



ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМОТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

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

Александра Николаевна Дворецкая, студент; Любовь Германовна Аниканова, канд. хим. наук, доцент; Татьяна Николаевна Судзиловская, канд. хим. наук, доцент; Зоя Геннадьевна Малышева, канд. хим. наук, доцент; Николай Витальевич Дворецкий, д-р хим. наук, профессор.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия,
dvoretskayaaleksandra@mail.ru, anikanoval@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru, malyshevazg@mail.ru,
dvoretskiin@mail.ru

Ключевые слова:

керамическая структура,
пористая структура,
промотирование калием,
легирующие добавки циркония,
железооксидный катализатор

Аннотация. Выяснен механизм влияния промоторов на керамическую структуру железооксидного катализатора дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Показана динамика изменения пористой структуры легированных и нелегированных катализаторов в результате термообработки на воздухе при нескольких температурах, значительно превышающих температуру эксплуатации. Представлены данные по механической прочности легированных и нелегированных модельных катализаторов. В местах контакта глобул происходит припекание частиц друг к другу. При этом образуется механически прочный и термически устойчивый каркас. Определена функция промотора – калия в формировании пористой структуры катализатора. Предположено, что калий выполняет функцию своеобразного флюса, понижает температуру образования фазы плавления, которая обеспечивает прочное припекание друг к другу частиц керамического материала – катализатора. При этом формируется устойчивый каркас без заметного уменьшения рабочей поверхности катализатора. Добавки оксида циркония в качестве легирующего агента обеспечивают не только увеличение глубины и степени отжига несовершенств при перестройке структуры катализатора, но и перераспределение выделяющейся энергии. Высказанное предположение подтверждается ростом механической прочности гранул легированного катализатора. Результаты исследований могут быть использованы для создания и модифицирования железооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов.

Для цитирования:

Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Малышева З.Г., Дворецкий Н.В. Формирование керамической структуры промотированного железооксидного катализатора // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 8-16. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>



Введение

Дегидрирование олефиновых и алкилароматических углеводородов – многотоннажные процессы, осуществляющиеся с применением промотированных железоксидных катализаторов [1–10]. Минимальный набор параметров, определяющих эффективность действия катализатора, кроме каталитических характеристик, всегда включает величину доступной поверхности пор, термическую стабильность пористой структуры контакта и механическую прочность гранул катализатора.

В промотированных железоксидных катализаторах дегидрирования алкилароматических углеводородов массовая доля: оксида железа – 60–70%, соединений калия в пересчёте на K_2O – 10–15%, а также присутствуют разнообразные добавки, обеспечивающие повышение селективности, термическую стабильность, механическую прочность и износостойкость [2–9].

Среди таких добавок существенное влияние на свойства катализатора оказывают оксиды металлов различной природы, в частности, щелочные и щёлочноземельные – K, Rb, Cs, Ca, а также переходные элементы, такие как Cr, Mo, Mn, Zn, Ce, La, Y, Sc и др. [7–9].

Исследователи [11,12] указывают, что церий наряду с калием является эффективным промотором активности железоксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. В условиях реакционной среды катализатор представляет собой ферритную систему, состоящую из β'' -полиферрита калия, моноферритов калия и цезия и магнетита [13]. Основным каталитически активным компонентом является полиферрит со структурой β'' -глинозема.

Авторы работы [14–17], рассматривая состав железоксидных катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол, указывают, что активным компонентом данного класса контактов является моноферрит калия $KFeO_2$ [14].

Чаще всего калиевый промотор вводится в виде K_2CO_3 , KOH или K_2CrO_4 , причем основное количество щелочного металла присутствует в исходной смеси в виде K_2CO_3 [18].

Синтез катализатора начинается при твёрдофазном взаимодействии индивидуальных компонентов карбоната калия и оксида железа $\alpha-Fe_2O_3$, результатом которого является моноферрит калия.

Использование для целей промотирования именно карбоната калия обусловлено относительно невысокой температурой начала взаимодействия этого соединения с гематитом. Кроме того, карбонат калия при реакции ферритообразования с оксидом железа не приводит к сильному спеканию катализатора, как это имеет место в случае использования других соединений калия, например, KOH, а наоборот, выделение образующегося углекислого газа оказывает положительное влияние на формирование пористой структуры контакта.

Твёрдофазные реакции в системах $K_2CO_3 - Fe_2O_3$ и $KFeO_2 - Fe_2O_3$ представляют собой первую и вторую стадии образования полиферритов калия. Эти процессы являются обязательными этапами синтеза промотированных железоксидных катализаторов [18].

При высоких температурах образуется полиферрит калия типа глинозёма ($K-\beta Fe_2O_3$). Повышение температуры прокалики образцов на воздухе от 1020 до 1170 К сопровождается появлением двухвалентного железа в результате термической



диссоциации гематита. Содержание калия в полиферритах меняется симбатно с концентрацией двухвалентного железа в образцах, а на рентгенограммах появляются рефлексy, относящиеся к $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ионы Fe^{2+} стабилизируют β'' -фазу. Данная фаза является каталитически активной. Таким образом, в прокаленных при температурах выше 1150 К образцах образуется микрогетерогенная смесь полиферритов со структурами типа β - и β'' -глинозёма $K\text{-}(\beta+\beta'')\text{Fe}_2\text{O}_3$ [18].

В работах [19–21] рассматривалась серия модифицированных металлическими ионами (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Ce) ферритов. Все модифицированные ферриты показывали высокую удельную поверхность, больше, чем у чистого оксида железа (Fe_2O_3). Влияние ионов добавок в увеличении удельной поверхности, могло быть связано, по мнению авторов, с изменениями в темпе роста кристаллов. Все модифицированные ферриты, показывали узкое распределение пор по размерам в диапазоне 4,9–25,0 нм.

На сегодняшний день большое количество исследований направлено на установление взаимосвязи химического и фазового состава и каталитических свойств контакта. Однако вопрос о влиянии промотирования и легирования на параметры пористой структуры, и как следствие, такие эксплуатационные характеристики как термостабильность и механическая прочность, остается открытым.

Цель работы: выяснение механизма влияния промоторов на керамическую структуру катализатора.

Основная часть

Модельные катализаторы готовили по традиционной керамической технологии. Температура прокалики 970–1170 К.

Цирконий вводили в виде оксида. Массовая доля оксида не превышала 1%.

Рентгенографирование проводили с использованием $\text{Co}_{K\alpha}$ излучения ($\lambda = 0,17902$ нм) на дифрактометре ДРОН-3

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона [22].

Пористую структуру образцов изучали методом ртутной порометрии на порозиметре Карло-Эрбе по методике [23, 24].

Термостабильность определялась динамикой изменения пористой структуры в результате термообработки катализатора на воздухе в диапазоне температур 830–1030 К.

Механическую прочность определяли методом раздавливания [25].

При создании катализаторов необходимо предвидеть их максимальную производительность, селективность, устойчивость к воздействию высоких температур, используемых при эксплуатации катализатора, механическую прочность гранул контакта и многие другие характеристики.

Основные стадии синтеза железоксидных катализаторов: смешение исходных компонентов с добавлением растворителя, экструдирование, сушка на воздухе, прокалика на воздухе с последующей термообработкой в водяном паре и активационная разработка.

Пористая структура катализатора формируется при прокаливании исходных соединений на воздухе [26]. На характеристики пористой структуры катализаторов



оказывают влияние различные факторы: химическая и термическая предыстория исходного оксида железа [26], температура синтеза катализатора, скорость удаления газообразных продуктов из зоны реакции. Для эксперимента выбраны образцы оксида железа, полученного разложением сульфата при температуре 910–920 К, модельный катализатор готовили при температуре 990 К. Исходными компонентами железистого катализатора обычно являются оксид железа и карбонат калия. Некоторые ученые в качестве активного компонента катализатора указывают оксид железа [27–31]. Однако наши данные и результаты, полученные многими другими исследователями [32], говорят о высокой «зауглероживаемости» поверхности такого катализатора и его низкой селективности, а введение в систему промотора – щелочного металла значительно увеличивает активность контакта [1–4, 6–9].

Кроме того, в промышленный катализатор обычно вводят легирующие добавки, так или иначе улучшающие эксплуатационные свойства конечного продукта – катализатора [2, 4, 7, 11–12]. В качестве легирующей добавки нами был выбран цирконий.

Таблица 1. Пористая структура образцов модельного катализатора

R, нм	Катализатор Fe ₂ O ₃			Катализатор, промотированный калием			Катализатор, промотированный калием, легируемый цирконием		
	S, м ² /г	V · 10 ² , см ³ /г	V, %	S, м ² /г	V · 10 ² , см ³ /г	V, %	S, м ² /г	V · 10 ² , см ³ /г	V, %
>30	1,08	9,86	19,84	0,25	3,05	7,42	0,2	2,88	6,98
30-70	2,43	16,08	32,35	0,83	4,14	10,07	0,7	4,14	10,04
70-100	0,13	2,33	4,688	0,71	5,6	13,62	0,74	5,67	13,75
100-150	0,205	6,52	13,12	0,32	8,87	21,57	0,32	8,76	21,24
150-200	0,11	3,38	6,801	0,11	4,99	12,14	0,16	5,13	12,44
>200	0,104	11,53	23,2	0,08	14,99	36,45	0,28	14,85	36,01
Сумма	4,059	49,7	100	2,3	41,12	100,00	2,4	41,24	100,00

В таблице 1 представлены данные пористой структуры образца катализатора, полученного с использованием только оксида железа, образца катализатора, исходными компонентами которого являются оксид железа и карбонат калия (промотированного калием), и образца катализатора, исходными компонентами которого являются оксид железа и карбонат калия, легируемого цирконием (промотированного калием, легируемого цирконием). На рис. 1 представлено распределение пор по размерам тех же образцов

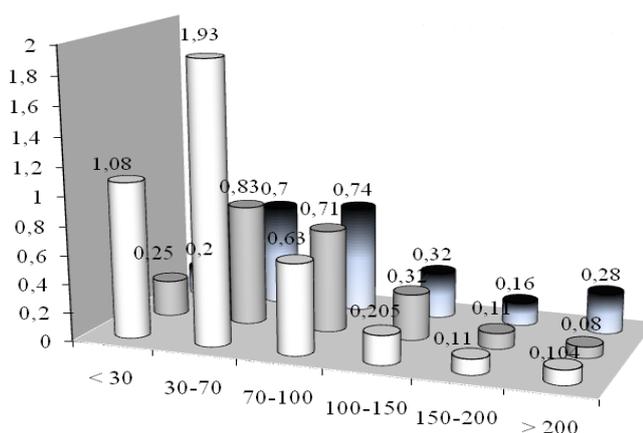


Рис. 1. Распределение пор по размерам (м²/г) образцов модельного катализатора: □ – катализатор Fe₂O₃; ■ – катализатор, промотированный калием; ■ – катализатор, промотированный калием, легируемый цирконием



Как сообщалось ранее, на активность железооксидного катализатора негативное влияние оказывают поры размером менее 70 нм [33]. Диаметр эффективных пор такого катализатора ограничен пределами от 70 до 150 нм.

Анализ данных, приведенных в таблице 1 и на рис. 1, позволяет сделать вывод, что легирующая добавка циркония незначительно влияет на формирование пористой структуры контакта. Вместе с тем использование промотирующего агента приводит к значительному снижению доли пор малого размера и увеличению доли эффективных пор. Если калиевый промотор вводится в виде карбоната, то при термообработке катализатора идет твердофазное взаимодействие K_2CO_3 с гематитом, сопровождающееся выделением углекислого газа, который разрыхляет структуру гранул.

На рис. 2 представлены данные рентгенофазового анализа образцов катализатора с введением в систему промотора – калия.

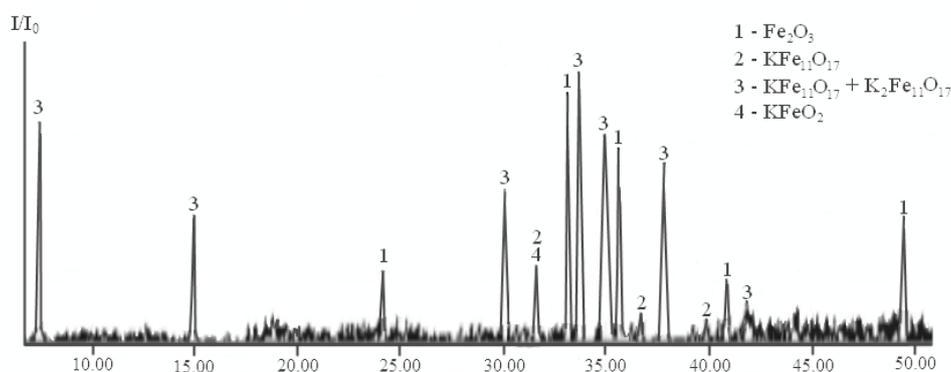


Рис. 2. Рентгенограмма образца железооксидного катализатора, промотированного калием

Из данных рентгенофазового анализа (РФА) следует, что в системе, содержащей калий – железо – кислород, в отличие от первого образца, рентгенограммы которого содержат лишь пики Fe_2O_3 , выделяются такие компоненты как полиферриты калия, моноферрит и остаточный оксид железа.

Введение в систему калия приводит к созданию оптимальной пористой структуры образца катализатора.

Катализатор эксплуатируется при высоких температурах. Пористая структура при таких условиях может претерпевать значительные изменения. Представляется целесообразным рассмотреть влияние промотирования калием и легирующих добавок циркония на термическую устойчивость пористой структуры катализатора.

Для оценки термоустойчивости катализатора обычно используется длительная экспозиция в условиях реакции дегидрирования с замером параметров пористой структуры через определенные интервалы времени. Однако не менее точную картину можно получить, исследуя катализатор после термической выдержки при температурах, значительно превышающих температуры эксплуатации.

На рис. 3 приведена зависимость поверхности, образованной порами, исследуемых образцов модельного катализатора от температуры прокаливания на воздухе.

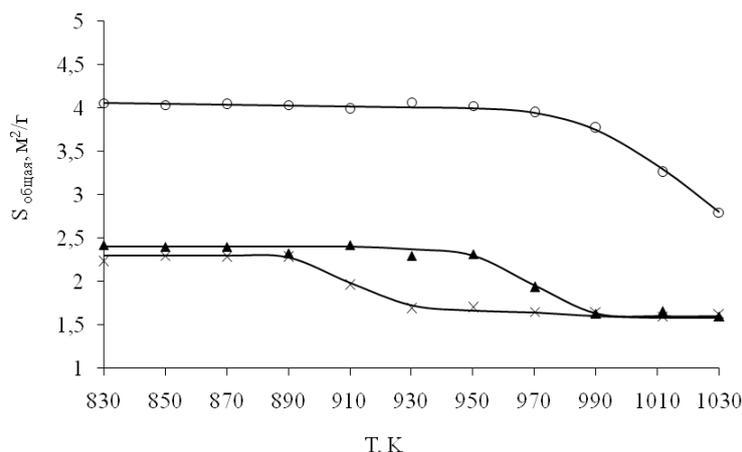


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности образцов модельного катализатора от температуры прокалики на воздухе: ○ – катализатор Fe₂O₃; × – катализатор, промотированный калием; ▲ – катализатор, промотированный калием, легированный цирконием

Образец оксида железа, как и следовало ожидать, более термостабилен. Удельная поверхность такого образца остаётся термически устойчивой до температуры 970 К. Промотированные образцы обладают гораздо меньшей термоустойчивостью. Однако легирование цирконием термоустойчивость повышает.

На рис. 4 представлена зависимость поверхности, образованной порами эффективного размера, от температуры прокалики на воздухе для промотированных и непромотированных образцов модельного катализатора.

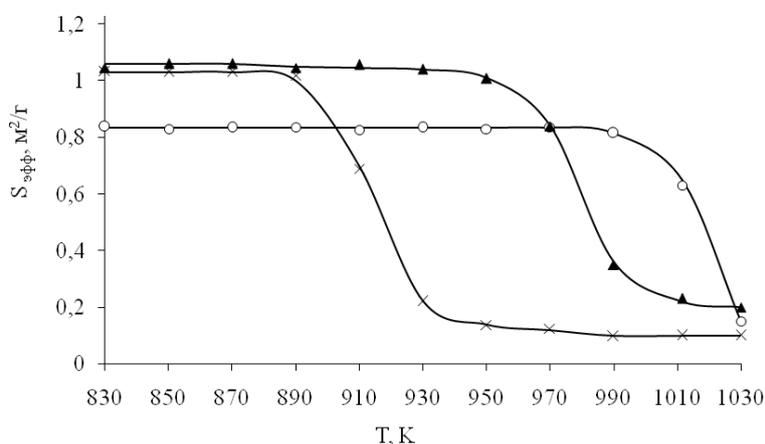


Рис. 4. Зависимость поверхности эффективных пор образцов модельного катализатора от температуры прокалики на воздухе: ○ – катализатор Fe₂O₃; × – катализатор, промотированный калием; ▲ – катализатор, промотированный калием, легированный цирконием

Как показали исследования, легирование цирконием приводит к заметному возрастанию термостабильности эффективных пор.

Свежеприготовленный катализатор подвергается транспортировке и перегрузке, он испытывает значительные механические нагрузки, так как высота слоя катализатора в реакторе может достигать нескольких десятков метров. Все это выдвигает высокие требования к механической прочности гранул контакта.

В таблице 2 представлены данные по механической прочности исследуемых образцов катализатора.



Таблица 2. Механическая прочность гранул промотированного и непромотированного модельного катализатора

Показатель	Катализатор Fe ₂ O ₃	Катализатор, промотированный калием	Катализатор, промотированный калием, легированный цирконием
Механическая прочность, кг/см ²	1,8	5,2	5,85

Непромотированный калием модельный катализатор обладает явно недостаточной механической прочностью. Введение промотирующего агента приводит к созданию механически устойчивой структуры.

Выводы и рекомендации

Образцы порошкообразного оксида железа являются системой корпускулярного строения. Поры образуются пространством между частицами. Модельный катализатор, не содержащий промотора, незначительно отличается по своей структуре от исходного оксида железа.

В местах контакта глобул происходит припекание частиц друг к другу. При этом образуется механически прочный и термически устойчивый каркас. Процесс припекания можно сравнить с точечной сваркой: в зоне контакта частиц возникает короткоживущее локальное термодинамическое равновесие. Реальная температура в этой зоне может заметно превышать среднюю температуру по грануле. Источником дополнительной энергии, требуемой для осуществления точечной сварки, служит энергия несовершенств кристаллической решётки гематита. Калий выполняет функцию своеобразного флюса:

1. Понижает температуру образования фазы плавления, которая обеспечивает прочное припекание друг к другу частиц керамического материала – катализатора. Площадь зоны припекания невелика и незначительно снижает рабочую поверхность гранулы. Следует отметить, что припекание частиц, формирующее каркас, не сопровождается значительным увеличением насыпной плотности гранул, которое свидетельствовало бы о спекании гранул, затекании пор.

2. Таким образом гранула приобретает прочный и устойчивый каркас, сохраняя развитую пористую структуру.

Устойчивость гранул катализатора к температурному воздействию определяется не только прочностью припекания частиц, но и лабильностью их кристаллической структуры, которая обусловлена наличием остаточной дислокационной сетки, микронапряжений, неравновесных дефектов. Добавки оксида циркония в качестве легирующего агента 3 обеспечивают не только увеличение глубины и степени отжига несовершенств при перестройке структуры катализатора, но и перераспределение выделяющейся энергии. Имеет место не просто рассеивание (диссипация) запасённой энергии, а направление её в определённое русло (канализация), когда большая часть высвободившейся энергии идёт в зоны припекания глобул.



Список источников

1. Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние прекурсора и режима синтеза на свойства гематита для приготовления промотированных железоксидных катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22, № 5. С. 6-14. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-5-6-14.
2. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Каталитические свойства и химическая устойчивость полиферритов калия с добавками четырехзарядных катионов // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21, № 3. С. 177-181. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-1-3-177-181.
3. Abe K., Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2011. Vol. 54, no. 5. P. 338-343. DOI: 10.1627/jpi.54.338.
4. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние добавок двухзарядных ионов на активность и химическую устойчивость каталитически активных ферритов калия // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20, № 1. С. 33-39. DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-33-39.
5. Вагапов А.В., Клементьев А.Н., Журавлева М.В., Климентьева Г.Ю. Эксплуатационная эффективность катализаторов в производстве ароматических соединений // *Южно-сибирский научный вестник*. 2019. № 2 (26). С. 33-38. DOI: 10.25699/SSSB.2019.2(26).32518.
6. Wang Li-Li, Zhang Hong, Cheng. First-principles studies on k-promoted porous iron oxide catalysts // *Computational condensed Matter* 3. 2015. Vol. 3, no. 3. P. 46-52. DOI: 10.1016/j.cocom.2015.03.002.
7. Аниканова Л.Г., Малышева З.Г., Судзиловская Т.Н., Дворецкий Н.В. Зарядовая компенсация в полиферрите калия при легировании четырехзарядными ионами // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62, № 10. С. 103-108. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5953.
8. Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Dehydrogenation of ethylbenzene over Fe – Ce – Rb and Fe – Ce – Cs mixed oxide catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2013. Vol. 109, no. 1. P. 29-41. DOI: 10.1007/s11144-013-0549-2.
9. 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. Vol. 405, no. 1-2. P. 101-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.
10. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г., Судзиловская Т.Н. Формирование активного состояния промотированного железоксидного катализатора дегидрирования // *От химии к технологии. Шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 1. С. 60-73 DOI: 10.52957/27821900_2021_01_60. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1>
11. 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 промышленности*. 2012. Т. 12, № 6. С. 60-68. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-6-60-68.
12. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим». Казань: Казан. ун-т, 2012. 403 с.
13. Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Юн В.В., Котельников Г.Р. Фазовый состав промотированных железоксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 1990. Т. 33, № 8. С. 3-9.
14. Garry R., Meima P. Govind Menon Catalyst deactivation phenomena in styrene production // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212. P. 239-245. URL: [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00849-8](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00849-8).
15. 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, no. 2. P. 339-360. URL: [http://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90003-3](http://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90003-3)
16. 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, no. 2 P. 413-444. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90295-S.



17. **Joergen Lundin, Leif Holmlid, P. Govind Menon, Lars Nyborg.** 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, no. 11. P. 2500-2505. URL: <https://doi.org/10.1021/ie00023a010>
18. **Смирнова Е.А., Аниканова Л.Г., Степанов Е.Г., Дворецкий Н.В.** Твердофазное взаимодействие в системе $KFeO_2-Fe_2O_3$ // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 1999. Т. 42, вып. 3. С. 116-117.
19. **Ataullah Khan, Panagiotis G. Smirniotis.** Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2008. Vol. 280, no. 1-2. P. 43-51. URL: <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.022>
20. **Ataullah Khan, Ping Chen, P. Boolchand, Panagiotis G. Smirniotis.** Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications // *Journal of Catalysis.* 2008. Vol. 253, no. 1. P. 91-104. URL: <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.018>.
21. **Gunugunuri K. Reddy, P. Boolchand, Panagiotis G. Smirniotis.** Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios – XPS and Mössbauer spectroscopic study // *Journal of Catalysis.* 2011. Vol. 282, no. 2. P. 258-269. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.06.016.
22. **Буянов Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаузов А.П.** Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона // *Кинетика и катализ.* 1965. Т. 6, вып.6. С. 1085-1091.
23. **Плаченко Т.Г.** Ртутная порометрическая установка П-5М. Л.: Химия, 1962. 24 с.
24. **Ионе К.Г.** Ртутная порометрия глобулярных систем // *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.* Новосибирск, 1965. Т. 2. С. 42-54.
25. **Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р.** Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 223 с.
26. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** Глобулярная структура оксида железа // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 2002. Т. 45, вып. 2. С. 149-151.
27. **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, no. 3-4. P. 215-220. DOI: 10.1023/A:1019052310644.
28. **Zscherpel D., Weiss W., Schlögl R.** Adsorption and Dehydrogenation of Ethylbenzene on Ultrathin Iron Oxide Model Catalyst Films // *Surface Science.* 1997. Vol. 382, no. 1-3 P. 326-335. URL: [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00195-7](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00195-7).
29. **Wang X.-G., Weiss W., Shaikhutdinov Sh. K., Ritter M., Petersen M., Wagner F., Schlogl R., Scheffle M.** The hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry // *Journal: Physical Review Letters,* 1998. Vol. 81, no. 5. P. 1038-1041. URL: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>.
30. **Shaikhutdinov S.K., Weiss W.** Oxygen pressure dependence of the $\alpha-Fe_2O_3$ (0001) surface structure // *Surface Science.* 1999. Vol. 432, no 3. P. 627-634. DOI: 10.3389/fchem.2019.00451.
31. **Khatamian, M., Ghadiri M., Haghghi M.** Deactivation of Fe-K commercial catalysts during ethylbenzene dehydrogenation and novel method for their regeneration // *Indian Journal of Chemical Technology.* 2014. Vol. 9, no. 5. P. 158-169.
32. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61, № 6. С. 61-68. URL: <http://dx.doi.org/10.6060/tcct.20186106.5658>.
33. **Волков М.И.** Влияние механической активации на физико-химические свойства оксидов железа как исходных компонентов для приготовления катализаторов: дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1989. 139 с.

Поступила в редакцию 01.06.2023

Одобрена после рецензирования 18.08.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023