

小尺寸 TS-1 的合成及其催化油酸甲酯环氧化

何沛航, 张颖琦, 高秀, 颜贤仔, 骆贝宁, 吴国强*

(江西农业大学 食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 为高效催化大尺寸油酸甲酯 (MO) 环氧化反应制备绿色增塑剂环氧油酸甲酯 (EMO), 采用水热法合成了钛硅沸石 (TS-1) 和纯硅沸石 (S-1), 进一步利用水蒸气辅助晶化法成功制备了小尺寸纳米 TS-1 (TS-1-s) 和 S-1 (S-1-s) 催化剂。重点考察了 TS-1-s 催化剂合成过程中溶胶干燥温度、固液质量比、水蒸气晶化温度和晶化时间对其微观结构和催化油酸甲酯环氧化反应性能的影响。采用 XRD、N₂ 吸附-脱附、UV-Vis、SEM、TEM 对 TS-1-s 催化剂进行了表征。结果表明, 相较于传统大尺寸 TS-1 催化剂 (MO 转化率为 39.20%, EMO 选择性为 82.56%), TS-1-s 催化剂表现出更优异的催化性能 (MO 转化率为 53.58%, EMO 选择性为 85.48%)。

关键词: 水蒸气辅助晶化法; 小尺寸 TS-1; 油酸甲酯; 环氧化; 环氧油酸甲酯; 催化技术

中图分类号: TQ414; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1648-07

Synthesis of small size TS-1 and its catalytic epoxidation of methyl oleate

HE Peihang, ZHANG Yingqi, GAO Xiu, YAN Xianzai, LUO Beining, WU Guoqiang*

(School of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, Jiangxi, China)

Abstract: In order to efficiently catalyze the epoxidation of large size methyl oleate (MO) to green plasticizer epoxidized methyl oleate (EMO), small size nano-catalysts titanium silicalite-1 (TS-1-s) and silicalite-1 (S-1-s) were successfully prepared *via* steam-assisted crystallization of TS-1 and S-1 zeolites, which were synthesized by hydrothermal method. The effects of sol drying temperature, solid to liquid mass ratio, steam-assisted crystallization temperature as well as time on the microstructure and performance of catalyst TS-1-s were thoroughly investigated. Furthermore, the catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, UV-Vis, SEM and TEM. The results indicated that TS-1-s, with MO conversion rate 53.58% and EMO selectivity 85.48%, exhibited better catalytic performance in comparison to traditional large size TS-1, which had a MO conversion rate of 39.20% and EMO selectivity of 82.56%.

Key words: steam-assisted crystallization; small size TS-1; methyl oleate; epoxidation; epoxidized methyl oleate; catalysis technology

增塑剂是一种被广泛使用的高分子材料助剂, 起到增塑作用的关键是使聚合物间的作用力减弱, 在聚合物的高分子链易于移动方面起了润滑作用。通过在聚氯乙烯 (PVC) 材料中加入增塑剂可增加其可加工性、耐久性和柔韧性。根据 HIS 化学公司的研究报告, 到 2019 年, 全球增塑剂使用量将增至 10300 kt^[1]。目前, 主要使用的增塑剂为邻苯二甲酸酯类 (PAEs), 但是该类增塑剂具有毒性, 可以浸出、迁移或溶出到生态环境、食品及其他人类日常

接触的材料中, 危害人体和环境健康^[2-4]。因此, 开发新型无毒、可持续性增塑剂成为该行业发展的趋势^[5]。油酸甲酯 (MO) 作为可再生的生物质资源, 已被用于工业产品中, 其也可作为原料制备大量高附加值的精细化学品, 如: 生物柴油、环氧类增塑剂等^[6-7]。其中, 油酸甲酯中不饱和碳碳双键 (C=C) 通过催化环氧化可制备环氧脂肪酸甲酯类增塑剂, 该类增塑剂具有绿色环保、安全且可持续等优点^[8-9]。

根据文献报道可知, 以含钛沸石 (如 TS-1、

收稿日期: 2022-02-25; 定用日期: 2022-04-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220163

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21802055, 32160537); 江西省自然科学基金面上项目 (20202BABL205013)

作者简介: 何沛航 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 18398263375@163.com。联系人: 吴国强 (1984—), 男, 副教授, E-mail: wgoing-651@163.com。

Ti-MCM-41、Ti-SBA-15、Ti-MCM-48、Ti-TUD、Ti-MWW) 为催化剂, H_2O_2 为清洁氧化剂, 可实现非均相高效催化烯烃环氧化反应^[10]。该工艺具有高效、无酸、安全等优势, 近年来成为不饱和碳碳双键环氧化反应研究的重点。但是, Ti-MCM-41、Ti-SBA-15 等介孔催化剂在大分子油酸甲酯环氧化反应中, 有限的外表面积和大量的介孔结构容易被堵塞而导致活性下降, 不能发挥良好的作用。相对而言, TS-1 沸石具有较大的比表面积和良好的四配位骨架 Ti 物种, 是烯烃类原料环氧化反应的理想催化剂, 且已经在多种烯烃环氧化反应中表现出优良的催化性能, 例如: 丙烯环氧化、己烯环氧化、苯乙烯环氧化等^[11-12]。然而, 与小分子烯烃相比, 油脂大分子(如油酸甲酯, 分子尺寸为 $0.63 \text{ nm} \times 2.16 \text{ nm}$) 在催化过程中存在明显的空间位阻和扩散限制, 不能进入 TS-1 催化剂的微孔(约 0.5 nm) 孔道内进行吸附和催化反应, 所以催化剂内表面的骨架 Ti 未被有效利用, 导致 TS-1 的催化活性低。因此, 开发高活性的 TS-1 催化剂对高效合成环氧油酸甲酯(EMO) 具有重要的意义。

为了克服 TS-1 在大分子油酸甲酯环氧化反应上的缺点, 许多研究人员进行了多种尝试: (1) 在 TS-1 中引入晶内介孔结构削弱催化剂的内扩散限制; (2) 利用 TS-1 负载活性过渡金属增加催化活性位点数量; (3) 减小 TS-1 晶粒直径以增加其外表面积^[13]。其中, TEKLA 等^[14]使用介孔 TS-1 作为催化剂促进了环己烯的环氧化。然而, 介孔材料制备方法常需经过二次处理, 操作较为繁琐, 且对大分子原料未能明显提高其催化环氧化活性。另外, TS-1 负载过渡金属(Zn、Fe、Cu、Cd 等) 可以改善 TS-1 的表面性能^[15], 但存在金属脱落于反应体系中难分离等缺点。值得注意的是, 通过减小 TS-1 粒径以增加催化剂可利用的外表面积是提高催化剂活性较为简单及有效的方法, 尤其适用于大分子油酸甲酯环氧化反应。为实现小粒径的沸石材料合成, ZHANG 等^[16]采用水蒸气辅助法分别成功合成了小尺寸 Beta 沸石和纳米分子筛纯 Si-Beta 材料, 用于乙酰丙酸与乙醇的酯化反应。ZENG 等^[17]采用水蒸气辅助晶化法快速合成 SSZ-13, 不仅缩短了合成周期, 且与常规方法制备的 SSZ-13 相比, 快速合成的 SSZ-13 晶体尺寸更小、催化寿命更长。CHENG 等^[18]采用蒸汽辅助干凝胶转化技术成功合成了纳米晶粒约为 $70 \sim 90 \text{ nm}$ 的 silicalite-2 纳米晶体。

本文拟利用水蒸气辅助晶化法合成小尺寸钛硅沸石(TS-1-s) 和小尺寸纯硅沸石(S-1-s); 并对合成催化剂的微观结构进行系统表征; 考察了催化剂在油酸甲酯环氧化反应上的催化活性及其稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸正四丁酯(TBOT)、正硅酸乙酯(TEOS), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 四丙基氢氧化铵(TPAOH, 质量分数为 25% 的水溶液), 肯特催化剂技术有限公司; 异丙醇(IPA)、正己烷、乙腈, AR, 西陇化工股份有限公司; 油酸甲酯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; H_2O_2 (质量分数为 30% 的水溶液), 中国医药集团有限公司; 去离子水, 实验室自制。

Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司, 测试条件为带有 $Cu-K_{\alpha}$ X 射线辐射源($\lambda=0.154056 \text{ nm}$), 扫描步数为 0.02° , 在 2θ 为 $5^\circ \sim 55^\circ$ 内分析样品; ASAP 2020 M 型全自动快速比表面积及孔隙度分析仪, 美国 Micromeritics 公司, 测试条件为样品在 200°C 脱气 10 h, 比表面积和孔径的计算分别通过 BET 方程和 BJH 模型获得; UV-3600 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司, 使用 $BaSO_4$ 作为背景标准, 记录 $200 \sim 600 \text{ nm}$ 的紫外-可见漫反射(UV-Vis) 光谱; SUPRA55 型扫描电子显微镜, 德国蔡司公司, 在分析之前, 将样品涂上金以形成对比, 于 5 kV 的加速电压下拍摄; JEM-2100F 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社, 在 200 kV 时拍摄; 7890B 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司, 测试条件为带有火焰离子化检测器(FID), FFAP 毛细管柱, 参数 $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.50 \mu\text{m}$ 。

1.2 分子筛的合成

1.2.1 水热合成法

采用文献[19]报道的水热合成法制备钛硅沸石(TS-1), 制备流程示意图见图 1。按 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TBOT}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{IPA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.025 : 0.97 : 1.73 : 7.40$ 称取原料。首先, 将 59.6 g (0.29 mol) TPAOH 和 $40.0 \text{ g H}_2\text{O}$ 加入到 500 mL 带搅拌装置的三口烧瓶中混合均匀后, 再将 42.0 g (0.20 mol) TEOS 逐滴加入到上述溶液中, 继续搅拌 10 min 后加入 15.8 g (0.26 mol) IPA。最后, 将 2.58 g (0.0076 mol) TBOT、 21.0 g (0.10 mol) TEOS 和 15.8 g (0.26 mol) IPA 混合均匀后逐滴加入到上述溶液中, 持续搅拌 2 h 后得到溶液 A。随后, 将溶液 A 进行蒸醇处理后, 倒入不锈钢晶化釜中于 170°C 下晶化 72 h 。将得到的混合物溶液离心洗涤至中性, 所得固体于 120°C 下干燥 12 h , 于 550°C 煅烧 5 h , 得到 TS-1。

采用同样方法, 按 $n(\text{TEOS}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.97 : 5.56$ 制备纯硅沸石(S-1)。首先, 将 59.6 g

TPAOH 和 30.0 g H₂O 加入到 500 mL 带有搅拌装置的三口烧瓶中混合均匀, 再将 63.0 g TEOS 逐滴加入到上述溶液中, 持续搅拌 2 h 后得到溶液 B。最后, 将溶液 B 转入不锈钢晶化釜中于 105 °C 晶化 96 h, 将混合物溶液离心洗涤至中性, 所得固体于 120 °C 干燥 12 h, 干燥后的固体研磨成粉末在 550 °C 下煅烧 5 h, 得到 S-1。

1.2.2 水蒸气辅助晶化法

采用水蒸气辅助晶化法制备 TS-1-s 样品, 将 1.2.1 合成得到的溶液 A 置于 70 °C 干燥 24 h 后得到的固体产物研磨成粉末, 将该粉末放入聚四氟乙烯烧杯中, 置于装有支架的不锈钢晶化釜内衬 (底部加入适量蒸馏水) 中, 再于 170 °C 晶化 18 h 后, 将得到的混合物离心洗涤至中性, 再将所得固体经 120 °C 干燥 12 h 后 550 °C 煅烧 5 h, 获得 TS-1-s。

1.3 催化剂活性和稳定性测试

称取 0.60 g (0.0020 mol) 油酸甲酯、0.10 g 催化剂、1.00 g (0.024 mol) 乙腈和 0.68 g H₂O₂ (0.020 mol) 加入反应釜中, 置于 90 °C 油浴中搅拌反应 12 h 后离心, 得到油相产物使用气相色谱仪进行分析, 并根据公式 (1) 和 (2) 分别计算出 MO 转化率 (X_{MO}) 和 EMO 选择性 (S_{EMO})。水相产物用间接碘量法滴定剩余的 H₂O₂, 按公式 (3) 计算 H₂O₂ 转化率 ($X_{H_2O_2}$)。

$$X_{MO} / \% = \frac{n_{MO}^0 - n_{MO}}{n_{MO}^0} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{EMO} / \% = \frac{n_{EMO}}{n_{MO}^0 - n_{MO}} \times 100 \quad (2)$$

$$X_{H_2O_2} / \% = \frac{n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2}}{n_{H_2O_2}^0} \times 100 \quad (3)$$

式中: n_{MO}^0 和 n_{MO} 表示油酸甲酯的初始物质的量和最终物质的量, mol; n_{EMO} 代表环氧油酸甲酯的物质的量, mol; $n_{H_2O_2}^0$ 和 $n_{H_2O_2}$ 表示 H₂O₂ 的初始物质的量和最终物质的量, mol。

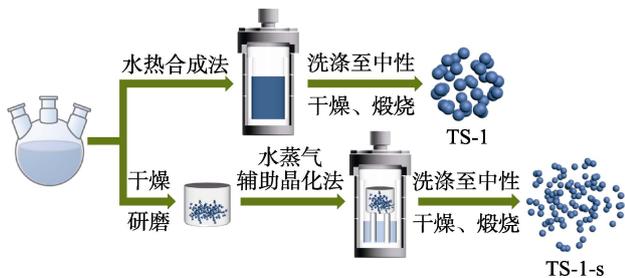


图 1 TS-1 和 TS-1-s 的制备流程示意图

Fig 1 Schematic diagram of TS-1 and TS-1-s preparation process

将使用后催化剂用 40 mL 正己烷离心洗涤 4 次, 在 120 °C 下干燥 12 h 后再用于下次油酸甲酯环氧化

反应, 考察催化剂的重复使用性。当催化剂活性降低明显时, 将其洗涤干燥后置于 550 °C 高温煅烧 5 h 实现催化剂的再生, 最后将再生后催化剂用于油酸甲酯环氧化反应中, 对催化剂的稳定性和再生性能进行评价。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 2 是 S-1、S-1-s、TS-1、TS-1-s 4 种催化剂的 XRD 谱图。

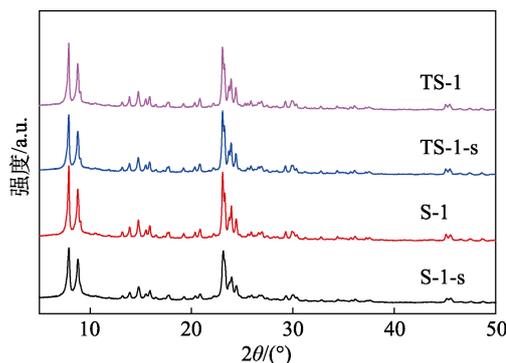


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the samples

从图 2 可以看出, 所有样品在 $2\theta=7.9^\circ$ 、 8.8° 、 23.1° 、 23.9° 和 24.4° 处出现明显衍射峰, 这是典型的 MFI 拓扑结构的特征峰^[20]。同时看出, 合成的小尺寸纳米 TS-1-s 和 S-1-s 与传统 TS-1 和 S-1 具有相似的沸石骨架结构和晶型结构。

图 3 为所有样品的 N₂ 吸附-脱附曲线。结果表明, 不同样品具有相似的孔道类型和回滞环, 归属于 I 型吸附-脱附曲线^[21]。另外, 所有样品的表面织构信息和化学组成如表 1 所示。与传统的 TS-1 样品相比, TS-1-s 的比表面积和外表面积分别增至 506 和 185 m²/g, 中孔体积和微孔体积无明显变化。同样地, S-1-s 与 S-1 相比, 其比表面积增至 586 m²/g。

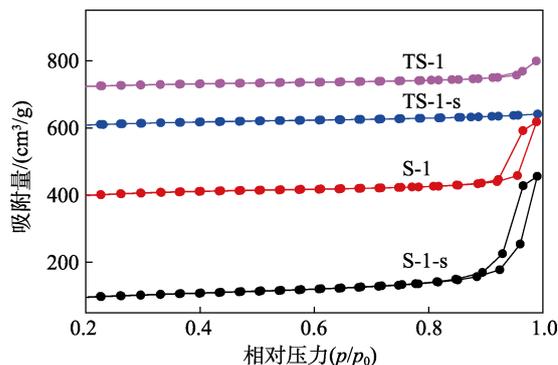


图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption curves of the samples

表 1 样品的结构性质

Table 1 Textual properties of the samples

样品	比表面积/ (m ² /g)	外表面积/ (m ² /g)	中孔体积/ (cm ³ /g)	微孔体积/ (cm ³ /g)	孔径/nm
TS-1	490	161	0.20	0.13	2.64
TS-1-s	506	185	0.14	0.13	2.95
S-1	514	191	0.42	0.13	4.31
S-1-s	586	173	0.65	0.16	5.44

催化剂样品的孔径分布曲线见图 4。所有样品具有相似的微孔孔径 ≤ 0.55 nm, 因此, 油酸甲酯不能进入催化剂的微孔孔道中, 仅能在催化剂的外表面上进行反应。因此, 比表面积的增加能够提升催化剂的催化活性。

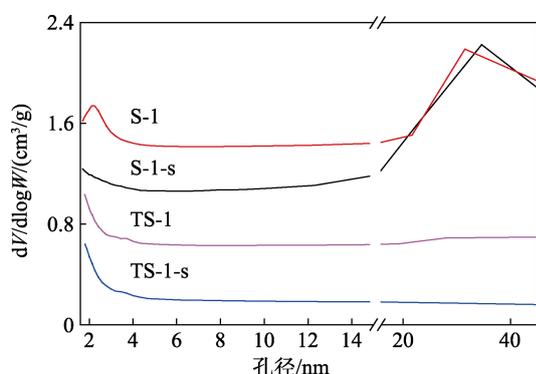


图 4 样品的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution of the samples

所有催化剂样品的 UV-Vis 结果如图 5 所示。

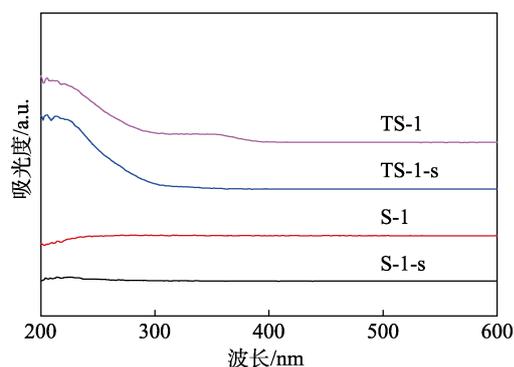


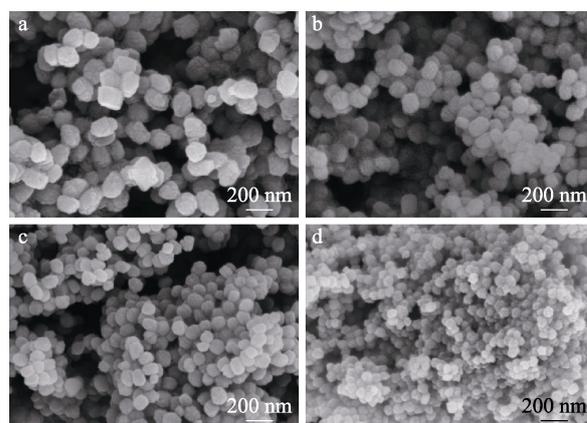
图 5 样品的 UV-Vis 谱图

Fig. 5 UV-Vis spectra of the samples

由图 5 可见, 对比纯硅沸石样品, 钛硅沸石样品均在 210 nm 处出现明显的吸收峰, 是 TS-1 沸石中四配位骨架 Ti 存在的证据^[22]。然而, TS-1 样品在 330 nm 处也存在一个吸收峰, 归属于非骨架 Ti 结构 (锐钛矿 TiO₂), 因其能使 H₂O₂ 无效降解而降低 H₂O₂ 的利用率, 应尽量避免其生成^[23]。而 TS-1-s 样品在 330 nm 处无明显吸收峰, 证明采用水蒸气辅助晶化法合成钛硅沸石可减小晶粒的粒径, 增加其

比表面积, 并能促进 Ti 物种进入沸石骨架形成四配位骨架 Ti, 也避免了非骨架 Ti 的形成, 从而有效提升了催化剂的催化活性。

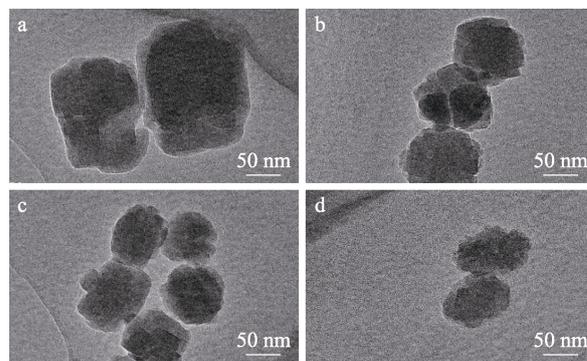
通过 SEM 和 TEM 观察了样品的表面形貌和微观结构, 结果见图 6 和 7。图 6 显示, 所有样品的晶粒都呈现椭球形, 晶粒大小均匀, 水热合成法制备的 TS-1 和 S-1 样品的晶体尺寸分别约为 230 和 120 nm, 水蒸气辅助晶化法制备的 TS-1-s 和 S-1-s 晶体尺寸明显减小, 分别约为 120 和 80 nm。由图 7 可见, 通过水蒸气辅助晶化法有利于制备小尺寸的钛硅或纯硅沸石, 但并未改变晶体的晶型结构和形貌特征。



a—TS-1; b—TS-1-s; c—S-1; d—S-1-s

图 6 样品的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of the samples



a—TS-1; b—TS-1-s; c—S-1; d—S-1-s

图 7 样品的 TEM 图

Fig. 7 TEM images of the samples

2.2 催化剂活性测试

不同催化剂对催化油酸甲酯环氧化的影响如图 8 所示。由图 8 可见, 在无催化剂条件下, 在 90 °C 下反应釜产生了一定的自压, 促进了油酸甲酯环氧化反应的发生 (MO 转化率为 12.31%)。同样地, 在 S-1 和 S-1-s 的催化下, 由于反应釜产生的自压, 油酸甲酯环氧化反应的发生得到了促进 (MO 转化率分别为 12.56% 和 13.20%)。另外, TS-1-s 催化时油酸甲酯转化率和环氧油酸甲酯选择性分别为 53.58% 和

85.48%，TS-1 催化时油酸甲酯转化率和环氧油酸甲酯选择性分别为 39.20%和 82.56%，这是因为 TS-1-s 具有更多的骨架 Ti 和更大的外表面积（见表 1），可以为油酸甲酯环氧化反应提供更多的催化活性中心和更大的外表面。结果说明，相较于传统大尺寸 TS-1 催化剂，TS-1-s 具有更优异的催化性能。

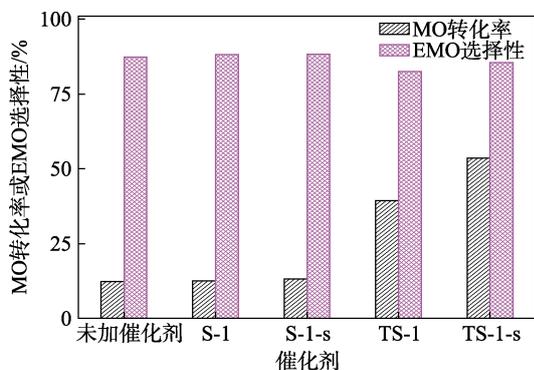
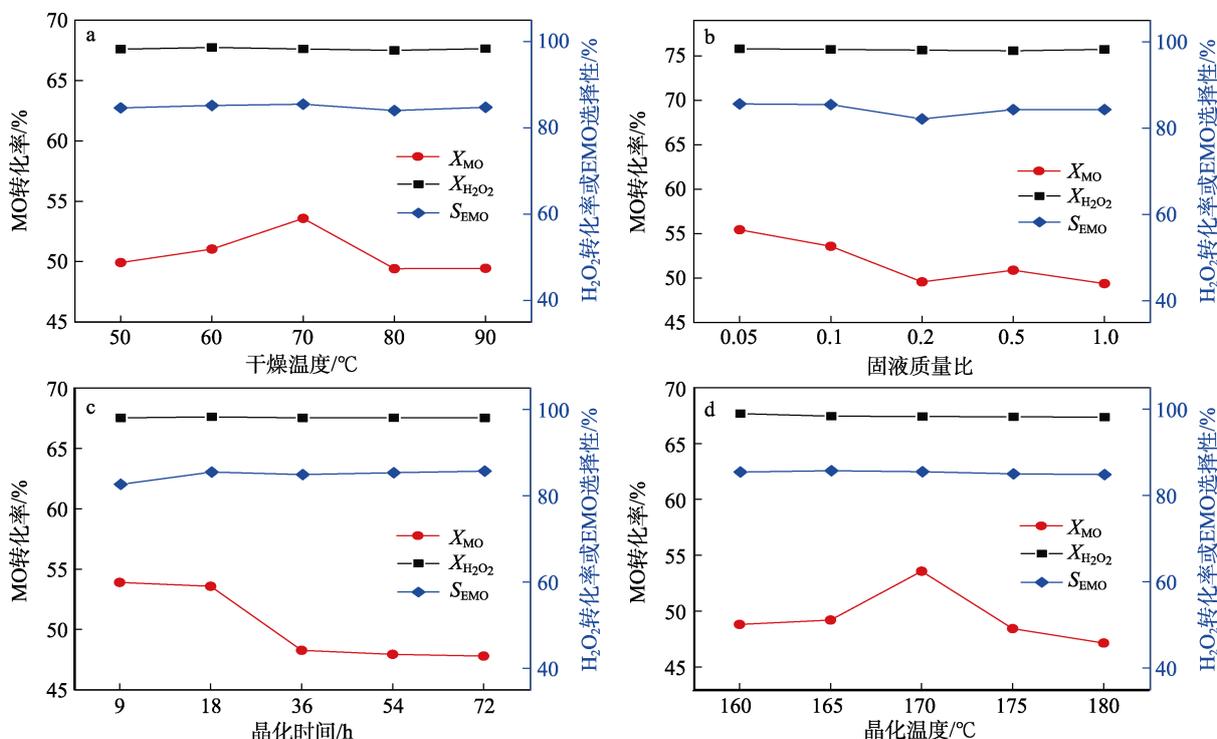


图 8 不同催化剂对催化油酸甲酯环氧化反应的影响
Fig. 8 Effect of different catalysts on the epoxidation of MO

2.3 水蒸气辅助晶化法合成催化剂条件优化

图 9 为催化剂合成条件对 TS-1-s 催化油酸甲酯环氧化反应的影响。由图 9a 可知，干燥温度由 50 °C 升高到 70 °C，MO 转化率从 49.92%升至 53.58%，因在 50 °C 时，催化剂前体中还存在大量水分未能

蒸出，不利于 TS-1-s 结晶。随着温度继续增高，油酸甲酯转化率不升反降，由于干燥温度过高导致模板剂的析出，影响结晶。另外，干燥温度变化对 H₂O₂ 转化率与环氧油酸甲酯选择性并无明显影响。由图 9b 可见，随着溶胶与水的的质量比（即固液质量比）增高，H₂O₂ 转化率无明显变化，但是油酸甲酯转化率与环氧油酸甲酯选择性呈现先下降，后稍微提高，随后平缓的趋势。由图 9c 可见，随着晶化时间的延长，油酸甲酯转化率呈现先无明显变化，后明显下降，随后平缓的趋势，环氧油酸甲酯的选择性呈现先上升后平缓的趋势，而 H₂O₂ 转化率则保持在较高的水平，由于在反应釜中产生了一定的自压，促进了部分 H₂O₂ 的降解^[24]。由图 9d 可见，晶化温度由 160 °C 升至 170 °C 时，油酸甲酯转化率也随之增加，但当晶化温度高于 170 °C 后，油酸甲酯转化率明显下降。这是由于温度过低不利于 TS-1-s 分子筛晶型的形成，会导致分子筛部分未结晶，而温度过高可能会破坏 TS-1-s 的晶型^[25]。综合分析得出水蒸气辅助晶化法合成 TS-1-s 的最优条件为：干燥温度为 70 °C，固液质量比为 0.05，晶化时间为 18 h，晶化温度为 170 °C，在此条件下制备的 TS-1-s 催化剂，用于油酸甲酯环氧化反应，MO 转化率为 53.58%，EMO 选择性为 85.48%。



a—干燥温度的影响（固液质量比为 0.05，晶化时间 18 h，晶化温度 170 °C）；b—固液质量比的影响（干燥温度 70 °C，晶化时间 18 h，晶化温度 170 °C）；c—晶化时间的影响（干燥温度 70 °C，固液质量比为 0.05，晶化温度 170 °C）；d—晶化温度的影响（干燥温度 70 °C，固液质量比为 0.05，晶化时间 18 h）

图 9 TS-1-s 合成条件对催化油酸甲酯环氧化反应的影响

Fig. 9 Effect of synthesis conditions on TS-1-s catalyzed epoxidation of MO

图 10 为油酸甲酯环氧化反应中 TS-1-s 催化剂的稳定性和再生性能。

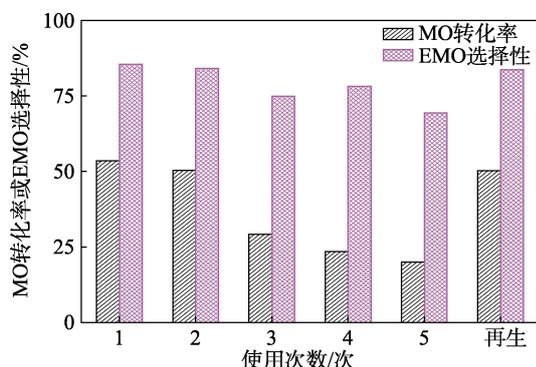


图 10 催化剂的稳定性和再生性能

Fig. 10 Stability and regeneration of catalyst

由图 10 可知, TS-1-s 催化剂重复使用 5 次后, MO 转化率从 53.58% 下降到 19.98%。因为催化剂表面吸附的大分子油酸甲酯和环氧油酸甲酯堵塞固体催化剂孔道或者覆盖了部分表面活性位点^[26-27]。进一步地, 催化剂经过高温再生后再进行环氧化反应测试, 结果显示, 油酸甲酯转化率和环氧油酸甲酯选择性均接近新鲜 TS-1-s 催化剂的结果。

3 结论

为了开发一种高效、清洁催化油酸甲酯环氧化制备绿色环氧油酸甲酯增塑剂的方法。首先, 成功合成了 S-1、S-1-s、TS-1 和 TS-1-s 4 种催化剂, 并主要考察了水蒸气辅助晶化法合成 TS-1-s 沸石的操作工艺条件(干燥温度、固液质量比、晶化温度和晶化时间)对催化油酸甲酯环氧化反应性能的影响。催化剂的多种表征结果显示, TS-1-s 含有典型的 MFI 结构, 且具有更小的颗粒直径和更大的外表面积, 尤其是更良好的四配位骨架 Ti 物种。所有催化剂的油酸甲酯环氧化性能测试结果显示, TS-1-s 催化剂表现出最佳的催化活性, 油酸甲酯的转化率为 53.58%, EMO 选择性为 85.48%。

参考文献:

[1] LIU D K, SHEN Y R, JIANG P P, *et al.* An efficient cold-resistant strategy: Synthesis and application of green cold-resistant bio-based plasticizer for poly(vinyl chloride)[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 142: 110154.

[2] XU Y Q, LIU X, ZHAO J R, *et al.* An efficient phthalate ester-degrading *Bacillus subtilis*: Degradation kinetics, metabolic pathway, and catalytic mechanism of the key enzyme[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116461.

[3] PARK M, CHOI I, LEE S, *et al.* Renewable malic acid-based plasticizers for both PVC and PLA polymers[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 88: 148-158.

[4] ZHANG W J (张文洁), ZHENG M L (郑美玲), ZHU Y Y (朱远洋), *et al.* Transfer behavior of non-phenyl ester plasticizers in cigarettes[J].

Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(10): 2155-2160.

[5] LI Z Y (李志莹), JIANG P P (蒋平平), HUANG Y D (黄元旦), *et al.* Preparation and evaluation of the environment-friendly plasticizer di(2-propylheptyl)-1,2-cyclohexane dicarboxylate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(7): 794-840.

[6] WEI Y, LI G, LYU Q, *et al.* Green and efficient epoxidation of methyl oleate over hierarchical TS-1[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(5): 964-972.

[7] ZHAO Y D (赵亚东), GAO L (邵蕾), GAO J (高健), *et al.* Synthesis of methyl oleate using a silica-immobilized SO₃H-functionalized ionic liquid as an efficient catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(1): 81-86.

[8] BAI Y C, WANG J Y, LIU D H, *et al.* Conversion of fatty acid methyl ester to epoxy plasticizer by auto-catalyzed *in situ* formation of performic acid: Kinetic modeling and application of the model[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120791.

[9] SUN S F (孙守飞), DING Y (丁云), YANG H (杨欢), *et al.* Epoxidation of fatty acid methyl ester over phosphotungstic acid pillared Zn-Ti hydrotalcites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(5): 586-602.

[10] OK D Y, JIANG N Z, PRASETYANTO E A, *et al.* Epoxidation of cyclic-olefins over carbon template mesoporous TS-1[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 141: 2-7.

[11] SHI Y K, CHEN L, LI J, *et al.* Co supported on interparticle porosity dominated hierarchical porous TS-1 as highly efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of styrene[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 762: 138116.

[12] LI Z S, SU Z Y, MA W H, *et al.* Competition of propylene hydrogenation and epoxidation over Au-Pd/TS-1 bimetallic catalysts for gas-phase epoxidation of propylene with O₂ and H₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 615: 118060.

[13] GAO X, ZHANG Y Q, HONG Y P, *et al.* Efficient and clean epoxidation of methyl oleate to epoxidized methyl oleate catalyzed by external surface of TS-1 supported molybdenum catalysts[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2022, 333: 111731.

[14] TEKLA J, TARACH K A, OLEJMICZAK Z, *et al.* Effective hierarchization of TS-1 and its catalytic performance in cyclohexene epoxidation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 233: 16-25.

[15] CHEN H X, ZHANG R D, BAO W J, *et al.* Effective catalytic abatement of indoor formaldehyde at room temperature over TS-1 supported platinum with relatively low content[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 547-554.

[16] ZHANG J L, CAO P, YAN H Y, *et al.* Synthesis of hierarchical zeolite beta with low organic template content via the steam-assisted conversion method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 82-93.

[17] ZENG L G, YU Z C, SUN Z T, *et al.* Fast synthesis of SSZ-13 zeolite by steam-assisted crystallization method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109789.

[18] CHENG Y, PAN S L. Preparation and characterization of nanosized silicalite-2 zeolites by steam-assisted dry gel conversion method[J]. *Materials Letters*, 2013, 100: 289-291.

[19] CAI L, CHEN C, WANG W J, *et al.* Acid-free epoxidation of soybean oil with hydrogen peroxide to epoxidized soybean oil over titanium silicalite-1 zeolite supported cadmium catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 91: 191-200.

[20] ZHANG M, REN S Y, GUO Q X, *et al.* Synthesis of hierarchically porous zeolite TS-1 with small crystal size and its performance of 1-hexene epoxidation reaction[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 326: 111395.

[21] SOEKIMAN C N, MIYAKR K, HAYASHI Y, *et al.* Synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) zeolite with high content of Ti by a dry gel conversion method using amorphous TiO₂-SiO₂ composite with highly dispersed Ti species[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 16: 100209.