

一种丙烯环氧化催化剂的制备方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种丙烯环氧化催化剂的制备方法、制得的催化剂及其在催化丙烯环氧化制备环氧丙烷反应中的用途。

背景技术

以乙苯过氧化氢(EBHP)为氧化剂的乙苯共氧化工艺(PO/SM)和以异丙苯过氧化氢(CHP)为氧化剂的 CHP 工艺是生产环氧丙烷的两种重要工艺;这两种工艺克服了氯醇法的腐蚀大、污水多等缺点,具有产品成本低和环境污染较小等优点。

非均相 PO/SM 工艺环氧化工序所用催化剂为 Ti-SiO₂ 复合氧化物,美国公开专利 US3829392、US2003166951,中国公开专利 CN1894030A、CN1720100A 公开其制备方法为:先将硅胶载体进行干燥处理,然后用 N₂ 或其它惰性气体将卤化钛蒸汽带入反应管中与硅胶发生化学反应(该步骤称为化学气相沉积),高温焙烧,水洗除 Cl、最后硅烷化得到催化剂。CHP 工艺所用催化剂也为 Ti-SiO₂ 复合氧化物,美国公开专利 US6211388 和 US5744619 公开其制备方法为溶胶凝胶法:将硅源与钛源分别溶解在醇溶剂中,并加入季铵离子(如十六烷基溴化铵)作为模板剂,经水解、聚合、老化形成凝胶、再高温焙烧、破碎成型和硅烷化处理得到催化剂。化学气相沉积法制备的催化剂钛活性物种在 SiO₂ 表面分散性不好,而且容易形成游离的 TiO₂,导致氧化剂无效分解,降低 PO 的选择性。溶胶凝胶法相比气相沉积法可以使不同组分在分子水平相互混溶,得到纳米相区甚至分子态分散的钛活性中心。但是溶胶凝胶法最大的缺点之一是在制备过程中需要加入价格昂贵的季铵盐作为模板剂,一般还需要通过高温焙烧除去模板剂,模板剂不可回收,造成催化剂成本较高。同时,这两种方法共同的缺点是制备步骤比较冗长,制备条件要求也比较高,生产成本高。

另外,为改善催化剂性能,CN106964337A 公开了一种 Ti-Mo-SiO₂

环氧化催化剂，分两步将 Ti 和 Mo 负载在硅胶载体上，将 Mo 负载在硅胶载体上后还需要用有机溶剂将溶解 Mo 源的溶剂清洗掉；并且由于硅胶载体比表面积较大，孔径较小，使得清洗 Mo 源的溶剂时很难将所用溶剂清洗干净，进而影响催化剂性能；同时溶剂回用时还需要分离，步骤繁琐，经济性差。

基于现有的环氧化催化剂的缺陷，需要开发一种对 PO 选择性高且制造步骤简洁的新的催化剂制备方法。。

发明内容

本发明的目的在于提供一种丙烯环氧化催化剂的制备方法，该方法的制备过程简单，并且制得的催化剂活性好，对 PO 选择性高。

为实现上述发明目的，本发明采用的技术方案如下：

一种丙烯环氧化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将钛酸酯和钼酸铵溶解于低碳醇中，并与硅胶载体混合后进行旋蒸处理以脱除低碳醇，得到催化剂前驱体；

(2) 将步骤 (1) 得到的催化剂前驱体进行升温焙烧，得到氧化物催化剂；

(3) 利用硅烷化试剂对步骤 (2) 得到的氧化物催化剂进行硅烷化处理得到所述丙烯环氧化催化剂。

在本发明的步骤 (1) 中，将钛酸酯和钼酸铵溶解于低碳醇中，从而可以得到含有钛和钼的醇溶液，其中，所用钛酸酯可以是钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯和钛酸四异丁酯中的一种或多种。在一种实施方式中，所述钛酸酯中元素 Ti 的量为步骤 (1) 中硅胶质量的 2~5%，例如 2.2%、3%、4% 或 4.8%，钛酸酯在低碳醇中的浓度为 1~10%，例如 1.1~9.9%，优选 2-8%，比如 3%、5% 或 7%。

在本发明的步骤 (1) 中，所述低碳醇可以是本领域熟知的那些，以便于旋蒸脱除，例如 C1-C4，比如甲醇、乙醇、异丙醇等，在更优的条件下所示低碳醇中水含量应该尽可能低些，比如 <10ppm 或为无水醇。

在本发明的步骤 (1) 中，选择与钛酸酯以及硅胶相容性好的钼酸铵

作为钼源溶解于低碳醇中，在一种实施方式中，所得醇溶液中，Mo 与 Ti 的摩尔比可以为 0.05~0.2:1，比如 0.06:1、0.1:1、0.15:1 或 0.18:1。研究发现加入一定量的钼酸铵作为钼源对催化剂改性 (Mo 在催化剂中以氧化物 MoO_3 形式存在，有些 Mo 和 Ti 一样进入到 SiO_2 的骨架中) 效果佳，有利于更好地与 Ti 协同作用以提高了催化剂对 PO 的选择性和对过氧化物的转化率，且钼用量少。

在本发明的步骤 (1) 中，采用硅胶作为催化剂中无定型二氧化硅前体，在醇溶液的旋蒸过程中可以实现良好的浸渍效果，Mo 和 Ti 在硅胶载体上的分散效果好。本发明中所用硅胶载体 (也即硅胶) 为本领域熟知，在一种实施方式中，所述步骤 (1) 硅胶载体的球形当量直径为 0.5~3mm，比如 1mm 或 2mm，比表面积在 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上，比如 $800\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ ；这类硅胶具有发达的空隙，有利于活性物种的分散，例如其平均孔径为 2~10nm，比如 2~3nm；另外，所述硅胶中钠和铁等金属元素应尽量低些，例如以氧化物形式计，NaO 含量 $< 50\text{ppm}$ ，氧化铁含量 $< 50\text{ppm}$ 。

本发明的步骤 (1) 所采用的旋蒸处理为本领域所熟知，例如采用旋转蒸发仪或其他旋蒸设备进行的旋转蒸发处理，其转速可以为 10~100 转/min，也可以在抽真空的条件下进行旋转蒸发处理，例如可以将压力控制在 100~50Kpa、温度可以为 50~70°C，以脱除低碳醇溶剂；随着溶剂低碳醇的蒸发，活性组分逐渐分散在硅胶表面，在硅胶表面的分散效果好。蒸发的低碳醇可以冷凝回收，重复使用，进一步降低成本。

在本发明的步骤 (2) 中，将步骤 (1) 得到的催化剂前驱体进行升温焙烧，以使其中的钛酸酯、钼酸铵和硅胶分解。根据本发明的制备方法，优选地，所述催化剂前驱体在氨气气氛下进行升温焙烧，研究发现，在氨气气氛下进行升温焙烧不仅可以对催化剂前驱体进行扩孔形成更多孔道结构，以使更多活性物种如 Ti 暴露，提高催化活性，更令人惊喜的是，焙烧后 N 可以进入 SiO_2 骨架中，与 Mo 和 Ti 协同作用提高了催化剂对 PO 的选择性。在一种实施方式中，焙烧处理后所得氧化物催化剂中 N 含量 (也即进入 SiO_2 骨架中的 N) 大于 0.2wt%，比如 0.25wt%、0.29wt%、0.47wt% 或 0.5wt%。

在一种实施方式中，步骤（2）中的升温焙烧为在氨气气氛中两段程序升温焙烧，先在 NH_3 空速为 $2\sim 5\text{h}^{-1}$ ，比如 2.5h^{-1} 、 3h^{-1} 或 4h^{-1} 下升温至 $140\sim 160^\circ\text{C}$ ，比如 $148^\circ\text{C}\sim 155^\circ\text{C}$ 或 150°C ，焙烧 $1\sim 3\text{h}$ 比如 2h （即第一段焙烧）；然后在 NH_3 流量 $0.4\sim 2\text{h}^{-1}$ ，比如 0.5h^{-1} 、 1.25h^{-1} 或 1.5h^{-1} 下升温至 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 比如 500°C 或 550°C ，焙烧 $2\sim 5\text{h}$ 比如 3h 或 4h （即第二段焙烧）。升温速率并未特别要求，例如可以采用 $1\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行升温。其中，“氨气空速”是指单位时间的氨气流量除以硅胶载体质量的值。

上述过程中，先进行的第一段焙烧有利于对催化剂前驱体进行扩孔，扩孔的目的是使催化剂形成一定的孔道结构，使更多活性 Ti 物种暴露，促进反应物接触到活性中心；扩孔得到的催化剂平均孔径可以达到 $7.9\sim 12\text{nm}$ ；另外有利于避免采用氨水或铵盐水或碱金属溶液扩孔时溶液中的水会造成已经形成的骨架 Ti 物种变成游离的 TiO_2 ，进而降低催化剂对 PO 的选择性；后进行的第二段焙烧有利于使 Ti、Mo 进入载体 SiO_2 骨架中，形成活性中心，并固定活性组分，同时更有益的是，在氨气气氛中，N 可以进入 SiO_2 骨架中，N 可以与 Mo 和 Ti 协同作用提高了催化剂对 PO 的选择性。

在本发明的步骤（3）中，利用硅烷化试剂对步骤 2）产物中残留的羟基进行硅烷化处理，提高催化剂表面疏水性，所述硅烷化试剂可以为本领域常用的硅烷化试剂，比如可以为六甲基二硅胺烷、三甲基硅烷基二乙胺或三甲硅烷基咪唑，用量为硅胶载体质量的 $5\sim 15\text{wt}\%$ ，比如 $8\text{wt}\%$ 或 $12\text{wt}\%$ ；具体的硅烷化处理过程可以是：用 N_2 将硅烷化试剂（比如六甲基二硅胺烷）蒸汽带入反应管中，进行硅烷化处理，硅烷化温度为 $200\sim 300^\circ\text{C}$ ，硅烷化时间为 $120\sim 180\text{min}$ ；发生的化学反应为：



以提高催化剂表面的疏水性，降低催化剂对过氧化物的分解能力，提高催化剂对 PO 的选择性。

本发明还提供了上述制备方法制备的丙烯环氧化催化剂在催化丙烯环氧化反应中的用途；例如，所述丙烯环氧化反应为丙烯与作为氧化剂

的异丙苯过氧化氢反应制备环氧丙烷的反应；优选地，反应时，丙烯与异丙苯过氧化氢的摩尔比为 5~7:1，质量空速为 2~3.5hr⁻¹。起始反应时，温度可以较低，例如 50~60℃，可以根据 CHP 转化率（保证 CHP 转化率>99%）逐渐升高反应温度。

本发明具有以下技术效果：

(1) 本发明制备步骤简单，不使用模板剂，工艺条件不苛刻，控制条件容易，容易实现工业化；

(2) 本发明中溶剂低碳醇容易回收重复利用，减少废液，降低成本；

(3) 本发明中的催化剂前驱体在氨气气氛焙烧时，即可以扩孔，又可以对催化剂进行改性，N 可以进入 SiO₂ 骨架中，N 可以与 Mo 和 Ti 协同作用提高了催化剂对 PO 的选择性。

具体实施方式

为了更好地理解本发明，下面结合实施例进一步阐明本发明内容，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

本发明中，如未特别说明，所采用的百分含量均为质量百分含量。

本发明中实施例中比表面积及孔结构测定方法为 BET 法（N₂ 物理吸附法），仪器型号为：ASP2020，美国麦克仪器公司产。

本发明中实施例中采用氧氮氢测定仪测定催化剂中 N 含量，仪器型号为：ONH836，美国 LECO 公司产。

本发明中实施例中通过气相色谱进行分析反应液及尾气吸收液中的 PO 含量，通过碘量法分析 CHP 的转化率。色谱分析条件如表 1 所示。

表 1 色谱操作条件

色谱柱	Agilent 19091N-133 (30m*250μm*0.25μm)
H ₂ 流量	35mL/min
空气流量	350mL/min
尾吹流量(N ₂)	25mL/min
加热器	270℃

柱箱	250°C
升温程序	起始温度 50°C 程序升温 50°C-100°C 15°C/min 保持 0min 100°C-250°C 20°C/min 保持 2min
进样口分流比	30:1
FID 检测器温度	270°C

通过内标法进行 PO 含量测定，液相浓度测定以 DMF 为溶剂，以 DT（二氧六环）为内标物，测定 PO 与 DT 的内标标准曲线为 $y=0.6985x-0.0046$, $R^2=0.999$ ；气相吸收液 PO 浓度测定以甲苯为内标物，测定 PO 与甲苯的内标标准曲线 $y=2.161x+0.0002$, $R^2=0.999$ 。

液相 PO 浓度 $= (0.6985 \times (A_{PO}/A_{DT}) - 0.0046) \times 0.01 \times \text{稀释倍数}$

液相 PO 含量 = 液相 PO 浓度 $\times$ 液相取样质量

气相 PO 浓度 $= (2.162 \times (A_{PO}/A_{\text{甲苯}}) + 0.0002) \times \text{甲苯质量}$

气相 PO 含量 = 气相 PO 浓度 $\times$ 吸收液总量 / 气相取样量

PO 总生成量 = 气相 PO 含量 + 液相 PO 含量

PO 的选择性 = PO 总生成量 / 理论上 CHP 所能氧化丙烯生成的 PO 量 $\times 100\%$

CHP 转化率通过碘量法进行滴定，采用滴定仪进行测定。

CHP 转化率 $= (\text{CHP 初始值} - \text{CHP 剩余量}) / \text{CHP 初始值}$

CHP 剩余量 $= (\text{滴定终点} - \text{空白}) \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 0.001 \times 0.5 \times 142 \times \text{液样总量} / \text{滴定取样量}$

实施例中所用钛酸酯为钛酸四丁酯，低碳醇为无水乙醇。

本发明实施例所用硅胶载体为博凯硅胶有限公司生产，硅胶载体的球形当量直径为 1.2mm，比表面积 852m²/g，平均孔径为 2.6nm，Na 含量约 30ppm，铁含量 27ppm。

实施例及对比例中催化剂用于丙烯环氧化制环氧丙烷工艺条件为：氧化剂为异丙苯过氧化氢（CHP），反应管内径为 24mm 固定床反应器，催化剂装填量为 20g；丙烯和 CHP 的摩尔比为 7:1，质量空速为 3.5hr⁻¹；起始反应温度：50°C，根据 CHP 转化率（保证 CHP 转化率 > 99%）逐渐

升高反应温度。

实施例 1

将 7.08g 钛酸四丁酯和 0.21g 钼酸铵溶于 200g 乙醇中，记为 a 液，然后将 40g 硅胶和 a 液混合加入旋蒸烧瓶中，开启旋蒸加热和旋转，加热温度为 50℃，旋转转速为 30 转/min，真空泵抽真空，压力为 50KPa，开始旋蒸浸渍，直至硅胶表面干燥为止，得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体加入管式炉中，设定升温速率 2℃/min，先在 NH₃ 流量 100g/h、150℃下焙烧 3h，然后 NH₃ 流量 20g/h 下升温至 450℃焙烧 3h。将焙烧后的样品进行气相硅烷化处理：在汽化罐中加入 6g 六甲基二硅胺烷，汽化罐加热温度为 130℃，用 N₂ 将六甲基二硅胺烷蒸汽带入反应管中和焙烧后的样品进行反应，N₂ 在反应管中线速度为 1cm/s，硅烷化温度为 200℃，硅烷化时间为 180min；得到的催化剂记为 TM-01。

BET 法测定 TS-01 催化剂的平均孔径为 8.9nm；氧氮氢测定仪测定催化剂中 N 含量 0.29%。对 TM-01 进行评价，连续运行 680hr，反应温度由最初 50℃升温至 60℃，取样进行气相色谱分析，CHP 转化率>99.9%，对 PO 的选择性最高达到 97.9%，平均达到 96.9%。

实施例 2

将 9.92g 钛酸四丁酯和 0.57g 钼酸铵溶于 200g 乙醇中，记为 a 液，然后将 40g 硅胶和 a 液混合加入旋蒸烧瓶中，开启旋蒸加热和旋转，加热温度为 50℃，旋转转速为 50 转/min，真空泵抽真空，压力为 60KPa，开始旋蒸浸渍，直至硅胶表面干燥为止，得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体加入管式炉中，设定升温速率 2℃/min，先在 NH₃ 流量 150g/h、150℃下焙烧 3h，然后 NH₃ 流量 40g/h 下升温至 550℃焙烧 4h。将焙烧后的样品进行气相硅烷化处理：在汽化罐中加入 4g 六甲基二硅胺烷，汽化罐加热温度为 140℃，用 N₂ 将六甲基二硅胺烷蒸汽带入反应管中和焙烧后的样品进行反应，N₂ 在反应管中线速度为 0.5cm/s，硅烷化温度为 250℃，硅烷化时间为 120min；得到的催化剂记为 TM-02。

BET 法测定 TM-02 催化剂的平均孔径为 10.1nm; 氧氮氢测定仪测定催化剂中 N 含量 0.39%。对 TM-02 进行评价, 连续运行 1200hr, 反应温度由最初 50°C 升温至 70°C, 取样进行气相色谱分析, CHP 转化率 >99.9%, 对 PO 的选择性最高达到 98.2%, 平均达到 98%。

实施例 3

将 11.33g 钛酸四丁酯和 0.98g 钼酸铵溶于 200g 乙醇中, 记为 a 液, 然后将 40g 硅胶和 a 液混合加入旋蒸烧瓶中, 开启旋蒸加热和旋转, 加热温度为 60°C, 旋转转速为 70 转/min, 真空泵抽真空, 压力为 80KPa, 开始旋蒸浸渍, 直至硅胶表面干燥为止, 得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体加入管式炉中, 设定升温速率 2°C/min, 先在 NH₃ 流量 180g/h、150°C 下焙烧 2h, 然后 NH₃ 流量 50g/h 下升温至 600°C 焙烧 2h。将焙烧后的样品进行气相硅烷化处理: 在汽化罐中加入 3.2g 六甲基二硅胺烷, 汽化罐加热温度为 150°C, 用 N₂ 将六甲基二硅胺烷蒸汽带入反应管中和焙烧后的样品进行反应, N₂ 在反应管中线速度为 0.6cm/s, 硅烷化时间为 100min; 硅烷化温度为 300°C, 得到的催化剂记为 TM-03。

BET 法测定 TM-03 催化剂的平均孔径为 11.1nm; 氧氮氢测定仪测定催化剂中 N 含量 0.44%。对 TM-03 进行评价, 连续运行 980hr, 反应温度由最初 50°C 升温至 90°C, 取样进行气相色谱分析, CHP 转化率 >99.9%, 对 PO 的选择性最高达到 97.9%, 平均达到 96.5%。

实施例 4

将 14.16g 钛酸四丁酯和 1.63g 钼酸铵溶于 200g 乙醇中, 记为 a 液, 然后将 40g 硅胶和 a 液混合加入旋蒸烧瓶中, 开启旋蒸加热和旋转, 加热温度为 70°C, 旋转转速为 100 转/min, 真空泵抽真空, 压力为 100KPa, 开始旋蒸浸渍, 直至硅胶表面干燥为止, 得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体加入管式炉中, 设定升温速率 2°C/min, 先在 NH₃ 流量 200g/h、150°C 下焙烧 2h, 然后 NH₃ 流量 80g/h 下升温至 550°C 焙烧 5h。将焙烧后的样品进行气相硅烷化处理: 在汽化罐中加入 2.6g 六甲基二硅胺烷, 汽化罐

加热温度为 140°C, 用 N₂ 将六甲基二硅胺烷蒸汽带入反应管中和焙烧后的样品进行反应, N₂ 在反应管中线速度为 0.5cm/s, 硅烷化温度为 250°C, 硅烷化时间为 120min; 得到的催化剂记为 TM-04。

BET 法测定 TM-04 催化剂的平均孔径为 11.8nm; 氧氮氢测定仪测定催化剂中 N 含量 0.47%。对 TM-04 进行评价, 连续运行 600hr, 反应温度由最初 60°C 升温至 75°C, 取样进行气相色谱分析, CHP 转化率 >99.9%, 对 PO 的选择性最高达到 97.8%, 平均达到 97.1%。

对比例 1

与实施例 2 的区别在于, 区别在于在氮气气氛中升温焙烧; 得到的催化剂记为 TS-21。

BET 法测定 TS-21 催化剂的平均孔径为 2.5nm。对 TS-21 进行评价, 连续运行 200hr, 反应温度由最初 50°C 升温至 80°C, 取样进行气相色谱分析, CHP 转化率 >99.9%, 对 PO 的选择性最高达到 13.9%, 平均达到 11%。

对比例 2

将 9.92g 钛酸四丁酯和 0.57g 钼酸铵溶于 200g 乙醇中, 记为 a 液, 然后将 40g 硅胶和 a 液混合加入旋蒸烧瓶中, 开启旋蒸加热和旋转, 加热温度为 50°C, 旋转转速为 50 转/min, 真空泵抽真空, 压力为 60KPa, 开始旋蒸浸渍, 直至硅胶表面干燥为止, 得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体加入管式炉中, 设定升温速率 2°C/min, 先在 NH₃ 流量 150g/h、150°C 下焙烧 3h, 然后 N₂ 流量 40L/h 下升温至 550°C 焙烧 4h。将焙烧后的样品进行气相硅烷化处理: 在汽化罐中加入 4g 六甲基二硅胺烷, 汽化罐加热温度为 140°C, 用 N₂ 将六甲基二硅胺烷蒸汽带入反应管中和焙烧后的样品进行反应, N₂ 在反应管中线速度为 0.5cm/s, 硅烷化温度为 250°C, 硅烷化时间为 120min; 得到的催化剂记为 TM-22。

BET 法测定 TM-22 催化剂的平均孔径为 10.1nm。氧氮氢测定仪测定催化剂中 N 未检测到。对 TM-22 进行评价, 连续运行 200hr, 反应温度

由最初 50°C 升温至 70°C, 取样进行气相色谱分析, CHP 转化率 >99.8%, 对 PO 的选择性最高达到 95.9%, 平均达到 94.4%。

权利要求书

1、一种丙烯环氧化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

将钛酸酯和钼酸铵溶解于低碳醇中，并与硅胶载体混合后进行旋蒸处理以脱除低碳醇，得到催化剂前驱体；

将步骤(1)得到的催化剂前驱体进行升温焙烧，得到氧化物催化剂；

利用硅烷化试剂对步骤(2)得到的氧化物催化剂进行硅烷化处理得到所述丙烯环氧化催化剂。

2、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤2)中，所述催化剂前驱体在氨气气氛下进行升温焙烧。

3、根据权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，钛酸酯中Ti的量为步骤(1)中硅胶载体质量的2~5wt%，钛酸酯在低碳醇中的浓度为1~10wt%；优选地，所用钛酸酯选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯和钛酸四异丁酯中的一种或多种。

4、根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，步骤1)中，钛酸酯和钼酸铵的用量之比为使元素Mo与Ti的用量摩尔比为0.05~0.2:1。

5、根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)中硅胶载体的球形当量直径为0.5~3mm，比表面积800~900m²/g；优选地，所述硅胶载体的平均孔径为2~3nm。

6、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，焙烧工艺条件为：焙烧气氛为氨气，两段程序升温，第一段焙烧温度为140°C-160°C，焙烧时间为1~3h，氨气空速为2~5h⁻¹，第二段焙烧温度为450~600°C，焙烧时间为3~5h，氨气空速为0.4~2gh⁻¹。

7、根据权利要求2或6所述的制备方法，其特征在于，步骤2)中，焙烧处理后所得氧化物催化剂中N含量大于0.2wt%，优选大于0.28wt%。

8、根据权利要求1-7中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中硅烷化试剂为六甲基二硅胺烷，硅烷化处理的温度为

200~300°C；优选地，所述硅烷化试剂的用量为 5~15wt%（以硅胶载体的质量计），硅烷化处理的时间为 60~180min。

9、根据权利要求 1-8 中任一项所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中进行旋蒸处理时，旋蒸转速 10~100 转/min，旋蒸温度为 50~70°C、压力为 50~100KPa。

10、一种根据权利要求 1-9 中任一项所述的制备方法制备的丙烯环氧化催化剂在催化丙烯环氧化反应中的用途；

优选地，所述丙烯环氧化反应为丙烯与作为氧化剂的异丙苯过氧化氢反应制备环氧丙烷的反应；进一步优选地，反应时，丙烯与异丙苯过氧化氢的摩尔比为 5~7:1，质量空速为 2~3.5hr⁻¹。