

## 纳米笼限域催化剂、制备方法及应用

## 技术领域

本发明涉及一种纳米笼限域催化剂、制备方法及其应用。

5

## 背景技术

乙二醇是一种重要的有机化工原料及中间体，主要用于生产聚酯纤维、瓶用树脂、薄膜、工程塑料、防冻剂和冷却剂，还大量用作生产增塑剂、干燥剂、润滑剂等多种化工产品的原料，用途非常广泛（广东化工，2011，38：242）。截至2015年，乙二醇的全球年需求量高达2800万吨以上（<http://www.shell.com/business-customers/chemicals/factsheets-speeches-and-articles/factsheets/mono-ethylene-glycol.html>）。目前工业上主要通过环氧乙烷直接水合法生产乙二醇。为了降低副产物如二甘醇和三甘醇的含量，该技术要求反应在190 - 200 °C、大于1.9 MPa以及水和环氧乙烷进料摩尔比（简称水比）为22 - 25 : 1的条件下进行，这使得产物中水的含量高达85wt.%以上。除去如此大量的水，需要使用多效蒸发系统并消耗大量的蒸汽（如，当水比为20 : 1时，生产1吨乙二醇要消耗5.5吨蒸汽），最终导致乙二醇的整个生产过程能耗大、设备复杂、流程长、生产成本低（工业催化，2002，10：3；石油化工，2010，39：562；化工中间体，2009：59）。因此，发展低水比的环氧乙烷催化水合技术有望实现节能降耗，其核心是催化剂的研制。

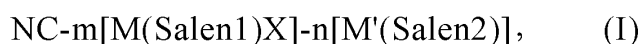
迄今为止，多种催化剂被开发出来，如阴/阳离子交换树脂（CN102372815B；Journal of Applied Polymer Science，2010，115：2946；RSC Advances，2015，5：2550）、负载型金属氧化物（CN100413579C；Journal of Catalysis，2006，241：173）、Sn沸石（CN104437607B；ACS Catalysis，2016，6：2955）等。然而这些催化剂仍需要较高的水比（ $\geq 8 : 1$ ）或者长的反应时间（ $\geq 24$  h）方具有良好的催化性能。最近一项突破性进展，为大化所开发的纳米笼催化剂 FDU-12-[Co(Salen)X] (X = OAc<sup>-</sup>/OTs<sup>-</sup>)（CN201110070058.X；Angewandte Chemie International Edition，2012，51：11517；Journal of Catalysis，2016，338：184），其可在水比为2 : 1的条件下，获得98%

以上的乙二醇收率。然而 FDU-12-[Co(Salen)X] ( $X = \text{OAc}^-/\text{OTs}^-$ ) 稳定性差, 需要活化, 方具有良好的循环使用性, 这严重限制了其工业化应用。因此, 本领域迫切需要开发出在低水比和短反应时间下对环氧烷烃水合制二醇具有高的活性和不需活化即具有良好的循环使用性的催  
5 化剂。

### 发明内容

本发明旨在提供一种高、低水比和短反应时间下均对环氧烷烃水合制二醇具有高活性和不需活化即具有良好循环使用性的催化剂及其  
10 制备方法, 以解决现有技术中环氧烷烃水合制二醇的催化剂存在所需水比高以及需活化方具有良好循环性的问题。本发明提供的催化剂, 在高、低水比和短反应时间下, 均对环氧烷烃水合制二醇具有高活性, 并且不需活化便具有良好循环使用性; 本发明提供的制备方法, 简单可行, 可为其他纳米笼限域催化剂的合成提供借鉴。

15 第一方面, 本发明提供一种纳米笼限域催化剂, 所述的催化剂表达式为:



其中, NC 为具有纳米笼结构的材料, 子表达式(I-1)的  $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  和子表达式(I-2)的  $\text{M}'(\text{Salen2})$  分别为活性中心; 每次出现的 M 独立地  
20 选自 Co 离子, Fe 离子, Ga 离子, Al 离子, Cr 离子及其混合; 每次出现的 M' 独立地选自 Cu 离子, Ni 离子及其混合; m 为 0-100; n 为 0-100, 条件是 m 和 n 中至少一个不为 0; 每次出现的 Salen1 和 Salen2 各自独立地为 Schiff 碱类衍生物; X 为轴阴离子, 选自取代或未取代的醋酸根、取代或未取代的苯磺酸根、取代或未取代的苯甲酸根, 卤素阴离子 (如  
25  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ),  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  及其混合。

在一个实施方案中, 每次出现的 M 独立地选自  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  及其混合。

在一个实施方案中, 每次出现的 M' 独立地选自  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  及其混合。

30 根据本发明, m 和 n 是整数, 用来表示催化剂的子表达式(I-1)和(I-2)中活性中心种类的数量。例如, 在一个实施方案中, 所述催化剂可以为  $\text{NC-2}[\text{M}(\text{Salen1})\text{X}]\text{-1}[\text{M}'(\text{Salen2})]$ , 其表示该催化剂由 2 种不同的式

(I-1)中的活性中心和 1 种式(I-2)中的活性中心组合形成, 例如为 NC-1[Fe(Salen1)OAc]-1[Ga(Salen1)OTs]-1[Cu(Salen2)], 表示[Fe(Salen1)OAc]、[Ga(Salen1)OTs]和[Cu(Salen2)]这 3 种结构的活性中心一起使用。再如, 在一个实施方案中, 所述催化剂可以为  
5 NC-1[Ga(Salen1)SbF<sub>6</sub>]-1[Al(Salen1)Cl]-0[Cu(Salen2)] , 表示 [Ga(Salen1)SbF<sub>6</sub>]和[Al(Salen1)Cl]一起使用; 相应地, 该催化剂可以统一表示为 NC-[Ga(Salen1)SbF<sub>6</sub>]-[Al(Salen1)Cl]。

根据本发明, 式(I)催化剂中子表达式(I-1)和(I-2)的活性中心之间的用量比例没有特别限制。在一个实施方案中, 子表达式(I-1)和(I-2)  
10 的活性中心之间的摩尔比为 0.001-1000, 例如 0.01-100, 或者 0.1-10, 或 0.5-5。

在一个实施方案中, m 为 0-20, 优选 0-10, 还优选 0-5, 例如 0-2。

在一个实施方案中, n 为 0-10, 优选 0-5, 还优选 0-3, 例如 0-1。

在一个实施方案中, m 为 0-2, n 为 0-1。在一个优选实施方案中,  
15 m 为 2, n 为 0-1, 每个 M(Salen1)X 相同或不同。在一个优选实施方案中, m 为 2, n 为 0, 每个 M(Salen1)X 相同或不同。

在前述实施方案中, 当 m 为 2 或更大时, 每个(I-1)中 M(Salen1)X 独立地相同或不同。

在前述实施方案中, 当 n 为 2 或更大时, 每个(I-2)中 M'(Salen2)独  
20 立地相同或不同。

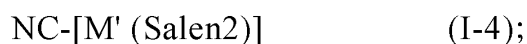
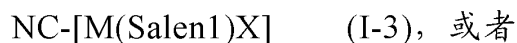
在一个实施方案中, m 为 1, 且 n 为 0, M 不为 Co, X 不为卤素; 以及 m 为 2 时, 其中至少一个 X 为 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 以及优选地, 另一个 X 为 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>或 I<sup>-</sup>。

在一个实施方案中, 优选地, 所述 NC 为具有纳米笼结构的介孔二  
25 氧化硅纳米颗粒或者具有纳米笼结构的有机杂化的介孔二氧化硅纳米颗粒。

在一个实施方案中, 优选地, 所述 NC 包括 SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, AMS-8 等。

在一个实施方案中, 优选地, 所述 Shiff 碱类衍生物为 N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺或取代的 N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺, 例如  
30 为(1R,2R)-N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺或取代的(1R,2R)-N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺。

在本发明第一方面所述纳米笼限域催化剂的第一例示变体中，所述的催化剂可以具有如下表达式(I-3)或(I-4):



- 5 其中，M(Salen1)X 和 M' (Salen2)分别为活性中心，M 和 M'为金属离子，M 包括  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ，M'包括  $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ，X 为轴阴离子，Salen1 和 Salen2 具有与第一方面所述的 Salen1 和 Salen2 相同的定义，即为 Shiff 碱类衍生物。

上述第一例示变体的一个实施方案中，优选地，X 包括醋酸根、  
10 苯磺酸根、苯甲酸根、取代的醋酸根、取代的苯磺酸根、取代的苯甲酸根。

在本发明第一方面所述纳米笼限域催化剂的第二例示变体中，所述的催化剂可以具有如下表达式(II-2):

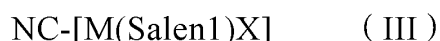


- 15 M(Salen1)SbF<sub>6</sub>--M(Salen1)X 为活性中心，M 为金属离子，Salen1 为 Shiff 碱类衍生物，X 为轴阴离子，X 为卤素阴离子。

上述第二例示变体的一个实施方案中，优选地，M 包括  $\text{Co}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ 。

上述第二例示变体的一个实施方案中，优选地，所述卤素阴离子  
20 为  $\text{F}^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}^-$ ， $\text{I}^-$ 。

在本发明第一方面所述纳米笼限域催化剂的第三例示变体中，所述的催化剂可以具有如下表达式(III):



- 25 其中，M(Salen1)X 为活性中心，M 为金属离子，M 包括  $\text{Co}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ，Salen 为 Shiff 碱类衍生物，X 为轴阴离子，X 为  $\text{PF}_6^-$ ， $\text{BF}_4^-$ 。

上述第三例示变体的一个实施方案中，Salen1 具有与第一方面所述的 Salen1 或 Salen2 相同的定义。

在本发明第一方面所述纳米笼限域催化剂的第四例示变体中，所  
30 述的催化剂可以具有如下表达式(II-3):



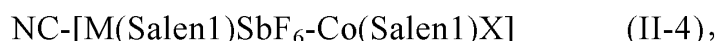
式(II-3)中，M 为金属离子，NC、Salen1 各自独立地具有与前述第

一方面以及第一至第三例示变体的一个实施方案中相同的定义，X 为卤素阴离子。

上述第四例示变体的一个实施方案中，优选地，M 包括  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ 。

- 5 上述第四例示变体的一个实施方案中，优选地，所述卤素阴离子为  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ 。

在本发明第一方面所述纳米笼限域催化剂的第五例示变体中，所述的催化剂可以具有如下表达式(II-4):



- 10 式(II-4)中，M 为金属离子，NC、Salen1 各自独立地具有与前述第一方面以及第一至第四例示变体的一个实施方案中相同的定义，X 为卤素阴离子。

上述第五例示变体的一个实施方案中，优选地，M 包括  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ 。

- 15 上述第五例示变体的一个实施方案中，优选地，所述卤素阴离子为  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ 。

在本发明第一方面所述纳米笼限域催化剂的第六例示变体中，本发明所述纳米笼限域催化剂可以具有式(III-1)或(III-2):



- 20  $\text{NC}-[\text{Co}(\text{Salen1})\text{BF}_4] \quad (\text{III-2}),$

其中，NC、Salen1 各自独立地具有与前述第一方面以及各例示变体的一个实施方案中相同的定义。

- 25 以上所述本发明第一方面的各个例示变体中，在各个例示变体中没有专门指明的情况下，涉及的活性中心、NC、M、Salen1、Salen2、X、m、和 n 等具有与第一方面的定义相同的含义。

本发明第二方面还提供了一种纳米笼限域催化剂的制备方法，包括以下步骤:

将活性中心  $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  或  $\text{M}'(\text{Salen2})$ 、纳米笼材料 NC 加入溶剂中，搅拌；移除溶剂；封装，得纳米笼限域催化剂。

- 30 其中，M、M'、Salen1 或 Salen2、X 和 NC 各自独立地具有与前述第一方面以及各例示变体的一个实施方案中相同的定义。

在一个实施方案中，本发明所述第二方面的制备方法可用于制备

本发明第一方面及其各例示变体的纳米笼限域催化剂。

上述技术方案中，优选地，所述的溶剂包括二氯甲烷、乙醇和甲醇中的至少一种。

上述技术方案中，优选地，所述搅拌和移除溶剂温度为 $-96^{\circ}\text{C} \sim 61^{\circ}\text{C}$ 。较为优选地， $20-50^{\circ}\text{C}$ 。在一个例示的实施方案中，所述搅拌时间 $\geq 30\text{min}$ 。在一个例示的实施方案中，移除溶剂具体为敞口搅拌下将所述溶剂挥发。

上述技术方案中，优选地，所述封装为加封装试剂进行封装。在一个实施方案中，具体为，采用预水解的正硅酸甲酯或者预水解的正硅酸乙酯或者硅烷偶联剂实现活性中心的封装。

本发明第三方面还提供一种上述催化剂或采用上述制备方法制得的催化剂在环氧烷烃水合制二醇反应中的应用。

应用条件为水比 $\geq 2:1$ ，反应时间为 $10\text{min} \sim 24\text{h}$ ，首次催化环氧乙烷或者环氧丙烷的水合反应得到的乙二醇或者丙二醇的产率 $\geq 91\%$ ，优选 $\geq 93\%$ ；不经过活化再生直接循环使用1次得到的乙二醇或者丙二醇的产率 $\geq 75\%$ ，优选 $\geq 90\%$ ；不经过活化再生直接循环使用2次得到的乙二醇或者丙二醇的产率 $\geq 64\%$ ，优选 $\geq 83\%$ ，还优选 $\geq 84\%$ 。

本发明催化剂，包括含纳米笼结构的基体材料，和限域于所述纳米笼中的活性中心 $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  或  $\text{M}'(\text{Salen2})$ ，其中，M为 $\text{Co}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ，M'为 $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ，Salen1和Salen2为Shiff碱类衍生物，X为轴阴离子，所述催化剂，在高、低水比和短反应时间下均对环氧烷烃水合制二醇具有高活性，并且不需活化即具有良好的循环使用性，稳定性好，取得了意料不到的技术效果。本发明提供的方法，简单可行，为其他纳米笼限域催化剂的合成提供借鉴。

#### 附图说明

图1是实施例I-1中制得的催化剂的TEM照片。

图2是实施例II-1中制得的催化剂的TEM照片。

图3是实施例III-1中制得的催化剂的TEM照片。

#### 具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本发明所属领域内一般技术人员常理解的相同意思。在有冲突的情况下，包括定义在内，以本说明书为准。

本说明书提到的各种范围均包括它们的端点在内，除非另有明确说明。此外，当对量、浓度或其它值或参数给出范围、一个或多个优选范围或很多优选上限值与优选下限值时，应把它理解为具体公开了由任意对任意范围上限值或优选值与任意范围下限值或优选值所形成的所有范围，不论是否一一公开了这些数值对。

在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

本文所公开的“范围”以下限和上限的形式，例如一个或多个下限与一个或多个上限的形式给出。给定范围可通过选择一个下限和一个上限来进行限定，选定的下限和上限限定了给定范围的边界。所有以这种方式限定的范围是包含和可组合的，即任何下限可与任何上限组合形成一个范围。例如，针对特定参数列出了 60-110 和 80-120 的范围，理解为 60-120 和 80-110 的范围也是可预料到的。此外，如果列出的下限为 1 和 2 而列出的上限为 3，4 和 5，则下面的范围都是可预料到的：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。

在本文中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。

在本文中，除非有其他说明，组合物的各组分的含量范围以及其优选范围之间可以相互组合形成新的技术方案。

在本文中，除非有其他说明，所有组合物中各组分的百分含量之和为 100%。

在本文中，除非有其他说明，本文所提到的所有实施方式以及优

选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

在本文中，除非有其他说明，本文所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

在本文中，除非有其他说明，本文所提到的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，但是优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

在本文中，除非有其他说明，术语“包括”、“包含”、“含有”、“具有”和类似措词表示开放式，但是也应当理解为同时明确公开了封闭式的情形。例如，“包括”表示还可以包含没有列出的其他要素，但是也同时明确公开了仅包括所列出的要素的情形。此外，如本文所用，将“包含/包括”解释为明确说明存在提及的所述特征、整数、步骤或组分，但是不排除一种或多种其它特征、整数、步骤、组分或其组的存在或添加。另外，术语“包含”旨在包括由术语“基本上由...组成”和“由...组成”涵盖的实施方式。相似地，术语“基本上由...组成”旨在包括由术语“由...组成”涵盖的实施方式。

在本文中，除非有其他说明，实施例记载的具体步骤、具体数值以及具体物质可与说明书其它部分的其他特征结合。例如，说明书发明内容或具体实施方式部分提到反应的温度为 10-100℃，而实施例记载的具体反应温度为 20℃，那么可以认为本文已经具体公开了 10-20℃的范围，或者 20-100℃的范围，且该范围可以与说明书其它部分的其他特征结合起来形成新的技术方案。

根据本发明，例如提供了以下的例示实施方式：

1.1.一种纳米笼限域催化剂，其特征在于，所述催化剂表达式为：NC-[M(Salen)X]或者 NC-[M'(Salen)]，NC 为具有纳米笼结构的材料；M(Salen)X 和 M'(Salen)为活性中心，M和M'为金属离子，M包括 $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ，M'包括 $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ，Salen 为 Shiff 碱类衍生物，X 为轴阴离子。

1.2、根据例示实施方式 1.1 所述的催化剂，其特征在于，所述 X

包括醋酸根、苯磺酸根、苯甲酸根、取代的醋酸根、取代的苯磺酸根、取代的苯甲酸根。

1.3、根据例示实施方式 1.1 所述的催化剂，其特征在于，所述 NC 为具有纳米笼结构的介孔二氧化硅纳米颗粒或者具有纳米笼结构的有机杂化的介孔二氧化硅纳米颗粒。

1.4、根据例示实施方式 1.1 所述的催化剂，其特征在于，所述 NC 包括 SBA-6，SBA-16，FDU-1，FDU-12，KIT-5，AMS-8。

1.5、根据例示实施方式 1.1 所述的催化剂，其特征在于，所述 Schiff 碱类衍生物为 N,N'-二亚水杨基-1,2-环己二胺或取代的 N,N'-二亚水杨基-1,2-环己二胺。

1.6、一种纳米笼限域催化剂的制备方法，包括以下步骤：

将活性中心 M(Salen)X 或 M'(Salen)、纳米笼材料 NC 加入溶剂中，搅拌；移除溶剂；封装，得纳米笼限域催化剂。

1.7、根据例示实施方式 1.6 所述的制备方法，其特征在于，所述 M 包括  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ，M' 包括  $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ；Salen 为 Schiff 碱类衍生物，X 为轴阴离子，所述 X 包括醋酸根、苯磺酸根、苯甲酸根、取代的醋酸根、取代的苯磺酸根、取代的苯甲酸根。

1.8、根据例示实施方式 1.6 所述的制备方法，其特征在于，所述的溶剂包括二氯甲烷、乙醇、和甲醇中的至少一种。

1.9、根据例示实施方式 1.6 所述的制备方法，其特征在于，所述搅拌和移除溶剂温度为  $-96^{\circ}\text{C} \sim 61^{\circ}\text{C}$ 。

1.10、例示实施方式 1.1-1.5 任一所述催化剂或采用例示实施方式 1.6-1.9 任一所述制备方法制得的催化剂在环氧烷烃水合制二醇反应中的应用。

2.1.一种高性能纳米笼限域催化剂，其特征在于，所述催化剂表达式为： $\text{NC}-[\text{M}(\text{Salen})\text{SbF}_6 \cdot \text{M}(\text{Salen})\text{X}]$ ，NC 为具有纳米笼结构的材料； $\text{M}(\text{Salen})\text{SbF}_6 \cdot \text{M}(\text{Salen})\text{X}$  为活性中心，M 为金属离子，Salen 为 Schiff 碱类衍生物，X 为轴阴离子，X 为卤素阴离子。

2.2、根据例示实施方式 2.1 所述的催化剂，其特征在于，所述 M 独立地包括  $\text{Co}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ 。

2.3、根据例示实施方式 2.1 所述的催化剂，其特征在于，所述 NC 为具有纳米笼结构的介孔二氧化硅纳米颗粒或者具有纳米笼结构的有

机杂化的介孔二氧化硅纳米颗粒,优选地,所述 NC 包括 SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, AMS-8。

2.4、根据例示实施方式 2.1 所述的催化剂,其特征在于,所述 Shiff 碱类衍生物为 N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺或取代的 N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺。

2.5、根据例示实施方式 2.1 所述的催化剂,其特征在于,所述卤素阴离子为 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>。

2.6、一种纳米笼限域催化剂的制备方法,包括以下步骤:

将活性中心 M(Salen)SbF<sub>6</sub>、M(Salen)X、纳米笼材料 NC 加入溶剂中,搅拌;移除溶剂;封装,得纳米笼限域催化剂。

2.7、根据例示实施方式 2.6 所述的制备方法,其特征在于,所述的溶剂包括二氯甲烷、乙醇和甲醇的至少一种。

2.8、根据例示实施方式 2.6 所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌和移除溶剂温度为-96℃ ~ 61℃。

2.9、根据例示实施方式 2.6 所述的制备方法,其特征在于,所述 M 为金属离子, M 包括 Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Salen 为 Shiff 碱类衍生物, X 为轴阴离子, X 为卤素阴离子。

2.10、例示实施方式 2.1-2.5 任一所述催化剂或采用例示实施方式 2.6-2.9 任一所述制备方法制得的催化剂在环氧烷烃水合制二醇反应中的应用。

3.1.一种环氧烷烃水合制二醇催化剂,其特征在于,所述催化剂是一种纳米笼限域催化剂,表达式为: NC-[M(Salen)X], M(Salen)X 限域于 NC 中, NC 为具有纳米笼结构的材料; M(Salen)X 活性中心, M 为金属离子, M 包括 Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Salen 为 Shiff 碱类衍生物, X 为轴阴离子, X 为 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>。

3.2、根据例示实施方式 3.1 所述的催化剂,其特征在于,所述 NC 为具有纳米笼结构的介孔二氧化硅纳米颗粒或者具有纳米笼结构的有机杂化的介孔二氧化硅纳米颗粒。

3.3、根据例示实施方式 3.1 所述的催化剂,其特征在于,所述 NC 包括 SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5, AMS-8。

3.4、根据例示实施方式 3.1 所述的催化剂,其特征在于,所述 Shiff 碱类衍生物为 N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺或取代的 N,N' -二亚水

杨基-1,2-环己二胺。

3.5、一种环氧烷烃水合制二醇催化剂的制备方法,包括以下步骤:

将活性中心  $M(\text{Salen})X$ 、纳米笼材料 NC 分散到溶剂中,搅拌;移除溶剂;加封装试剂进行封装,得纳米笼限域催化剂。

5 3.6、根据例示实施方式 3.5 所述的制备方法,其特征在于,所述的溶剂包括二氯甲烷、乙醇和甲醇的至少一种。

3.7、根据例示实施方式 3.5 所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌和移除溶剂温度为  $-96^{\circ}\text{C} \sim 61^{\circ}\text{C}$ 。

3.8、根据例示实施方式 3.5 所述的制备方法,其特征在于,所述  
10  $M$  为金属离子, $M$  包括  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , Salen 为 Schiff 碱类衍生物, $X$  为轴阴离子, $X$  包括  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ 。

3.9、根据例示实施方式 3.5 所述的制备方法,其特征在于,所述移除溶剂具体为,敞口搅拌使溶剂挥发。

3.10、例示实施方式 3.1-3.4 任一所述催化剂或采用例示实施方式  
15 3.5-3.9 任一所述制备方法制得的催化剂在环氧烷烃水合制二醇反应中的应用。

#### 实施例 I-1

称取 0.50 g 的 F127, 0.6 g 的均三甲苯和 2.5 g 的 KCl 于  $16^{\circ}\text{C}$  下  
20 溶解到 30 mL 2 M HCl 水溶液中,搅拌 2 h; 加入 2.08 g 的 TEOS, 继续在  $16^{\circ}\text{C}$  下搅拌 24 h 后置于  $100^{\circ}\text{C}$  烘箱中水热 24 h。取出洗涤干燥后,于  $550^{\circ}\text{C}$  煅烧 6 h 得纳米笼基体材料 FDU-12。称取 0.2 g 的对甲基苯磺酸单水合物和 0.490 g 的  $\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})$ , 溶解于 20 mL 二氯甲烷中,室温敞口搅拌 12 h,将溶剂旋去,用正己烷充分洗涤干燥后得活性中心  $\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})\text{OTs}$ 。称取 1.0 g 的 FDU-12,置于 4 mL 含 100 mg  $\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})\text{OTs}$  的二氯甲烷溶液中,  $20^{\circ}\text{C}$  密封搅拌 2 h 后,  $20^{\circ}\text{C}$  敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯,搅拌 40 min 后,加入乙醇,离心分离,充分洗涤,干燥得催化剂 I-A。

#### 30 实施例 I-2

称取 1.0 g 的 SBA-6, 置于 4 mL 含 300 mg  $\text{Ga}(\text{N},\text{N}'\text{-双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺})\text{OAc}$  的乙醇和二氯甲烷混合溶液中, 20

℃密封搅拌 3 h 后, 40℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸乙酯, 搅拌 60 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 I-B。

#### 实施例 I-3

- 5 称取 1.0 g 的 SBA-16, 置于 6 mL 含 400 mg Al(N,N'-二亚水杨基-1,2-环乙二胺)OAc 的甲醇溶液中, 20℃密封搅拌 4 h 后, 30℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸乙酯, 搅拌 60 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 I-C。

#### 实施例 I-4

- 10 称取 1.0 g 的 FDU-1, 置于 6 mL 含 500 mg Cr(N,N'-双(3-叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二胺)OAc 的甲醇和乙醇混合溶液中, 30℃密封搅拌 4 h 后, 40℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入 2 mL 甲苯, 2 mg 对甲苯磺酸和 20 mmol 三甲氧基丙基硅烷回流过夜, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 I-D。

- 15 实施例 I-5

称取 1.0 g 的 KIT-5, 置于 8 mL 含 600 mg Cu(N,N'-双(3-叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺)的乙醇溶液中, 30℃密封搅拌 3 h 后, 50℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入 2 mL 甲苯, 2 mg 对甲苯磺酸和 20 mmol 三甲氧基丙基硅烷回流过夜, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 I-E。

- 20 实施例 I-6

称取 1.0 g 的 AMS-8, 置于 10 mL 含 700 mg Ni(N,N'-双(5-叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二胺)的乙醇溶液中, 30℃密封搅拌 3 h 后, 50℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入 2 mL 甲苯, 2 mg 对甲苯磺酸和 20 mmol 三甲氧基丙基硅烷回流过夜, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 I-F。

- 25 对比例 I-1

称取 1.0 g 的 SBA-16, 置于 6 mL 含 400 mg Co(N,N'-二亚水杨基-1,2-环己二胺)OTs 的甲醇溶液中, 20℃密封搅拌 4 h 后, 30℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸乙酯, 搅拌 60 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 I-G。

- 30 实施例 I-7

称取 1.32 g 的环氧乙烷, 在温度为 20℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2:1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1:1000 以及反应时间为 7 h

条件下，考察催化剂 I-A 的性能，结果见表 I-1。

实施例 I-8

回收实施例 I-7 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-7 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-1。

5 实施例 I-9

回收实施例 I-8 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-7 和 I-8 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-1。

实施例 I-10

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 ℃、压力为 1.0 MPa、水比  
10 为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 I-B 的性能，结果见表 I-1。

实施例 I-11

回收实施例 I-10 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-10 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-1。

15 实施例 I-12

回收实施例 I-11 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-10 和 11 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-1。

实施例 I-13

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 ℃、压力为 1.0 MPa、水比  
20 为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 I-C 的性能，结果见表 I-1。

实施例 I-14

回收实施例 I-13 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-13 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-1。

25 实施例 I-15

回收实施例 I-14 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-13 和 14 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-1。

表 I-1 催化剂 I-A、I-B、I-C 的循环使用性

| 催化剂 | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) | 循环 2 次乙二醇产率(%) |
|-----|------------|----------------|----------------|
| I-A | 94         | 79             | 69             |
| I-B | 94         | 78             | 68             |
| I-C | 92         | 76             | 66             |

## 实施例 I-16

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 6 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h  
5 条件下，考察催化剂 I-D 的性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-17

回收实施例 I-16 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-16 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-18

10 回收实施例 I-17 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-16 和 17 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-19

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 6 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h  
15 条件下，考察催化剂 I-E 的性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-20

回收实施例 I-19 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-19 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-21

20 回收实施例 I-20 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-19 和 20 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-22

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 6 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h  
25 条件下，考察催化剂 I-F 的性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-23

回收实施例 I-22 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-22 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-2。

## 实施例 I-24

30 回收实施例 I-23 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-22 和 23 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-2。

表 I-2 催化剂 I-D、I-E、I-F 的循环使用性

| 催化剂 | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) | 循环 2 次乙二醇产率(%) |
|-----|------------|----------------|----------------|
| I-D | 94         | 79             | 68             |
| I-E | 92         | 77             | 67             |
| I-F | 93         | 78             | 68             |

#### 实施例 I-25

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比  
5 为 2:1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 1000 以及反应时间为 7 h  
条件下，考察催化剂 I-D 的性能，结果见表 I-3。

#### 实施例 I-26

回收实施例 I-25 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-25 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-3。

#### 10 实施例 I-27

回收实施例 I-26 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-25 和 26 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-3。

#### 实施例 I-28

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比  
15 为 2:1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 1000 以及反应时间为 7 h  
条件下，考察催化剂 I-E 的性能，结果见表 I-3。

#### 实施例 I-29

回收实施例 I-28 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-28 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-3。

#### 20 实施例 I-30

回收实施例 I-29 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-28 和 29 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-3。

#### 实施例 I-31

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比  
25 为 2:1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 1000 以及反应时间为 7 h  
条件下，考察催化剂 I-F 的性能，结果见表 I-3。

#### 实施例 I-32

回收实施例 I-31 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施

例 I-31 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-3。

实施例 I-33

回收实施例 I-32 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-31 和 32 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-3。

5

表 I-3 催化剂 I-D、I-E、I-F 的循环使用性

| 催化剂 | 首次丙二醇产率(%) | 循环 1 次丙二醇产率(%) | 循环 2 次丙二醇产率(%) |
|-----|------------|----------------|----------------|
| I-D | 93         | 78             | 67             |
| I-E | 91         | 75             | 64             |
| I-F | 92         | 77             | 66             |

实施例 I-34

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比  
10 为 8 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 500 以及反应时间为 4 h  
条件下，考察催化剂 I-A 的性能，结果见表 I-4。

实施例 I-35

回收实施例 I-34 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-34 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-4。

15

实施例 I-36

回收实施例 I-35 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-34 和 35 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-4。

实施例 I-37

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比  
20 为 8 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 500 以及反应时间为 4 h  
条件下，考察催化剂 I-B 的性能，结果见表 I-4。

实施例 I-38

回收实施例 I-37 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-37 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-4。

25

实施例 I-39

回收实施例 I-38 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施  
例 I-37 和 38 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-4。

实施例 I-40

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 8 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h 条件下，考察催化剂 I-C 的性能，结果见表 I-4。

实施例 I-41

5 回收实施例 I-40 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-40 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-4。

实施例 I-42

回收实施例 I-41 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 I-40 和 41 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-4。

10

表 I-4 催化剂 I-A、I-B、I-C 的循环使用性

| 催化剂 | 首次丙二醇产率(%) | 循环 1 次丙二醇产率(%) | 循环 2 次丙二醇产率(%) |
|-----|------------|----------------|----------------|
| I-A | 93         | 77             | 68             |
| I-B | 93         | 76             | 67             |
| I-C | 92         | 76             | 66             |

对比例 I-2

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 ℃、压力为 1.0 MPa、水比  
15 为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 I-G 的性能，结果见表 I-5。

对比例 I-3

回收对比例 I-2 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与对比例 I-2 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 I-5。

20

表 I-5 催化剂 I-G 的循环使用性

| 催化剂 I- | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) |
|--------|------------|----------------|
| G      | 96         | 44             |

实施例 II-1

称取 0.50 g 的 F127，0.6 g 的均三甲苯和 2.5 g 的 KCl 于 16 ℃ 下  
25 溶解到 30 mL 2 M HCl 水溶液中，搅拌 2 h；加入 2.08 g 的 TEOS，继续在 16 ℃ 下搅拌 24 h 后置于 100 ℃ 烘箱中水热 24 h。取出洗涤干燥

后，于 550 °C 煅烧 6 h 得纳米笼基体材料 FDU-12。称取 0.344 g 的六氟锑酸银和 0.492 g 的  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})$ ，溶解于 40 mL 二氯甲烷中，室温避光敞口搅拌 12 h，用硅藻土进行多次抽滤，收集滤液旋干得活性中心  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})\text{SbF}_6$ 。1.0g 的  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{OTs}$  溶解到 40 ml 的二氯甲烷，再置于分液漏斗中用 40ml 的饱和氯化钠洗涤三次，硫酸钠干燥，去除溶剂后将得到的固体悬浮于戊烷中，过滤，得活性中心  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{Cl}$ 。称取 1.0 g 的 FDU-12，置于 4 mL 含 40 mg  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})\text{SbF}_6$  和 60 mg  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{Cl}$  的二氯甲烷溶液中，20°C 密封搅拌 2 h 后，20°C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-A。

#### 实施例 II-2

称取 1.0 g 的 SBA-6，置于 4 mL 含 100 mg  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺})\text{SbF}_6$  和 200 mg  $\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环己二胺})\text{F}$  的乙醇和二氯甲烷混合溶液中，20°C 密封搅拌 3 h 后，40°C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸乙酯，搅拌 60 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-B。

#### 实施例 II-3

称取 1.0 g 的 SBA-16，置于 6 mL 含 300 mg  $\text{Ga}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{SbF}_6$  和 100 mg  $\text{Al}(\text{N},\text{N}'\text{-双(3-叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺})\text{Br}$  的甲醇溶液中，20°C 密封搅拌 4 h 后，30°C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸乙酯，搅拌 60 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-C。

#### 实施例 II-4

称取 1.0 g 的 FDU-1，置于 8 mL 含 300 mg  $\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{SbF}_6$  和 200 mg  $\text{Cr}(\text{N},\text{N}'\text{-双(5-叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺})\text{I}$  的甲醇和乙醇混合溶液中，30°C 密封搅拌 4 h 后，40°C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入 2 mL 甲苯，2 mg 对甲苯磺酸和 20 mmol 三甲氧基丙基硅烷回流过夜，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-D。

#### 对比例 II-1

称取 1.0 g 的 FDU-12，置于 4 mL 含 100 mg  $\text{Co}(\text{N},\text{N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{Cl}$  的二氯甲烷溶液中，20°C 密封搅拌 2 h 后，20°C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-A。

基-1,2-环己二胺) $\text{SbF}_6$ 的二氯甲烷溶液中，20℃密封搅拌 2 h 后，20℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-E。对比例 II-2

称取 1.0 g 的 FDU-12，置于 4 mL 含 100 mg  $\text{Co}(\text{N,N}'\text{-二亚水杨基-1,2-环乙二胺})\text{Cl}$  的二氯甲烷溶液中，20℃密封搅拌 2 h 后，20℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 II-F。

#### 实施例 II-5

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2:1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1:1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 II-A 的性能，结果见表 II-1。

#### 实施例 II-6

回收实施例 II-5 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-5 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-1。

#### 实施例 II-7

回收实施例 II-6 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-5 和 6 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-1。

#### 实施例 II-8

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2:1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1:1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 II-B 的性能，结果见表 II-1。

#### 实施例 II-9

回收实施例 II-8 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-8 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-1。

#### 实施例 II-10

回收实施例 II-8 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-8 和 9 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-1。

表 II-1 催化剂 II-A、II-B 的循环使用性

| 催化剂  | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) | 循环 2 次乙二醇产率(%) |
|------|------------|----------------|----------------|
| II-A | 95         | 90             | 84             |
| II-B | 93         | 88             | 81             |

实施例 II-11

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 6 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h 条件下，考察催化剂 II-C 的性能，结果见表 II-2。

实施例 II-12

回收实施例 II-11 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-11 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-2。

10 实施例 II-13

回收实施例 II-12 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-11 和 12 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-2。

实施例 II-14

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 6 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h 条件下，考察催化剂 II-D 的性能，结果见表 II-2。

实施例 II-15

回收实施例 II-14 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-14 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-2。

20 实施例 II-16

回收实施例 II-15 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-14 和 15 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-2。

表 II-2 催化剂 II-C、II-D 的循环使用性

| 催化剂  | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) | 循环 2 次乙二醇产率(%) |
|------|------------|----------------|----------------|
| II-C | 94         | 89             | 83             |
| II-D | 93         | 87             | 80             |

25

实施例 II-17

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 II-C 的性能，结果见表 II-3。

实施例 II-18

5 回收实施例 II-17 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-17 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-3。

实施例 II-19

回收实施例 II-18 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-17 和 18 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-3。

10 实施例 II-20

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 II-D 的性能，结果见表 II-3。

实施例 II-21

15 回收实施例 II-20 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-20 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-3。

实施例 II-22

回收实施例 II-21 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-21 和 22 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-3。

20

表 II-3 催化剂 II-C、II-D 的循环使用性

| 催化剂  | 首次丙二醇产率(%) | 循环 1 次丙二醇产率(%) | 循环 2 次丙二醇产率(%) |
|------|------------|----------------|----------------|
| II-C | 92         | 87             | 81             |
| II-D | 91         | 85             | 79             |

实施例 II-23

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比  
25 为 8 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 500 以及反应时间为 4 h 条件下，考察催化剂 II-A 的性能，结果见表 II-4。

实施例 II-24

回收实施例 II-23 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-23 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-4。

实施例 II-25

回收实施例 II-24 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-23 和 24 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-4。

实施例 II-26

5 称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 8 : 1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h 条件下，考察催化剂 II-B 的性能，结果见表 II-4。

实施例 II-27

10 回收实施例 II-26 中用过一次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-26 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-4。

实施例 II-28

回收实施例 II-27 中用过两次的催化剂，不经活化再生，在与实施例 II-26 和 27 相同的催化条件下，考察其催化性能，结果见表 II-4。

15 表 II-4 催化剂 II-A、II-B 的循环使用性

| 催化剂  | 首次丙二醇产率(%) | 循环 1 次丙二醇产率(%) | 循环 2 次丙二醇产率(%) |
|------|------------|----------------|----------------|
| II-A | 94         | 89             | 83             |
| II-B | 93         | 87             | 81             |

对比例 II-3

20 称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 II-E 的性能，结果见表 II-5。

对比例 II-4

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 °C、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 II-F 的性能，结果见表 II-5。

25

表 II-5 催化剂 II-E、II-F 的性能

| 催化剂  | 首次乙二醇产率(%) |
|------|------------|
| II-E | 12         |
| II-F | 63         |

## 实施例 III-1

称取 0.50 g 的 F127, 0.6 g 的均三甲苯和 2.5 g 的 KCl 于 16 °C 下溶解到 30 mL 2 M HCl 水溶液中, 搅拌 2 h; 加入 2.08 g 的 TEOS, 继续  
5 续在 16 °C 下搅拌 24 h 后置于 100 °C 烘箱中水热 24 h。取出洗涤干燥后, 于 550 °C 煅烧 6 h 得纳米笼基体材料 FDU-12。称取 0.331 g 的二茂铁六氟磷酸和 0.492 g 的 Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺), 溶解于 15 mL 二氯甲烷和 15 mL 乙腈的混合溶液中, 室温敞口搅拌 12 h, 将溶剂旋去, 用正己烷充分洗涤干燥后得活性中心 Co(N,N' -二亚水杨  
10 基-1,2-环己二胺)PF<sub>6</sub>。称取 1.0 g 的 FDU-12, 置于 6 mL 含 100 mg Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)PF<sub>6</sub> 的二氯甲烷溶液中, 20 °C 密封搅拌 2 h 后, 20 °C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯, 搅拌 40 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 III-A。

## 15 实施例 III-2

称取 1.0 g 的 SBA-6, 置于 6 mL 含 100 mg Fe(N,N' -双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺)PF<sub>6</sub> 的二氯甲烷溶液中, 20 °C 密封搅拌 2 h 后, 20 °C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯, 搅拌  
40 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 III-B。

## 20 实施例 III-3

称取 1.0 g 的 SBA-16, 置于 6 mL 含 100 mg Ga(N,N' -二亚水杨基-1,2-环乙二胺)PF<sub>6</sub> 的二氯甲烷溶液中, 20 °C 密封搅拌 2 h 后, 20 °C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯, 搅拌 40 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 III-C。

## 25 实施例 III-4

称取 1.0 g 的 FDU-1, 置于 6 mL 含 100 mg Al(N,N' -双(3-叔丁基亚水杨基)-1,2-环乙二胺)PF<sub>6</sub> 的二氯甲烷溶液中, 20 °C 密封搅拌 2 h 后, 20 °C 敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯, 搅拌 40 min 后, 加入乙醇, 离心分离, 充分洗涤, 干燥得催化剂 III-D。

## 30 实施例 III-5

称取 1.0 g 的 KIT-5, 置于 6 mL 含 100 mg Cr(N,N' -双(5-叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二胺)PF<sub>6</sub> 的二氯甲烷溶液中, 20 °C 密封搅拌 2 h 后,

20 ℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 III-E。

实施例 III-6

称取 1.0 g 的 SBA-16，置于 6 mL 含 100 mg Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)BF<sub>4</sub> 的二氯甲烷溶液中，20 ℃密封搅拌 2 h 后，20 ℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 III-F。

对比例 III-1

称取 1.0 g 的 SBA-16，置于 6 mL 含 100 mg Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)OTs 的二氯甲烷溶液中，20 ℃密封搅拌 2 h 后，20 ℃敞口搅拌至溶剂挥发干。加入预水解的正硅酸甲酯，搅拌 40 min 后，加入乙醇，离心分离，充分洗涤，干燥得催化剂 III-G。

实施例 III-7~15

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 III-A、III-B、III-C 的性能。再将用过的催化剂 III-A、III-B、III-C 离心回收，不经过活化再生直接在相同条件下用于下次催化反应（如此循环两次），结果见表 III-1。

表 III-1 催化剂 III-A、III-B、III-C 的循环使用性

| 催化剂   | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) | 循环 2 次乙二醇产率(%) |
|-------|------------|----------------|----------------|
| III-A | ≥ 97       | ≥ 94           | ≥ 89           |
| III-B | ≥ 96       | ≥ 93           | ≥ 88           |
| III-C | ≥ 96       | ≥ 93           | ≥ 87           |

实施例 III-16~24

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 40 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 6 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 500 以及反应时间为 4 h 条件下，考察催化剂 III-D、III-E、III-F 的性能。再将用过的催化剂 III-D、III-E、III-F 离心回收，不经过活化再生直接在相同条件下用于下次催化反应（如此循环两次），结果见表 III-2。

表 III-2 催化剂 III-D、III-E、III-F 的循环使用性

| 催化剂   | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) | 循环 2 次乙二醇产率(%) |
|-------|------------|----------------|----------------|
| III-D | ≥ 95       | ≥ 92           | ≥ 85           |
| III-E | ≥ 94       | ≥ 91           | ≥ 84           |
| III-F | ≥ 95       | ≥ 92           | ≥ 86           |

## 实施例 III-25~33

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 40 °C、压力为 1.0 MPa、水比  
 5 为 2:1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 1000 以及反应时间为 7 h  
 条件下，考察催化剂 III-D、III-E、III-F 的性能。再将用过的催化剂 III-D、  
 III-E、III-F 离心回收，不经过活化再生直接在相同条件下用于下次催  
 化反应（如此循环两次），结果见表 III-3。

10 表 III-3 催化剂 III-D、III-E、III-F 的循环使用性

| 催化剂   | 首次丙二醇产率(%) | 循环 1 次丙二醇产率(%) | 循环 2 次丙二醇产率(%) |
|-------|------------|----------------|----------------|
| III-D | ≥ 94       | ≥ 91           | ≥ 83           |
| III-E | ≥ 93       | ≥ 90           | ≥ 83           |
| III-F | ≥ 94       | ≥ 90           | ≥ 84           |

## 实施例 III-34-42

称取 1.74 g 的环氧丙烷，在温度为 60 °C、压力为 1.0 MPa、水比  
 为 8:1、催化剂和环氧丙烷物质的量比为 1: 500 以及反应时间为 4 h  
 15 条件下，考察催化剂 III-A、III-B、III-C 的性能。再将用过的催化剂 III-A、  
 III-B、III-C 离心回收，不经过活化再生直接在相同条件下用于下次催  
 化反应（如此循环两次），结果见表 III-4。

表 III-4 催化剂 III-A、III-B、III-C 的循环使用性

| 催化剂   | 首次丙二醇产率(%) | 循环 1 次丙二醇产率(%) | 循环 2 次丙二醇产率(%) |
|-------|------------|----------------|----------------|
| III-A | ≥ 96       | ≥ 93           | ≥ 88           |
| III-B | ≥ 95       | ≥ 92           | ≥ 86           |
| III-C | ≥ 95       | ≥ 93           | ≥ 87           |

对比例 III-2-3

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察活性中心 Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)PF<sub>6</sub> 和  
5 Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)OTs 作为均相催化剂的性能，结果见表 III-5。

表 III-5 活性中心 Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)PF<sub>6</sub> 和 Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)OTs 作为均相催化剂的性能

| 催化剂                                     | 乙二醇产率(%) |
|-----------------------------------------|----------|
| Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)PF <sub>6</sub> | ≥ 85     |
| Co(N,N' -二亚水杨基-1,2-环己二胺)OTs             | ≥ 92     |

10

对比例 III-4

称取 1.32 g 的环氧乙烷，在温度为 20 ℃、压力为 1.0 MPa、水比为 2 : 1、催化剂和环氧乙烷物质的量比为 1 : 1000 以及反应时间为 7 h 条件下，考察催化剂 III-G 的性能。再将用过的催化剂 III-G 离心回收，  
15 不经过活化再生直接在相同条件下用于下次催化反应，结果见表 III-6。

表 III-6 催化剂 III-G 的循环使用性

| 催化剂   | 首次乙二醇产率(%) | 循环 1 次乙二醇产率(%) |
|-------|------------|----------------|
| III-G | ≥ 97       | ≥ 45           |

## 权 利 要 求

1. 一种纳米笼限域催化剂，其特征在于，所述催化剂具有式(I-1)和/或(I-2)的活性中心：

5         $M(\text{Salen1})X$         (I-1)

$M'(\text{Salen2})$         (I-2)

         从而使得该催化剂具有式(I)：

$\text{NC}-m[M(\text{Salen1})X]-n[M'(\text{Salen2})]$         (I)

         其中：

10        NC 为具有纳米笼结构的材料，

         每次出现的 M 独立地选自 Co 离子，Fe 离子，Ga 离子，Al 离子，Cr 离子及其混合；每次出现的 M' 独立地选自 Cu 离子，Ni 离子及其混合；

         m 为 0-100 的整数，n 为 0-100 的整数；条件是 m 和 n 中至少一个  
15        不为 0；

         每次出现的 Salen1 和 Salen2 各自独立地为 Shiff 碱类衍生物；

         X 为轴阴离子，每次出现的 X 独立地选自取代或未取代的醋酸根、取代或未取代的苯磺酸根、取代或未取代的苯甲酸根， $F^-$ ， $Cl^-$ ， $Br^-$ ， $I^-$ ， $SbF_6^-$ ， $PF_6^-$ ， $BF_4^-$  及其混合；条件是：

20        (1) X 为取代或未取代的醋酸根、取代或未取代的苯磺酸根、或取代或未取代的苯甲酸根时，M 不为 Co 离子，或者

         (2) X 为  $F^-$ ， $Cl^-$ ， $Br^-$ ，或  $I^-$  时，m 不小于 2，且至少一个式(I-1)中的 X 为  $SbF_6^-$ 。

         2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，每个式(I-1)中出现的 M 独立地选自  $Co^{3+}$ ， $Fe^{3+}$ ， $Ga^{3+}$ ， $Al^{3+}$ ， $Cr^{3+}$  及其混合，和/或每个  
25        式(I-2)中出现的 M' 独立地选自  $Cu^{2+}$ ， $Ni^{2+}$  及其混合。

         3. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，m 为 0-20，优选 0-10，还优选 0-5，例如 0-2。

         4. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，n 为 0-10，优选  
30        0-5，还优选 0-3，例如 0-1。

         5. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，m 为 0-2，n 为 0-1。

         6. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，m 为 1，且 n 为 0，

X 选自取代或未取代的醋酸根、取代或未取代的苯磺酸根、取代或未取代的苯甲酸根,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  和  $\text{BF}_4^-$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, m 为 2, n 为 0-1, 每个式(I-1)的  $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  不同以形成式(II)的催化剂:

5  $\text{NC}-[\text{M}(\text{Salen1})\text{X}]-[\text{M}(\text{Salen1})\text{X}]-n[\text{M}'(\text{Salen2})]$  (II);

优选地, m 为 2, n 为 0, 每个  $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  不同以形成式(II-1)的催化剂

$\text{NC}-[\text{M}(\text{Salen1})\text{X}]-[\text{M}(\text{Salen1})\text{X}]$  (II-1),

式(II)或(II-1)中, 每个 M 不同且独立地选自  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  
10  $\text{Cr}^{3+}$ , 每个 Salen1 相同或不同。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂, 其特征在于其中一个 X 为  $\text{SbF}_6^-$ , 另一个 X 为  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, m 为 2 或更大, 每个式(I-1)的  $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  不同。

15 10. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, n 为 2 或更大, 每个式(I-2)的  $\text{M}'(\text{Salen2})$  不同。

11. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, 所述 NC 为具有纳米笼结构的介孔二氧化硅纳米颗粒或者具有纳米笼结构的有机杂化的介孔二氧化硅纳米颗粒。

20 12. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, 所述 NC 选自 SBA-6, SBA-16, FDU-1, FDU-12, KIT-5 和 AMS-8。

13. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于, 所述 Shiff 碱类衍生物为 N,N'-二亚水杨基-1,2-环己二胺或取代的 N,N'-二亚水杨基-1,2-环己二胺。

25 14. 一种纳米笼限域催化剂, 其特征在于, 所述催化剂具有式(II-3):

$\text{NC}-[\text{Co}(\text{Salen1})\text{SbF}_6-\text{M}(\text{Salen1})\text{X}]$  (II-3),

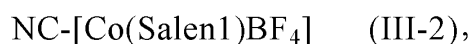
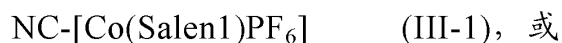
其中, NC、Salen1 各自独立地如前述权利要求任一项中所定义; X 选自  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 和  $\text{I}^-$ ; 且 M 选自  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ 。

15. 一种纳米笼限域催化剂, 其特征在于, 所述催化剂具有式(II-4):

30  $\text{NC}-[\text{M}(\text{Salen1})\text{SbF}_6-\text{Co}(\text{Salen1})\text{X}]$  (II-4),

其中, NC、Salen1 各自独立地如前述权利要求任一项中所定义; X 选自  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 和  $\text{I}^-$ ; 且 M 选自  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ 。

16. 一种纳米笼限域催化剂,其特征在于,所述催化剂具有式(III-1)或(III-2):



5 其中, NC、Salen1 各自独立地如前述权利要求任一项中所定义。

17. 一种纳米笼限域催化剂的制备方法, 包括以下步骤:

将活性中心  $\text{M}(\text{Salen1})\text{X}$  或  $\text{M}'(\text{Salen2})$ 、纳米笼材料 NC 加入溶剂中, 搅拌; 移除溶剂; 封装, 得纳米笼限域催化剂。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 M 包括  
10  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , M'包括  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ; Salen1 和 Salen2 为 Schiff 碱类衍生物, X 为轴阴离子, 所述 X 包括醋酸根、苯磺酸根、苯甲酸根、取代的醋酸根、取代的苯磺酸根、取代的苯甲酸根,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ 。

19. 根据权利要求 17 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的溶剂  
15 包括二氯甲烷、乙醇、和甲醇中的至少一种。

20. 权利要求 1-16 任一所述催化剂或采用权利要求 17-20 任一所述制备方法制得的催化剂在环氧烷烃水合制二醇反应中的用途。