

丙烯环氧化合成环氧丙烷工艺进展

刘超思

浙江师范大学先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2026年3月15日; 录用日期: 2026年4月8日; 发布日期: 2026年4月15日

摘要

环氧丙烷作为一种重要的有机化工中间体, 在化工、医药和食品等行业中应用广泛, 其合成方法主要包括氯醇法、共氧化法、异丙苯氧化法、过氧化氢氧化法以及氢气和氧气氧化法等; 随着化工行业对环保与成本效益要求的不断提高, 开发绿色、高效、低成本的合成技术已成为研究热点, 未来环氧丙烷的合成研究将更加注重环境友好性、工艺流程的简化以及降本增效技术的开发。

关键词

环氧丙烷, 丙烯, 环氧化反应, 合成方法

Advances in Propylene Epoxidation for Propylene Oxide Synthesis

Chaosi Liu

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: March 15, 2026; accepted: April 8, 2026; published: April 15, 2026

Abstract

Propylene oxide is an important organic chemical intermediate widely used across industries such as chemicals, pharmaceuticals, and food. Its synthesis methods primarily include the chlorohydrin process, co-oxidation process, cumene oxidation process, hydrogen peroxide oxidation process, as well as oxidation using hydrogen and oxygen. As the chemical industry increasingly emphasizes environmental protection and cost efficiency, the development of green, efficient, and low-cost synthesis technologies has become a research hotspot. Future research on propylene oxide synthesis will place greater emphasis on environmental friendliness, process simplification, and the development of technologies aimed at reducing costs and improving efficiency.

Keywords

Propylene Oxide, Propylene, Epoxidation, Synthesis Methods

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

丙烯作为现代化工的核心基础原料，其下游转化网络支撑着众多高附加值产业链的构建。其中，环氧丙烷(PO)是仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大丙烯衍生物[1]。作为一种关键的有机合成中间体，PO被广泛用于丙二醇、聚醚多元醇、聚氨酯泡沫及丙烯酸酯等化学品的生产(图1)，同时也应用于各类非离子表面活性剂的合成。随着全球化工产业的持续发展，PO市场需求呈现稳步攀升态势。2024年，全球PO需求量突破1000万吨，年增长率达5.76% [2]。中国作为全球最大的PO消费国，其需求量占全球总量三分之一。然而，在产业快速扩张的同时，传统PO生产工艺所带来的环境问题日益凸显。国家及地方政府已相继出台多项政策推动该领域技术升级[3]。例如，《产业结构调整指导目录(2024年本)》将氯醇法PO生产装置列为限制类，并明确将于2025年12月31日后淘汰不符合特定条件的装置；《精细化工产业创新发展实施方案(2024~2027年)》则重点提出推进有机原料生产过程的绿色工艺改造。在“碳中和、碳达峰”战略目标驱动下，推动PO生产工艺向绿色低碳化转型已成为行业发展的关键议题。

本文围绕环氧丙烷的合成方法，系统综述了各类合成工艺的技术特点及其近年来的研究进展，并对未来环氧丙烷合成的发展方向进行了简要展望，以期对相关领域的研究提供参考。

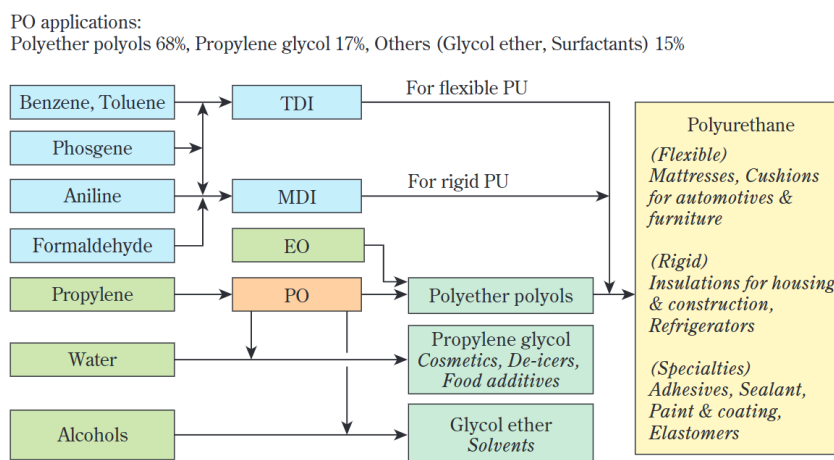


Figure 1. Major applications and market outlook of PO

图1. 环氧丙烷的主要应用及市场展望

2. 氯醇法

氯醇法作为环氧丙烷(PO)工业化生产中最早采用的第一代工艺，至今已有90余年的发展历史。如图2所示，该方法以丙烯(C_3H_6)、氯气(Cl_2)和水(H_2O)为原料，通过两步反应实现PO的合成[4]。第一步为氯醇化反应，在常压、 $40^\circ C \sim 70^\circ C$ 条件下，丙烯与氯气、水反应生成中间体氯丙醇；第二步为皂化反应，氯

丙醇在氢氧化钙作用下发生环氧化并脱除氯化氢，最终生成环氧丙烷，并副产大量含氯化钙或氯化钠的废水[5]。该工艺因技术成熟、投资成本低、流程简短、选择性高及操作安全性较好等优点，曾长期支撑 PO 的大规模工业化生产。然而，其突出缺点也不容忽视。一方面，反应过程中生成的盐酸、次氯酸等中间体具有强腐蚀性，易对设备造成严重侵蚀，不仅增加维护成本，也影响系统长期运行的安全性与稳定性，提升工艺风险[6]。另一方面，以氢氧化钙为皂化剂的氯醇法路线环境代价尤为高昂：每生产 1 吨环氧丙烷约产生 40 吨高盐有机废水、2.1 吨氯化钙废渣及 0.1 吨二氯丙烷等副产物。这些废弃物处理难度大、成本高，其中废水富含氯离子和有机氯化物，废渣难以实现资源化利用，二氯丙烷则具有毒性及潜在环境累积风险，共同构成严重的污染负荷。

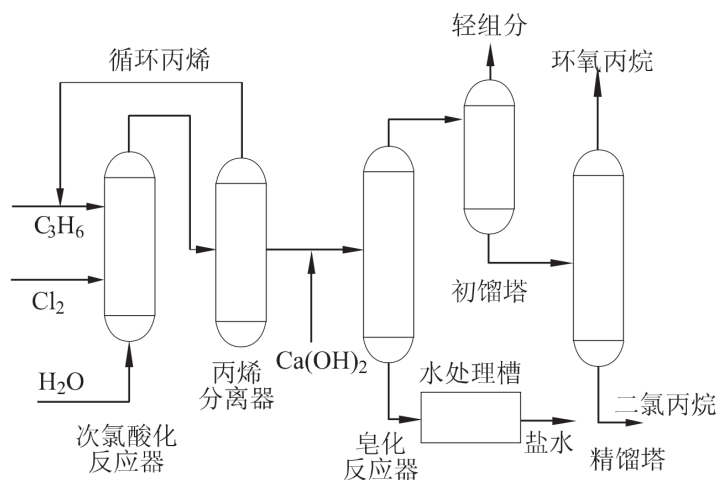


Figure 2. Schematic diagram of the chlorohydrin process for propylene oxide [4]
图 2. 氯醇法生产环氧丙烷工艺流程示意[4]

氯醇法合成环氧丙烷的过程中会产生大量工业废水与废渣。尽管业内人士探索并实施了一系列末端处理措施，但始终难以从根本上解决工艺固有的强腐蚀、高污染等问题，与绿色发展的理念相悖。在《产业结构调整指导目录(2024 年本)》中，氯醇法生产环氧丙烷的装置已被明确列为限制类[7]。受政策导向与环保压力的双重影响，该工艺正逐步退出市场。

3. 共氧化法

随着环保压力的日益加剧，氯醇法正逐步退出市场，在此背景下，共氧化法(又称间接氧化法)应运而生并得到广泛应用。该工艺在生产环氧丙烷的同时，必然联产另一种大宗化学品。根据关联产物的不同，主要分为联产叔丁醇的异丁烷共氧化法和联产苯乙烯的乙苯共氧化法[8]。

异丁烷共氧化法的主要工序以异丁烷为前驱体，首先将其与氧气反应，生成叔丁基过氧化物与叔丁醇的混合溶液；随后，在钼基催化剂作用下，叔丁基过氧化物与丙烯发生环氧化反应，生成环氧丙烷和叔丁醇[9]。该工艺所副产的叔丁醇可进一步加工制得 MTBE，用作汽油添加剂。然而，由于 MTBE 对水体环境存在污染风险，目前多地区已逐步限制或停止该路线应用[10]。在此背景下，乙苯共氧化法逐渐成为当前主流的共氧化工艺。如图 3 所示，该法以乙苯为前驱体，首先与氧气反应生成乙苯氢过氧化物和苯乙醇的混合溶液；随后，在钼基催化剂作用下，乙苯氢过氧化物与丙烯发生环氧化反应，生成环氧丙烷和 α -甲基苯醇。产物经精制工序可得环氧丙烷，而 α -甲基苯醇则可通过脱水反应进一步转化为苯乙烯，从而实现联产。

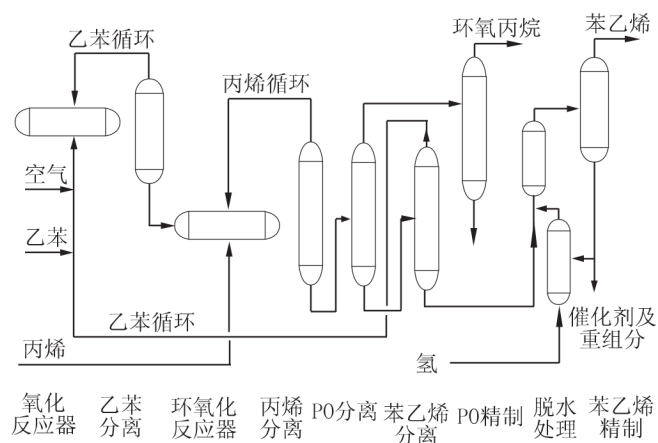


Figure 3. Flow diagram of the ethylbenzene co-oxidation process [8]

图 3. 乙苯共氧化法工艺流程图[8]

共氧化法充分发挥了烷基过氧化物的氧化能力，从源头上避免了氯气的引入，有效克服了氯醇法设备腐蚀严重、废水废渣产量大等弊端，对环境污染较小。然而，该工艺亦存在明显局限：技术流程较长，设备投资造价高昂，且相关核心技术长期由国际化工巨头所垄断。

4. 异丙苯氧化法

异丙苯氧化法(CHP 法)是一种绿色环保的环氧丙烷合成工艺，其流程采用三步循环设计：首先，异丙苯与氧气发生氧化反应生成过氧化氢异丙苯(CHP) [11]-[13]；随后，在钛硅催化剂的作用下，CHP 与丙烯进行环氧化反应，生成环氧丙烷及副产物二甲基苄醇；最后，二甲基苄醇通过加氢脱水步骤再生为异丙苯，实现循环利用，整个过程原子经济性较高[14]。在氯醇法因环保问题受限、共氧化法又受制于技术垄断的背景下，CHP 法因其清洁、低腐蚀、副产物可循环等特点，日益受到学术界与工业界的关注。科研工作者围绕其催化剂性能优化开展了大量研究。Li [15]等采用化学气相沉积法制备了 Ti/SiO₂ 催化剂，研究发现，当催化剂表面残留 Si-OH 酸性位点时，由于 CHP 分子体积较大、在孔道内扩散受限，相比 TBHP 更难接触酸性位点而发生分解，因此展现出更高的环氧化选择性；当表面钛位点达到饱和且无酸性位残留时，两者选择性相当。这一特性使 CHP 在实际复杂催化体系中更具耐受性，降低了对催化剂制备精度的极端要求。为进一步提升工艺效率，Liu [16]等设计并制备了一系列经三甲基氯硅烷表面硅烷化处理的钨负载型 Ti-MCM-41 催化剂。研究表明，相较于未改性的 Ti-MCM-41 [17]，硅烷化处理显著优化了催化剂表面性质。其中，PdTM-20S 催化剂表现尤为突出，丙烯转化率达 65.0%，PO 选择性接近 100%。性能提升主要归因于以下协同机制：钨的引入增强了活性中心的反应能力；丰富的四面体配位钛位点为环氧化反应提供了高效活性中心；表面硅烷化修饰则有效覆盖了硅羟基，抑制了因酸性位点引起的环氧化物开环等副反应。这一研究为 CHP 法催化剂的设计提供了重要思路，也进一步推动了该工艺向工业化迈进。

与传统的氯醇法和共氧化法相比，该工艺在生产环氧丙烷的过程中不产生低附加值或污染环境的副产物，对设备腐蚀性较小，投资与运行成本相对较低，是一种环境友好型的合成路线[18]。

5. 过氧化氢氧化法

过氧化氢氧化法(HPO)是指在钛硅分子筛(TS-1) [19]催化剂作用下，丙烯与过氧化氢在甲醇溶剂中直接发生环氧化反应生成环氧丙烷和水的过程[20]-[25]。该工艺反应流程简单，原子经济性高，理论上副

产物仅为水,如图4所示,其基本工艺过程为丙烯、过氧化氢水溶液与甲醇混合后进入装填 TS-1 催化剂的固定床反应器,在温和条件下进行环氧化反应,反应产物经多级分离与精制,其中包括未参与反应的丙烯的循环、环氧丙烷产品的提纯以及甲醇水混合溶剂的回收精制,从而实现物料的高效利用[23]。与传统的氯醇法和共氧化法相比,HPPO 技术的核心优势在于环境友好的绿色生产系统,工艺流程显著缩短,投资与生产成本大幅降低,生产过程中不产生其他联产品,因此它被视为环氧丙烷工业绿色化发展的主流技术方向,其经济性与过氧化氢的稳定供应及催化剂性能密切相关[26]。

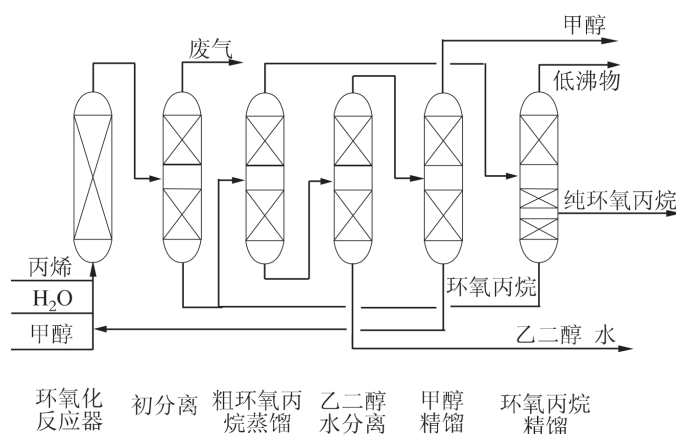


Figure 4. Schematic diagram of the HPPO process [4]
图 4. HPPO 工艺流程示意图[4]

催化剂对于 HPPO 工艺至关重要[20],为了提高 HPPO 工艺的稳定性与性能,研究人员对催化剂进行了不同的改性。在 HPPO 工艺中,环氧丙烷不仅会物理堵塞钛硅分子筛的孔道,还会在布朗斯特酸位点诱导下与 Ti-OH 和邻近的 Si-OH 发生化学吸附,形成稳定的双齿醚物种,从而选择性地毒化钛活性位点,导致催化剂化学失活;Liu [27]等人研究发现,通过引入 KH_2PO_4 减少 Ti-MWW 分子筛的酸位点并稳定 Ti-OOH 中间体,可实现超过 3000 小时的高效稳定运行。Tang 等人[28]研究通过三甲基硅烷化对 Ti-MWW 钛硅沸石进行表面改性,制备了疏水性增强的 Si-Ti-MWW 催化剂,用于以 H_2O_2 为氧化剂的丙烯环氧化(HPPO)工艺。研究表明,硅烷化处理仅发生在沸石外表面,显著提高了催化剂的疏水性,但未改变 Ti 物种的配位状态和沸石的织构性质。由于疏水表面抑制了 PO 的水解和醇解副反应, Si-Ti-MWW 表现出比 Ti-MWW 更高的 PO 选择性和更优的稳定性与可重复使用性。Wang [29]通过在前驱体凝胶中引入二甲基二甲氧基硅烷(DDS),并经煅烧处理将甲基转化为羟基,成功设计并合成了富含羟基的亲水性 TS-1 沸石(H-TS-1)。表征结果表明,该催化剂具有丰富的表面羟基,显著增强了其亲水性,亲水性 TS-1 表现出远高于传统疏水性 TS-1 的催化活性。其性能提升的核心机制在于,表面羟基能有效富集并提高 H_2O_2 在催化剂微孔内的局部浓度,从而加速了由钛活性中心催化的氧化反应步骤,且不影响对有机底物的吸附。Chen [25]等人研究表明通过将尿素与过氧化氢(U + HP)结合作为氧化剂,在 TS-1 分子筛催化丙烯环氧化的反应中,显著提升了反应效率与选择性。相比传统单一 HP 体系,U + HP 体系中的尿素起到缓释 H_2O_2 、促进活性 Ti-OOH 物种生成的作用,使 H_2O_2 利用率提高至 98.9%,PO 选择性达 98.1%,且催化剂可重复使用 5 次以上。

尽管改性后的催化剂在催化活性、环氧丙烷选择性和长期稳定性方面均表现出显著提升,但过氧化氢(H_2O_2)作为 HPPO 工艺的关键氧化剂,其生产过程本身仍面临诸多限制。目前,工业上生产 H_2O_2 主要采用蒽醌法[30]。该方法通过醌类化合物的氢化与氧化循环间接合成 H_2O_2 ,虽有效避免了氢气与氧气的

直接接触,在一定程度上保障了安全性,且可实现较高产率,但其工艺流程复杂、设备投资大、能耗高,涉及有机溶剂使用及多步分离纯化过程,整体经济性仅在大规模生产中得以体现[31]-[33]。此外,蒽醌法在运行过程中会产生大量含有有机物的废水和废弃物,环境负担较重[34];同时,为满足运输需求,产物需经高能耗浓缩处理,进一步推高了成本,且产品中可能残留有机杂质,影响其在高端应用场景中的适应性[35][36]。这些因素共同制约了 HPPO 工艺向绿色、灵活、小规模或分布式生产模式的推广。因此,要推动 HPPO 工艺实现更广泛的应用,亟需开发更加高效、清洁、适应性强的过氧化氢生产路线。

6. 氢气氧气直接氧化法

最早直接气相环氧化丙烯反应(HOPO)由日本研究团队于 1998 年首次提出并发表[37]。HOPO 指的是在催化剂的作用下,氢气氧气与丙烯直接反应生成环氧丙烷的工艺。首先,在 Au/TS-1 催化剂[38]的作用下,氢气与氧气在气相中反应生成过氧化氢(H_2O_2),该过程发生在 Au 纳米颗粒表面;同时,丙烯分子吸附在 TS-1 载体上四面体配位的 $Ti(OSi)_4$ 活性位点上;生成的过氧化氢随即迁移至钛位点附近,与吸附的丙烯发生环氧化反应,生成环氧丙烷(PO)和水,最终环氧丙烷从催化剂表面脱附,完成整个反应过程(见图 5)。

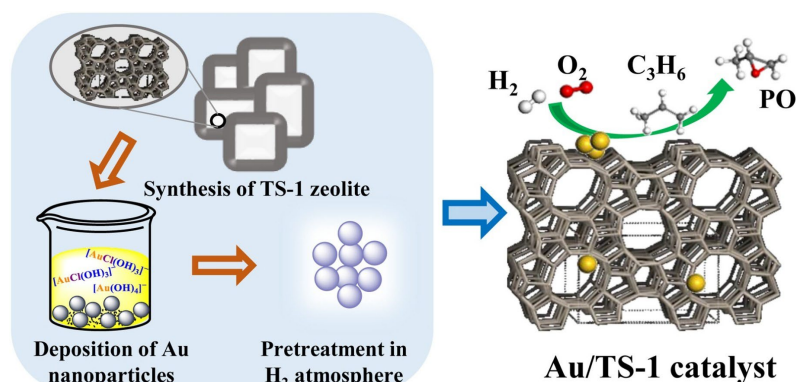


Figure 5. Schematic illustration of the catalysis over Au/TS-1 [38]

图 5. Au/TS-1 的催化示意图[38]

Nijhuis [39]等研究并验证了一种以钛硅分子筛(如 TS-1)等含钛材料为载体的高分散金纳米颗粒催化剂,该催化剂可利用氢气与氧气的混合气高效、高选择性地实现丙烯直接环氧化。研究首次明确指出,金与钛位点之间的紧密协同作用是催化活性的关键,并在此基础上提出了过氧化氢物种在界面间发生溢流传递的反应机理模型,为设计兼具抗失活性能与高氢气效率的负载型金催化剂提供了重要实验支撑与理论指导。在此基础上,Xu [40]等提出了一种简便高效的催化剂制备策略,通过未煅烧的 TS-1 沸石上浸渍磷酸盐,同步调控金与钛活性中心。研究表明,磷酸盐改性不仅有助于锚定并分散金纳米颗粒(形成尺寸约 2.5 nm 的颗粒),促进过氧化氢的原位生成,同时可在分子筛中构建高活性的钛氧磷物种,有效减少表面缺陷,增强路易斯酸性,从而优化钛位点的环氧化能力。此外,Son [41]等通过定量构建配位不饱和的 $Au-O-Ti^{3+}$ 活性位点,成功将丙烯直接环氧化反应的最优温度从 $200^\circ C$ 显著降低至 $138^\circ C$,并实现了 43.6% 的高氢气效率,同时保持了 90.7% 的环氧丙烷选择性和超过 100 小时的催化稳定性。该研究通过调控 TS-1 载体中 $Si-OH$ 与 Bu_3NH^+ 的含量,精准引入配位不饱和 Ti^{3+} 位点,有效促进了金与钛之间的电子转移,并增强了对氧气的吸附能力,从而在低温下实现 H_2O_2 的高效原位生成及关键 $Ti-OOH$ 中间体的形成,为低温气相丙烯环氧化的工业化应用提供了新的催化设计思路与方法支撑。

在整个反应过程中,过氧化氢实现了原位生成与即时消耗,一方面从根本上避免了传统工艺中过氧

化氢运输所伴随的高成本与安全风险[42], 另一方面也从源头上消除了相关生产环节的污染问题。此外, 该工艺不依赖于其他化学原料的联产支撑, 既摆脱了关联产物循环效率对主产物生产的制约, 也使其免受联产品市场波动的外部影响, 展现出良好的经济性与独立性。综合来看, 该路线在绿色合成与工艺经济性方面均具有显著的发展潜力。

7. 总结与展望

氯醇法作为传统 PO 合成工艺, 因技术成熟、投资成本低而长期占据市场重要份额, 但其设备腐蚀严重、废水废盐产量大、环保压力高, 已被我国《产业结构调整指导目录(2024 年)》列为限制类技术, 正逐步退出行业舞台; 共氧化法虽工艺成熟、环境负荷相对较低, 仍保有一定市场份额, 但复杂的工艺流程、高昂的设备投资及对大宗联产品的市场依赖限制了其进一步推广。相比之下, HPPO 法(过氧化氢氧化法)装置简单、流程短、能耗低、收率高、原子经济性强, 被视为 PO 工业发展的新趋势, 但该方法依赖于过氧化氢的生产、储存与运输, 存在安全隐患且副反应控制仍有待完善。针对这一挑战, 过氧化氢原位生成与即时消耗的技术路线展现出显著优势: 它不仅从根本上避免了过氧化氢运输的高成本与安全风险, 从源头上消除了污染问题, 还摆脱了联产工艺对副产品市场的依赖, 展现出良好的经济性与独立性, 在绿色合成与工艺经济性方面具有重要发展潜力。

参考文献

- [1] Wang, B., Guo, Y., Zhu, J., Ma, J. and Qin, Q. (2023) A Review on Titanosilicate-1 (TS-1) Catalysts: Research Progress of Regulating Titanium Species. *Coordination Chemistry Reviews*, **476**, Article ID: 214931. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214931>
- [2] Yang, J., Liu, S., Liu, Y., Zhou, L., Wen, H., Wei, H., *et al.* (2024) Review and Perspectives on TS-1 Catalyzed Propylene Epoxidation. *iScience*, **27**, Article ID: 109064. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109064>
- [3] Chung, M., Maalouf, J.H., Adams, J.S., Jiang, C., Román-Leshkov, Y. and Manthiram, K. (2024) Direct Propylene Epoxidation via Water Activation over Pd-Pt Electrocatalysts. *Science*, **383**, 49-55. <https://doi.org/10.1126/science.adh4355>
- [4] 颜晓潮, 胡杰, 张卫星. 环氧丙烷合成工艺进展[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(3): 34-39.
- [5] Wu, G., Wang, Y., Wang, L., Feng, W., Shi, H., Lin, Y., *et al.* (2013) Epoxidation of Propylene with H₂O₂ Catalyzed by Supported TS-1 Catalyst in a Fixed-Bed Reactor: Experiments and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, **215**, 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.055>
- [6] Milchert, E., Goc, W., Meissner, E. and Myszkowski, J. (1994) Dehydrochlorination of Propylene Chlorohydrin with Sodium Hydroxide and With Catholyte. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **61**, 251-254. <https://doi.org/10.1002/jctb.280610312>
- [7] 黄卫剑. 精准把握产业政策 加快产业优化升级——《产业结构调整指导目录(2024 年本)》政策解读[J]. 浙江经济, 2024(1): 54-56.
- [8] 陈战涛. 共氧化法环氧丙烷生产工艺综述[J]. 河南化工, 2022, 39(1): 5-8.
- [9] 陈璐. 环氧丙烷生产技术进展及市场分析[J]. 石油化工技术与经济, 2019, 35(2): 56-61.
- [10] Liang, J., Zhao, X., Wan, D., Dai, J., Zhang, J., Mai, W., *et al.* (2023) Long-Term Microbiota and Performance Monitoring of a Highly Efficient Propylene Oxide Co-Production Methyl Tert-Butyl Ether Production Wastewater Treatment Plant. *Journal of Water Process Engineering*, **56**, Article ID: 104376. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104376>
- [11] Lu, Y., Sheng, X., Zhang, J., Wang, Y., Du, L. and Zhu, J. (2022) Cumene Autooxidation to Cumene Hydroperoxide Based on a Gas-Liquid Microdispersion Strategy. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **174**, Article ID: 108861. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108861>
- [12] Xu, S., Zhang, J., Chen, B. and Lei, Z. (2018) Process Intensification on the Selective Catalytic Oxidation of Cumene with Ionic Liquids. *Chemical Engineering and Processing—Process Intensification*, **130**, 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.002>
- [13] Zhang, Y., Wu, S., Ma, Y., Zha, F., Tang, X., Chang, Y., *et al.* (2025) Application, Characterization, and Simulation of

- CuO-ZnO-TiO₂ for Catalytic Oxidation of Cumene to Cumene Hydroperoxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **64**, 7670-7678. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04387>
- [14] Ni, X., Liu, J., Liu, Y., Leus, K., Depauw, H., Wang, A., *et al.* (2017) Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Mo Based Metal-Organic Frameworks in the Epoxidation of Propylene by Cumene Hydroperoxide. *Chinese Chemical Letters*, **28**, 1057-1061. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.01.020>
- [15] Li, K.T., Lin, P.H. and Lin, S.W. (2006) Preparation of Ti/SiO₂ Catalysts by Chemical Vapor Deposition Method for Olefin Epoxidation with Cumene Hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General*, **301**, 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.012>
- [16] Liu, J., Fang, S., Jian, R., Wu, F. and Jian, P. (2018) Silylated Pd/Ti-Mcm-41 Catalyst for the Selective Production of Propylene Oxide from the Oxidation of Propylene with Cumene Hydroperoxide. *Powder Technology*, **329**, 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.066>
- [17] Liu, J., Ni, X. and Hu, Y. (2014) Influence of Nitridation on the Catalytic Performance of Ti-MCM-41 for the Epoxidation of Propene by Cumene Hydroperoxide. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **114**, 685-695. <https://doi.org/10.1007/s11444-014-0803-2>
- [18] 蔡杰, 吴莉娜. 国内外环氧丙烷生产技术与市场分析[J]. 中国氯碱, 2009(5): 1-6.
- [19] Smeets, V., Gaigneaux, E.M. and Debecker, D.P. (2021) Titanosilicate Epoxidation Catalysts: A Review of Challenges and Opportunities. *ChemCatChem*, **14**, e202101132. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101132>
- [20] Russo, V., Tesser, R., Santacesaria, E. and Di Serio, M. (2013) Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (HPPO Process). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 1168-1178. <https://doi.org/10.1021/ie3023862>
- [21] Li, Y., Yi, Y., Gao, B., Mi, T., Pei, R., Guo, Y., *et al.* (2024) Regulating Titanium Species on TS-1 Zeolites by Na⁺ for Liquid-Phase Epoxidation of Propylene and H₂O₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **63**, 21681-21695. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02047>
- [22] Millini, R., Bellussi, G., Pollesel, P., Rizzo, C. and Perego, C. (2023) Beyond TS-1: Background and Recent Advances in the Synthesis of Ti-Containing Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **358**, Article ID: 112660. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112660>
- [23] Gordon, C.P., Engler, H., Tragl, A.S., Plodinec, M., Lunkenbein, T., Berkessel, A., *et al.* (2020) Efficient Epoxidation over Dinuclear Sites in Titanium Silicalite-1. *Nature*, **586**, 708-713. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2826-3>
- [24] Signorile, M., Crocellà, V., Damin, A., Rossi, B., Lamberti, C., Bonino, F., *et al.* (2018) Effect of Ti Speciation on Catalytic Performance of TS-1 in the Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 9021-9034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01401>
- [25] Cheng, W., Wang, X., Li, G., Guo, X. and Zhang, S. (2008) Highly Efficient Epoxidation of Propylene to Propylene Oxide over TS-1 Using Urea + Hydrogen Peroxide as Oxidizing Agent. *Journal of Catalysis*, **255**, 343-346. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.02.018>
- [26] Yu, Y., Wang, R., Liu, W., Chen, Z., Liu, H., Huang, X., *et al.* (2021) Control of Ti Active-Site Microenvironment in Titanosilicate Catalysts and Its Effect on Oxidation Pathways. *Applied Catalysis A: General*, **610**, Article ID: 117953. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117953>
- [27] Liu, D., Wang, R., Yu, Y., Chen, Z., Fang, N., Liu, Y., *et al.* (2023) Chemical Deactivation of Titanosilicate Catalysts Caused by Propylene Oxide in the HPPO Process. *Catalysis Science & Technology*, **13**, 1437-1447. <https://doi.org/10.1039/d2cy01814d>
- [28] Tang, K., Hou, W., Wang, X., Xu, W., Lu, X., Ma, R., *et al.* (2021) Enhanced Catalytic Performance of Trimethylsilylated Ti-MWW Zeolites for the Liquid-Phase Epoxidation of Propylene with H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, **328**, Article ID: 111492. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111492>
- [29] Wang, L., Sun, J., Meng, X., Zhang, W., Zhang, J., Pan, S., *et al.* (2014) A Significant Enhancement of Catalytic Activities in Oxidation with H₂O₂ over the TS-1 Zeolite by Adjusting the Catalyst Wettability. *Chemical Communications*, **50**, Article No. 2012. <https://doi.org/10.1039/c3cc48220k>
- [30] Menegazzo, F., Signoretto, M., Manzoli, M., Boccuzzi, F., Cruciani, G., Pinna, F., *et al.* (2009) Influence of the Preparation Method on the Morphological and Composition Properties of Pd-Au/ZrO₂ Catalysts and Their Effect on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen. *Journal of Catalysis*, **268**, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.010>
- [31] Yi, Y., Wang, L., Li, G. and Guo, H. (2016) A Review on Research Progress in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen: Noble-Metal Catalytic Method, Fuel-Cell Method and Plasma Method. *Catalysis Science & Technology*, **6**, 1593-1610. <https://doi.org/10.1039/c5cy01567g>
- [32] Lari, G.M., Puértolas, B., Shahrokhi, M., López, N. and Pérez-Ramírez, J. (2016) Hybrid Palladium Nanoparticles for

- Direct Hydrogen Peroxide Synthesis: The Key Role of the Ligand. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 1775-1779. <https://doi.org/10.1002/anie.201610552>
- [33] Ye, Y., Chun, J., Park, S., Kim, T.J., Chung, Y., Oh, S., *et al.* (2012) A Study of the Palladium Size Effect on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen Using Highly Uniform Palladium Nanoparticles Supported on Carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29**, 1115-1118. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0033-0>
- [34] Ledendecker, M., Pizzutilo, E., Malta, G., Fortunato, G.V., Mayrhofer, K.J.J., Hutchings, G.J., *et al.* (2020) Isolated Pd Sites as Selective Catalysts for Electrochemical and Direct Hydrogen Peroxide Synthesis. *ACS Catalysis*, **10**, 5928-5938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01305>
- [35] Zheng, S., He, Y., Liu, J., Huang, W., Pao, C., Hu, Z., *et al.* (2024) Palladium-Tin Alloy Nanoparticles in Different Crystalline Phases for Direct Hydrogen Peroxide Synthesis. *ACS Applied Nano Materials*, **7**, 13603-13610. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02082>
- [36] Sandri, F., De Boni, F., Marelli, M., Sedona, F., Causin, V., Centomo, P., *et al.* (2023) The Role of Acetonitrile in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide over Palladium Supported by Ion-Exchange Resins. *Catalysis Communications*, **174**, Article ID: 106585. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106585>
- [37] Hayashi, T., Tanaka, K. and Haruta, M. (1998) Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen. *Journal of Catalysis*, **178**, 566-575. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2157>
- [38] Liu, Y., Zhao, C., Sun, B., Zhu, H. and Xu, W. (2021) Preparation and Modification of Au/TS-1 Catalyst in the Direct Epoxidation of Propylene with H₂ and O₂. *Applied Catalysis A: General*, **624**, Article ID: 118329. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118329>
- [39] Nijhuis, T.A., Huizinga, B.J., Makkee, M. and Moulijn, J.A. (1999) Direct Epoxidation of Propene Using Gold Dispersed on TS-1 and Other Titanium-Containing Supports. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 884-891. <https://doi.org/10.1021/ie980494x>
- [40] Xu, J., Zhang, Z., Yu, D., Du, W., Zheng, Y., Song, N., *et al.* (2023) Phosphate-Modified Effects on Uncalcined Ts-1-Immobilized Au Catalysts for Propylene Epoxidation with H₂ and O₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62**, 21654-21665. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03595>
- [41] Song, Z., Yan, H., Yuan, J., Ma, H., Cao, J., Wang, Y., *et al.* (2023) Engineering a Coordinatively Unsaturated Au-O-Ti³⁺ Structure toward Unprecedented H₂ Efficiency for Low-Temperature Propene Epoxidation with H₂ and O₂. *Engineering*, **25**, 144-156. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.01.008>
- [42] Shi, S., Du, W., Zhang, Z., Duan, X. and Zhou, X. (2024) Modulating Ti Coordination Environment in Ti-Containing Materials by Sulfation for Synergizing with Au Sites to Facilitate Propylene Epoxidation. *Chemical Engineering Journal*, **500**, Article ID: 156364. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156364>