

УДК 546.722/723-44

ЗАРЯДОВАЯ КОМПЕНСАЦИЯ В ПОЛИФЕРРИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ

© Дворецкая А.Н.

*Ярославский государственный технический университет,
г. Ярославль, Российская Федерация*

e-mail: dvoretskayaaleksandra@mail.ru

Научный руководитель: Судзиловская Т.Н., канд. хим. наук, доцент
*Ярославский государственный технический университет,
г. Ярославль, Российская Федерация*

Ключевые слова: полиферрит калия, железооксидные катализаторы, легирующая добавка, зарядовая компенсация.

Катализаторы на основе оксида железа широко распространены и используются в многотоннажных нефтехимических и химических процессах. 90 % стирола получают с помощью промотированных железооксидных катализаторов. Стирол используется в промышленности для производства пластмасс, резиновых изделий, лаков, клеев и других химических продуктов, а также является важным мономером в производстве синтетических волокон, упаковочных материалов – пенополистирола.

Задачи повышения эффективности катализатора решают путем введения модифицирующих добавок, способствующих повышению активности и селективности действия, механической прочности, термостабильности и химической устойчивости.

Цель работы – выяснение влияния добавок двухзарядных катионов на электронную и катионную проводимость полиферрита калия типа β'' -глинозёма.

Постоянное стремление к экологичным, низкоуглеродным и эффективным процессам в катализе требует глубокого понимания механизмов каталитических реакций и взаимосвязи между структурой и эффективностью катализаторов. Стирол, важнейший мономер в химической промышленности, в основном получают путём каталитического дегидрирования этилбензола на катализаторах на основе железа

В работах [1; 2] была подготовлена серия промотированных железооксидных катализаторов с различным содержанием CeO_2 . В работе [2] дополнительно содержался магний. Результаты показывают, что объёмная плотность и прочность на сжатие катализатора тесно связаны со структурой пор и размером зёрен β -феррита калия. Поверхность катализатора, легированного церием, содержит β -феррит калия $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$, диоксид церия и карбонат калия, а основная структура состоит из β -феррита калия и диоксида церия. Добавление Се повышает каталитическую активность при дегидрировании этилбензола, но селективность по стиrolу снижается. Катализатор Fe-K-Mg, содержащий 12% CeO_2 , показал самый высокий однократный выход стирола, достигший 70,9%. В этом исследовании также обсуждается возможное влияние CeO_2 на эффективность катализатора Fe-K-Mg при дегидрировании этилбензола.

Исследователи [3] указывают, что за высокую каталитическую активность отвечают полностью окисленные фазы железа, содержащие только ионы Fe^{3+} (Fe_2O_3 , KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$). Наблюдаемое впоследствии снижение выхода стирола и одновременное увеличение концентрации водорода указывают на то, что дегидрирование этилбензола с образованием H_2 приводит к частичному восстановлению только Fe^{3+} содержащих железосодержащих фаз.

β'' -полиферрит калия является активным компонентом железооксидного катализатора дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Состав этой фазы соответствует центрам дегидрирования, содержащие ионы кислорода, двух- и трёхзарядные ионы железа, между которыми происходит электронный обмен ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$), и промотирующие ионы щелочного металла [4]. Такой электронный обмен обеспечивает высокую электронную проводимость β'' -полиферрита. Это соединение обладает целым набором уникальных свойств, что позволяет использовать его в различных целях. Он является твёрдым электролитом. Высокая электропроводность β'' -полиферрит калия обеспечивается не только электронной, но и катионной составляющими.

Легированные полиферриты щелочных металлов имеет широкое применение. В научной статье [5] сообщается об исследовании структурных, диэлектрических, оптических и электрических поляризационных свойств гексагонального феррита β -типа $\text{KLa}_x\text{Fe}_{11-x}\text{O}_{17}$ при замещении редкоземельного элемента La^{3+} с составами ($x = 0, 0,02, 0,06$ и $0,1$). Синтезированные бета-ферриты могут быть использованы для изготовления датчиков влажности и для снижения потерь на вихревые токи.

Катионная проводимость полиферрита непосредственно связана с миграцией и эмиссией щелочного промотора [6]. Потеря щелочного промотора – одна из основных причин дезактивации данного класса катализаторов.

Леглирующие добавки приводят к улучшению одних свойств катализатора, оказывая негативное действие на другие.

Таким образом, выяснение способа распределения и механизма действия добавок, вводимых в сложную гетерогенную систему, является актуальной проблемой.

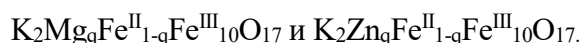
Для выяснения механизма зарядовой компенсации, способа размещения легирующих добавок были синтезированы образцы β'' -полиферритов калия с широким диапазоном мольной доли вводимых двухзарядных катионов. Для легирования использовали двухзарядные ионы: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (см. таблицу). Для данных образцов измеряли электронную проводимость, катионную проводимость, проводили рентгенофазовый анализ.

Таблица – Эффективные радиусы двухзарядных ионов, входящих в структуру β'' -полиферрита калия [12]

Ионы	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Радиус, пм	104	112	66	74	80	67

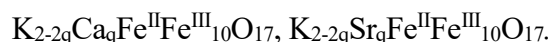
Измерение электропроводности показало, что введение в систему ионов магния и цинка приводит к заметному снижению электронной проводимости $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. Этот факт связан с падением содержания Fe^{2+} и, как следствие, уменьшением интенсивности электронного обмена между ионами двухзарядного и трехзарядного железа. Такое легирование уменьшает концентрацию активных центров, то есть оказывает негативное воздействие на каталитические характеристики катализатора.

При легировании ионами магния и цинка механизм зарядовой компенсации может быть представлен



Введенные ионы кальция и стронция практически не уменьшают электронную проводимость полиферрита, следовательно такие ионы не способны занимать позиции, эквивалентные Fe^{2+} , в структуре $\text{K-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. Они не располагаются в шпинелеподобном блоке, а будут размещаться в катионпроводящем слое.

При легировании ионами кальция и стронция механизм зарядовой компенсации может быть представлен



Представленные формулы показывают различные способы расположения легирующих двухзарядных ионов в структуре $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$, и представляют два отличных механизма зарядовой компенсации в структуре каталитически активного полиферрита калия.

Выводы

1. Разработана система методов оперативной диагностики модифицированных катализаторов синтеза стирола, основанная на измерении электронной и катионной проводимости основного каталитически активного компонента железооксидных катализаторов дегидрирования.

2. Установлен механизм зарядовой компенсации в структуре $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$ при введении легирующих двухзарядных ионов. Определено, что крупные двухзарядные ионы, размер которых сопоставим с размерами ионов кальция и стронция, располагаются в катионпроводящем слое, в то время как двухзарядные ионы меньшего размера, например, ионы магния и цинка, занимают позиции эквивалентные Fe^{2+} в шпинелеподобном блоке структуры $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$.

3. Установлено, что крупные ионы двухзарядных металлов снижают подвижность ионов калия в межблочном пространстве, тем самым препятствуя эмиссии щелочного металла из решетки $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. Введение в структуру таких ионов целесообразно как для увеличения термостабильности и механической прочности гранул катализатора, так и для увеличения устойчивости каталитически активного компонента к действию каталитических ядов.

4. Показано, что введение в структуру β'' -полиферрита калия ионов незначительного радиуса приводит к уменьшению электронного обмена между ионами двух- и трехзарядного железа и, как следствие, заметно уменьшает каталитические характеристики катализатора. Феррит, с низким значением электронной проводимости не пригоден в качестве катализаторов в реакциях дегидрирования.

Библиографический список

1. Nabiullin, I.R. Changes in the Physicochemical and Catalytic Properties of Iron–Potassium Catalysts under Operation in a Reactor of Ethylbenzene Dehydrogenation to Styrene at Nizhnekamskneftekhim / I.R. Nabiullin, A.V. Boretskaya, M.V. Berezkina, R.R. Gil'mullin, S.R. Egorova // *Catalysis in Industry*. – 2022. – V. 14. – P. 327–335. – DOI:10.18412/1816-0387-2022-2-65-75.
2. Zhengpai, Zh. Ce-promoted Fe-K-Mg catalyst and its application in dehydrogenation of ethylbenzene / Zhang Zhengpai, Zeng Tieqiang, Wei Chunling, Song Lei, Miao Changxi // *Molecular Catalysis*. – 2023. – V. 540. – P. 113058. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113058>.
3. Zhu, X.M. The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: A transient kinetic study / Zhu X.M., Schön M., Bartmann U., Andre C. van Veen, M. Muhler // *Applied Catalysis A General*. – 2004. – V. 266, № 1. – P. 99–108. – DOI: 10.1016/j.apcata.2004.02.002.
4. Дворецкий, Н.В. Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова, З.Г. Малышева // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*. – 2018. – Т. 61, № 6. – С. 61–68. – DOI: <http://dx.doi.org/10.6060/tcct.20186106.5658>.

5. Samreen, S. La³⁺-substituted β -ferrite: Investigation of structural, dielectric, FTIR and electrical polarization properties / Saeed Samreen, Sadiq Imran, Hussain Sajjad, Idrees Mishal, Sadiq Farhan, Riaz Saira, Naseem Shahzad // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 831. – P. 154854. – DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154854.

6. Аниканова, Л.Г. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железоксидных катализаторов дегидрирования / Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 29–36. –DOI: <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-29-36>.