

ТИПЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОМОТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова, З.Г. Малышева

Любовь Германовна Аниканова *, Николай Витальевич Дворецкий, Зоя Геннадьевна Малышева
Кафедра общей и физической химии, Ярославский государственный технический университет,
Московский просп., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: anikanoval@mail.ru *, dvoretskiin@mail.ru, malyshevazg@mail.ru

Методами рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии исследован фазовый и химический состав соединений в системе калий – железо – кислород в широком диапазоне молярных соотношений калия и железа. Определены каталитические свойства и массовая доля коксовых отложений на ферритных системах различного состава. Показано, что на поверхности железоксидного катализатора присутствует, по крайней мере, два типа активных центров. Центры дегидрирования включают ион кислорода, ионы промотирующего щелочного металла и ионы двух- и трехзарядного железа, между которыми происходит электронный обмен. Наиболее вероятно такой центр реализуется в структуре β'' -полиферрита калия ($K_2Fe^{2+}Fe^{3+}10O_{17}$). Центры коксообразования содержат непромотированный кластер, состоящий из иона кислорода и ион железа (III), реализуются в Fe_3O_4 и $KFe_{11}O_{17}$. Коксовые отложения на поверхности катализатора блокируют неселективные активные центры и повышают селективность действия. Вероятность реализации кластеров, соответствующих центрам дегидрирования, на три порядка выше, чем в местах контакта фаз, совокупность которых содержит весь набор ионов, соответствующих центрам дегидрирования, например, «магнетит + моноферрит калия». Чистая полиферритная β'' -фаза обеспечивает оптимальную концентрацию селективных центров на поверхности катализатора, высокоэффективно работает при отсутствии негативных внешних воздействий (перевосстановление катализатора, коррозионное воздействие реакционной среды, эффекта отравления). Индивидуальный β'' -полиферрит, как и любая каталитически активная фаза, неустойчив, однако, находясь в равновесии с моноферритом калия и магнетитом, способен эффективно функционировать в течение длительного времени и противостоять негативному воздействию окислительно-восстановительных свойств окружающей реакционной среды. Присутствие в каталитически активной системе моноферрита калия обеспечивает полифункциональность действия контакта, т.е. способность к саморегенерации. Вероятно, что в структуре моноферрита калия реализуются центры предотвращения коксообразования и отжига кокса, содержащие ион кислорода, ион железа и щелочной промотор.

Ключевые слова: промотированный катализатор дегидрирования, активные центры, полиферрит калия, магнетит, моноферрит, углеродные отложения

TYPES OF ACTIVE CENTERS ON SURFACE OF PROMOTED IRON OXIDE CATALYST

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

Lyubov G. Anikanova*, Nikolai V. Dvoretiskii, Zoya G. Malysheva

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

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

The phase and chemical composition of compounds in the potassium-iron-oxygen system in a wide range of molar ratios of potassium and iron was studied by X-ray phase analysis and atomic absorption spectroscopy. The catalytic properties and the mass fraction of coke deposits on ferritic systems of various composition are determined. It has been shown that at least two types of active sites are present on the surface of the iron oxide catalyst. The dehydrogenation centers include oxygen ion, ions of a promoting alkali metal, and ions of bivalent and triply charged iron, between which electron exchange takes place. Most probably such center is realized in the structure of potassium-polyferrite ($K_2Fe^{2+}Fe^{3+}10O_{17}$). The coke formation centers contain an unpromoted cluster consisting of oxygen ion and iron (III) ion, are realized in Fe_3O_4 and $KFe_{11}O_{17}$. Coke deposits on the surface of the catalyst block non-selective active sites and increase the selectivity of action. The probability of realization of clusters corresponding to the dehydrogenation centers is three orders of magnitude higher than in the places of phase contact, the aggregate of which contains the whole set of ions corresponding to dehydrogenation centers, for example, "magnetite + potassium monoferrite". The pure potassium β' -polyferrite provides an optimal concentration of selective centers on the surface of the catalyst, operates highly efficiently in the absence of negative external influences (catalyst re-recovery, corrosion reaction of the reaction medium, poisoning effect). Individual β' -polyferrites, like any catalytically active phase, are unstable, however, being in equilibrium with potassium monoferrite and magnetite, it is able to operate effectively for a long time and to withstand the negative effects of redox properties of the surrounding reaction medium. The presence of potassium monoferrite in the catalytically active system ensures the polyfunctionality of the action of contact, i.e. ability to self-regeneration. It is likely that in the structure of potassium monoferrite, centers for preventing coke formation and annealing of coke are realized, containing oxygen ion, iron ion, and alkaline promoter.

Keywords: promoted dehydrogenation catalyst, active centers, potassium polyferrite, magnetite, monoferrite, carbon deposits

Для цитирования:

Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г. Типы активных центров на поверхности промотированного железоксидного катализатора. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 61–68

For citation:

Dvoretiskii N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G. Types of active centers on surface of promoted iron oxide catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 6. P. 61–68

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о составе и типах активных центров на поверхности остается ключевым для понимания природы каталитического действия промотированных ферритных систем и привлекает пристальное внимание исследователей [1-6]. В литературе рассматриваются различные предположения об активных фазах железоксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов. Исследователи считают,

что функцию каталитически активных компонентов могут выполнять гематит [7], магнетит [8], моноферрит калия [9,10], полиферрит калия [11,12], смесь моноферрита и полиферрита калия [13-15] и даже углеродистые отложения на поверхности катализатора [16]. Разработка способов достижения оптимальной концентрации селективных активных центров, наиболее полного включения исходных компонентов в состав каталитически активных фаз [17-19] невозможна без выяснения особенностей формирования и функционирования активных центров на поверхности катализатора.

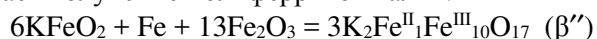
Цель работы – выяснение типов, состава и локализации активных центров на поверхности промотированного железоксидного катализатора дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

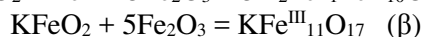
Порошок гематита пропитывали раствором карбоната щелочного металла определенной концентрации и перемешивали в лабораторном смесителе периодического действия в течение 2 ч для обеспечения равномерного распределения компонентов. Полученную пасту формовали в цилиндры диаметром 4-4,5 мм, сушили, постепенно поднимая температуру от 350 до 470 К в течение 6 ч и прокаливали в интервале температур от 870 до 1070 К в течение 3-5 ч. Охлаждали в эксикаторе над гранулированным хлоридом кальция.

Для получения индивидуальных ферритов смеси с различным молярным соотношением $KFeO_2 : Fe : Fe_2O_3$ готовили перетиранием порошков с использованием агатовой ступки под слоем абсолютного диэтилового эфира в герметичном боксе, который заполнялся осушенным азотом (N_2). Исходный моноферрит калия ($KFeO_2$) предварительно получали прокаливанием смеси с молярным отношением карбоната калия и оксида железа (III): $K_2CO_3 : Fe_2O_3 = 1 : 1$ при 920 К. Реактивы, используемые в эксперименте, имели высокую степень чистоты.

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



и



Полиферриты получали прокаливанием таблетированных смесей указанных компонентов в указанном молярном соотношении в засыпке смесью того же состава, что и таблетка. Фазу β'' получали термообработкой при 870 К в токе азота. Фазу β получали термообработкой при 1300 К в токе воздуха, обогащенного кислородом (парциальное давление O_2 составляло 0,30...0,35 атм).

Содержание калия в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии (ААС) на приборе SP-9-800 (фирма "Пай Юникам", Великобритания). Калибровку прибора осуществляли с помощью серии калибровочных растворов хлорида калия.

Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгеновской дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-

УМ1; излучение $Co_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,17902$ нм). Дифрактограммы записывали при комнатной температуре. Идентификацию соединений осуществляли по межплоскостным расстояниям, используя базу дифракционных стандартов PDF2 ICDD.

Испытания каталитической активности модельных ферритных систем в реакции дегидрирования этилбензола в стирол проводили по стандартной методике в лабораторном реакторе проточного типа на образцах катализатора фракции (2-3 мм) при атмосферном давлении при 600 °С; объемная скорость подачи этилбензола 1 ч^{-1} . Массовое соотношение этилбензол : водяной пар 1:3 – 1:2. Удельную скорость образования стирола рассчитывали по формуле [20].

Для определения содержания кокса навеску образца около 0,1 г растворяли в соляной кислоте ($\omega = 20\%$). Образцы ферритов растворялись полностью, а ампулы с отработанными катализаторами содержали некоторое количество нерастворимого осадка – кокса. Раствор пропускали через фильтр Шотта. Осадок промывали на фильтре и высушивали. Фильтрат анализировали на содержание двухвалентного железа. Массу кокса определяли взвешиванием по разнице массы фильтра с осадком и без осадка. Массовую долю кокса в процентах вычисляли по формуле:

$$C_c = g_c \cdot 100 / g_o,$$

где g_c , g_o – масса кокса и анализируемой пробы соответственно, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения влияния фазового состава на активность и селективность действия промотированных железоксидных катализаторов дегидрирования были синтезированы ферритные системы с широким диапазоном соотношений калия и железа. Наряду с определением каталитических характеристик, контролировали фазовый состав образцов и массовую долю углеродистых отложений.

Непромотированный оксид железа проявляет низкую селективность по стиrolу, а его функционирование сопровождается интенсивным образованием коксовых отложений (рис. 1).

Увеличение доли калия в промотированных образцах сопровождается на первом этапе резким ростом селективности и конверсии этилбензола. При этом массовая доля углеродистых отложений снижается (рис. 1).

Максимальная конверсия на образцах катализатора с одинаковой удельной поверхностью доступных пор достигается при соотношениях калия и железа, относящихся к интервалу 0,2...0,33.

Именно этот интервал соотношений калия и железа наиболее благоприятен для образования полиферрита калия типа β'' -глинозема.

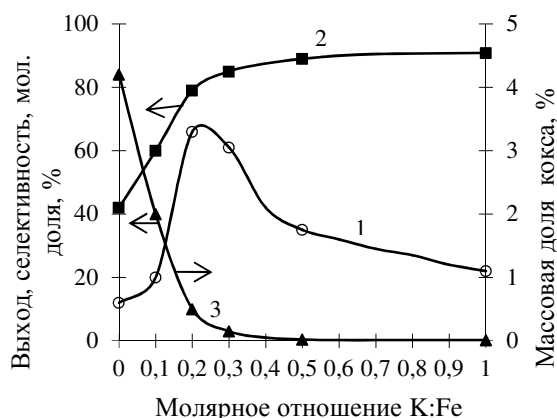


Рис. 1. Зависимость выхода стирола на пропущенный этилбензол, селективности и содержания кокса в отработанных катализаторах от молярного отношения K:Fe ○ - выход стирола; ■ - селективность; ▲ - содержание кокса

Fig. 1. The dependence of the yield of styrene on the missed ethylbenzene, selectivity and coke content in the spent catalysts on the molar ratio K: Fe ○ - styrene yield; ■ - selectivity; ▲ - content of coke

При оптимизации соотношения главных компонентов катализатора – оксидов калия и железа нами было отмечено, что все наиболее активные образцы были трехфазными: наряду с $K-\beta''Fe_2O_3$ они обязательно содержали моноферрит калия и магнетит.

Содержание полиферрита калия типа β -глинозема составляло не более 5-7 мас.%. Если массовая доля $K-\beta Fe_2O_3$ превышала 10-12%, активность катализатора снижалась.

Катализаторы с высоким содержанием калия проявляли самую высокую селективность при незначительной скорости дегидрирования, которая падала с увеличением доли щелочного металла.

При оптимально проведенном синтезе железооксидного катализатора степень включения калия в состав ферритов не опускается ниже отметки 0,98. Основными этапами, на которых наблюдается наибольшая степень превращения калия в соединения с железом, является термообработка предварительно прокаленных контактов в водяном паре и активационная разработка в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода. По нашим данным, основными ферритными соединениями калия являются $KFeO_2$ и система полиферритов $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$. Гематит в катализаторе в условиях реакции дегидрирования отсутствует. Таким образом, рассуждения о Fe_2O_3 как

об активном компоненте катализатора несостоятельны.

По нашим данным, чистый моноферрит калия неустойчив в атмосфере водяного пара. Он обладает относительно низкой активностью в реакции дегидрирования этилбензола, однако, его содержание обратно пропорционально содержанию коксоподобных соединений на поверхности отработанного катализатора (рис. 1). Таким образом, правомерно заключить, что наличие в каталитически активной системе ферритных соединений, обогащенных калием по сравнению с $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$, а именно $KFeO_2$, обеспечивает полифункциональность действия контакта, т.е. способность к саморегенерации. Нельзя исключить возможность реализации в структуре моноферрита калия центров предотвращения коксообразования и отжига кокса, содержащих ион кислорода, ион железа и щелочной промотор.

Моноферрит калия в условиях катализируемой реакции преобразуется. По данным ААС, моноферрит теряет калий, причем скорость потери щелочного металла постепенно увеличивается, что непосредственно связано с восстановлением катализатора. Появление двухзарядного железа сопровождается ускорением потери калия и перестройкой структуры феррита. На рентгеновской дифрактограмме образца появляются рефлексы полиферрита калия типа β'' -глинозема. При этом активность катализатора резко возрастает.

Чистая полиферритная β'' -фаза обеспечивает оптимальную концентрацию селективных центров на поверхности катализатора, высокоэффективно работает при отсутствии негативных внешних воздействий [21] (перевосстановление катализатора, коррозионное воздействие реакционной среды, эффекта отравления). Индивидуальный β'' -полиферрит, как и любая каталитически активная фаза, неустойчив, однако, находясь в равновесии с моноферритом калия и магнетитом, способен эффективно функционировать в течение длительного времени и противостоять негативному воздействию окислительно-восстановительных свойств окружающей среды.

Расчет показал, что вероятность реализации кластеров, соответствующих по составу центрам дегидрирования, на поверхности фазы $K-\beta''Fe_2O_3$ по крайней мере на три порядка выше, чем в местах контакта фаз, совокупность которых содержит весь набор указанных ионов, например, «магнетит + моноферрит калия» (рис. 2.). При расчете сопоставлялось количество кластеров, состоящих из ионов кислорода, Fe^{2+} , Fe^{3+} и K^+ , которые могут

реализоваться на блоке мозаики $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$, доступная поверхность которого составляет 60×60 нм и при межфазном контакте блоков моноферрита калия и магнетита аналогичных размеров.

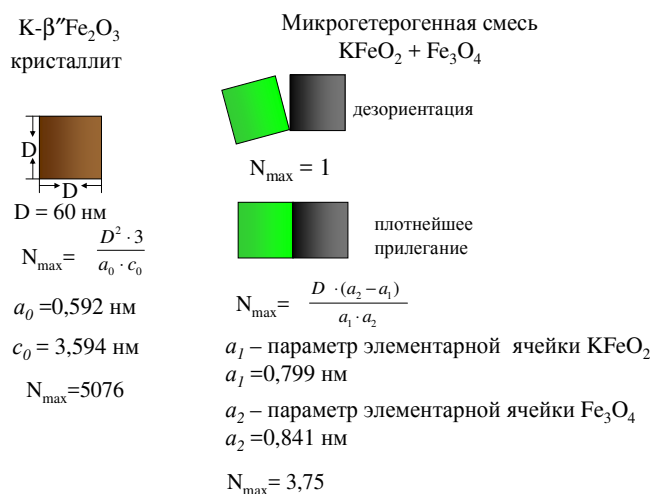


Рис. 2. Расчет количества каталитически активных центров дегидрирования
 Fig. 2. Calculation of the amount of catalytically active centers of dehydrogenation

Максимальное теоретически возможное число заявленных кластеров дегидрирования рассчитывается как отношение площади β'' -полиферритного кристаллита к площади поверхности элементарной ячейки $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$:

$$N_{\max} = 3 \cdot D^2 / (a_0 \cdot c_0) = 3 \cdot 60 \cdot 60 / (0,592 \cdot 3,594),$$

$$N_{\max} = 5076,$$

где a_0 , c_0 – параметры элементарной ячейки $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$, нм.

Так как каждая элементарная ячейка может содержать три кластера, соотношение утраивается.

Следует учесть, что из-за стерических, диффузионных и т.п. затруднений все кластеры одновременно работать не смогут.

При контакте дезориентированных кристаллитов разных фаз – моноферрита и магнетита – в самых благоприятных условиях количество кластеров измеряется единицами. С увеличением дисперсности блоков мозаики гетерогенной смеси вероятность реализации кластеров дегидрирования растет в геометрической прогрессии.

При плотнейшем прилегании кристаллитов моноферрита калия и магнетита количество кластеров рассчитывали:

$$N_{\max} = D(a_2 - a_1) / (a_1 \cdot a_2),$$

где a_1 – параметр элементарной ячейки моноферрита калия, нм; a_2 – параметр элементарной ячейки магнетита, нм.

$$a_1 = 0,799 \text{ нм}, a_2 = 0,841 \text{ нм}. N_{\max} = 3,75.$$

Это указывает на определяющую роль именно β'' -полиферрита калия в обеспечении высокоэффективного функционирования каталитически активных ферритных систем в реакции дегидрирования этилбензола в стирол.

Массовая доля кокса убывает с уменьшением доли непрототированных участков на поверхности катализатора. Если говорить о фазовом составе, то количество углеродистых отложений меняется симбатно с содержанием полиферрита типа β -глинозема и магнетита и антибатно массовой доле полиферрита типа β'' -глинозема и моноферрита.

Конверсия этилбензола непосредственно связана с содержанием β'' -фазы. При этом следует подчеркнуть, что степень превращения этилбензола падает как при увеличении доли β -фазы, так и при росте содержания моноферрита в катализаторе.

Селективность по стиrolу однозначно определяется содержанием калия в катализаторе. То есть селективность обратно пропорциональна концентрации (моль/м²) непрототированных участков на поверхности ферритной системы. Содержание кокса прямопропорционально концентрации непрототированных участков. Все это позволяет предположить, что катализатор содержит, по крайней мере, два типа активных центров:

- центры дегидрирования, содержащие ионы кислорода, двух- и трехзарядные ионы железа, между которыми происходит электронный обмен ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$), и промотирующие ионы щелочного металла;

- центры коксообразования, представляющие собой непрототированные кластеры из трехвалентного железа и кислорода.

Центры коксообразования присутствуют, по-видимому, в некоторых элементах структуры β -полиферрита калия, а также на поверхности кристаллитов магнетита.

Для подтверждения высказанного предположения были синтезированы индивидуальные фазы и определены их каталитические характеристики (таблица). В отличие от первой серии катализаторов, полученных единым способом, каждое соединение было синтезировано по индивидуальной методике, при различных температурах, в различной газовой атмосфере. В связи с этим в качестве параметра сравнения используется не конверсия, а удельная скорость образования стирола.

Однофазный β -полиферрит, полученный при температуре 1200 К, показал удельную скорость дегидрирования заметно меньшую, чем полиферрит типа β'' -глинозема. При этом массовая доля углеродистых отложений высока.

Таблица 1

Удельная скорость образования стирола, селективность и массовая доля углеродистых отложений на индивидуальных соединениях

Table 1. Specific rate of styrene formation, selectivity and mass fraction of carbon deposits on individual compounds

Состав фазы	$W \cdot 10^8$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹	Селектив- ность, мол. %	Массовая доля кокса, %
KFeO ₂	25,4	95	0,00
KFe ₁₁ O ₁₇	34,2	67	0,69
Fe ₃ O ₄	32,5	48	1,38
K ₂ Fe ^{II} Fe ^{III} ₁₀ O ₁₇	81,3	94,6	0,00

Свежий магнетит катализирует реакцию дегидрирования при низкой избирательности, но его активность быстро падает из-за интенсивного зауглероживания.

Модельная смесь моноферрита и магнетита показала достаточную удельную скорость образования стирола при высокой селективности.

Обращает на себя внимание отсутствие кокса на моноферрите и β''-фазе при высочайшей селективности, то есть центров коксообразования эти ферриты не содержат. При этом каталитическая активность моноферрита невысока.

Таким образом, предположение о локализации центров коксообразования находит косвенное подтверждение.

Весьма примечателен тот факт, что селективность действия катализатора растет при увеличении углеродистых отложений. Избирательность повышается до определенного уровня содержания кокса, а затем выходит на плато. Создается впечатление, что достигается некая критическая концентрация кокса, при которой селективность выходит на максимум.

Очевидно, что образующийся кокс блокирует центры коксообразования, реакции крекинга прекращаются, селективность по стирулу растет.

Если провести регенерацию катализатора, когда продуваемым перегретым водяным паром с поверхности удаляется весь кокс, селективность действия заметно снижается. Это служит еще одним доводом в пользу выдвинутой гипотезы о блокировке коксом неселективных центров.

Полиферритная фаза K-(β+β'')Fe₂O₃ в зависимости от своего состава обеспечивает определенную активность и селективность функционирования катализатора. Моноферрит служит источником щелочного металла для возобновления устойчивой работы главного активного компонента в случае потери калия, а также обеспечивает высокую концентрацию специфических центров, ответственных за предотвращение образования углеродистых отложений. Энергетическая доступность миграции калия в поверхностных и приповерхностных слоях катализатора и взаимных фазовых переходов в пределах каталитически активной системы служит гарантом устойчивого функционирования катализатора при условии небольших градиентов химических потенциалов основных каталитически активных элементов в рабочем слое катализатора.

Для каждого класса дегидрируемых углеводородов необходимо поддерживать строго индивидуальное соотношение базовых компонентов катализатора: щелочного металла, двухвалентного железа и трёхвалентного железа. Если углеводороды, составляющие реакцию смесь, имеют высокую склонность к крекингу и коксообразованию, следует увеличивать содержание щелочного металла, что, конечно, приведёт к некоторому снижению конверсии, но поддержит селективность и срок службы катализатора на оптимальном уровне. В этом случае степень восстановления катализатора (содержание магнетита), вероятно, также повысится.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. Исследование железоксидного катализатора K₂O-nFe₂O₃. I. Высокотемпературные процессы в механоактивированной системе K₂O-Fe₂O₃. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 15-19.
2. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. Исследование железоксидного катализатора K₂O-nFe₂O₃. II. Термодинамика сублимации K₂O. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 12-15.
3. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. Исследование железоксидного катализатора K₂O-nFe₂O₃. III. Высокотемпературное восстановление катализатора. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 40-45.

REFERENCES

1. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. Study of iron-oxide catalyst K₂O-nFe₂O₃. I. High temperature processes in mechano-activated system of K₂O-nFe₂O₃ oxides. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 15-19 (in Russian).
2. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. Study of iron-oxide catalyst K₂O-nFe₂O₃. II. Thermodynamics of sublimation of K₂O. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 3. P. 12-15 (in Russian).
3. Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. Study of iron oxide catalyst K₂O-nFe₂O₃. III. High temperature reduction of catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 9. P. 40-45 (in Russian).

4. **Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П., Ильин А.А.** Исследование железоксидного катализатора $K_2O-nFe_2O_3$. IV. Испарение K_2O с активированного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 4. С. 41–46.
5. **Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Кузьмина О.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р.** Опытные-промышленные испытания нового отечественного катализатора жкд дегидрирования изоамиленов в изопрен. *Катализ в пром-ти*. 2012. Т. 12. № 3. С. 76–83. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-3-76-83.
6. **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.
7. **Shekhah O., Ranke W., Schlögl R.** Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *J. Catalysis*. 2004. V. 225. N 1. P. 56–68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024.
8. **Shaikhutdinov Sh.K., Weiss W., Schlogl R.** Interaction of potassium with Fe_3O_4 (111) at elevated temperatures. *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 161. N 3–4. P. 497–507. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00373-1.
9. **Surman J., Majda D., Rafalska-Lasocha A., Kustrowski P., Chmielarz L., Dziembaj R.** Potassium ferrites formation in promoted hematite catalysts for dehydrogenation thermal and structural analyses. *J. Therm. Analysis Calorimetry*. 2001. V. 65. N 2. P. 445–450. DOI: 10.1023/A:1017920802391.
10. **Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Дементьева 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.
11. **Ketteler G., Ranke W., Schlögl R.** Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene: An Example for Complex Model Systems. *J. Catalysis*. 2002. V. 212. N 1. P. 104–111. DOI: 10.1006/jcat.2002.3785.
12. **Shekhah O., Ranke W., Schlögl R.** Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *J. Catalysis*. 2004. V. 225. N 1. P. 56–68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024.
13. **Zhu X.M., Schön M., Bartmann U., van Veen A.C., Muhler M.** The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a transient kinetic study. *Appl. Catalysis A: Gen.* 2004. V. 266. N 1. P. 99–108. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.02.002.
14. **Li Z., Shanks B.H.** Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catalysis A: Gen.* 2011. V. 405. N 1–2. P. 101–107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.
15. **Kotarba A., Rožek 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.
16. **Hintsches E.** Spicing up Styrene Chemistry with Nano-Origins. *Material Sciences. Max Planck Research*. 2003. N 1. P. 44–51.
17. **Dvoretiskii N.V., Anikanova L.G.** Solid state interaction with carbonate and potassium monoferrate. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 3. P. 32–34 (in Russian).
4. **Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P., Ilyin A.A.** Study of iron oxide catalyst $K_2O-nFe_2O_3$. 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).
5. **Lamberov A.A., Dementieva E.V., Kuzmina O.V., Gilmanov Kh.Kh., Gilmullin R.R.** Industrial testing of a new domestic catalyst ZhKD for isoamiylenes in isoprene dehydrogenation. *Kataliz v promyshlennosti*. 2012. V. 12. N 3. P. 76–83 (in Russian). DOI:10.18412/1816-0387-2012-3-76-83.
6. **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.
7. **Shekhah O., Ranke W., Schlögl R.** Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *J. Catalysis*. 2004. V. 225. N 1. P. 56–68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024.
8. **Shaikhutdinov Sh.K., Weiss W., Schlogl R.** Interaction of potassium with Fe_3O_4 (111) at elevated temperatures. *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 161. N 3–4. P. 497–507. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00373-1.
9. **Surman J., Majda D., Rafalska-Lasocha A., Kustrowski P., Chmielarz L., Dziembaj R.** Potassium ferrites formation in promoted hematite catalysts for dehydrogenation thermal and structural analyses. *J. Therm. Analysis Calorimetry*. 2001. V. 65. N 2. P. 445–450. DOI: 10.1023/A:1017920802391.
10. **Lamberov A.A., Gilmanov Kh.Kh., Dementieva 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 v promyshlennosti*. 2012. V. 12. N 6. P. 60–68 (in Russian). DOI:10.18412/1816-0387-2012-6-60-68.
11. **Ketteler G., Ranke W., Schlögl R.** Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene: An Example for Complex Model Systems. *J. Catalysis*. 2002. V. 212. N 1. P. 104–111. DOI: 10.1006/jcat.2002.3785.
12. **Shekhah O., Ranke W., Schlögl R.** Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *J. Catalysis*. 2004. V. 225. N 1. P. 56–68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024.
13. **Zhu X.M., Schön M., Bartmann U., van Veen A.C., Muhler M.** The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a transient kinetic study. *Appl. Catalysis A: Gen.* 2004. V. 266. N 1. P. 99–108. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.02.002.
14. **Li Z., Shanks B.H.** Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation. *Appl. Catalysis A: Gen.* 2011. V. 405. N 1–2. P. 101–107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.
15. **Kotarba A., Rožek 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.
16. **Hintsches E.** Spicing up Styrene Chemistry with Nano-Origins. *Material Sciences. Max Planck Research*. 2003. N 1. P. 44–51.
17. **Dvoretiskii N.V., Anikanova L.G.** Solid state interaction with carbonate and potassium monoferrate. *Izv. Vyssh. Ushebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 3. P. 32–34 (in Russian).

17. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** Твердофазное взаимодействие магнетита с карбонатом и моноферритом калия. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 3. С. 32-34.
18. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** Генезис промотированных железооксидных катализаторов дегидрирования. Ярославль: ЯГТУ. 2007. 112 с.
19. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования. *Катализ в пром-ти*. 2016. Т. 16. № 1. С. 29-36. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-29-36.
20. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Распределение щелочных промоторов в структуре железооксидного катализатора дегидрирования. *Катализ в пром-ти*. 2012. Т. 12. № 4. С. 18-23. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-4-18-23.
21. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** Устойчивость калий – цезиевых ферритных систем, легированных редкоземельными металлами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 31-35.
18. **Dvoretiskii N.V., Anikanova L.G.** Genesis of promoted iron oxide catalysts of dehydrogenation. Yaroslavl: YSTU. 2007. 112 p. (in Russian).
19. **Anikanova L.G., Dvoretisky N.V.** Stabilization of alkaline promoters in the structure of iron oxide catalysts of dehydrogenation. *Catalysis in industry*. 2016. V. 8. N 2. P. 145-151. DOI: 10.1134/S2070050416020021.
20. **Anikanova L.G., Dvoretiskii N.V.** Distribution of alkaline promoters within the structure of iron oxide catalyst for dehydrogenation. *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5. N 1. P. 74-79. DOI: 10.1134/S2070050412040022.
21. **Dvoretisky N.V., Anikanova L.G.** Stability of potassium-cesium ferritic systems doped with rare-earth metals. *Izv. Vyssh. Ushesn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 1. P. 31-35 (in Russian).

*Поступила в редакцию 27.11.2017
Принята к опубликованию 30.04.2018*

*Received 27.11.2017
Accepted 30.04.2018*