

负载型 TS-1 沸石膜催化剂的制备、表征及其催化性能研究

郭 宇¹, 李东昕^{1,2}, 吴红梅¹, 金玉家¹, 周立岱¹, 陈强强¹

(1. 辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 锦州 121001; 2. 中国石油管道公司 沈阳龙昌管道检测中心, 沈阳 110168)

摘 要: 利用水热合成法在 α - Al_2O_3 陶瓷管表面制备了连续完整的钛硅(TS-1)沸石膜, 并且利用该膜催化剂催化丙烯直接环氧化合成环氧丙烷(PO)。采用 SEM、XRD、FT-IR 和 UV-Vis 等表征手段及丙烯环氧化反应测试, 详细研究了合成液中 Ti/Si 比对 TS-1 沸石膜形貌、结构及催化性能的影响。结果表明, 合成液中 Ti/Si 比在 0.01~0.04 范围内, 所合成的 TS-1 沸石膜均具备典型 MFI 型拓扑结构。但当 Ti/Si 比>0.02 时, 随着 Ti/Si 比升高, TS-1 沸石膜表面沸石颗粒排列变得杂乱, 且 TS-1 沸石沉积量逐渐减少, 沸石晶间缺陷增多, 丙烯渗透速率增大。而且, 当 Ti/Si 比=0.03、0.04 时, 由于所合成的 TS-1 沸石膜中存在大量非骨架钛, 导致在丙烯环氧化反应中 PO 选择性和 PO 生成速率明显降低。当 Ti/Si 比为 0.02 时, 合成的 TS-1 沸石膜骨架钛含量最高, 其催化性能最佳, H_2O_2 转化率、PO 选择性和生成速率分别为 12.43%、95.80%和 15.78 mmol/(h·g)。TS-1 沸石膜在丙烯环氧化反应中重复使用 8 次, 其催化性能保持相对稳定。

关 键 词: 钛硅沸石; 沸石膜; 水热合成; 环氧丙烷

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Supported Titanium Silicalite-1 Zeolite Membrane Catalyst

GUO Yu¹, LI Dong-Xin^{1,2}, WU Hong-Mei¹, JIN Yu-Jia¹, ZHOU Li-Dai¹, CHEN Qiang-Qiang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China; 2. Shenyang Longchang Pipeline Survey Center of PetroChina, Shenyang 110168, China)

Abstract: Titanium silicalite-1(TS-1) zeolite membranes were successfully prepared on porous α - Al_2O_3 tubes using hydrothermal synthesis method for epoxidation of propylene to propylene oxide (PO). SEM, XRD, FT-IR, and UV-vis spectroscopy were used to investigate the effects of Ti/Si molar ratio on surface morphology and structure of the TS-1 zeolite membrane. When the Ti/Si molar ratio was set between 0.01 and 0.04, continuous and compact TS-1 zeolite membranes were deposited on the porous support. The obtained TS-1 membranes displayed typical characteristics diffraction peaks of MFI structure. With the increase of the Ti/Si molar ratio, the deposition amounts of the TS-1 zeolites decreased. As a result, some intercrystalline defects were formed and the propylene permeance increased. For the TS-1 membranes prepared with the Ti/Si molar ratio of 0.03~0.04, poor PO selectivity and low PO formation rate were observed in the epoxidation reaction of propylene. This was attributed to the formation of extra-framework TiO_2 in the TS-1 membranes that could catalyze the decomposition

收稿日期: 2016-08-08; 收到修改稿日期: 2016-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(21103076, 21601075); 辽宁省自然科学基金(2015020249, SY2016009); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2012055)

National Natural Science Foundation of China (21103076, 21601075); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2015020249, SY2016009); Program for Liaoning Excellent Talents in University (LJQ2012055)

作者简介: 郭 宇(1981-), 男, 副教授. E-mail: guoyu@lnut.edu.cn

of hydrogen peroxide. In contrast, the TS-1 membrane prepared with the Ti/Si ratio of 0.02 exhibited the best catalytic performance. The conversion of hydrogen peroxide, PO selectivity and PO formation rate were 12.43%, 95.80% and 15.78 mmol/(h·g), respectively. Moreover, the regeneration tests revealed that the catalytic ability of the TS-1 membrane was relatively stable after regeneration for 8 times. And the TS-1 membrane was easier to be separated and recovered after reaction.

Key words: titanium silicalite-1 zeolite; zeolite membrane; hydrothermal synthesis; propylene oxide

钛硅沸石分子筛(TS-1)是一种骨架中含有钛原子的 MFI 型沸石分子筛^[1], 具有特殊性质的骨架 Ti-O-Si 键, 使 TS-1 沸石分子筛表现出优异的催化性能。特别是在氧化工艺中, TS-1 沸石催化剂与过氧化氢组成的反应体系能够在较为温和条件下进行反应, 且环境友好^[2-4]。因此, TS-1 沸石分子筛一直得到广泛关注。

目前, 大量研究主要围绕粉体 TS-1 沸石分子筛的制备及其在催化氧化反应中的应用^[5-10], 但其催化活性受颗粒尺寸影响严重。而且, 当利用釜式反应器进行反应时, 使用后的粉体 TS-1 沸石催化剂不易从反应物和产物中分离, 导致后处理过程复杂而繁琐。

近年来, 将 TS-1 沸石以膜形式负载于多孔载体上形成 TS-1 沸石膜催化剂已成为研究热点^[11-15]。在膜催化技术路线中, 反应物可以从膜两侧进料, 这有效降低了催化层内、外的传质阻力, 提高反应效率, 且反应后 TS-1 沸石膜易回收^[16-17]。TS-1 沸石膜的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[18]、二次生长法^[19]和微波合成法^[20]等。大多数研究主要集中在控制 TS-1 沸石膜的形貌及分离性能上^[21-22]。有关合成液中钛含量对 TS-1 沸石膜生长规律影响的报道很少。而且, 为探索 TS-1 沸石膜催化剂的应用价值, 研究 TS-1 沸石膜的形貌、结构与其催化性能的关系更是关键和重点。

本工作详细研究了合成液中 Ti/Si 比对合成 TS-1 沸石膜形貌、结构的影响, 并与其在丙烯直接合成环氧丙烷(PO)中的催化性能相关联, 为探索 TS-1 沸石膜催化剂在氧化反应中的应用提供了基础数据。

1 实验方法

1.1 试剂和材料

正硅酸乙酯、甲醇、钛酸四丁酯、异丙醇、过氧化氢(30wt%)、碘化钾、盐酸、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、碳酸氢钠, 上述试剂均为分析纯。四丙基氢氧化铵和去离子水, 实验室自制。多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷管: 长 75 mm, 内径 9 mm, 外径 13 mm, 表面平均孔径 3 μ m, 孔隙率~40%, 广东佛山陶瓷研究所生产。

1.2 TS-1 沸石膜的制备

(1)以 TEOS 为硅源, TPAOH 为模板剂, 加一定量的去离子水, 按照摩尔比 TEOS: TPAOH: H₂O=40:10:2700 配制 silicalite-1 沸石分子筛晶种合成液^[23], 搅拌 24 h, 装入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内, 在 373 K 下晶化 16 h, 所得晶种液经多次离心分离, 洗至中性, 并将其配制成 2wt%的水溶液。(2)将多孔 α -Al₂O₃ 陶瓷管载体垂直浸渍在上述晶种水溶液 40 s 后提出, 室温下干燥过夜, 在 773 K 的马弗炉中焙烧 6 h, 获得预涂 silicalite-1 沸石晶种的陶瓷管载体。(3)将 TEOS、TBOT、TPAOH 和水按照一定比例混合得到合成液(具体合成条件见表 1), 在 358 K 下搅拌 40 min 除醇, 用去离子水补充除醇过程减少的质量, 搅拌 24 h。然后将步骤(2)中得到的涂有 silicalite-1 沸石晶种的多孔陶瓷管载体垂直置于水热合成釜中, 在 448 K 晶化一定时间后取出, 洗涤、干燥后, 在 773 K 下焙烧 6 h 除模板剂。

表 1 TS-1 沸石膜的制备条件
Table 1 Preparation conditions of the TS-1 membranes

Sample	Ti/Si ratio	Time/h	Synthesis solution			
			TEOS	TPAOH	TBOT	H ₂ O
T _{0.01}	0.01	48	1	0.36	0.01	250
T _{0.02}	0.02	48	1	0.36	0.02	250
T _{0.03}	0.03	48	1	0.36	0.03	250
T _{0.04}	0.04	48	1	0.36	0.04	250

1.3 表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察多孔 α - Al_2O_3 陶瓷管载体及 TS-1 沸石膜表面形貌。利用(Rigaku) D/max-2400 型 X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社)确定所合成的 TS-1 沸石膜的晶型结构。采用 EQUINOX55 型红外光谱仪(德国布鲁克公司)测试红外光谱(FT-IR)。采用 V-550 紫外分光光度计(日本 Jasco 公司)测定紫外光谱(UV-Vis)。

1.4 丙烯环氧化反应

在自制 TS-1 沸石膜反应器中进行丙烯环氧化反应。TS-1 沸石膜装入不锈钢反应器中,将加热带缠绕在该膜反应器上,以保证反应温度维持在 333 K。将 10.4 mL 过氧化氢(30wt%)和 80 mL 无水甲醇混合倒入三口烧瓶中,通过蠕动泵将其循环输入至 TS-1 沸石膜外侧。利用质量流量计控制丙烯以 12 mL/min 的流量进入 TS-1 膜管内侧。通过调整备压阀在膜管内侧施加一定压力,使丙烯透过 TS-1 沸石层与过氧化氢在 TS-1 膜层表面发生环氧化反应,生成环氧丙烷。反应产物组成由气相色谱仪 GC112A(上海精密科学仪器有限公司)测定。利用碘量法对反应液中的过氧化氢含量进行测定^[24]。

2 结果与讨论

2.1 TS-1 沸石膜表征

TS-1 沸石结构中含有四配位的骨架钛是影响其催化活性的关键所在。因此,本实验重点研究了合成液中不同 Ti/Si 比对 TS-1 沸石膜在多孔 α - Al_2O_3

陶瓷管载体表面生长情况的影响。图 1 是多孔氧化铝载体及 TS-1 沸石膜表面 SEM 照片。从图 1(a)中可以看出,该陶瓷管载体由大小不一的氧化铝颗粒烧结而成,其表面粗糙、孔径差异较大。当经过浸渍-提拉 silicalite-1 沸石晶种后,载体表面均匀分布了一层晶粒大小为 250~300 nm 沸石晶种颗粒,不仅使粗糙的载体表面变得平整(图 1(b)),而且为 TS-1 沸石膜的生长提供成核中心,有利于获得连续的 TS-1 沸石膜。当合成液中 Ti/Si 比为 0.01 和 0.02 时,经过水热合成后,载体表面均能够生长出连续的 TS-1 沸石膜,晶粒间相互交错,排列紧密,晶型完整清晰,TS-1 膜层厚度分别为 2.5 和 2 μm ,见图 1(c)和 1(d)。当 Ti/Si 比提高至 0.03 时,尽管 TS-1 沸石膜表面晶粒排列紧密,但有些杂乱,TS-1 膜层厚度为 1.2 μm ,见图 1(e)。特别是当继续提高 Ti/Si 比至 0.04 时,膜表面沸石晶粒交联过度,晶型边界变得模糊,TS-1 膜层厚度仅为 0.8 μm ,见图 1(f)。上述结果说明改变合成液中 Ti/Si 比会影响 TS-1 沸石膜的表面形貌。

由釜底 TS-1 沸石颗粒的 SEM 照片(图 2)可以看出,随着合成液中 Ti/Si 比的增加,釜底 TS-1 沸石分子筛的形貌明显不同,与 TS-1 沸石膜表面形貌分析一致(图 1)。而且,经釜底 TS-1 沸石颗粒粒度分析,随着 Ti/Si 比的增大,TS-1 沸石颗粒的粒径在不断减小,见图 3。当 Ti/Si 比为 0.01 时,釜底 TS-1 晶粒大小为 1.2 μm ;当 Ti/Si 比提高至 0.04 时,晶粒粒度降低为 550 nm。这主要是由于改变合成液中钛含量影响了 TS-1 沸石晶粒的生长速度,从而导致 TS-1 沸石膜的形貌不同。

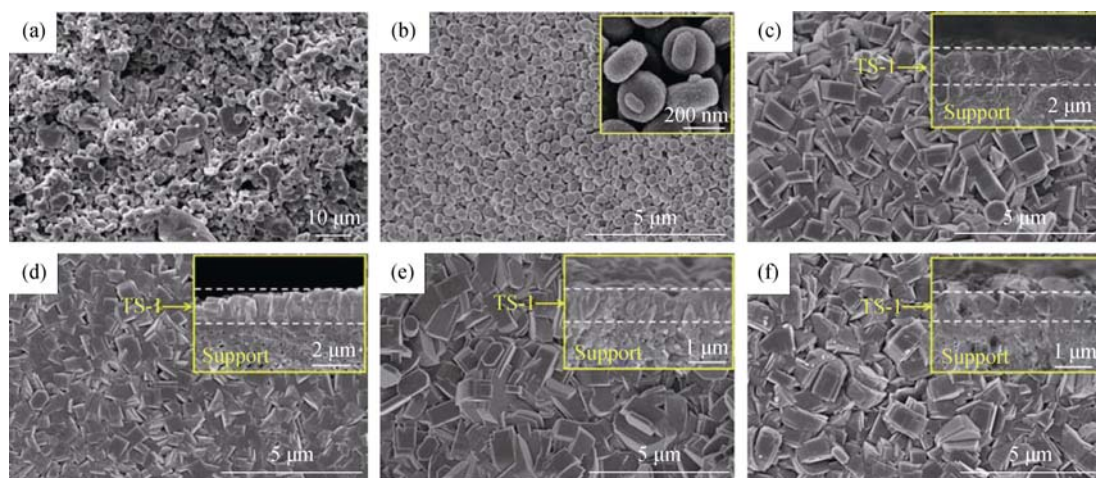


图1 多孔氧化铝载体(a),预涂晶种后的载体(b)及不同 Ti/Si 比((c)0.01, (d)0.02, (e)0.03, (f)0.04)合成的 TS-1 沸石膜的表面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of porous α - Al_2O_3 support (a), seeded support (b) and TS-1 membranes with different Ti/Si molar ratios ((c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.03, (f) 0.04)

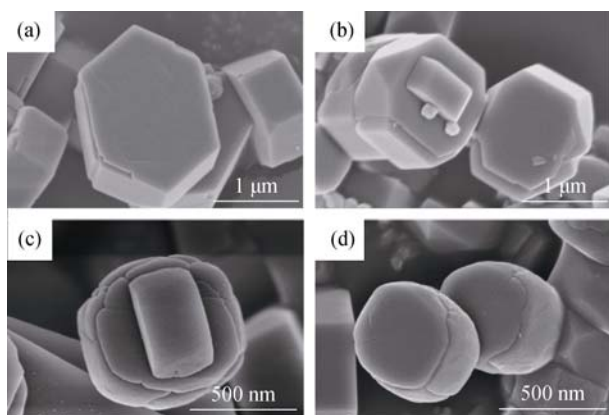


图 2 合成不同 TS-1 膜时釜底沸石分子筛的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the TS-1 zeolites collected from bottom of autoclave
(a) $T_{0.01}$; (b) $T_{0.02}$; (c) $T_{0.03}$; (d) $T_{0.04}$

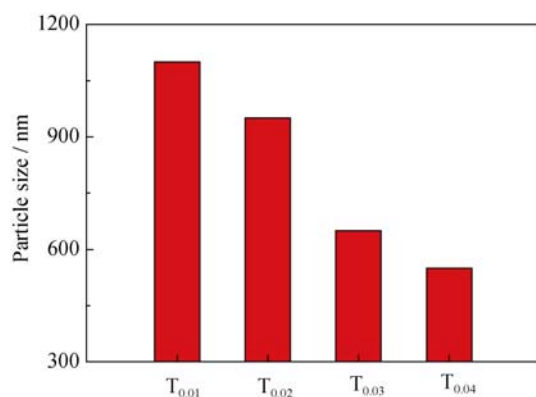


图 3 合成不同 TS-1 膜时釜底沸石分子筛颗粒尺寸
Fig. 3 Particle size of the TS-1 zeolites collected from bottom of autoclave

图 4 是 Ti/Si 比对 TS-1 沸石在载体表面沉积量的影响。由图 4 可知, TS-1 沸石膜在多孔陶瓷管表面的沉积量随着 Ti/Si 比的增大而减小, 这与 TS-1 膜层厚度和晶粒粒度随 Ti/Si 比的变化趋势一致。对 TS-1 沸石膜进行丙烯渗透测试发现, 随着 Ti/Si 比的增大, TS-1 沸石膜的丙烯渗透速率上升明显, 当 Ti/Si 比为 0.1 时, TS-1 沸石膜($T_{0.01}$)的丙烯渗透速率为 $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; 当 Ti/Si 比为 0.4 时, TS-1 沸石膜($T_{0.04}$)的丙烯渗透速率上升至 $3.8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。上述结果进一步证明合成液中的 Ti 含量过高不利于 TS-1 沸石膜的生长, 造成沸石膜的表面缺陷与孔隙增多。

图 5(a)是 TS-1 沸石膜的 XRD 图谱。Ti/Si 比为 0.01~0.04 时, 所合成的 TS-1 沸石膜在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 8.8° 、 23.2° 、 23.8° 、 24.3° 处均有较强的衍射峰, 这与 TS-1 沸石分子筛的典型特征峰完全相同, 属于 MFI 结构的特征衍射峰^[25]。为研究 Ti/Si 比对 TS-1

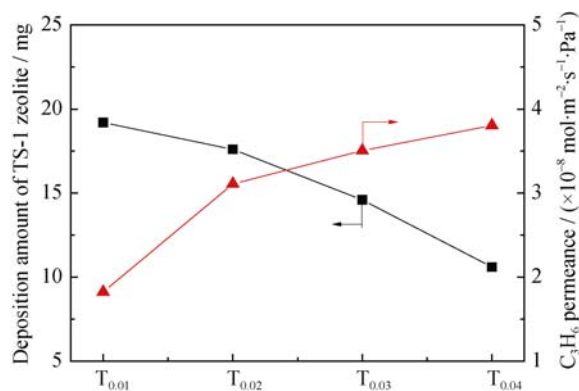


图 4 不同 TS-1 沸石膜的沉积量和丙烯渗透速率
Fig. 4 Deposition amounts and C_3H_6 permeances of TS-1 membranes

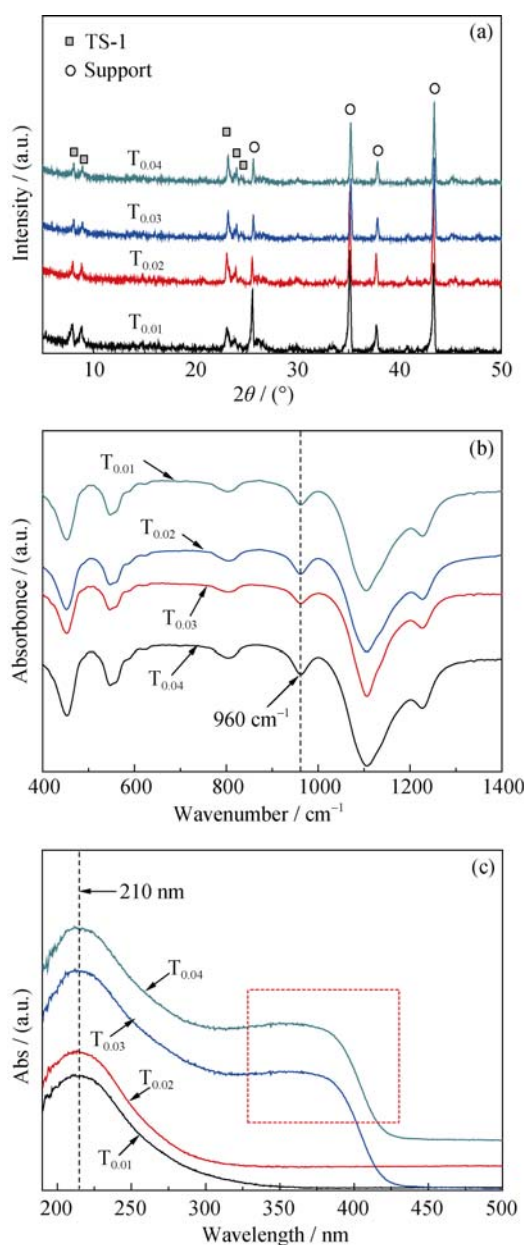


图 5 不同 TS-1 沸石膜的 XRD(a)、FT-IR(b)和 UV-Vis(c)图谱
Fig. 5 XRD patterns (a), FT-IR spectra (b) and UV-Vis spectra (c) of the resulting TS-1 membranes

沸石膜中 Ti 元素在 TS-1 沸石中存在形式的影响,采用沸石膜进行 FT-IR 和 UV-Vis 对 TS-1 分析,由 FT-IR 谱图(图 5(b))可以看出, Ti/Si 比在 0.01~0.04 范围内合成的 TS-1 沸石膜在 1220、1080、800、550 和 450 cm^{-1} 处均出现 MFI 结构特征峰,与 XRD 表征结果一致。特别是在 960 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,说明所合成的 TS-1 沸石膜均有 Ti 元素进入到沸石骨架中。而 UV-Vis 光谱分析显示(图 5(c)),当 Ti/Si 比为 0.03 和 0.04 时,所合成的 TS-1 沸石膜不仅在 210 nm 处均出现了骨架钛的吸收峰,而且在 330~380 nm 处出现了非骨架钛的信号峰,说明此时合成的 TS-1 膜中有锐钛矿型 TiO_2 存在,将影响其催化活性。

2.2 丙烯环氧化反应性能测试

图 6 是 TS-1 沸石膜进行丙烯环氧化反应的结果。由图 6(a)可知, Ti/Si 比在 0.01~0.03 范围内,随着 Ti/Si 比的增大,所合成的 TS-1 沸石膜的催化反应活性升高, H_2O_2 转化率由 8.26% 增大到 13.80%。这主要是由于提高 Ti/Si 比促使更多的 Ti 进入到沸石骨架中,增加了反应活性中心。然而, PO 选择性(S_{PO})、PO 生成速率(FMR_{PO})与 H_2O_2 转化率的变化趋势不同,随着 Ti/Si 比增大先增加后减少。 S_{PO} 和 FMR_{PO} 变化趋势分别为 $S_{\text{PO}}(\text{T}_{0.02}) > S_{\text{PO}}(\text{T}_{0.01}) > S_{\text{PO}}(\text{T}_{0.03})$, $FMR_{\text{PO}}(\text{T}_{0.02}) > FMR_{\text{PO}}(\text{T}_{0.01}) > FMR_{\text{PO}}(\text{T}_{0.03})$,这主要是由于当 Ti/Si 比提高至 0.03 时,所合成的 TS-1 沸石膜($\text{T}_{0.03}$)结构中出现了非骨架钛,这些非骨架钛的存在会促使副反应的发生,导致在反应过程中, PO 的选择性显著降低。特别是 TS-1 沸石膜($\text{T}_{0.04}$)参与丙烯环氧化反应过程中,未发现任何产物($S_{\text{PO}}(\text{T}_{0.04})=0$, $FMR_{\text{PO}}(\text{T}_{0.04})=0$)。然而,此时 H_2O_2 转化率最高,达到 22.3%。该结果进一步证明 Ti/Si 比过高会导致 TS-1 沸石膜中大量生成非骨架钛。反应中 H_2O_2 会与非骨架钛中的表面缺陷相互作用形成钛过氧化物,它在加热时又会分解生成 TiO_2 ,并导致 H_2O_2 发生无效分解^[26]。结合 TS-1 沸石膜的 FTIR 光谱中 I_{960}/I_{800} 的比值,可以检测 Ti 进入 TS-1 沸石骨架的含量^[27]。图 7 是不同 TS-1 沸石膜的 I_{960}/I_{800} 比值大小,从图中可看出当 Ti/Si 比为 0.02 时, I_{960}/I_{800} 最大,说明此时 TS-1 沸石膜中晶粒的骨架钛含量最高。因此, $\text{T}_{0.02}$ 沸石膜的催化性能最佳,符合上述反应结果分析。此时, H_2O_2 转化率、PO 选择性和生成速率分别为 12.43%、95.80% 和 15.78 $\text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

图 8 是 Ti/Si 比为 0.02 时制备的 TS-1 沸石膜的再生性能,由图中可以看出,当 TS-1 沸石膜参与丙烯环氧化反应后,在 773 K 下焙烧进行再生后重复使用 8 次过程中, H_2O_2 转化率和 PO 选择性保持相对稳

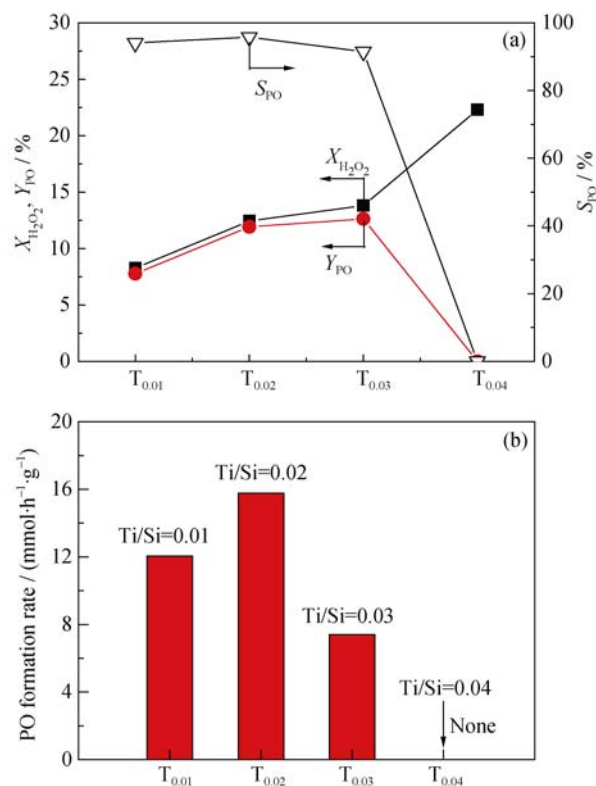


图 6 不同 TS-1 沸石膜在丙烯环氧化中所得到的 H_2O_2 转化率、PO 收率和 PO 选择性(a)以及 PO 生成速率(b)

Fig. 6 Catalytic properties of the TS-1 zeolite membranes in terms of H_2O_2 conversion, PO yield, PO selectivity (a) and PO formation rate (b) in the epoxidation of propylene

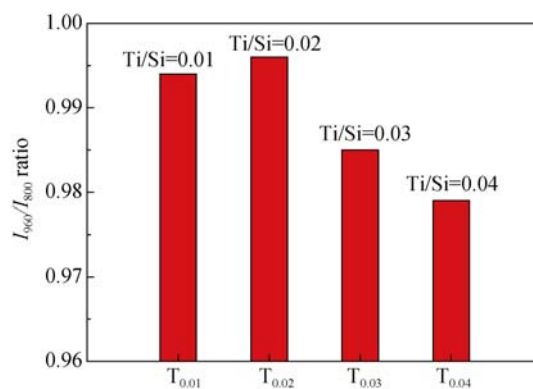


图 7 不同 TS-1 沸石膜在 FT-IR 谱图中 I_{960}/I_{800} 值

Fig. 7 Ratio of I_{960}/I_{800} in the FT-IR spectra of the TS-1 membranes

定,说明该 TS-1 沸石膜具有较好的再生性能,可以重复利用,有利于其在丙烯环氧化反应中的应用。

3 结论

以多孔氧化铝陶瓷管为载体,在其表面合成了连续完整的 TS-1 沸石膜。以丙烯环氧化生成环氧丙烷为探针反应,研究了 TS-1 沸石膜的催化性能。研究

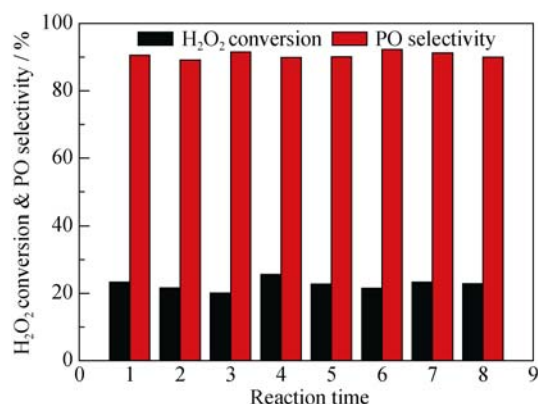


图8 Ti/Si 比为 0.02 时制备的 TS-1 沸石膜在丙烯环氧化反应中的再生性能

Fig. 8 Catalytic properties of the TS-1 membranes for repeated employment in epoxidation of propylene

发现, 改变合成液中 Ti/Si 比不仅可以显著改变 TS-1 沸石膜的表面形貌、骨架钛含量及渗透性能, 而且对 TS-1 沸石膜的催化性能影响明显。合成液中的钛含量过高不利于 TS-1 膜的生长, 且会形成非骨架钛。当 Ti/Si 比为 0.02 时, TS-1 沸石中骨架钛含量最高, 所合成的 TS-1 沸石膜的催化性能最佳。而且, 该 TS-1 沸石膜催化剂具有良好的再生性, 易从反应体系中分离, 为丙烯直接环氧化合成环氧丙烷提供了一条新的思路。

参考文献:

- [1] TARAMASSO M, PEREGO G, NOTARI B. Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides. US. Patent, 4410501, 1983.
- [2] CHENG W G, WANG X S, LI G, *et al.* Highly efficient epoxidation of propylene to propylene oxide over TS-1 using urea + hydrogen peroxide as oxidizing agent. *Journal of Catalysis*, 2008, **255**(2): 343–346.
- [3] NERI C, ANFOSSI B, ESPOSITO A, *et al.* Process for the Epoxidation of Olefinic Compounds. US. Patent, 4833260, 1989.
- [4] B. NOTARI. Titanium silicalites. *Catalysis Today*, 1993, **18**(2): 163–172.
- [5] LI H, LEI Q, ZHANG X M, *et al.* Nitrogen-incorporated TS-1 zeolite: synthesis, characterization and application in the epoxidation of propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **147**(1): 110–116.
- [6] WRÓBLEWSKA A, MAKUCH E, MIĄDLICKI P. The studies on the limonene oxidation over the microporous TS-1 catalyst. *Catalysis Today*, 2016, **268**: 121–129.
- [7] WANG R P, GUO X W, WANG X S, *et al.* Effects of preparation conditions and reaction conditions on the epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag/TS-1 in the presence of hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **261**: 7–13.
- [8] WANG B R, LIN M, ZHU B, *et al.* The synthesis, characterization and catalytic activity of the hierarchical TS-1 with the intracrystalline voids and grooves. *Catalysis Communications*, 2016, **75**: 69–73.
- [9] MANTEGAZZA M A, LEOFANTI G, PETRINI G, *et al.* Selective

oxidation of ammonia to hydroxylamine with hydrogen peroxide on titanium based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, **82**: 541–550.

- [10] LIU M, CHANG Z H, WEI H J, *et al.* Low-cost synthesis of size-controlled TS-1 by using suspended seeds: from screening to scale-up. *Applied Catalysis A: General*, 2015, **525**: 59–67.
- [11] JUNG K T, SHUL Y G. A new method for the synthesis of TS-1 monolithic zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **21**(4/5/6): 281–288.
- [12] LIU X G, LIU Y, XU L, *et al.* Spreading-wetting method for highly reproducible tertiary growth of perfective bilayer TS-1 membranes. *Applied Surface Science*, 2015, **343**: 77–87.
- [13] MENG L, JIANG H, CHEN R Z, *et al.* Template-free synthesis of TS-1 zeolite film on tubular mullite support. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(6): 1928–1931.
- [14] SHEN C, WANG Y J, DONG C, *et al.* In situ growth of TS-1 on porous glass beads for ammoxidation of cyclohexanone. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **235**: 75–82.
- [15] SASIDHARAN M, PATRA A K, KIYOZUMI Y, *et al.* Fabrication, characterization and catalytic oxidation of propylene over TS-1/Au membranes. *Chemical Engineering Science*, 2012, **75**: 250–255.
- [16] QIU F R, WANG X B, ZHANG X F, *et al.* Preparation and properties of TS-1 zeolite and film using Sil-1 nanoparticles as seeds. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147**(2/3): 316–322.
- [17] WANG X B, ZHANG X F, LIU H O, *et al.* Preparation of titanium silicalite-1 catalytic films and application as catalytic membrane reactors. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(3): 562–570.
- [18] OYAMA S T, ZHANG X M, LU J Q, *et al.* Epoxidation of propylene with H₂ and O₂ in the explosive regime in a packed-bed catalytic membrane reactor. *Journal of Catalysis*, 2008, **257**: 1–4.
- [19] AU L T Y, CHAU J L H, ARISO C T, *et al.* Preparation of supported sil-1, TS-1 and VS-1 membranes effects of Ti and V metal ions on the membrane synthesis and permeation properties. *Journal of Membrane Science*, 2001, **183**(2): 269–291.
- [20] SEBASTIAN V, MOTUZAS J, DIRRIX R W J, *et al.* Synthesis of capillary titanasilicalite TS-1 ceramic membranes by MW-assisted hydrothermal heating for pervaporation application. *Separation and Purification Technology*, 2010, **75**(3): 249–256.
- [21] MOTUZAS J, MIKUTAVICIUTE R, GERARDIN E, *et al.* Controlled growth of thin and uniform TS-1 membranes by MW-assisted heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **128**(1/2/3): 136–143.
- [22] CHEN X S, CHEN P, KITA H. Pervaporation through TS-1 membrane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **115**(1/2): 164–169.
- [23] ZHANG X F, LIU H O, YEUNG K L. Influence of seed size on the formation and microstructure of zeolite silicalite-1 membranes by seeded growth. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **96**(1): 42–50.
- [24] HANSON R M, SHARPLESS K B. Procedure for the catalytic asymmetric epoxidation of allylic alcohols in the presence of molecular sieves. *The Journal of Organic Chemistry*, 1986, **51**(10): 1922–1925.
- [25] TARAMASSO M, PEREGO G, NOTARI B. Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides. U.S. Patent, 4410501, 1983.
- [26] MUNUERA G, GONZLEZ-ELIPE R A, FERNNDER A, *et al.* Spectroscopic characterisation and photochemical behaviour of a titanium hydroxyperoxo compound. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 1989, **85**(6): 1279–1290.
- [27] SERRANO D P, UGUINA M A, OVEJERO G, *et al.* Synthesis of TS-1 by wetness impregnation of amorphous SiO₂-TiO₂ solids prepared by the Sol-Gel method. *Microporous Materials*, 1995, **4**: 273–282.