



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112791744 A

(43) 申请公布日 2021.05.14

(21) 申请号 202011532248.4 *B01J 29/78* (2006.01)
(22) 申请日 2020.12.22 *B01J 29/80* (2006.01)
(71) 申请人 上海华峰新材料研发科技有限公司 *B01J 37/02* (2006.01)
地址 201315 上海市浦东新区秀浦路2555 *B01J 37/08* (2006.01)
号16幢8层 *B01J 37/00* (2006.01)
(72) 发明人 唐建远 张元华 闻志鹏 江浩 *C07D 301/12* (2006.01)
张洪兴 顾家培 王宏涛 崔燕军 *C07D 303/04* (2006.01)
唐劲松
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋
(51) Int. Cl.
B01J 29/89 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称
一种改性钛硅分子筛及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种改性钛硅分子筛及其制备方法和应用。所述改性钛硅分子筛包括：钛硅分子筛、金属类化合物、非金属氧化物。本发明使用含金属或非金属复合改性的钛硅分子筛催化剂用于环己烯环氧化具有高的活性、高的环氧环己烷选择性和良好的稳定性，具有较好的技术效果，是适合大规模工业化生产环氧环己烷的新途径。

1. 一种改性钛硅分子筛,其特征在于,所述改性钛硅分子筛包括:钛硅分子筛、金属类化合物、非金属氧化物。

2. 根据权利要求1所述的改性钛硅分子筛,其特征在于,所述改性钛硅分子筛按质量百分含量计包括:40-99.9%的钛硅分子筛、0.01-5%的金属类化合物、0.01-50%的非金属氧化物。

3. 根据权利要求1或2所述的改性钛硅分子筛,其特征在于,所述钛硅分子筛中 SiO_2 和 TiO_2 的摩尔比(20-60):1;

优选地,所述钛硅分子筛选自TS-1、Ti-HTS、Ti-MCM-22、Ti-MCM-49、Ti-MCM-56、Ti-MOR、Ti-MCM-41或Ti-SBA-15中的任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的改性钛硅分子筛,其特征在于,所述金属类化合物为金属和/或金属氧化物;

优选地,所述金属选自铍、镁、钙、钡、钴、钼、镧或铈中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述金属氧化物选自氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化钴、氧化钼、氧化镧或氧化铈中的任意一种或至少两种的组合。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的改性钛硅分子筛,其特征在于,所述非金属氧化物选自氧化硼、氧化磷或氧化硅中的任意一种或至少两种的组合。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的改性钛硅分子筛的制备方法,其特征在于,所述改性钛硅分子筛的制备方法包括以下步骤:通过浸渍、干燥和焙烧将金属类化合物、非金属氧化物掺入钛硅分子筛中,得到所述改性钛硅分子筛。

7. 根据权利要求6所述的改性钛硅分子筛的制备方法,其特征在于,所述浸渍的温度为20-40℃,所述浸渍的时间为20-30h;

优选地,所述干燥的温度为110-130℃,所述干燥的时间为8-24h;

优选地,所述焙烧的温度为450-600℃,所述焙烧的时间为1-10h。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的改性钛硅分子筛的应用,其特征在于,所述改性钛硅分子筛用于催化环己烯氧化合成环氧环己烷。

9. 一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,其特征在于,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:在权利要求1-5中任一项所述的改性钛硅分子筛和助剂的存在下,将环己烯与双氧水混合,进行氧化反应,得到环氧环己烷。

10. 根据权利要求9所述的环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,其特征在于,所述环己烯与双氧水的摩尔比为(0.5-5):1;

优选地,所述改性钛硅分子筛的用量为10-100mg/mmol H_2O_2 ;

优选地,所述助剂的用量为0.05mg-5mg/mmol H_2O_2 ;

优选地,所述氧化反应还需添加溶剂,所述溶剂与环己烯的摩尔比(0-10):1;

优选地,所述助剂选自吡啶、咪唑、甲基咪唑、氯化钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、甲酸钾、乙酸钾中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、丙酮、丁酮或乙腈中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述氧化反应的温度为35-100℃,所述氧化反应的压力为0-1MPa,所述氧化反应的时间为1-10h;

优选地,所述双氧水通过滴加的方式或固定床反应器通入的方式与环己烯混合;

优选地,所述双氧水通过固定床反应器通入的方式与环己烯混合,所述双氧水的质量空速为 $0.1-1\text{h}^{-1}$ 。

一种改性钛硅分子筛及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于分子筛制备领域,具体涉及一种改性钛硅分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 环氧环己烷用途广泛,不仅是重要的有机合成中间体,可用于制备农业克螨特、己二酸、尼龙66、环氧类涂料、橡胶促进剂、染料、医药等,也可以制备高分子调节剂、表面活性剂等,同时也是一种溶解能力很强的有机溶剂。另外,环氧环己烷分子结构中有十分活泼的环氧基存在,使其能与氨、胺、酚、醇、羧酸等物质反应而生成一系列的化合物,且各类化合物均有很高的附加值。

[0003] 传统的催化环氧化获得环己烯的方法,因存在原料转化率低,选择性差,能耗高,工艺过程复杂,原子经济性差且污染严重等问题。绿色环保的分子氧和 H_2O_2 氧化工艺越来越收到国内外研究机构和企业关注。选用分子氧为氧源氧化烯烃制得环氧化物的反应,除空气直接氧化乙烯合成环氧乙烷已实现工业化外,其他烯烃采用该方法进行环氧化反应的研究成功实例很少,其主要原因是烯丙位的C-H键容易被氧化,不仅反应体系构成复杂,而且选择性较差。 H_2O_2 相对于氧分子拥有更高的氧化选择性,因此广泛用于氧化有机化学品制备附加值更高的醇、醛、酮、环氧化合物等。作为一种绿色的氧化剂氧化环己烯,理论上副产物只有水生成,因此更符合绿色化学的理念。目前,含有过渡金属Ti, W、Mn等催化剂被广泛用于催化 H_2O_2 环氧化环己烯,取得了较好的催化效果。

[0004] CN101691363公开了一种环己烯催化环氧化制取环氧环己烷的方法。本发明方法如下:以合成的钛硅分子筛作催化剂,使用碱性助剂,控制反应温度,搅拌反应,在有机溶剂中使过氧化氢与环己烯反应生成环氧环己烷,然后分离提纯制出环氧环己烷。该发明反应时间为1-48小时,环己烯单程转化率可达40%以上,环氧环己烷选择性可达96%,该催化剂为具有MFI结构的钛硅分子筛,虽然能显著提高环氧环己烷选择性,但用量较高,且反应时间较长,且未对催化剂寿命的进行讨论。

[0005] CN110372639A公开了一种钛硅分子筛制备环氧环己烷的方法,在过氧化氢异丙苯溶质的异丙苯溶液中,以过氧化氢异丙苯为氧化剂,氧化环己烯反应制备环氧环己烷,催化剂为具有中孔结构的钛硅分子筛。所述催化剂钛硅分子筛为Ti/MCM-41、Ti/HMS或Ti/MSU中的一种,在催化剂稳定性实验中,该分子筛催化剂的活性和选择性都逐渐下降。

[0006] 因此,开发一种高反应稳定性的催化剂是影响环己烯氧化制环氧环己烷的工艺技术经济性和实际放大应用的关键。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种改性钛硅分子筛及其制备方法和应用。所述改性钛硅分子筛的稳定性优异,有效提高环己烯的氧化活性,催化合成环氧环己烷的选择性好、反应稳定性好。

[0008] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供一种改性钛硅分子筛,所述改性钛硅分子筛包括:钛硅分子筛、金属类化合物、非金属氧化物。

[0010] 在本发明中,通过在所述改性钛硅分子筛中掺入金属类化合物及非金属氧化物,三者相互配合,协同增效,有效地调节分子筛催化剂表面的活性中心,去除了副反应活性中心,提高了环己烯的氧化活性和催化剂的稳定性。

[0011] 优选地,所述改性钛硅分子筛按质量百分含量计包括:40-99.9%的钛硅分子筛、0.01-5%的金属类化合物、0.01-50%的非金属氧化物。

[0012] 以所述改性钛硅分子筛的质量为100%计,所述钛硅分子筛的含量为40-99.9%,例如可以是40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、99.9%等。

[0013] 以所述改性钛硅分子筛的质量为100%计,所述金属类化合物的含量为0.01-5%,例如可以是0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%等。

[0014] 以所述改性钛硅分子筛的质量为100%计,所述非金属氧化物的含量为0.01-50%,例如可以是0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、30%、33%、35%、38%、40%、45%、50%等。

[0015] 优选地,所述钛硅分子筛中 SiO_2 和 TiO_2 的摩尔比(20-60):1,例如可以是20:1、25:1、30:1、35:1、40:1、45:1、50:1、55:1、60:1等。(以下“ SiO_2 和 TiO_2 的摩尔比”简称为“硅钛比”。)

[0016] 在本发明中,所述钛硅分子筛中 SiO_2 和 TiO_2 的摩尔比(20-60):1,若 SiO_2 含量过多而 TiO_2 含量过少,会导致活性中心少活性低;若 SiO_2 含量过少而 TiO_2 含量过多,会导致非骨架钛多,副反应活性中心多,选择性低。

[0017] 优选地,所述钛硅分子筛选自TS-1、Ti-HTS、Ti-MCM-22、Ti-MCM-49、Ti-MCM-56、Ti-MOR、Ti-MCM-41或Ti-SBA-15中的任意一种或至少两种的组合。

[0018] 优选地,所述金属类化合物为金属和/或金属氧化物。

[0019] 优选地,所述金属选自铍、镁、钙、钡、钴、钼、镧或铈中的任意一种或至少两种的组合。

[0020] 优选地,所述金属氧化物选自氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化钴、氧化钼、氧化镧或氧化铈中的任意一种或至少两种的组合。

[0021] 优选地,所述非金属氧化物选自氧化硼、氧化磷或氧化硅中的任意一种或至少两种的组合。

[0022] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述的改性钛硅分子筛的制备方法,所述改性钛硅分子筛的制备方法包括以下步骤:通过浸渍、干燥和焙烧将金属类化合物、非金属氧化物掺入钛硅分子筛中,得到所述改性钛硅分子筛。

[0023] 优选地,所述浸渍的温度为20-40℃,例如可以是20℃、22℃、24℃、26℃、28℃、30℃、32℃、34℃、36℃、38℃、40℃等,所述浸渍的时间为20-30h,例如可以是20h、22h、24h、26h、28h、30h等。

[0024] 优选地,所述干燥的温度为110-130℃,例如可以是110℃、115℃、120℃、125℃、130℃等,所述干燥的时间为8-24h,例如可以是8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h、22h、24h等。

[0025] 优选地,所述焙烧的温度为450-600℃,例如可以是450℃、460℃、470℃、480℃、500℃、520℃、540℃、560℃、580℃、600℃等,所述焙烧的时间为1-10h,例如可以是1h、2h、4h、6h、8h、10h等。

[0026] 第三方面,本发明提供一种如第一方面所述的改性钛硅分子筛的应用,所述改性钛硅分子筛用于催化环己烯氧化合成环氧环己烷。

[0027] 第四方面,本发明提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:在第一方面所述的改性钛硅分子筛和助剂的存在下,将环己烯与双氧水混合,进行氧化反应,得到环氧环己烷。

[0028] 本发明所述改性钛硅分子筛可根据成型工艺不同在不同反应器中进行催化反应考察,粉体或是微球可在连续浆态床/淤浆床反应器中进行、1-3mm的小球可在移动床反应器中进行,挤压成型的条状催化剂可在固定床反应器中进行;优选连续浆态床和固定床反应器。

[0029] 实验室中浆态床反应器工艺指的是在三颈圆底烧瓶中进行的,采用水浴锅控温,磁子搅拌,温度计釜内测温,混合原料在圆底烧瓶中与催化剂接触发生氧化反应。

[0030] 固定床反应器内径1cm、长度700mm的不锈钢管,采用电加热,稳定自动控制。反应器底部填充一段石英砂为支撑,中间填充催化剂5~8mL,上部也填充石英砂起到预热原料的作用。混合原料自下而上通过催化剂床层发生氧化反应。

[0031] 优选地,所述环己烯与双氧水的摩尔比为(0.5-5):1,例如可以是0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4.5:1、5:1等。

[0032] 优选地,所述改性钛硅分子筛在釜式反应中的用量为10-100mg/mmol H₂O₂,例如可以是10mg/mmol H₂O₂、20mg/mmol H₂O₂、40mg/mmol H₂O₂、60mg/mmol H₂O₂、80mg/mmol H₂O₂、100mg/mmol H₂O₂等。

[0033] 优选地,所述助剂的用量为0.05mg-5mg/mmol H₂O₂,例如可以是0.05mg/mmol H₂O₂、0.1mg/mmol H₂O₂、0.5mg/mmol H₂O₂、1mg/mmol H₂O₂、1.5mg/mmol H₂O₂、2mg/mmol H₂O₂、2.5mg/mmol H₂O₂、3mg/mmol H₂O₂、3.5mg/mmol H₂O₂、4mg/mmol H₂O₂、4.5mg/mmol H₂O₂、5mg/mmol H₂O₂等。

[0034] 优选地,所述氧化反应还需添加溶剂,所述溶剂与环己烯的摩尔比(0-10):1,例如可以是0.0001:1、0.001:1、0.005:1、0.05:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1等。

[0035] 优选地,所述助剂选自吡啶、咪唑、甲基咪唑、氯化钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、甲酸钾、乙酸钾中的任意一种或至少两种的组合。

[0036] 优选地,所述溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、丙酮、丁酮或乙腈中的任意一种或至少两种的组合。

[0037] 优选地,所述氧化反应的温度为35-100℃,例如可以是35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃等,所述氧化反应的压力为0-1MPa,例如可以是0MPa、0.1MPa、0.2MPa、0.3MPa、0.4MPa、0.5MPa、0.6MPa、0.7MPa、0.8MPa、0.9MPa、1MPa等,所述氧化反应的时间为1-10h,例如可以是1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、

10h等,优选2-4h,例如可以是2h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h、3h、3.2h、3.4h、3.6h、3.8h、4h等。

[0038] 优选地,所述双氧水通过滴加的方式或固定床反应器通入的方式与环己烯混合。

[0039] 优选地,所述双氧水通过固定床反应器通入的方式与环己烯混合,所述双氧水的质量空速为 $0.1-1\text{h}^{-1}$,例如可以是 0.1h^{-1} 、 0.2h^{-1} 、 0.3h^{-1} 、 0.4h^{-1} 、 0.5h^{-1} 、 0.6h^{-1} 、 0.7h^{-1} 、 0.8h^{-1} 、 0.9h^{-1} 、 1h^{-1} 等。

[0040] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0041] 本发明提供的改性钛硅分子筛特别适用于催化环己烯氧化合成环氧环己烷,其稳定性优异,环己烯转化率较高,且有效提高环己烯的氧化活性,催化合成环氧环己烷的选择性好、反应稳定性好。

具体实施方式

[0042] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛I,所述改性钛硅分子筛I按质量百分含量计包括:0.2%的 SiO_2 、0.8%的Co、0.5%的Mo、0.5%的 B_2O_3 、97.5%的TS-1(40)。

[0045] 所述改性钛硅分子筛I由以下制备方法制备得到:

[0046] (1) 在 25°C 下,将20g的硅钛比为40:1的TS-1分子筛采用等体积浸渍的方法在稀硼酸溶液(含0.5wt% B_2O_3)中浸渍24h后,于 120°C 下干燥12h,再在 550°C 下焙烧6h,得到0.5wt% B_2O_3 -TS-1(40);

[0047] (2) 在 25°C 下,将0.5wt% B_2O_3 -TS-1(40)在等体积的硝酸钴和钼酸铵水溶液(含0.2wt%Co和0.8wt%Mo)浸渍24h后,于 120°C 下干燥12h,再在 500°C 下焙烧6h,得到0.2wt%Co-0.8wt%Mo-0.5wt% B_2O_3 -TS-1(40);

[0048] (3) 在 25°C 下,将0.2wt%Co-0.8wt%Mo-0.5wt% B_2O_3 -TS-1(40)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含1wt% SiO_2)浸渍24h,静置后至溶剂挥发彻底,再在 500°C 下焙烧6h,得到改性钛硅分子筛I。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛II,所述改性钛硅分子筛II按质量百分含量计包括:2%的 SiO_2 、2%的 La_2O_3 、1%的 P_2O_5 、95%的HTS-1(20)。

[0051] 所述改性钛硅分子筛II由以下制备方法制备得到:

[0052] (1) 在 20°C 下,将20g的硅钛比为20:1的HTS-1分子筛在等体积的稀磷酸溶液(含1wt% P_2O_5)中浸渍20h后,于 110°C 下干燥15h,再在 550°C 下焙烧6h,得到1wt% P_2O_5 -HTS-1(20);

[0053] (2) 在 20°C 下,将0.5wt% B_2O_3 -TS-1(40)在等体积的硝酸镧水溶液(含2wt% La_2O_3)浸渍20h后,于 110°C 下干燥15h,再在 550°C 下焙烧4h,得到2wt% La_2O_3 -1wt% P_2O_5 -HTS-1(20);

[0054] (3) 在 20°C 下,将0.2wt%Co-0.8wt%Mo-0.5wt% B_2O_3 -TS-1(40)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含2wt% SiO_2)浸渍24h,静置后至溶剂挥发彻底,再在 550°C 下焙烧4h,得到改性钛硅分子筛II。

[0055] 实施例3

[0056] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛III,所述改性钛硅分子筛III按质量百分含量计包括:45%的 SiO_2 、3%的 La_2O_3 、0.5%的 MgO 、51.5%的C-Ti-MCM-22(60)。

[0057] 所述改性钛硅分子筛III由以下制备方法制备得到:

[0058] (1) 将100g硅钛比为60:1的Ti-MCM-22分子筛和80g的硅溶胶混合,再加入10g的甲基纤维素和50g的水混合均匀,进行喷雾成型,于130℃下干燥8h,再在550℃下焙烧6h,得到C-Ti-MCM-22(60)分子筛(D50微球直径38微米左右);

[0059] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-MCM-22(60)分子筛在等体积的稀醋酸镁溶液(含0.5wt% MgO)中浸渍30h后,于130℃下干燥8h,再在550℃下焙烧6h,得到0.5wt% MgO -C-Ti-MCM-22(60);

[0060] (3) 在25℃下,将0.5wt% MgO -C-Ti-MCM-22(60)在等体积的硝酸镧水溶液(含3wt% La_2O_3)浸渍24h后,于130℃下干燥8h,再在550℃下焙烧6h,得到3wt% La_2O_3 -0.5wt% MgO -C-Ti-MCM-22(60);

[0061] (4) 在25℃下,将3wt% La_2O_3 -0.5wt% MgO -C-Ti-MCM-22(60)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含4wt% SiO_2)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧6h,得到改性钛硅分子筛III。

[0062] 实施例4

[0063] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛IV,所述改性钛硅分子筛IV按质量百分含量计包括:38%的 SiO_2 、0.2%的 Co 、0.8%的 Mo 、2%的 BaO 、59%的Ti-SBA-15(40)。

[0064] 所述改性钛硅分子筛IV由以下制备方法制备得到:

[0065] (1) 将100g硅钛比为40:1的Ti-SBA-15分子筛和200g的硅溶胶混合,再加入10g的田菁粉和40g的水混合均匀,进行喷雾成型,于110℃下干燥24h,再在550℃下焙烧6h,得到C-Ti-SBA-15(40)分子筛(D50微球直径52微米左右);

[0066] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-SBA-15(40)分子筛在等体积的稀乙酸钡溶液(含2wt% BaO)中浸渍24h后,于110℃下干燥24h,再在550℃下焙烧6h,得到2wt% BaO -C-Ti-SBA-15(40);

[0067] (3) 在25℃下,将2wt% BaO -C-Ti-SBA-15(40)在等体积的硝酸钴和钼酸铵(含0.3wt% Co 和0.7wt% Mo)水溶液浸渍20h后,于110℃下干燥24h,再在500℃下焙烧6h,得到0.2wt% Co -0.8wt% Mo -2wt% BaO -C-Ti-SBA-15(40);

[0068] (4) 在25℃下,将0.2wt% Co -0.8wt% Mo -2wt% BaO -C-Ti-SBA-15(40)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含2wt% SiO_2)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧6h,得到改性钛硅分子筛IV。

[0069] 实施例5

[0070] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛V,所述改性钛硅分子筛V按质量百分含量计包括:28%的 SiO_2 、0.1%的 Co 、0.9%的 Mo 、1%的 P_2O_5 、70%的Ti-MOR(30)。

[0071] 所述改性钛硅分子筛V由以下制备方法制备得到:

[0072] (1) 将100g硅钛比为30:1的Ti-MOR分子筛和140g的硅溶胶混合,再加入15g的田菁粉和50g的水混合均匀,进行喷雾成型,于120℃下干燥15h,再在550℃下焙烧6h,得到C-Ti-MOR(30)分子筛(D50微球直径46微米左右);

[0073] (2) 在30℃下,将20g的C-Ti-MOR (30) 分子筛在等体积的稀磷酸溶液(含1wt% P_2O_5)中浸渍24h后,于120℃下干燥15h,再在550℃下焙烧6h,得到1wt% P_2O_5 -C-Ti-MOR (30);

[0074] (3) 在30℃下,将1wt% P_2O_5 -C-Ti-MOR (30) 在等体积的硝酸钴和钼酸铵(含0.1wt%Co和0.9wt%Mo)水溶液浸渍28h后,于120℃下干燥15h,再在500℃下焙烧10h,得到0.1wt%Co-0.9wt%Mo-1wt% P_2O_5 -C-Ti-MOR (30);

[0075] (4) 在30℃下,将0.1wt%Co-0.9wt%Mo-1wt% P_2O_5 -C-Ti-MOR (30) 在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含0.5wt% SiO_2)浸渍15h,静置后至溶剂挥发彻底,再在600℃下焙烧4h,得到改性钛硅分子筛V。

[0076] 实施例6

[0077] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛VI,所述改性钛硅分子筛VI按质量百分含量计包括:23.5%的 SiO_2 、0.2%的Co、0.8%的Mo、0.5%的 B_2O_3 、75%的Ti-MCM-41 (40)。

[0078] 所述改性钛硅分子筛VI由以下制备方法制备得到:

[0079] (1) 将100g硅钛比为40:1的Ti-MCM-41分子筛和100g的硅溶胶混合,再加入5g的田箐粉混合均匀,进行挤条成型,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到C-Ti-MCM-41 (40) 分子筛;

[0080] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-MOR (30) 分子筛在等体积的稀硼酸溶液(含0.5wt% B_2O_3)中浸渍20h后,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧4h,得到0.5wt% B_2O_3 -C-Ti-MCM-41 (40);

[0081] (3) 在25℃下,将0.5wt% B_2O_3 -C-Ti-MCM-41 (40) 在等体积的硝酸钴和钼酸铵(含0.2wt%Co和0.8wt%Mo)水溶液浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在500℃下焙烧8h,得到0.2wt%Co-0.8wt%Mo-0.5wt% B_2O_3 -C-Ti-MCM-41 (40);

[0082] (4) 在25℃下,将0.2wt%Co-0.8wt%Mo-0.5wt% B_2O_3 -C-Ti-MCM-41 (40) 在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含1wt% SiO_2)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧6h,得到改性钛硅分子筛VI。

[0083] 实施例7

[0084] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛VII,所述改性钛硅分子筛VII按质量百分含量计包括:27.5%的 SiO_2 、3%的 La_2O_3 、1%的 P_2O_5 、68.5%的Ti-MCM-49 (30)。

[0085] 所述改性钛硅分子筛VII由以下制备方法制备得到:

[0086] (1) 将100g硅钛比为30:1的Ti-MCM-49分子筛和140g的硅溶胶混合,再加入15g的田箐粉混合均匀,进行挤条成型,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到C-Ti-MCM-49 (30) 分子筛;

[0087] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-MCM-49 (30) 分子筛在等体积的稀磷酸溶液(含1wt% P_2O_5)中浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在450℃下焙烧10h,得到1wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-49 (30);

[0088] (3) 在25℃下,将1wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-49 (30) 在等体积的硝酸镧水溶液(含3wt% La_2O_3)浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到3wt% La_2O_3 -1wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-49 (30);

[0089] (4) 在25℃下,将3wt% La_2O_3 -1wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-49 (30) 在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含2wt% SiO_2)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧6h,

得到改性钛硅分子筛VII。

[0090] 实施例8

[0091] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛VIII,所述改性钛硅分子筛VIII按质量百分含量计包括:29.5%的 SiO_2 、0.5%的Co、1%的Mo、1%的 B_2O_3 、68%的Ti-SBA-15(30)。

[0092] 所述改性钛硅分子筛VIII由以下制备方法制备得到:

[0093] (1) 将100g硅钛比为30:1的Ti-SBA-15分子筛和140g的硅溶胶混合,再加入20g的田菁粉混合均匀,进行挤条成型,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到C-Ti-SBA-15(30)分子筛;

[0094] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-MOR(30)分子筛在等体积的稀硼酸溶液(含1wt% B_2O_3)中浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到1wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30);

[0095] (3) 在25℃下,将1wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30)在等体积的硝酸钴和钼酸铵(含0.5wt%Co和1wt%Mo)水溶液浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在500℃下焙烧7h,得到0.5wt%Co-1wt%Mo-1wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30);

[0096] (4) 在25℃下,将0.5wt%Co-1wt%Mo-1wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含2wt% SiO_2)浸渍24h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧7h,得到改性钛硅分子筛VIII。

[0097] 实施例9

[0098] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛IX,所述改性钛硅分子筛IX按质量百分含量计包括:29.5%的 SiO_2 、0.1%的Co、0.9%的Mo、2%的 B_2O_3 、20%的Ti-SBA-15(30)、47.5%的HTS-1(40)。

[0099] 所述改性钛硅分子筛IX由以下制备方法制备得到:

[0100] (1) 将30g硅钛比为30:1的Ti-SBA-15分子筛、70g硅钛比为40:1的HTS-1分子筛和140g的硅溶胶混合,再加入20g的田菁粉和10g的水混合均匀,进行挤条成型,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到成型分子筛C-Ti-SBA-15(30)-HTS-1(40);

[0101] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-SBA-15(30)-HTS-1(40)分子筛在等体积的稀硼酸溶液(含2wt% B_2O_3)中浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到2wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30)-HTS-1(40);

[0102] (3) 在25℃下,将2wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30)-HTS-1(40)在等体积的硝酸钴和钼酸铵(含0.1wt%Co和0.9wt%Mo)水溶液浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在500℃下焙烧6h,得到0.1wt%Co-0.9wt%Mo-2wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30)-HTS-1(40);

[0103] (4) 在25℃下,将0.1wt%Co-0.9wt%Mo-2wt% B_2O_3 -C-Ti-SBA-15(30)-HTS-1(40)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含2wt% SiO_2)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧6h,得到改性钛硅分子筛IX。

[0104] 实施例10

[0105] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛X,所述改性钛硅分子筛X按质量百分含量计包括:29%的 SiO_2 、0.5%的Co、0.5%的Mo、2%的 P_2O_5 、20.5%的Ti-MCM-41(30)、47.5%的Ti-MCM-56(34)。

[0106] 所述改性钛硅分子筛X由以下制备方法制备得到:

[0107] (1) 将30g硅钛比为30:1的Ti-MCM-41分子筛、70g硅钛比为34:1的Ti-MCM-56分子

筛和140g的硅溶胶混合,再加入20g的田菁粉和10g的水混合均匀,进行挤条成型,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到成型分子筛C-Ti-MCM-41(30)-Ti-MCM-56(34);

[0108] (2) 在25℃下,将20g的C-Ti-MCM-41(30)-Ti-MCM-56(34)分子筛在等体积的稀磷酸溶液(含2wt% P_2O_5)中浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到2wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-41(30)-Ti-MCM-56(34);

[0109] (3) 在25℃下,将2wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-41(30)-Ti-MCM-56(34)在等体积的硝酸钴和钼酸铵(含0.5wt%Co和0.5wt%Mo)水溶液浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在500℃下焙烧6h,得到0.5wt%Co-0.5wt%Mo-2wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-41(30)-Ti-MCM-56(34);

[0110] (4) 在25℃下,将0.5wt%Co-0.5wt%Mo-2wt% P_2O_5 -C-Ti-MCM-41(30)-Ti-MCM-56(34)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含2wt% SiO_2)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在550℃下焙烧6h,得到改性钛硅分子筛X。

[0111] 实施例11

[0112] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛XI,与实施例1的区别仅在于,步骤(2)将硝酸钴和钼酸铵水溶液(含0.2wt%Co和0.8wt%Mo)替换为等体积的硝酸铍水溶液(含1wt%Be),其他步骤同实施例1。

[0113] 实施例12

[0114] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛XII,与实施例1的区别仅在于,步骤(2)将硝酸钴和钼酸铵水溶液(含0.2wt%Co和0.8wt%Mo)替换为等体积的硝酸钴水溶液(含1wt%Co),其他步骤同实施例1。

[0115] 实施例13

[0116] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛XIII,与实施例1的区别仅在于,步骤(2)将硝酸钴和钼酸铵水溶液(含0.2wt%Co和0.8wt%Mo)替换为等体积的钼酸铵水溶液(含1wt%Mo),其他步骤同实施例1。

[0117] 实施例14

[0118] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛XIV,与实施例1的区别仅在于,不进行步骤(1),其他步骤同实施例1。

[0119] 实施例15

[0120] 本实施例提供一种改性钛硅分子筛XV,与实施例1的区别仅在于,不进行步骤(3),其他步骤同实施例1。

[0121] 对比例1

[0122] 本实施例提供一种钛硅分子筛,所述钛硅分子筛为硅钛比为40的TS-1钛硅分子筛。

[0123] 对比例2

[0124] 本实施例提供一种钛硅分子筛,所述钛硅分子筛为硅钛比为40的Ti-MCM-41钛硅分子筛。

[0125] 对比例3

[0126] 本实施例提供一种钛硅分子筛,所述钛硅分子筛由以下制备方法制备得到:将硅钛比为40的Ti-MCM-41分子筛100g与100g硅溶胶,再加入田菁粉5g混合均匀,进行挤条成型,120℃干燥后,550℃焙烧得到成型分子筛。

[0127] 对比例4

[0128] 本对比例提供一种钛硅分子筛,所述钛硅分子筛由以下制备方法制备得到:在25℃下,将20g的硅钛比为40:1的TS-1分子筛在等体积的硝酸钴和钼酸铵水溶液(含0.2wt% Co和0.8wt% Mo)浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在500℃下焙烧6h,得到0.2wt% Co-0.8wt% Mo-TS-1(40)。

[0129] 对比例5

[0130] 本对比例提供一种钛硅分子筛,所述钛硅分子筛由以下制备方法制备得到:

[0131] (1) 在25℃下,将20g的硅钛比为40:1的TS-1分子筛在等体积的稀硼酸溶液(含0.5wt% B₂O₃)中浸渍24h后,于120℃下干燥12h,再在550℃下焙烧6h,得到0.5wt% B₂O₃-TS-1(40);

[0132] (2) 在25℃下,将0.5wt% B₂O₃-TS-1(40)在等体积的含甲基羟基硅油的环己烷溶液(含1wt% SiO₂)浸渍12h,静置后至溶剂挥发彻底,再在500℃下焙烧6h,得到钛硅分子筛。

[0133] 应用例1

[0134] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:取16.43g环己烯、70mL乙腈、0.05g氯化钾和4g催化剂I放入三颈圆底烧瓶中,在55℃下滴加11.33g的30%过氧化氢水溶液(w/w),滴完后同等温度下再反应4h,得到环氧环己烷。

[0135] 应用例2

[0136] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:取16.43g环己烯、100mL乙腈、0.05g甲酸钾和2g催化剂II放入三颈圆底烧瓶中,在75℃下滴加18.13g的30%过氧化氢水溶液(w/w)。滴完后同等温度下再反应2h,得到环氧环己烷。

[0137] 应用例3

[0138] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:取16.43g环己烯、100mL叔丁醇、0.05g乙酸钾和6g催化剂III放入三颈圆底烧瓶中,在80℃下滴加22.66g的30%过氧化氢水溶液(w/w)。滴完后同等温度下再反应2h,得到环氧环己烷。

[0139] 应用例4

[0140] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:取16.43g环己烯、100mL异丙醇、0.1g磷酸氢二钾和5g催化剂IV放入三颈圆底烧瓶中,在70℃下滴加24.73g的27.5%过氧化氢水溶液(w/w)。滴完后同等温度下再反应6h,得到环氧环己烷。

[0141] 应用例5

[0142] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为:取16.43g环己烯、40mL乙腈、0.1g磷酸氢二钾和4g催化剂V放入三颈圆底烧瓶中,在40℃下滴加2.72g的50%过氧化氢水溶液(w/w)。滴完后同等温度下再反应8h,得到环氧环己烷。

[0143] 应用例6

[0144] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,所述环己烯氧化合成环氧

环己烷的方法为：将5g成型的条形催化剂VI与10g石英砂混合均匀，装填到固定床反应器的恒温区中。在固定床反应器中通入环己烯和30wt%的过氧化氢水溶液，其环己烯与过氧化氢的摩尔比为2:1，乙腈与环己烯的摩尔比3:1，氯化钾用量为0.1mg/mmol H₂O₂，过氧化氢水溶液进料重量空速为0.5h⁻¹，将固定床反应器压力维持在0.2MPa，反应温度控制在60℃，连续进料反应4h，得到环氧环己烷。

[0145] 应用例7

[0146] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法，所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为：将5g成型的条形催化剂VII与15g石英砂混合均匀，装填到固定床反应器的恒温区中。在固定床反应器中通入环己烯和30wt%的过氧化氢水溶液，其环己烯与过氧化氢的摩尔比为3:1，丙酮与环己烯的摩尔比3:1，磷酸氢二钠用量为0.2mg/mmol H₂O₂，过氧化氢水溶液进料重量空速为0.1h⁻¹，将固定床反应器压力维持在0.2MPa，反应温度控制在60.0℃，连续进料反应4h，得到环氧环己烷。

[0147] 应用例8

[0148] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法，所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为：将5g成型的条形催化剂VIII与10g石英砂混合均匀，装填到固定床反应器的恒温区中。在固定床反应器中通入环己烯和30wt%的过氧化氢水溶液，其环己烯与过氧化氢的摩尔比为1:1，异丙醇与环己烯的摩尔比5:1，磷酸氢二钠用量为0.05mg/mmol H₂O₂，过氧化氢水溶液进料重量空速为0.2h⁻¹，将固定床反应器压力维持在0.4MPa，反应温度控制在60.0℃，连续进料反应4h，得到环氧环己烷。

[0149] 应用例9

[0150] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法，所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为：将5g成型的条形催化剂IX与15g石英砂混合均匀，装填到固定床反应器的恒温区中。在固定床反应器中通入环己烯和30wt%的过氧化氢水溶液，其环己烯与过氧化氢的摩尔比为1:0.1，叔丁醇与环己烯的摩尔比5:1，吡啶用量为0.08mg/mmol H₂O₂，过氧化氢水溶液进料重量空速为5h⁻¹，将固定床反应器压力维持在0.4MPa，反应温度控制在70.0℃，连续进料反应4h，得到环氧环己烷。

[0151] 应用例10

[0152] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法，所述环己烯氧化合成环氧环己烷的方法为：将5g成型的条形催化剂X与10g石英砂混合均匀，装填到固定床反应器的恒温区中。在固定床反应器中通入环己烯和30wt%的过氧化氢水溶液，其环己烯与过氧化氢的摩尔比为1:0.8，乙腈与环己烯的摩尔比10:1，甲基咪唑用量为0.05mg/mmol H₂O₂，过氧化氢水溶液进料重量空速为5h⁻¹，将固定床反应器压力维持在0.3MPa，反应温度控制在70.0℃，连续进料反应4h，得到环氧环己烷。

[0153] 应用例11

[0154] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法，与应用例1的区别仅在于，将催化剂I替换为等质量的催化剂XI。

[0155] 应用例12

[0156] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法，与应用例1的区别仅在于，将催化剂I替换为等质量的催化剂XII。

[0157] 应用例13

[0158] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的催化剂XIII。

[0159] 应用例14

[0160] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的催化剂XIV。

[0161] 应用例15

[0162] 本应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的催化剂XV。

[0163] 对比例应用例1

[0164] 本对比例应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的对比例1提供的硅钛比为40的TS-1。

[0165] 对比例应用例2

[0166] 本对比例应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的对比例2提供的硅钛比为40的Ti-MCM-41。

[0167] 对比例应用例3

[0168] 本对比例应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,将成型的条形催化剂(对比例3提供的催化剂)与一定量的石英砂混合均匀,装填到固定床反应器的恒温区中。在固定床反应器中通入环己烯和30wt%的过氧化氢水溶液,其环己烯与过氧化氢的摩尔比为2:1,乙腈与环己烯的摩尔比3:1,氯化钾用量为0.1mg/mmol H₂O₂,过氧化氢水溶液进料重量空速为0.5h⁻¹,将固定床反应器压力维持在0.2MPa,反应温度控制在60℃,连续进料反应4h。

[0169] 对比例应用例4

[0170] 本对比例应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的对比例4提供的催化剂。

[0171] 对比例应用例5

[0172] 本对比例应用例提供一种环己烯氧化合成环氧环己烷的方法,与应用例1的区别仅在于,将催化剂I替换为等质量的对比例5提供的催化剂。

[0173] 性能测试

[0174] 对上述应用例1-15和对比例应用例1-5反应结束通过过滤分离后继续循环套用,过滤的液样通过气相色谱分析计算环己烯转化率和产物环氧环己烷的选择性,实验中反应参数用以下公式计算得到:

$$[0175] \quad \text{环己烯转化率 (\%)} = \frac{\text{原料中的环己烯摩尔数} - \text{反应产物中的环己烯摩尔数}}{\text{原料中的环己烯摩尔数}} \times 100\%$$

$$[0176] \quad \text{环氧环己烷选择性 (\%)} = \frac{\text{反应产物中的环氧环己烷摩尔数}}{\text{原料中的环己烯摩尔数} - \text{反应产物中的环己烯摩尔数}} \times 100\%$$

[0177] 具体测试结果如下表1和表2所示:

[0178] 表1

项目	循环次数/次	环己烯转化率/%	环氧环己烷选择性/%
[0179] 实施例 1	1	94.5	95.4
	2	94.8	95.1
	3	95.4	95.5
	4	95.2	95.9
	5	95.3	96.2
实施例 2	1	93.1	97.1
	2	98.9	97.0
	3	98.9	97.2
实施例 3	1	95.2	96.2
	2	95.1	96.4
	3	94.9	96.5
[0180] 实施例 4	1	99.3	99.2
	2	99.2	99.4
	3	99.2	99.5
	4	99.3	99.6
	5	99.1	99.4
	6	99.1	99.5
	7	99.1	99.6
	8	99.0	99.3
	9	99.0	99.4
	10	99.1	99.5
实施例 5	1	93.4	98.2
	2	93.3	98.4
	3	93.3	98.5
实施例 11	1	49.5	95.4
	2	49.1	95.2
	3	48.4	95.0
实施例 12	1	49.3	95.4
	2	49.2	95.3
	3	49.0	95.0
实施例 13	1	49.6	95.5
	2	49.5	95.4
	3	49.4	95.3

[0181]

实施例 14	1	49.2	94.9
	2	49.1	94.7
	3	49.1	94.8
实施例 15	1	47.8	93.7
	2	47.9	94.1
	3	47.6	94.2
对比例 1	1	48.5	91.4
	2	40.8	92.1
	3	35.4	92.5
	4	29.2	92.9
	5	21.4	93.2
对比例 2	1	49.1	90.1
	2	45.2	91.0
	3	39.5	92.3
对比例 4	1	49.3	95.1
	2	44.2	95.0
	3	39.8	94.3
对比例 5	1	49.5	96.0
	2	42.1	95.8
	3	37.5	94.6

[0182] 表2

[0183]

项目	反应时间/h	环己烯转化率/%	环氧环己烷选择性/%
实施例 6	10	92.4	96.4
	50	92.5	96.2
	100	92.7	96.5
	200	92.4	96.9
	300	92.3	96.7
实施例 7	10	92.4	94.4
	50	92.6	94.2

		100	92.4	94.5
[0184]	实施例 8	10	99.3	98.5
		50	99.4	98.4
		100	99.7	98.6
		200	99.5	98.7
		300	99.3	98.4
		400	99.4	98.3
		500	99.2	98.2
实施例 9	10	93.6	97.6	
	50	93.6	97.2	
	100	93.4	97.7	
实施例 10	10	97.4	99.4	
	50	97.5	99.6	
	100	97.3	99.3	
对比例 3	10	49.5	90.7	
	30	42.7	90.1	
	50	30.4	90.5	
	70	19.2	91.2	
	100	15.4	92.4	

[0185] 由表1和表2测试数据可知,使用含金属或和非金属复合改性的钛硅分子筛催化剂用于环己烯环氧化具有高的活性、高的环氧环己烷选择性和良好的稳定性,具有较好的技术效果,是适合大规模工业化生产环氧环己烷的新途径。本发明所述改性钛硅分子筛催化种环己烯氧化合成环氧环己烷中,环己烯转化率可达到90%以上,环氧环己烷选择性可达到90%以上。

[0186] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。