



ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СОСТОЯНИЯ ПРОМОТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ

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

Дворецкий Н.В., д-р хим. наук, профессор; Аниканова Л.Г., канд. хим. наук, доцент; Малышева З.Г., канд. хим. наук, доцент; Судзиловская Т.Н., канд. хим. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: dvoretskiin@mail.ru, anikanoval@mail.ru, malyshevazg@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru

Установлено, что для $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ максимальна вероятность реализации активных центров, представляющих собой кластер, состоящий из ионов калия, железа 3+ и 2+, кислорода. Неотъемлемым атрибутом $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как главного каталитически активного компонента является способность к самовоспроизводству и саморегуляции в условиях реакционной среды. Рассматриваемый тип катализаторов можно назвать «катализатор с постоянно мигрирующим промотором».

Ключевые слова:

полиферрит калия, гематит, промотированный железоксидный катализатор, ферритная система, фазовая диаграмма

Полиферрит служит проводником щелочного промотора. Источником калия может быть моноферрит, сосредоточенный в глубине гранул катализатора, например, на внутренней поверхности закрытых пор. Полиферриты являются твердыми электролитами с катионным типом проводимости и обеспечивают не только доставку промотора в заданное место по встроенным в кристаллическую структуру каналам, но и его регулярное размещение в составе активных кластеров.

$K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ способен размещать в своей структуре легирующие добавки. Только в этом случае крайне малые количества вводимого агента могут сильно менять свойства системы. Если поверхность $K\text{-}\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подвергается химическому диспергированию в реакционной среде, образуя при этом каталитически активную короткоживущую субстанцию, наногетерогенную смесь моноферрита и магнетита, то перестройка протекает не хаотично. Исходная структура-матрица способствует регулярному размещению наноразмерных компонентов, составляющих каталитически активную субстанцию, что позволяет сохранить высокую концентрацию активных центров при локальном изменении фазового состава.

Введение

На каждой из стадий синтеза промотированного железоксидного катализатора дегидрирования этилбензола, на этапе активационной разработки и в процессе эксплуатации контакта происходит изменение его химического и фазового состава, структуры и свойств. Большинство исследований в этой области направлено на изучение или свежеприготовленного контакта, или уже отработанного катализатора. В каждом случае состав катализатора не будет соответствовать состоянию контакта, находящегося в процессе



эксплуатации. Это объясняет отсутствие в литературе достоверных данных о структуре катализаторов в условиях реакционной среды и распределении введенных компонентов между фазами контакта.

Выяснению природы активного состояния катализатора посвящена серия публикаций ученых из Германии. Любопытна эволюция взглядов исследователей. В ранних статьях авторы указывают на идентичность активных центров для промотированных и непромотированных железооксидных катализаторов, приготовленных в виде пленок. По данным [1] образцы Fe_3O_4 (111) проявляли незначительную каталитическую активность в реакции дегидрирования из-за низкого содержания Fe^{3+} . На Fe_2O_3 (0001) происходило увеличение выхода стирола, и при этом концентрация дефектов поверхности также была выше [1]. Авторы определяют поверхностные атомные дефекты в качестве каталитически активных центров. Активные центры на поверхности фазы KFeO_2 – активной фазы промышленного катализатора, должны иметь аналогичные свойства, такие как атомные дефекты на Fe_2O_3 (0001).

Деактивация катализатора происходит при образовании углеродных полимеров, при этом исключается из работы катализатора часть поверхности. Вполне вероятно, что первоначально углеродные отложения образуются на протяженных дефектах, которые не совпадают с атомными дефектами, на которых образуется стирол [1].

Позднее те же авторы утверждают [2], что калий увеличивает активность железооксидных катализаторов, хотя значения энергии активации дегидрирования близки для промотированных и непромотированных калием катализаторов. Вероятно, рост активности связан с тем, что калий увеличивает число активных центров [2].

Исследователи [3] указывают на распространение калия в глубь зерна при повышенных температурах. При этом формируется нестехиометрическая структура, состоящая послойно из $\text{K}_2\text{O}/\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111) с уменьшающимся содержанием калия по мере продвижения в глубь зерна.

Сравнительное изучение промотированных калием и непромотированных катализаторов [4] показало, что при увеличении содержания калия уменьшается начальная скорость реакции дегидрирования и увеличивается время активной работы катализатора. Авторы [4] объясняют этот факт тем, что введение калия предотвращает дезактивацию катализатора и закоксовывание, но вместе с тем блокирует активные поверхностные центры и уменьшает их концентрацию. При увеличении содержания калия, поверхность все более и более покрывается KFeO_2 , который не является каталитически активной фазой. Однако его присутствие может замедлять дезактивацию.

Начальные значения конверсии на промотированных калием и непромотированных катализаторах имеют близкие значения. На непромотированном Fe_2O_3 дезактивация протекает быстро, и вызвана она восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и закоксовыванием. Вода, добавленная к реагенту, ответственна за газификацию углеродных отложений, и таким образом ограничивает их количество. Кроме этого, она ограничивает восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и предотвращает дальнейшее восстановление до металлического железа [4].

Во время реакции происходит непрерывная потеря калия, вероятно, он удаляется в форме КОН. По мнению исследователей [4], потеря калия происходит быстрее, если



газовая смесь содержит только воду без этилбензола. Предполагается, что этилбензол, стирол и продукты их разложения реагируют с калием с образованием карбоната калия. Пропаривания катализатора необходимо избегать [4].

Авторы работ [5–10] указывают, что активным компонентом данного класса контактов является моноферрит калия $KFeO_2$. В катализаторе, находящемся в активном состоянии, устанавливается равновесие между фазами катализатора $K_2Fe_{22}O_{34}$ и $KFeO_2$. Водород, образовавшийся как один из продуктов реакции дегидрирования, уменьшает активность контакта, приводит к образованию КОН и магнетита Fe_3O_4 [5].

$K_2Fe_{22}O_{34}$ действует как генератор ионов калия, поставляемых в Fe_3O_4 для образования активной фазы [6]. Это требует определенной степени несовершенства решетки матрицы, которая зависит от способа приготовления и добавок промоторов, которые влияют на решетку оксида железа больше, чем на химию поверхности. Идентификация $KFeO_2$ в качестве активной фазы была подтверждена независимым синтезом этой фазы и сравнением ее активности с активностью промышленного катализатора [6].

Исследования эпитаксиально выращенной модели катализатора в реальных условиях реакции дегидрирования [11] показали, что:

- самые активные ионы Fe^{3+} в составе Fe_2O_3 или KFe_xO_y ;
- Fe_3O_4 является менее активным, вероятно из-за слишком сильного взаимодействия с этилбензолом и стиролом;
- дезактивация непротированных катализаторов происходит при восстановлении Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , и при образовании кокса. Следовательно, дезактивация может быть предотвращена подачей небольшого количества кислорода;
- калий не является активным, но подавляет восстановление и катализирует удаление углеродных отложений;
- устойчивыми фазами являются $K_2Fe_{22}O_{34}$ и особенно $KFeO_2$, они же являются резервуаром для калия;
- кокс обладает заметной каталитической активностью;
- "пропаривание" (реакция в водяном паре без этилбензола) значительно ускоряет потерю калия [11].

Поверхностная структура и состав железооксидного катализатора, промотированного калием, подготовленного в виде эпитаксиальных пленок Fe_3O_4 (111) на Ru (0001), исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) в сочетании с тепловой десорбционной спектроскопией (TDS) и термодинамическими измерениями, а также методами сканирующей туннельной микроскопии (STM), низкоэнергетической электронной дифракции (LEED) и электронной спектроскопии Auger (AES) [12].

При 700 К была идентифицирована фаза $KFeO_2$, которая при более высоких температурах преобразовывалась в $K_xFe_{22}O_{34}$ ($0,67 < x < 4$). Формирование монокристаллического слоя $K_xFe_{22}O_{34}$ ($x = 0,67$), который ограничен субмонослоем калия, происходит при 970 К. Для определенного содержания калия, эта поверхность формируется как хорошо упорядоченная фаза с суперструктурой (2×2). Исследователи называют активной фазой катализатора $KFeO_2$, тогда как $K_2Fe_{22}O_{34}$ является резервуаром для хранения калия. Они утверждают, что структура $KFeO_2$ формируется также на поверхности пленки при



обычных температурах прокаливания, соответствующих режиму приготовления промышленных образцов катализатора. Обработка водой даже при пониженном давлении приводит к потере калия с поверхности образца. Деактивация, связанная с формированием фаз Fe_3O_4 и KOH , очевидна. Однако процесс идет медленно. По мнению авторов [12], защитой от потери калия служат отложения углерода на поверхности контакта.

Авторы работы [13] показали, что большое влияние на формирование фазового состава катализатора оказывает атмосфера, в которой катализатор формируется и функционирует. Пленки KFeO_2 были получены в вакууме и в атмосфере кислорода при 870 К. Потеря калия и трансформация в $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (0001) наблюдалась в вакууме, в кислородной атмосфере KFeO_2 оставался устойчивым. Авторы указывают, что диапазоны стабильности ферритов зависят от парциального давления кислорода.

Исследователи [13] установили, что тонкие пленки KFeO_2 формируются на поверхности $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (0001) вместо крупных кристаллитов KFeO_2 . Это подтверждает предположение, сделанное по данным XPS, что утончение пленки идет одновременно с уменьшением содержания калия в объеме, тогда как поверхность остается богатой калием. Обе фазы присутствуют на поверхности образцов. Данные пленки довольно хорошо моделируют каталитически активную фазу. Полученные данные согласуются с результатами исследования промышленного катализатора, состоящего из чешуи KFeO_2 , формирующейся вокруг ядра $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$.

Предложенную модель безоговорочно поддерживают польские исследователи [14, 15], которые сообщают, что основными фазами катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол являются Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и ферриты калия KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$. Были определены энергии активации десорбции K и K^+ при температуре дегидрирования для каждой из фаз. Показано, что активное состояние катализатора в виде $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ответственно за высокие потери калия. Предполагаемая оптимальная морфология гранул катализатора состоит из ядра $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$, окруженного тонкой чешуей KFeO_2 , в то время как модель ядра и треснутой скорлупы была применена для расчета данных по десорбции калия с поверхности реальных катализаторов [14].

Несомненно, что изучение тонких пленок гематита или магнетита, ориентированных в выбранном кристаллографическом направлении является одним из наиболее перспективных способов исследования состояния катализатора в условиях реакционной среды. Введение в пленку соединений щелочного металла и последующая обработка в среде углеводорода приводит к образованию метастабильных соединений, соответствующих составу поверхности катализатора в условиях эксплуатации. Мы считаем, что для данного класса катализаторов поверхность нельзя рассматривать автономно, в отрыве от внутренней структуры контакта. Это приводит к излишнему упрощению подхода. Образующиеся поверхностные соединения или интермедиаты являются нестабильными и короткоживущими. Непрерывное возобновление поверхностных слоев, необходимое для обеспечения долговременного функционирования катализатора, поддержания нужной концентрации активных центров, возможно лишь при использовании ресурсов губчатых слоев или всего объема гранулы.

По нашему мнению, особого внимания заслуживает редко упоминаемая в литературе модель активного центра, созданная китайскими учеными. В работах [16]



смоделирован активный центр, и рассмотрен с этих позиций механизм реакции дегидрирования этилбензола в стирол на оксиде железа, промотированном калием. Активный центр представляет собой кластер, состоящий из одного атома калия (K_{27}), двух атомов железа (Fe_{19} и Fe_{20}) и одного - кислорода (O_{23}), как показано на рис. 1.

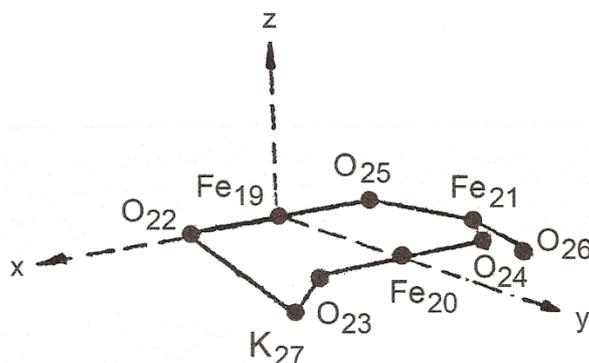


Рис. 1. Атомный кластер для активной фазы на плоскости 110 [16]

По мнению китайских исследователей [16], этилбензол образует σ - π -координационный комплекс с ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} с последующим элиминированием α -атома водорода адсорбированного этилбензола и образованием бензольно-фенольного радикала и OH-группы путем суперконъюгации. После этого β -атом водорода присоединяется к соседнему иону железа с образованием адсорбированного стирола. По нашему мнению, весьма примечательно, что в состав активного кластера входит разнозарядное железо. Калий понижает кислотность катализатора, подавляя побочные реакции. Кроме того, присутствие калия стабилизирует активную фазу и увеличивает количество активных центров [16].

Вопросы о механизме каталитического процесса, механизме формирования активного состояния катализатора, природе каталитически активного компонента, фазовом и химическом составе контакта в условиях реакции дегидрирования, взаимном расположении и взаимодействии фаз, составляющих каталитически активную систему, т.е. фазовой структуре катализатора, способах транспорта щелочного промотора и его источниках (резервуарах) остаются предметом дискуссии. В то же время ответы именно на эти вопросы являются необходимыми для корректной формулировки перечня характеристик, которыми должен обладать целевой продукт твердофазного синтеза – катализатор.

Таким образом, проблемы моделирования фазового и химического состояния катализатора в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода и количественной интерпретации взаимодействий в сложной гетерогенной ферритной композиции остаются весьма актуальными.

Методика эксперимента

Исходные смеси моноферрита калия, гематита и металлического железа, полученного карбонильным способом, готовили тщательным перетиранием в агатовой ступке под слоем диэтилового эфира в боксе, заполненном осушенным воздухом. Полученные смеси, не вынося из бокса, таблетировали с помощью лабораторного пресса. Исходный



моноферрит готовили отжигом смеси карбоната калия с оксидом железа в эквимольном соотношении при температуре 970 К в течение 4 часов. Исходные вещества для приготовления таблеток брали в пропорциях, указанных в таблице 1.

Таблица 1. Количество вещества (моль) в исходных смесях ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{KFeO}_2$)

№ образца	Fe_2O_3	Fe	KFeO_2	u	t
1	0,793	0,023	0,230	0,230	0,070
2	0,760	0,040	0,280	0,280	0,120
3	0,740	0,060	0,320	0,320	0,180
4	0,720	0,080	0,360	0,360	0,240
5	0,640	0,110	0,470	0,470	0,330
6	0,607	0,127	0,520	0,520	0,380
7	0,560	0,140	0,580	0,580	0,420
8	0,583	0,033	0,450	0,450	0,100
9	0,333	0,033	0,700	0,700	0,100
10	0,467	0,067	0,600	0,600	0,200
11	0,500	0,100	0,600	0,600	0,300
12	0,833	0,033	0,200	0,200	0,100
13	0,867	0,067	0,200	0,200	0,200
14	0,900	0,100	0,200	0,200	0,300
15	0,833	0,133	0,300	0,300	0,400
16	0,633	0,133	0,500	0,500	0,400
17	0,767	0,167	0,400	0,400	0,500
18	0,900	0,200	0,300	0,300	0,600
19	1,000	0,200	0,200	0,200	0,600
20	1,100	0,200	0,100	0,100	0,600
21	0,910	0,010	0,100	0,100	0,030
22	0,967	0,167	0,200	0,200	0,500
23	0,933	0,133	0,200	0,200	0,400

Примечание: u и t — индексы в формуле $\text{K}_u\text{Fe}^{2+}_t\text{Fe}^{3+}_{2-u}\text{O}_{3+t-u}$

Таблетированные смеси помещали в кварцевые ампулы с внутренним диаметром 12 мм. Ампулы с образцами вакуумировали с помощью лабораторного вакуум-поста (давление $1 \cdot 10^3$ Па) и запаивали. Отжиг ампул с образцами проводили при 870 К в течение 36 часов. После отжига образцы закаливали, быстро перенося ампулу с таблетками из муфельной печи в воду. Вскрытие ампул проводили в герметичном боксе, заполненном осушенным азотом. После вскрытия ампулы таблетки переносили в агатовую ступку, тщательно перетирали с вазелином и проводили рентгенофазовый анализ. Перетирание с вазелином использовано для предотвращения контакта образца с кислородом и влагой воздуха.

Рентгенографический анализ образцов полиферрита проводили на приборе ДРОН-УМ1; излучение $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 0,17902$ нм).

Испытания каталитической активности модельных ферритных систем в реакции дегидрирования этилбензола в стирол проводили в лабораторном реакторе проточного типа при атмосферном давлении и 600 °С. Объемная скорость подачи этилбензола (ϖ) составляла 1 ч^{-1} , массовое соотношение этилбензол: водяной пар - 1:3 [17].



Результаты и их обсуждение

Формирование полиферрита калия со структурой типа β'' -глинозема ($K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$) при восстановлении промотированного железооксидного катализатора в атмосфере этилбензола и водяного пара впервые было обнаружено нами методами рентгеновской дифрактометрии и Мессбауэровской спектроскопии [18]. Было высказано предположение, что именно $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ выполняет функцию основного каталитически активного компонента. Обработка ферритной системы в атмосфере паров углеводорода и воды обуславливает неравномерность фазового состава катализатора по объему гранулы, сопровождается отложением кокса на поверхности. Эти эффекты создают практически непреодолимые проблемы для количественного описания фазового состава катализатора.

Стала очевидной необходимость разработки нового подхода к моделированию фазового состава катализатора в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода. Этот способ должен преодолеть изложенные выше ограничения, приблизить условия восстановления к равновесным, исключить влияние посторонних примесей и обеспечить возможность оперирования результатами, достоверность которых не вызывает сомнений, т.е. проводить рентгеновские измерения на воздухе.

Для достижения поставленной цели нами впервые предложена методология, предусматривающая введение в систему внутреннего восстановителя [19]. В этом качестве использовали ультрадисперсное металлическое железо, полученное карбонильным способом. Такой компонент органично вписывается в ферритную систему, не является загрязнителем, равномерно распределяется по объему образца и в процессе термообработки взаимодействует с гематитом, образуя магнетит, моделируя при этом восстановительную атмосферу. Прокалка в условиях, предотвращающих попадание в систему кислорода извне, позволяет задавать в системе содержание двухзарядного железа, которое строго соответствует количеству введенного металла.

Возможность непосредственного контроля состава, соотношения исходных компонентов, анализа продуктов твердофазного взаимодействия, проведенного в равновесных условиях, делает этот метод моделирования вполне адекватным для решения поставленной задачи.

Апробацию предложенный подход прошел в серии экспериментов, проведенных для получения индивидуального полиферрита со структурой типа β'' -глинозема и построения фазовой диаграммы системы калий – железо – кислород.

Имеющиеся в литературе рентгенографические данные для $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ относятся к соединениям, полученным в условиях, не сопоставимых с теми, что имеют место при синтезе катализатора. β'' -Полиферриты получены твердофазным синтезом при температурах выше 1400 К или выращены из расплава [20]. Перед нами встала задача синтеза $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре ниже 1000 К, которая соответствует условиям синтеза и эксплуатации катализатора. Это необходимо для определения кристаллографических, рентгеновских параметров, позволяющих более уверенно идентифицировать структуру в ходе предстоящих экспериментов, определения состава индивидуальной фазы, области ее устойчивости и химических свойств.

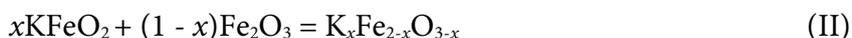


На ранних стадиях эксперимента таблетированные смеси отжигали в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, что усложняло процесс и требовало использования реагентов, взаимодействие которых не приводит к выделению газообразных веществ. В связи с этим для синтеза использовали не карбонат щелочного металла, а предварительно полученный моноферрит. Смесь моноферрита, гематита и металлического железа заданного состава прокаливали в ампуле в течение промежутка времени, необходимого для достижения равновесия. В дальнейшем было установлено, что необходимости использования ампул нет. Прокалку таблеток проводили в засыпке того же состава, что и образцы, в атмосфере инертного газа.

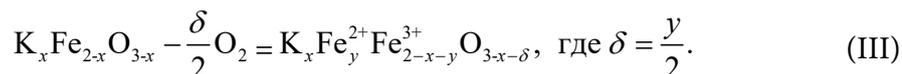
Методология, основанная на целенаправленном изменении состава исследуемых образцов, позволяет выяснить химический состав и область гомогенности метастабильного компонента, определить оптимальные условия его синтеза. При этом основным методом анализа выступает РФА, при использовании которого руководствуются принципом: «Рентгенофазовый анализ недостаточно точен, чтобы количественно определить компонент многофазной системы, но достаточно чувствителен, чтобы убедиться, что искомого компонента в системе нет».

Ответ на вопрос об области устойчивости полиферритов калия в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода дает построенная нами фазовая диаграмма системы калий – железо – кислород.

Процесс взаимодействия в системе калий – железо – кислород может быть представлен следующей схемой:



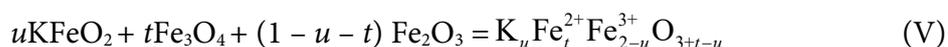
Термическая диссоциация образца состава $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{3-x}$ описывается уравнением

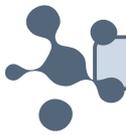


Таким образом, продукт термической диссоциации системы $\text{KFeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ может быть представлен формулой $\text{K}_x\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{2-x-y}^{3+}\text{O}_{3-x-y/2}$. Для определения величины δ обычно используют нагревание исследуемого вещества в потоке газа с фиксированным парциальным давлением кислорода в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Опыт завершается закалкой образцов с последующим проведением фазового и химического анализов. Однако указанный метод требует сложного аппаратного оформления. В связи с этим, применялась следующая методика изучения состава системы калий – железо – кислород: диссоциацию смеси $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{3-x}$ моделировали введением в исходные образцы определенного количества металлического железа, которое в процессе отжига смеси в запаянной вакуумированной ампуле взаимодействовало с гематитом:



Следовательно, состав исходных смесей может быть описан как





Переход к формуле, учитывающей диссоциацию в системе $KFeO_2 - Fe_2O_3$ осуществляется с помощью соотношений

$$x = \frac{2u}{2+t} \quad (1)$$

$$y = \frac{2t}{2+t} \quad (2)$$

На рис. 2 представлена изотермическая проекция фазовой диаграммы системы $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - KFeO_2$ ($T = 870$ K).

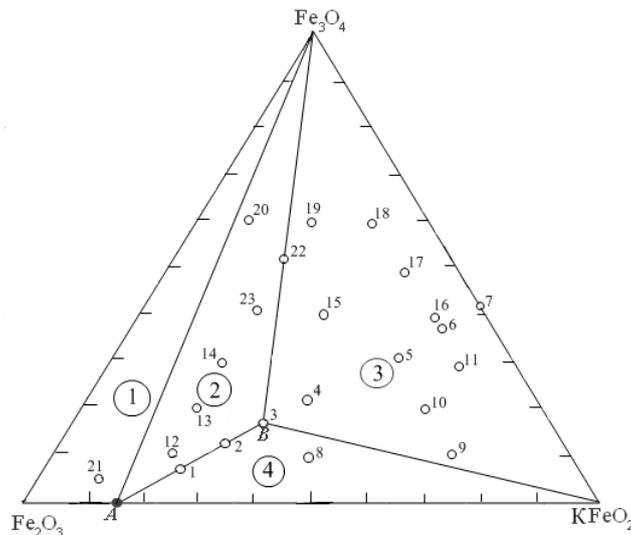


Рис. 2. Изотермическое ($T = 870$ K) сечение фазовой диаграммы системы $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - KFeO_2$

Точка A отвечает идеальному составу полиферрита калия $K-\beta Fe_2O_3$, т.е. $KFe_{11}O_{17}$; точка B практически соответствует идеальному составу $K-\beta'' Fe_2O_3, K_2O \cdot FeO \cdot 5Fe_2O_3$. Отрезок, соединяющий точки A и B, характеризует систему полиферритов $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$. Точки A и B определяют границы области гомогенности системы $K-(\beta+\beta'')Fe_2O_3$ в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода при 870 K. В связи с тем, что структура полиферритов характеризуется, по-видимому, послойным чередованием синтаксиально сросшихся блоков β - и β'' -фазы, то общий состав образцов полиферритной системы может быть описан формулой $K_{1+z}Fe^{2+}_zFe^{3+}_{11-z}O_{17}$. Как видно из рис. 2, фазовая диаграмма содержит 4 поля.

1. Гематит + магнетит + β -полиферрит; расчет соотношения компонентов осуществляется по формуле

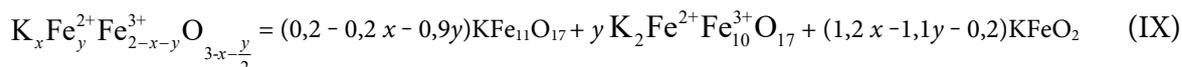
$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = (1 - 6x - 1,5y)Fe_2O_3 + yFe_3O_4 + xKFe_{11}O_{17} \quad (VI)$$

2. β -Полиферрит + магнетит + β'' -полиферрит

$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = \frac{2-5x-3y}{7} KFe_{11}O_{17} + \frac{2-12x+11y}{14} Fe_3O_4 + \frac{12x+3y-2}{14} K_2Fe^{2+}Fe_{10}^{3+}O_{17} \quad (VII)$$

3. Магнетит + β'' -полиферрит + моноферрит

$$K_x Fe_y^{2+} Fe_{2-x-y}^{3+} O_{3-x-\frac{y}{2}} = \frac{2x+9y-2}{6} Fe_3O_4 + \frac{2-2x-3y}{6} K_2Fe^{2+}Fe_{10}^{3+}O_{17} + \frac{5x+3y-2}{3} KFeO_2 \quad (VIII)$$

4. β -Полиферрит + β'' -полиферрит + моноферрит

Следует отметить, что изменение температуры в пределах от 870 до 920 К не оказывало заметного влияния на фазовый состав продуктов ферритообразования.

Полиферрит калия со структурой типа β'' -глинозема идеального состава был получен при следующем молярном соотношении исходных компонентов: 0,65 моль гематита, 0,05 моль металлического железа и 0,30 моль моноферрита калия.

Элементарная ячейка $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ содержит три шпинелеподобных блока состава $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{16}\}$, связанных с помощью винтовой оси третьего порядка. Правильнее было бы описывать состав $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ формулой $K_6\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_{30}\text{O}_{51}$, но мы будем придерживаться обозначения $K_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$, характеризующего простейший состав. Каждый блок образован четырьмя плотноупакованными слоями ионов кислорода. Часть тетраэдрических и октаэдрических пустот в блоке заняты ионами Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, примыкая непосредственно к плоскостям, разделяющим блоки. По данным Мессбауэровской спектроскопии происходит интенсивный электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимися вблизи ионов калия.

Плоскости, разделяющие блоки, не являются плотноупакованными и заполнены ионами K^+ лишь на 70%, ионами кислорода - на 82% из числа доступных позиций. Столь малое заполнение плоскости, а также большая ширина межблочного пространства является причиной чрезвычайно высокой подвижности ионов K^+ в направлении, перпендикулярном оси симметрии.

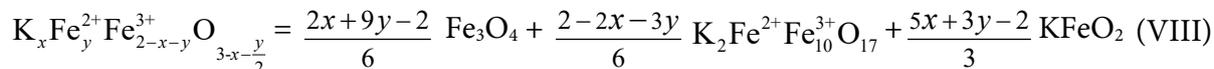
Диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KFeO}_2$ позволяет получить практически полную информацию о фазовом и химическом составе катализатора в условиях реакционной среды. Достаточно проанализировать отобранную пробу контакта на содержание щелочного металла и двухвалентного железа, определить коэффициенты «x» и «y» в формуле $K_x\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{2-x-y}^{3+}\text{O}_{3-x-y/2}$, и рассчитать на основе полученных данных соотношение соединений в активной ферритной системе. Это позволяет выделить из всего набора параметров именно содержание калия и двухвалентного железа в качестве представительных, на основе которых строится схема управления фазовым составом катализатора. Соотнося представительные параметры с показателями дегидрирования, выбирают оптимальные режимы каталитического процесса.

Мониторинг фазового состава дает возможность оперативного реагирования на изменение состояния катализатора, и управлять технологическими параметрами процесса дегидрирования, изменяя температуру, разбавление водяным паром, варьировать скорость подачи углеводорода. Кроме того, отслеживание изменения фазового и химического состава позволяет избежать необратимых фазовых превращений, предотвратить образование малоактивных компонентов катализатора [21], поддерживать оптимальную концентрацию центров дегидрирования и отжига кокса, минимизировать концентрацию центров крекинга и коксообразования [22], спрогнозировать динамику дезактивации и рассчитать срок службы катализатора.



Проведем анализ выражения, определяющего соотношение компонентов для поля 3. По нашему мнению, именно это поле описывает состояние катализатора в реакционной среде:

Магнетит + β'' -полиферрит + моноферрит



1) Если в системе происходит потеря щелочного металла, например, из-за выщелачивания $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$, то это приводит к уменьшению параметра « x ». В данном случае ферритная система начинает вырабатывать β'' -фазу из магнетита и моноферрита, содержание которых уменьшится. Таким образом, моноферрит не только предотвращает коксообразование. $KFeO_2$ – это своеобразный буфер, источник калия, поддерживающий постоянное содержание щелочного металла в основном каталитически активном компоненте.

2) Повышение парциального давления кислорода в реакционной среде вызовет окисление катализатора в квазиравновесных условиях, что будет сопровождаться уменьшением параметра « y ». Содержание магнетита и моноферрита уменьшится, но уже в другой пропорции, чем в первом случае. Самое важное, что основной компонент практически не пострадает, в нем не изменятся важнейшие соотношения K , Fe^{2+} и Fe^{3+} , обеспечивающие каталитически активное состояние.

3) Понижение парциального давления кислорода приведет к восстановлению катализатора – повышению параметра « y ». Магнетит примет удар на себя: он будет восстанавливаться в 3 раза быстрее, чем β'' -фаза убывать. Если изменение восстановительных свойств реакционной среды будет небольшим, катализатор немного понизит активность, но разложения активной фазы не произойдет.

Магнетит выполняет функцию геттера – твердого оксида, поддерживающего химический потенциал кислорода в системе. При этом следует учесть, что магнетит обладает широкой областью гомогенности $Fe_{3-\delta}O_4$, где δ принимает максимальное значение 0,175, то есть он самостоятельно может хемосорбировать кислород или термически диссоциировать с выделением O_2 , не нарушая соотношения других твердофазных компонентов. В составе катализатора обычно присутствуют и другие стабилизаторы подобного рода, например, соединения хрома, валентное состояние которого меняется в широких пределах от +3 до +6. По-видимому, аналогичный эффект оказывают и добавки оксидов молибдена.

В процессе активационной разработки катализатор и реакционная среда прирабатываются друг к другу, устанавливая взаимоотношения. При выходе на стационарный режим работы заданных значений достигает температура, скорость подачи углеводородного сырья, соотношение углеводорода и водяного пара, что обеспечивает определенное парциальное давление кислорода. К этому моменту катализатор и реакционная среда, свойства которой задаются режимом проведения дегидрирования, должны достичь полного «взаимопонимания». Только в этом случае возможно эффективное функционирование системы. Это указывает на то, что железокалиевый оксидный катализатор представляет собой саморазвивающуюся и саморегулирующуюся систему, способную



противостоять неблагоприятным внешним воздействиям и подтверждает наше предположение о том, что основным действующим компонентом рассматриваемого класса катализаторов является полиферрит калия типа β'' -глинозема.

Таким образом, нами впервые экспериментально доказано, что для образования $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ в восстановительной атмосфере достаточно температуры 870 К, которая соответствует температурным условиям активационной разработки и функционирования катализатора. Позднее этот факт был экспериментально подтвержден немецкими учеными [13]. Следует отметить, что часто приписываемая полиферриту калия формула $\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}$ на самом деле отражает состав полиферритной системы, в которой имеет место послойное чередование блоков β - и β'' -фаз.



Для выяснения вклада компонентов в активность ферритной системы были синтезированы индивидуальные фазы и определены их каталитические характеристики (табл. 2).

Таблица 2. Удельная скорость образования стирола и селективность на индивидуальных соединениях

Состав фазы	$W \cdot 10^8$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹	Селективность, мол.%
KFeO_2	25,4	93
$\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ($\text{K-}\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$)	34,2	67
Fe_3O_4	32,5	48
$\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{17}$ ($\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$)	86,8	95,6

Однофазный β -полиферрит, полученный при температуре 1200 К, показал удельную скорость дегидрирования заметно меньшую, чем полиферрит типа β'' -глинозема. Магнетит катализирует реакцию дегидрирования при низкой избирательности, но его активность быстро падает из-за интенсивного зауглероживания. Интересно, что модельная смесь моноферрита и магнетита показала достаточную удельную скорость образования стирола при высокой селективности. Каталитическая активность индивидуального моноферрита невысока. Обращает на себя внимание высокая селективность действия моноферрита и $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. При этом полиферрит типа β'' -глинозема ($\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$) обладает наибольшей активностью в реакции дегидрирования.

Основываясь на результатах наших исследований и анализе литературных данных, можно заключить, что для $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ максимальна вероятность реализации активных центров, представляющих собой кластер, состоящий из ионов K^+ , Fe^{3+} и Fe^{2+} , O^{2-} [16]. Значительно меньшей, но достаточной, возможностью формирования подобных кластеров обладает наногетерогенная смесь моноферрита калия и магнетита. Еще одним неотъемлемым атрибутом $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ как основного каталитически активного компонента является способность к самовоспроизводству и саморегуляции в условиях реакционной среды. Рассматриваемый тип катализаторов можно назвать «катализатор с постоянно мигрирующим промотором». Скоростью миграции промотора (транспорта) можно управлять [23, 24].

Мы полагаем, что полиферрит не может быть ни генератором [6], ни резервуаром для хранения ионов калия [13] (простые стехиометрические расчеты опровергают этот тезис), а вот проводником щелочного промотора – может [23, 24]. Источником калия может быть моноферрит, сосредоточенный в глубине гранул катализатора, например, на



внутренней поверхности закрытых пор [25]. Диффузия калия из объема к поверхности, конечно, может протекать по межблочным границам, однако по своей сути полиферриты являются твердыми электролитами с катионным типом проводимости. Весьма уместно выглядит предположение о том, что полиферриты β - и β'' -типа служат проводниками калия и обеспечивают не только доставку промотора в заданное место по встроеным в кристаллическую структуру каналам, но и его регулярное размещение в составе активных кластеров.

K- β'' Fe₂O₃ способен размещать в своей структуре легирующие добавки. Только в этом случае крайне малые количества вводимого агента могут сильно менять свойства системы. Добавки, которые в процессе синтеза катализатора образуют самостоятельную фазу, бесполезны с точки зрения целенаправленного изменения характеристик легируемой системы.

Если поверхность K- β'' Fe₂O₃ подвергается химическому диспергированию в реакционной среде, образуя при этом каталитически активную короткоживущую субстанцию, наногетерогенную смесь моноферрита и магнетита («треснувшая скорлупа ореха»), то перестройка протекает не хаотично. Исходная структура-матрица способствует регулярному размещению наноразмерных компонентов, составляющих каталитически активную субстанцию, что позволяет сохранить высокую концентрацию активных центров при локальном изменении фазового состава.

Литература

1. Weiss W., Zscherpel D., Schlogl R. On the Nature of the Active Site for the Ethylbenzene Dehydrogenation Over Iron Oxide Catalysts. *Catalysis Letters*. 1998. Vol. 52. N 3-4. P. 215-220. DOI: 10.1023/A:1019052310644
2. Weiss W., Schlögl R. An Integrated Surface Science Approach Towards Metal Oxide Catalysis. *Topics in Catalysis*. 2000. Vol. 13. N 1-2. P. 75-90.
3. Shaikhutdinov Sh.K., Weiss W., Schlogl R. Interaction of potassium with Fe₃O₄ (111) at elevated temperatures. *Applied Surface Science*. 2000. Vol. 161. N 3-4. P. 497-507. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00373-1
4. Shekhah O., Ranke W., Schlögl R. Styrene synthesis: In-situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalysts. *Journal Catalysis*. 2004. Vol. 225. N 1. P. 56-68. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.024
5. Garry R., Meima P., Menon G. Catalyst Deactivation Phenomena in Styrene Production // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212. P. 239-245.
6. Muhler M., Schütze J., Wesemann M., Rayment T., Dent A., Schlögl R., Ertl G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene: I. Solid-State Chemistry and Bulk Characterization. *Journal of Catalysis*. 1990. Vol. 126. N 2. P. 339-360. DOI: 10.1016/0021-9517(90)90003-3
7. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene 2. Surface Chemistry of the Active Phase. *Journal of Catalysis*. 1992. Vol. 138. N 2. P. 413-444. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90295-S
8. Lundin J., Holmlid L., Menon P.G., Nyborg L. Surface Composition of Iron Oxide Catalysts Used for Styrene Production: An Auger Electron Spectroscopy/Scanning Electron Microscopy Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. N 11. P. 2500-2505. DOI: 10.1021/ie00023a010
9. Muhler M., Schlögl R., Reller A., Ertl G. The Nature of the Active Phase of the Fe/K-Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Catalysis Letters*. 1989. Vol. 2. N 4. P. 201-210. DOI: 10.1007/BF00766208
10. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. Analysis of In Situ Prepared Surfaces of an Iron Oxide Based Dehydrogenation Catalyst. *Surface and Interface Analysis*. 1988. Vol. 12. N 4. P. 233-238. DOI: 10.1002/sia.740120402
11. Shekhah O., Schüle A., Kolios G., Huang W.X., Ranke W. Iron Oxide Based Model Catalysts – Adsorption and Catalysis. 13th Meeting of the Fachbeirat. Berlin, 2005. P. AC 1.2



12. **Joseph Y, Ketteler G., Kuhrs C., Ranke W., Weiss W., Schlögl R.** On the Preparation and Composition of Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 18. N 3. P. 4141-4153. DOI: 10.1039/B104263G
13. **Ketteler G., Ranke W., Schlögl R.** Potassium-Promoted Iron Oxide Model Catalyst Films for the Dehydrogenation of Ethylbenzene: An Example for Complex Model Systems. *Journal of Catalysis.* 2002. Vol. 212. N 1. P. 104-111. DOI: 10.1006/jcat.2002.3785
14. **Kotarba A., Kruk I., Sojka Z.** Energetics of Potassium Loss from Styrene Catalyst Model Components: Reassignment of K Storage and Release Phases. *Journal of Catalysis.* 2002. Vol. 211. N 1. P. 265-272. DOI: 10.1006/jcat.2002.3725
15. **Kotarba A., Rożek W., Serafin I., Sojka Z.** Reverse Effect of Doping on Stability of Principal Components of Styrene Catalyst: $KFeO_2$ and $K_2Fe_{22}O_{34}$. *Journal of Catalysis.* 2007. Vol. 247. N 2. P. 238-244. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.009
16. **Lai Wu-jiang, Bai Zhen-gu.** A Model of Active Center, Modes of Reaction Transition States and Reaction Mechanism for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Over Potassium Promoted Iron Oxide. *Chinese Journal of Catalysis.* 1986. Vol. 7. N 2. P.147-153.
17. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Распределение щелочных промоторов в структуре железооксидного катализатора дегидрирования. *Катализ в промышленности.* 2012. Т. 12. № 4. С. 18-23.
18. **Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Юн В.В., Котельников Г.Р.** Фазовый состав промотированных железооксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1990. Т. 33. № 8. С. 3-9.
19. **Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Юн В.В.** Фазовая диаграмма системы $Fe_2O_3-Fe_3O_4-KFeO_2$. Изв. Академии Наук СССР. Неорг. Матер. 1991. Т. 27. № 6. С. 1265-1268.
20. **Ito S., Kurosawa H., Akashi K., Michiue Y., Watanabe M.** Crystal structure and electric conductivity of K^+ - β -ferrite with ideal composition $KFe_{11}O_{17}$. *Solid State Ionics.* 1996. V 86-88. Part 2. P. 745-750. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00164-6
21. **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 промышленности.* 2012. Т. 12. № 6. С.60-68.
22. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 6. С. 61-68.
23. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В.** Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования. *Катализ в промышленности.* 2016. Т. 16. № 1. С.29-36.
24. **Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В., Малышева З.Г.** Катионная проводимость в смешанных полиферритах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. № 1. С. 23-26.
25. **Hersog B.D., Rase H.F.** In Situ Catalyst Reactivation Used Ethylbenzene Dehydrogenation Catalyst with Agglomerated Potassium Promoter. *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Div.* 1984. Vol. 23. N 2. P.187-196. DOI: 10.1002/chin.198446140

Поступила в редакцию 15 декабря 2021 г.

Принята к опубликованию 11 марта 2021 г.