

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710043957.4

[43] 公开日 2009年1月21日

[11] 公开号 CN 101348472A

[22] 申请日 2007.7.18

[21] 申请号 200710043957.4

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司上海石油
化工研究院

[72] 发明人 金国杰 高焕新 陈璐 杨洪云
丁琳 李学锋

[74] 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
代理人 沈原

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

用于制备环氧化物的方法

[57] 摘要

本发明用于制备环氧化物的方法，主要解决现有技术中生产环氧化物的催化剂活性低、传质效果差及生产成本高的问题。本发明通过采用价格低廉的有机胺作模板剂，晶化时间短，并且在惰性气氛中直接用后合成的方法载钛，将无机钛嫁接到具有六方介孔结构的二氧化硅骨架中形成具有四配位结构的活性钛物种，然后经硅烷化处理制得环氧化催化剂的技术方案，较好地解决了该问题，可用于环氧化物的工业生产中。

1、一种用于制备环氧化物的方法，在固定床反应器中，以烯烃和有机过氧化物为原料，以对反应体系呈惰性的非极性化合物为溶剂，在反应温度为 25~200℃，反应绝对压力为 0.1~10 MPa，烯烃与有机过氧化物的摩尔比为 1~20: 1，有机过氧化物的重量空速为 0.1~20 小时⁻¹的条件下反应得环氧化物，其中所用的催化剂为 Ti-HMS，其制备包括以下步骤：

a) 以硅酸酯为硅源，通式为 RNH₂ 的有机胺为模板剂，有机醇和水为溶剂，其中 R 为含 7~36 个碳原子的链烃基，以摩尔比计 RNH₂/Si=0.01~1: 1，水/醇体积比为 0.01~5: 1，将上述反应混合物在室温下搅拌晶化 0.5~48 小时，结晶产物经分离、洗涤、干燥，300~1000℃焙烧 0.5~48 小时得到 HMS；

b) 将上述 HMS 成型后，在 25~600℃下，以惰性气体为载气，通入无机钛化合物 0.5~48 小时，得到 Ti-HMS，其中以摩尔比计 Si/Ti=5~200: 1；

c) 将上述 Ti-HMS 在 300~1000℃活化 0.5~48 小时，得到催化剂母体；

d) 将上述得到的催化剂母体于惰性气体环境中与有机硅进行气固相反应，以对催化剂进行硅烷化处理，得到经硅烷化处理的 Ti-HMS 催化剂，其中有机硅的用量为催化剂母体重量的 10~70%，硅烷化温度为 50~600℃，硅烷化时间为 0.5~48 小时。

2、根据权利要求 1 所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于所述烯烃为链烯烃、环烯烃或芳香烯烃；所述有机过氧化物为乙苯过氧化氢、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢或环己基过氧化氢；所述对反应体系呈惰性的非极性化合物为乙苯、异丙苯、异丁烷或环己烷。

3、根据权利要求 1 所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于反应温度为 40~130℃，反应绝对压力为 0.1~5.0MPa，烯烃与有机过氧化物的摩尔比为 2~15: 1，有机过氧化物的重量空速为 0.5~10 小时⁻¹。

4、根据权利要求 1 所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于 a) 步骤中所述硅酸酯为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸正丙酯、正硅酸异丙酯或正硅酸丁酯；所述醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙烯基醇、烯丙基醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、环己醇、乙二醇或丙二醇中的至少一种；R 为含 10~20 个碳原子的链烃基；以摩尔比计 RNH₂/Si=0.1~5: 1，水/醇体积比为 0.1~2: 1，晶化反应时间为 1~24 小时。

5、根据权利要求1所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于b)步骤中所述无机钛化合物为四氯化钛、三氯化钛、四溴化钛、三溴化钛、四碘化钛或三碘化钛，所述惰性气体为N₂、Ar、He或CO₂，其中以摩尔比计Si/Ti为10~100；载钛温度为50~250℃，载钛时间为1~24小时。

6、根据权利要求1所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于c)步骤中活化温度为400~800℃，活化时间为1~24小时。

7、根据权利要求1所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于d)步骤中所述有机硅选自卤硅烷、硅氮烷或甲硅烷基胺中的至少一种；所述惰性气体选自N₂、Ar、He或CO₂；硅烷化温度为50~400℃，硅烷化时间为1~24小时。

8、根据权利要求7所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于卤硅烷选自三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、三丙基氯硅烷、三丁基氯硅烷、二甲基一氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基正丙基氯硅烷、二甲基异丙基氯硅烷、正丁基二甲基氯硅烷或甲基苯基氯硅烷；硅氮烷选自六甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷或1,3-二苯基四甲基二硅氮烷；甲硅烷基胺选自N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-叔丁基二甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基正丙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基异丙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲基胺或N-三甲基甲硅烷基二乙基胺。

9、根据权利要求8所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于卤硅烷选自三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、二甲基一氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷或二甲基乙基氯硅烷；硅氮烷选自六甲基二硅氮烷或1,1,3,3-四甲基二硅氮烷；甲硅烷基胺选自N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲基胺或N-三甲基甲硅烷基二乙基胺。

10、根据权利要求1所述用于制备环氧化物的方法，其特征在于a)步骤反应混合物中还含有酸或碱，酸或碱与硅酸酯的摩尔比为0.001~10:1，其中酸选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸或丙酸，碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或氨水。

用于制备环氧化物的方法

技术领域

本发明涉及用于制备环氧化物的方法。

背景技术

环氧化物是一类重要的有机化工中间体，目前工业生产环氧化物的方法主要有氯醇法和共氧化法。氯醇法由于在生产过程中产生大量的含氯废水，环境污染及设备腐蚀严重；共氧化法克服了氯醇法的污染和腐蚀等缺点，但流程长、投资大、联产物多，联产品市场在一定程度上影响了环氧丙烷的生产。

众所周知，含钛多孔氧化硅材料对烃类的选择氧化具有良好的催化活性，可以作为烯烃选择氧化制备环氧化物的催化剂。

专利 US4410501 首次公开了 TS-1 分子筛的合成方法。首先，以四丙基氢氧化铵的水溶液、有机钛酸酯和有机硅酸酯为原料制备含钛的硅胶体溶液。然后，再直接通过水热晶化合成。这一催化新材料的发明为研究高选择性的烃类氧化反应和开发环境友好工艺奠定了基础，但由于 TS-1 是具有 MFI 结构的微孔沸石，其孔径只有 0.55 纳米，不能催化有机大分子（如环己烯和苯乙烯等）参与的氧化反应，另外以有机过氧化物为氧化剂时，TS-1 几乎没有催化活性。

专利 US3923843 和 US4367342 公开了以含钛的无定型二氧化硅为催化剂，乙苯过氧化氢（EBHP）可将丙烯选择氧化为环氧丙烷。但由于所采用的无定型二氧化硅载体其比表面积和孔容小，钛的负载量难以提高，催化剂的活性低，同时催化剂的内扩散性能也比较差，因此，该类催化剂难于胜任以其它过氧化物（如异丙苯过氧化氢）为氧化剂的催化环氧化体系。

专利 CN1500004A 和 CN 1248579A 公开了以异丙苯过氧化氢（CHP）或乙苯过氧化氢（EBHP）为氧化剂，Ti-MCM41 催化剂可以将丙烯选择氧化成环氧丙烷。但由于 Ti-MCM41 催化剂在合成过程中采用价格昂贵的季铵盐作模板剂，同时需要长时间的晶化过程，催化剂的生产效率低下，从而导致催化剂的制造成本高，环氧丙烷工业生产的经济性受到显著影响。

Nature 杂志 (1994, 368, 321) 介绍了一种以双氧水为氧化剂选择氧化 2,6-二叔丁基苯酚和苯的新型具有介孔特征的含钛分子筛催化剂 (Ti-HMS)。Ti-HMS 催化剂是以水、乙醇和异丙醇的混合溶液为溶剂, 以钛酸异丙酯和正硅酸乙酯为原料、采用正十二胺为模板剂, 在室温条件下合成。与 Ti-MCM41 相比, Ti-HMS 具有更好的技术经济性。但该文献没有对 Ti-HMS 催化剂在以有机过氧化物为氧化剂催化氧化烯烃方面作任何研究。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是现有技术中生产环氧化物的催化剂活性低、传质效果差及生产成本高的问题, 提供一种新的用于制备环氧化物的方法。该方法具有催化剂活性及选择性高, 传质效果好及生产成本低的特点。

为解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案如下: 一种用于制备环氧化物的方法, 在固定床反应器中, 以烯烃和有机过氧化物为原料, 以对反应体系呈惰性的非极性化合物为溶剂, 在反应温度为 25~200℃, 反应绝对压力为 0.1~10 MPa, 烯烃与有机过氧化物的摩尔比为 1~20: 1, 有机过氧化物的重量空速为 0.1~20 小时⁻¹ 的条件下反应得环氧化物, 其中所用的催化剂为 Ti-HMS, 其制备包括以下步骤:

a) 以硅酸酯为硅源, 通式为 RNH_2 的有机胺为模板剂, 有机醇和水为溶剂, 其中 R 为含 7~36 个碳原子的链烃基, 以摩尔比计 $\text{RNH}_2/\text{Si}=0.01\sim 1: 1$, 水/醇体积比为 0.01~5: 1, 将上述反应混合物在室温下搅拌晶化 0.5~48 小时, 结晶产物经分离、洗涤、干燥, 300~1000℃ 焙烧 0.5~48 小时得到 HMS;

b) 将上述 HMS 成型后, 在 25~600℃ 下, 以惰性气体为载气, 通入无机钛化合物 0.5~48 小时, 得到 Ti-HMS, 其中以摩尔比计 $\text{Si}/\text{Ti}=5\sim 200: 1$;

c) 将上述 Ti-HMS 在 300~1000℃ 活化 0.5~48 小时, 得到催化剂母体;

d) 将上述得到的催化剂母体于惰性气体环境中与有机硅进行气固相反应, 以对催化剂进行硅烷化处理, 得到经硅烷化处理的 Ti-HMS 催化剂, 其中有机硅的用量为催化剂母体重量的 10~70%, 硅烷化温度为 50~600℃, 硅烷化时间为 0.5~48 小时。

上述技术方案中, 所述烯烃优选方案为链烯烃、环烯烃或芳香烯烃; 所述有机过氧化物优选方案为乙苯过氧化氢、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢或环己基过氧化氢; 所述对反应体系呈惰性的非极性化合物优选方案为乙苯、异丙苯、异丁烷或环己烷。反应温度优选范围为 40~130℃, 反应绝对压力优选范围为 0.1~5.0MPa, 烯烃与有机过氧化物的摩尔比优选范围为 2~15: 1, 有机过氧化物的重量空速优选范围为 0.5~10 小时⁻¹。a) 步骤中所述硅酸酯优选方案为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸正丙酯、正硅酸异丙酯或正硅

酸丁酯；所述醇优选方案为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙烯基醇、烯丙基醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、环己醇、乙二醇或丙二醇中的至少一种；R 优选方案为含 10~20 个碳原子的链烃基；以摩尔比计 RNH_2/Si 优选范围为 0.1~5:1，水/醇体积比优选范围为 0.1~2:1，晶化反应时间优选范围为 1~24 小时。b) 步骤中所述无机钛化合物优选方案优选方案为四氯化钛、三氯化钛、四溴化钛、三溴化钛、四碘化钛或三碘化钛，其中以摩尔比计 Si/Ti 优选范围为 10~100；所述惰性气体优选方案为 N_2 、Ar、He 或 CO_2 ；载钛温度优选范围为 50~250℃，载钛时间优选范围为 1~24 小时。c) 步骤中活化温度优选范围为 400~800℃，活化时间优选范围为 1~24 小时。d) 步骤中有机硅优选方案为选自卤硅烷、硅氮烷或甲硅烷基胺中的至少一种，其中卤硅烷优选方案为选自三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、三丙基氯硅烷、三丁基氯硅烷、二甲基一氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基正丙基氯硅烷、二甲基异丙基氯硅烷、正丁基二甲基氯硅烷或甲基苯基氯硅烷，更优选方案为选自三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷、二甲基一氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷或二甲基乙基氯硅烷；硅氮烷优选方案为选自六甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷或 1,3-二苯基四甲基二硅氮烷，更优选方案为选自六甲基二硅氮烷或 1,1,3,3-四甲基二硅氮烷；甲硅烷基胺优选方案为选自 N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-叔丁基二甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基正丙基甲硅烷基咪唑、N-二甲基异丙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲基胺或 N-三甲基甲硅烷基二乙基胺，更优选方案为选自 N-三甲基甲硅烷基咪唑、N-二甲基乙基甲硅烷基咪唑、N-三甲基甲硅烷基二甲基胺或 N-三甲基甲硅烷基二乙基胺；所述惰性气体优选方案为选自 N_2 、Ar、He 或 CO_2 ；硅烷化温度优选范围为 50~400℃，硅烷化时间优选范围为 1~24 小时。

在催化剂载体 HMS 合成过程中，优选向反应混合物中加入酸或碱，酸或碱与硅酸酯的摩尔比为 0.001~10:1。其中酸选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸或丙酸，碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或氨水。

本发明中的催化剂在红外吸收光谱图的 $960\pm 10\text{cm}^{-1}$ 和在紫外-可见吸收光谱图的 $210\pm 10\text{nm}$ 处均具有特征吸收峰，这标志着钛已嫁接到二氧化硅骨架中并形成了具有四配位结构的活性钛物种。

由于本发明中制备的催化剂是一种典型的多相催化剂，所以，在采用该方法所产生的环氧化物反应液中基本不含催化剂，产物不受催化剂污染。

本发明中合成的 Ti-HMS，由于采用价格低廉的有机胺作模板剂，晶化时间短，并且

在惰性气氛中直接用后合成的方法载钛，从而催化剂的生产效率高，制造成本大幅降低。另外，本发明中未经硅烷化处理的催化剂母体由于其表面含有丰富的硅羟基和钛羟基，所以具有亲水性和酸性，这显著影响着催化剂对环氧化物的收率和选择性。为了提高催化剂的环氧化性能，对催化剂母体进行硅烷化处理，使其表面存在的羟基转化为烷基硅氧基，增强憎水性，降低酸性。催化剂憎水性的提高能够降低极性氧化产物在催化剂表面的吸附，也可避免催化剂上活性组份钛的流失。本发明中合成的催化剂比表面积和孔容大，钛的负载量可以得到保证，所以催化剂的活性高，同时催化剂的内扩散性能也好。因此本发明中合成的催化剂用于制备环氧化物时，催化剂活性高，产物选择性高，取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

【实施例 1】

在室温和搅拌下，将 10 克十六胺、5 克十二胺加入到 80 毫升 H_2O 、60 毫升乙醇和 5 毫升(1M)盐酸的混合溶液中，搅拌至溶液呈一相。将溶于 30 毫升乙醇中的 65.0 克正硅酸乙酯加入到上述混合溶液中，搅拌 30 分钟后晶化 24 小时。过滤所得到的固状物，用水洗涤以除去残存的 Cl^- 。将洗涤后的固体于 $110^\circ C$ 烘干 12 小时后，在 $600^\circ C$ 焙烧 4 小时，即得具有六方介孔结构的 HMS。

将上述制备的粉末状样品压片成型（成型压力为 20MPa）后破碎筛分，取 20-40 目的颗粒 10.0 克放入石英管式反应器中，在氮气气氛下于 $120^\circ C$ 烘干 2 小时后升高温度至 $300^\circ C$ ，用氮气将 1.2 克 $TiCl_4$ 饱和蒸汽带入，随后升高温度至 $700^\circ C$ 焙烧 2 小时。降低温度至 $220^\circ C$ 后，通入 1.5 克饱和水蒸汽，然后通入氮气吹扫 2 小时。接着在该温度下，用氮气带入 4.0 克六甲基二硅氮烷的饱和蒸汽进行硅烷化处理，然后用氮气吹扫 2 小时，即制得经硅烷化处理的 Ti-HMS 催化剂，其比表面积为 $820 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，孔容为 $0.87 \text{ 厘米}^3/\text{克}$ ，平均孔径为 34.3 \AA 。

【实施例 2】

除了 $TiCl_4$ 的量为 1.5 克外，其余条件与【实施例 1】相同。制得的 Ti-HMS 催化剂的比表面积为 $800 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，孔容为 $0.85 \text{ 厘米}^3/\text{克}$ ，平均孔径为 32.5 \AA 。

【实施例 3】

除了 TiCl_4 的量为 0.9 克外, 其余条件与【实施例 1】相同。制得的 Ti-HMS 催化剂的比表面积为 $850 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔容为 $0.9 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 平均孔径为 35.5 \AA 。

【实施例 4】

除了模板剂为 16.0 克十六胺外, 其余条件与【实施例 1】相同。制得的 Ti-HMS 催化剂的比表面积为 $800 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔容为 $0.90 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 平均孔径为 37.5 \AA 。

【实施例 5】

除了模板剂为 12.5 克十二胺外, 其余条件与【实施例 1】相同。制得的 Ti-HMS 催化剂的比表面积为 $850 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔容为 $0.92 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 平均孔径为 29.5 \AA 。

【比较例 1】

在室温和搅拌下, 将 4.3 克钛酸四丁酯加入到 20 毫升乙醇中形成钛酸四丁酯的乙醇溶液, 将 20.0 克干燥处理过的商品硅胶(80-120 目, 比表面积 $340 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔容 $0.71 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 平均孔径 120 \AA)加入到 60 毫升乙醇中。在氮气气氛下, 将钛酸四丁酯的乙醇溶液滴加到含有商品硅胶的乙醇中, 在室温下搅拌该混合物 2 小时后过滤, 用乙醇洗涤过滤物三次。在空气气氛中于 110°C 烘干上述过滤后的固体 12 小时, 在 600°C 焙烧 4 小时, 即得含钛的二氧化硅催化剂。在一个 100 毫升的三口烧瓶中加入含有 4.0 克六甲基二硅氮烷的 50 毫升异丙苯溶液, 将 10.0 克上述制备的含钛二氧化硅样品加入到烧瓶中, 在搅拌和回流下, 升高温度至 150°C , 并在该温度下反应 4 小时。然后在此温度下, 真空蒸干残余的六甲基二硅氮烷和异丙苯溶剂, 即制得经硅烷化处理的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂。如此制得的催化剂其比表面积为 $270 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔容为 $0.65 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 平均孔径为 100 \AA 。

【比较例 2】

称取 20.0 克经干燥处理过的商品硅胶(20-40 目, 比表面积 $340 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔容 $0.71 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 平均孔径 120 \AA)浸没于 60 毫升正辛烷溶剂中。在搅拌和氮气气氛下, 将溶解有 2.4 克 TiCl_4 的 20 毫升正辛烷混合物滴加到上述浆状混合物中, 升温至 100°C 后恒温搅拌回流 2 小时, 然后在真空条件下升高温度至 150°C 蒸干溶剂。将上述获得的固体放于石英管反应器中, 于氮气气氛中, 升高温度至 700°C , 并在该温度下焙烧 2 小时, 降低温度到

300℃后，通入饱和水蒸气 3.0 克，氮气吹扫 2 小时。进一步降低温度至 220℃，在此温度下将含有 6.0 克六甲基二硅氮烷饱和蒸汽的氮气通过催化剂床层，然后用氮气吹扫 2 小时，即制得经硅烷化处理的 TiO₂/SiO₂ 催化剂。如此制得的催化剂其比表面积为 285 米²/克，孔容为 0.67 厘米³/克，平均孔径为 105Å。

【实施例 6~10】

丙烯环氧化制备环氧丙烷 (PO)

将【实施例 1~5】的催化剂 2.5 克 (20-40 目) 放入内径为 10 毫米的不锈钢固定床反应器中，通入 35.0 (重量) % 异丙苯过氧化氢 (CHP) 的异丙苯溶液和丙烯，其中 CHP 的重量空速为 4.2 小时⁻¹，丙烯/CHP 的摩尔比为 9.0。催化剂床层的温度为 90℃，反应压力为 3.0MPa。取 73~144 小时时间段的平均反应结果作为催化剂的环氧化性能评价数据，反应结果见表 1。

【比较例 3~4】

将【比较例 1~2】的催化剂按照【实施例 6~10】进行考评，反应结果见表 1。

表 1

实施例	CHP 转化率%	PO 选择性%(对 CHP)
实施例 6	99.0	97.5
实施例 7	99.5	96.8
实施例 8	98.7	98.6
实施例 9	98.8	97.6
实施例 10	99.3	96.5
比较例 3	91.0	92.5
比较例 4	96.8	94.3

【实施例 11~15】

丙烯环氧化制备环氧丙烷 (PO)

将【实施例 1~5】的催化剂 2.5 克 (20-40 目) 放入内径为 10 毫米的不锈钢固定床反应器中，通入 20.0 (重量) % 乙苯过氧化氢 (EBHP) 的乙苯溶液和丙烯，其中 EBHP 的重量空速为 4.5 小时⁻¹，丙烯/EBHP 的摩尔比为 8.0。催化剂床层的温度为 80℃，反应压力为

3.0MPa。取 73~144 小时时间段的平均反应结果作为催化剂的环氧化性能评价数据，反应结果见表 2。

【比较例 5~6】

将【比较例 1~2】的催化剂按照【实施例 11~15】进行考评，反应结果见表 2。

表 2

实施例	EBHP 转化率%	PO 选择性%(对 EBHP)
实施例 11	98.5	97.8
实施例 12	98.8	97.0
实施例 13	98.0	98.7
实施例 14	98.2	98.0
实施例 15	99.0	97.1
比较例 5	90.2	93.1
比较例 6	95.1	95.2

【实施例 16~20】

环己烯环氧化制备环氧环己烷 (CHO)

将【实施例 1~5】的催化剂 2.5 克 (20-40 目) 放入内径为 10 毫米的不锈钢固定床反应器中，通入 35.0 (重量) % 异丙苯过氧化氢 (CHP) 的异丙苯溶液和环己烯，其中 CHP 的重量空速为 5.0 小时⁻¹，环己烯/CHP 的摩尔比为 2.0。催化剂床层的温度为 60℃，反应压力为 0.5MPa。取 73~144 小时时间段的平均反应结果作为催化剂的环氧化性能评价数据，反应结果见表 3。

【比较例 7~8】

将【比较例 1~2】的催化剂按照【实施例 16~20】进行考评，反应结果见表 3。

表 3

实施例	CHP 转化率%	CHO 选择性%(对 CHP)
实施例 16	99.2	98.1
实施例 17	99.3	97.5
实施例 18	99.0	98.4
实施例 19	98.7	98.0
实施例 20	99.5	97.1
比较例 7	92.5	93.0
比较例 8	96.7	94.9

【实施例 21~25】

苯乙烯环氧化制备环氧苯乙烯 (SMO)

将【实施例 1~5】的催化剂 2.5 克 (20-40 目) 放入内径为 10 毫米的不锈钢固定床反应器中, 通入 35.0 (重量) % 异丙苯过氧化氢 (CHP) 的异丙苯溶液和苯乙烯, 其中 CHP 的重量空速为 3.0 小时⁻¹, 苯乙烯/CHP 的摩尔比为 2.0。催化剂床层的温度为 80℃, 反应压力为 0.5MPa。取 73~144 小时时间段的平均反应结果作为催化剂的环氧化性能评价数据, 反应结果见表 4。

【比较例 9~10】

将【比较例 1~2】的催化剂按照【实施例 21~25】进行考评, 反应结果见表 4。

表 4

实施例	CHP 转化率%	SMO 选择性%(对 CHP)
实施例 21	96.5	94.6
实施例 22	96.9	93.8
实施例 23	95.9	95.4
实施例 24	95.4	94.7
实施例 25	96.8	93.5
比较例 9	86.7	90.3
比较例 10	92.7	92.5