

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 37/00

C07D301/12 C04B 38/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98808060.5

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1125683C

[22] 申请日 1998.6.5 [21] 申请号 98808060.5

[30] 优先权

[32] 1997.6.6 [33] DE [31] 19723751.7

[86] 国际申请 PCT/EP98/03394 1998.6.5

[87] 国际公布 WO98/55229 德 1998.12.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.12

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·H·格罗施 U·米勒

A·瓦尔奇 N·里贝尔 W·哈德

审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 模制品及其生产方法

[57] 摘要

含至少一种多孔氧化材料的模制品, 通过包括以下步骤的方法获得: (I) 将含至少一种醇和水的混合物加入含多孔氧化材料或其两或多种的混合物的混合物中, 和 (II) 加完后将步骤 (I) 的混合物捏和、模制、干燥和焙烧。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 含至少一种沸石的模制品，通过包括以下步骤的方法获得：
 - (I) 将含至少一种醇和水的混合物和粘合剂加入含沸石或其两或多
5 种的混合物的混合物中，和
 - (II) 加完后将步骤(I)的混合物捏和、模制、干燥和焙烧。
2. 权利要求1的模制品，其中所述至少一种沸石为含钛、锆、铬、
铌、铁、或钒的沸石。
3. 权利要求2的模制品，其中所述至少一种沸石是钛硅质岩。
- 10 4. 含至少一种沸石的模制品的生产方法，包括以下步骤：
 - (I) 将含至少一种醇和水的混合物和粘合剂加入含沸石或其两或多
种的混合物的混合物中，和
 - (II) 加完后将步骤(I)的混合物捏和、模制、干燥和焙烧。
5. 权利要求4的方法，其中所述至少一种沸石为含钛、锆、铬、铌、
15 铁、或钒的沸石。
6. 权利要求5的方法，其中所述至少一种沸石是钛硅质岩。
7. 权利要求4-6任何一项的方法，其中所述粘合剂是一种金属酸酯或
其两或多种的混合物。
8. 权利要求7的方法，其中所述金属酸酯选自原硅酸酯、四烷氧基
20 硅烷、钛酸四烷氧基酯、铝酸三烷氧基酯、锆酸四烷氧基酯及其两或多种
的混合物。
9. 权利要求4或5的方法，其中步骤(I)的混合物中还加入一种亲
水性有机聚合物或其两或多种的混合物。
10. 权利要求8的方法，其中所述含至少一种醇和水的混合物中的醇
25 对应于所述金属酸酯中的醇。
11. 权利要求4或5的方法，其中通过挤压或挤出模制步骤(I)中所
得混合物。
12. 权利要求4或5的方法，其中所述含沸石的模制品有微孔、中孔、
大孔、微-和中孔、微-和大孔、或微-、中-和大孔。
- 30 13. 权利要求1-3任何一项的模制品或权利要求4至12任何一项的方
法所生产的模制品或其两或多种的混合物用于有至少一个C-C双键的有机
化合物的环氧化、用于芳族有机化合物的羟基化、或用于烷烃转化成醇、

酮、醛和酸的用途。

14. 权利要求 1-3 任何一项的模制品或权利要求 4 至 12 任何一项的方法所生产的模制品用于烯烃环氧化的用途。

5 15. 权利要求 14 的模制品用于由丙烯和过氧化氢制备环氧丙烷的用途。

16. 含至少一种醇和水的混合物作为调糊剂、优选与金属酸酯作为粘合剂组合用于制备含至少一种沸石的可模塑混合物的用途。

模制品及其生产方法

技术领域

- 5 本发明涉及含至少一种多孔氧化材料的模制品、其生产方法、及其用于有机化合物的反应特别是用于有至少一个 C-C 双键的有机化合物的环氧化的用途。本文所述模制品有高耐磨性和极好的机械性能。

背景技术

- 10 包含催化活性物质的耐磨性模制品用于许多化合过程，特别是使用固定床的过程。因此，有大量关于此主题的文献。关于多孔氧化材料例如沸石基催化剂的应用，特别是关于这种材料的模制品的文献明显较少。

- 15 为生产固体，一般向催化活性物质即多孔氧化材料中加入增粘有机化合物和使物料转化成糊的液体，在混合或捏和设备或挤出机中将该混合物压实。然后模制所得塑性材料，特别是用挤压或挤出机，将所得模制品干燥和焙烧。

许多无机化合物用作粘合剂。

例如，根据 US-A-5 430 000，用二氧化钛或水合二氧化钛作为粘合剂。其它现有技术粘合剂的例子是：

- 20 水合氧化铝或其它含铝粘合剂（WO 94/29408）；
硅和铝化合物的混合物（WO 94/13584）；
硅化合物（EP-A-0 592 050）；
粘土矿（JP-A-03-037 156）；
烷氧基硅烷（EP-B-0 102 544）。

- 25 所用增粘有机物一般为亲水性聚合物，例如纤维素或聚丙烯酸酯。

- 本申请人在 DE-A-196 23 611.8 中描述了一种通过压制成型法模制的有沸石结构的氧化催化剂，及其在由烯烃和过氧化氢制备环氧化物中的应用，在 DE-A-196 23 609.6 中描述了基于钛或钒硅质岩（silicalites）的有沸石结构的氧化催化剂，其同样通过压制成型法模制且含有 0.01 至 30%（重）一或多种贵金属，如其中所定义。

30 以上引用的所有现有技术中，在制备所述模制品中均用水作为使物料转化成糊的液体（调糊剂）。

然而，上述基于多孔氧化材料例如沸石、特别是钛硅质岩的模制

品有几个缺点。

上述文献中所述许多模制品在固定床中用作催化剂时机械强度不够。

不希望某些粘合剂的副反应时这特别重要，为此可给这种模制品赋予足够强度的各类粘合剂因其它不利性能而不能使用。例如含铝粘合剂不能用于制备作为环氧化（例如用过氧化氢使丙烯环氧化）催化剂的钛硅质岩，因为含铝粘合剂所致的酸性导致较大程度的环破裂并生产副产物。此外，含钛粘合剂如果导致模制品中可检测到的二氧化钛含量，则可能导致所用过氧化氢的高分解速率。

也不希望使用含>100ppm 碱金属或碱土金属的粘合剂。使用这种粘合剂，由于碱金属或碱土金属离子使催化活性的 Ti 中心失活，钛硅质岩的催化活性可能受到严重的不利影响。

发明内容

因此，本发明的目的是提供含至少一种多孔氧化材料且有足够用作固定床催化剂的机械稳定性的模制品。它用于催化反应时，与现有技术催化剂相比能避免因所加粘合剂的副反应所致活性或选择性损失。还提供其生产方法。

我们意外地发现，生产中用含至少一种醇和水的混合物作为调糊剂时，可获得含至少一种多孔氧化材料且用作催化剂时实际上不表现出活性和选择性损失或根本无活性和选择性损失的模制品。除上面所定义的调糊剂之外如果用金属酸酯或其两或多种的混合物作为粘合剂，可获得进一步改进的所述类型的模制品。

因此，本发明涉及含至少一种多孔氧化材料的模制品，通过包括以下步骤的方法获得：

(I) 将含至少一种醇和水的混合物加入含多孔氧化材料或其两或多种的混合物的混合物中，和

(II) 加完后将步骤 (I) 的混合物捏和、模制、干燥和焙烧，及

含至少一种多孔氧化材料的模制品的生产方法，包括以下步骤：

(I) 将含至少一种醇和水的混合物加入含多孔氧化材料或其两或多种的混合物的混合物中，和

(II) 加完后将步骤 (I) 的混合物捏和、模制、干燥和焙烧。

由粉末状多孔氧化材料开始制备上述模制品包括形成包含至少一

种多孔氧化材料、粘合剂、含至少一种醇和水的混合物、需要时一或多种有机增粘物和现有技术的其它添加剂的塑性材料。

优选利用挤压或挤出机模制通过彻底混合（特别是捏和）上述组分得到的塑性材料，然后干燥所得模制品，最后焙烧。

- 5 对于可用于生产所述新模制品的多孔氧化材料没有特别的限制，只要能由这些物质制备所述模制品。

所述多孔氧化材料优选为沸石，特别优选含钛、锆、铬、铌、铁、或钒的沸石，特别是钛硅质岩。

- 10 已知沸石是有微孔的具有有序孔道和笼结构的结晶硅铝酸盐。本发明所述术语微孔符合 Pure Appl. Chem. 45(1976), p. 71 et seq.（特别是 p.79）中的定义，代表直径小于 2nm 的孔。这种沸石的网络由通过共用的氧桥连接的 SiO_4 和 AlO_4 四面体组成。例如 W. M. Meier and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th Edition, London 1996 中给出该已知结构的综述。

- 15 也有不含铝且其中所述硅酸盐晶格中的一些 Si(IV)替换成钛 Ti(IV)的沸石。例如 EP-A-0 311 983 或 EP-A-0 405 978 中描述了钛沸石，特别是有 MFI 型晶体结构的那些钛沸石，及其制备的可能性。除硅和钛之外，此材料还可含有其它元素如铝、锆、锡、铁、钴、镍、镓、硼或少量氟。

- 20 所述沸石中，一些或全部钛本身可被钒、锆、铬、铌或铁置换。钛和/或钒、锆、铬、铌或铁与硅和钛和/或钒、锆、铬、铌或铁之和的摩尔比一般为 0.01:1 至 0.1:1。

- 25 已知有 MFI 结构的钛沸石可通过其 X-射线衍射照片中的一定图形及在约 960cm^{-1} 红外区（IR）的结构振动谱带鉴定，因而不同于碱金属钛酸盐或结晶和非晶形 TiO_2 相。

- 30 通常，所述钛、锆、铬、铌、铁和钒沸石这样制备：使包含 SiO_2 源、钛、锆、铬、铌、铁或钒源（例如二氧化钛或相应的氧化钒、锆醇化物、氧化铬、氧化铌或氧化铁）、和作为模板剂的含氮有机碱如氢氧化四丙铵（如需要还加入碱性化合物）在耐压容器中在升温下反应数天或几小时，形成结晶产物。将此结晶产物滤出、洗涤、干燥，并使之在升温下燃烧以除去所述含氮有机碱。在所得粉末中，一些或全部钛或锆、铬、铌、铁和/或钒以 4-、5-或 6-重配位的不同量存在于

沸石结构内。为改善催化性质，随后也可用含硫酸的过氧化氢溶液重复洗涤，之后必须再使该钛或锆、铬、铌、铁或钒沸石粉末干燥和燃烧一次；然后用碱金属化合物处理以使沸石由 H 型转化成阳离子型。然后如下所述将以此方式制备的钛或锆、铬、铌、铁或钒沸石粉末加工成模制品。

优选的沸石是钛、锆、铬、铌或钒沸石，特别优选有五面体 (pentasil) 沸石结构的那些，尤其是通过 X-射线分析确定为 BEA、MOR、TON、MTW、五面体 FER、MFI、MEL、CHA、ERI、RHO、GIS、BOG、NON、EMT、HEU、KFI、FAU、DDR、MTT、RUT、LTL、MAZ、GME、NES、OFF、SGT、EUO、MFS、MCM-22 或 MFI/MEL 混合结构类型的那些。例如上述 Meier 和 Olson 的出版物中描述了此类沸石。有 UDT-1、CIT-1、CIT-S、ZSM-48、MCM-48、ZSM-12、镁碱沸石 (Ferrierit)、 β -沸石或丝光沸石结构的含钛沸石也可用于本发明。在 US-A-5 430 000 和 WO 94/29408 中描述了这种沸石，其内容均引入本文供参考。

关于所述新模制品的孔结构没有特殊限制，即所述新模制品可有微孔、中孔、大孔、微-和中孔、微-和大孔、或微-、中-和大孔，术语中孔和大孔的定义同样符合上述文献 Pure Appl. Chem. 中的定义，分别代表直径 $>2\text{ nm}$ 至约 50 nm 和 $>\text{约 } 50\text{ nm}$ 的孔。

此外，所述新模制品可以是中孔的含硅氧化物和含硅干凝胶基材料。

特别优选还含有 Ti、V、Zr、Sn、Cr、Nb 或 Fe，特别是 Ti、V、Zr、Cr、Nb 或其两或多种的混合物的中孔含硅氧化物。

原则上适用的粘合剂是迄今为止用于此用途的所有化合物。优选使用硅、铝、硼、磷、锆和/或钛的化合物，特别是氧化物。作为粘合剂特别有利的是氧化硅，所述 SiO_2 可以硅溶胶形式或以四烷氧基硅烷形式在成型步骤中引入。此外，镁和铍的氧化物和粘土例如蒙脱土、高岭土、膨润土、多水高岭土、迪开石 (Dickite)、珍珠石和富硅高岭石可用作粘合剂。

然而，在所述新方法的步骤 (I) 中优选加入金属酸酯或其两或多种的混合物作为粘合剂。其特例是原硅酸酯、四烷氧基硅烷、钛酸四烷氧基酯、铝酸三烷氧基酯、锆酸四烷氧基酯及其两或多种的混合物。

然而，本发明中特别优选用四烷氧基硅烷作为粘合剂。具体实例

是四甲氧基硅、四乙氧基硅、四丙氧基硅和四丁氧基硅，类似的四烷氧基钛和四烷氧基锆化合物，特别优选三甲氧基-、三乙氧基-、三丙氧基-和三丁氧基铝，其中优选四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。

所述新模制品优选含有最多约 80% (重)、特别优选约 1 至约 50% (重)、特别是约 3 至约 30% (重) 的粘合剂，所有情况下均基于模制品的总质量，由生成的金属氧化物量计算粘合剂含量。

优选使用的金属酸酯的用量是使所得模制品中金属氧化物的含量基于模制品的总质量为约 1 至约 80% (重)、优选约 2 至约 50% (重)、特别是约 3 至约 30% (重)。

显而易见，两或多种上述粘合剂的混合物当然也可使用。

对于本发明在所述新模制品的生产中用含有至少一种醇和水的混合物作为调糊剂是必不可少的。该混合物的醇含量一般为约 1 至约 80% (重)、优选约 5 至约 70% (重)、特别是约 10 至约 60% (重)，所有情况下均基于混合物的总重量。

优选使用的醇对应于优选用作粘合剂的金属酸酯的醇组分，但也不限制使用其它醇。

对于可使用的醇没有限制，只要它们是水混溶性的。因此，可使用 1 至 4 个碳原子的一元醇和水混溶性多元醇。特别地，使用甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇及其两或多种的混合物。

所用增粘有机物同样可以是现有技术中适用于此用途的任何物质。优选有机聚合物，特别是亲水性有机聚合物，例如纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚异丁烯和聚四氢呋喃。这些物质主要通过桥连初级粒子促进捏和、模制和干燥步骤期间塑性材料的生成并确保模制品在模制和干燥过程中的机械稳定性。在焙烧期间从模制品中除去这些物质。

胺类或类胺化合物如四烷基铵化合物或氨基醇、和含碳酸根的物质如碳酸钙可作为其它添加剂。这种添加剂描述在 EP-A-0 389 041、EP-A-0 200 260 和 WO 95/19222 中，这些文献均引入本文供参考。

代替碱性添加剂，也可使用酸性添加剂。这些可导致金属酸酯与多孔氧化材料更迅速地反应。优选在模制步骤之后可通过焙烧烧掉的酸性有机化合物。特别优选羧酸。当然也可加入两或多种上述添加剂的混合物。

所述含多孔氧化材料的组分的添加次序不限。可先加粘合剂，再加增粘有机物和（如需要的话）添加剂，最后添加含至少一种醇和水的混合物，或者交换粘合剂、增粘有机物和添加剂的次序。

粘合剂加入多孔氧化材料粉末（其中可能已加增粘有机物）之后，
5 将仍为粉状的物料在捏和机或挤出机中均化 10 至 180 分钟。通常采用约 10℃至调糊剂的沸点的温度和大气压或稍高于大气压的压力。然后加入剩余组分，捏和所得混合物直至形成能在挤压或挤出机中模制的塑性材料。

原则上，可用所有常规捏和及模制设备或方法实现所述捏和及模
10 制，许多已为现有技术所公开且一般地用于生产例如催化剂模制品。

然而，如已知指出的，优选方法是通过在常规挤出机中挤出实现模制的那些方法，例如得到直径通常为约 1 至约 10mm、特别是约 2 至约 5mm 的挤出物。例如 Ullmann' s Enzylopadie der Technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 2, p. 295 et seq., 1972 中描述了这种挤出设备。除使用
15 挤出机之外，挤压机也优选用于模制。

挤压或挤出结束后，所得模制品一般在约 30 至 140℃下干燥（在大气压下 1 至 20 小时）和在约 400 至约 800℃下焙烧（在大气压下 3 至 10 小时）。

当然可将所得模制品或挤出物粉碎。优选使之粉碎至得到粒径为 0.1
20 至 5mm、特别是 0.5 至 2mm 的颗粒或碎片。

这些颗粒或碎片及通过其它方法生产的模制品实际上不含有比最小粒径约 0.1mm 的更细的馏分和颗粒。

本发明含多孔氧化材料或通过所述新方法生产的模制品与相应的现有技术模制品相比有改善的机械稳定性，同时仍保持其活性和选择
25 性。

本发明的模制品或按本发明生产的模制品可用于有机分子的催化转化。此类反应例如氧化、烯烃的环氧化（例如由丙烯和 H_2O_2 制备环氧丙烷）、芳烃的羟基化（例如由苯酚和 H_2O_2 制备氢醌）、烷烃转化成醇、醛和酸、异构化反应（例如环氧化物转化成醛）、及文献中
30 所述利用此类模制品特别是沸石催化剂的其它反应，例如 W.Hölderich, Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds, Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam(1989), pp. 69-93 中所述，特别是用于可

能的氧化反应，如 B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal., 37(1987), 413-425 中所述。

以上详述的沸石特别适用于烯烃（优选 2 至 8 个碳原子的烯烃，特别优选乙烯、丙烯或丁烯，特别是丙烯）的环氧化，得到相应的烯
5 炔氧化物。因此，本发明特别涉及本文所述模制品用于由丙烯和过氧化氢制备环氧丙烷的用途。

本发明在其最一般的实施方案中还涉及含至少一种醇和水的混合物作为调糊剂（优选与金属酸酯作为粘合剂组合）用于制备含至少一种多孔氧化材料的可模塑混合物的用途。

10 具体实施方式

实施例

实施例 1

在 4 升的四颈烧瓶中开始装有 910g 原硅酸四乙酯，在搅拌（250rpm，桨式搅拌器）下经 30 分钟由滴液漏斗加入 15g 原钛酸四异丙酯。生成
15 无色透明的混合物。然后加入 1600g 20%重量浓度的氢氧化四丙铵溶液（碱金属含量 < 10ppm），继续搅拌 1 小时。在 90 至 100℃ 下蒸出水解生成的醇混合物（约 900g）。使混合物与 3 升水混合，将此时稍微不透明的溶胶移至 5 升搅拌式不锈钢高压釜中。

以 3℃/min 的加热速率使封闭的高压釜（锚式搅拌器，200rpm）升
20 至 175℃ 的反应温度。92 小时后反应结束。将冷却的反应混合物（白色悬浮液）离心分离，将沉淀物水洗几遍直至为中性。所得固体在 110℃ 干燥 24 小时（所得重量为 298g）。

然后在 550℃ 空气下 5 小时烧掉沸石中残留的模板剂（焙烧损失：14%重）。

25 根据湿式化学分析，该纯白色固体的 Ti 含量为 1.5%（重），残余碱量低于 100ppm。产率为 97%（基于所用 SiO₂）。晶粒的粒度为 0.05 至 0.25μm，该产品在 IR 中在约 960cm⁻¹ 处显示出特征谱带。

实施例 2

使 120g 按实施例 1 合成的钛硅质岩粉末与 48g 四甲氧基硅烷在捏
30 和机中混合 2 小时。然后加入 6g Walocel（甲基纤维素）。然后加入 77ml 含 25%重量甲醇的水/甲醇混合物成为糊状。将所得物料在捏和机中压实 2 小时，然后在挤压机中模制得到 2mm 的模制品。所得模制品在 120℃ 下干燥 16 小时，然后在 500℃ 下焙烧 5 小时。测试所得模制品的侧

向抗压强度。侧向抗压强度为 4.11 kg。将 10g 如此得到的模制品加工成碎片（粒度 1-2mm），在用过氧化氢使丙烯环氧化中作为催化剂 A。

对比例 1

使 120g 按实施例 1 合成的钛硅质岩粉末与 48g 四甲氧基硅在捏和机中混合 2 小时。然后加入 6g Walocel（甲基纤维素）。然后加入 80ml 水成为糊状。将所得物料在捏和机中压实 2 小时，然后在挤压机中模制得到 2mm 的模制品。所得模制品在 120℃下干燥 16 小时，然后在 500℃下焙烧 5 小时。测试所得模制品的侧向抗压强度。侧向抗压强度为 3.59 kg。将 10g 如此得到的模制品加工成碎片（粒度 1-2mm），在用过氧化氢使丙烯环氧化中作为催化剂 B。

实施例 3

使 120g 按实施例 1 合成的钛硅质岩粉末与 6g Walocel（甲基纤维素）干混，然后与 48g 四乙氧基硅烷在捏和机中混合 30 分钟。然后加入 75ml 含 50%重乙醇的水/乙醇混合物成为糊状。将所得物料在捏和机中压实 1 小时，然后在挤压机中模制得到 2mm 的模制品。所得模制品在 120℃下干燥 16 小时，然后在 500℃下焙烧 5 小时。测试所得模制品的侧向抗压强度。侧向抗压强度为 3.08 kg。将 10g 如此得到的模制品加工成碎片（粒度 1-2mm），在用过氧化氢使丙烯环氧化中作为催化剂 C。

对比例 2

使 120g 按实施例 1 合成的钛硅质岩粉末与 48g 四乙氧基硅烷在捏和机中混合 2 小时。然后加入 6g Walocel（甲基纤维素）。然后加入 79ml 水成为糊状。将所得物料在捏和机中压实 1 小时，然后在挤压机中模制得到 2mm 的模制品。所得模制品在 120℃下干燥 16 小时，然后在 500℃下焙烧 5 小时。测试所得模制品的侧向抗压强度。侧向抗压强度为 1.92 kg。将 10g 如此得到的模制品加工成碎片（粒度 1-2mm），在用过氧化氢使丙烯环氧化中作为催化剂 D。

对比例 3

使 120g 按实施例 1 合成的钛硅质岩粉末与 6g Walocel（甲基纤维素）、30g 硅溶胶（Ludox AS-40）和 85ml 水在捏和机中压实 2 小时。然后将所得物料在挤压机中模制得到 2mm 的模制品。所得模制品在 120℃下干燥 16 小时，然后在 500℃下焙烧 5 小时。测试所得模制品的侧

向抗压强度。侧向抗压强度为 0.89 kg。将 10g 如此得到的模制品加工成碎片（粒度 1-2mm），在用过氧化氢使丙烯环氧化中作为催化剂 E。

实施例 4 至 8

将催化剂 A 至 E 装在有篮式插入件和充气式搅拌器的不锈钢高压釜中，每种情况下均使装入的钛硅质岩重量为 0.5g。将 100g 甲醇加入该高压釜，封闭并试漏。然后加热至 40℃，计量 11g 液态丙烯加入高压釜中。然后利用 HPLC 泵将 9.0g 过氧化氢水溶液（含 30%重过氧化氢）泵入高压釜，再用 16ml 甲醇将进料管线中残留的过氧化氢冲洗至高压釜中。反应溶液中过氧化氢的初始含量为 2.5%重。反应 2 小时后，将高压釜冷却并降压。用铈滴定法测量排出的液体中过氧化氢含量。通过气相色谱分析和确定环氧丙烷含量。

催化剂	环氧丙烷含量 （%重）	残余过氧化氢含量 （%重）
A	1.42	0.99
B（对比）	1.19	1.12
C	1.28	1.10
D（对比）	1.15	1.20
E（对比）	1.49	0.98

从实施例清楚地看到，通过本发明方法，由金属酸酯作为粘合剂，水醇混合物作为组合组分，可得到高的耐压性，并同时获得好的选择性和活性。