和自制的 CNF 及混合型 TS-1/CNF 进行了 SEM 表征，如图 2（a）~



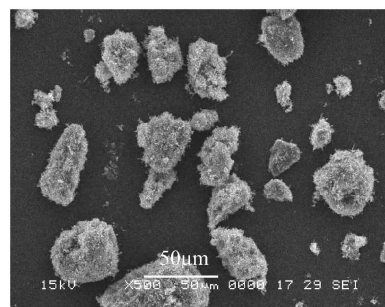
(a) TS-1



(b) CNF



(c) TS-1/CNF at high magnification



(d) TS-1/CNF at low magnification

图 2 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of samples

(d) 所示。可见 TS-1 是粒度在 100~500 nm 间的椭圆形颗粒, 颗粒间存在软团聚现象; CNF 单根纤维直径为 50~400 nm 不等, 长度为微米级, 纤维间相互缠绕, 但孔隙尺度较大。由高倍率放大的图 2 (c) 可见, 纤维状的 CNF 与 TS-1 交织结合在一起, TS-1 在 CNF 的纤维表面形成比较均匀的分布。从低倍率放大的图 2 (d) 中可知, 混合型 TS-1/CNF 以微米级团聚体形式出现, TS-1 颗粒被包裹于 CNF 团聚体当中, 没有单分散的 TS-1 颗粒出现。

2.2 TS-1、CNF 和混合型 TS-1/CNF 的过滤性能

对 CNF、TS-1 和混合型 TS-1/CNF 分别进行了过滤性能测试。不同物料的过滤阻力随过滤时间的变化曲线如图 3 所示。图 3 中上方的两条曲线分别是 1 g TS-1 和 2 g TS-1 的过滤阻力曲线, 可见过滤阻力均随过滤时间迅速增大, 这是由于 TS-1 的球形小颗粒易于形成致密的滤饼层, 较小的孔隙使得过滤阻力较大。而下方的两条曲线分别为 2 g CNF 和 1 g CNF 过滤阻力曲线, 可见 CNF 随滤饼累积过滤阻力上升较小, 主要是由于 CNF 的团聚体结构中存在大量大孔, 有利于液体的穿透, 过滤性能明显优于 TS-1。混合型 TS-1/CNF 催化剂的过滤阻力曲线比较缓和, 与单独 CNF 的过滤性能接近。负载 TS-1 微粒后, CNF 团聚体中的部分大孔孔道为 TS-1 所占据, 孔隙有所减少, 因此相对于单纯 CNF 来说, 过滤阻力略微增大。

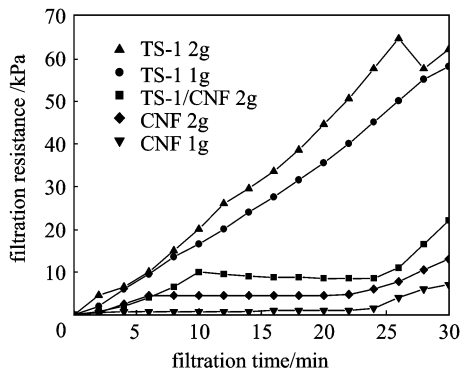


图 3 不同物料的过滤阻力随过滤时间的变化

Fig. 3 Filtration resistance of different samples vs filtration time

不同物料过滤后会出现不同程度的穿滤现象。通过对滤液进行浊度测试可以反映穿滤的难易程度, 浊度越大则水中的不溶性颗粒越多 (表 1)。单独 TS-1 过滤的滤液明显为白色浑浊, 浊度可达 191.3 NTU, 说明纯 TS-1 颗粒在 1.2 μm 的混合

纤维膜上非常容易穿滤, 过滤效率不高。其中 2 g TS-1 过滤的滤液浊度比 1 g TS-1 小, 原因是过滤后期较多的 TS-1 在滤纸表面形成了更厚的滤饼层, 产生较大的滤饼阻力, 阻止了 TS-1 继续穿滤, 导致滤液浊度降低。过滤 1 g 和 2 g 的 CNF 混合液, 其滤液浊度都仅为 0.6 NTU, 基本没有 CNF 穿滤。而 TS-1/CNF 的过滤性能与纯 CNF 非常接近, 滤液浊度仅为 0.2 NTU, 过滤效率较高, 明显优于纯 TS-1。可见通过机械混合将 TS-1 负载到 CNF 上能够明显改善 TS-1 的过滤性能。

表 1 不同物料过滤后的滤液浊度

Sample	Turbidity of filtrate /NTU
TS-1/CNF(1g+1g)	0.2
TS-1(1g)	191.3
TS-1(2g)	79.7
CNF(1g)	0.6
CNF(2g)	0.6

2.3 混合型催化剂中 TS-1 与 CNF 间的结合力

2.3.1 CNF 对 TS-1 的截留作用 本文对过滤过程中, CNF 对 TS-1 是否产生截留作用, 从而改善混合型 TS-1/CNF 的过滤性能, 进行了如下实验: 将 TS-1 和 CNF 分别在水中分散 24 h, 首先过滤 CNF 物料形成均匀的滤饼, 再将分散好的 TS-1 混合液在 CNF 滤饼上过滤, 观察 CNF 沉积层对 TS-1 的截留效果, 以此判断是否发生了截留作用。不同物料过滤后的滤液浊度测定结果如表 2 所示。

表 2 不同物料过滤后的滤液浊度

Sample	Turbidity of filtrate /NTU
TS-1	191.3
CNF	0.6
CNF + TS-1	159.2
TS-1/CNF	0.1
AC	0.2
graphite	0.2
TS-1/AC	248
TS-1/graphite	123.7

由表 2 可知, 单独的 CNF 物料过滤时滤液浊度为 0.6 NTU, 而单独的 TS-1 混合液过滤时滤液浊度则高达 191.3 NTU。在过滤 CNF 物料形成的滤饼上再进行 TS-1 过滤时, 滤液浊度稍有减小,

为 159.2 NTU。CNF 滤饼可以在一定程度上对 TS-1 起到拦截作用，但是效果不明显，仍有较多 TS-1 发生穿滤。而混合型 TS-1/CNF 催化剂过滤的滤液浊度仅为 0.1 NTU，基本没有 TS-1 穿滤。结果表明，混合型 TS-1/CNF 并不是仅依靠 CNF 的拦截作用来改善 TS-1 的过滤性能，而可能是混合型催化剂中 TS-1 与 CNF 间存在着较强结合力，避免了两者在液相体系中出现分离，同时由于增大了催化剂颗粒的宏观尺寸，从而改善了过滤性能。

2.3.2 不同碳载体的比较 为了研究 CNF 与 TS-1 之间的结合力，本文以不同的碳材料为载体，取相同的颗粒度，同样采用机械混合法制得了 TS-1/石墨、TS-1/AC、TS-1/CNF 混合型催化剂，分别测定了载体石墨、活性炭 (AC)、CNF 及其混合型催化剂的过滤性能，以期比较不同碳载体与 TS-1 间的相互作用，结果如图 4 所示。由图可知，3 种载体的过滤阻力均很小，随过滤时间基本没有明显上升趋势，这与载体具有较大的颗粒特征尺寸有关。但是，TS-1/石墨和 TS-1/AC 的过滤阻力曲线却接近 TS-1，过滤阻力随时间显著增大，明显高于 TS-1/CNF 的过滤阻力曲线，过滤难度较大。

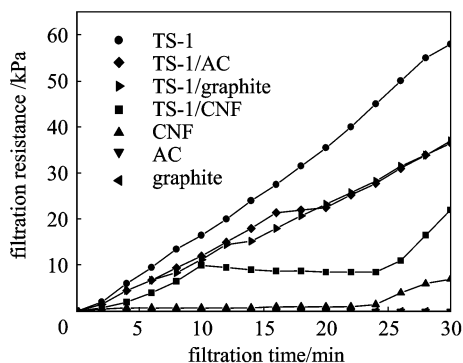


图 4 不同物料的过滤阻力随时间的变化

Fig. 4 Filtration resistance of different samples vs filtration time

不同物料过滤后的滤液浊度测试结果如表 2 所示。可见，3 种载体 AC、石墨及 CNF 过滤滤液浊度都很低，基本没有穿滤物出现；3 种混合型催化剂中，TS-1/AC 和 TS-1/石墨过滤的滤液浊度则较高，分别达到 248、123.7 NTU，说明 TS-1 不能很好地黏附在这些载体上形成复合物，大量 TS-1 脱落和穿滤，致使滤液浊度较大。而 TS-1/CNF 的滤液浊度仅为 0.1 NTU，表明只有 CNF 才能与 TS-1 形成有效结合，不会造成 TS-1 脱落和穿滤。

2.3.3 混合型催化剂中 TS-1 与 CNF 间的结合力

分析 研究表明，CNF 具有独特的表面形貌和化学性质以及特殊的碳杂化电子结构，表现出与石墨、活性炭等载体不同的对气体和离子的吸附性能^[17-18]。但是，CNF 与固体颗粒之间的作用本质是否也如此，本文分析了混合型 TS-1/CNF 催化剂中 TS-1 和 CNF 的结合过程。

在液相体系中，软团聚的 TS-1 颗粒可在搅拌剪切力作用下逐渐分散，而由纤维缠绕形成的 CNF 团聚体却很难解聚。分散的 TS-1 颗粒在搅拌力作用下与 CNF 纤维发生碰撞与接触。经测定，CNF 表面在中性溶液中呈碱性，带正电荷；而 TS-1 骨架中存在不饱和 Ti^{4+} 形成的 Lewis 酸中心^[19]，其颗粒外表面带负电荷。两种相反的电荷使异质颗粒之间具有较强的静电吸引作用。TS-1 在静电作用下通过孔隙逐渐扩散进入到 CNF 团聚体中。同时，由于纳微米粒子的表面能非常高，使得 TS-1 与 CNF 之间具有较强的分子间吸引力。此外，CNF 是一种高度石墨化的碳材料，主要的表面基团为非极性基团，表面的疏水性较强^[20]。TS-1 表面也具有较强的疏水性^[21]。两种疏水物质之间还存在着一定的疏水作用力^[22]。

在上述静电作用力、分子间力和疏水作用力的作用下，TS-1 牢固地黏附在单根 CNF 表面上。CNF 独特的长纤维交织结构与 TS-1 之间可产生多点接触，进一步增强了 TS-1 与 CNF 两相之间的结合力，使得 TS-1 颗粒紧紧束缚在 CNF 的团聚体中。TS-1/CNF 的团聚体一方面宏观尺寸较大，另一方面存在着大尺度的孔隙，所以非常有利于液体的穿透，从而显著改善了 TS-1 颗粒的过滤性能。

2.3.4 CNF 含量对结合力的影响 本文还测定了不同质量配比制得的混合型 TS-1/CNF 催化剂的过滤性能，以考察 CNF 含量对催化剂中 TS-1 与 CNF 结合力的影响。过滤阻力曲线如图 5 所示。由图 5 可见，TS-1/CNF 质量比为 1/1、1/2、1/4 的 3 条曲线非常接近，其过滤性能非常接近于纯 CNF。TS-1/CNF 质量比为 2/1、4/1 的过滤阻力逐渐升高，当 TS-1/CNF 质量比为 4/1 时，其阻力曲线几乎和纯 TS-1 一样。由此可见，TS-1 和 CNF 的配比不同，过滤阻力有明显变化，TS-1 的比率越高，过滤阻力越大，这主要是由于较多 TS-1 颗粒占据了 CNF 堆积孔道而导致滤饼层的致密性增加，滤液穿透难度增加。

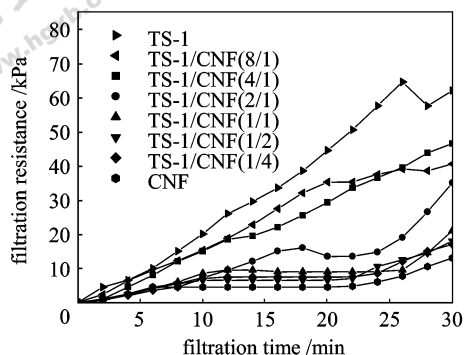


图 5 不同配比物料过滤阻力随过滤时间的变化

Fig. 5 Filtration resistance of different ratio samples vs filtration time

不同 CNF 含量的混合型 TS-1/CNF 催化剂过滤后的滤液浊度测定结果如表 3 所示。由表可知，在 TS-1/CNF 质量比为 1/4~4/1 的范围内，混合型催化剂的滤液浊度均小于 1NTU，基本没有发生穿滤。原因是 CNF 具有较大的比表面积（约为 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ），且基本为外表面，为 TS-1 提供了较多的附着点。TS-1 能在一定比率范围内均匀附着到 CNF 的纤维表面，形成结合良好的复合物。当混合型催化剂中 CNF 的含量过低时（TS-1/CNF 质量比为 8/1），CNF 不足以提供全部 TS-1 颗粒附着的有效外表面，致使部分 TS-1 不能与 CNF 形成良好的结合，脱落的 TS-1 容易穿透滤膜进入滤液，造成滤液浊度升高。不同 CNF 含量的混合型催化剂的过滤阻力曲线和滤液浊度数据表明，虽然原料配比的变化对过滤阻力产生了明显的影响，但是在一定质量范围内 TS-1 与 CNF 之间均能牢固结合。

表 3 不同物料过滤后的滤液浊度

Table 3 Filtrate turbidity of different samples

Sample	Turbidity of filtrate /NTU
TS-1	79.7
TS-1/CNF(8/1)	45.3
TS-1/CNF(4/1)	0.5
TS-1/CNF(2/1)	0.7
TS-1/CNF(1/1)	0.2
TS-1/CNF(1/2)	0.1
TS-1/CNF(1/4)	0.6
CNF	0.6

2.4 混合型 TS-1/CNF 催化剂的催化活性

载体往往会对 TS-1 的催化活性产生较大的影响^[10-13]。对此，本文以环己酮氨氧化反应为探针反应，评价了不同 CNF 含量的混合型 TS-1/CNF

催化剂的催化活性，结果如表 4 所示。结果表明，虽然 CNF 本身对环己酮氨氧化反应没有催化作用，但其存在会对混合型催化剂中 TS-1 的催化性能造成一定影响。随着 CNF 含量增大，混合型催化剂的活性逐渐降低。当 TS-1/CNF 质量比为 4/1 时，环己酮的转化率达到 100%，环己酮肟的收率也高达 98.4%，基本与纯 TS-1 的催化性能相当。而当 TS-1/CNF 质量比为 1/4 时，环己酮的转化率为 90.3%，环己酮肟收率则降至 57.8%，这主要是由于过量的 CNF 加剧了过氧化氢分解的竞争性副反应的发生^[12]。

表 4 CNF 含量对混合型 TS-1/CNF 催化剂催化活性的影响

Table 4 Effect of CNF content in TS-1/CNF on ammoxidation

Catalyst	Cyclohexanone conversion/%	Cyclohexanone oxime yield/%	Cyclohexanone oxime selectivity/%
TS-1	99.8	96.0	96.2
TS-1/CNF(4/1)	100.0	98.4	98.4
TS-1/CNF(2/1)	99.7	93.6	93.8
TS-1/CNF(1/1)	99.9	92.5	92.6
TS-1/CNF(1/2)	100.0	83.7	83.7
TS-1/CNF(1/4)	90.3	52.2	57.8
CNF	47.3	0	0

3 结 论

(1) 混合型 TS-1/CNF 催化剂具有较大的宏观尺寸，其中的 TS-1 颗粒牢固地黏附和束缚在 CNF 团聚体中。团聚体中存在 CNF 交织形成的大量大尺度孔道，有利于液体的穿透，因而具有良好的过滤性能，可以改善 TS-1 颗粒在液相体系中的分离问题。

(2) 混合型 TS-1/CNF 催化剂中 TS-1 与 CNF 之间可能存在着较强的静电作用力、分子间力和疏水作用力。载体 CNF 独特的长纤维结构和大外表面促进了 TS-1 在 CNF 表面的均布和吸附，CNF 团聚体对 TS-1 颗粒的束缚也进一步增加了两相结合力，避免了液相分散和过滤过程中 TS-1 颗粒的脱落。在一定质量范围内 TS-1 与 CNF 之间均能牢固结合。

(3) 当 TS-1/CNF 质量比为 4/1 时，混合型 TS-1/CNF 催化剂对环己酮氨氧化的催化转化率达到 100%，环己酮肟的收率达 98.4%，与纯 TS-1 的活性相当。但是随着 CNF 含量增大，混合型催化剂的活性会有所下降。

References

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides; US, 4410501. 1983-10-18
- [2] Notari B. Titanium silicalites. *Catalysis Today*, 1993, **18**: 163-172
- [3] Le Bars J, Dakka J, Sheldon R A. Ammoximation of cyclohexanone and hydroxyaromatic ketones over titanium molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 1996, **136**: 69-80
- [4] Mantegazza M A, Petrini G, Spanò G, Bagatin R, Rivetti F. Selective oxidations with hydrogen peroxide and titanium silicalite catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, **146**: 223-228
- [5] Carlo P, Angela C, Patrizia I, Maria A M, Giuseppe B. Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **221**: 63-72
- [6] Uwe W, Gunther L, Frederik van L, Gino V B, David W G, Pierre A J, Eric van S. Influence of pore and crystal size of crystalline titanosilicates on phenol hydroxylation in different solvents. *Journal of Catalysis*, 2001, **203**: 201-212
- [7] van der Pol A J H P, Verduyn A J, van Hooff J H C. Why are some titanium silicalite-1 samples active and others not? *Applied Catalysis A: General*, 1992, **92**: 113-130
- [8] Thangaraj A, Sivasanker S. An improved method for TS-1 synthesis;²⁹ Si NMR studies. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992 (2): 123-124
- [9] Zhong Z X, Xing W H, Liu X, Jin W Q, Xu N P. Fouling and regeneration of ceramic membranes used in recovering titanium silicalite-1 catalysts. *Journal of Membrane Science*, 2007, **301**: 67-75
- [10] Schodel R, Birke P, Geyer R, Kraak P, Muller W, Neubauer H D, Pester R, Vogt F, Wendlandt K P. Oxidation catalysts; US, 5736479. 1998-04-07
- [11] Schöder R, Pester R, Müller W, Geyer R, Birke P. Verfahren zur herstellung von oximen; DE, 4240698. 1994
- [12] Birke P, Kraak P, Pester R, Schöder R, Vogt F. Carbon supported TS-1 catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, **83**: 425-432
- [13] Li Gang (李钢), Jin Changzi (金长子), Wang Xiangsheng (王祥生). The synthesis and application of a composed titanium silicalite catalyst; CN, 1554483. 2004-12-15
- [14] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **253**: 337-358
- [15] de Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers; catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2000, **42**: 481-510
- [16] Rodriguez N M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 1993, **8** (12): 3233-3250
- [17] Zhao Q, Li P, Li D Q, Zhou X G, Yuan W K, Hu X J. Synthesis and characterization of titanium silicate-1 supported on carbon nanofiber. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **108**: 311-317
- [18] Yang Q H, Hou P X, Bai S, Wang M Z, Cheng H M. Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2001, **345** (1/2): 18-24
- [19] Tiziana A, Maria B, Marcella T, Fabio M, Aida G A, Jorge R, Bruno N, Ronald J W, Guido B. A study of the external and internal sites of MFI-type zeolitic materials through the FT-IR investigation of the adsorption of nitriles. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **216**: 59-71
- [20] Zhou Jinghong (周静红), Sui Zhijun (隋志军), Li Ping (李平), Dai Yingchun (戴迎春), Yuan Weikang (袁渭康). The wettability of carbon nanofibers. *New Carbon Materials (新型炭材料)*, 2006, **21** (4): 331-336
- [21] David P S, Guillermo C, Juan A B, Francisco J G. Characterization of adsorptive and hydrophobic properties of silicalite-1, ZSM-5, TS-1 and beta zeolites by TPD techniques. *Separation and Purification Technology*, 2007, **54**: 1-9
- [22] Ren Jun (任俊), Shen Jian (沈健), Lu Shouci (卢寿慈). Science and Technology of Particle Dispersing (颗粒分散科学与技术). Beijing: Chemical Industry Press, 2005