

**ЗАРЯДОВАЯ КОМПЕНСАЦИЯ В ПОЛИФЕРРИТЕ КАЛИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЧЕТЫРЕХЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ**

**Л.Г. Аниканова, З.Г. Малышева, Т.Н. Судзиловская, Н.В. Дворецкий**

Любовь Германовна Аниканова \*, Зоя Геннадьевна Малышева, Татьяна Николаевна Судзиловская, Николай Витальевич Дворецкий

Кафедра общей и физической химии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: anikanova@mail.ru \*, malyshevazg@mail.ru, sudzilovskaya@ystu.ru, dvoretskiin@mail.ru

*С целью выяснения механизма зарядовой компенсации при введении добавок четырехзарядных ионов в состав каталитически активных полиферритов калия, смеси с различным молярным соотношением  $KFeO_2 : Fe : Fe_2O_3 : MeO_2$ , где Me - Ce, Ti, Zr, прокакаливали в муфельной печи в токе азота в течение 4 – 6 ч при температуре 970 К. В результате были получены однофазные полиферриты калия со структурой типа  $\beta''$ -глинозема, что подтверждено рентгеновской дифрактометрией. На основании измерения электронной проводимости легированных полиферритов, определения содержания двухзарядного и трехзарядного железа установлено, что внедрение четырехзарядных ионов в структуру полиферрита типа  $\beta''$ -глинозема происходит в соответствии с механизмом зарядовой компенсации, описываемым формулой  $K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}Me_q^{IV}O_{17}$ , где q – коэффициент, характеризующий содержание добавки четырехзарядного иона. Приведенный механизм реализуется за счет восстановления части трехзарядного железа при сохранении исходного содержания щелочного металла. Показано влияние природы легирующего иона на состав и электронную проводимость полученного полиферрита. Выявлено дестабилизирующее воздействие четырехзарядных ионов, выражающееся в облегчении эмиссии щелочного металла из кристаллической решетки полиферрита. Показано, что управление соотношением различных зарядовых форм железа может осуществляться в широких пределах не только за счёт изменения окислительно-восстановительных свойств атмосферы, но и путем введения различных добавок в структуру полиферрита калия. Отмечено нарушение однофазности легированных церием полиферритов при достижении значения q более 0,6. Для полиферритов, легированных титаном или цирконием, структура сохранялась во всем исследованном интервале значений q.*

**Ключевые слова:** зарядовая компенсация, полиферрит калия, легирующие ионы, электронная проводимость

**Для цитирования:**

Аниканова Л.Г., Малышева З.Г., Судзиловская Т.Н., Дворецкий Н.В. Зарядовая компенсация в полиферрите калия при легировании четырехзарядными ионами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 103–109

**For citation:**

Anikanova L.G., Malysheva Z.G., Sudzilovskaya T.N., Dvoretzkiin N.V. Charge compensation in potassium polyferrite at doping with four-charged ions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 103–109

## CHARGE COMPENSATION IN POTASSIUM POLYFERRITE AT DOPING WITH FOUR-CHARGED IONS

L.G. Anikanova, Z.G. Malysheva, T.N. Sudzilovskaya, N.V. Dvoretiskii

Lyubov G. Anikanova\*, Zoya G. Malysheva, Tatyana N. Sudzilovskaya, Nikolai V. Dvoretiskii

Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University, Moscow ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: anikanoval@mail.ru\*, malyshevazg@mail.ru, sudzilovskayatn@ystu.ru, dvoretiski@mail.ru

*In order to clarify the mechanism of charge compensation with the introduction of additives of four-charged ions into the composition of catalytically active potassium polyferrites, mixtures with different molar ratios  $KFeO_2$ :  $Fe$ :  $Fe_2O_3$ :  $MeO_2$ , where  $Me$  is  $Ce$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ , were calcined in a muffle furnace in a stream of nitrogen for 4 - 6 h at a temperature of 970 K. As a result, single-phase potassium polyferrites with the  $\beta$ "-alumina-type structure were obtained, which was confirmed by X-ray diffractometry. Based on the measurement of the electronic conductivity of doped polyferrites, the determination of the content of two-charged and three-charged iron, it has been established that the introduction of four-charged ions into the structure of a  $\beta$ "-alumina type polyferrite occurs in accordance with the charge compensation mechanism described by the formula  $K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}Me_q^{IV}O_{17}$ , where  $q$  is a coefficient characterizing the content of the additive of four-charged ion. The above mechanism is implemented by reducing part of the three-charged iron while maintaining the initial content of alkali metal. The effect of the nature of the alloying ion on the composition and the electronic conductivity of the obtained polyferrite is shown. The destabilizing effect of four-charged ions, which is expressed in facilitating the emission of alkali metal from the crystal lattice of polyferrite, has been revealed. It is shown that the ratio of various charge forms of iron can be controlled within wide limits not only by changing the redox properties of the atmosphere, but also by introducing various additives into the potassium polyferrite structure. A violation of single-phase cerium-doped polyferrites was noted when reaching a value of  $q$  of more than 0.6. For polyferrites doped with titanium or zirconium, the structure was maintained throughout the entire range of  $q$  values studied.*

**Key words:** charge compensation, potassium polyferrite, doping ions, electronic conductivity

### ВВЕДЕНИЕ

Стирол, синтезированный каталитическим дегидрированием этилбензола, составляет более 90% мирового производства данного мономера. Каталитическое дегидрирование, как правило, проводится в эндотермических равновесных условиях при очень высоких температурах в промышленных установках над промотированными щелочными металлами железооксидными катализаторами. Негативное воздействие реакционной среды нейтрализуют введением добавок, повышающих срок службы катализатора [1-4].

Внимание исследователей привлекают кинетические и термодинамические параметры десорбции щелочного промотора, способы его стабилизации [5-10]. При этом подчеркивается, что добавки, вводимые с целью повышения конверсии и

селективности действия катализатора, могут негативно сказываться на таких характеристиках контакта, как химическая стабильность и срок службы [9, 10]. Однако причина негативного влияния добавок на стабильность важнейших компонентов катализатора остается предметом дискуссии [11-13].

Имеющиеся в литературе сведения о добавках четырехзарядных ионов касаются влияния соединений церия на каталитическую активность и устойчивость катализаторов к потере калия [4, 11-13]. Вместе с тем добавки оксида циркония позволяют значительно повысить термостабильность катализатора, то есть предотвращают спекание катализатора, сохраняя развитую пористую структуру в течение длительного периода времени при эксплуатации в жестких условиях.

Таким образом, особую актуальность приобретают исследования с целью выяснения природы воздействия вводимых добавок на состав и

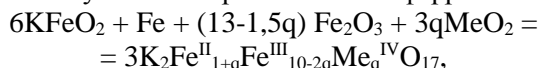
свойства каталитически активных компонентов [11]. Знание механизма действия легирующих агентов открывает возможности для дальнейшего совершенствования системы управления свойствами катализатора.

Целью настоящей работы является выяснение механизма зарядовой компенсации при введении добавок четырехзарядных ионов в состав каталитически активного полиферрита калия.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смеси с различным молярным соотношением  $KFeO_2:Fe:Fe_2O_3:MeO_2$ , где Me – Ce, Ti, Zr, готовили перетиранием порошков в агатовой ступке под слоем абсолютного диэтилового эфира. Использовали гематит особой чистоты (массовая доля основного вещества  $\alpha-Fe_2O_3$  не менее 99,98%), применяемый в микроэлектронике. Исходный моноферрит калия ( $KFeO_2$ ) предварительно получали прокалкой смеси с молярным отношением карбоната калия квалификации «х.ч.» и оксида железа (III):  $K_2CO_3:Fe_2O_3 = 1:1$  при 920 К.

Расчет навесок исходных компонентов проводили в соответствии с уравнением, которое описывает получение легированных полиферритов калия:



где  $q$  – параметр, характеризующий содержание легирующей добавки четырехзарядного катиона.

Добавки четырехвалентных металлов вводили в виде соответствующих оксидов квалификации «х.ч.» (табл. 1). Металлическое железо, полученное из карбонила, имело квалификацию «о.с.ч.».

Таблица 1

Количество вещества используемых компонентов  
Table 1. The amount of substance of components used

q	Кол-во вещества, моль					
	KFeO <sub>2</sub>	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
0	0,3	0,05	0,6500	0,0000	0,0000	0,0000
0,1	0,3	0,05	0,6425	0,0150	0,0150	0,0150
0,2	0,3	0,05	0,6350	0,0300	0,0300	0,0300
0,3	0,3	0,05	0,6275	0,0450	0,0450	0,0450
0,4	0,3	0,05	0,6200	0,0600	0,0600	0,0600
0,5	0,3	0,05	0,6125	0,0750	0,0750	0,0750
0,6	0,3	0,05	0,6050	0,0900	0,0900	0,0900
0,8	0,3	0,05	0,5750	0,1500	0,1500	0,1500

Полученные смеси таблетировали с помощью лабораторного пресса. Спрессованные таблетки засыпали порошком того же состава, что и таблетки, и утрамбовывали. Корундовые тигли, со-

державшие таблетки в засыпке, переносили в муфельную печь, разогретую до температуры 970 К, и прокаливали в токе азота в течение 4-6 ч. Образцы после прокалики быстро охлаждали в условиях, предотвращающих контакт с кислородом и влагой воздуха. В результате были получены однофазные полиферриты калия со структурой типа  $\beta''$ -глинозема.

Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН-1УМ (излучение  $Co_{K\alpha}$ ,  $\lambda = 0,17902$  нм).

Содержание калия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе SP-9-800.

Электронную проводимость таблеток измеряли при температуре 570 К на установке комплексного импеданса, созданной по схеме, представленной в работе Нарики [18].

Содержание двухвалентного железа определяли амперометрически [19], концентрацию трёхвалентного железа определяли фотоколориметрически [20].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор в качестве легирующих четырехзарядных ионов церия, циркония и титана обусловлен тем, что церий и титан используются в качестве промоторов активности железистооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых [15] и алкилароматических [12, 13] углеводородов. Цирконий является структурным промотором [15].

Увеличение доли четырехзарядного иона сопровождается ростом электронной проводимости полиферрита (рис. 1), причем наибольшее увеличение наблюдается для легирования цирконием.

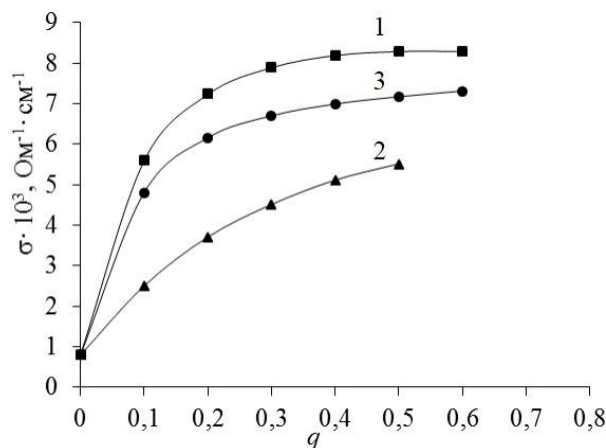


Рис. 1. Электронная проводимость полиферритов в зависимости от содержания легирующего иона: 1 – Zr; 2 – Ce; 3 – Ti  
Fig. 1. Electronic conductivity of polyferrites depending on the content of the doping ion: 1 - Zr; 2 - Ce; 3 - Ti

Легирование полиферрита церием сопровождается минимальным ростом проводимости. Для подобных систем заметный рост электронной составляющей проводимости связан с увеличением интенсивности электронного обмена  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Этот эффект достигается при росте концентрации двухвалентного железа в полиферритной структуре.

Для проверки высказанного предположения было определено содержание двухзарядного железа в исследуемых образцах.

Содержание двухвалентного железа коррелирует с электронной проводимостью (рис. 2).

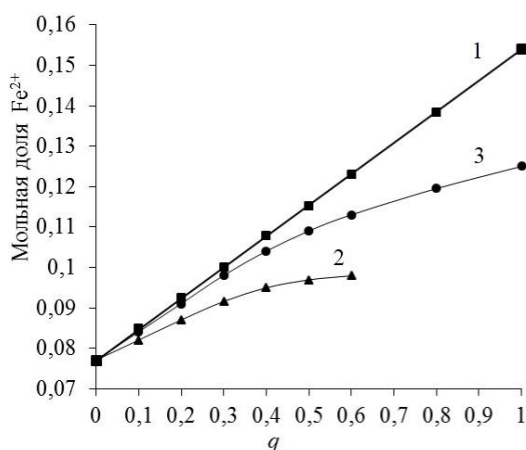


Рис. 2. Мольная доля двухзарядного железа в полиферрите в зависимости от содержания легирующего иона: 1 – Zr; 2 – Ce; 3 – Ti  
Fig. 2. The mole fraction of doubly charged iron in polyferrite, depending on the content of the doping ion: 1 - Zr; 2 - Ce; 3 - Ti

Обращает на себя внимание тот факт, что содержание двухзарядного железа растет линейно в зависимости от величины  $q$  для полиферрита, легированного цирконием. Для двух других серий образцов линейной зависимости не наблюдается.

Полученные данные можно объяснить, учитывая способность титана и церия проявлять переменные степени окисления (табл. 2).

Таблица 2

Ионные радиусы легирующих ионов  
Table 2. Ionic radii of doping ions

Ион	Ce <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>
r, нм	0,088	0,102	0,064	0,069	0,082

Некоторое отставание в росте содержания двухзарядного железа в образцах, легированных титаном и церием, связано, вероятно, с восстановлением части легирующих четырехзарядных ионов до трехзарядного состояния. Как видно из рис. 2, титан в меньшей степени подвержен восстановле-

нию, чем церий. Следует отметить нарушение однофазности легированных церием полиферритов при достижении значения  $q$  более 0,6.

Для указанных образцов по мере увеличения  $q$  на дифрактограмме происходит уширение рефлексов полиферрита калия типа  $\beta''$ -глинозема. При  $q > 0,6$  на рентгенограмме появляются очень слабые пики, которые можно отнести к моноферриту калия. Вероятно, одновременно должны обнаруживаться рефлексы магнетита, однако наиболее интенсивные пики  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не разрешены, так как накладываются на пики  $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, незначительное содержание магнетита не позволяет его уверенно идентифицировать.

Ранее подобный эффект уже наблюдали и связывали с разрушением элементарной ячейки полиферрита в случае превышения верхнего предела изоморфной заместимости в полиферритной решетке за счет увеличения радиуса иона церия при восстановлении  $\text{Ce}(4+) \rightarrow \text{Ce}(3+)$  [16, 17].

Для полиферритов, легированных титаном или цирконием, структура сохранялась во всем исследованном интервале значений  $q$ . Это объясняется тем, что титан, даже восстанавливаясь, о чем свидетельствует некоторое «отставание» содержания двухвалентного железа от значений «циркониевого» образца, не выходит по размеру за предел изоморфной заместимости в полиферритной решетке (табл. 2). Цирконий в рассматриваемых условиях не меняет степень окисления.

Для серии образцов, легированных цирконием, проанализировали не только содержание двухзарядного железа, но и концентрацию трехвалентного железа.

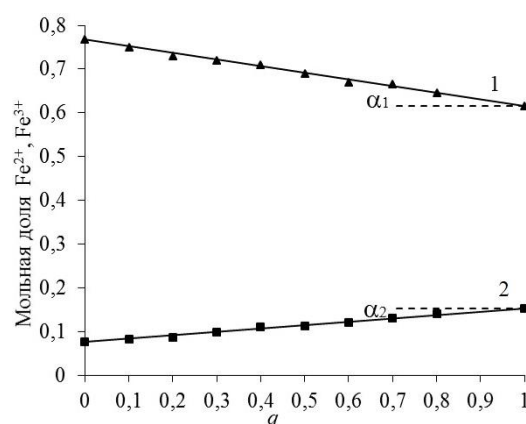
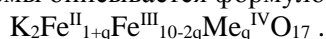


Рис. 3. Мольная доля двухзарядного железа и трехзарядного железа в полиферрите, легированном цирконием, в зависимости от содержания легирующего агента  $q$ : 1 –  $\text{Fe}^{2+}$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}$   
Fig. 3. The mole fraction of doubly charged iron and triple charged iron in zirconium-doped polyferrite, depending on the content of the doping agent  $q$ : 1 –  $\text{Fe}^{2+}$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}$

Обе зависимости от доли легирующего агента (рис. 3) имеют линейный характер, однако для первой прямой тангенс угла наклона в два раза меньше, чем для второй. Это свидетельствует о том, что концентрация двухзарядного железа нарастает в два раза медленнее, чем убывает мольная доля трехзарядного железа.

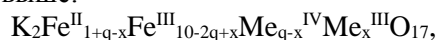
Учитывая постоянство содержания калия в полиферритных образцах, можно утверждать, что состав системы описывается формулой:



То есть зарядовая компенсация при введении четырехзарядного иона достигается за счет восстановления части трехзарядного железа до двухзарядного состояния при сохранении в составе полиферрита всего исходно присутствовавшего щелочного металла.

Соотношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в составе активной фазы в значительной мере сказывается на эффективности катализатора [14], определяя концентрацию активных центров. Доля двухзарядного железа зависит от парциального давления кислорода в реакционной системе, которое в свою очередь определяется температурой и разбавлением водяным паром. По нашему мнению, соотношением различных зарядовых форм железа можно управлять в широких пределах не только за счет изменения окислительно-восстановительных свойств атмосферы, в которой работает катализатор, но и путем введения различных добавок в структуру основного каталитически активного компонента – полиферрита типа  $\beta''$ -глинозема.

В случае легирования полиферрита церием или титаном, то есть четырехзарядными ионами, способными достаточно легко восстанавливаться до трехзарядного состояния, наблюдаются отклонения от формулы зарядовой компенсации, приведенной выше:



где  $x$  – мольная доля четырехзарядного легирующего иона, восстановившегося до трехзарядного состояния. Следует подчеркнуть, что в свежеприготовленном быстроохлажденном (закаленном) образце содержание калия строго соответствовало исходно заданному количеству щелочного металла в системе, что подтверждено данными атомно-абсорбционной спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Trebala M., Bieniasz W., Drozdek M., Molenda M., Kotarba A., Sojka Z.** Diffusion, Segregation, and Desorption of potassium from  $K_2Fe_{22}O_{34}$  ferrite. *Functional Materials Letters*. 2011. V. 4. N 2. P.179-182. DOI: 10.1142/S1793604711001865.

Вместе с тем, эмиссия щелочного металла из системы с добавкой циркония значительно облегчается. Даже при комнатной температуре под действием кислорода воздуха избыточное двухзарядное железо легко и быстро окисляется, что приводит к выходу калия из структуры полиферрита. При этом поверхность таблетки становится влажной из-за образования гигроскопичного слоя щелочи. Щелочь поглощает из воздуха углекислый газ, и таблетка покрывается белым налетом карбоната калия.

При использовании в качестве добавки титана выделение калия происходит еще интенсивнее. Это связано с тем, что трехзарядный титан окисляется в структуре полиферрита активнее двухзарядного железа. Таким образом, дестабилизация щелочного промотора в структуре основного каталитически активного компонента очевидна. Добавки церия приводят еще и к структурной дестабилизации.

Можно предположить, что еще одним негативным последствием введения четырехзарядных ионов будет снижение конверсии катализатора из-за снижения концентрации трехзарядного железа. При этом следует ожидать роста селективности действия полиферрита [16, 17].

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что внедрение четырехзарядных ионов в структуру полиферрита происходит в соответствии с механизмом зарядовой компенсации  $K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}Me_q^{IV}O_{17}$  за счет восстановления части трехзарядного железа при сохранении исходного содержания щелочного металла.

Показано влияние природы легирующего иона на состав и свойства полученного полиферрита.

Выявлено дестабилизирующее воздействие четырехзарядных ионов, выражающееся в облегчении эмиссии щелочного металла из кристаллической решетки полиферрита.

Соотношением различных зарядовых форм железа можно управлять в широких пределах не только за счет изменения окислительно-восстановительных свойств атмосферы, но и путем введения различных добавок в структуру полиферрита.

#### REFERENCES

1. **Trebala M., Bieniasz W., Drozdek M., Molenda M., Kotarba A., Sojka Z.** Diffusion, Segregation, and Desorption of potassium from  $K_2Fe_{22}O_{34}$  ferrite. *Functional Materials Letters*. 2011. V. 4. N 2. P.179-182. DOI: 10.1142/S1793604711001865.

2. **Serafin I., Kotarba A., Grzywa M., Sojka Z., Bińczycka H., Kuśtrowski P.** Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the  $K_2Fe_{22}O_{34}$  active phase. *J. Catalysis*. 2006. V. 239. N 1. P. 137-144. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.01.026.
3. **Bieniasz W., Trębala M., Sojka Z., Kotarba A.** Irreversible deactivation of styrene catalyst due to potassium loss-Development of antidote via mechanism pinning. *Catalysis Today*. 2010. V. 154. N 3-4. P. 224-228. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.059.
4. **Trebala M., Bieniasz W., Holmlid L., Molenda M., Kotarba A.** Potassium stabilization in  $\beta$ - $K_2Fe_{22}O_{34}$  by Cr and Ce doping studied by field reversal method. *Solid State Ionics*. 2011. V. 192. N 1. P. 664-667. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.004.
5. **Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П.** Исследование железоксидного катализатора  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . I. Высокотемпературные процессы в механоактивированной системе  $K_2O \cdot Fe_2O_3$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 15-19.
6. **Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П.** Исследование железоксидного катализатора  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . II. Термодинамика сублимации  $K_2O$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 12-15.
7. **Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П.** Исследование железоксидного катализатора  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . III. Высокотемпературное восстановление катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 40-45.
8. **Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П., Ильин А.А.** Исследование железоксидного катализатора  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . IV. Испарение  $K_2O$  с активированного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 4. С. 41-46.
9. **Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z.** Reverse effect of doping on stability of principal components of styrene catalyst:  $KFeO_2$  and  $K_2Fe_{22}O_{34}$ . *J. Catalysis*. 2007. V. 247. N 2. P. 238-244. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.009.
10. **Kotarba A., Bieniasz W., Kuśtrowski P., Stadnicka K., Sojka Z.** Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 407. N 1-2. P. 100-105. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.029.
11. **Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Деметьева Е.В., Кузьмина О.В.** Исследование механизма влияния добавок церия на свойства железокалиевой системы – активного компонента катализаторов дегидрирования углеводородов. Сообщение 2. *Катализ в пром-ти*. 2012. Т. 12. № 6. С. 60-68. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-6-60-68.
12. **Abe K., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H.** Effect of addition of Ce to Fe-K mixed oxide catalyst in dehydrogenation of ethylbenzene. *J. Japan Petrol. Institute*. 2010. V. 53. N 2. P.89-94. DOI: 10.1627/jpi.53.89.
13. **Abe K., Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H.** Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation. *J. Japan Petrol. Institute*. 2011. V. 54. N 5. P. 338-343. DOI: 10.1627/jpi.54.338.
14. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** Типы активных центров на поверхности промотированного железоксидного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 61-68. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5658.
15. **Ламберов А.А., Гильманов Х.Х.** Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим». Казань: Казан. ун-т. 2012. 403 с.
2. **Serafin I., Kotarba A., Grzywa M., Sojka Z., Bińczycka H., Kuśtrowski P.** Quenching of potassium loss from styrene catalyst: Effect of Cr doping on stabilization of the  $K_2Fe_{22}O_{34}$  active phase. *J. Catalysis*. 2006. V. 239. N 1. P. 137-144. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.01.026.
3. **Bieniasz W., Trębala M., Sojka Z., Kotarba A.** Irreversible deactivation of styrene catalyst due to potassium loss-Development of antidote via mechanism pinning. *Catalysis Today*. 2010. V. 154. N 3-4. P. 224-228. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.059.
4. **Trebala M., Bieniasz W., Holmlid L., Molenda M., Kotarba A.** Potassium stabilization in  $\beta$ - $K_2Fe_{22}O_{34}$  by Cr and Ce doping studied by field reversal method. *Solid State Ionics*. 2011. V. 192. N 1. P. 664-667. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.004.
5. **Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P.** High temperature processes in mechano-activated system of  $K_2O \cdot nFe_2O_3$  oxides. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 15-19 (in Russian).
6. **Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P.** Thermodynamics of sublimation of  $K_2O$  from  $K_2O \cdot nFe_2O_3$  mechano-activated system. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 3. P. 12-15 (in Russian).
7. **Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P.** Study of iron oxide catalyst  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . III. High temperature reduction of catalyst. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 9. P. 40-45 (in Russian).
8. **Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P., Ilyin A.A.** Study of iron oxide catalyst  $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . IV. Vaporization of  $K_2O$  from activated catalyst. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 4. P. 41-46 (in Russian).
9. **Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z.** Reverse effect of doping on stability of principal components of styrene catalyst:  $KFeO_2$  and  $K_2Fe_{22}O_{34}$ . *J. Catalysis*. 2007. V. 247. N 2. P. 238-244. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.009.
10. **Kotarba A., Bieniasz W., Kuśtrowski P., Stadnicka K., Sojka Z.** Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 407. N 1-2. P. 100-105. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.029.
11. **Lamberov A.A., Gilmanov K.K., Demytyeva E.V., Kuzmina O.V.** Investigation of the mechanism of influence of cerium additives on the properties of iron-potassium system – the active component of hydrocarbons dehydrogenation catalysts (2). *Kataliz Prom-ti*. 2012. V. 12. N 6. P. 60-68 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2012-6-60-68.
12. **Abe K., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H.** Effect of addition of Ce to Fe-K mixed oxide catalyst in dehydrogenation of ethylbenzene. *J. Japan Petrol. Institute*. 2010. V. 53. N 2. P.89-94. DOI: 10.1627/jpi.53.89.
13. **Abe K., Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H.** Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation. *J. Japan Petrol. Institute*. 2011. V. 54. N 5. P. 338-343. DOI: 10.1627/jpi.54.338.
14. **Dvoretiskii N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G.** Types of active centers on the surface of a promoted iron oxide catalyst. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 6. P. 61-68 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186106.5658.
15. **Lamberov A.A.** Catalysts and isoprene synthesis technology modernization at «Nizhnekamskneftekhim». Kazan: Kazan University. 2012. 403 p. (in Russian).

16. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Стабилизация щелочных промоторов в структуре железоксидных катализаторов дегидрирования. *Катализ в пром-ти*. 2016. Т. 16. N 1. С. 29-36. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-29-36.
17. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** Устойчивость калий – цезиевых ферритных систем, легированных редкоземельными металлами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 31-35.
18. **Nariki S., Ito S., Uchinokura K., Yoneda N.** Formation of  $\beta$ -,  $\beta'$ -and  $\beta''$ -Alumina Type Ferrites in  $Rb_2O-Fe_2O_3$  and  $Cs_2O-Fe_2O_3$  Systems and Ionic Conduction of  $\beta$  and  $\beta''$  Phases. *J. Ceram. Soc. Japan*. 1988. V. 96. N 1110. P. 186-192. DOI: 10.2109/jcersj.96.186.
19. **Дворецкий Н.В., Смирнова Е.А., Степанов Е.Г.** Амперометрическая методика определения содержания двухвалентного железа в твердофазных железоксидных системах. Тез. докл. I Регион. совещ. по хим. реактивам респ. Средней Азии и Казахстана. Душанбе. 1986. С. 40.
20. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Пнд ф 14.1:2.50-96. М.: 1996. (издание 2004). 18 с. <https://pdf.standartgost.ru/catalog/Data2/1/4293832/4293832529.pdf>.
16. **Anikanova L.G., Dvoretzky N.V.** Stabilization of alkaline promoters in the structure of iron oxide catalysts of dehydrogenation. *Katalis Promysh.* 2016. V. 8. N 2. P.145-151. DOI: 10.1134/S2070050416020021.
17. **Dvoretzky N.V., Anikanova L.G.** Stability of potassium-cesium ferritic systems doped with rare-earth metals. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 1. P. 31-35 (in Russian).
18. **Nariki S., Ito S., Uchinokura K., Yoneda N.** Formation of  $\beta$ -,  $\beta'$ -and  $\beta''$ -Alumina Type Ferrites in  $Rb_2O-Fe_2O_3$  and  $Cs_2O-Fe_2O_3$  Systems and Ionic Conduction of  $\beta$  and  $\beta''$  Phases. *J. Ceram. Soc. Japan*. 1988. V. 96. N 1110. P. 186-192. DOI: 10.2109/jcersj.96.186.
19. **Dvoretzkii N.V., Smirnova E.A., Stepanov E.G.** Amperometric method for determining the content of bivalent iron in solid-phase iron oxide systems. Abstr. Report. I Regional Conference on Chemical Reagents of the Republics of Central Asia and Kazakhstan. Dushanbe. 1986. P. 40. (in Russian).
20. Quantitative chemical analysis of water. Measurement Technique mass concentration of total iron in natural and waste waters by the photometric method with sulfosalicylic acid. PND F 14.1:2.50-96. М.: 1996. (edition 2004). 18 p. (in Russian). <https://pdf.standartgost.ru/catalog/Data2/1/4293832/4293832529.pdf>.

Поступила в редакцию 14.01.2019  
Принята к опубликованию 15.08.2019

Received 14.01.2019  
Accepted 15.08.2019