

- over solid acid catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. № 44. P. 2887—3893.
14. Пат. 2151739 (РФ). Способ получения высокомодульных цеолитов типа Y. // М.Л. Павлов, М.И. Левинбук, Е.М. Савин, В.К. Смирнов и др., 1997.
15. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: ГНТИ, 1962.
16. Григорьева Н.Г., Паукштис Е.А., Кутепов Б.И. и др. Цеолиты типа Y в реакции димеризации  $\alpha$ -метилстирола // *Нефтехимия*. 2005. Т. 45, № 6. С. 453—459.
17. Григорьева Н.Г., Галяутдинова Р.Р., Паукштис Е.А. и др. Димеризация  $\alpha$ -метилстирола на высококремнистых цеолитах // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46, № 5. С. 1—6.
18. Ganapati D. Yadav, Nirav S. Doshi Development of a green process for poly- $\alpha$ -olefin based lubricants // *Green chemistry*. 2002. № 4. P. 528—540.

УДК 544.478 + 544.77.03 +  
+ 546.571

## ГАЗОФАЗНОЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2011 г. Д.С. Афанасьев,  
Т.В. Ларина, Н.И. Кузнецова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

### Введение

3,4-Эпокси-1-бутен (БДО) может использоваться в синтезе C-4 оксигенатов: 1,4- и 1,2-бутандиолов, 2,5- и 2,3-дигидрофурана, тетрагидрофурана, винилэтиленкарбоната, циклопропилметанола, циклопропанкарбонической кислоты и др. Газофазный процесс для производства оксида этилена на серебряном катализаторе позволил использовать аналогичный катализатор для селективного окисления 1,3-бутадиена (БД) в БДО [1]. Синтез БДО проходит в газофазном режиме с применением катализатора Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При конверсии БД около 20 % селективность по БДО составляет более 90 %. В 1997—2004 гг. фирма «Tennessee Eastman» (США) разработала технологию и начала полупромышленное производство БДО [2]. Однако дальнейшая работа остановилась

из-за ограниченной производительности катализатора (0,2—0,3 г БДО на 1 г катализатора в час) [1, 3].

Причины низкой производительности катализатора Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в эпоксирировании БД связаны с медленной десорбцией продуктов окисления БД с поверхности катализатора при реакции. Блокирование поверхности катализатора затрудняет активацию кислорода и снижает скорость окисления, а также вызывает вторичные превращения основного продукта окисления БДО, что приводит к падению селективности. Адсорбционные свойства катализатора регулируются промотором (применяются гидроксид, нитрат или хлорид цезия [4, 5] в количестве около 500 м.д.) Цезиевый промотор одновременно ускоряет реакцию эпоксирирования БД и увеличивает селективность образования БДО [6—8], поэтому промотирование серебряного катализатора — один из способов увеличения производительности катализатора.

Максимальный эффект промотирования достигим при полном владении информацией о взаимодействии цезиевого промотора с активным компо-

**Афанасьев Д.С.** — аспирант, мл. науч. сотрудник. Тел.: (+7-383) 326-97-20. E-mail: afanasev@catanalysis.ru

**Ларина Т.В.** — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Тел.: (+7-383) 326-95-26. E-mail: larina@catanalysis.ru

**Кузнецова Н.И.** — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник, руководитель группы металлокомплексного катализа. Тел.: (+7-383) 326-97-20. E-mail: kuznina@catanalysis.ru

нентом и поверхностью катализатора. Как показано для катализаторов эпоксицирования этилена, параметры кристаллической структуры (дисперсность) нанесенного серебра и носителя могут менять оптимальное количество промотора [9–13]. Учитывая сказанное, вопросы оптимального промотирования серебряного катализатора эпоксицирования БД рассмотрены с учетом возможного влияния цезия на дисперсность серебра, которая устанавливается при синтезе катализаторов и при дальнейшем температурном воздействии. Проведено систематическое исследование каталитической активности образцов при варьировании дисперсности нанесенного серебра, количества промотора и его распределения на поверхности катализатора.

## Экспериментальная часть

### Приготовление образцов

Катализаторы были синтезированы с использованием гранулированного носителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Johnson Matthey, H16P07). Определены его текстурные характеристики:  $S_0 = 0,89 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0,47 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 6 \text{ мкм}$ . После измельчения отсеивали фракцию носителя 200–500 мкм.

Процедура приготовления катализаторов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  основана на методиках, описанных в патентах [2, 3]. Заключается она в пропитке носителя раствором оксалата серебра и нитрата цезия. Оксалат серебра готовили осаждением серебра щавелевой кислотой из раствора  $\text{AgNO}_3$  и растворяли в смеси воды и этилендиамина (>99,5 %, Fluka). После добавления  $\text{CsNO}_3$  (марки х.ч.) раствор сразу использовали для пропитки и образцы сушили при комнатной температуре. Затем их помещали на заранее нагретую до 300 °С поверхность из стеклоуглерода и выдерживали 10 мин, постоянно перемешивая. При кратковременном нагреве образцы ионы серебра восстанавливались оксалат-анионами до металла. В отдельных опытах после синтеза образцы длительно нагревали в токе  $\text{O}_2$  (30  $\text{см}^3/\text{мин}$ ) до 300 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при этой температуре 1 ч в токе  $\text{O}_2$ , затем 1 ч в токе  $\text{H}_2$  (30  $\text{см}^3/\text{мин}$ ).

Образцы  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$  готовили пропиткой носителя водным раствором  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$  марки х.ч., контролируя влагоемкость. После этого образцы сушили на воздухе и восстанавливали, нагревая в токе  $\text{H}_2$  (30  $\text{см}^3/\text{мин}$ ) до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, и выдерживали в этих условиях 2 ч.

Готовые образцы содержали 15 мас.% Ag и от 250 до 1500 м.д. Cs.

### Физико-химические методы исследования

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) в УФ и видимом диапазоне записывали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR-240A. ЭСДО образца, помещенного в оптическую кварцевую кювету с расстоянием между стенками 2 мм, регистрировали относительно стандарта отражения  $\text{BaSO}_4$  в области 11000–53000  $\text{см}^{-1}$ . Спектры представлены в виде зависимости функции Кубелки-Мунка от волнового числа, рассчитанной из коэффициентов отражения по уравнению  $F(R) = (1 - R)^2/2R$  [14].

Снимки просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) получили на приборе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Энергодисперсионная спектроскопия характеристического рентгеновского излучения (ЭДС) выполнена на спектрометре EDAX Co., оборудованном детектором Si(Li) с разрешением 130 эВ. Образцы наносили на держатель сухим методом без растворителей. По снимкам ПЭМ графически представляли распределение частиц серебра по размерам и рассчитывали средний диаметр частиц по формулам:

усредненный по числу частиц, диаметр

$$d_{\text{ПЭМ},n} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i},$$

усредненный по поверхности, диаметр

$$d_{\text{ПЭМ},s} = \frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^2},$$

усредненный по весу, диаметр

$$d_{\text{ПЭМ},w} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^3}.$$

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Thermo X'tra, используя  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,5418 \text{ Э}$ ). Дифрактограммы записывали при изменении угла  $2\theta = 10\text{--}72^\circ$  со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$ . Средний размер когерентно рассеивающих доменов  $d_{\text{РФА}}$  рассчитывали по формуле Шерера.

Дисперсность серебра методом  $\text{H}_2\text{--O}_2$  титрования определяли на непрототированных Cs образцах в импульсном режиме на приборе AutoChem 2920 Micromeritics. Дисперсность ( $D$ ) устанавливали стехиометрией  $\text{Ag}/\text{O}_2 = 2$ ,  $\text{Ag}/\text{H}_2 = 1$  [15]. Размер частиц серебра вычисляли по формуле  $d_{\text{H}_2\text{-O}_2} (\text{нм}) = 1,34/D$  для сферических кристаллитов серебра [16].

### Каталитические эксперименты

Эпокси́дирование БД проводили на лабораторной установке при атмосферном давлении в трубчатом реакторе диаметром 15 мм. Газовую смесь ( $C_4H_6$  (Aldrich, 99 + %) :  $O_2$  : He = 5 : 5 : 90 об.%) подавали из баллона посредством регулятора массы потока.

Смесь 100 мг катализатора с кварцевым песком помещали в реактор. Реактор нагревали до 230 °С и выдерживали 30 мин в токе  $O_2$  (30  $cm^3/min$ ) для стандартизации образцов [17]. Затем реактор с катализатором охлаждали до 180 °С, продували He и подавали газовую смесь  $C_4H_6/O_2/He$  со скоростью 30  $cm^3/min$ . На выходе из реактора проводили газохроматографический анализ газа: для анализа  $O_2$  и  $CO_2$  использовали колонку Porapak T и детектор по теплопроводности, для БД и БДО — колонку Porapak Q и детектор по ионизации в пламени.

### Результаты и обсуждение

#### ЭСДО образцов $Ag/\alpha-Al_2O_3$

Образцы серии  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  готовили согласно распространенным методикам с применением оксалата серебра. Процедура приготовления образцов сравнения  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  предполагала получение крупнодисперсных частиц серебра.

На рис. 1 представлены ЭСДО свежеприготовленных образцов, на конечной стадии синтеза которых серебро восстанавливалось оксалат-анионами при кратковременном нагревании образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  (кр. 1) или в токе  $H_2$  в случае  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  (штриховая линия).

Оба образца имели характерные ЭСДО, которые включали две полосы: в УФ-области при  $33000\text{ см}^{-1}$  и менее интенсивную уширенную полосу в видимой области при  $24000\text{ см}^{-1}$ . Первая относится к металлическому серебру, тогда как вторая обусловлена плазмонным резонансом на наночастицах серебра [14]. По уменьшению интенсивности полос поглощения в спектрах можно предположить, что образцы  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  обладали более низкой дисперсностью серебра по сравнению с образцами  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$ .

В обеих сериях образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  и  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  количество введенного цезия не меняло ЭСДО. В пределах экспериментальной ошибки положение максимумов и интенсивности пиков не изменялись (рис. 1, кр. 1 для образцов с содержанием Cs 500, 750 и 1500 м.д.). По результатам ЭСДО мы сделали заключение: на дисперсность серебра

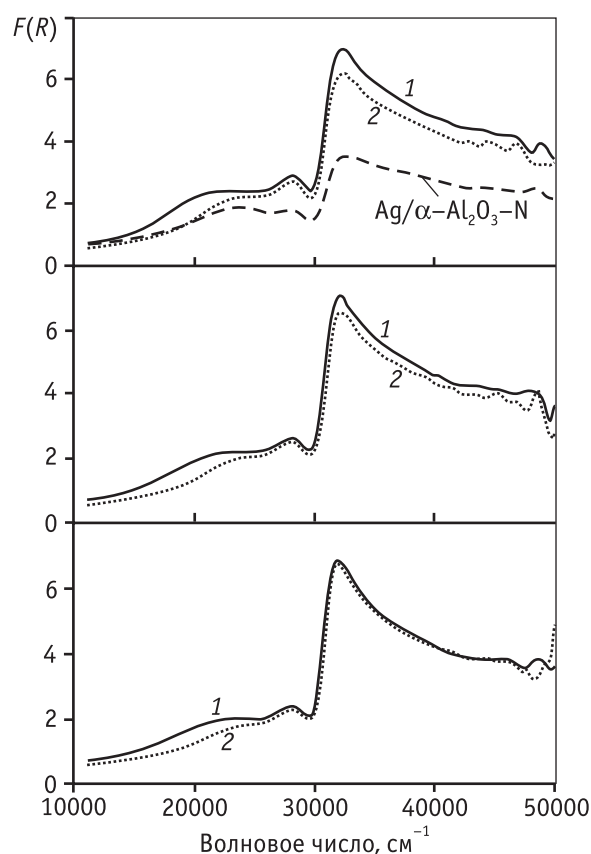


Рис. 1. ЭСДО образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$ , содержащих 500, 750 и 1500 м.д. Cs, свежеприготовленных (1) и прогретых при 300 °С (2). Штриховой линией показан спектр  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$ , 500 м.д. Cs

в свежеприготовленных образцах цезий не влияет, что согласуется с литературными данными. Как показано в работах [10, 18], низкое содержание цезия, характерное для катализаторов эпокси́дирования этилена, дисперсность серебра заметно не меняет. В наших катализаторах, приготовленных введением цезия одновременно с солью  $Ag(I)$ , содержание цезия варьировалось вплоть до 1500 м.д. Тем не менее, метод ЭСДО не выявил отличий в дисперсности серебра даже при высоком содержании цезия.

Далее мы исследовали изменение ЭСДО образцов, которые после синтеза дополнительно прогревались при 300 °С. Двухчасовое прогревание образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  уменьшало интенсивность полосы поглощения с максимумом  $24\ 000\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кр. 2), а также интенсивность поглощения в УФ-области. Было замечено, что устойчивость образцов к изменению ЭСДО коррелирует с содержанием цезия. Так, падение интенсивности полосы  $33000\text{ см}^{-1}$  было максимальным для образца с на-

именьшим содержанием Cs 500 м.д., умеренным при 750 м.д. и отсутствовало при содержании в образце 1500 м.д. Cs. Уменьшение поглощения в УФ-области указывает на укрупнение металлических частиц и, соответственно, уменьшение поверхности металла. Изменение видимой части спектра мы связываем с небольшим изменением размера и формы наночастиц серебра [19] после продолжительного прогрева образцов. Таким образом, из данных ЭСДО следует, что при низком содержании Cs прогревание образцов изменяет поверхность серебра. Это согласуется с ранее опубликованными исследованиями серебряных катализаторов методом РФА [20–22].

На полученных нами ЭСДО заметно изменение поверхности для образцов, содержащих 500 и 750 м.д. Cs, тогда как в спектре образца с содержанием Cs 1500 м.д. наблюдалось лишь небольшое отклонение в видимой области и УФ-часть спектра оставалась прежней (см. рис. 1, кр. 2). Мы установили, что цезий ограничивает вызываемые высокой температурой изменения поверхности серебра. Подобная роль приписывается цезию в катализаторах эпексидирования этилена [9]. Проведенное авторами исследование методом ЭСДО показывает четко выраженный стабилизирующий эффект больших концентраций цезия.

### Характеристика методами РФА, ПЭМ и $H_2-O_2$ титрования

В таблице представлены усредненные размеры частиц серебра ( $d_{PFA}$ ), рассчитанные из уширения рентгеновских пиков. Независимо от содержания цезия, расчеты дают величину 52–55 нм для образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$ , которые анализировались сразу по окончании синтеза без дополнительной термообработки. Для сравнения, эта величина для образца  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  составляла 78 нм. Дисперсность се-

#### Средние диаметры частиц серебра в образцах $Ag/\alpha-Al_2O_3$ , рассчитанные на основании РФА

Образец	Cs (м.д.)	Термообработка	$d_{PFA}$ , нм
$Ag/\alpha-Al_2O_3-O$	500	Нет	55
$Ag/\alpha-Al_2O_3-O$	750	Нет	52
$Ag/\alpha-Al_2O_3-O$	1500	Нет	52
$Ag/\alpha-Al_2O_3-N$	750	Нет	78
$Ag/\alpha-Al_2O_3-O$	500	300 °C, 1 ч $O_2$ , 1 ч $H_2$	67
$Ag/\alpha-Al_2O_3-O$	750	300 °C, 1 ч $O_2$ , 1 ч $H_2$	62
$Ag/\alpha-Al_2O_3-O$	1500	300 °C, 1 ч $O_2$ , 1 ч $H_2$	55

ребра в свежеприготовленных образцах охарактеризована  $H_2-O_2$  титрованием. Дисперсность 0,46 % для образца  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  соответствует усредненному по поверхности диаметру частиц серебра  $d_{H_2-O_2} = 290$  нм.

ПЭМ показала идентичность поверхности образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  с различным содержанием цезия от 500 до 1500 м.д. В пределах точности расчета, при котором учитывалось не менее 400 частиц, мы получили близкие по форме распределения частиц по диаметру в пределах 30–200 нм и средний диаметр 125 и 135 нм для образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  с содержанием Cs 500 и 1500 м.д. (рис. 2, черные и серые квадратные символы). Снимки ПЭМ образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  показали наличие на поверхности больших частиц серебра (более 1000 нм). В таком случае количественная обработка снимков может дать ошибочный результат. Более надежную характеристику поверхности обеспечивает  $H_2-O_2$  титрование. По результатам его дисперсность серебра оказывается более низкой (0,15 %), а размер частиц больше ( $d_{H_2-O_2} = 890$  нм) для образца  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  по сравнению с параметрами, определенными этим же методом для  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$ .

Далее образцы  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  прогревали при 300 °C. По данным РФА, высокотемпературная обработка увеличивает диаметр частиц серебра до 62–67 нм в образцах с содержанием цезия 750 и 500 м.д.,

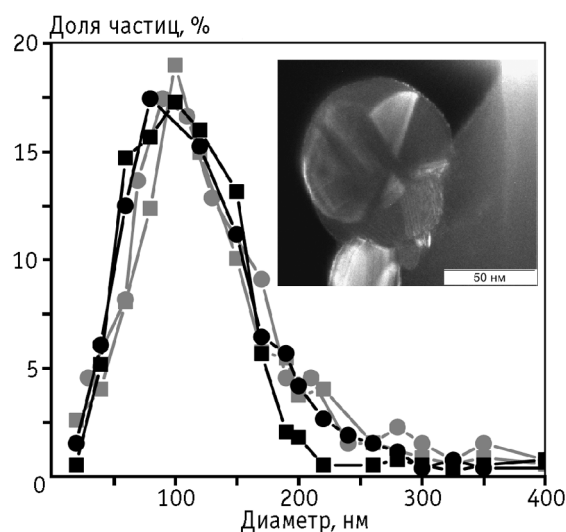


Рис. 2. Распределение частиц Ag по размеру для образцов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$ , содержащих 500 м.д. Cs (черные символы) и 1500 м.д. Cs (серые символы); свежеприготовленных (квадраты) и после дополнительного прогрева (круги). Вставка справа – снимок ПЭМ частицы серебра, состоящей из доменов

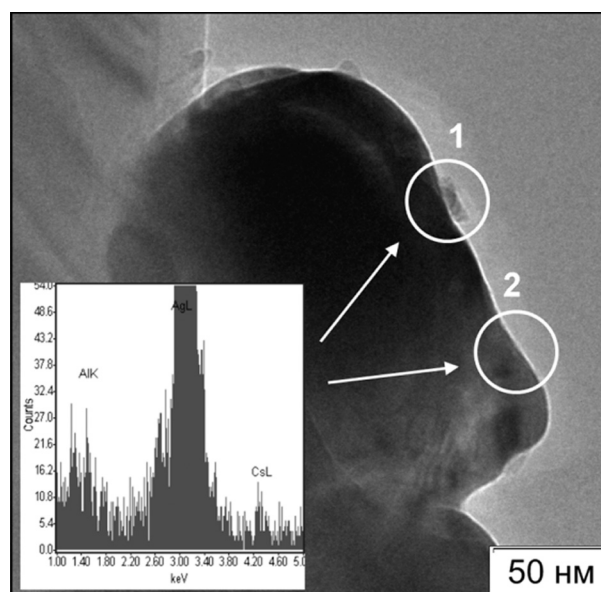
но не влияет на размер частиц при содержании цезия 1500 м.д. (см. таблицу). Таким образом, результаты РФА согласуются с ранее приведенными выводами на основании ЭСДО этих образцов. Данные обоих методов показывают, что при низком содержании Cs поверхность серебра после высокотемпературной обработки образцов заметно сокращается, и только высокое содержание цезия не позволяет частицам серебра укрупняться. В отличие от этих методов, снимки ПЭМ образцов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  показали, что размер частиц серебра после прогрева образцов не изменяется. Представленные на рис. 2 распределения частиц Ag по размерам для образцов 500 и 1500 м.д. Cs до термической обработки (квадратные символы) и после обработки (круглые символы) практически идентичны. Даже для образца с низким содержанием цезия 500 м.д. средний диаметр 125 нм после термообработки не изменяется.

Таким образом, данные ПЭМ и  $\text{H}_2\text{-O}_2$  титрования показывают более низкую дисперсность и, соответственно, больший размер частиц серебра по сравнению с величинами, оцененными из данных РФА. Для образцов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  мы получили  $d_{\text{РФА}} = 52 \pm 55$  нм,  $d_{\text{H}_2\text{-O}_2} = 290$  нм и три значения среднего диаметра, вычисленные на основании снимков ПЭМ  $d_{\text{ПЭМ},n} = 125 \pm 135$  нм,  $d_{\text{ПЭМ},s} = 210 \pm 260$  нм и  $d_{\text{ПЭМ},w} = 260 \pm 310$  нм. Как видно, определенный по  $\text{H}_2\text{-O}_2$  титрованию средний диаметр  $d_{\text{H}_2\text{-O}_2}$  близок к  $d_{\text{ПЭМ},s}$ , тогда как рассчитанный из данных РФА  $d_{\text{РФА}}$  оказался значительно меньше, чем  $d_{\text{ПЭМ},w}$ . Предложено два объяснения такого несоответствия. Во-первых, метод расчета по уширению рентгеновских линий нечувствителен к большим частицам и может вызвать ошибку [23], особенно для образцов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ , характеризующихся очень низкой дисперсностью серебра. Второе объяснение несоответствия данных РФА и ПЭМ, приводимое также в работе [24], заключается в специфической структуре частиц серебра, которые состоят из нескольких доменов. Полученные в данной работе снимки образцов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  подтверждают это предположение. Как следует из данных рис. 2, полученных в режиме затемненного поля, большие частицы серебра состоят из доменов, или зерен, регулярной структуры, разделенных границами. РФА, так же как ЭСДО, характеризует отдельные кристаллические домены и оценивает их размер, тогда как из данных  $\text{H}_2\text{-O}_2$  титрования и ПЭМ оценивается размер частицы, состоящей из нескольких доменов. Термическая обработка образцов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  с содержа-

нием цезия 500 и 750 м.д. увеличивала размеры частиц серебра (результаты исследования методами РФА и ЭСДО), но не меняла размер частиц, рассчитанных по снимкам ПЭМ. По-видимому, укрупнение частиц и уменьшение поверхности серебра, фиксируемое при помощи РФА и ЭСДО, обусловлено сращиванием доменов в пределах одной частицы. Цезий в составе образца снижал интенсивность термоиндуцированной трансформации частиц серебра.

Изучая связь между характеристиками серебряных катализаторов и содержанием цезия, мы попытались зафиксировать распределение цезия на поверхности методом ЭДС. Типичное для катализаторов эпоксидирования содержание цезия 500–750 м.д. оказалось недостаточным для чувствительности данного метода.

Отчетливая картина распределения цезия получена только при содержании 1500 м.д. Cs в образце  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ , прогретом в кислороде при 300 °С. На рис. 3 показана частица серебра, на поверхности которой при помощи ЭДС обнаруживается цезий. Приведенный спектр не изменяется вдоль всей поверхности частицы, что указывает на равномерное покрытие частицы цезием. Для примера, на рисунке две области исследования методом ЭДС обозначены окружностями, охватывающими изучаемые площади, и приведен соответствующий им спектр вблизи поверхности, идентичный для обеих областей. Та-



**Рис. 3.** Снимок ПЭМ частицы серебра на поверхности образца  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ , 1500 м.д. Cs, прогретого при 300 °С, и локальный ЭДС спектр; 1, 2 – области исследования методом ЭДС

ким образом, метод локальной ЭДС подтверждает наличие слоя цезия на поверхности серебра.

### Каталитические свойства образцов $Ag/\alpha-Al_2O_3$

Образцы  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  дважды испытывали в окислении БД: сразу после восстановления  $Ag(I)$  оксалат-анионами во время быстрого нагревания образца, а затем после дополнительного двухчасового прогревания его образца при  $300\text{ }^\circ C$ .

Кривые на рис. 4 показывают изменение выхода БДО во времени в начале испытания катализаторов. Активность образцов, прошедших только быстрое нагревание, заметно менялась в первые 4 ч, причем как начальная активность, так и последующий режим действия катализаторов зависели от содержания цезия (рис. 4, серые символы). Выход БДО уменьшался во времени для катализатора с низким содержанием цезия (500 м.д.) и, напротив, увеличивался на образце с высоким содержанием (1000 м.д. Cs). Поскольку форма кривых определяется содержанием цезия в катализаторе, можно заключить, что активность вначале изменяется ввиду перераспределения цезия на поверхности. Действительно, приготовление образцов совместным нанесением солей серебра и цезия локализует цезий вблизи частиц серебра, но постепенно при испытании распределение цезия на поверхности частиц серебра ста-

новится равномерным. Одновременно часть цезия с поверхности серебра переходит в носитель, что увеличивает активность образцов, содержащих избыточный цезий, и наоборот, уменьшает активность слабо промотированных катализаторов. При любом содержании цезия примерно через 4–5 ч устанавливается стационарная активность катализаторов.

Подобные формы зависимости получены при испытании образцов, которые перед каталитическими испытаниями долго нагревали (рис. 4, черные символы). По сравнению с исходными, прогретые образцы отличались начальной скоростью образования БДО, в них быстрее устанавливалась стационарная активность. ЭДС показала равномерное распределение цезия по поверхности серебра после двухчасового прогревания образца. Как мы полагаем, перераспределение цезия шло и во время прогревания образцов, предшествующего катализу, и при каталитическом испытании. Предварительное прогревание ускоряло равномерность распределения цезия при катализе.

Кроме перераспределения цезия, нагревание образцов может изменять серебряное покрытие, что по результатам РФА и ЭСДО связывается с увеличением размера частиц. Эти изменения поверхности активного компонента могут быть значимы в образцах с низким содержанием цезия, при испытании которых они также влияют на изменение активности в начальный период.

Зависимость стационарной активности катализаторов  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  в образовании БДО от со-

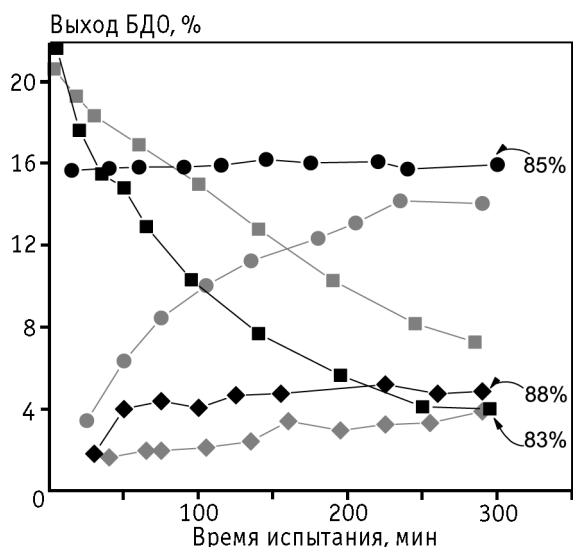


Рис. 4. Изменение выхода БДО во времени на катализаторах  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$ : свежеприготовленных (серые символы) и после дополнительного прогревания (черные символы); 500 (квадраты), 750 (кружки) и 1500 (ромбы) м.д. Cs. Над кривыми приведена селективность по БДО

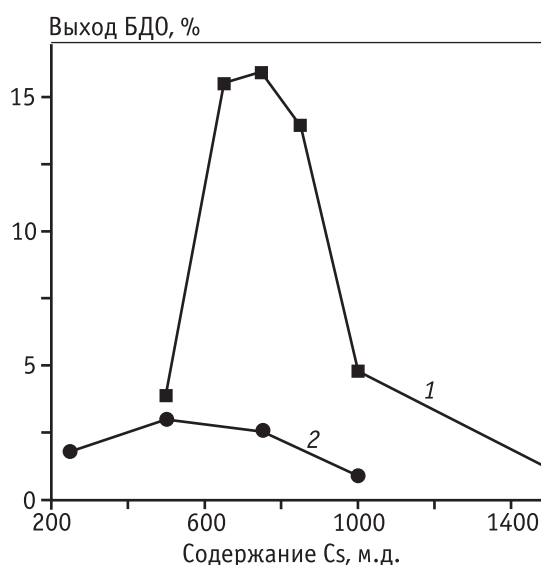


Рис. 5. Зависимость выхода БДО от содержания Cs в катализаторах  $Ag/\alpha-Al_2O_3-O$  (1) и  $Ag/\alpha-Al_2O_3-N$  (2)

держания цезия экстремальна с максимумом при 750 м.д. Cs, как показано на рис. 5. Такова же форма зависимости для катализаторов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ , дисперсность серебра которых более низкая. Пикообразная зависимость активности катализаторов от содержания промотора отличает эпокси́дирование БД сравнительно с селективным окислением этилена [25]. При оптимальном количестве промотора активность катализаторов  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$  и  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  отличается примерно в 4 раза, что согласуется с разницей в дисперсности, оцененной ПЭМ и методом  $\text{H}_2\text{-O}_2$  титрования. Как видно, максимум для двух кривых также зависит от дисперсности активного компонента: чем значительнее поверхность серебра, тем больше цезия требуется для максимальной активности катализатора.

## Заключение

Катализаторы  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  синтезированы совместным нанесением солей серебра и цезия, охарактеризованы комплексом физико-химических методов и испытаны в реакции эпокси́дирования БД. Показано, что при содержании от 500 до 1500 м.д. цезиевый промотор не снижает дисперсность серебра, формирующуюся при синтезе образцов, сдерживает спекание серебра при последующей температурной обработке и, вероятно, в условиях катализа.

Изменения активности образцов в начале каталитических испытаний связаны с перераспределением цезия на поверхности. Время достижения стационарной активности значительно сокращается, если перед испытанием катализаторы нагревают при температуре, превышающей температуру реакции. Как показывает ПЭМ и ЭДС анализ, после двухчасового прогрева образца поверхность частиц серебра равномерно покрывается цезием.

Установлена корреляция стационарной активности образцов серий  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-O}$  и  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N}$  с дисперсностью серебра, определенной из данных ПЭМ и  $\text{H}_2\text{-O}_2$  титрования. Показано, что оптимальное содержание промотора прямо пропорционально дисперсности активного компонента.

Полученные результаты позволяют целенаправленно выбирать оптимальные условия промотирования катализаторов эпокси́дирования ВД, исходя из форм кинетических кривых, соответствующих начальному периоду испытания. Достигнутая производительность катализаторов до 0,5 г БДО на 1 г катализатора в час выше заявляемых в патентах величин.

Авторы признательны канд. хим. наук В.И. Зайковскому за снимки ПЭМ, канд. хим. наук О.А. Булавченко за РФА и д-ру хим. наук А.С. Лисицыну за участие в обсуждении результатов работы.

## Литература

1. Pat. 4897498 (USA). Selective monoepoxidation of olefins / J.R. Monnier, Muehlbauer P.J. 1990.
2. *Armor J.N.* // Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 222. P. 407.
3. Pat. 5362890 (USA). Gas phase process for the epoxidation of non-allylic olefins / J.L. Stavinoha, J.R. Monnier, D.M. Hitch, T.R. Nolen, G.L. Oltean. 1994.
4. *Monnier J.R.* // Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 221. P. 73.
5. *Dellamorte J.C., Lauterbach J., Barteau M.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48. P. 5943.
6. *Monnier J.R., Medlin J.W., Barteau M.A.* // J. Catal. 2001. Vol. 203. P. 362.
7. *Medlin J.W., Monnier J.R., Barteau M.A.* // J. Catal. 2001. Vol. 204. P. 71.
8. *Barteau M.A.* // Top. Catal. 2003. Vol. 22. P. 3.
9. *Minahan D.M., Hoflung G.B., Epling W.S., Schoenfeld D.W.* // J. Catal. 1997. Vol. 168. P. 393.
10. *Amorin de Carvalho M.C.N., Passos F.B., Schmal M.* // J. Catal. 2007. Vol. 248. P. 124.
11. *Carter E.A., Goddard W.A.* // J. Catal. 1988. Vol. 112. P. 80.
12. *Goncharova S.N., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S.* // Appl. Catal. A: Gen. 1995. Vol. 126. P. 67.
13. *Соколов В.С., Отборкина Е.П., Давыдов В.А., Чесноков Б.Б.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 398.
14. *Kortüm G.* // Reflectance spectroscopy. Springer. Berlin: 1969.
15. *Hoost T.E., Kudla R.J., Collins K.M., Chattha M.S.* // Appl. Catal. B: Env. 1997. Vol. 13. P. 59.
16. *Badani M.V., Vannice M.A.* // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 204. P. 129.
17. *Monnier J.R.* // J. Catal. 2004. Vol. 226. P. 401.
18. *Hassani S.S., Ghasemi M.R., Rashidzadeh M., Sobat Z.* // Cryst. Res. Technol. 2009. Vol. 44. P. 948.
19. *Pestryakov A.N., Davydov A.A.* // J. Electron. Spec. Relat. Phenom. 1995. Vol. 74. P. 195.
20. *Ruckenstein E., Lee S.H.* // J. Catal. 1988. Vol. 109. P. 100.
21. *Verykios X.E., Stein F.P., Coughlin R.W.* // J. Catal. 1980. Vol. 66. P. 368.
22. *Dellarmorte J.C., Lauterbach J., Barteau M.A.* // Top. Catal. 2010. Vol. 53. P. 13.
23. *Gavriilidis A., Sinno B.J.* // J. Catal. 1993. Vol. 139. P. 41.
24. *Macleod N., Keel J.M., Lambert R.M.* // Catal. Lett. 2003. Vol. 86. P. 51.
25. *Monnier J.R.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. Vol. 110. P. 135.