

ЦЕНТР НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧЕРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК» (ОМСКИЙ ФИЛИАЛ)

*На правах рукописи*



**Кузюбердина Елена Олеговна**

**ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЦЕОЛИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ОКСИДОВ АЗОТА В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА  
КРЕКИНГА**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Потапенко Олег Валерьевич

Омск – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	9
<b>1.1 Процесс каталитического крекинга</b> .....	9
1.1.1 Соединения азота в сырье крекинга .....	11
1.1.2 Соединения азота в коксовых отложениях .....	15
1.1.3 Процесс регенерации катализатора крекинга .....	19
<b>1.2 Способы снижения выбросов оксидов азота</b> .....	25
<b>1.3 Типы систем deNOx</b> .....	30
1.3.1 Системы на основе смешанных оксидов .....	30
1.3.2 Системы на основе цеолитов .....	34
<b>Заключение к главе 1</b> .....	39
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> .....	40
<b>2.1 Синтез добавок к катализатору крекинга для снижения содержания оксидов азота</b> .....	40
2.1.1 Синтез добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов .....	40
2.1.2 Синтез добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов .....	40
2.1.3 Синтез добавок к катализатору крекинга на основе оксида алюминия .....	42
<b>2.2 Исследование физико-химических свойств добавок к катализатору крекинга</b> .....	42
2.2.1 Исследование химического состава добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов .....	42
2.2.2 Исследование химического состава добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов .....	42
2.2.3 Исследование химического состава добавок к катализатору крекинга на основе оксидов металлов, нанесенных на оксид алюминия .....	43
2.2.4 Исследование фазового состава .....	43
2.2.5 Исследование текстурных характеристик .....	43
2.2.6 Исследование электронного состояния модификатора .....	43
2.2.7 Исследование восстанавливаемости металла .....	44
2.2.8 Исследование морфологии поверхности .....	44

2.2.9 Исследование поверхности .....	44
2.2.10 Проведение компьютерных расчетов.....	44
<b>2.3 Каталитический крекинг модельного и реального сырья.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4 Исследование каталитической активности добавок к катализатору крекинга</b>	<b>48</b>
<b>Глава 3. Влияние природы азотистых соединений на крекинг и состав газов</b>	
<b>регенерации .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 Влияние природы азотистых соединений в составе модельного сырья на</b>	
<b>крекинг и состав газов регенерации .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2 Влияние типа сырья крекинга на состав продуктов и газов регенерации .....</b>	<b>53</b>
3.2.1 Исследование влияния типа сырья и азотистых соединений на процесс	
каталитического крекинга .....	53
3.2.2 Исследование влияния типа сырья и азотистых соединений на процесс	
регенерации катализатора крекинга.....	57
<b>Заключение к главе 3 .....</b>	<b>61</b>
<b>Глава 4. Добавки к катализатору крекинга на основе смешных оксидов и</b>	
<b>модифицированных цеолитов для снижения содержания оксидов азота в газах</b>	
<b>регенерации .....</b>	<b>62</b>
4.1.1 Исследование добавок к катализатору на основе оксида алюминия.....	62
4.1.2 Исследование влияния состава и метода получения на физико-химические и	
каталитические свойства добавок к катализатору крекинга на основе смешных	
оксидов.....	67
<b>4.2 Исследование влияния типа цеолита и метода модифицирования на</b>	
<b>эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов...79</b>	
4.2.1 Исследование влияния типа цеолита на эффективность действия добавок к	
катализатору крекинга на основе цеолитов.....	79
4.2.2 Исследование влияния метода модифицирования на эффективность действия	
добавок к катализатору крекинга на основе цеолита .....	88
<b>Заключение к главе 4 .....</b>	<b>100</b>
<b>Выводы .....</b>	<b>102</b>
<b>Список цитированной литературы.....</b>	<b>103</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>115</b>

**Список сокращений и условных обозначений**

КК	Каталитический крекинг
ППФ	Пропан-пропиленовая фракция
ББФ	Бутан-бутиленовая фракция
СКВ	Селективное каталитическое восстановление
FAU, Y,	Цеолиты семейства фожазит
USY	Ультрастабильный цеолит Y
MFI, ZSM-5	Цеолиты семейства пентасил
MOR	Цеолит морденит
FER	Цеолит ферриерит
CHA	Цеолит шабазит
BEA	Цеолит бета
IZA	Международная ассоциация цеолитов
ОГК	Остаток гидрокрекинга
ГОВГ	Гидроочищенный вакуумный газойль
НГВГО	Негидроочищенный вакуумный газойль
ТПВ	Температурно-программируемое восстановление
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
РФА	Рентгенофазовый анализ
ЭСДО	Электронная спектроскопия диффузного отражения
БЭТ	Метод Брунауэра-Эммета-Теллера
АЭС-ИСП	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
DFT	Теория функционала плотности

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время наблюдается тенденция использования все более тяжелого сырья для процесса каталитического крекинга с целью получения качественного высокооктанового бензина и дизельного топлива, а также легких углеводородных газов олефинового ряда ( $C_3$ ,  $C_4$ ), являющихся ценным сырьем для нефтехимии. Тяжелое сырье крекинга характеризуется большим содержанием в них сера- и азотсодержащих соединений. В процессе крекинга одна часть гетероатомов в виде различных соединений переходит в жидкие продукты, снижая их качество, другая часть образует полициклические гетероатомные соединения, сорбируемые на катализаторе и переходящие в коксовые отложения. В процессе окислительной регенерации катализатора крекинга образуется большое количество токсичных оксидов азота ( $NO$ ,  $NO_2$  –  $NO_x$ , выбросы достигают 80 – 550 ppm (150 – 1070 мг/м<sup>3</sup>)), которые при попадании в атмосферу приводят к образованию кислотных дождей и фотохимическому загрязнению воздуха, что губительно сказывается на здоровье населения и экологии планеты. Кроме того, превышение вредных выбросов с установки каталитического крекинга ведет к наложению крупных штрафов на нефтеперерабатывающее предприятие. Поэтому установление зависимости между концентрацией оксидов азота в газах регенерации катализаторов крекинга и составом сырья крекинга, а именно содержанием в нем основных и нейтральных азотистых соединений, а также поиск эффективных методов снижения содержания оксидов азота в этих газах, является важной задачей.

Перспективным способом снижения выбросов оксидов азота является использование добавок к катализатору крекинга, обеспечивающих превращение оксидов азота в молекулярный азот ( $N_2$ ). На сегодняшний день мировыми производителями катализаторов крекинга и добавок к ним (Grace, BASF, Sinopec, Albemarle) разработаны добавки de $NO_x$ , содержащие в качестве активных компонентов ряд переходных и благородных металлов, нанесенных на цеолиты (FAU, MFI, MOR, FER) или оксидные системы ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , многокомпонентные смешаннооксидные системы). Однако известные добавки de $NO_x$  имеют ряд существенных недостатков, а именно: сложный многокомпонентный состав, что делает процесс их получения трудозатратным; используемые компоненты отличаются высокой стоимостью, а уровень эффективности недостаточно высокий, что снижает их экономическую и экологическую перспективность.

Поэтому актуальным направлением является разработка добавок, лишенных указанных недостатков. В данной работе разработаны системы на основе смешанных оксидов и цеолитов, которые сочетают доступные исходные компоненты и масштабируемые методы синтеза. Достоинствами разработанных добавок являются их

высокая эффективность и стабильность в окислительной и гидротермальной средах, что делает их перспективными в условиях промышленной регенерации катализатора крекинга.

**Целью работы** является установление влияния содержания основных и нейтральных азотистых соединений в сырье на образование оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга, а также разработка добавок к катализатору крекинга на основе оксидных и цеолитных материалов, обеспечивающих снижение содержания оксидов азота в газах регенерации.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучить влияние состава сырья крекинга, а именно содержания основных и нейтральных азотистых соединений, на концентрацию оксидов азота при регенерации катализатора крекинга.

2. Определить состав и метод синтеза добавки к катализатору крекинга на основе Me, Mg, Al – смешанных оксидов (где Me – Cu; Co; Mn; Fe; Ce и Cr), обеспечивающей наибольшее снижение выбросов оксидов азота.

3. Установить влияние типа цеолита (MFI, FER и FAU) и метода его модифицирования на эффективность действия полученных на его основе добавок для снижения выбросов оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга.

**Научная новизна.** На основе выявленных закономерностей «состав сырья крекинга – состав газов регенерации» впервые установлено, что содержание в сырье крекинга основных азотистых соединений с высокой молекулярной массой приводит к образованию большого количества оксидов азота в процессе регенерации катализатора крекинга.

Впервые получены добавки к катализатору крекинга, снижающие выбросы оксидов азота в газах его регенерации более чем на 50 %. Установлено, что в структуре цеолита MFI при его модифицировании методом ионного обмена образуются стабильные формы железа  $[\text{FeO}]^+$ ,  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$  и  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{2+}$ , ответственные за снижение концентрации оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга.

**Практическая значимость работы.** Добавки к катализатору крекинга на основе Cu, Mg, Al-смешанных оксидов и модифицированных цеолитов (Fe/MFI) позволяют снизить выбросы оксидов азота в газах регенерации каталитической системы более чем на 50 %, что превышает достигнутый мировой уровень. Технология получения данных добавок имеет перспективу промышленного масштабирования. Результаты исследования защищены патентом РФ (Пат. 2848620 РФ).

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Влияние молекулярной массы азотистых соединения сырья крекинга на концентрацию оксидов азота в газах регенерации.

2. Влияние типа металла-модификатора и способа его введения на эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе Me,Mg,Al-смешанных оксидов (где Me – Cu; Co; Mn; Fe; Ce и Cr).

3. Влияние типа цеолита, способа введения модификатора (соединений железа) и его количества на эффективность действия добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов азота в процессе его регенерации.

**Степень достоверности.** Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными, полученными в работе с применением современных высокоточных физико-химических методов (газовой хроматографии, рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, и комплекса расчетных методов), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы представлены на российских и международных научных мероприятиях: 14 Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: современные вызовы в нефтехимической отрасли – 2024» (Омск, 2024) и 10-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Москва, 2024), V Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Санкт-Петербург, 2025).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИК СО РАН – проект Государственного задания FWUR-2024-0039 «Методы формирования активной поверхности оксидных и углеродных материалов для получения адсорбентов и катализаторов».

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, самостоятельно выполнял приготовление и исследование свойств добавок, участвовал в получении, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных. Автор принимал активное участие в подготовке материалов для публикации в научных журналах, докладывал полученные результаты на конференциях.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы представлены в 5 статьях в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 1 патенте и 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 142 источника.

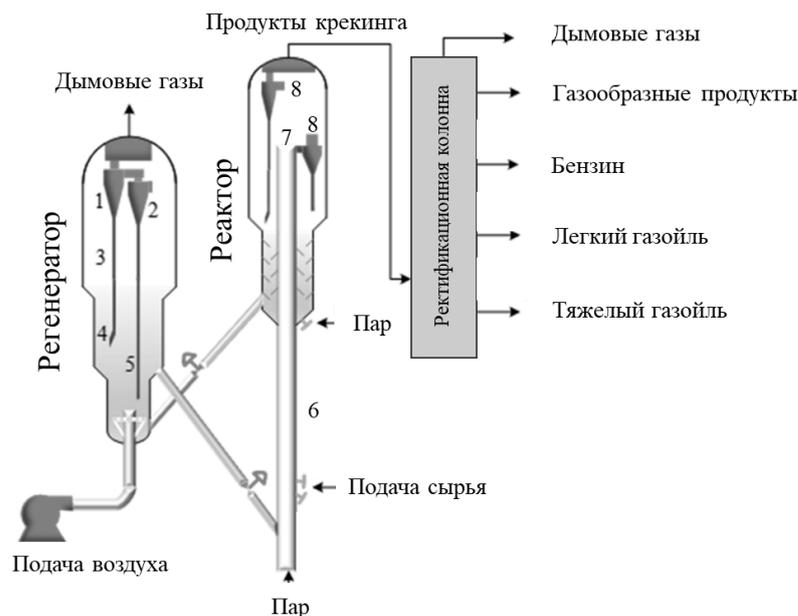
Полный объем диссертации изложен на 115 страницах текста и включает 53 рисунка и 18 таблиц.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Процесс каталитического крекинга

Тенденции развития промышленности и улучшения уровня жизни приводят к значительному увеличению спроса на продукты нефтепереработки [10]. Ключевым процессом современной технологии переработки нефти является процесс каталитического крекинга (КК), разработанный в 1942 году. Данный процесс является самым крупнотоннажным процессом вторичной переработки нефти [11, 12]. Его основное достоинство – большая эксплуатационная гибкость, а именно возможность переработки различных нефтяных фракций с получением более ценных и легких углеводородов, которые являются важными компонентами транспортных топлив (например, высокооктановый бензин, авиатопливо и дизельное топливо) и сырьем для нефтехимии (например, получение пропилена для полимерной промышленности) [1, 11, 13]. Наиболее распространёнными типами сырья для каталитического крекинга являются вакуумный газойль и тяжелое остаточное сырье, в составе которых присутствуют гетероатомные соединения серы, азота и реже кислорода. Содержание серы в сырье крекинга варьируется от 0,6 до 3,5 мас. %, а азота от 0,05 до 2,0 мас. % [13, 14].

За время своего развития процесс совершенствовался не только в своем аппаратном оформлении (условия проведения процесса, способ контакта сырья и катализатора – неподвижный, движущийся и псевдооживленный слой катализатора), но и в применяемых катализаторах (состав и их форма). Современный процесс каталитического крекинга является непрерывным процессом, включающим цикл крекинга в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора и цикл регенерации в регенераторе куда закоксованный катализатор попадает после реактора. В регенераторе в окислительной атмосфере кислорода воздуха происходит отжиг коксовых отложений с поверхности катализатора [15]. Схема установки каталитического крекинга представлена на рисунке 1.



*Устройство в регенераторе: 1 – Вторичный циклон; Устройство в реакторе: 6 – Лифт-реактор; 2 – Первичный циклон; 3 – Вторичный дилег; 7 – Реактор-сепаратор; 8 – Циклон; 4 – Капельный клапан дилега; 5 – Первичный дилег*

Рисунок 1 – Схема установки каталитического крекинга [11].

Катализатор крекинга относится к катализаторам кислотного-основного типа. Крекинг углеводородов протекает на кислотных центрах катализатора. От состава катализатора крекинга в значительной степени зависит выход продуктов крекинга и их качество [15, 16]. Первым катализатором крекинга была бентонитовая глина, активированная серной кислотой (Гудри-процесс) [17]. Данная работа заложила основу для технологии каталитического крекинга, которая произвела революцию в нефтепереработке. В 1970-х годах были внедрены цеолитные катализаторы, которые обеспечивали более высокую селективность по легким олефинам и бензину [18]. За последние несколько десятилетий разработки и достижения были направлены на увеличение срока службы катализатора и его селективности при минимизации воздействия на окружающую среду [1, 15, 16].

Процесс каталитического крекинга протекает на катализаторах, представляющих собой композицию из активного компонента и матрицы. Активным компонентом является цеолит Y или ультрастабильный цеолит Y (USY) в катион-декатенированной форме, и может быть использован цеолит ZSM-5. В состав матрицы катализатора входят глина, алюмосиликат и оксид алюминия. Матрица, обладающая кислотными свойствами, участвует в первичном крекинге тяжелых молекул сырья и обеспечивает доступность поверхности цеолита для крекинга, за счет развитой пористой структуры. Помимо вышеперечисленных факторов, матрица катализатора отвечает за механические

характеристики катализатора, в том числе насыпную плотность и прочность на истирание [12, 15, 19-21].

В процессе крекинга помимо целевых реакций, направленных на расщепление тяжелых молекул сырья на активных центрах катализатора ( $\beta$ -расщепление), происходит блокировка и отравление данных центров образующимся коксовыми отложениями и гетероатомами сырья. При этом до 30 мас. % азота сырья переходит в жидкие продукты крекинга и до 50 – 60 мас. % азота прочно сорбируются на активных центрах катализатора в виде полиароматических конденсированных соединений и переходят в коксовые отложения, и, как следствие, дезактивируют катализатор [11, 12, 22-24].

Для удаления коксовых отложений с поверхности катализатора с целью восстановления его активности в регенераторе проводится высокотемпературная (до 750 °С) окислительная регенерация. В процессе регенерации образуются токсичные газы – монооксид углерода, оксиды азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  –  $\text{NO}_x$ ) и серы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  –  $\text{SO}_x$ ). Диапазон выбросов  $\text{SO}_x$ , содержащихся в газах регенерации, варьируется от 20 до 300 ppm при экологическом пределе не более 25 ppm. Для  $\text{NO}_x$  экологический предел еще более жесткий и составляет 10 ppm, а выбросы  $\text{NO}_x$  в газах регенерации находятся в пределах от 50 до 500 ppm [5, 11, 12, 25].

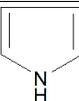
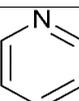
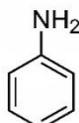
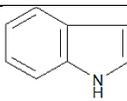
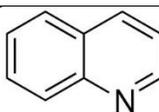
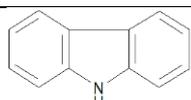
Следовательно, крайне необходимым является разработка и применение технологий, направленных на снижение выбросов оксидов азота, образующихся при регенерации катализатора крекинга.

### **1.1.1 Соединения азота в сырье крекинга**

Другим фактором, определяющим эффективность каталитического крекинга (по выходу целевых продуктов – пропан-пропиленовой фракции (ППФ), бутан-бутиленовой фракции (ББФ) и бензина), является состав исходного сырья, в частности наличие в нем азотсодержащих соединений. N-содержащие соединения, даже в небольших концентрациях, могут оказывать значительное влияние на активность и стабильность катализатора, а также на качество продуктов крекинга [4, 26]. Основным сырьем установок каталитического крекинга являются атмосферные и вакуумные дистилляты первичной перегонки нефти, а именно легкие вакуумные погоны, со средней температурой кипения 260-280 °С), вакуумные дистилляты (температура кипения 300-560 °С) и остаточное сырье, представляющее собой мазуты и тяжелые продукты термокаталитических и термических процессов [18]. Увеличение глубины переработки приводит к использованию в качестве сырья крекинга высококипящих газойлевых фракций с концом кипения 540-580 °С, мазутов и гудронов, в которых содержание азотистых соединений может достигать 2,0 мас. % [13, 14, 26, 27].

В более лёгких типах сырья азот в большей степени находится в форме основных соединений, а в более тяжёлых типах сырья преобладает в виде соединений, обладающих нейтральными свойствами [28]. Основными соединениями называют азотсодержащие молекулы, имеющие в структуре пиридиновый атом азота, а нейтральными – имеющие пиррольный атом азота. Пиридиновые основания адсорбируются на кислотных центрах катализатора, блокируя их, что снижает активность катализатора. Пиррольные соединения менее склонны к взаимодействию с катализатором, но могут участвовать в реакциях конденсации, которые приводят к образованию азотсодержащего коксовых отложений [29, 30]. Установлено, что в процессе крекинга нейтральные ароматические азотистые соединения могут трансформироваться в основные соединения и становиться более опасными отравляющими соединениями [31]. С азотистыми соединениями могут связываться металлы, содержащиеся в нефти, например, ванадий, никель и железо, с образованием порфириновых комплексов [30]. Основные представители азотсодержащих соединений, присутствующих в сырье крекинга, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики азотсодержащих соединений сырья крекинга

Соединение	Брутто-формула	Структурная формула	Молекулярная масса, г/моль	T <sub>кип</sub> , °C	pK <sub>b</sub> *
Пиррол	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N		67	131	8,6
Пиридин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N		79	115	8,8
Анилин	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N		93	184	9,4
Индол	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N		117	253	6,8
Хинолин	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N		129	237	9,1
Карбазол	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N		165	370	8,2

\*pK<sub>b</sub> = -lg(K<sub>b</sub>) (константа диссоциации основания); Данный показатель используется для оценки силы основания, чем больше значение pK<sub>b</sub>, тем более основным является соединение.

Распределение и содержание азотистых соединений в сырье крекинга зависит от температуры выкипания фракции. При увеличении температуры кипения фракции в ней увеличивается концентрация азотистых соединений нейтральной природы, при этом снижается содержание основных соединений [32].

В процессе каталитического крекинга азотистые соединения путем ряда превращений перераспределяются между жидкими (до 30–40 мас. %) продуктами крекинга и коксовыми отложениями (до 50–60 мас. %). До 5–8 мас. % превращается в аммиак и молекулярный азот согласно схеме. Схема распределения азота сырья в процессе каталитического крекинга представлена на рисунке 2 [33].

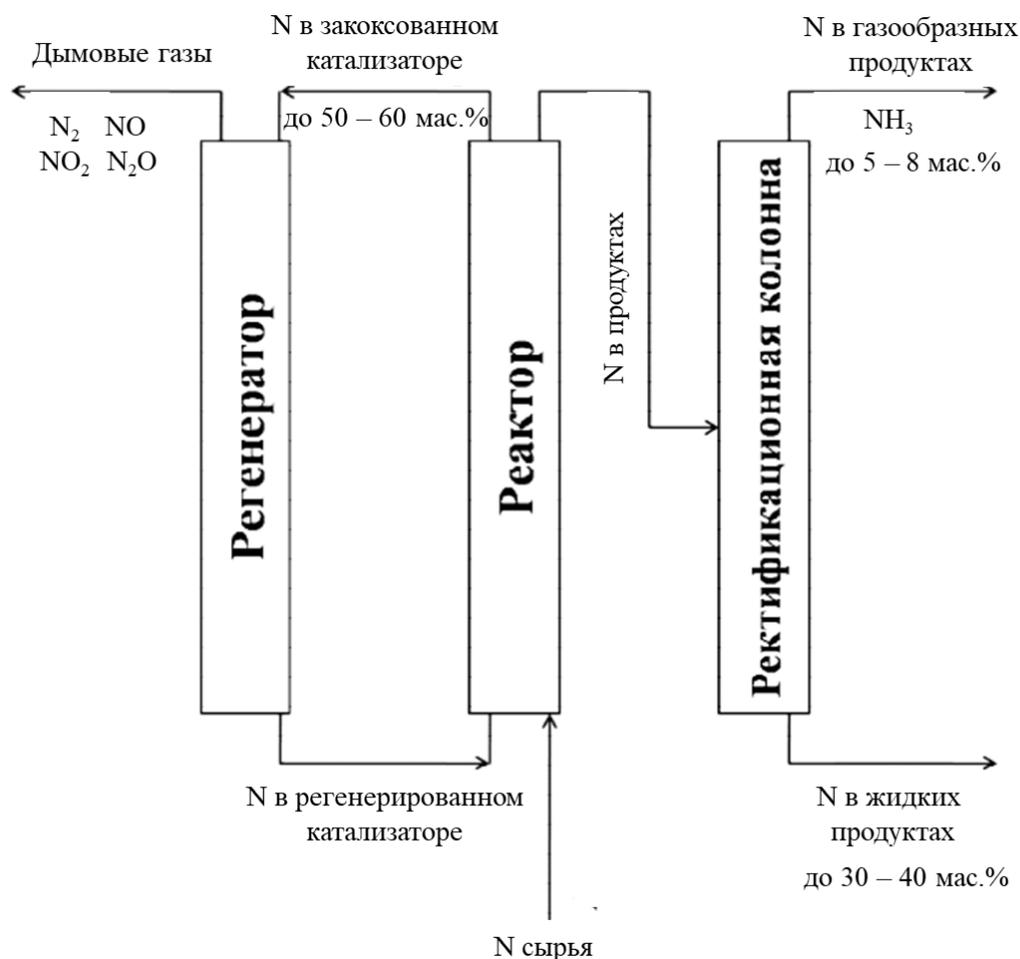


Рисунок 2 – Схема распределения азота в процессе каталитического крекинга [33].

В условиях крекинга из азотистых соединений образуется аммиак, который реагирует олефинами и диолефинами с образованием ароматических и алифатических аминов с дальнейшей циклизацией и дегидрированием и образованием анилина и индола [3]. Предположительный механизм превращения азотистых соединений в процессе каталитического крекинга представлен на рисунке 3 [34].

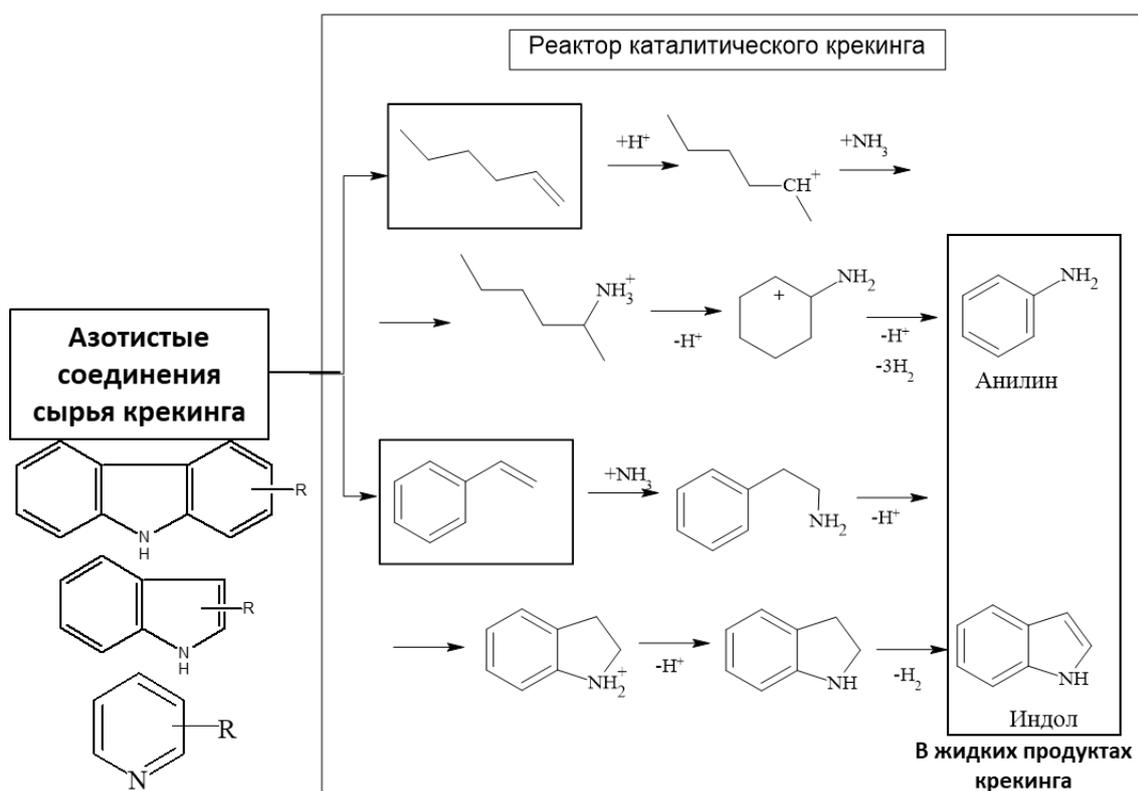


Рисунок 3 – Схема превращения азотистых соединений в процессе каталитического крекинга в индол и анилин [34].

Считается, что азотистые основания оказывают более сильное отравляющее воздействие на катализаторы крекинга по сравнению с нейтральными азотсодержащими соединениями. Это объясняется преимущественной сорбцией на сильных кислотных центрах катализатора с последующим образованием коксовых отложений [35-37]. Известно, что отравляющее влияние азотистых соединений увеличивается при увеличении сродства к электрону азотистых соединений [38]. Азотистые соединения с высокой молекулярной массой, обладающие ароматической структурой, могут являться предшественниками коксовых отложений [37, 39]. Поэтому сила отравляющего действия азотсодержащих соединений комплексно зависит от характеристик соединения, таких как молекулярная масса, и основность молекулы.

Для снижения вредного воздействия соединений азота на процесс каталитического крекинга разработан ряд подходов. Например, предварительная гидроочистка сырья, однако недостатком данного способа является низкая степень удаления азотсодержащих соединений сырья [40, 41]. Известен способ удаления соединений азота путем адсорбции с помощью кислых твёрдых адсорбентов. После взаимодействия адсорбента и сырья насыщенный адсорбент обрабатывается для получения экстракта, содержащего десорбированные азотистые соединения. Однако недостатками данного способа является

его периодичность, высокая стоимость регенерации адсорбентов и низкая эффективность [42, 43]. Извлечение соединений азота возможно путем экстракции с применением несмешивающегося растворителя, однако основным недостатком данного способа является высокая стоимость используемых растворителей и необходимость их утилизации [44, 45]. Также разработан подход, основанный на использовании кислотных добавок для нейтрализации основных азотистых соединений азота. Их степень извлечения может достигать 98 %, но при этом происходит образование кислых гудронов и коррозия используемой аппаратуры [46]. Для снижения влияния азотистых соединений сырья разработаны устойчивые к азоту катализаторы крекинга. Данный способ позволяет снизить затраты на предварительную обработку сырья, однако возможно влияние на материальный баланс крекинга [28]. Рассмотренные методы требуют значительных капиталовложений и не обеспечивают полного удаления азота из сырья.

Присутствие азотсодержащих соединений в сырье крекинга даже в незначительном количестве приводит к снижению выхода продуктов и их качества ввиду дезактивации активных центров катализатора крекинга соединениями азота и образования кокса. Вследствие чего процесс смещается в сторону нежелательных термических превращений [22, 47]. И возможно протекание процесса кислотно-катализируемой высокотемпературной полимеризации азотистых соединений с образованием сложных полиароматических структур, содержащих азот в виде пиррольных ( $=C-NH-C-$ ), пиридиновых ( $-C=N-C=$ ) или анилиновых ( $=C-NH_2$ ) структур [3].

### 1.1.2 Соединения азота в коксовых отложениях

Образование коксовых отложений в процессе крекинга включает в себя несколько последовательных реакций. Содержащиеся в сырье крекинга исходные молекулы, например, алканы подвергаются крекингу с образованием олефинов, и далее нафтенов и ароматических соединений. Данные соединения являются предшественниками кокса согласно схеме, представленной на рисунке 4.

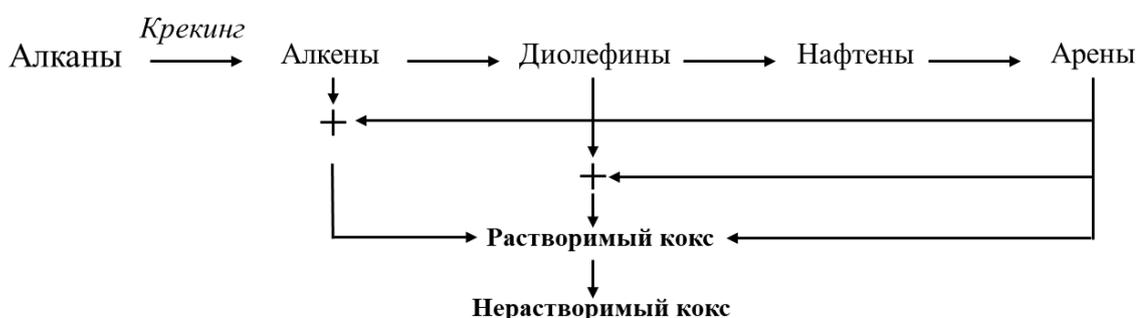


Рисунок 4 – Схема превращения углеводородов и образования коксовых отложений в процессе крекинга [22].

В процессе коксообразования помимо исходных углеводородов, содержащихся в сырье каталитического крекинга, участвуют азотосодержащие соединения ввиду адсорбции на активных центрах катализатора. В работе [48] было проведено исследование состава коксовых отложений после крекинга метилциклогексана, содержащего хиолин. Установлено, что увеличение содержания коксовых отложений вызвано взаимодействием хиолина с как кислотными центрами Любиса, так и кислотными центрами Бренстеда катализатора крекинга и участием в процессе коксообразования. Пример образования коксовых отложений в структуре цеолита FAU представлен на рисунке 5.

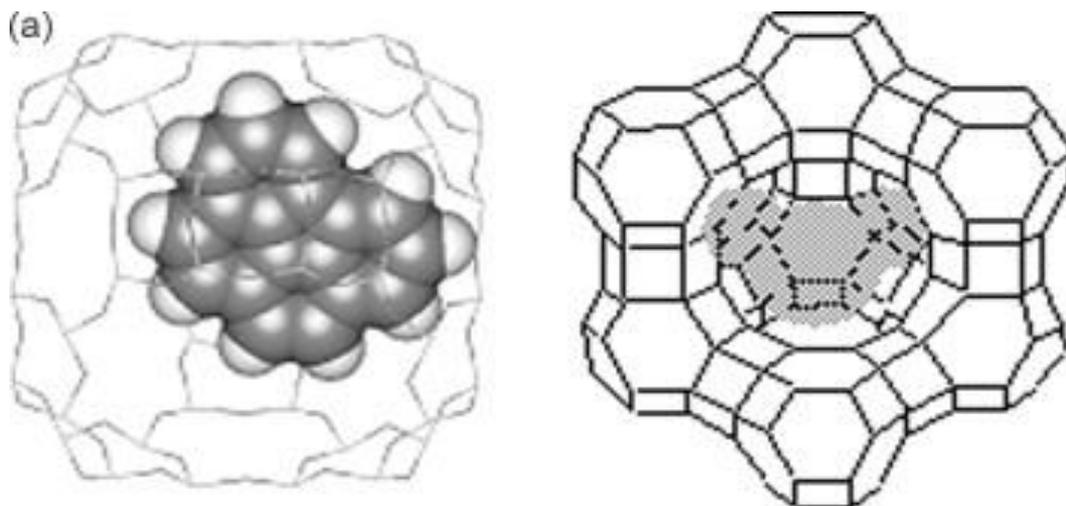


Рисунок 5 – Расположение коксовых отложений в структуре цеолита FAU [22].

Схематичное представление дезактивации кислотных центров катализатора крекинга на примере взаимодействия с пиридином представлена на рисунке 6. Неподделенная электронная пара атома азота позволяет протонировать, алкилировать и ацилировать пиридин, не нарушая его ароматичности. В процессе крекинга наблюдается взаимодействие неподделенной пары электронов с протоном кислотного центра катализатора. Часть электронной плотности передается к близлежащим центрам, что делает активную поверхность катализатора недоступной для реагирующих молекул.

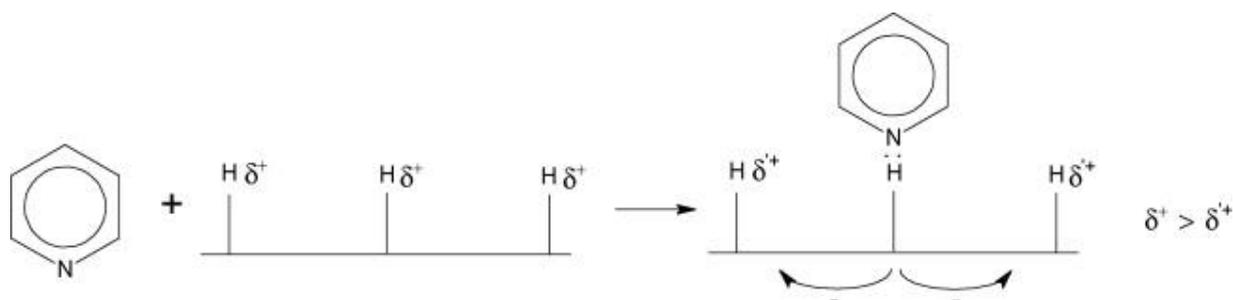


Рисунок 6 – Схема индуктивного эффекта частичной дезактивации соседних кислотных центров [22].

Ввиду широкого ряда азотистых соединений, входящих в сырье крекинга, азот, входящий в состав коксовых отложений, также различен. В коксовых отложениях азот существует в виде пиридинового («Py-N»), пиррольного («Pr-N») и четвертичного азот («Q-N»), представляющий собой азот, который заменяет углерод в структуре графена, и этот вид азота аналогичен четвертичному азоту в ионе аммония [35]. В работе [29], обнаружено, что азот в коксовых отложениях присутствует в виде полиароматических соединений, таких как карбазол, имидазол или производные порфирина, адсорбированных на кислотных центрах. Известно об оксидных и нитратных структурах азота [49]. Структура азотсодержащих коксовых отложений представлена на рисунке 7.

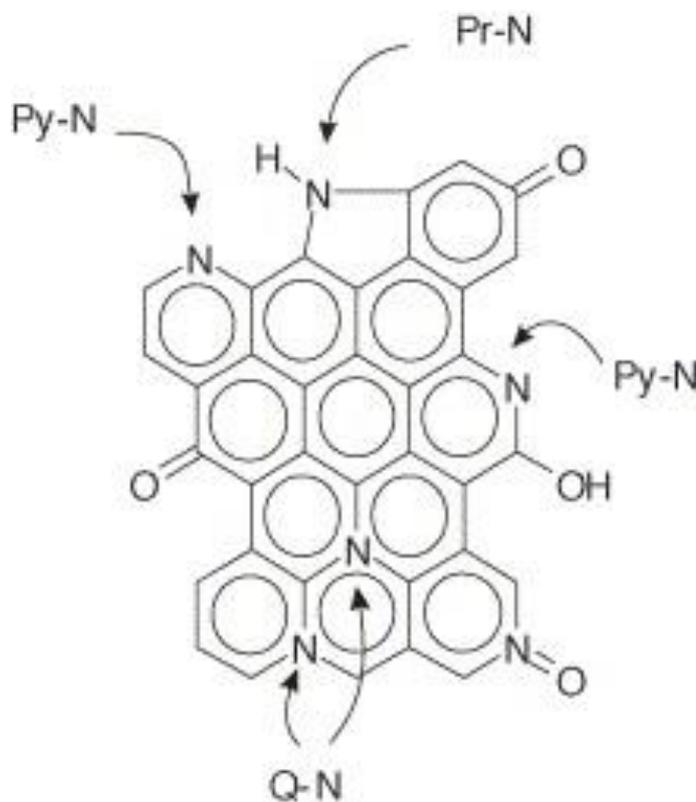


Рисунок 7 – Структура азотсодержащих коксовых отложений [35].

Процесс регенерации катализатора крекинга осуществляется регенераторе с псевдоожиженным слоем катализатора в среде воздуха при температурах, достигающих 700 – 800 °С [11]. Предположительно рассматривается два пути образования NO: окисление азота коксовых отложений сначала в летучие промежуточные соединения (HCN и NH<sub>3</sub>) с последующим окислением в NO<sub>x</sub>, а также образование NO в результате прямой реакции между «Q-N» и кислородом, содержащимся в катализаторе. Рассмотрим схему образования оксидов азота детальнее.

В первом случае пиридиновый и пиррольный азот подвергается термическому превращению с образованием промежуточных азотсодержащих продуктов (NH<sub>3</sub> и HCN) до

NO<sub>x</sub>. Четвертичный N термостабилен и вступает в реакцию окисления только при высоких температурах [49, 50]. Углеродная составляющая коксовых отложений окисляется до CO и CO<sub>2</sub>. Схема окисления азота коксовых отложений представлена на рисунке 8.

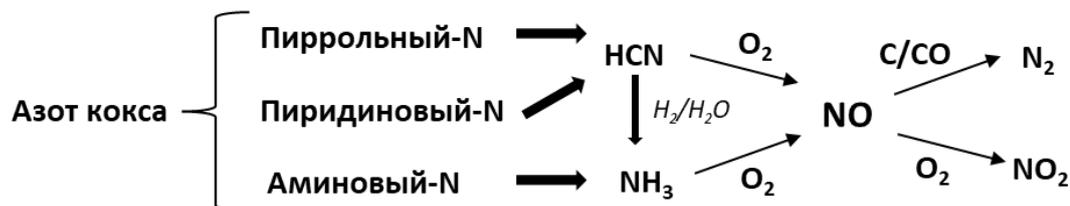


Рисунок 8 – Схема механизма формирования оксидов азота [50].

Согласно представленной схеме, в регенераторе возможно протекание реакций восстановления оксидов азота путем взаимодействия с восстановителями: CO или углеродом коксовых отложений. В промышленных условиях регенерации, ввиду образования больших объёмов CO, используются добавки дожига CO, необходимые для превращения CO в CO<sub>2</sub>. Данные добавки представляют собой нанесенные системы, состоящие из носителя ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub>) и активного компонента чаще всего платины или палладия [5, 51-53]. Использование данной добавки приводит к снижению концентрации восстановителя оксидов азота (CO) в процессе регенерации с течением времени ввиду дожига, как показано на рисунке 9.

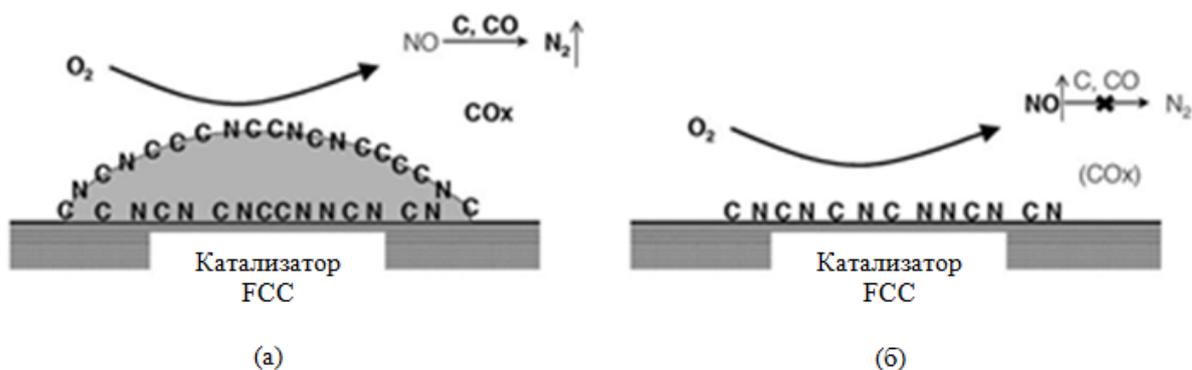
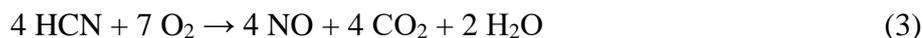


Рисунок 9 – Схема удаления коксовых отложений с поверхности катализатора крекинга: а – начало регенерации, б – конец регенерации [35].

Описанные факторы приводят к снижению вклада реакций взаимодействия оксидов азота с восстановителями, а именно:



И провоцируют дополнительное увеличению содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга, согласно представленным ниже реакциям [5]:



Схематичное представление структуры азотсодержащих коксовых отложений и образующихся газов, из соответствующих типов азотсодержащих структур, изображено на рисунке 10.

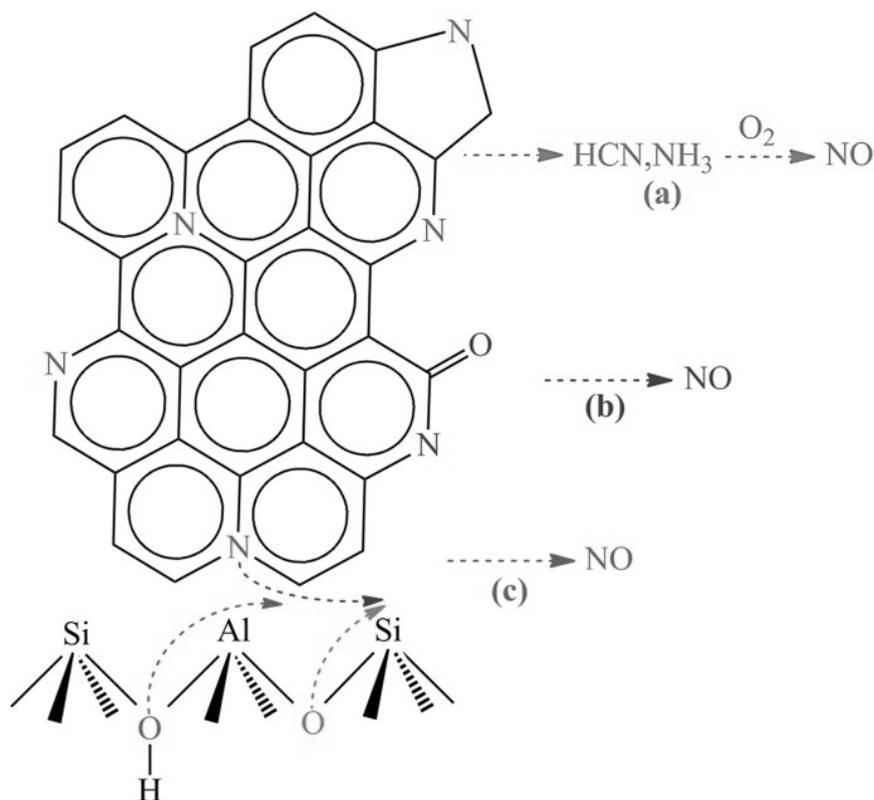


Рисунок 10 – Схематичное представление образования оксидов азота из азотсодержащих коксовых отложений [37].

Согласно исследованиям, представленным в работе [49], из азота пиррольного типа  $\text{NH}_3$  образуется легче, чем  $\text{HCN}$ . В процессе регенерации из пиридинового азота образование  $\text{HCN}$  происходит в основном на начальной стадии реакции, а образование  $\text{NH}_3$ , происходит в результате вторичной реакции и дальнейшей трансформации  $\text{HCN}$ .

### 1.1.3 Процесс регенерации катализатора крекинга

Для восстановления активности катализатора крекинга проводится его окислительная регенерация. В процессе регенерации происходит удаление образованных коксовых отложений с поверхности катализатора в регенераторе. Закоксованный катализатор содержит коксовые отложения, которые состоят из углерода (около 91–95 %) и водорода (5–7 %), примесей гетероатомов и тяжелых металлов. При сгорании коксовых

отложений происходит ряд различных по скорости реакций: углерод сгорает с образованием CO и CO<sub>2</sub>, водород - с образованием пара, азот с образованием NO<sub>x</sub> (x = 1 или 2), а сера с образованием SO<sub>x</sub> [11, 54, 55].

При сгорании водорода выделяется большое количество тепла, поэтому при регенерации катализатора крекинга нефтеперерабатывающие предприятия используют два подхода: режимы полного и частичного сгорания для максимального использования теплоты сгорания.

Полная регенерация катализатора крекинга заключается в полном сжигании коксовых отложений до CO<sub>2</sub> при высокой температуре в избытке кислорода. Этот процесс эффективно восстанавливает активность катализатора, но выделяется большое количество тепла, что может привести к перегреву и спеканию катализатора. Частичная регенерация предполагает неполный отжиг коксовых отложений, при котором основным продуктом является CO. Этот вид регенерации проводится при ограниченном доступе кислорода из-за чего выделяется меньшее количество тепла, что может использоваться для контроля температуры в регенераторе. Катализатор восстанавливается не полностью, часть коксовых отложений остается. Данный способ применяют, чтобы избежать перегрева при высоком содержании коксовых отложений в отработанном катализаторе на современных установках с регенерацией в кипящем слое и системами дожига CO [56].

Для поддержания общего материального и теплового баланса в установке каталитического крекинга необходимо, чтобы регенератор сжигал соответствующее количество коксовых отложений, образующегося в реакторе, не разрушая катализатор термическим воздействием, а также вырабатывал необходимого количества тепла для всей установки. Так как тепло из регенератора поступает в реактор для эндотермической реакции крекинга, и необходимо для испарения сырья и нагрева воздуха и пара до нужной температуры. Неравномерное распределение воздуха или отработанного катализатора, может привести к недостаточной регенерации, дожиганию (более высокая температура в разреженной фазе регенератора, чем в псевдооживленном слое), потерям катализатора и другим проблемам в работе регенератора [57].

Регенератор в составе установки каталитического крекинга выполняет две важные функции. Первая – восстановление активности катализатора путем удаления коксовых отложений, которые накапливаются на отработанном катализаторе в реакторе, без разрушения катализатора. Вторая – обеспечение теплового баланса для реакций крекинга в реакторе и подача горячего псевдооживленного регенерированного катализатора в реактор. В промышленности используются регенераторы, состоящие из стандартных конструктивных элементов, которыми являются [11]:

1. Стояки, транспортирующие закоксованный и регенерированный катализатор;
2. Распределитель отработанного катализатора, необходимый для равномерного распределения коксованного катализатора в регенераторе;
3. Распределитель воздуха и пара: для равномерного распределения подаваемого газа в регенератор;
4. Циклоны, для отделения унесённых частиц катализатора от дымовых газов и возврата твёрдых частиц в регенератор;
5. Устройство для сбора дымовых газов из циклонов перед их выпуском;
6. Охладитель катализатора: вспомогательный внутренний элемент, используемый для поддержания температуры устройства в допустимых пределах.

Процессы, протекающие при регенерации разнообразны, а состав газов регенерации зависит как от условий регенерации, так и от состава коксовых отложений, и, следовательно, состава сырья. В таблице 2 приведены возможные реакции, протекающие при регенерации катализатора крекинга.

Таблица 2. Процессы, протекающие при регенерации катализатора крекинга [58]

Твердофазные реакции	Сжигание углерода коксовых отложений	$3C_K + 2O_2 \rightarrow 2CO + CO_2$
	Сжигание водорода коксовых отложений	$H_K + 0.25O_2 \rightarrow 0.5H_2O$
	Сжигание серы коксовых отложений	$S_K + O_2 \rightarrow SO_2$
	Сжигание азота коксовых отложений	$H_K + C_K + N_K \rightarrow HCN$
Газофазные реакции	Окисление CO	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$
	Окисление HCN	$HCN + 1.75O_2 \rightarrow NO + CO_2 + 0.5H_2O$
	Окисление H <sub>2</sub>	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$
	Окисление CH <sub>4</sub>	$CH_4 + 1.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$
	Окисление C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$
Катализируемые газофазные реакции	Окисление CO	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$
	Окисление HCN	$HCN + 1.75O_2 \rightarrow NO + CO_2 + 0.5H_2O$
	Восстановление NO с CO	$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$
	Восстановление NO	$NO + 2C \rightarrow N_2 + 2CO$

Состав газов регенерации в установке каталитического крекинга зависит от состава перерабатываемого сырья. Чем тяжелее и выше содержание серы и азота в сырье, тем больше в газах регенерации образуется оксидов серы и оксидов азота,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Особенно опасны  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ , помимо токсичности и загрязнения окружающей среды, эти газы вызывают коррозию оборудования установок каталитического крекинга. Для снижения выбросов токсичных оксидов в промышленности используют специальные добавки. Их вводят на этапе, когда проводится дозагрузка свежего катализатора и отгрузка отработанного. Добавки циркулируют в смеси с катализатором в цикле «регенерация-реакция» [5].

Добавки дожигания  $\text{CO}$  используются для обеспечения полного удаления  $\text{CO}$  в газах регенерации. В качестве добавок для дожигания  $\text{CO}$  в основном используются каталитические системы, состоящие из высокопористого термостойкого носителя ( $\gamma$ -оксида алюминия или оксида кремния) и активного компонента, в роли которых выступают платина и палладий. Добавки дожигания  $\text{CO}$  производят известные мировые компании по производству катализаторов (Grace, BASF, UOP). В России выпускаются добавки дожигания  $\text{CO}$  под марками Оксипром (разработчик ГрозНИИ) и КО-10 (разработчик ВНИИМП) с содержанием платины до 0,045 мас. %. Эффективность снижения выбросов  $\text{CO}$  при использовании таких добавок достигает 95-99 % [59, 60].

Для снижения выбросов оксидов серы разработаны добавки  $\text{deSO}_x$ , содержащие адсорбционный и окислительный компоненты. Их действие основано на окислении  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , и затем образование сульфатов (рис. 11) [5].

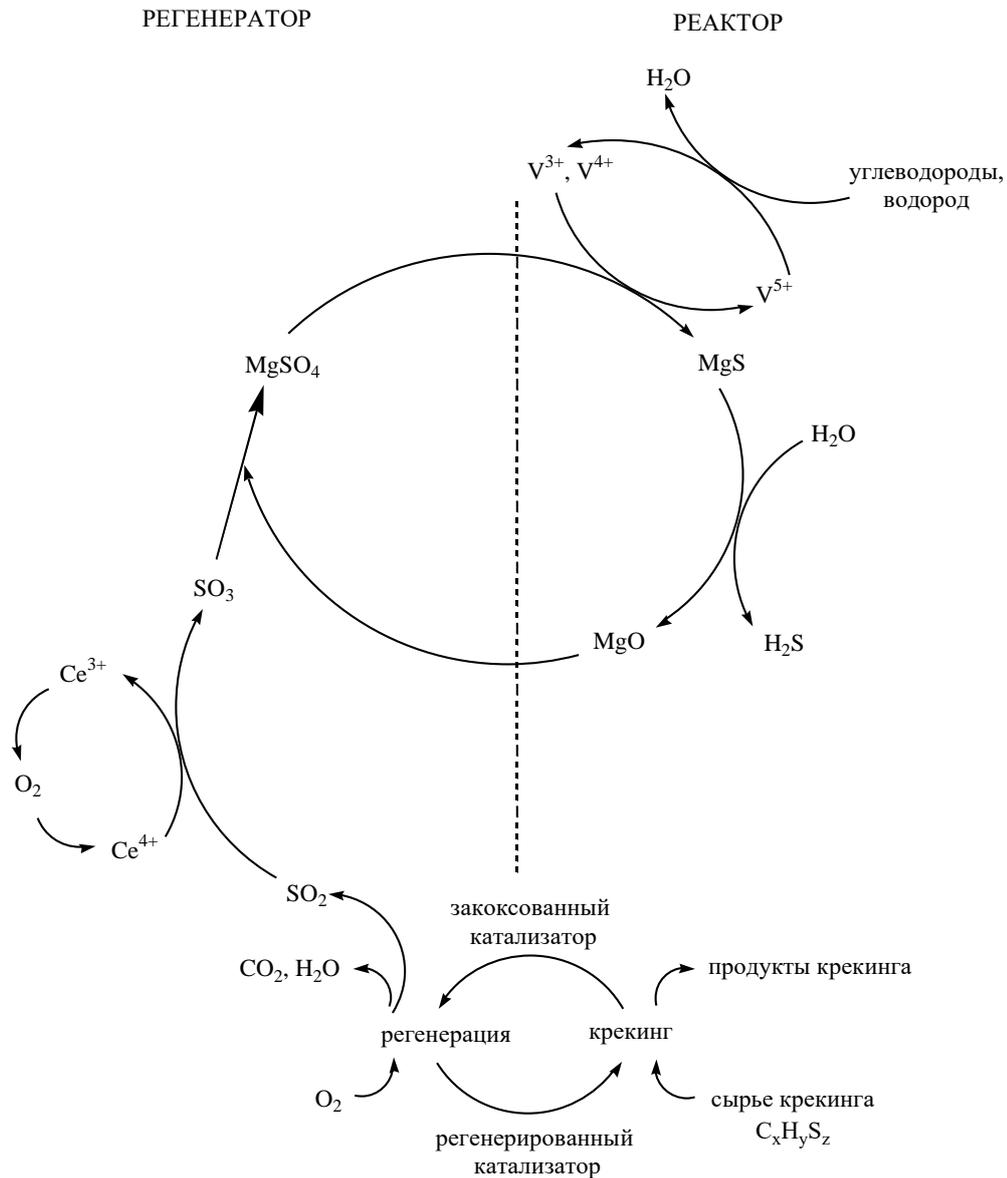


Рисунок 11 – Каталитический цикл переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор в виде сероводорода [5]

Для выполнения адсорбционной функции добавки  $\text{deSO}_x$  содержат такие компоненты, как оксид магния либо смешанные магниев-алюминиевые оксиды с разным соотношением Mg к Al. Окисляющую функцию выполняют оксиды металлов, такие как Ce, Cu, Co, V, Cr, Fe, Mn. Одной из первых данную технологию запатентовала фирма Albemarle Corporation. Заявленная эффективность снижения оксидов серы в газах регенерации при использовании данных добавок составляет до 94% [61, 62].

Технологии по использованию добавок  $\text{deNO}_x$  на данное время в промышленности почти не реализованы. Известны запатентованные составы добавок от компаний Crace, BASF и Sinores. Однако добавки представляют собой многокомпонентные системы содержание ряд благородных металлов, металлов переходной группы, редкоземельных

металлов, и лантаноидов, а носителями являются широкий ряд материалов (цеолиты, оксиды и их смеси). Недостатками данных разработок являются широкий многокомпонентный состав, трудозатратный синтез, высокая стоимость и низкая эффективность [63-69]. Поэтому данные добавки почти не внедрены в промышленность, а нефтеперерабатывающие заводы получают крупные штрафы за превышение выбросов оксидов азота.

Ключевым направлением данной работы является определение активных компонентов в составе добавок на основе наиболее промышленно реализуемых систем, а именно смешанных оксидов и модифицированных цеолитов. И разработка состава и масштабируемого синтеза добавок, обеспечивающих эффективность выше, чем известных аналогов.

## 1.2 Способы снижения выбросов оксидов азота

Оксиды азота, образующиеся в процессе регенерации катализатора крекинга, несут значительный вред здоровью человека, повышая склонность к образованию пневмонии, бронхита и восприимчивости к вирусным инфекциям, и экологии планеты, вызывая ряд экологических проблем, таких как кислотные дожди, фотохимический смог и разрушение озонового слоя. В среднем нефтеперерабатывающий завод выбрасывает около 2000 т оксидов азота в год, из которых почти 50 % приходится на процесс каталитического крекинга [35, 53, 70]. Технология контроля содержания оксидов азота на установке каталитического крекинга должна обеспечивать снижение содержания оксидов азота в газах регенерации без отрицательного влияния на активность и селективность катализатора крекинга, и не приводить к увеличению выбросов других загрязняющих веществ. Для минимизации выбросов и устранения вредного влияния оксидов азота разработаны некаталитические и каталитические методы удаления оксидов азота [5]. Данные методы представлены на схеме 12.

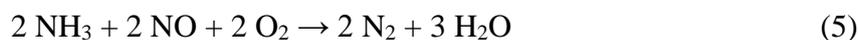
<b>Методы снижения выбросов оксидов азота</b>	
Некаталитические методы	Каталитические методы
Предварительная очистка сырья крекинга	Прямое разложение NO
– Глубина очистки не превышает 30 %	– Высокая энергоёмкость процесса
Очистка газов за пределами регенератора	Селективное каталитическое восстановление
– Установка блока газоочистки	– Использование дополнительных восстановителей
Модернизация конструкции регенератора	<b>Использование каталитических добавок deNOx</b>
– Дополнительные капитальные затраты	<b>+ Высокая эффективность снижения концентрации оксидов азота</b>

Рисунок 12 – Методы снижения содержания оксидов азота.

Некаталитическим методом является предварительная очистка сырья от азотсодержащих соединений с целью дальнейшего снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга, однако глубина очистки от азотистых соединений не превышает 30 % [30, 40, 71]. Разработаны некаталитические методы очистки газовых выбросов за пределами регенератора. Для проведения очистки отходящих газов необходимо строительство дополнительной установки газоочистки. Очистка газовых выбросов может проводиться с помощью озона с целью окисления оксидов азота до  $N_2O_5$  и последующим его превращением в  $NaNO_3$  под действием  $NaOH$  - процесс LoTOx™ [72]. Известны способы, в которых модифицируют конструкцию регенератора (противоточный

или двухступенчатый регенератор) [11]. Все описанные методы данной группы могут быть реализованы только после значительной модификации установки каталитического крекинга и регенератора, что требует капитальных вложений, увеличивает эксплуатационные расходы и делает эти методы экономически невыгодными [73]. Поэтому наиболее перспективными являются каталитические методы, не требующие дополнительного изменения конструкции регенератора, введения дополнительных восстановителей в регенератор, или использования дополнительных стадий очистки.

Каталитическими методами являются прямое разложение оксидов азота и их селективное каталитическое восстановление [74, 75]. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота проводится в присутствии восстановителей. В литературе известны восстановители для низкотемпературного восстановления, например, в условиях выхлопов дизельных двигателей, а именно: аммиак [76, 77] и мочевины [78] согласно представленным ниже реакциям:



Разработан процесс селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота углеводородами, например,  $\text{C}_3\text{H}_6$  (НС–СКВ) [79, 80]. Однако в условиях крупнотоннажного процесса крекинга экономически невыгодным является необходимость ввода в регенератор дополнительных реагентов-восстановителей и изменения конструкции установки, что требует дополнительных капитальных вложений.

Второй каталитический способ, направленный на снижение выбросов оксидов азота, заключается в их селективном каталитическом восстановлении при использовании каталитических добавок  $\text{deNO}_x$ , которые вводятся вместе с катализатором крекинга в регенератор и превращают токсичные оксиды азота в безопасный  $\text{N}_2$ . Данный способ более экономичен, прост в эксплуатации и применим в существующих установках каталитического крекинга без существенных изменений в конструкции регенератора или условиях эксплуатации установки. Добавки  $\text{deNO}_x$  должны обеспечивать высокую конверсию оксидов азота и селективность образования  $\text{N}_2$ , сохранять стабильность работы при высоких температурах, достигающих  $800^\circ\text{C}$ , и в присутствии других отравляющих газов, таких как  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [5, 8].

В качестве данных систем  $\text{deNO}_x$  в литературе описано несколько типов катализаторов: металлы и оксиды металлов, нанесенные на различные оксидные и цеолитные носители [9, 81], и смешанные оксиды металлов, полученные из гидротальцитов

[8, 82, 83]. Активными металлами для данного процесса являются металлы переходной группы, а именно  $\text{Ce}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ , и  $\text{Fe}$ .

Подобные гетерогенные реакции протекают по механизмам Ленгмюра-Хиншелвуда или Эли-Риделя. Первый механизм описывает адсорбцию молекул на поверхности катализатора и далее их взаимодействие с последующей десорбцией. Вторым механизмом заключается в том, что адсорбированные частицы на поверхности катализатора вступают в реакцию с молекулами из газовой фазы [84]. В литературе высказано предположение, что восстановление оксидов азота путем их взаимодействия с монооксидом углерода на оксидных катализаторах при невысоких температурах (до  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) протекает по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда, описанному на рисунке 13 [85].

На первой стадии  $\text{CO}$  адсорбируется на поверхности катализатора (1) реагирует с кислородом в кристаллической решётке оксида (2), с образованием  $\text{CO}_2$ , а на поверхности катализатора образуются вакансии кислорода, при этом катализатор восстанавливается (3).  $\text{NO}$  адсорбируется на данной вакансии и диссоциирует с образованием атомов  $\text{N}$  и  $\text{O}$  (4). Образовавшиеся атомы  $\text{N}$  соединяются, образуя  $\text{N}_2$  (6), катализатор окисляется и далее снова вступает в реакцию с другой адсорбированной молекулой  $\text{NO}$ . При этом возможно образование побочных продуктов, например,  $\text{N}_2\text{O}$  (7-9). Кислород снижает активность катализатора при восстановлении  $\text{NO}$ , ввиду окисления им восстановленного катализатора и снижения доступности восстановленных участков для адсорбции  $\text{NO}$ , уменьшая конверсию  $\text{NO}$  в  $\text{N}_2$  (10 и 11).

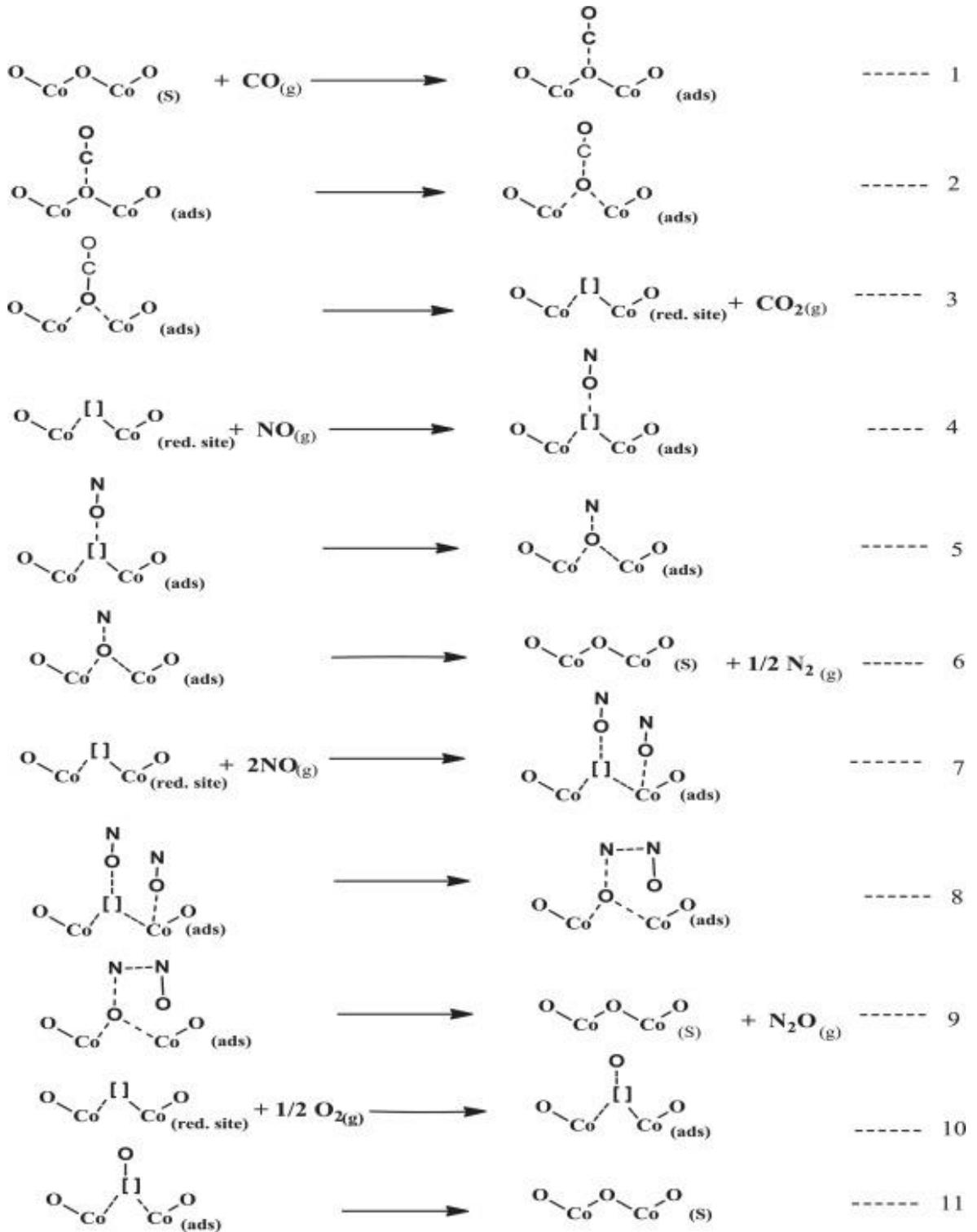


Рисунок 13 – Механизм Ленгмюра-Хиншелвуда взаимодействия NO и CO на оксидных катализаторах [85].

При этом механизм реакции может изменяться с увеличением температуры проведения процесса. Так в работе [86] показано, что при более высоких температурах (выше 300 °С) газообразная молекула CO может напрямую реагировать с кислородными вакансиями, что соответствует механизму Эли-Риделя (рис. 14).

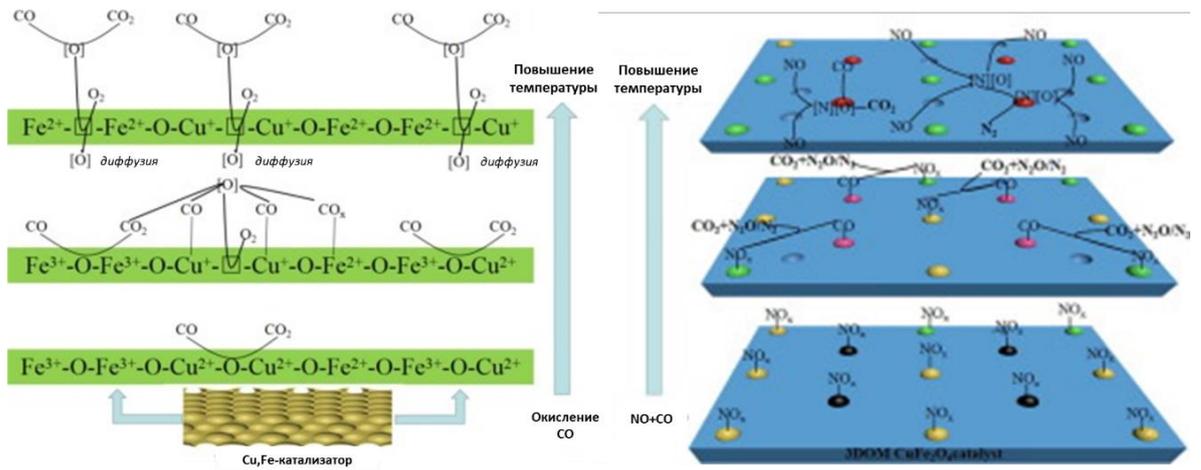


Рисунок 14 – Механизм Эли-Риделя взаимодействия NO и CO на оксидных катализаторах [86].

От природы металла, входящего в состав катализатора, и его способности к восстановлению зависит количество кислородных вакансий, которые играют важную роль в данном процессе. Увеличение количества кислородных вакансий способствует более легкому протеканию процесса «сорбция – диссоциации – десорбция», что повышает каталитическую активность [84]. От природы металла, обладающего окислительно-восстановительными свойствами, а именно от энергии связи кислорода в поверхностном слое оксида зависит активность протекания реакции окисления CO. Данная характеристика определяется электронной структурой атома металла, образующего оксид. Согласно работе [87], оксиды переходных металлов можно разделить на 2 группы. К первой группе относятся, например,  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , отличающиеся высокой энергией связи кислорода и характеризующиеся сравнительно малой активностью. Во второй группе находятся такие оксиды, как  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}_2$ , обладающие низким значением энергии связи кислорода, и, следовательно, большей активностью.

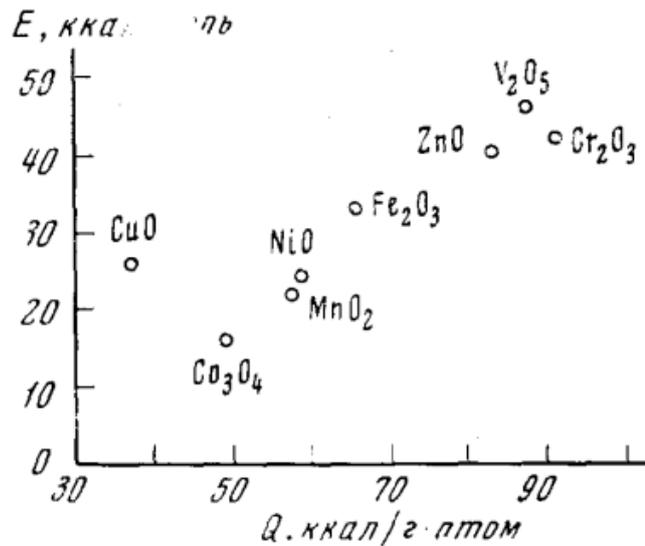


Рисунок 15 – Связь между энергией активации обмена кислорода на оксидах металлов IV периода и теплотой образования оксида [87].

В следующих частях литературного обзора будет представлен детальный обзор основных типов известных добавок и используемых в данном процессе переходных металлов, обладающих эффективностью в процессе снижения содержания оксидов азота.

### 1.3 Типы систем deNO<sub>x</sub>

#### 1.3.1 Системы на основе смешанных оксидов

Важным этапом в развитии технологии снижения оксидов азота стало исследование эффективности применения оксидных систем. Первыми запатентованными добавками были оксидные системы с коммерческими названиями «DENO<sub>x</sub>» и «XNO<sub>x</sub>», представленные в патентах компании «Grace» [88, 89]. Они обладали свойствами одновременного восстановления NO<sub>x</sub> и промотирования окисления CO. Состав данных добавок представлял собой: алюмосиликатный носитель, на который был нанесен оксид переходного металла, обладающий способностью аккумулировать кислород, (Cu, Ce), и металл-модификатор для окисления CO (Pd). Данные добавки обладали высокой активностью дожига CO при снижении выбросов NO<sub>x</sub> до 40 – 50 %.

Однако низкая термостабильность и механическая прочность носителя, содержание в составе благородных металлов, имеющих высокую стоимость, стали стимулом для разработки добавок, обладающих высокой эффективностью, стабильностью работы в присутствии отравляющих газов, а также прочностными характеристиками. Такими системами являются добавки на основе смешанных оксидов, обладающие особой слоистой структурой, в которой активные катионы металлов могут равномерно распределяться по поверхности слоев, что способствует их высокой дисперсности. В процессе прокаливания

не происходит спекания и агломерации частиц активных металлов благодаря прочным связям между металлами в слоях, чья уникальная структура позволяет регулировать доступность активных центров за счет переходной валентности металлов [5,8].

Смешанные оксиды образуются при прокаливании предшественников – гидротальцитов, представляющих собой неорганические соединения, которые относятся к классу анионных глин. Они описываются общей формулой  $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $M^{2+}$  – ион двухвалентного металла, (например, Mg, Co, Ce, Zn и Cu),  $M^{3+}$  – ион трехвалентного металла (например, Al, Ga, Fe и Cr),  $\text{A}^{n-}$  представляет собой межслоевой анион (например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ), а  $x = M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ . Для получения фазы гидротальцита значение  $x$  должно находиться в диапазоне 0,2 – 0,4. За пределами данного интервала возможно образование побочных фаз [90]. На рисунке 16 представлено схематическое строение слоистой и смешанной структуры данных систем [91].

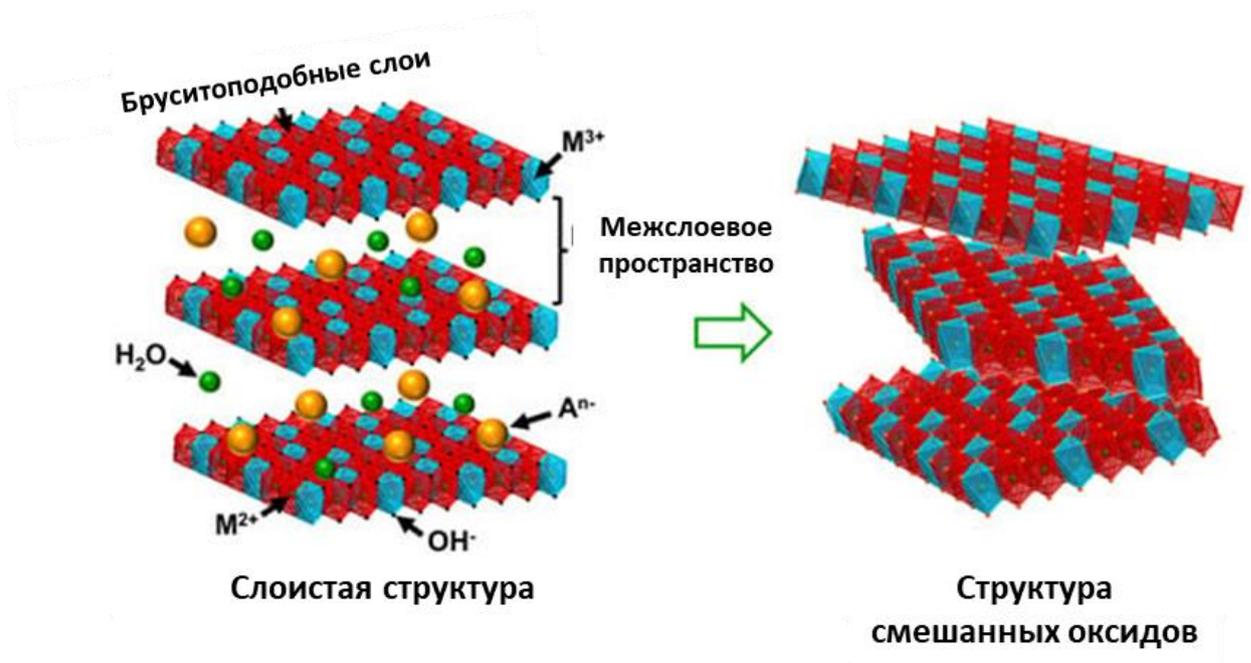
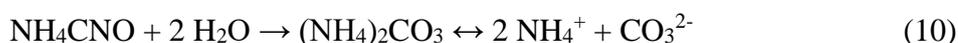


Рисунок 16 – Схематическое представление слоистой и смешанной структуры гидротальцитов [91].

Метод синтеза данных систем влияет на структуру образующихся предшественников смешанных оксидов и, следовательно, на их физико-химические и каталитические свойства. Даже при синтезе смешанных оксидов одного состава, но с использованием разных методов их структура может значительно различаться. Метод соосаждения является наиболее распространённым методом получения данных систем. Он заключается в смешении растворов, содержащих требуемые металлы, в щелочных условиях, с последующим старением, промывкой и сушкой полученного осадка.

Температура реакции, время старения и рН оказывают влияние на степень кристалличности, размер частиц и площадь удельной поверхности. Данный метод характеризуется высокой воспроизводимостью состава и позволяет получать гидротальциты в большом количестве, однако требуется длительная промывка от ионов щелочных металлов [92].

Другим распространённым методом является гидротермальный метод с использованием мочевины. Он заключается в смешивании раствора солей металлов и мочевины и обработке в гидротермальных условиях (повышенная температура и давление). Мочевина ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), растворяясь в воде, медленно гидролизует и поддерживает постоянный уровень рН раствора, требуемый для осаждения, как представлено на реакциях ниже:



Преимуществом данного метода является меньший объем промывных вод, которые требуют очистки, а также высокая кристалличность и однородный размер образованных частиц [93]. На эффективность добавки, помимо природы оксида металла, оказывает влияние дисперсность металла-модификатора.

В литературе представлены исследования эффективности катализаторов на основе смешанных оксидов, модифицированных широким рядом металлов-модификаторов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами (Cu, Fe, Co, Ni и Ti). В работе [94] исследованы добавки на основе меди в составе Mg,Al-смешанных оксидов, полученные соосаждением, и пропиткой носителя MgO раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , в процессе восстановления NO в присутствии  $\text{NH}_3$  в диапазоне температур 150 – 500 °C. Показана значительно большая эффективность добавок на основе смешанных оксидов, что авторы связывают с высокой дисперсностью октаэдрически координированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , что способствует электронному переходу  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , в то время как для нанесенных систем было характерно наличие крупных частиц CuO, которые восстанавливались в области более низких температур, что приводило к интенсификации побочной реакции – окислению аммиака.

В работе [95] исследована система на основе Mn,Fe,Co-смешанного оксида, которая проявляла активность при восстановлении оксидов азота в широком температурном диапазоне от 50 до 400 °C и обеспечивала конверсию NO более 86 % при селективности образования  $\text{N}_2$  более 50 %. Высокую эффективность данного катализатора авторы объясняют наличием высоких степеней окисления у переходных металлов и наличием поверхностных дефектов, играющих роль вакансий для сорбции реагирующих молекул.

При исследовании систем на основе Fe,Al-смешанных оксидов, полученных методом соосаждения, в процессе снижения содержания NO в присутствии CO и O<sub>2</sub> в процессе регенерации катализатора крекинга показано, что добавки обладают высокой дисперсностью активного металла, а конверсия NO достигала более 80% при температурах выше 550 °С. Избыток CO способствовал увеличению конверсии NO, а избыток O<sub>2</sub> – к ее резкому снижению ввиду более благоприятной реакции взаимодействия CO и O<sub>2</sub> с образованием CO<sub>2</sub> [96].

Модифицирование систем на основе Fe-смешанных оксидов медью способствовало увеличению ее активности по сравнению с оксидными катализаторами, содержащими один металл (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Это связано с увеличением содержания дефектов и решеточного кислорода в структуре решетки, определенного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и, следовательно, увеличением окислительно-восстановительной способности [80]. При исследовании эффективности систем на основе Co,Al- и Ni,Al-смешанных оксидов работе [97], показано, что конверсия NO достигала 88 и 100 %, соответственно, при температуре 400 °С в среде пропана, пропилена и н-декана в присутствии кислорода. Высокую активность данных систем авторы связывают с высокой дисперсностью активного металла, что приводит к большой доле активных участков на поверхности добавки.

Системы на основе смешанных оксидов, содержащие марганец, обладают высокой каталитической активностью при низкотемпературном восстановлении оксидов азота с использованием NH<sub>3</sub> из-за их высокой окислительно-восстановительной способности, но обладают низкой устойчивостью к отравляющим газам. В работе [98] выполнено исследование Mn,Al-смешанных оксидов, модифицированных Cu, Ni и Co, для повышения их устойчивости к H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> и высоким температурам. Система на основе Co,Mn,Al-смешанных оксидов обладала высокой эффективностью удаления NO<sub>x</sub> ввиду хорошей дисперсности активных частиц на поверхности. Для данной системы отмечено увеличение содержания поверхностного и решеточного кислорода, что также способствует увеличению активности.

Дополнительным достоинством систем на основе смешанных оксидов является возможность удаления наряду с оксидами азота оксидов серы. При этом наличие Mg,Al-смешанных оксидов обеспечивает адсорбционную функцию добавки deSO<sub>x</sub>, а наличие окислительного компонента – оксида металла-модификатора обеспечивает протекание окислительно-восстановительных реакций с участием CO, NO и SO<sub>2</sub> [99, 100].

Таким образом, для получения систем на основе смешанных оксидов, обладающих эффективностью снижения концентрации оксидов азота в широком температурном

диапазоне и в условиях отсутствия внешних восстановителей, важными факторами являются природа оксида металла, его содержание и форма частиц. Метод синтеза систем на основе смешанных оксидов также оказывает влияние на их эффективность. Необходимо, чтобы выбранный метод синтеза способствовал созданию большого количества активных центров и их высокой дисперсности, тем самым повышая активность данных систем.

### 1.3.2 Системы на основе цеолитов

Помимо металлооксидных каталитических добавок большое внимание уделяется исследованию добавок на основе цеолитов, модифицированных металлами переходной валентности. Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, химический состав которых описывается следующей общей формулой  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ . В настоящее время известно больше пятидесяти природных и более ста синтетических видов цеолитов. Цеолиты со схожим строением каркаса объединяют в семейства, каждое из которых имеет свои особенности, что делает их ценными для различных промышленных, экологических и научных задач [9].

Цеолиты семейства пентасилов (MFI) характеризуются наличием пятичленных колец в структуре с пересекающимися каналами. Цеолиты данного типа имеют высокое содержание кремния, что делает их устойчивыми к высоким температурам и агрессивным средам. Они широко используются в нефтехимии для каталитического крекинга, изомеризации и синтеза ароматических соединений. Фожазиты (FAU) – семейство цеолитов с крупными каналами, что делает их идеальными для адсорбции и катализа. Известны цеолиты типа FER с двумерной системой пор, представляющими собой два типа перпендикулярно расположенных каналов. Особая система каналов с размерами близкими к размерам молекул способствует высокой селективности, называемой молекулярно-ситовым эффектом, что особенно полезно в процессах адсорбции и катализа [101-104].

Структура цеолитов представляет собой алюмосиликатный каркас, который состоит из тетраэдрически расположенных катионов кремния ( $Si^{4+}$ ) и алюминия ( $Al^{3+}$ ). Каждый из катионов окружен четырьмя анионами кислорода ( $O^{2-}$ ), которые соединяют два катиона связями Si-O и Al-O, распределяясь между тетраэдрами [105]. Тетраэдры  $(SiO_4)^{4-}$  и  $(AlO_4)^{5-}$  являются первичными строительными единицами, которые способны объединяться с соседними тетраэдрами через атомы кислорода с формированием вторичных строительных блоков. Вторичные строительные блоки в свою очередь связываются между собой, формируя различные виды уникальных двух- и трехмерных структур с сетью каналов. Структуры цеолитов типа FAU, MFI и FER представлены на рисунке 17.

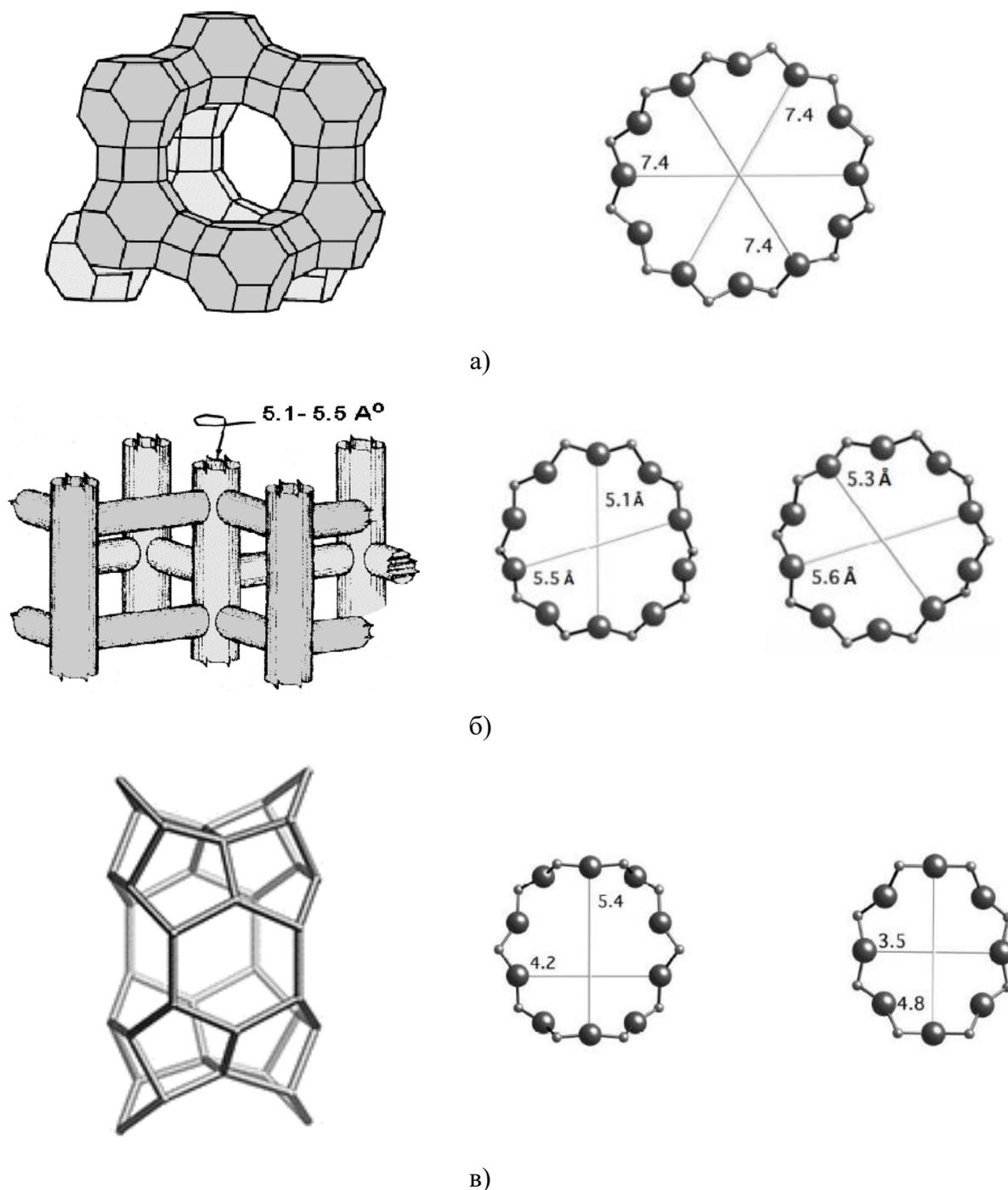


Рисунок 17 – Схематичное представление структуры и размера каналов для цеолитов: FAU (a); MFI (б) и FER (в).

Для получения систем на основе цеолитов, модифицированных различными металлами, наиболее распространёнными являются методы пропитки и ионного обмена. При модифицировании структура решетки цеолита остается прежней, но изменяются его каталитические свойства, за счет перераспределения кислотно-основных центров, и образования каталитических центров качественно другой природы [106].

Модификация цеолитов методом ионного обмена проводится при повышенной температуре с использованием водных растворов солей металлов. На эффективность протекания ионного обмена оказывают влияние такие параметры, как тип и модуль (отношение Si/Al) исходного цеолита, природа и размер модифицирующих катионов. Легче подвергаются ионному обмену цеолиты с доступными порами и низким модулем ввиду того, что отрицательный заряд, образованный тетраэдром  $[AlO_4]$  достаточно высокий, и требуется большее число катионов, чтобы уравновесить его [107]. Ионный обмен затрудняется с увеличением размера катиона-модификатора, так как затрудняется их проникновение в поры цеолита [108]. При использовании метода ионного обмена модификатор формируется в виде катиона в ионообменных позициях цеолита. В случае использования метода пропитки модификатор может скапливаться в каналах и полостях цеолита, образуя локальные оксидные или полиметаллические кластеры, а также крупные частицы на поверхности цеолитов, обладающие различной каталитической активностью.

Одной из первых, описанных в литературе систем на основе модифицированных цеолитов, направленных на снижение содержания оксидов азота, была система Cu/ZSM-5, проявляющая высокую активность восстановления NO до  $N_2$ . Степень превращения NO достигала 80 % при 300 °C в процессе селективного каталитического восстановления с использованием  $C_3H_6$ . Недостатками данной системы являлись чувствительность к отравлению  $SO_2$  и  $O_2$ , и деалюминирование каркаса цеолита в процессе реакции [109].

Напротив, цеолиты, модифицированные железом, обладают высокой активностью в процессе снижения содержания оксидов азота и более устойчивы в области высоких температур. Также железосодержащие цеолиты нечувствительны к другим компонентам, присутствующим в газах регенерации, а именно,  $SO_x$  и  $H_2O$ . Эффективность данных систем в восстановлении оксидов азота в присутствии аммиака может достигать 80 % [110].

Форма активных центров данных систем в реакции восстановления оксидов азота является ключевым вопросом исследований в последние несколько лет. В зависимости от метода приготовления и топологии каркаса цеолита в структуре могут образовываться несколько различных соединений Fe, обладающих различной активностью в данной реакции. Так в работах показано, что в структуре цеолита образуются как изолированные ионы железа [111-113], так и небольшие кластеры  $Fe_xO_y$  или биядерные соединения железа, соединённые кислородом  $[HO-Fe-O-Fe-OH]^{2+}$  и частицы  $Fe_2O_3$  [114, 115].

В работе [116] проведено сравнение образцов цеолитов различной топологии (MOR; USY; Beta и MFI), модифицированных железом. Была обнаружена высокая активность добавок Fe/MOR при восстановлении оксидов азота в среде аммиака. Авторы связывают высокую активность с высоким содержанием в данной системе изолированных ионов  $Fe^{3+}$ .

Наличие в составе цеолита кластеров  $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$  приводит к снижению активности ввиду сильной адсорбции  $\text{NH}_3$ . Известна работа [117] по исследованию цеолитов MFI; BEA, FAU, CHA и FER, различающихся размером и структурой каналов, модифицированных железом (рис. 18). Эффективность данных систем была исследована в процессе восстановления оксидов азота в среде аммиака. Их активность снижалась при изменении топологии цеолита с прямоканального типа на клеточный тип. Авторами была обнаружена линейная корреляция увеличения активности при увеличении содержания изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и снижения содержания частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе. Данное наблюдение подтверждает предположение об преимущественной активности изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в процессе восстановления оксидов азота, узкие клеточные структуры цеолита неблагоприятны для образования данных типов активных центров.

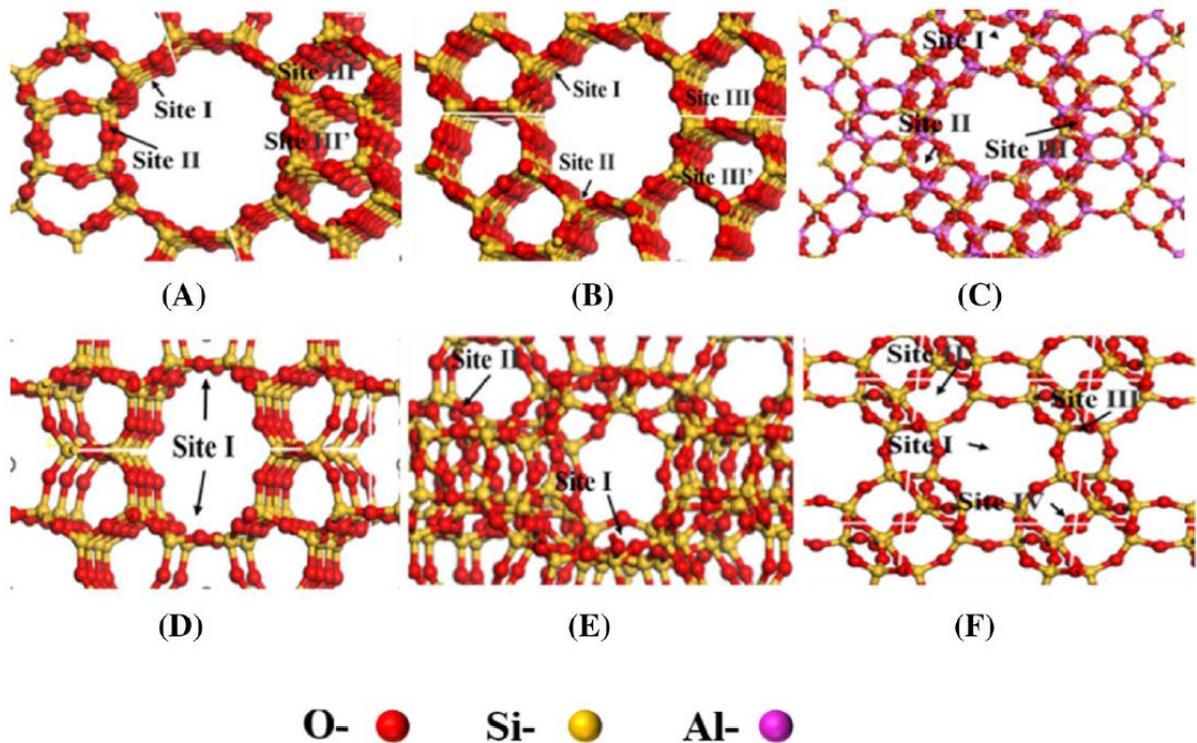


Рисунок 18 – Схематичное распределение ионов железа в цеолитах: (A) H-Beta, (B) H-ZSM-5, (C) H-Y, (D) H-ZSM-35, (E) H-MCM-22, (F) H-SSZ-13 [117].

Помимо изолированных центров  $\text{Fe}^{3+}$ , известно об активности биядерных соединений железа ( $[\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}]^{2+}$ ) в данной реакции, ввиду дополнительного образования адсорбированных активных форм кислорода [118, 119]. Изолированные ионы железа являются активными центрами для адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$  [120].

Моделирование больших молекулярных систем, к которым относятся цеолиты, позволяет описать структуру каталитически активного центра цеолита и провести оценку его стабильности. Используемые расчетные модели учитывают как сам активный центр, так

и его ближайшее окружение. Для описания цеолитов используются периодические (элементарная ячейка, которая периодически повторяется) и кластерные (фрагмент, выделенный из исходной кристаллической решетки цеолита) модели [121].

Комбинация узлов, колец и циклов определяет топологию каркаса и влияет на ближайшее окружение предполагаемого активного центра. Одним из ключевых параметров является распределение Al, описывающее соотношение двух или более атомов Al в каркасе, их расстояния и возможность взаимодействия соседних атомов Al при образовании активных центров. Распределение Al существенно влияет на образование и расположение активных центров и их взаимодействие (рис. 19). Поэтому оценка возможного расположения Al и образованных катионообменных центров является ответом на вопрос причины каталитической активности цеолитных систем [122].

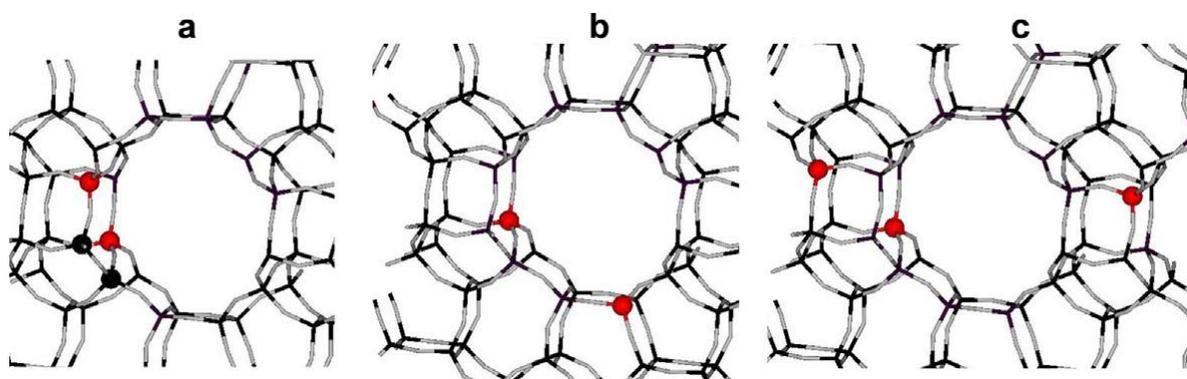


Рисунок 19 – Схематические изображения а) пар Al, б) близких неспаренных атомов Al и в) отдельных атомов Al [122].

Исследований об эффективности снижения концентрации оксидов азота при использовании систем на основе цеолитов, модифицированных железом, в условиях промышленной регенерации, высоких температур, отсутствии восстановителей и присутствии отравляющих газов в литературе не представлено. Также важным вопросом является влияние типа добавки и метода синтеза на активность добавок в данных условиях проведения процесса.

Поэтому, важным направлением является разработка систем на основе оксидных и цеолитных носителей, обладающих высокой эффективностью снижения концентрации оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга. Данные системы должны быть эффективны в условиях промышленной регенерации катализатора крекинга, а именно при высоких температурах и в отсутствии внешних восстановителей. К достоинствам систем на основе оксидных и цеолитных носителей можно отнести простой масштабируемый метод синтеза, стабильность в окислительной и гидротермальной средах в условиях промышленной регенерации.

## Заключение к главе 1

Разработка эффективных каталитических систем для снижения содержания оксидов азота в выбросах нефтеперерабатывающих производств имеет важное значение как с научной, так и с практической точки зрения, ввиду значительного негативного воздействия оксидов азота на окружающую среду и здоровье человека. В процессе регенерации катализатора каталитического крекинга азотистого сырья образуются оксиды азота, являющиеся причиной разрушения озонового слоя, кислотных дождей и несущие значительный вред здоровью человека.

Для снижения вредного воздействия соединений азота на процесс каталитического крекинга разработаны следующие подходы: предварительная гидроочистка сырья, адсорбция с помощью кислых твёрдых адсорбентов, экстракция с применением несмешивающегося растворителя, использование кислотных добавок и применение устойчивых к азоту катализаторов крекинга. Однако данные методы имеют ряд недостатков и не обеспечивают полного удаления азота из сырья. Подход, заключающийся в использовании каталитических добавок на этапе регенерации катализатора крекинга, является более перспективным ввиду малых капитальных затрат и высокой эффективности процесса.

Перспективными каталитическими системами являются цеолитсодержащие системы и добавки на основе смешанных оксидов. К достоинствам данных систем можно отнести простой масштабируемый метод синтеза, стабильность в окислительной и гидротермальной средах в условиях промышленной регенерации

Поэтому целью работы является установление закономерности образования оксидов азота в газах регенерации от состава сырья крекинга и разработка добавок на основе оксидных и цеолитных носителей, обеспечивающих снижение содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга.

В следующих главах представленной диссертационной работы изложены результаты исследования новых типов каталитических систем, направленных на снижение выбросов оксидов азота. Рассмотрены модифицированные цеолитсодержащие системы и системы на основе смешанных оксидов переходных металлов, синтезированные различными методами. Изучена эффективность синтезированных добавок в условиях, моделирующих промышленный процесс регенерации катализатора.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Синтез добавок к катализатору крекинга для снижения содержания оксидов азота

#### 2.1.1 Синтез добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов

Для модифицирования были выбраны три типа цеолита, а именно: фожазит (FAU) (марка CBV-712), ферриерит (FER) (марка CBV-CP914C) и MFI (марка CBV-2314) производства «Zeolyst International». Для исследуемых цеолитов силикатный модуль (соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) составлял 18, 20 и 23, соответственно. Удельная площадь поверхности составляла 400, 425 и 600  $\text{м}^2/\text{г}$  для FER, MFI и FAU, соответственно. Для получения добавок к катализатору крекинга модифицирование цеолитов проводилось методами пропитки и ионного обмена раствором азотнокислой соли железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а, «Panreac»). Модифицирование цеолитов методом пропитки проводилось путем смешения суспензии цеолита (твердое:жидкое=1:10) и необходимого количества раствора нитрата железа с последующей сушкой на распылительной сушилке Mini Spray Dryer B-290 («Buchi Labortechnik», Швейцария) при температуре 110 °С. Модифицирование цеолитов методом ионного обмена выполнялось путем смешения суспензии цеолита (соотношение твердое:жидкое=1:10) и необходимого объема раствора нитрата железа и выдерживании при температуре  $75 \pm 5$  °С в течение 3 ч. Все полученные образцы подвергались сушке при 100 °С и прокаливанию при 550 °С. Расчетное содержание металла-модификатора в цеолитах варьировалось от 0,5 до 2,5 мас. % в пересчете на оксид металла.

#### 2.1.2 Синтез добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов

Синтез добавок к катализатору крекинга на основе Me,Mg,Al-смешанных оксидов, где Me – Cu, Co, Fe, Mn, Ce и Sr проводился двумя методами. Первый метод включал использование в качестве осадителя мочевины ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) (ч.д.а, «Омскреактив») в гидротермальных условиях (температура 120 °С, давление 2,0 МПа). Схема синтеза представлена на рисунке 20.

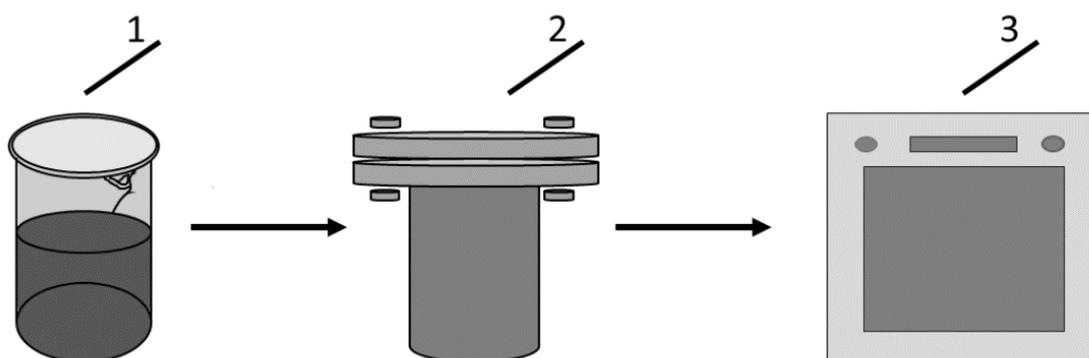


Рисунок 20 – Схема синтеза добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов с использованием мочевины 1 – раствор смеси солей; 2 – стальной автоклав; 3 – нагревательный блок.

Второй способ представлял собой традиционное карбонатно-щелочное осаждение. Схема установки представлена на рисунке 21. Для синтеза добавок вторым способом водный раствор, содержащий нитраты магния, алюминия и соответствующего модификатора, по каплям добавлялся в реакционную емкость, куда одновременно поступал раствор осадителя, содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , со скоростью, необходимой для поддержания pH на уровне 9,0 ед. Синтез проводился в течение 5 ч при температуре 60 °С, с последующим старением в течение 1 часа при температуре синтеза и дальнейшем старении в течение 18 ч при комнатной температуре.

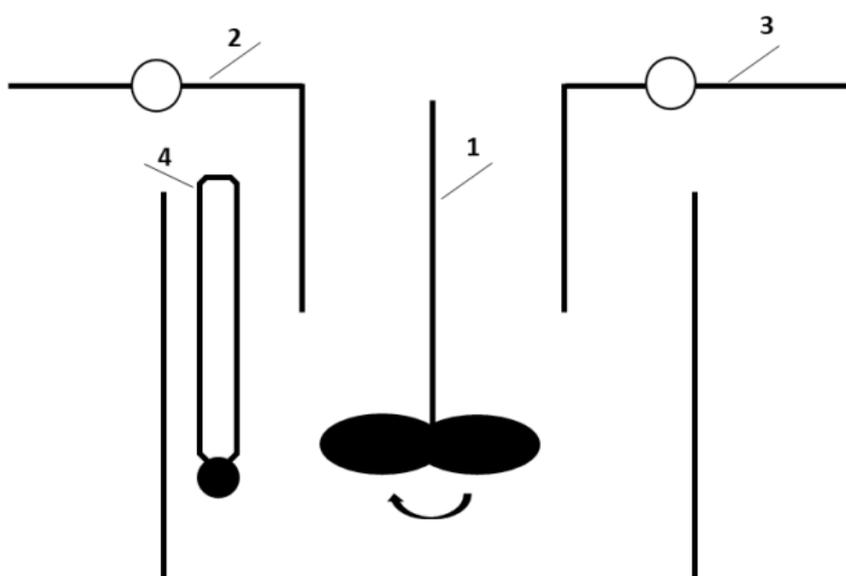


Рисунок 21 – Схема синтеза добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов методом соосаждения: 1 – механическая мешалка; 2 – раствор смеси солей; 3 – осадитель; 4 – pH-электрод с датчиком температуры.

Получившиеся в ходе синтеза первым и вторым методами осадки промывали, фильтровали, сушили при 100 °С в течение 12 ч и прокаливали при 700 °С. Расчетное содержание металлов-модификаторов в данных добавках варьировалось от 5 до 20 мас. % в пересчете на соответствующий оксид металла, при соотношении Mg:Al равном 6:1.

### *2.1.3 Синтез добавок к катализатору крекинга на основе оксида алюминия*

Исходный оксид алюминия, используемый в работе, был получен из суспензии гидроксида алюминия после гидротермальной обработки продукта термохимической активации глинозема, путем упаривания и формования. Фазовый состав полученного оксида алюминия представлен фазой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Насыпная плотность оксида алюминия составляла 0,649 г/мл, а площадь поверхности была равна 147 м<sup>2</sup>/г. Добавки к катализатору крекинга на основе MeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом пропитки по влагеомкости свежeproкаленного при 700 °С  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворами, содержащими металл-модификатор, при комнатной температуре. В качестве предшественников металлов-модификаторов были выбраны растворы азотнокислых солей. Далее образцы подвергались сушке при 100 °С и прокаливанию при 700 °С. Расчетное содержание металла-модификатора составляло 15,0 мас. % в пересчете на соответствующий оксид металла.

## **2.2 Исследование физико-химических свойств добавок к катализатору крекинга**

### *2.2.1 Исследование химического состава добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов*

Для определения химического состава образцов, навеску добавки на основе модифицированного цеолита смачивали водой и растворяли в смеси концентрированных фтороводородной и серной кислот в платиновых тиглях. При нагревании происходило удаление тетрафторида кремния, а сульфаты металлов растворяли в концентрированной соляной кислоте с последующим кипячением. Концентрацию натрия, алюминия и железа определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 («Shimadzu», Япония).

### *2.2.2 Исследование химического состава добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов*

Содержание металлов в добавках на основе смешанных оксидов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе PlasmaQuant («Analytik Jena», Германия). Навеску образца растворяли в соляной кислоте при нагревании. За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных измерений.

### *2.2.3 Исследование химического состава добавок к катализатору крекинга на основе оксидов металлов, нанесенных на оксид алюминия*

Определение содержания металлов-модификаторов в составе полученных добавок было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе PlasmaQuant («Analytik Jena», Германия) после их растворения в серной кислоте при нагревании. За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных измерений. Точность для трех повторных определений анализов составляла 1–2 %.

### *2.2.4 Исследование фазового состава*

Структурные свойства добавок изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводили на дифрактометре D8 Advance («Bruker AXS», Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $80^\circ$ . Шаг сканирования составлял  $0.05^\circ$ , время интегрирования сигнала – 3 с/точке. Фазовый состав образцов определяли с использованием Международной дифракционной базы данных ICDD PDF-2.

### *2.2.5 Исследование текстурных характеристик*

Для определения текстурных характеристик удельную поверхность  $\text{Me, Mg, Al}$ -смешанных оксидов измеряли одноточечным методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Сорбтометр («Катакон», Россия) при относительном давлении паров азота  $P/P_0 = 0,075$  и температуре 77,4 К. При расчете удельной поверхности принималось, что значение молекулярной площадки азота в заполненном монослое составляет  $0,162 \text{ nm}^2$ .

Для добавок на основе цеолитов исследование текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2020 («Micromeritics», США). Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Адсорбцию  $\text{N}_2$  проводили при  $-196^\circ\text{C}$ . Общий объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) измеряли методом адсорбции азота при относительном давлении паров азота  $P/P_0$ , близких к точке насыщения (от 0,990 до 0,998), погрешность определения не более 5 % отн. Размер пор определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

### *2.2.6 Исследование электронного состояния модификатора*

Определение координационного окружения металлов в составе добавок их исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Для этого образец помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм и записывали электронные спектры диффузного отражения в спектральном диапазоне 190–900 нм на спектрофотометре UV-2501PC («Shimadzu», Япония), снабженном приставкой диффузного отражения ISR-240A. В качестве стандарта отражения использовали  $\text{BaSO}_4$ . Полученные

спектры ЭСДО преобразовывали в спектры поглощения и окончательные данные представляли в координатах: Функция Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ) – волновое число.

### *2.2.7 Исследование восстанавливаемости металла*

Метод термопрограммируемого восстановления использовался для исследования характера восстановления металла из состава оксида. Эксперимент проводили с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem II 2920 («Micromeritics», США), снабженного детектором по теплопроводности. Навеску предварительно прокаленного при 550 °С образца нагревали в токе 5%  $H_2/Ar$  (25 см<sup>3</sup>/мин) со скоростью 10 °С/мин до 800 °С с записью профиля расхода водорода.

### *2.2.8 Исследование морфологии поверхности*

Исследование морфологии поверхности образцов проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV («JEOL», Япония), оснащенного спектрометром рентгеновского микроанализа INCAx-Act («Oxford Instruments», Великобритания) и используемого для определения элементного состава образцов (качественный и количественный анализ в диапазоне от бериллия до урана). Предварительно перед исследованием образцы наносились на углеродную подложку и в условиях вакуума на них была нанесена плёнка платины толщиной около 20 нм (установка для напыления плёнок JFC1600 («JEOL», Япония)). Это было выполнено с целью достижения оптимальной контрастности при получении электронно-микроскопических изображений и равномерного распределения заряда электронного пучка по поверхности частиц.

### *2.2.9 Исследование поверхности*

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на электронном микроскопе JEM-2100 («JEOL», Япония), имеющим разрешение по кристаллической решетке 0,14 нм, с ускоряющим напряжением 200 кВ, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 («Oxford Instruments», Великобритания). Анализ и компьютерную обработку электронно-микроскопических изображений выполняли с использованием программы Digital Micrograph «Gatan» и методики быстрого Фурье преобразования Fast Fourier Transform.

### *2.2.10 Проведение компьютерных расчетов*

Для цеолитов MFI, FER и FAU с помощью расчетных комбинаторных методов был проведен анализ расстояний между катионообменными центрами, а расстояний между парами узлов в этих центрах, в которых предполагается изоморфная замена кремния на алюминий. Исходные данные о структурах каркасов были получены из базы данных Международной ассоциации по цеолитам (IZA) [123], где представлены структуры и

точные параметры кристаллической решетки каждого типа. Для проведения анализа структуры каркасов цеолита была применена методология представления структуры цеолитов в виде направленного графа, в котором атом в каркасе является узлом графа, а химическая связь ребром графа [124]. Выполнен анализ пар узлов в графе, построенном на основе структуры каркаса цеолита, с целью выделения циклов. Анализ основан на предположении, что для любой пары узлов в каркасе цеолита существует цикл, в котором эти узлы присутствуют. Предполагается, что атомы кремния в этих парах узлов представляют собой положения для замещения атомов кремния на атомы алюминия [121]. Координаты катионообменных центров определялись как декартовы координаты середины расстояния между двумя рассматриваемыми узлами, в которых предполагается замещение кремния на алюминий. Для построения наиболее стабильной кластерной структуры железа в цеолите MFI геометрия была взята из работы [121]. Атомы кремния были заменены на алюминий, атом цинка в исходной структуре был заменен атомом железа. Геометрическая оптимизация структур железа была выполнена в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с учетом оптимизации геометрии комплексов переходных металлов, а также дисперсионной поправки нековалентных взаимодействий. В расчетах DFT учитывалось от 30 до 100 возбужденных состояний. Расчеты в рамках DFT были выполнены с использованием программного пакета ORCA 6.0.1.

### **2.3 Каталитический крекинг модельного и реального сырья**

Процесс каталитического крекинга проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора МАК-10 («Линтел», Россия) в соответствии с ASTM D 3907 при соотношении катализатор : сырье – 4, весовой скорости подачи сырья –  $30 \text{ ч}^{-1}$  и времени дозировки сырья – 30 секунд. Общий вид установки для проведения каталитических испытаний представлен на рисунке 22.

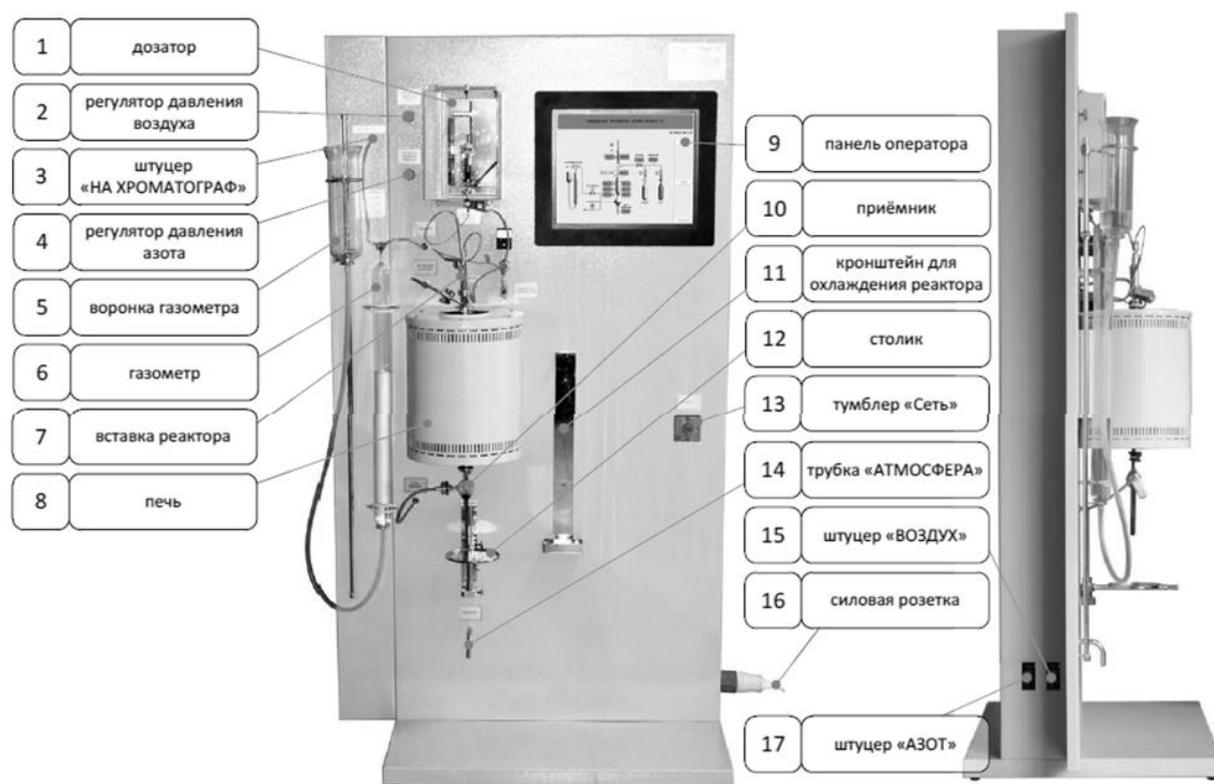


Рисунок 22 – Общий вид установки МАК-10.

Газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе ГХ-1000, снабженном капиллярной колонкой ( $\text{SiO}_2$ , 30 м × 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе GC2010 («Shimadzu», Япония) с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × 0.53 мм × 2.65 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили все жидкие углеводороды с температурой кипения менее 216 °С. Компонентный состав жидких продуктов определяли на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 («Shimadzu», Япония), оборудованном колонкой HP-1 ms (60 м × 0.25 мкм) и дополнительным пламенно-ионизационным детектором. Содержание коксовых отложений на катализаторе измеряли по потере массы при прокаливании образца катализатора на воздухе при 700 °С.

В работе использовали промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга (АО «Газпромнефть-ОМПЗ», г. Омск), синтезируемый на основе микрокристаллического цеолита Y, гидроксида алюминия, аморфного алюмосиликата и бентонитовой глины. Содержание оксидов редкоземельных элементов, натрия и железа в составе катализатора составляло 1,4, 0,45 и 1,5 мас. %, соответственно. Для катализатора крекинга и для исследуемых добавок фракция составляла 50-250 мкм.

Модельным сырьем крекинга являлся н-гексадекана (ч.д.а., «ЭКОС-1»). Температура крекинга модельного сырья составляла 507 °С. Для модельного сырья конверсию рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{мод}} = 100 - X_{\text{ост}}, \quad (1)$$

где  $X_{\text{мод}}$  – конверсия модельного соединения (мас. %);

$X_{\text{ост}}$  – доля непревращенного модельного соединения (мас. %).

В состав модельного сырья крекинга вводили 2000 ppm азота из 5 типов азотистых соединений: пиридин (Aldrich; 99,0 мас. %), н-бутиламин (Merck; 99,0 мас. %), пиррол (Alfa Aesar; 98,0 мас. %), индол (Acros Organics; 99,0 мас. %) и хинолин (Alfa Aesar; 97,0 мас. %).

Относительную конверсию модельного сырья в присутствии азотсодержащих соединений рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{отн}} = X_{\text{мод+добN}} / X_{\text{мод}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $X_{\text{отн}}$  – относительная конверсия модельного сырья (мас. %);

$X_{\text{мод+добN}}$  – конверсия модельного сырья с добавкой азотсодержащего соединения (мас. %);

$X_{\text{мод}}$  – конверсия модельного сырья без добавок (мас. %).

В качестве реального сырья крекинга были выбраны 4 типа сырья, а именно остаток гидрокрекинга (ОГК), гидроочищенный вакуумный газойль (ГОВГ), негидроочищенный вакуумный газойль (НГВГО) и смешанное сырье, содержащее 20 мас. % мазута и 80 мас. % НГВГО. Выбор указанных соединений обусловлен различной степенью гидрооблагораживания и отличиями в групповом составе. Температура крекинга реального сырья составляла 527 °С.

В каждое сырье дополнительно вводили азотсодержащие соединения: хинолин, являющийся азотистым основанием, и индол, имеющий в структуре нейтральный атом азота, в количестве 1500 ppm, в пересчете на азот.

Конверсию (X) реального сырья рассчитывали по формуле:

$$X = 100 - \text{ЛГ} - \text{ТГ}, \quad (3)$$

где X – конверсия реального сырья (%);

ЛГ – выход легкого газойля (фракция 216-350 °С) (мас. %);

ТГ – выход тяжелого газойля (фракция 350 °С – к.к.) (мас. %).

Характеристики сырья представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики используемого сырья

Наименование показателя	Остаток гидрокрекинга	Гидроочищенный вакуумный газойль	Негидроочищенный вакуумный газойль	Мазут
Плотность при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	0,85	0,89	0,91	0,97
Массовая доля общей серы, ppm	150	240	8260	9870
Массовая доля азота, ppm	140	480	1025	2440
Фракционный состав, °С				
- н.к.	288	297	324	
- 10 %	348	365	372	278
- 50 %	414	434	447	362
- 90 %	490	513	519	474
- 98 %	523	553	545	586
Коксуемость, мас. %	0,02	0,02	0,26	5,5
Парафино-нафтеновые, мас. %	90,5	61,4	43,3	30,2
Ароматические, мас. %	9,5	38,6	56,7	69,3

#### 2.4 Исследование каталитической активности добавок к катализатору крекинга

Окислительную регенерацию закоксованного катализатора крекинга проводили на лабораторной установке проточного типа при 700 °С в кварцевом реакторе с псевдоожиженным слоем в среде воздуха. Установка включала в себя блок подачи газов, реакторный блок и блок анализа газов [125]. Время регенерации закоксованных катализаторов крекинга составляло 15 мин при расходе воздуха – 100 мл/мин.

Концентрацию NO<sub>x</sub> и СО в газах регенерации непрерывно определяли с помощью газоанализатора «АНКАТ-410» («Аналитприбор», Россия), диапазон измерения NO<sub>x</sub> и СО – от 0 до 2000 ppm.

Было выполнено изучение состава газов регенерации (концентрация NO<sub>x</sub> и СО) для закоксованных катализаторов крекинга модельного и реального сырья в отсутствии добавок. Навеска закоксованного катализатора составляла 500 мг.

Для изучения каталитической активности добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов азота навеску закоксованного катализатора крекинга НГВГО (навеска 500 мг) смешивали с промышленной добавкой дожига СО (КО-10, 0,05 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в количестве 1,0 мас. % и исследуемыми добавками в количестве 2,5 мас. %. Добавка дожига СО позволяет снижать концентрацию монооксида углерода на 99,4 %, но провоцирует увеличение выбросов оксидов азота в более чем 3 раза. Поскольку использование добавки дожига СО является обязательным при промышленной регенерации, в данных исследованиях добавка дожига СО также была использована в каждом эксперименте [51]. Схема лабораторной установки для регенерации катализатора крекинга представлена на рисунке 23.

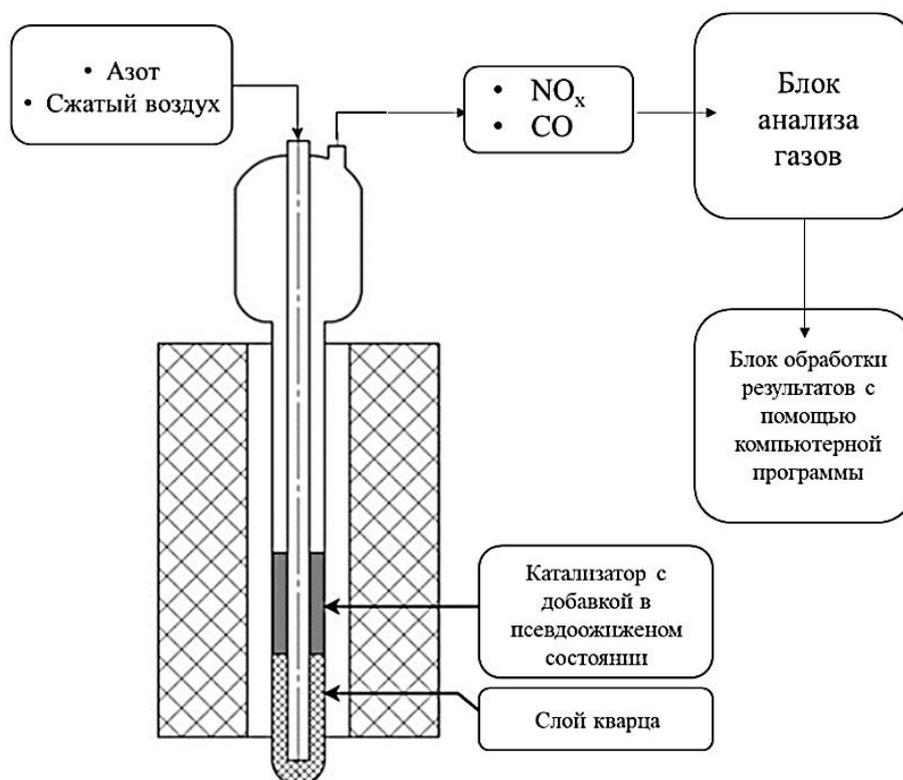


Рисунок 23 – Схема установки регенерации катализатора крекинга.

Эффективность действия добавок к катализатору крекинга оценивали, как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки deNO<sub>x</sub> к концентрации оксидов азота без использования добавки deNO<sub>x</sub> и рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{E}(\%) = \left(1 - \frac{N_{КС}}{N_{БК}}\right) * 100\%,$$

где  $\mathcal{E}$  – эффективность действия добавки к катализатору крекинга в снижении выбросов оксидов азота (%);  $N_{КС}$  – концентрация NO<sub>x</sub> при регенерации катализатора, содержащего добавку deNO<sub>x</sub> (%);  $N_{БК}$  – концентрация NO<sub>x</sub> при регенерации закоксованного катализатора без добавки deNO<sub>x</sub> (%).

### Глава 3. Влияние природы азотистых соединений на крекинг и состав газов регенерации

#### 3.1 Влияние природы азотистых соединений в составе модельного сырья на крекинг и состав газов регенерации

Выполнено исследование влияния основных и нейтральных азотистых соединений в составе модельного сырья (гексадекан) на материальный баланс крекинга и состав газов регенерации. Для этого был выполнен крекинг азотсодержащего модельного сырья (гексадекан, содержащий 2000 ppm в пересчете на азот из 5 типов азотистых соединений: пиридин, бутиламин, пиррол, индол, и хинолин) Результаты материального баланса крекинга сырья, содержащего азотистые соединения, представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты каталитических испытаний модельного сырья (гексадекан), содержащего азотистые соединения в количестве 2000 ppm в пересчете на азот

Наименование	Сырье крекинга					
	н-Гексадекан	н-Бутиламин	Индол	Пиррол	Хинолин	Пиридин
Выход продуктов, мас. %:						
С <sub>1</sub> -С <sub>4</sub> парафиновые	4,8	5,7	2,4	3,1	1,5	1,4
С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> олефиновые	4,9	6,7	5,2	3,8	2,4	2,5
Бензин (н.к. – 216 °С)	4,3	5,3	7,5	4,7	4,7	5,5
Легкий газойль (216 – 350 °С)	83,3	80,1	82,1	85,9	88,6	88,8
Коксовые отложения	2,7	2,3	2,7	2,5	2,9	1,8
Конверсия	22,1	19,9	17,9	14,1	11,4	11,2

Согласно полученным каталитическим данным, соединения, содержащие основной атом азота и обладающие ароматической структурой (хинолин и пиридин), оказывают большее отравляющее влияние на активность катализатора. В присутствии данных основных азотистых соединений конверсия снизилась на 48,4-49,3 % отн. (с 22,1 мас. %, до 11,4-11,2 мас. %). Присутствие ароматических соединений с нейтральным атомом азота,

индола и пиррола, привело к снижению конверсии сырья 17,9 и 14,1 мас. % соответственно. Следует отметить, что присутствие основных азотистых соединений приводило к снижению выходов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> фракций, ввиду блокировки кислотных центров катализатора.

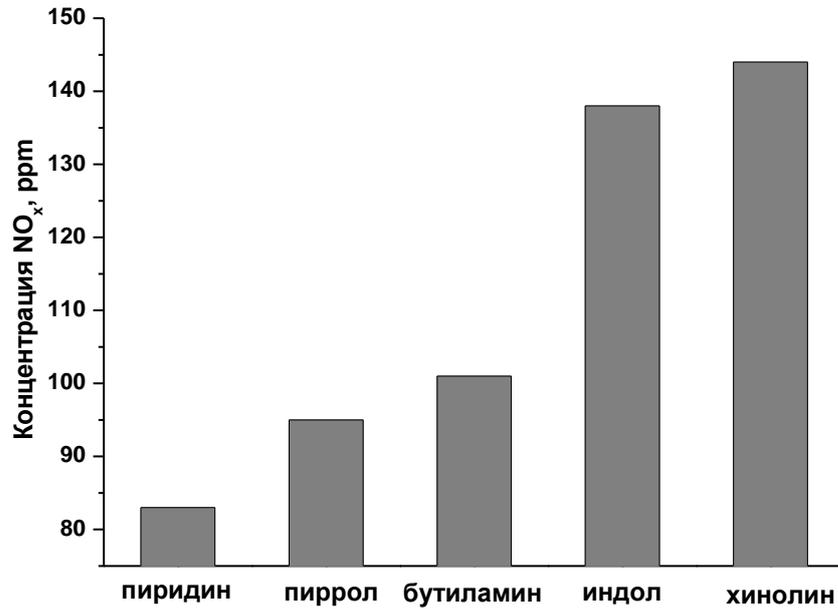
При оценке состава газов регенерации закоксованных катализаторов крекинга установлена зависимость увеличения концентрации NO<sub>x</sub> при регенерации катализатора крекинга сырья, содержащего азотистые соединения с большей основностью и молекулярной массой. Состав газов регенерации катализатора крекинга модельного сырья (гексадекан, содержащий 2000 ppm в пересчете на азот из 5 типов азотистых соединений: пиридин, бутиламин, пиррол, индол, и хинолин) представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав газов регенерации катализатора крекинга модельного сырья (гексадекан), содержащего азотистые соединения, в количестве 2000 ppm в пересчете на азот

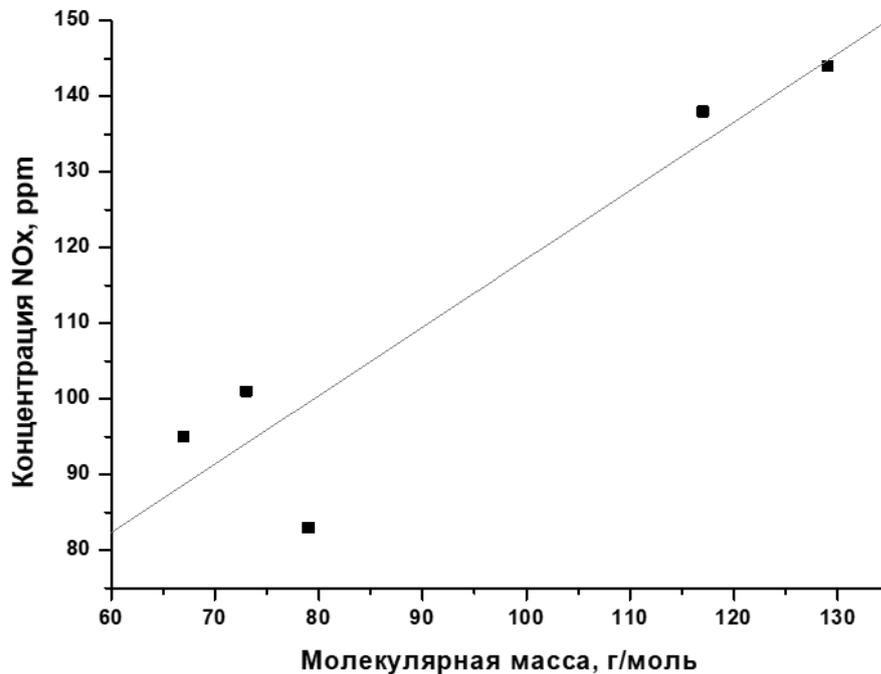
Сырье крекинга	M, г/моль	Концентрация отходящих газов, ppm	
		CO	NO <sub>x</sub>
н-гексадекан	226	317	-
+ н-Бутиламин	73	182	101
+ Индол	117	989	138
+ Пиррол	67	294	95
+ Хинолин	129	705	144
+ Пиридин	79	152	83

При регенерации катализатора после крекинга н-гексадекана, не содержащего азотистого соединения, в составе газов регенерации был обнаружен только монооксид углерода с концентрацией 317 ppm. Концентрация NO<sub>x</sub> при регенерации катализаторов крекинга сырья, в котором присутствуют азотистые соединения с низкой молекулярной массой (пиридин, пиррол и бутиламин), составляла 83, 95 и 101 ppm. Присутствие в сырье крекинга индола и хинолина (обладающих наибольшей молекулярной массой) приводило к увеличению концентрации оксидов азота на 31 – 42 % отн. – до 138 и 144 ppm

соответственно. Зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  при регенерации катализатора крекинга сырья, содержащего азотистые соединения, представлена на рисунке 24, а.



(a)



(б)

Рисунок 24 – Концентрация  $\text{NO}_x$  при регенерации катализатора крекинга модельного сырья гексадекан, содержащий 2000 ppm в пересчете на азот из 5 типов азотистых соединений: пиридин, бутиламин, пиррол, индол, и хинолин (а) и зависимость содержания  $\text{NO}_x$  в газах регенерации от состава сырья

Установлена зависимость содержания  $\text{NO}_x$  в газах регенерации катализатора крекинга сырья, содержащего азотистые соединения. Показано, что присутствие в сырье крекинга азотистых соединений с высокой молекулярной массой приводит к образованию большого количества оксидов азота в газах регенерации. Коэффициент корреляции составляет 0,93 (рис. 24, б). Таким образом, установлено, что чем выше молекулярная масса азотистого соединения, тем сильнее его отравляющее действие, а именно сильнее снижается конверсия и повышается концентрация  $\text{NO}_x$  в газах регенерации. Вероятно, при крекинге гексадекана, являющегося сильным [H]-донором, и основные, и нейтральные азотистые соединения подвергаются гидрированию, что приводит к нивелированию их основных свойств [31, 51].

Реальное сырье крекинга имеет гораздо более сложный химический состав. Помимо разнообразных азотсодержащих соединений нейтральной и основной природы, например, алифатических аминов, гетероциклических пиррольных и пиридиновых соединений, присутствуют различные сера- и кислородсодержащие соединения. Которые оказывают влияние как на процесс крекинга, так и на состав косовых отложений. Поэтому состав отходящих газов регенерации катализатора крекинга реального сырья имеет более сложный характер. В следующем разделе будут представлены результаты исследования крекинга и состава газов регенерации для четырех типов сырья крекинга, различающихся химическим и фракционным составом.

### **3.2 Влияние типа сырья крекинга на состав продуктов и газов регенерации**

#### **3.2.1 Исследование влияния типа сырья и азотистых соединений на процесс каталитического крекинга**

Проведено исследование влияния состава сырья и степени его гидрооблагораживания на выход продуктов крекинга и конверсию исходного сырья. Были выбраны 4 типа реального сырья, различающегося химическим и фракционным составом (табл. 1). Содержание азотистых соединений составляло 140; 480; 1025 и 2437 ppm, для сырья ОГК, ГОВГ, НГВГО и смешанного сырья, соответственно. Для всех испытаний был использован стандартный катализатор крекинга, описанный в пункте 2.3. Результаты каталитических испытаний и материальный баланс крекинга различного сырья представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс крекинга реального сырья с различной степенью гидрооблагораживания

Наименование	Сырье крекинга			
	ОГК	ГОВГ	НГВГО	20% Мазут + 80% НГВГО
Выход продуктов, мас. %:				
Содержание азотистых соединений, ppm	140	480	1025	2437
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> парафиновые	13,0	11,1	10,6	9,6
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> олефиновые	16,7	12,8	12,4	12,4
Бензин (н.к. – 216 °С)	57,6	54,7	51,2	50,2
Легкий газойль (216 – 350 °С)	5,9	12,6	14,2	14,4
Тяжелый газойль (350 °С – к.к.)	2,0	3,7	4,7	5,8
Коксовые отложения	4,8	5,1	6,9	7,6
Конверсия	92,1	83,8	81,1	79,8

Согласно представленным результатам, видно, что при крекинге ОГК наблюдаются максимальные значения конверсии, выхода бензина и олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, равные 92,1, 57,6 и 16,7 мас. %, соответственно. При этом образование коксовых отложений не превышает 4,8 мас. %. При снижении глубины гидрооблагораживания наблюдается снижение конверсии и выхода продуктов крекинга. При крекинге гидроочищенного вакуумного газойля (ГОВГ) конверсия сырья составляет 83,8 мас. %, при этом выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> снижается до 12,8 мас. %, содержание коксовых отложений на катализаторе увеличивается до 5,1 мас. %. Конверсия сырья НГВГО составляет 81,1 мас. %. Выход бензина и олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> составляет 51,2 и 12,4 мас. %, соответственно. Для смешанного сырья наблюдается наименьшее значение конверсии, равное 79,8 мас. %. При крекинге данного сырья образуется максимальное количество коксовых отложений, достигающее 7,6 мас. %.

В каждый тип сырья были дополнительно введены азотистые соединения, обладающие наибольшим отравляющим влиянием, а именно: хинолин и индол, в

количестве 1500 ppm, в пересчете на азот. Результаты, полученные при исследовании крекинга модельного сырья в присутствии азотистых соединений, получили подтверждение при исследовании крекинга различных типов реального сырья, различающегося групповым химическим составом, материальный баланс которого представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс крекинга различного сырья, содержащего хинолин и индол, в количестве 1500 ppm

Наименование	Сырье крекинга			
	ОГК	ГОВГ	НГВГО	20% Мазут + 80% НГВГО
Индол 1500 ppm, в пересчете на азот				
С <sub>1</sub> -С <sub>4</sub> парафиновые	11,1	9,3	8,6	8,9
С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> олефиновые	16,3	12,0	11,6	12,0
Бензин (н.к. – 216 °С)	53,1	52,7	50,3	47,9
Легкий газойль (216 – 350 °С)	8,1	13,7	15,4	15,7
Тяжелый газойль (350 °С – к.к.)	5,4	5,1	6,5	7,0
Коксовые отложения	6,0	7,2	7,6	8,5
Конверсия	86,5	81,2	78,1	77,3
Хинолин 1500 ppm, в пересчете на азот				
С <sub>1</sub> -С <sub>4</sub> парафиновые	10,0	9,1	7,9	8,4
С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> олефиновые	13,4	11,7	11,3	11,6
Бензин (н.к. – 216 °С)	46,6	46,7	42,9	41,5
Легкий газойль (216 – 350 °С)	9,4	14,8	17,4	17,3
Тяжелый газойль (350 °С – к.к.)	16,0	11,9	14,2	13,9
Коксовые отложения	4,6	5,8	6,3	7,3
Конверсия	74,6	73,3	68,4	68,8

Согласно представленным данным, присутствие азотистых соединений в составе сырья приводит к снижению конверсии и выхода бензина крекинга. Показано, что хинолин проявляет отравляющее влияние большей степени. Так, при введении индола в сырье наблюдается снижение конверсии сырья на 2,5 – 5,6 мас. % и снижению выхода бензина на 0,9 – 4,5 мас. %. При крекинге тяжелого смешанного сырья, содержащего мазут, НГВГО и индол, образуется наибольшее количество коксовых отложений, равное 8,5 мас. %.

Присутствие хинолина, обладающего основными свойствами, вызывает наиболее сильное снижение конверсии от 10,5 до 17,5 мас. %. Для сырья ОГК, содержащего всего 140 ppm азотистых соединений в исходном составе, введение 1500 ppm приводит к снижению конверсии на 17,5 мас. %. Наблюдается снижение выхода  $C_2$ - $C_4$  олефинов (рис. 25). Это связано с тем, что хинолин обладает наибольшей отравляющей способностью при крекинге углеводородов ароматического ряда, являющихся слабыми донорами водорода [31].

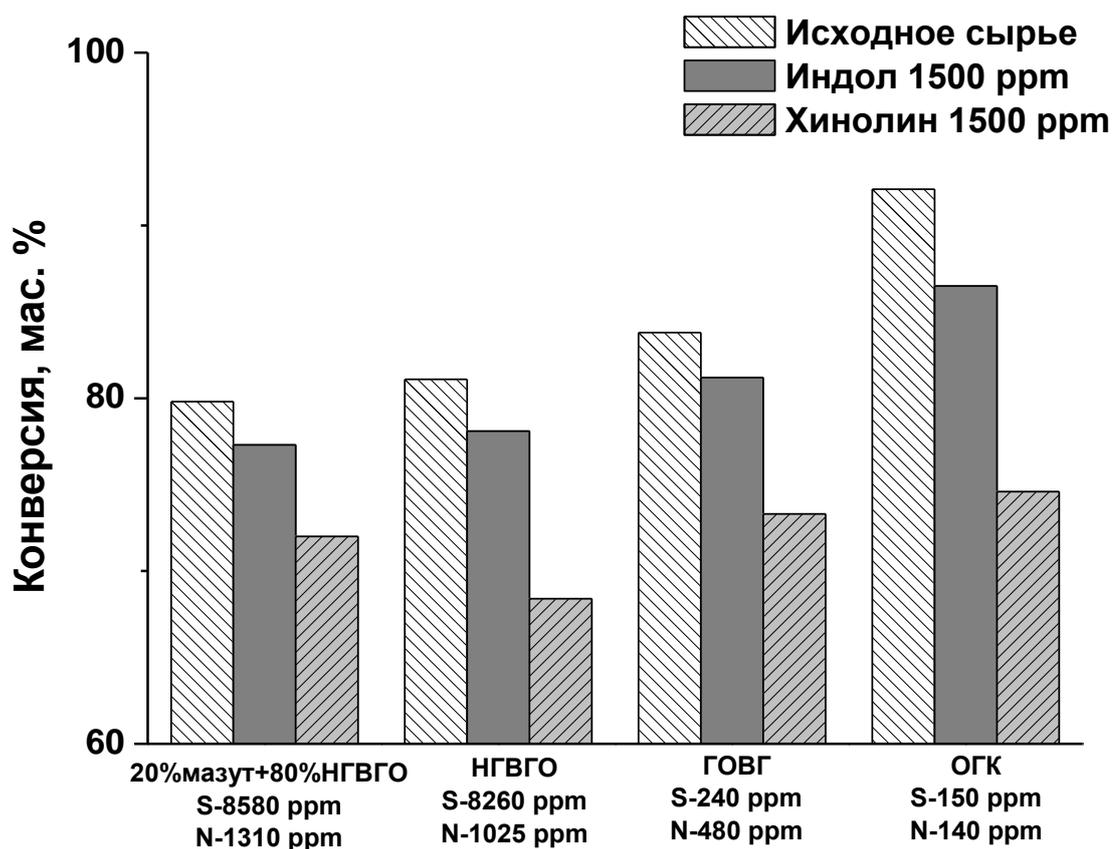


Рисунок 25 – Зависимость конверсии сырья крекинга, отличающегося степенью гидроочистки, в чистом виде и с добавлением 1500 ppm N из индола и хинолина

Таким образом, показано, что использование в каталитическом крекинге сырья с низкой степенью гидрооблагораживания приводит к меньшей конверсии сырья и большему

содержанию коксовых отложений на катализаторе. Далее в данной работе проведено исследование влияния состава различных типов сырья и присутствия азотсодержащих соединений на процесс регенерации катализатора крекинга и состав дымовых газов.

### 3.2.2 Исследование влияния типа сырья и азотистых соединений на процесс регенерации катализатора крекинга

При регенерации катализатора крекинга различных типов сырья, не содержащих дополнительно введённых азотистых соединений, концентрация оксидов азота сильно зависела от состава сырья. Так для сырья ОГК, содержащего наименьшее исходное количество азота (140 ppm), содержание  $\text{NO}_x$  в газах регенерации не превышало 25 ppm. При снижении глубины гидрооблагораживания содержание  $\text{NO}_x$  в газах регенерации увеличивалось. Так, для сырья ГОВГ, для которого исходное количество азота составляло азота 480 ppm, концентрация  $\text{NO}_x$  в процессе регенерации достигало 84 ppm. Наибольшая концентрация  $\text{NO}_x$  в газах регенерации, равная 173 ppm, наблюдалась для смешанного сырья. Больше содержание коксовых отложений и концентрация  $\text{NO}_x$  связаны с большей долей основных азотистых соединений в смешанном сырье, чем в сырье ОГК, прошедшем стадию гидроочистки (рис. 26).

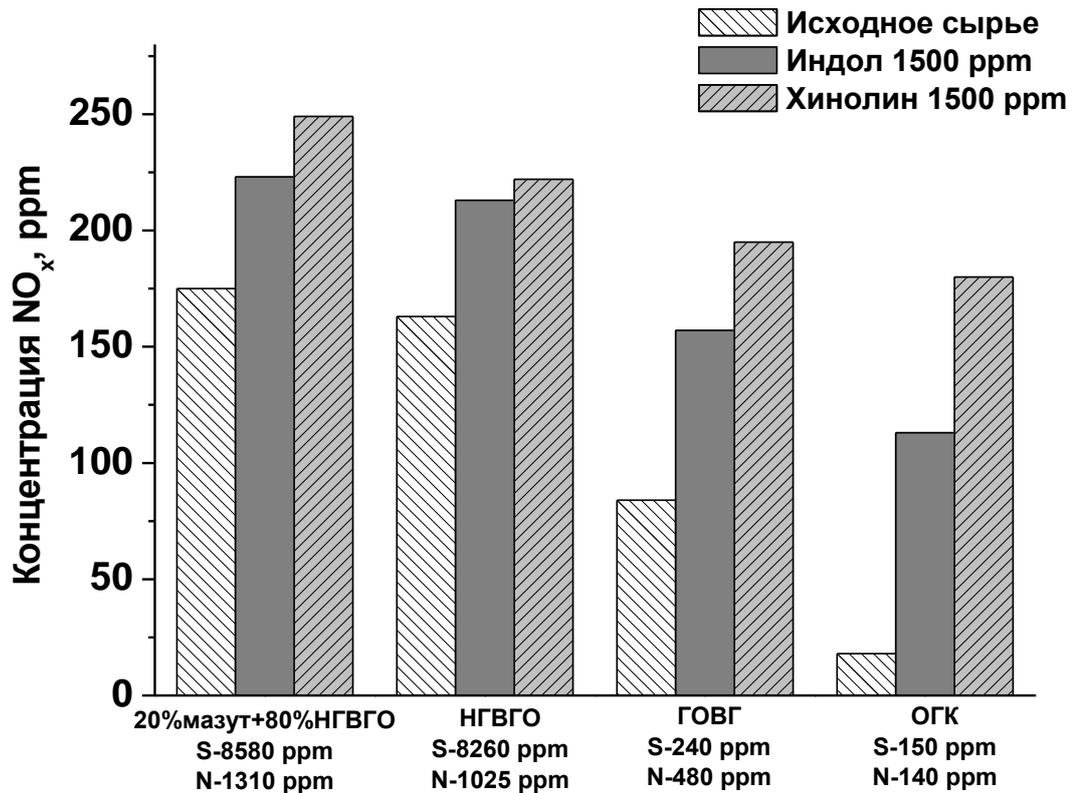


Рисунок 26 – Содержание  $\text{NO}_x$  в составе газов регенерации катализатора крекинга сырья, отличающегося степенью гидроочистки, в чистом виде и с добавлением 1500 ppm N из индола и хинолина

При регенерации катализаторов крекинга сырья, содержащего азотистое основание (хинолин), наблюдалось большее образование оксидов азота, по сравнению с данными показателями для катализатора крекинга сырья, содержащего индол, обладающего нейтральными свойствами. В присутствии индола в сырье крекинга, концентрация  $\text{NO}_x$  в газах регенерации увеличивалась на 21,5 – 84,1 % отн., а при регенерации катализатора крекинга сырья, содержащего хинолин, увеличение выбросов  $\text{NO}_x$  достигало почти 90,0 % отн. [125].

В работе установлено, что использование в каталитическом крекинге сырья с низкой степенью гидрооблагораживания и содержащего основные азотистые соединения приводит не только к меньшей конверсии сырья и большему содержанию коксовых отложений на катализаторе, но и к большей концентрации оксидов азота в газах регенерации катализатора.

В промышленных условиях регенерации катализатора крекинга применяют специальные добавки, способствующие снижению концентрации выбросов  $\text{CO}$ . Выполнено изучение состава газов регенерации закоксованного катализатора крекинга НГВГО в условиях, моделирующих промышленный процесс регенерации. При регенерации катализатора крекинга НГВГО, не содержащего дополнительно введенных азотистых соединений, суммарная концентрация  $\text{CO}$  в газах регенерации достигала почти 8000 ppm, а выбросы  $\text{NO}_x$  не превышали 75 ppm. Образование  $\text{NO}_x$  почти не наблюдалось в начале горения, ввиду присутствия большого количества  $\text{CO}$ . Уменьшение концентрации  $\text{CO}$  в процессе регенерации приводило к увеличению количества образующихся оксидов азота [51]. Полученные зависимости согласуются с литературными данными [35, 73].

График зависимости образования газов в регенерации от времени представлен на рисунке 27.

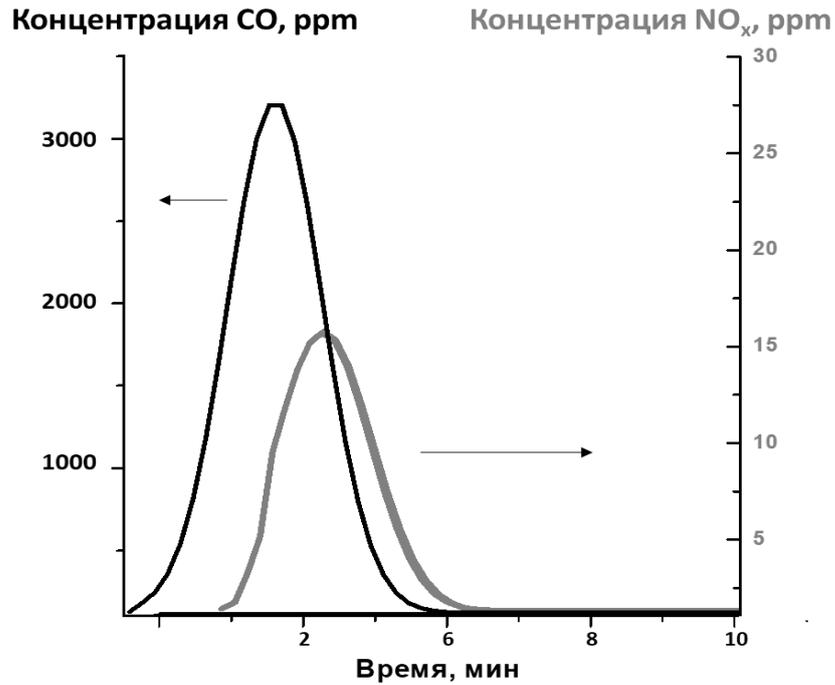


Рисунок 27 – Концентрации газов CO и NO<sub>x</sub> в процессе регенерации.

Введение к закоксованному катализатору крекинга добавки дожига CO (КО-10) в количестве 1,0 мас. % позволило снизить выбросы CO на 99,4 % отн. до значения 44 ppm. Однако наблюдалось значительное увеличение выбросов NO<sub>x</sub> до значения 262 ppm (рис. 28).

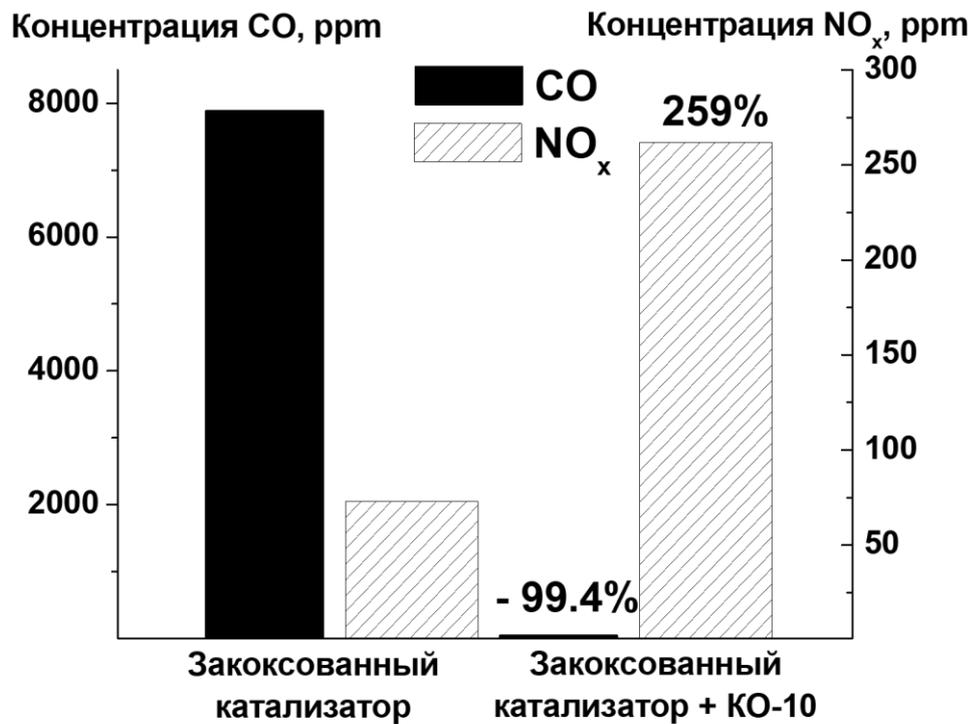


Рисунок 28 – Содержание CO и NO<sub>x</sub> в составе газов регенерации катализатора крекинга и с использованием добавки дожига CO

При дальнейших исследованиях состава газов регенерации в данной работе загружаемая в реактор смесь представляла собой систему «закоксованный катализатор + добавка дожига CO + исследуемая добавка снижения выбросов NO<sub>x</sub>». Во всех экспериментах выбросы CO, при использовании добавки КО-10, находились в диапазоне от 44 до 50 ppm. Полученные результаты показывают крайнюю важность разработки и применения комплекса добавок к катализатору крекинга для уменьшения концентрации не только монооксида углерода, но и оксидов азота, которым посвящена четвертая глава.

### Заключение к главе 3

Установлено, что присутствие азотистых соединений в сырье каталитического крекинга оказывает существенное влияние как на материальный баланс крекинга, так и на состав продуктов регенерации. Выполнено исследование влияния присутствия основных и нейтральных азотистых соединений (хинолин, пиридин, индол, пиррол и бутиламин) на материальный баланс модельного сырья крекинга (гексадекан) и состав газов регенерации. Анализ каталитических данных показал, что наибольшее снижение активности катализатора наблюдается в присутствии основных соединений: хинолина и пиридина. Так, в присутствии хинолина и пиридина конверсия н-гексадекана снизилась с 22,1 мас. % до 11,4 и 11,2 мас. %, соответственно. При сравнении с влиянием нейтральных азотистых соединений, индол вызвал уменьшение конверсии до 17,9 мас. %, а пиррол – до 14,1 мас. %. Установлена зависимость увеличения содержания  $\text{NO}_x$  в газах регенерации катализатора крекинга сырья, содержащего азотистые соединения с высокой молекулярной массой.

В работе показано влияние добавок дожига  $\text{CO}$ , направленных на снижение выбросов монооксида углерода, на образование оксидов азота в процессе регенерации катализатора крекинга. Применение таких добавок позволяет уменьшить содержание монооксида углерода в отходящих газах почти на 99 %, однако приводит к увеличению выбросов оксидов азота в более чем 3 раза.

Согласно результатам проведенных исследований, очевидна необходимость разработки и применения добавок к катализатору крекинга, снижающих выбросы оксидов азота в атмосферу при регенерации катализатора. В следующей главе будут представлены результаты исследования физико-химических свойств добавок к катализатору крекинга на основе  $\text{Me}, \text{Mg}, \text{Al}$ -смешанных оксидов и модифицированных цеолитов, и их каталитических свойств в процессе снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга в условиях моделирующего промышленный процесс регенерации.

## Глава 4. Добавки к катализатору крекинга на основе смешных оксидов и модифицированных цеолитов для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации

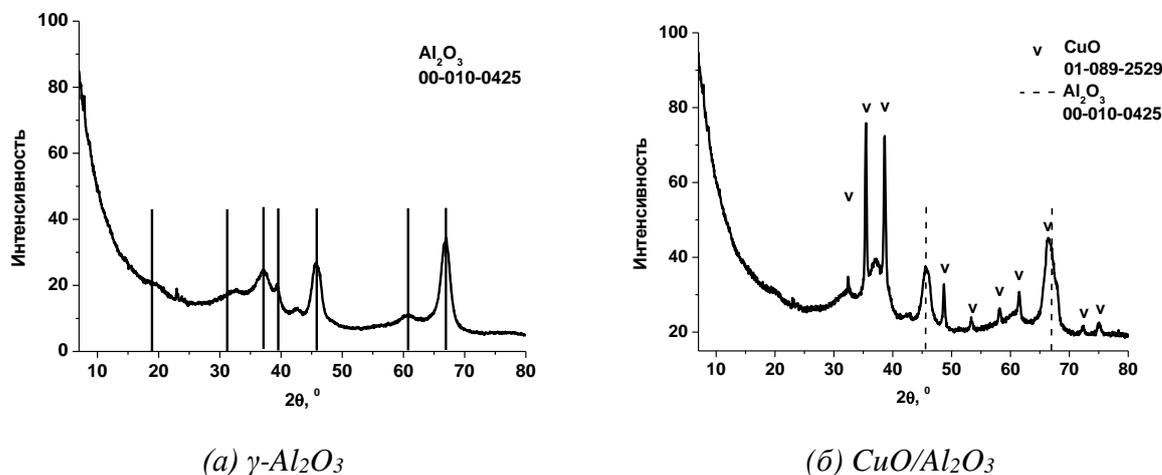
### 4.1.1 Исследование добавок к катализатору на основе оксида алюминия

Для исследования влияния природы предшественника были синтезированы добавки к катализатору крекинга, содержащие нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксиды металлов-модификаторов, методом пропитки. Методика приготовления добавок представлена в пункте 2.1.3. Содержание металла-модификатора, определенное методом АЭС-ИСП, для синтезированных образцов и их текстурные характеристики представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание металла-модификатора и текстурные характеристики для образцов на основе  $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Добавка	Содержание $\text{MeO}_x$ , мас. %	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	147
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,7	126
$\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,5	114
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	14,4	132
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	13,1	109
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	14,2	123
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	14,1	119

Фазовый состав исходного носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и синтезированных образцов  $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ , прокаленных при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , был исследован методом РФА. Полученные результаты представлены на рисунке 29.



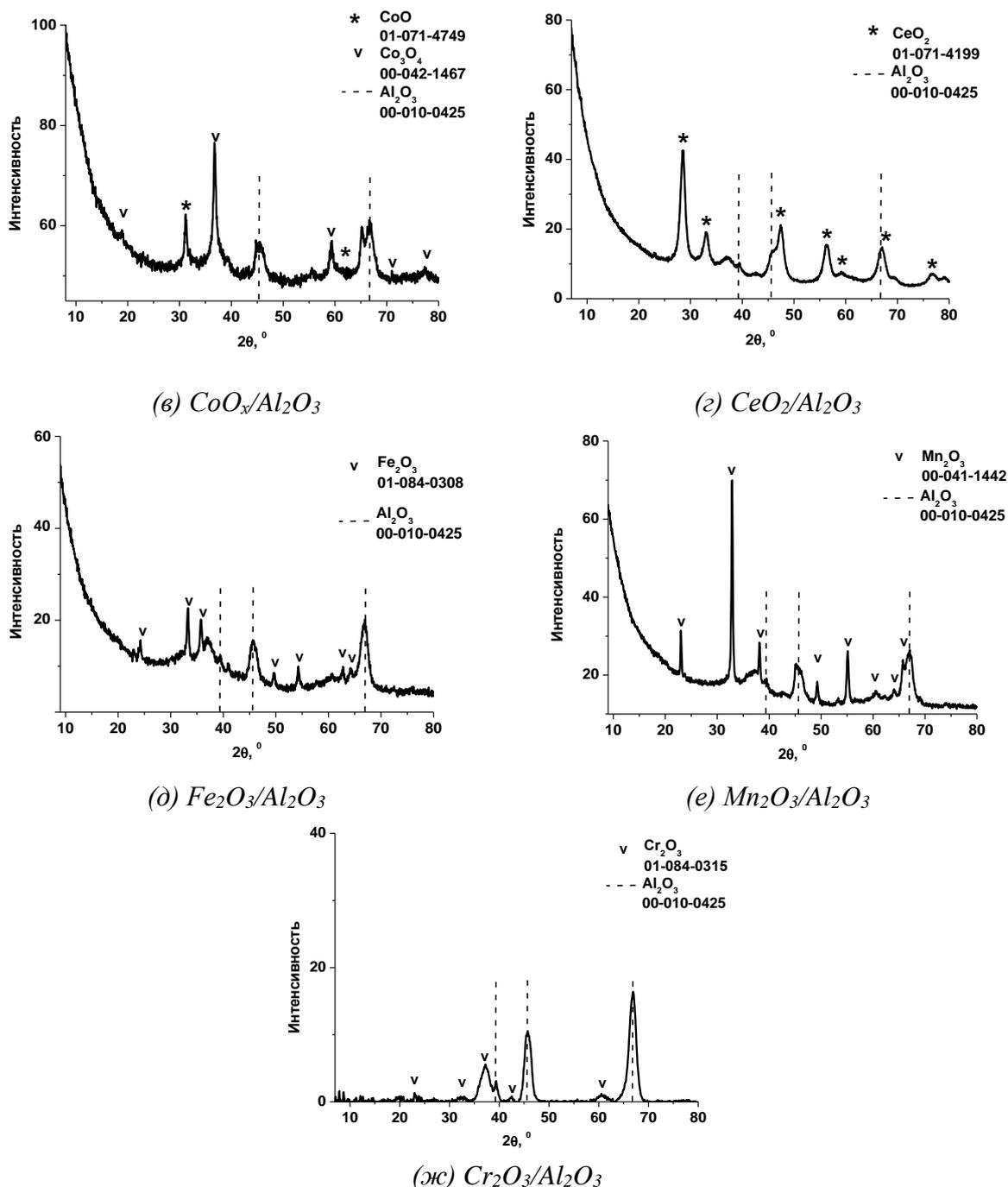


Рисунок 29 – Фазовый состав носителя –  $Al_2O_3$  (а) и синтезированных образцов  $MeO_x/Al_2O_3$  (б-ж).

Согласно представленным данным, исходный оксид алюминия имеет структуру  $\gamma$ -оксида алюминия ( $\gamma-Al_2O_3$ ) (рис. 29, а, № PDF2 00-010-0425). После прокаливания синтезированных добавок при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности носителя  $\gamma-Al_2O_3$ , наблюдалось образование фаз оксидов металлов. Так, на дифрактограммах добавок  $CuO/Al_2O_3$ ,  $CeO_2/Al_2O_3$  и  $Mn_2O_3/Al_2O_3$  наблюдаются четкие и острые пики высокой интенсивности, что может свидетельствовать о хорошей окристаллизованности образованных фаз

соответствующих оксидов металлов (рис. 29, б, г, е). Для добавки  $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружено образование двух фаз кобальта:  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 29, в).

Каталитическая активность данных добавок к катализатору крекинга была исследована в процессе его регенерации после крекинга НГВГО. Эффективность ( $\Delta$ , %) действия добавок оценивали, как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки к концентрации оксидов азота без использования добавки.

Концентрация оксидов азота при регенерации катализатора крекинга НГВГО без добавок достигала 262 ppm (рис. 28). Результаты регенерации и эффективности добавок представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе  $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

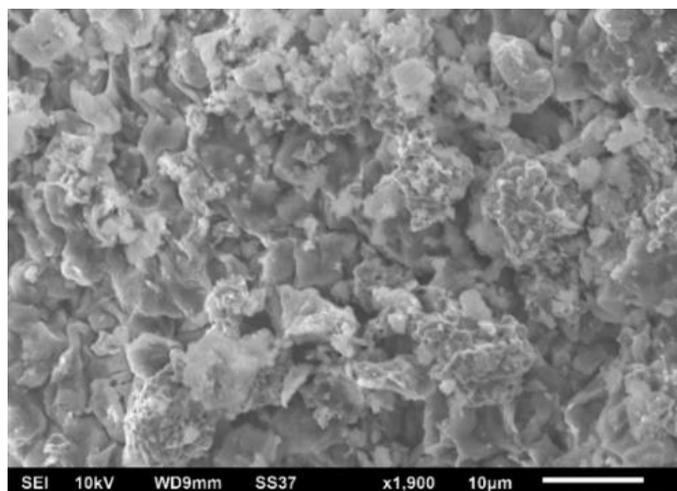
Образец	Концентрация $\text{NO}_x$ , ppm	$\Delta$ , %
Закоксованный катализатор	262	-
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	230	12,2
$\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	242	7,6
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	238	9,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	244	6,9
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	237	9,5
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	239	8,6

где  $\Delta$  – эффективность действия добавки к катализатору крекинга в снижении выбросов оксидов азота (%), рассчитанная как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки  $\text{deNO}_x$  к концентрации оксидов азота без использования добавки  $\text{deNO}_x$ .

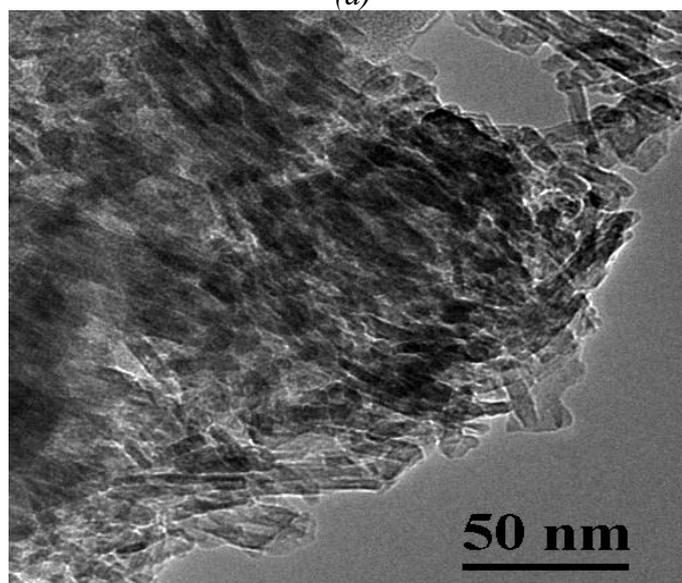
Согласно полученным данным, использование добавок  $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  позволило снизить концентрацию оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга на 6,9 – 12,2 %. Для данных добавок увеличение активности наблюдалось в ряду:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наибольшее снижение содержания оксидов азота, равное 12,2 %, отмечено для добавки  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [51].

Вероятно, низкая эффективность нанесённых добавок к катализатору крекинга связана с образованием крупных оксидных частиц фазы оксида металла-модификатора,

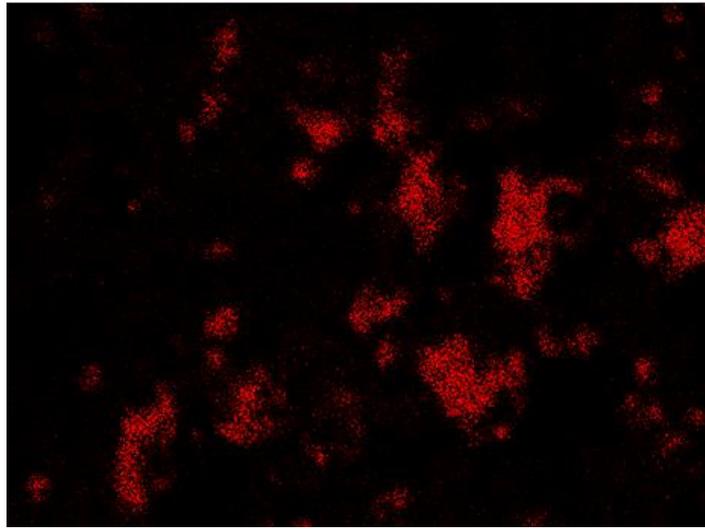
детектируемой методом РФА (рис. 29). Предположительно, активными центрами для реакции восстановления оксидов азота являются изолированные ионы и оксидные кластерные структуры, в которых ионы металла доступны для взаимодействия с реагентами. Для изучения данного предположения методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ПЭМ был выполнен анализ поверхности наиболее активной добавки  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 30).



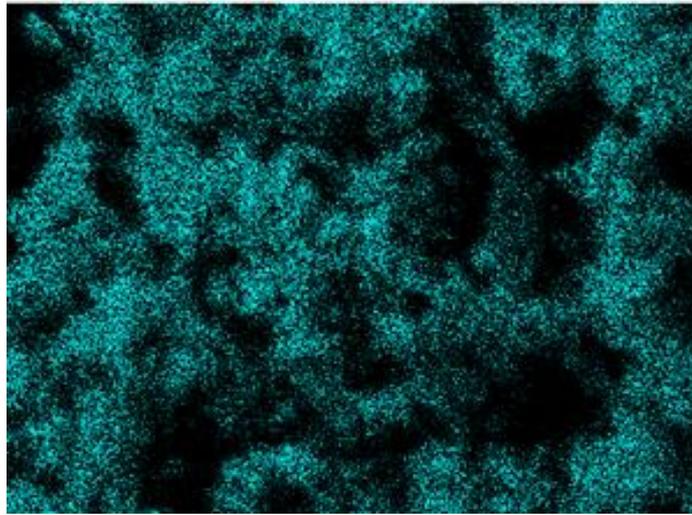
(a)



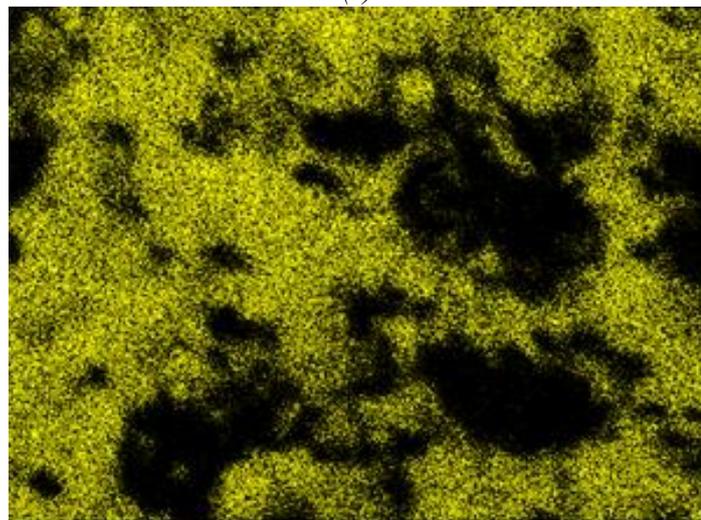
(b)



(a)



(b)



(c)

Рисунок 30 – Характеристики системы CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: морфология поверхности (а); снимок ПЭМ (б) и рентгенографические карты Cu (в), O (г) и Al (д)

При анализе поверхности методами ПЭМ и СЭМ установлено, что поверхность образца неоднородна, присутствуют крупные оксидные частицы и участки, не содержащие модификатор (рис. 30, в). Анализ химического состава показал, что на участках локальной концентрации оксида меди его концентрация почти в 2 раза превышает расчетный уровень (около 30 мас. % против 15,0 мас. % расчетного содержания). Следовательно, в процессе пропитки на поверхности  $Al_2O_3$  образуются крупные оксидные частицы  $CuO$ , обладающие низкой эффективностью в процессе снижения концентрации оксидов азота в газах регенерации.

#### **4.1.2 Исследование влияния состава и метода получения на физико-химические и каталитические свойства добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов**

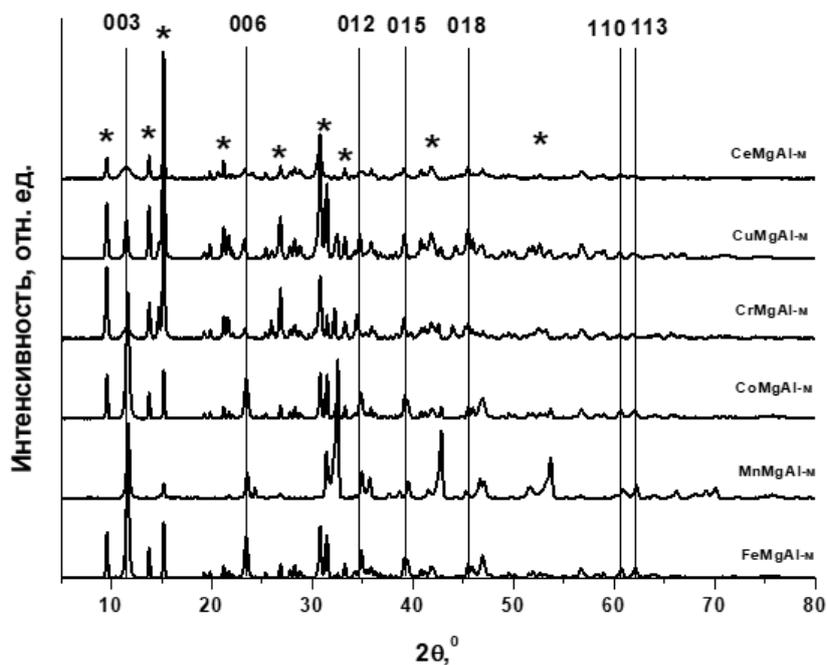
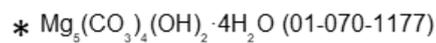
В данной работе были получены добавки к катализатору крекинга на основе смешанных  $Me, Mg, Al$ -оксидов, где  $Me$  –  $Cu, Fe, Ce, Co, Cr$  и  $Mn$ . Синтез данных образцов был выполнен двумя методами, а именно осаждением с мочевиной в гидротермальных условиях и осаждением с помощью осадительной смеси  $Na_2CO_3 + NaOH$ , согласно пунктам 2.1.2 и 2.1.3. Расчетное содержание металла модификатора составляло 15,0 мас. % в пересчете на соответствующий оксид металла. Расчетное значение  $Mg:Al$  было равно 6 для всех синтезированных систем. Характеристики синтезированных добавок представлены в таблице 10.

Из представленных в таблице 10 данных видно, что для всех исследуемых образцов содержание металла модификатора близко к расчетному, равному 15,0 мас. %. Образцы, полученные методом осаждения с мочевиной, обладали меньшей удельной площадью поверхности (74-96  $m^2/g$ ). Для образцов аналогичного состава, полученных методом осаждения с использованием карбонатно-щелочной смеси, площадь поверхности была выше (120-141  $m^2/g$ ). Следует отметить, что для образцов, полученных методом осаждения с использованием карбонатно-щелочной смеси, соотношение  $Mg:Al$  близко либо равно расчетному, равному 6, что свидетельствует о более полном протекании осаждения в данных условиях.

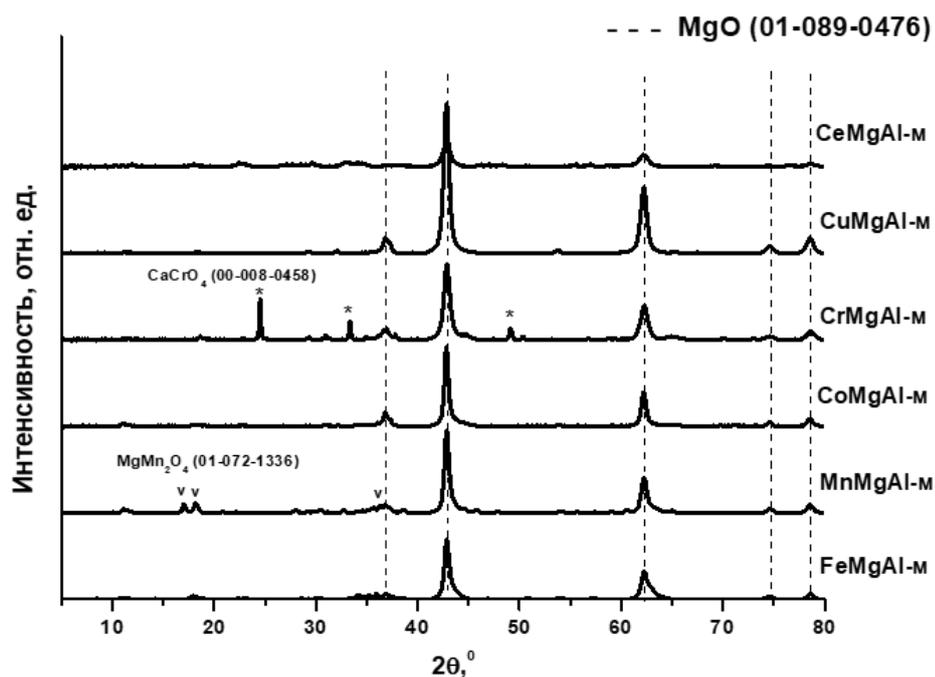
Таблица 10 – Химический состав образцов на основе смешанных оксидов, полученных различными методами

Образец	Содержание $MeO_x$ , мас. %	Соотношение $Mg:Al$ , моль/моль	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (700 °С)
Осаждение с мочевиной в гидротермальных условиях			
Fe,Mg,Al-м	14,6	5,8	96
Mn,Mg,Al-м	14,6	5,7	82
Co,Mg,Al-м	14,6	5,8	91
Cr,Mg,Al-м	14,8	5,9	76
Cu,Mg,Al-м	14,8	5,8	74
Ce,Mg,Al-м	14,8	5,9	93
Соосаждение с использованием осадителя $Na_2CO_3+NaOH$			
Fe,Mg,Al-с	14,8	6,0	141
Mn,Mg,Al-с	14,7	5,9	131
Co,Mg,Al-с	14,6	5,9	120
Cr,Mg,Al-с	14,9	6,0	120
Cu,Mg,Al-с	14,9	6,0	128
Ce,Mg,Al-с	14,8	5,9	130

При исследовании фазового состава образцов, полученных осаждением с мочевиной, методом РФА, обнаружено, что для свежеприготовленных образцов после сушки характерно образование фазы предшественника смешанных оксидов – гидротальцита, соответствующей рефлексам в области малых (003 и 006), средних (012, 015 и 018) и высоких (110 и 113) значений углов (черные полосы), однако в составе всех образцов присутствует фаза гидрокарбоната магния (рис. 31, а). На дифрактограммах прокаленных при 700 °С образцов обнаружены рефлексы, соответствующие фазе оксида магния (PDF2 01-089-0476) (штрих-линии). Рефлексов, соответствующих фазам оксидов металлов, обнаружено не было, что свидетельствует о высокой дисперсности данных фаз. Для образцов, содержащих Cr и Mn, обнаружены фазы хромата кальция и манганата магния, соответственно (рис. 31, б).



(a)



(б)

Рисунок 31 – Дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения с мочевиной просушенных (а) и прокаленных (б).

Анализ фазового состава образцов, полученных соосаждением с использованием осадителя  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ , показал, что для данных образцов наблюдается наличие четких и интенсивных рефлексов (003; 006; 012; 015; 018; 110 и 113), соответствующих фазе

хорошо окристаллизованного гидротальцита (рис. 32, а). Однако для образцов, содержащих Fe, Mn, Co и Cu, обнаружены примеси фазы карбоната кальция, образовавшегося при контакте кальция, являющегося примесью в растворе нитрата магния, с осадительной смесью. После прокаливания данных систем при 700 °С фазовый состав представлен оксидом магния. Рефлексов, соответствующих оксидам металлов, обнаружено не было, что свидетельствует об их высокой дисперсности. В составе образцов, содержащих примесь CaCO<sub>3</sub>, обнаружена фаза CaO (рис. 32, б).

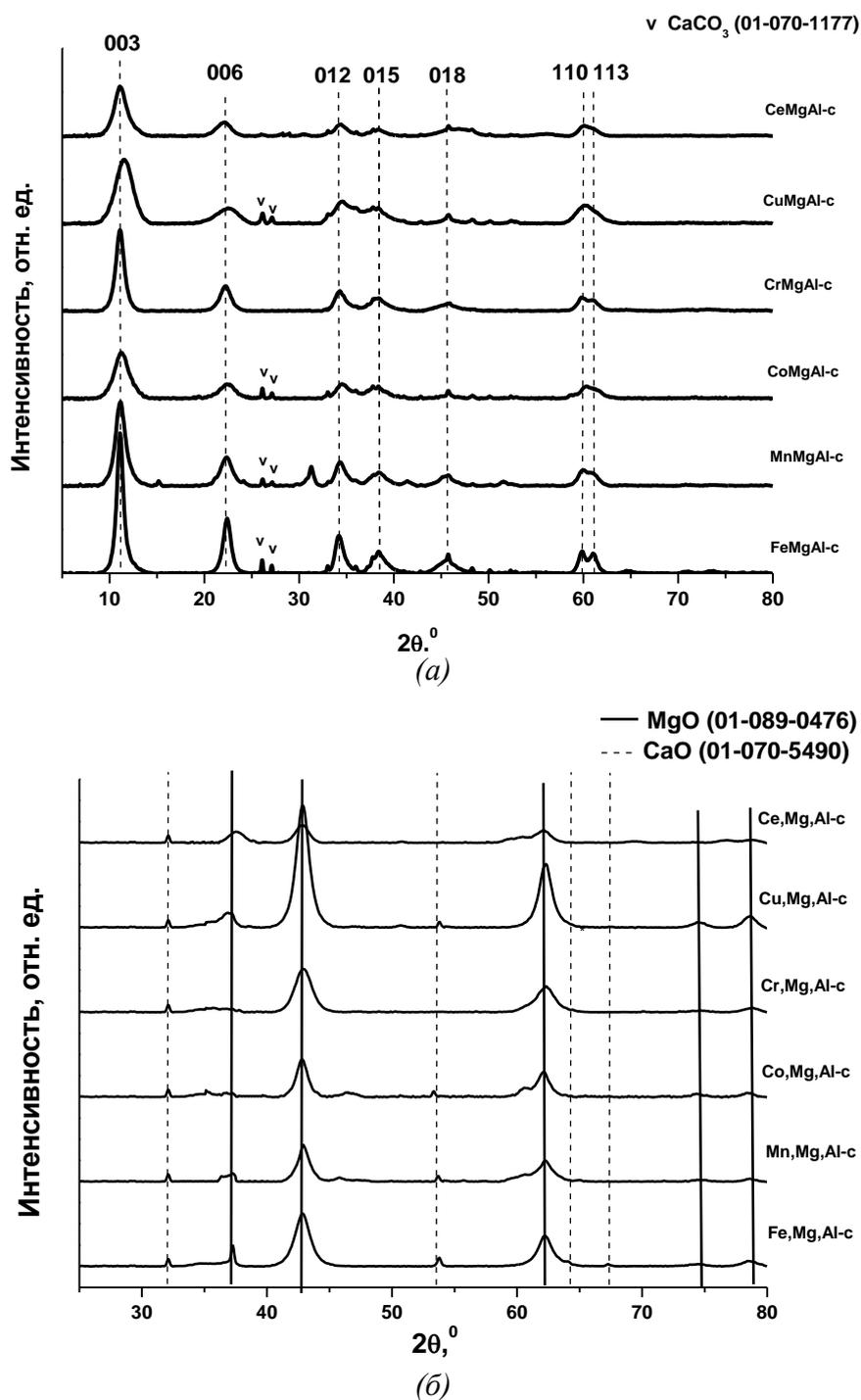


Рисунок 32 – Дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения с NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> просушенных (а) и прокаленных (б).

Каталитические свойства синтезированных добавок к катализатору крекинга были исследованы в процессе снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга НГВГО, согласно методике, описанной в пункте 2.4. Эффективность (Э, %) действия добавок оценивали, как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки к концентрации оксидов азота без использования добавки. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 11 и на рисунке 33 (значение эффективности указано над соответствующим столбцом образца).

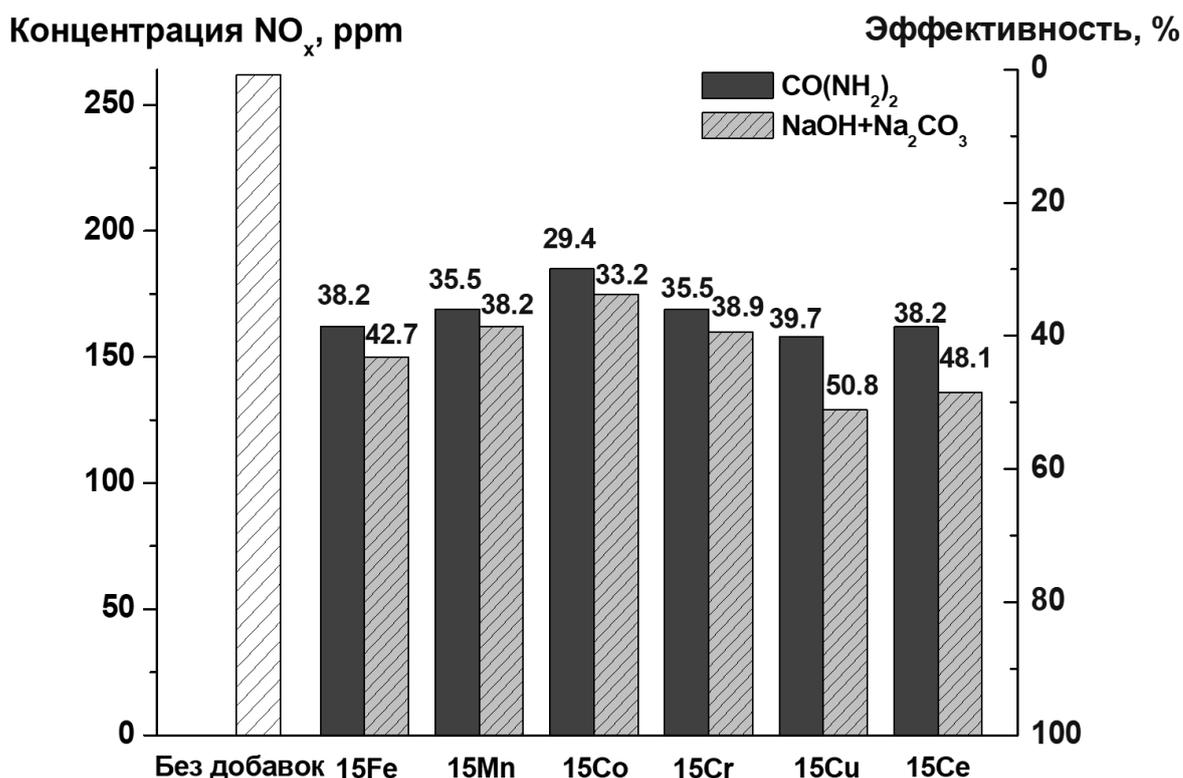


Рисунок 33 – Концентрация оксидов азота в газах регенерации при использовании добавок на основе смешанных оксидов (эффективность указана в подписи к столбцам).

Согласно представленным результатам каталитических испытаний показано, что все исследуемые добавки к катализатору крекинга обладают эффективностью снижения содержания оксидов азота в газах регенерации. Наблюдается увеличение эффективности действия добавок к катализатору крекинга, полученных осаждением с мочевиной, в следующем ряду: Co,Mg,Al-м < Mn,Mg,Al-м = Cr,Mg,Al-м < Fe,Mg,Al-м = Ce,Mg,Al-м < Cu,Mg,Al-м. Наибольшая эффективность действия, равная 39,7 %, наблюдалась для добавки к катализатору крекинга Cu,Mg,Al-м.

Для добавок к катализатору крекинга, полученных соосаждением с использованием осадителя Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH, наблюдается аналогичная зависимость. Эффективность действия увеличивается в ряду: Co,Mg,Al-с < Mn,Mg,Al-с < Cr,Mg,Al-с < Fe,Mg,Al-с < Ce,Mg,Al-с <

Cu, Mg, Al-с. Наибольшая эффективность действия, равная 50,8 %, наблюдается для образца, содержащего медь в составе. Однако наблюдается более сильное различие в активности добавок, содержащих Cr, Mn, Fe и Ce, вероятно, ввиду лучшей окристаллизованности данных образцов.

Следует отметить, что эффективность действия образцов, полученных карбонатно-щелочным осаждением, выше на 7,1 – 21,9 % отн., чем для образцов, полученных с помощью мочевины. Следовательно, эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов зависит не только от природы металла, но и от чистоты фазового состава в процессе синтеза, дисперсности и величины удельной поверхности образцов.

Таблица 11 – Эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов

Образец	Осадитель - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$		Осадитель - $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$	
	Концентрация $\text{NO}_x$ , ppm	Э, %	Концентрация $\text{NO}_x$ , ppm	Э, %
Fe, Mg, Al	162	38,2	150	42,7
Mn, Mg, Al	169	35,5	162	38,2
Co, Mg, Al	185	29,4	175	33,2
Cr, Mg, Al	169	35,5	160	38,9
Cu, Mg, Al	158	39,7	129	50,8
Ce, Mg, Al	162	38,2	136	48,1

где Э – эффективность действия добавки к катализатору крекинга в снижении выбросов оксидов азота (%), рассчитанная как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки  $\text{deNO}_x$  к концентрации оксидов азота без использования добавки  $\text{deNO}_x$ .

Представленный ряд зависимости увеличения эффективности действия добавок к катализатору крекинга от природы металла хорошо согласуется с рядом уменьшения теплоты образования соответствующего оксида, описанного в работе [87]. Полученная в данной работе зависимость представлена на рисунке 34.

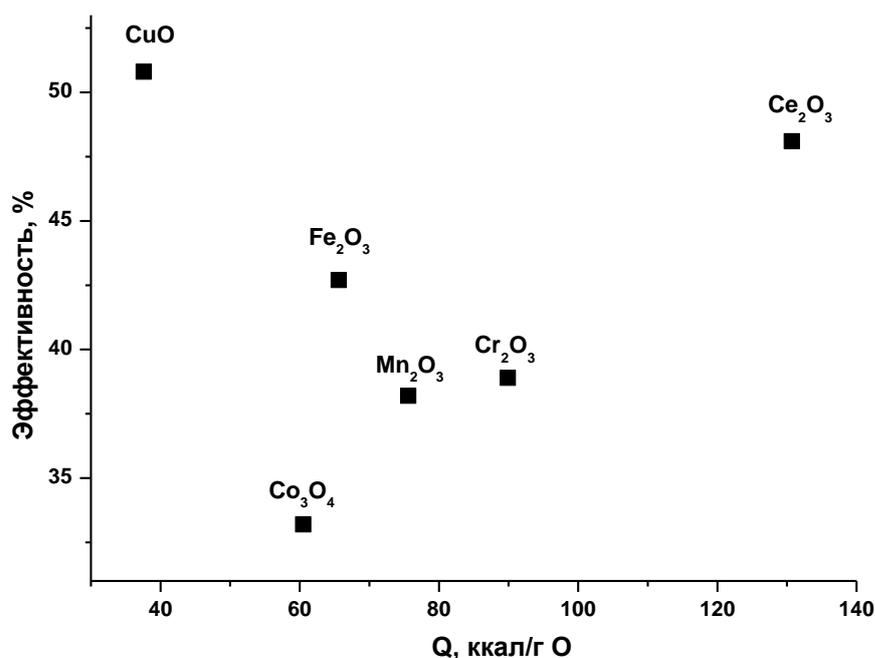
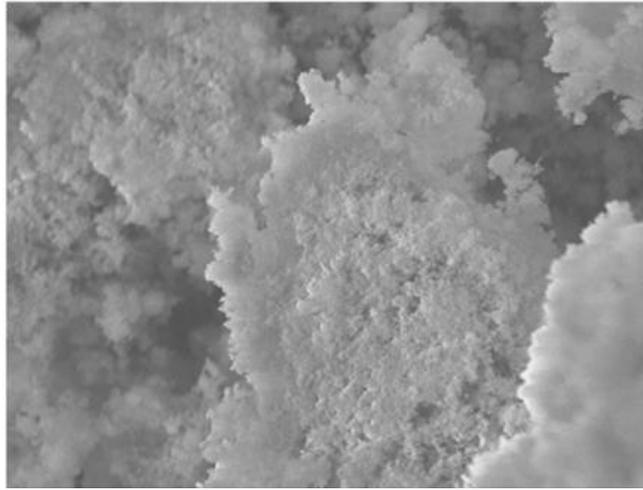


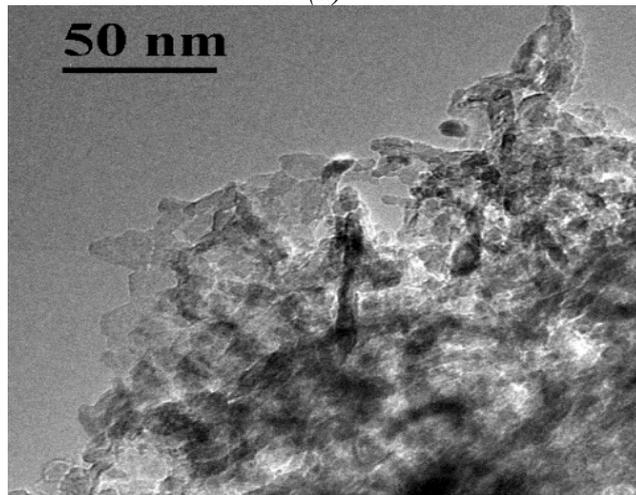
Рисунок 34 – Зависимость эффективности действия добавок к катализатору крекинга от теплоты образования соответствующего оксида металла.

Из представленных данных видно, что наибольшей эффективностью действия обладает Cu,Mg,Al-смешанный оксид. Высокая эффективность действия может быть связана с низкой устойчивостью оксида меди. Вероятно, при прокаливании происходит разрушение кристаллической структуры и образование активных в процессе регенерации частиц. Оксиды металлов: железа, марганца, хрома и кобальта, обладали схожими показателями теплот образования и, следовательно, невысокой эффективностью действия. Для добавки к катализатору крекинга, содержащей устойчивый оксид церия, высокую эффективность действия, вероятно можно объяснить протеканием реакций окисления с помощью поверхностного кислорода.

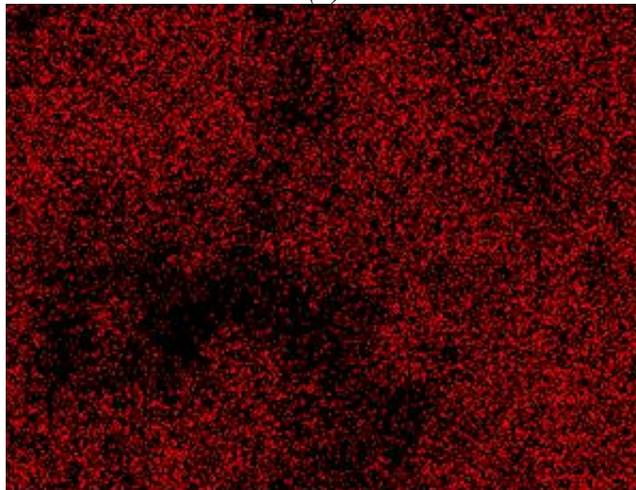
Для наиболее активной добавки к катализатору крекинга Cu,Mg,Al-с, был выполнен анализ поверхности методами ПЭМ и СЭМ, который позволил установить, что модификатор, как и остальные элементы, распределен на поверхности добавки однородно, участков, содержащих локализованный модификатор не обнаружено (рис. 35). Анализ химического состава поверхности показал, что содержание модификатора на поверхности (около 13 мас. %) близко к результатам химического анализа (14,9 мас. %) и расчетному (15,0 мас. %).



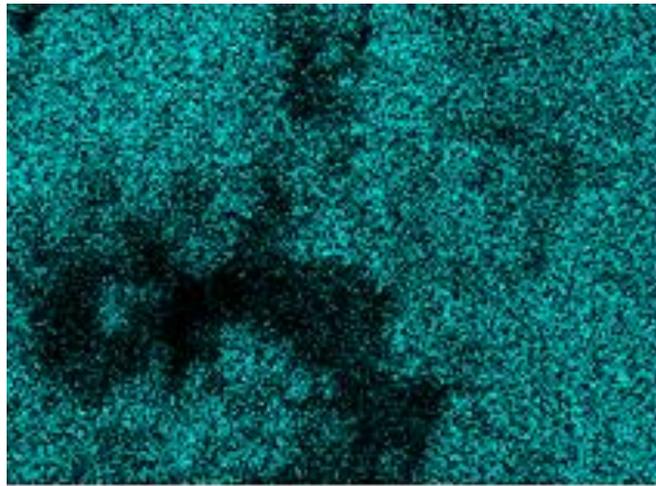
(a)



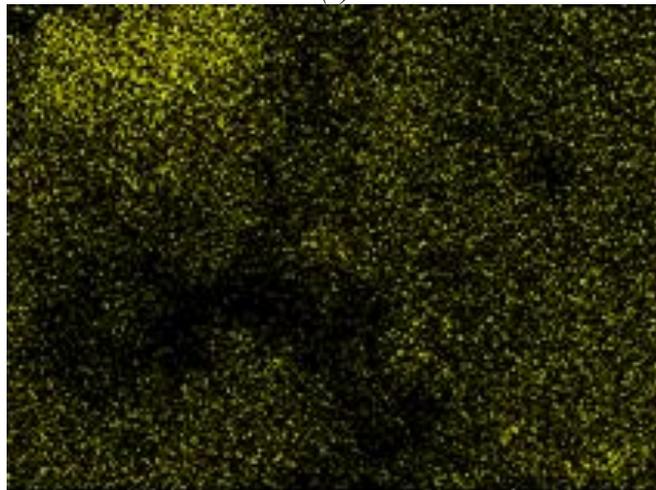
(b)



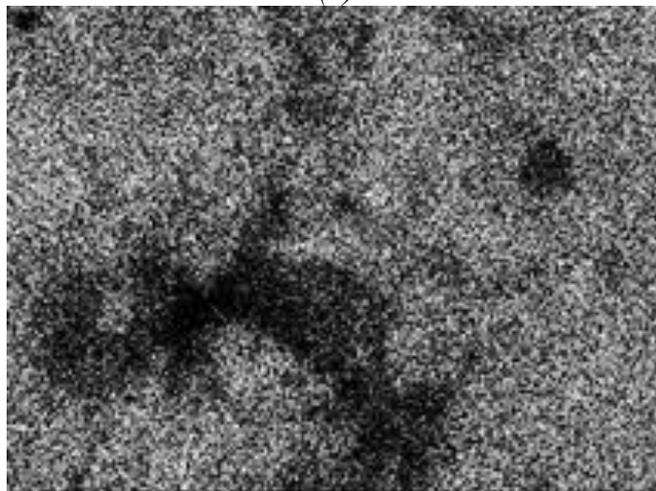
(c)



(a)



(b)



(c)

Рисунок 35 – Характеристики смешанного Cu,Mg,Al-оксида, полученного методом карбонатно-щелочного соосаждения, морфология поверхности (а); снимок ПЭМ (б) и рентгенографические карты Cu (в), O (г), Al (д), Mg (е)

Для смешанного Cu,Mg,Al-оксида, обладающего высокой эффективностью действия, выполнено исследование координационного окружения меди в оксиде методом ЭСДО. Результаты представлены на рисунке 36.

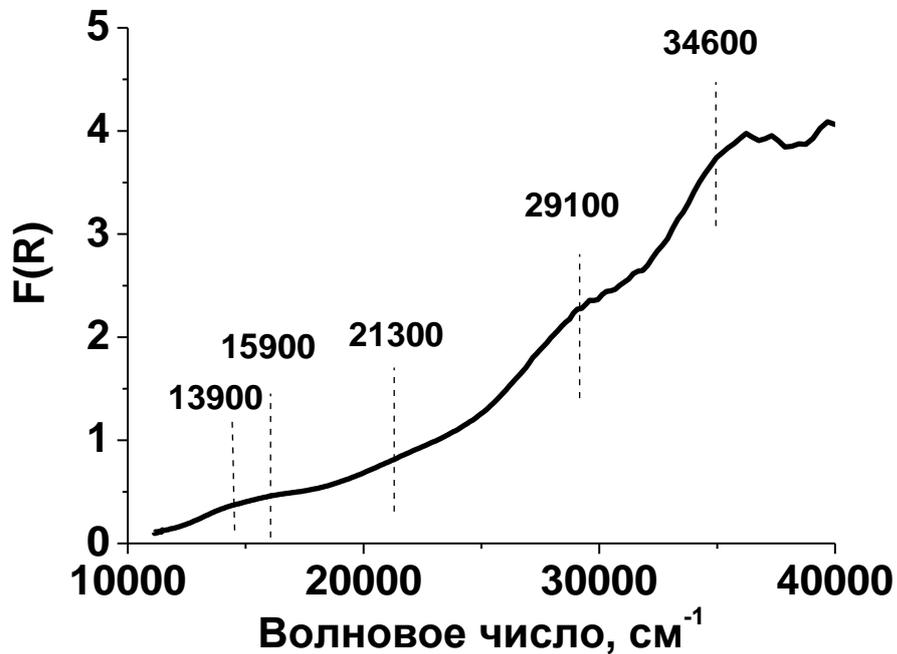


Рисунок 36 – Спектр ЭСДО для смешанного Cu,Mg,Al-оксида

Согласно представленным данным ЭСДО, для медьсодержащего образца обнаружены полосы поглощения в области 34000 – 38000 см<sup>-1</sup>, соответствующие полосам переноса заряда O<sup>2-</sup> → Cu<sup>2+</sup> для изолированных ионов Cu<sup>2+</sup> в октаэдрической координации. Полосы в области 21300 – 29100 см<sup>-1</sup> относятся к полосам переноса заряда между Cu<sup>2+</sup> и кислородом в кластерах O–Cu–O и Cu–O–Cu. При высоком содержании меди вероятно образование кластеры типа Cu–O–Cu, ввиду увеличения концентрации CuO. Поглощение в диапазоне 13900 – 15900 см<sup>-1</sup> соответствует d-d переходам Cu<sup>2+</sup> в октаэдрическом кислородном окружении с тетрагональным искажением. Для систем на основе смешанных оксидов, особенно при высоком содержании модификатора, возможно смещение области d-d переходов в сторону больших волновых чисел [126]. Согласно литературным данным, высокая дисперсность (изолированность) ионов меди и энергетически доступный переход Cu<sup>2+</sup> ↔ Cu<sup>+</sup>, способствующий протеканию окислительно-восстановительных реакций, являются ключевыми факторами высокой активности в процессе снижения содержания оксидов азота [127-130].

Для смешанного Cu,Mg,Al-оксида, обладающего наибольшей эффективностью, было выполнено исследование влияния содержания оксида меди в составе добавки на ее эффективность. Методом соосаждения с помощью осадителя Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH были

получены добавки с содержанием металла 5; 10; 15 и 20 мас. %. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Эффективность действия добавок к катализатору крекинга Cu,Mg,Al-с, различающихся содержанием меди 5, 10, 15 и 20 мас. %

<b>Образец</b>	<b>Концентрация NO<sub>x</sub>, ppm</b>	<b>Э, %</b>
5Cu,Mg,Al	175	33,2
10Cu,Mg,Al	162	38,2
15Cu,Mg,Al	129	50,8
20Cu,Mg,Al	156	40,5

где Э – эффективность действия добавки к катализатору крекинга в снижении выбросов оксидов азота (%), рассчитанная как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки deNO<sub>x</sub> к концентрации оксидов азота без использования добавки deNO<sub>x</sub>.

Показано, что наибольшей эффективностью действия обладает добавка к катализатору крекинга с содержанием меди, равным 15,0 мас. %. Вероятно, при меньшем содержании металла-модификатора активные центры образуются в меньшем количестве, что является недостаточным для высокой активности добавки к катализатору крекинга. А при большем содержании металла-модификатора происходит их агломерация и образование крупных малоактивных оксидных частиц CuO. Данное предположение подтверждается наличием фазы CuO в составе образца 20Cu,Mg,Al, обнаруженной методом РФА (рис. 37).

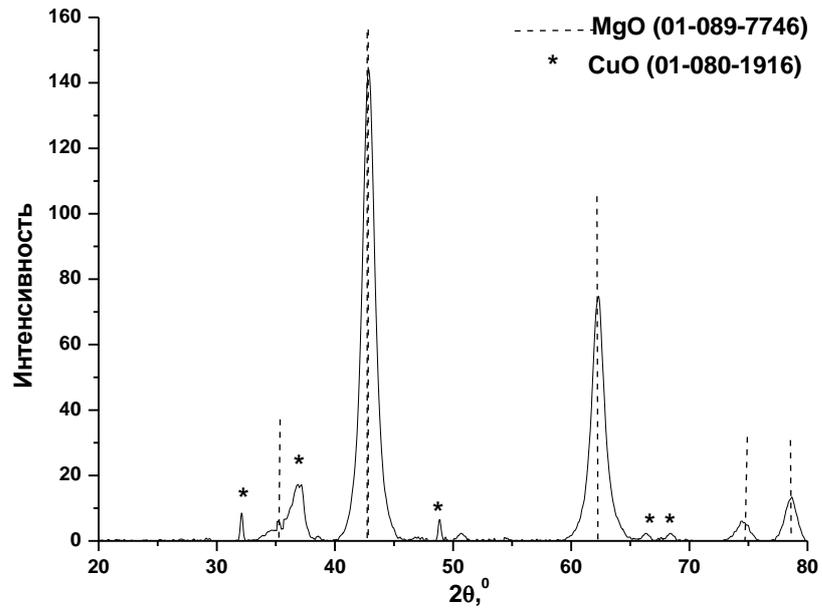


Рисунок 37 – Дифрактограмма образца 20Cu,Mg,Al.

Следовательно, для Cu,Mg,Al-смешанных оксидов были подобраны оптимальный состав, содержание модификатора (15,0 мас. %) и метод синтеза (осаждение с использованием карбонатно-щелочной смеси). Установлено, что высокая дисперсность модификатора является ключевым фактором для обеспечения высокой эффективности добавок в процессе снижения содержания оксидов азота в условиях окислительной регенерации. Эффективность полученной в данной работе добавки на основе смешанного Cu,Mg,Al-оксида достигает более 50 %.

## 4.2 Исследование влияния типа цеолита и метода модифицирования на эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов

### 4.2.1 Исследование влияния типа цеолита на эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов

Вторым типом исследуемых в данной работе добавок к катализатору крекинга являются системы на основе цеолитов, модифицированных железом. Согласно представленному обзору литературы в главе 1, цеолиты, модифицированные железом, обладают большей термической стабильностью, чем цеолиты, модифицированные медью [9]. В работе выполнено исследование влияния типа цеолита на форму закрепляемого железа и активность добавок в процессе снижения содержания оксидов азота в газах регенерации. В качестве исследуемых цеолитов были выбраны: прямолинейный цеолит FAU, обладающий трехмерной структурой и широким размером входных каналов, цеолит MFI с прямолинейными каналами, состоящий из прямых и синусоидальных каналов, и цеолит FER с гибридной структурой, сочетающей в себе прямоканальные и клеточные структуры. Модифицирование выполняли методами ионного обмена и пропитки согласно методикам, представленным в пункте 2.1.1. Расчетное содержание металла-модификатора составляло 2,5 мас. % в пересчете на оксид железа. Содержание модификатора в составе образцов представлено в таблице 13.

Таблица 13 – Содержание модификатора в составе образцов цеолитов MFI, FAU и FER, модифицированных железом

Метод модифицирования	Фактическое содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %		
	Fe/MFI	Fe/FAU	Fe/FER
Ионный обмен	2,0	1,9	1,8
Пропитка	2,1	2,0	2,0

Исследуемые цеолиты обладали примерно одинаковой катионной ёмкостью, равной 0,069 гFe/г цеолита. Согласно представленным данным, оба метода позволяют получить цеолиты с содержанием металла-модификатора близким к расчетному.

Известно, что ионы железа (III) в растворе могут находиться в следующих формах: 1) Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>; 2) Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sup>2+</sup>; 3) Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(O)Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>4+</sup> с размерами 0,68, 0,68 и 0,90 нм, соответственно. Размеры первых двух типов ионов оптимальны для проникновения и закрепления в каналах цеолита FAU (размеры каналов 0,74 × 0,74 нм), но являются

большими для цеолитов MFI и FER, для которых размеры входных каналов равны  $0,51 \times 0,55$  и  $0,53 \times 0,56$  нм и  $0,54 \times 0,42$  и  $0,35 \times 0,48$  нм, соответственно. Данные стерические препятствия могут быть причиной меньшего количества металла в составе добавки после модифицирования. Проведение модифицирования при повышенной температуре способствует диссоциации данных ионов, в результате чего они теряют часть воды и уменьшаются в размерах, что приводит к большей степени ионного обмена [113, 131]. Избыточное количество железа, возможно, формируется на внешней поверхности частиц цеолита в виде  $Fe_2O_3$ .

Эффективность действия полученных добавок к катализатору крекинга была исследована при регенерации катализатора крекинга НГВГО, полученные результаты представлены на рисунке 38.

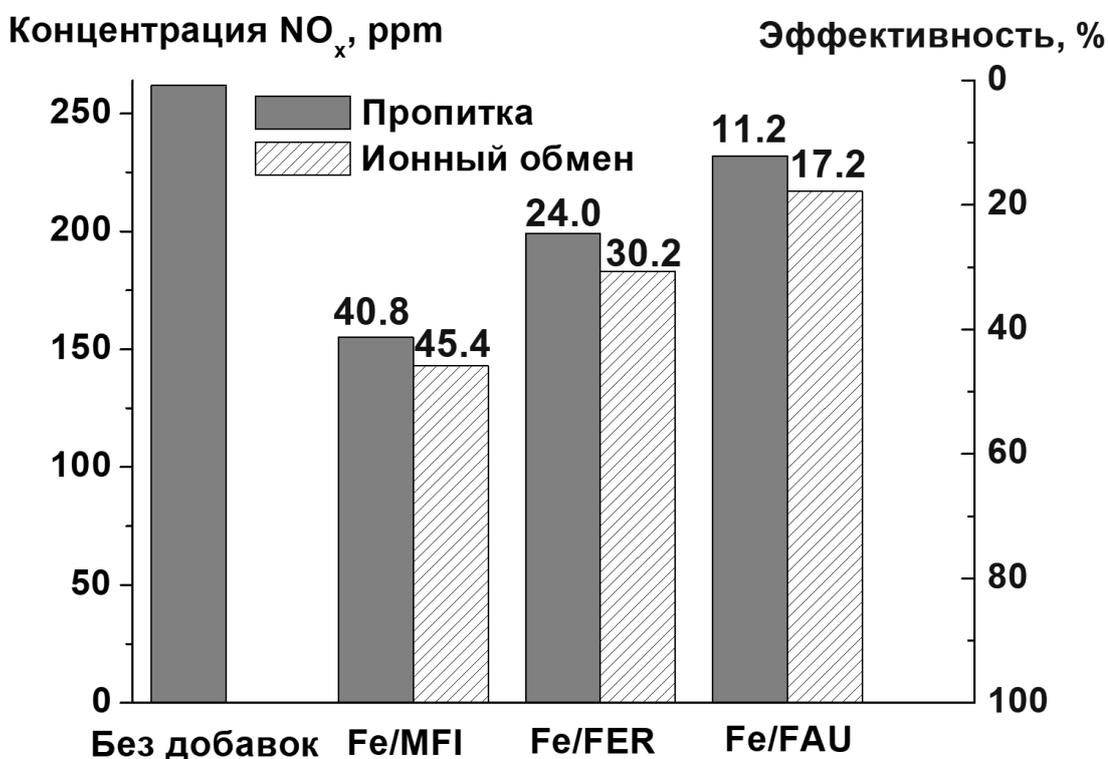


Рисунок 38 – Концентрация NO<sub>x</sub> в газах регенерации при использовании добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов MFI, FAU и FER, модифицированных железом (эффективность указана в подписи столбцов).

Из представленных результатов видно, что для добавки к катализатору крекинга на основе цеолита FAU, обладающего широким размером каналов, эффективность снижения содержания оксидов азота не превышала 11,2 % и 17,2 % для образцов, полученных методами пропитки и ионного обмена, соответственно. Для образцов, полученных на основе цеолита FER, эффективность составила 24,0 % и 30,2 % при использовании метода

пропитки и ионного обмена, соответственно. Наибольшая эффективность действия, равная 45,4 %, наблюдалась для добавки на основе цеолита MFI, полученной методом ионного обмена.

Наблюдаемое различие в эффективности действия железосодержащих добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов MFI, FAU и FER можно объяснить влиянием структуры цеолитного каркаса на количество и расположение катионообменных центров, образованных железом. Согласно литературным данным, шестичленные циклы являются наиболее предпочтительными для обмена катионами железа [132-134]. Это связано с высокой стабильностью формирующихся центров и геометрическими особенностями таких циклов, которые позволяют катиону железа эффективно внедряться в структуру цеолита (рис. 39) [132].

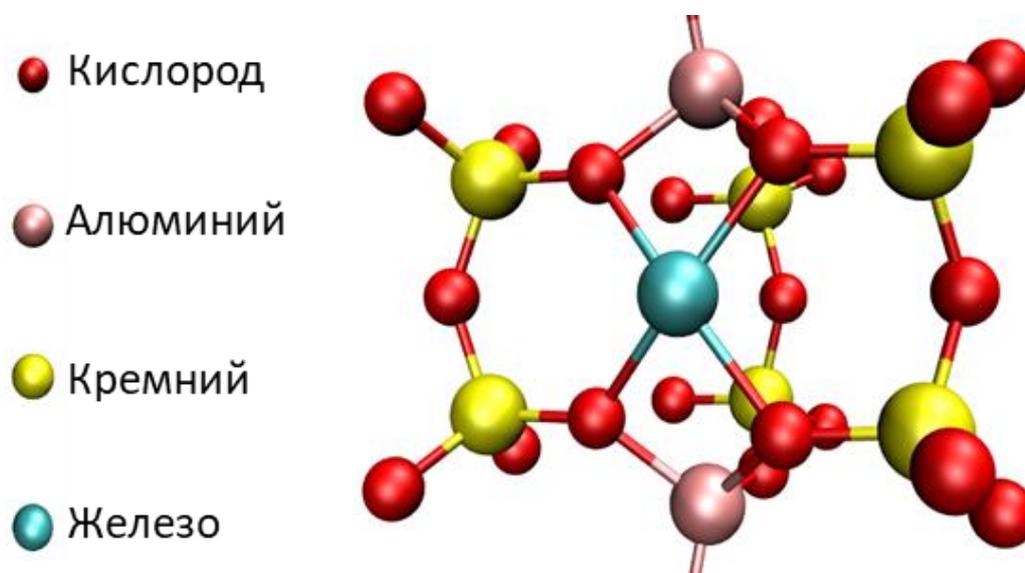
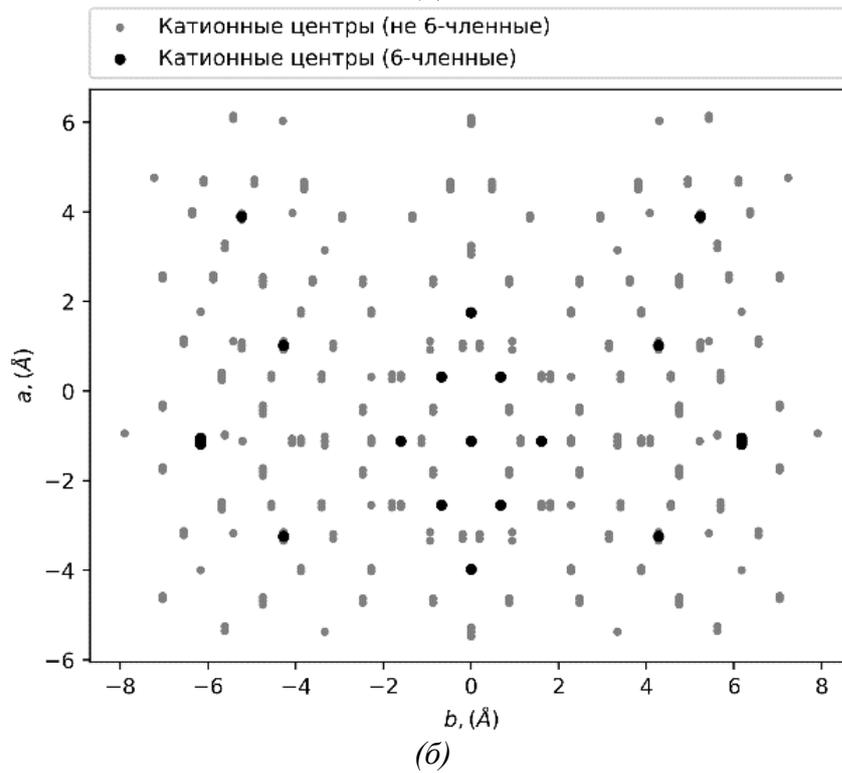
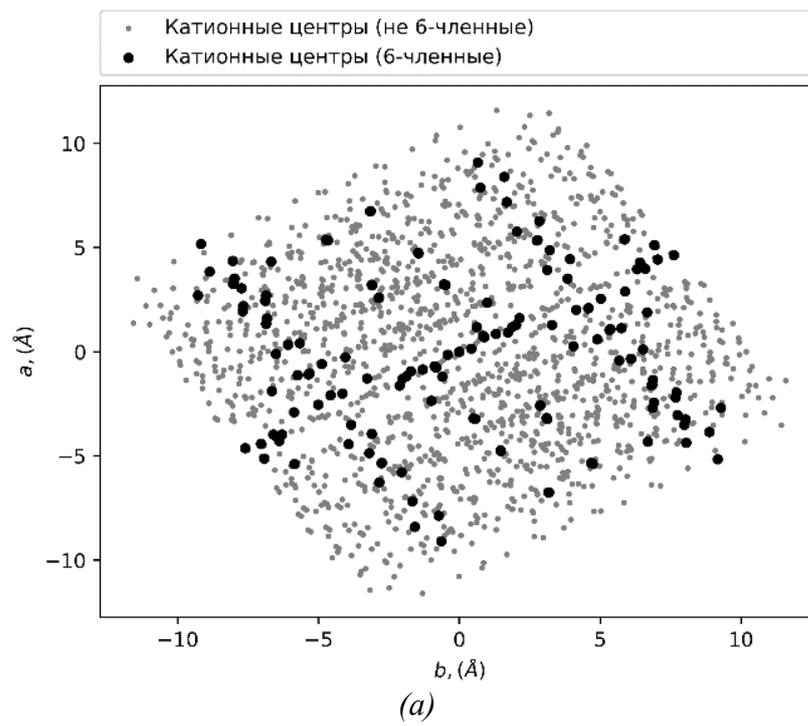


Рисунок 39 – Расположение железа в шестичленном цикле в структуре цеолита MFI.

Выполнено выделение шестичленных циклов в структуре цеолита относительно всех возможных циклов с помощью комбинаторных вычислений и их визуальное расположение. Для цеолита MFI доля катионообменных центров, состоящих только из шестичленных циклов, составляет 8,3 %, для цеолита FER – 8,8 %, FAU – 18,7 %. Расположение катионообменных центров, образованных шестичленными циклами, относительно общего числа катионообменных центров представлена на рисунке 40.



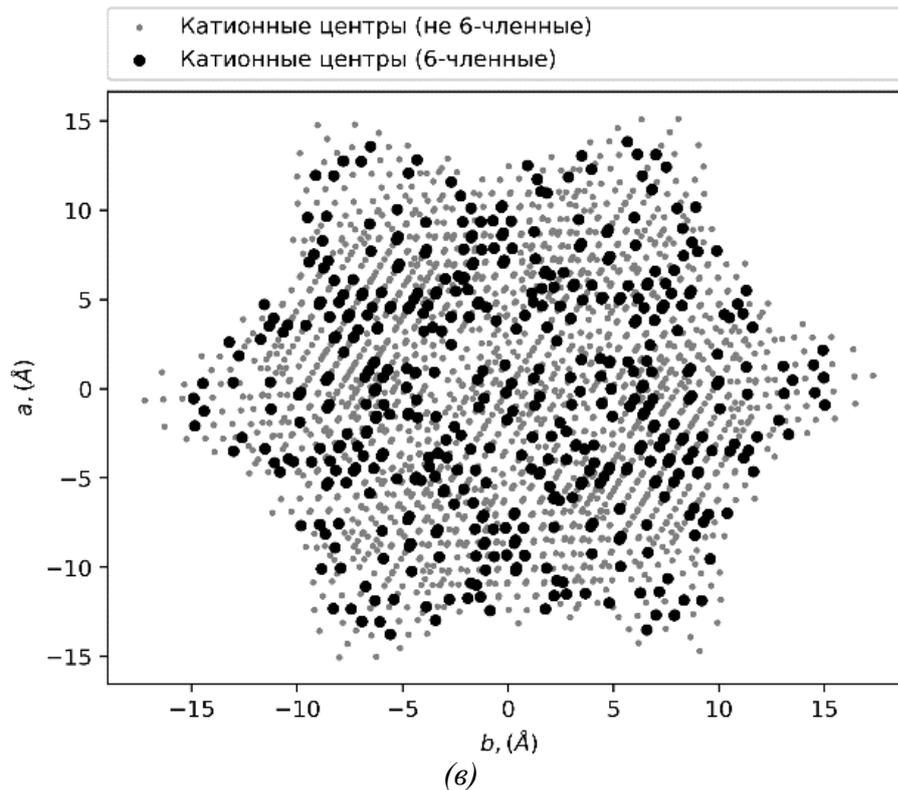


Рисунок 40 – Местоположения катионообменных центров в структурах цеолитов MFI (а), FER (б) и FAU (в).

Из представленных данных видно, что шестичленные циклы в данных структурах цеолитов находятся на различном удалении друг от друга, что может оказывать влияние на эффективность действия добавок к катализатору крекинга.

От расположения шестичленных катионообменных циклов зависит форма катионов в структуре цеолита, а именно образование поливалентного или моновалентного активного центра, или взаимодействие данных активных центров. Расположение активных центров и их свойства в свою очередь оказывают непосредственное влияние на эффективность действия добавок к катализатору крекинга. На основании представленных данных о расположении катионообменных центров, выполнена оценка вероятности нахождения двух катионообменных центров в близости друг от друга (рис. 41).

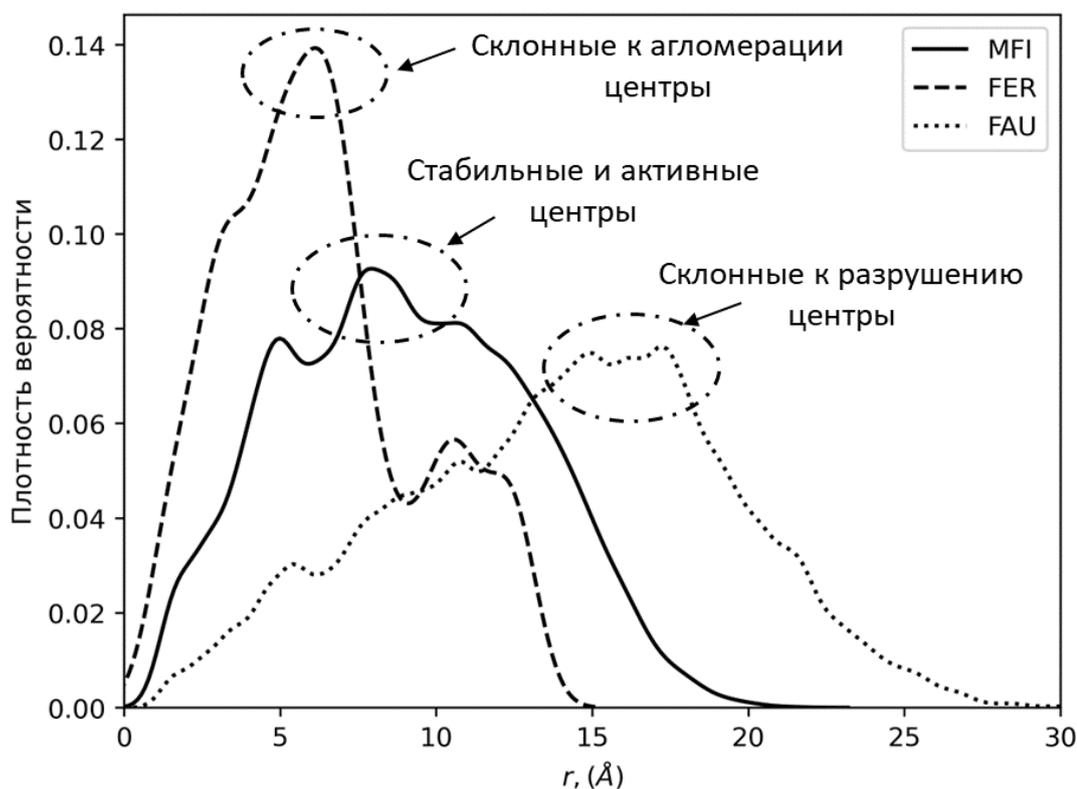
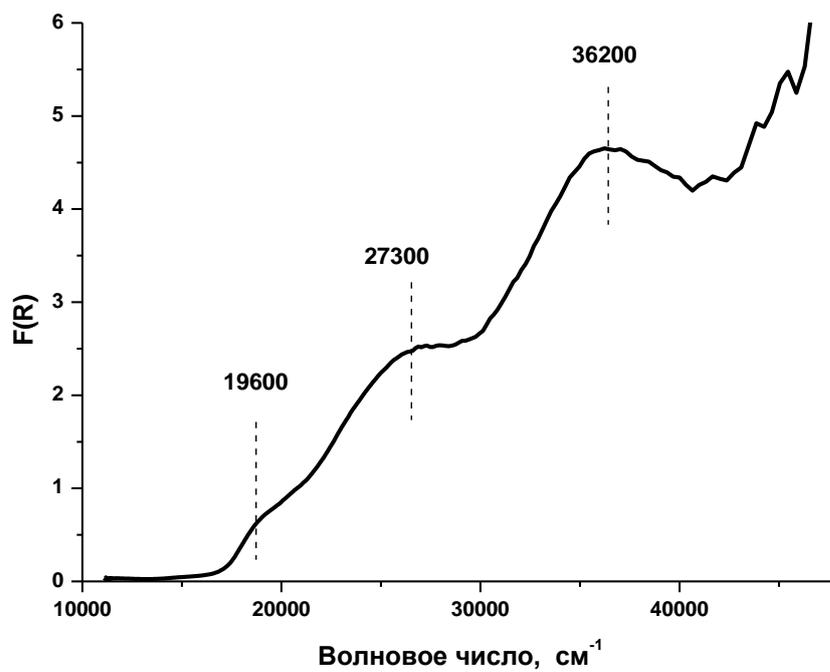


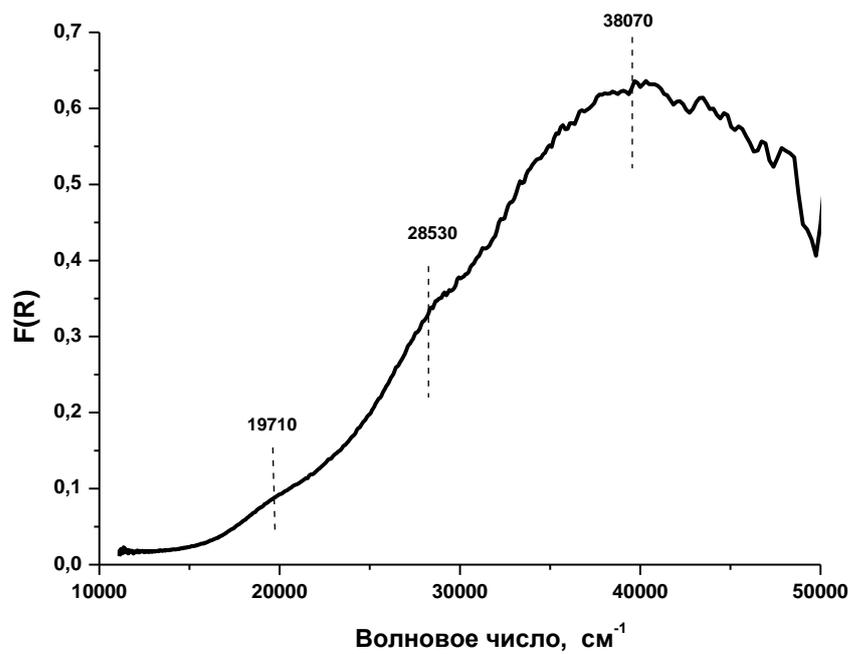
Рисунок 41 – Радиальное распределение шестицентров для цеолитов типа MFI, FER и FAU.

Согласно полученным расчетным данным, вероятность нахождения двух шестицентров катионообменных центров на расстоянии от 1 до 10 Å, соответствующем среднему размеру каналов цеолита, снижается в следующем порядке: FER > MFI > FAU. Представленные результаты позволяют сделать вывод о наличии зависимости между пространственным расположением катионообменных центров и каталитической активностью добавок к катализатору крекинга на основе модифицированных цеолитов. Цеолит MFI обладает структурой с оптимальным расположением катионообменных центров, что способствует эффективному протеканию процесса восстановления оксидов азота. В случае цеолита FER существует вероятность дезактивации центров, вызванной их агрегацией. Для цеолита FAU, вследствие большого межатомного расстояния между узлами каркаса, возможна низкая стабильность катионов в структуре цеолита [131].

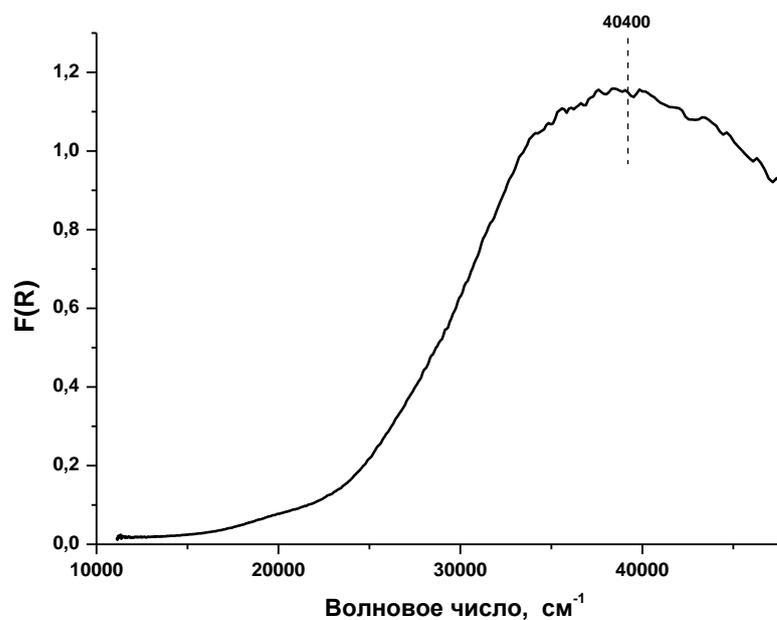
Детальное исследование состояния железа в структуре цеолитов различной топологии было выполнено методом ЭСДО. Результаты представлены на рисунке 42.



(a)



(b)



(б)

Рисунок 42 – Спектры ЭСДО образцов: Fe/MFI (а); Fe/FER (б) и Fe/FAU (в).

Для железосодержащих цеолитов обнаружены три спектральные области поглощения в диапазонах 19600-19700; 27300-28500 и 36200-38000  $\text{см}^{-1}$ . Согласно литературным данным, полосы поглощения в диапазоне 36200-38000  $\text{см}^{-1}$ , соответствует электронным переходам переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации. Во второй области (полосы поглощения 27300-28500  $\text{см}^{-1}$ ) происходят электронные переходы  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в структуре кластеров  $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$  на внутренней и внешней поверхности цеолита. Спектральная область менее 25000  $\text{см}^{-1}$  характерна для d-d электронных переходов объемных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [117].

Для установления формы активных центров железа в структуре шестичленных циклов цеолита была выполнена геометрическая оптимизация в рамках теории функционала плотности (DFT), а расчеты были выполнены с использованием программного пакета ORCA 6.0.1. Установлены формы железа, обладающие наибольшей стабильностью:  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$  и  $[\text{FeO}]^+$ , что согласуется с результатами, представленными в работах [121, 133-136]. Полученные формы кластеров представлены на рисунке 43.

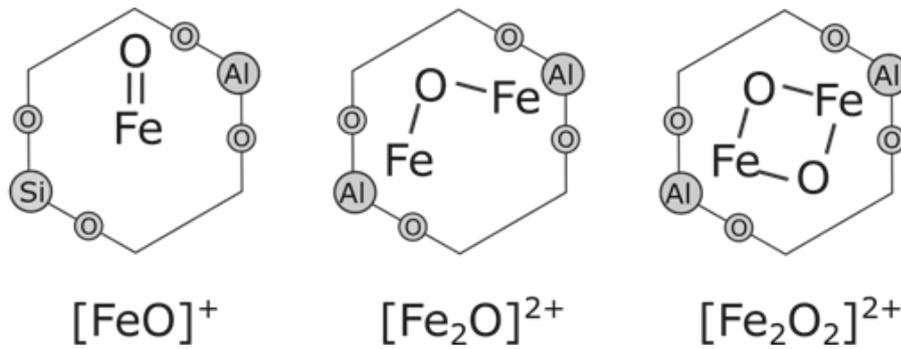


Рисунок 43 – Формы железа, удерживаемые в каркасе цеолита, в структуре шестичленных колец

На основании изложенных данных в работе предложен механизм восстановления оксидов азота в присутствии монооксида углерода с участием одного из активных центров добавки на основе цеолита, модифицированного железом, -  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$  (рис. 44).

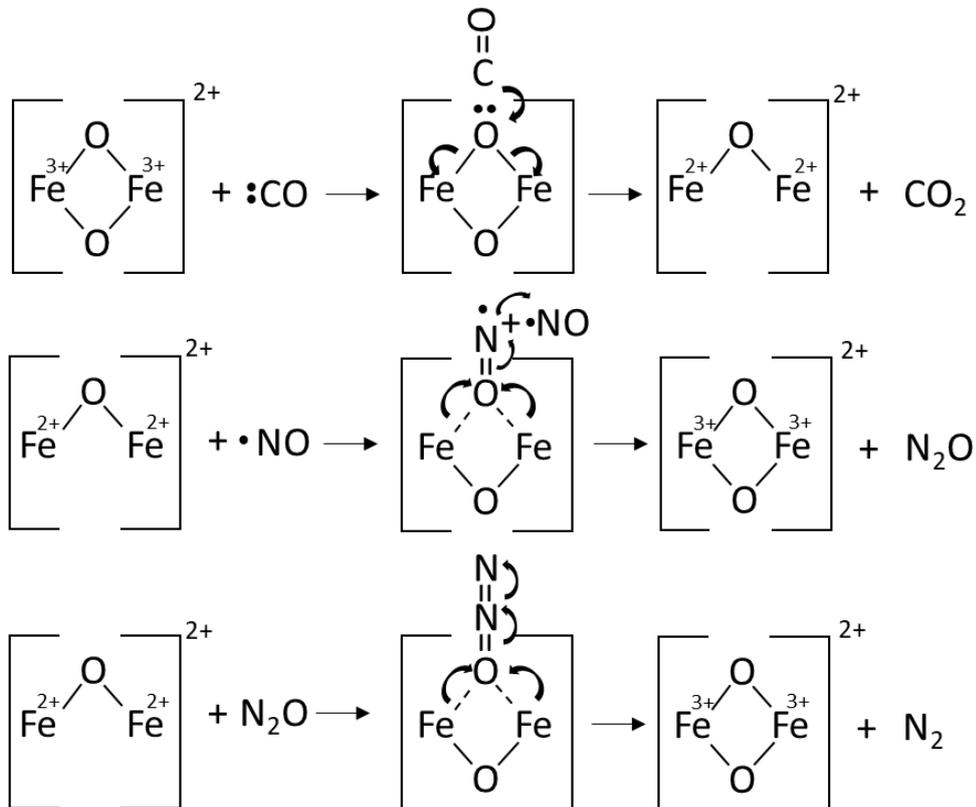


Рисунок 44 – Предполагаемый механизм восстановления NO в присутствии CO с участием добавки к катализатору крекинга Fe/MFI.

На первом этапе происходит взаимодействие монооксида углерода, обладающего неподеленной электронной парой, с кислородом комплекса железа с перераспределением электронной плотности. На данном этапе происходит окисление CO до  $\text{CO}_2$  и восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . С образовавшимся комплексом  $\text{Fe}^{2+}$  вступает во

взаимодействие оксид азота, обладающий неспаренным электроном. Происходит образование промежуточного комплекса, который при взаимодействии со второй молекулой оксида азота разрушается с образованием исходного оксидного комплекса железа и промежуточного соединения  $N_2O$ . Образованная закись азота при дальнейшем взаимодействии с восстановленным комплексом железа образует промежуточный комплекс, из которого образуются молекулярный азот и исходный оксидный комплекс железа (III) [35, 37].

#### 4.2.2 Исследование влияния метода модифицирования на эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолита

Для исследования влияния метода модифицирования на эффективность действия добавок к катализатору крекинга был выполнен анализ физико-химических характеристик образцов Fe/MFI, полученных методами ионного обмена и пропитки. Из литературных данных известно, что модифицирование цеолита не приводит к изменению структуры каркаса, но изменяются его каталитические свойства, за счет перераспределения кислотно-основных центров и образования каталитических центров качественно другой природы. В зависимости от метода модифицирования введенный металл может располагаться в каналах и полостях цеолита, образуя локальные оксидные или полиметаллические кластеры, либо входить в качестве катиона в ионообменные позиции цеолита [21]. Фазовый состав данных образцов был исследован методом РФА. Полученные дифрактограммы представлены на рисунке 45.

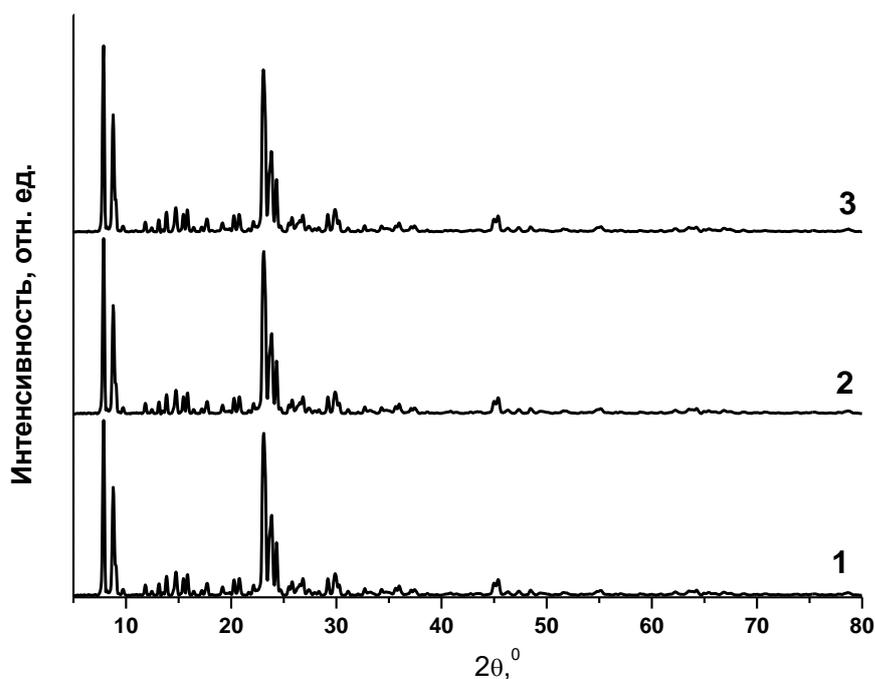


Рисунок 45 – Дифрактограммы образцов: 1 – исходный цеолит MFI(23) (Zeolyst);  
2 – Fe/ MFI(23) и.о., 3 – Fe/MFI(23) пр.

Согласно представленным данным видно, что кристаллическая структура цеолитов после модифицирования сохранилась. Рефлексов, соответствующих оксидным фазам Fe, не было обнаружено, что свидетельствует о его высокой дисперсности. Не наблюдалось дифракционных пиков, соответствующих кристаллизованному  $Fe_xO_y$ , что свидетельствует о хорошей дисперсности форм железа на внутренней и внешней поверхности и ограниченной агрегации частиц  $Fe_xO_y$ . Текстуальные свойства данных добавок были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты представлены в таблице 14 и на рисунке 46.

Таблица 14 – Текстуальные свойства модифицированных цеолитов MFI

Добавка	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{micro}$ , см <sup>3</sup> /г
MFI	428	0,217	0,141
Fe/MFI и.о.	410	0,223	0,127
Fe/MFI пр.	408	0,212	0,125

и.о. – ионный обмен;

пр. – пропитка.

Согласно представленным текстурным характеристиками цеолитов, модифицирование методами ионного обмена и пропитки приводило к снижению удельной площади поверхности и объема микропор цеолитов. Для образца, полученного методом пропитки, наблюдалось наибольшее снижение значения удельной площади поверхности, вероятно ввиду неравномерного распределения металла-модификатора, сконцентрированного преимущественно на поверхности цеолита. В процессе пропитки могли образоваться оксидные частицы, что привело к блокировке микропор цеолита. Результаты исследования текстурных свойств образцов согласуются с полученным каталитическими данными. Эффективность действия добавок к катализатору крекинга, полученных методом ионного обмена выше, чем для добавок, полученных методом пропитки, что связано с образованием активных форм железа:  $[Fe_2O]^{2+}$ ;  $[Fe_2O_2]^{2+}$  и  $[FeO]^+$ . Образованные же в процессе пропитки оксидные частицы, не обладают достаточной активностью в процессе восстановления оксидов азота.

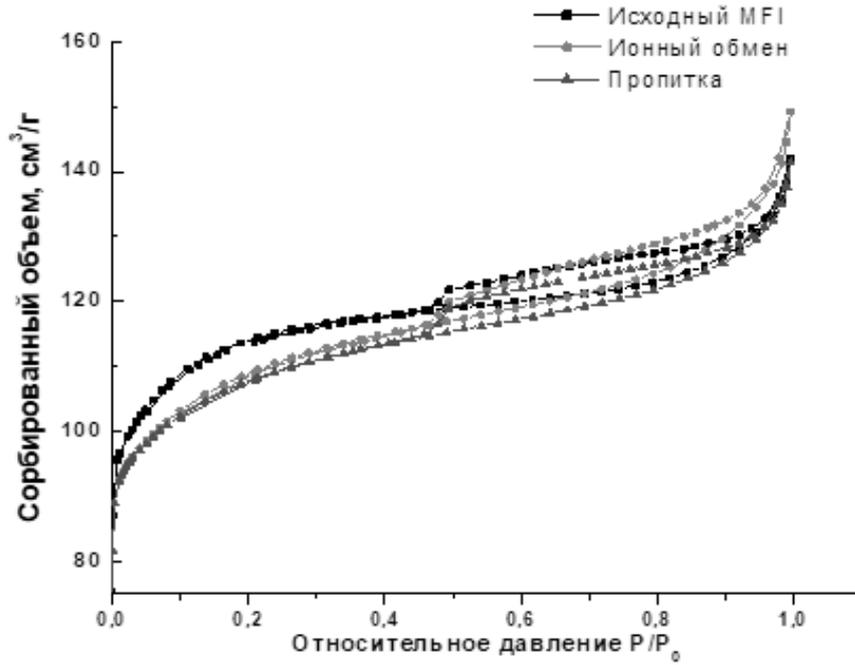


Рисунок 46 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота цеолитов MFI, модифицированных железом.

Характер восстановления железа в составе добавок на основе цеолита Fe/MFI, полученных методом ионного обмена и пропитки, был исследован методом ТПВ. Полученные кривые восстановления представлены на рисунке 47.

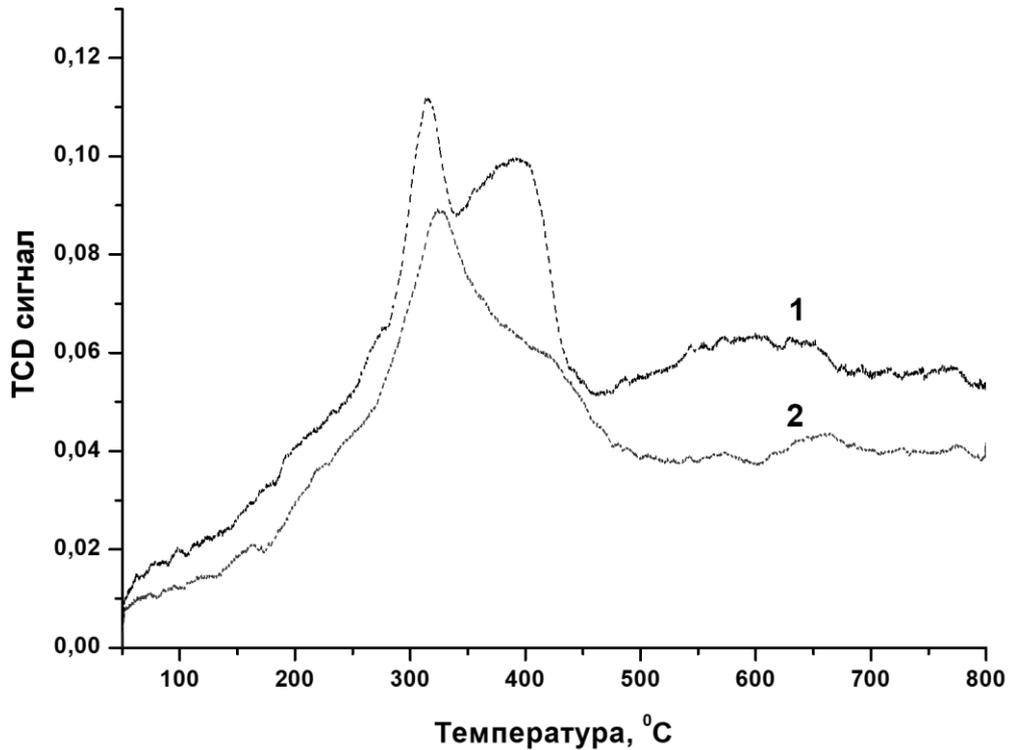


Рисунок 47 – Профили ТПВ исследуемых образцов: 1 – Fe/MFI и.о.; 2 – Fe/MFI пр.

Согласно представленным результатам ТПВ, восстановление железа в составе данных образцов происходит в близком температурном интервале, однако характер профилей различен. Так для образца, полученного методом ионного обмена (кривая 1), наблюдается два высокоинтенсивных пика восстановления в области низких температур с максимумами при 316 и 392 °С, и широкий пик низкой интенсивности в диапазоне температур 550 – 600 °С. В области низких температур протекает восстановление изолированных форм железа и железа в составе оксидных кластеров. Широкий пик в области высоких температур соответствует восстановлению железа в структуре оксидных частиц [116, 117, 137].

Для образца, полученного методом пропитки (кривая 2), в области низких температур наблюдается один интенсивный пик с максимумом при 324 °С и плечо, начинающееся при температуре около 418 °С. Пик поглощения водорода в области 324 °С, вероятно, соответствует восстановлению железа в составе оксидных кластеров, а плечо поглощения водорода в области высоких температур связано с восстановлением железа в структуре оксидных частиц, образованных в процессе пропитки [116, 117, 137-139].

Исследовано влияние содержания металла-модификатора и характеристик цеолита MFI на каталитические и физико-химические свойства добавок к катализатору крекинга Fe/MFI, как наиболее активных систем. Химический состав добавок на основе цеолита MFI с модулем (соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) равным 23; 80 и 300, модифицированных железом методом ионного обмена, представлен в таблице 15.

Из литературных данных известно, что с увеличением модуля цеолита (соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) снижается содержание катионов  $\text{Al}^{3+}$  в кристаллической решетке цеолита, которые являются центрами катионного обмена [140, 141]. Исследуемые цеолиты обладали различным количеством центров катионного обмена ввиду различного исходного соотношения Si/Al. Показатель катионной емкости в пересчете на железо для цеолита с модулем 23 составлял 6,1 %, для модуля 80 – 2,1 %, и для модуля 300 – 0,61 %. Согласно данным химического анализа, добавку к катализатору крекинга с наибольшим содержанием железа удалось получить при использовании цеолита MFI с модулем 23 при одинаковом расчетном содержании металла-модификатора. Также на количество закреплённого металла оказывает влияние исходная катионная форма модифицируемого цеолита. Так, фактическое содержание металла в добавках, полученных из  $\text{NH}_4$ -формы, было выше при одинаковом расчетном содержании металла. Ввиду того, что ионный обмен в цеолитах зависит от pH среды, цеолиты в исходной аммонийной форме способствуют поддержанию благоприятных условий pH для ионного обмена, что приводит к более равномерному распределению металла-модификатора [142].

Таблица 15 – Химический состав добавок к катализатору крекинга на основе цеолитов Fe/MFI

Добавка	Модуль	Расчетное содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Фактическое содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %
0,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	23	0,5	0,4
1,0Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	23	1,0	0,9
1,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	23	1,5	1,3
2,0Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	23	2,0	1,6
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	23	2,5	2,0
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(80)	80	2,5	1,5
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(300)	300	2,5	0,6
2,5Fe/HMFI(23)	23	2,5	1,7
2,5Fe/HMFI(80)	80	2,5	1,1
2,5Fe/HMFI(300)	300	2,5	0,3

Эффективность синтезированных добавок к катализатору крекинга на основе цеолита MFI была исследована в процессе регенерации закоксованного катализатора после крекинга НГВГО. Результаты представлены на рисунке 48 и в таблице 17.

Установлено снижение эффективности действия добавок к катализатору крекинга при увеличении модуля цеолита. Для добавки, полученной из цеолита MFI с модулем 23, была характерна наибольшая эффективность снижения содержания оксидов азота, равная 45,4 %. При увеличении модуля цеолита до 80 эффективность действия добавки 2,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(80) снизилась на 9,3 отн. %, и составляла 41,2 %. А для добавки к катализатору крекинга с модулем 300 (образец 2,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(300)), в NH<sub>4</sub>-форме, снижение эффективности действия составило почти 39,4 отн. % до значения, не превышающего 27,5 %. На эффективность действия добавок к катализатору крекинга оказывает влияние исходная катионная форма модифицируемого цеолита. Так эффективность действия добавок, полученных из цеолита в H-форме, не превышала 27,9 %.

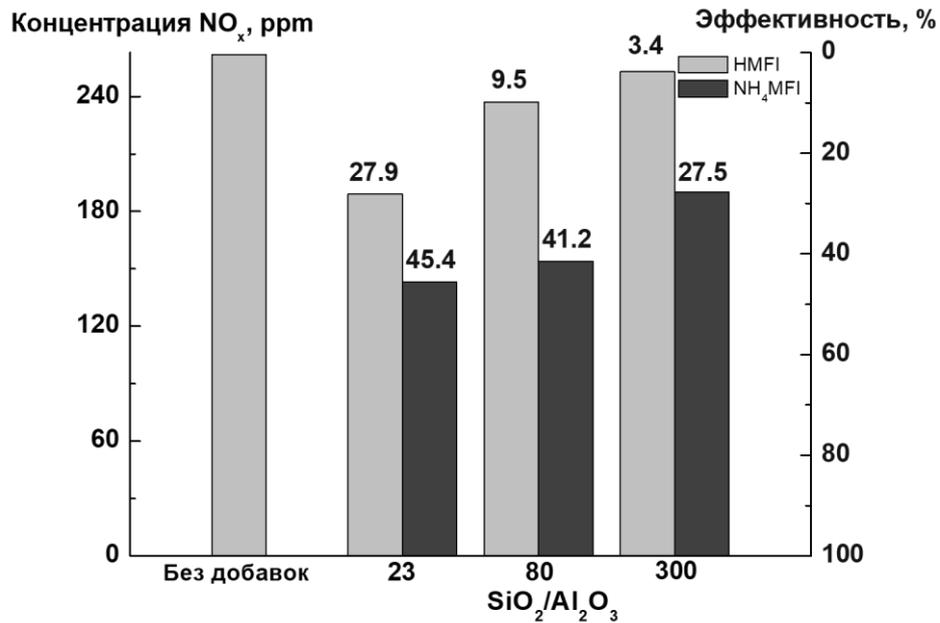


Рисунок 48 – Концентрация NO<sub>x</sub> в газах регенерации при использовании добавок к катализатору крекинга на основе цеолита Fe/MFI с модулями 23, 80 и 300 (эффективность указана в подписи к столбцам).

Снижение эффективности действия добавок к катализатору крекинга вероятно связано с уменьшением содержания катионов алюминия в структуре цеолита при увеличении модуля, снижением катионообменной емкости и, следовательно, снижением концентрации металла-модификатора в составе образца, как и для образцов, полученных из цеолита в H-форме. Это приводит к снижению количества образующихся активных центров адсорбции NO и CO.

Таблица 16 – Эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолита Fe/MFI, с модулями: 23, 80 и 300

Образец	Концентрация NO <sub>x</sub> , ppm	Э, %
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	143	45,4
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(80)	154	41,2
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(300)	190	27,5
2,5Fe/HMF(23)	189	27,9
2,5Fe/HMF(80)	237	9,5
2,5Fe/HMF(300)	253	3,4

где Э – эффективность действия добавки к катализатору крекинга в снижении выбросов оксидов азота (%), рассчитанная как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки deNO<sub>x</sub> к концентрации оксидов азота без использования добавки deNO<sub>x</sub>.

Текстурные свойства синтезированных образцов Fe/MFI с модулем (соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) равным 23; 80 исследованные методом низкотемпературной адсорбции азота, представлены на рисунке 49 и в таблице 18.

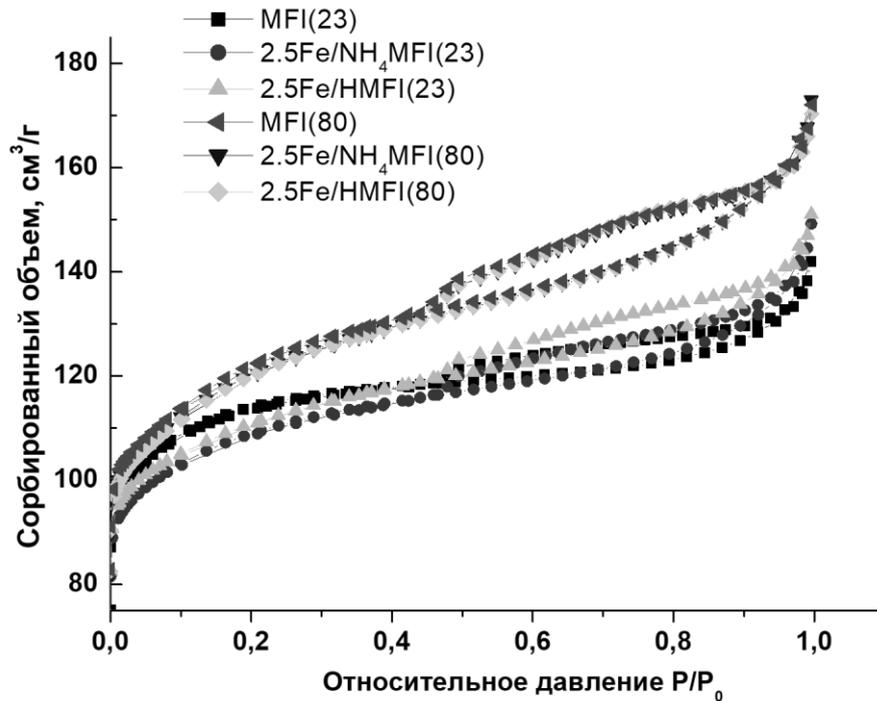


Рисунок 49 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов на основе цеолитов MFI, модифицированных железом.

Согласно представленным данным, для исходной формы цеолита наблюдался рост удельной площади поверхности и объема пор при увеличении модуля цеолита. Модифицирование цеолита железом приводило к небольшому снижению удельной площади поверхности и объема микропор.

Таблица 17 – Текстурные характеристики образцов цеолита Fe/MFI

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$
MFI(23)	428	0,217	0,131
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	410	0,223	0,127
2,5Fe/HMFI(23)	419	0,226	0,129
MFI(80)	466	0,281	0,128
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(80)	444	0,259	0,122
2,5Fe/HMFI(80)	441	0,256	0,120

Было выполнено исследование фазового состава образцов цеолита MFI с модулем (соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 23 и 80, модифицированных железом в количестве 2,5 мас. %, методом ионного обмена. Полученные результаты представлены на рисунке 50.

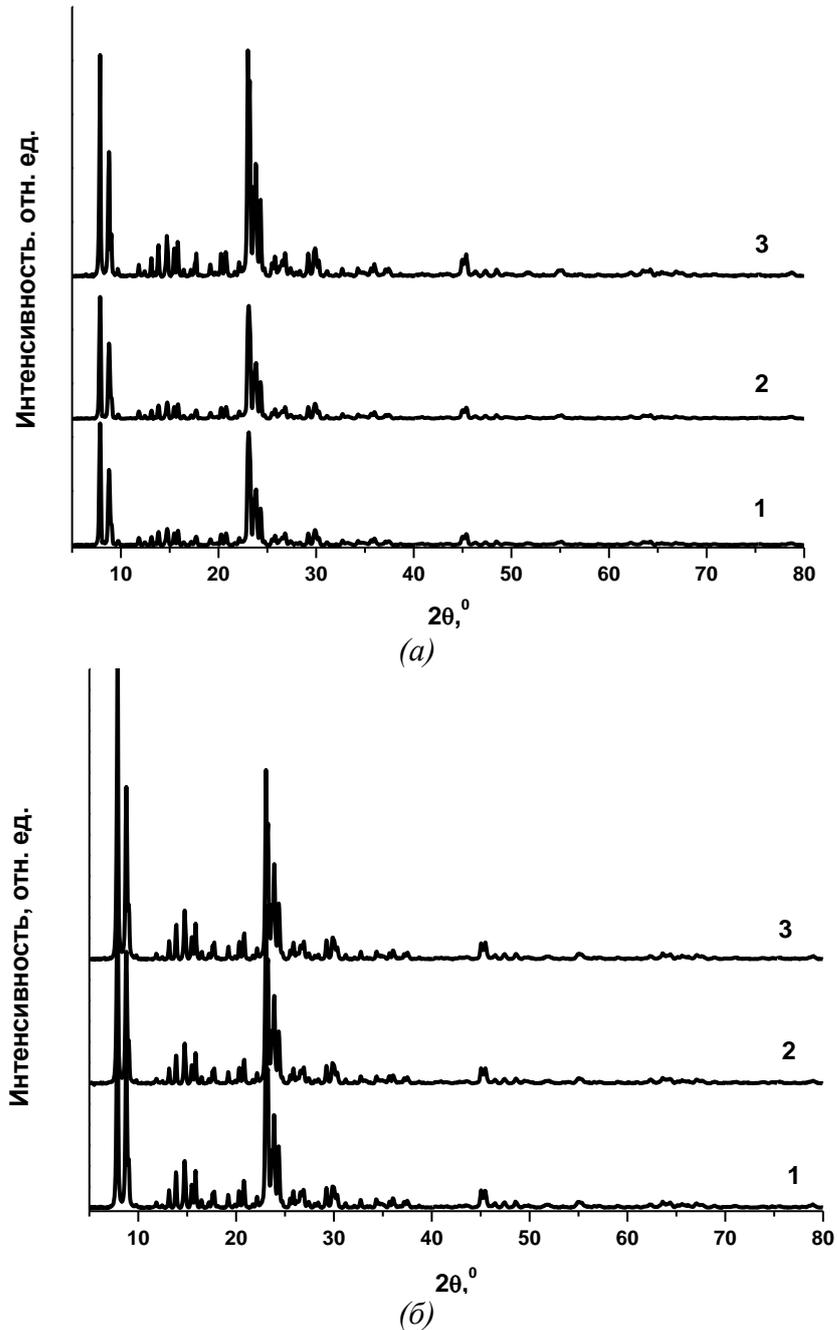


Рисунок 50 – Дифрактограммы добавок на основе цеолитов MFI с модулем 23 (а) - 1 – MFI(23) (Zeolyst); 2 – 2,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(23); 3 – 2,5Fe/HMFI(23); и 80 (б) - 1 – MFI(80) (Zeolyst); 2 – 2,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(80); 3 – 2,5Fe/HMFI(80).

Из представленных данных РФА видно, что модифицирование цеолита не приводит к изменению его структуры. Рефлексов, относящихся к оксидным фазам железа, не обнаружено, что свидетельствует о высокой дисперсности железа. Исследована эффективность снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора

крекинга при использовании добавок на основе цеолита MFI с модулем 23, модифицированного железом в количестве от 0,5 до 2,5 мас. %. Полученные результаты представлены на рисунке 51 и таблице 18.

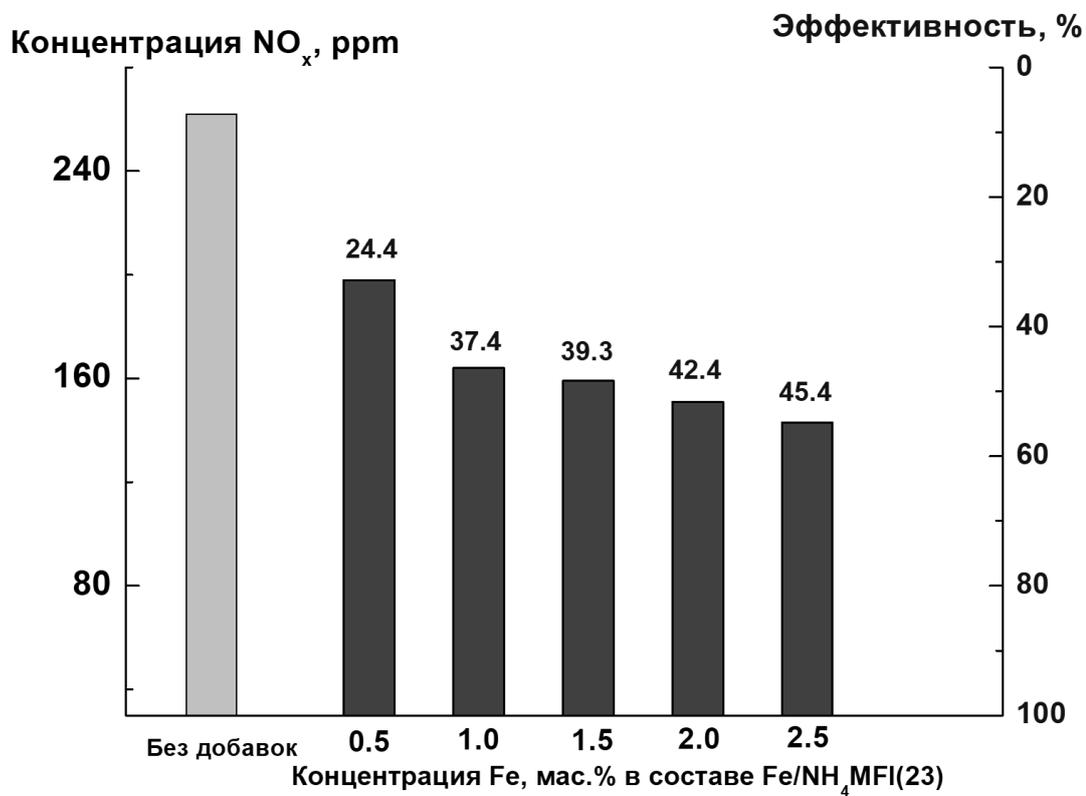


Рисунок 51 – Концентрация NO<sub>x</sub> в газах регенерации при использовании добавок к катализатору крекинга на основе цеолита MFI, модифицированного железом (эффективность указана в подписи столбцов).

Согласно представленным данным, все исследуемые добавки к катализатору крекинга обладают активностью в процессе восстановления оксидов азота в составе газов регенерации. Увеличение содержания железа в составе добавки способствует увеличению эффективности её действия. Так для добавки к катализатору крекинга 0,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(23) эффективность действия не превышала 24,4 %. Наибольшая эффективность действия, равная 45,4 %, наблюдалась для добавки 2,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(23). Увеличение эффективности действия добавки, вероятно, связано с ростом концентрации активных центров металл-модификатора в структуре цеолита при увеличении его содержания.

Таблица 18 – Эффективность действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолита MFI, модифицированного различным содержанием железа

Добавка	Концентрация NO <sub>x</sub> , ppm	Э, %
0,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	198	24,4
1,0Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	164	37,4
1,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	159	39,3
2,0Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	151	42,4
2,5Fe/NH <sub>4</sub> MFI(23)	143	45,4

где Э – эффективность действия добавки к катализатору крекинга в снижении выбросов оксидов азота (%), рассчитанная как отношение концентрации оксидов азота в присутствии добавки deNO<sub>x</sub> к концентрации оксидов азота без использования добавки deNO<sub>x</sub>.

Выполнено изучение координационного окружения железа в составе образца 0,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(23), содержащего низкую концентрацию оксида железа (0,5 мас.%), методом ЭСДО (рис. 52). Согласно представленным данным, для образца 0,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(23) на спектре ЭСДО обнаружена интенсивная область поглощения с максимумом при 35600 см<sup>-1</sup> и область поглощения при 27300 см<sup>-1</sup> малой интенсивности. В спектральной области с максимумом при 35600 см<sup>-1</sup> могут находиться изолированные ионы Fe<sup>3+</sup>, а в спектральной области с максимумом при 27300 см<sup>-1</sup> присутствуют октаэдрические ионы Fe<sup>3+</sup> в структуре небольших олигомерных кластеров Fe<sup>3+</sup><sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

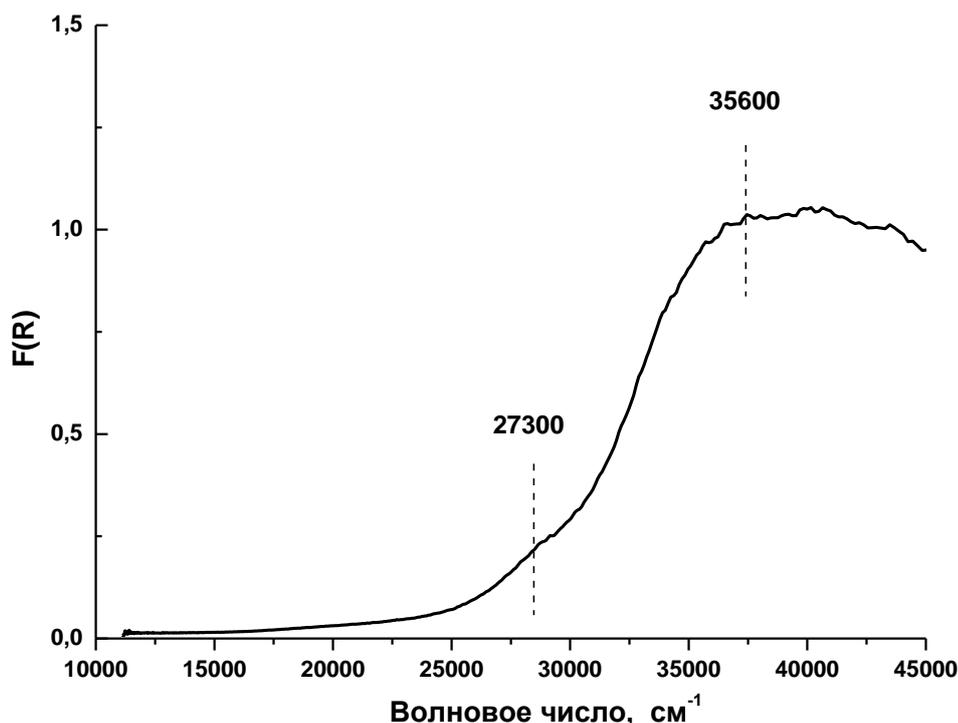


Рисунок 52 – Спектр ЭСДО для образца 0,5Fe/NH<sub>4</sub>MFI(23).

Следовательно, при низком содержании железа преимущественно локализуется на центрах ионного обмена с образованием изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и оксидных кластеров в небольшом количестве. При увеличении содержания железа концентрация изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  растет, однако образуются кластерные системы и агрегированные частицы. Увеличение концентрации изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  способствует росту эффективности действия добавки к катализатору крекинга в процессе снижения содержания оксидов азота в газах регенерации ввиду их преимущественного участия в качестве активных центров в данном процессе.

Для наиболее эффективной добавки к катализатору крекинга Fe/MFI, содержащей 2,5 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с модулем 23, модифицированной методом ионного обмена, были изучены ее стабильные свойства. Для этого были выполнены циклические испытания, а именно крекинг НГВГО и регенерации катализатора, содержащего добавку (рис. 53).

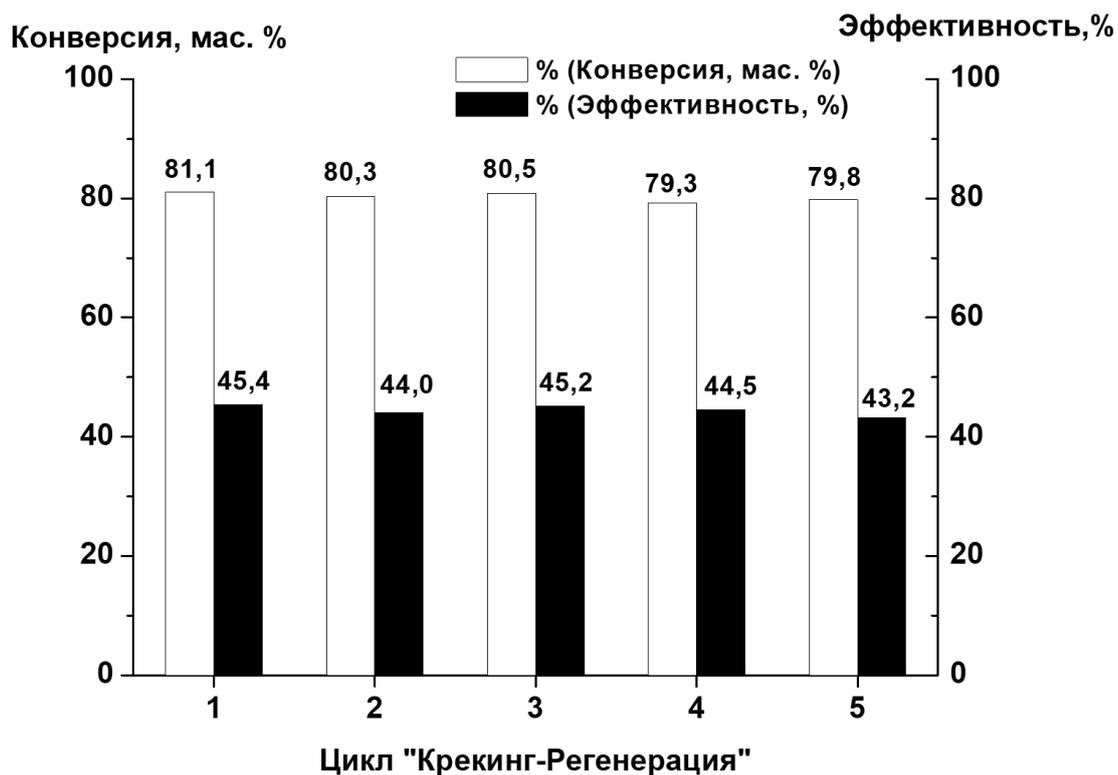


Рисунок 53 – Конверсия НГВГО и эффективность добавки Fe/MFI в течение 5 циклов «Крекинг-Регенерация»

Установлено, что введение добавки не оказывает влияния на материальный баланс крекинга. Конверсия сырья остается на уровне 80 мас. % в течение 5 циклов. Эффективность добавки не снижается в течение 5 циклов «Крекинг-Регенерация» и остается на уровне 45 %.

#### Заключение к главе 4

В данной главе описаны результаты изучения добавок к катализатору крекинга на основе нанесенных систем  $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  и на основе смешанных  $\text{Me}, \text{Mg}, \text{Al}$ -оксидов, модифицированных переходными металлами ( $\text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ), полученных методом осаждения с использованием мочевины и карбонатно-щелочной смеси, и добавок на основе железосодержащих цеолитов ( $\text{FAU}, \text{FER}, \text{MFI}$ ), модифицированных методами ионного обмена и пропитки, в процессе снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга.

Эффективность действия добавок к катализатору крекинга, на основе нанесенных  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , не превышает 12,2 % ввиду наличия крупных оксидных частиц на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образованных в процессе пропитки. Синтез добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов путем осаждения с использованием карбонатно-щелочной смеси позволил получить системы, обладающие высокой удельной поверхностью (до 141  $\text{m}^2/\text{г}$ ) и высокой дисперсностью оксидной фазы металла-модификатора. Эти факторы способствуют высокой эффективности действия полученных добавок к катализатору крекинга в процессе снижения содержания оксидов азота. Наибольшая эффективность, равная 50,8 %, наблюдается для образца, содержащего медь в составе.

Метод ЭСДО позволил установить, что для образца  $\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Al}$  характерно наличие изолированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации и олигомерных форм. Высокая дисперсность и доступность изолированных частиц  $\text{Cu}^{2+}$  являются ключевыми факторами в обеспечении высокой эффективности действия добавки к катализатору крекинга в процессе восстановления оксидов азота. Оптимальным содержанием модификатора в составе добавки является 15,0 мас. %, так как при меньшем содержании образуется меньшее количество активных центров, а при большем наблюдается образование крупных оксидных частиц, детектируемых РФА, не обладающих достаточной активностью в процессе снижения содержания оксидов азота.

Установлено увеличение эффективности действия добавок к катализатору крекинга при использовании цеолита  $\text{MFI}$ , модифицированного железом методом ионного обмена. Эффективность действия добавки  $\text{Fe}/\text{MFI}$ , достигает 45,4 %. Это связано с оптимальным расположением катионообменных шестичленных циклов цеолитов в структуре цеолита. Для добавок на основе цеолитов  $\text{FER}$  и  $\text{FAU}$  эффективность не превышала 30,2 и 17,2 %, соответственно. Это вероятно связано с дезактивацией центров, вызванной их агрегацией для цеолита  $\text{FER}$ , и низкой стабильности катионов в структуре цеолита  $\text{FAU}$ .

В работе установлено, что при модифицировании цеолита  $\text{MFI}$  методом ионного обмена железо преимущественно локализуется в центрах ионного обмена с образованием

предположительных форм:  $[\text{FeO}]^+$ ,  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$  и  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{2+}$ , являющихся активными центрами данных систем. Добавка Fe/MFI и.о. обладает стабильной эффективностью снижения оксидов азота в газах регенерации на уровне 45 % в течение 5 циклов «Крекинг-Регенерация».

Следовательно, наиболее перспективными системами являются Cu,Mg,Al-смешанные оксиды и Fe/MFI, обладающие высокой эффективностью снижения содержания оксидов азота более чем на 50 %. Полученные в данной работе результаты могут являться основой для дальнейшей разработки и изучения данных типов систем и дают возможность их внедрения в промышленные процессы каталитического крекинга с целью снижения экологической нагрузки в процессе регенерации катализатора крекинга сырья с повышенным содержанием азота.

## Выводы

1. Установлено, что присутствие в сырье крекинга основных полициклических азотистых соединений, а также низкая степень гидрооблагораживания сырья крекинга приводят к значительному снижению его конверсии (достигающее 49 % отн.) и увеличению концентрации оксидов азота в газах регенерации (около 42 % отн.) Впервые показано, что при регенерации катализатора крекинга модельного сырья (гексадекан) в присутствии азотистых соединений количество образующихся оксидов азота возрастает при увеличении молекулярной массы азотистого соединения.

2. Показано, что использование платиносодержащих добавок дожига монооксида углерода способствует снижению концентрации CO на более чем 99 %, но приводит к увеличению концентрации оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга более чем в 3 раза.

3. Впервые разработана добавка к катализатору крекинга на основе Cu,Mg,Al-смешанных оксидов для снижения концентрации оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга в условиях, моделирующих промышленную регенерацию. Установлено, что добавка на основе Cu,Mg,Al-смешанных оксидов с содержанием модификатора 15,0 мас. %, синтезированная методом карбонатно-щелочного осаждения, характеризуется равномерным распределением частиц оксидной фазы на поверхности носителя и обладает эффективностью снижения концентрации оксидов азота более чем на 50 %.

4. Установлено, что модифицирование цеолита со структурой MFI методом ионного обмена способствует образованию форм железа, снижающих концентрацию оксидов азота, в частности добавка к катализатору крекинга Fe/MFI с модулем 23, содержащая 2,5 мас. % модификатора, обеспечивает снижение концентрации NO<sub>x</sub> более чем на 45 % в условиях, моделирующих промышленный процесс регенерации катализатора крекинга.

5. Разработанная добавка к катализатору крекинга 2,5Fe/MFI(23) обладает высокой стабильностью и сохраняет эффективность снижения выбросов оксидов азота на уровне 45 % в течение пяти циклов «крекинг–регенерация».

**Список цитированной литературы**

1. Vogt E.T.C., Weckhuysen B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Т. 44, № 20. – P. 7342–7370.
2. Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Tomas M., Vakili M. A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking // *Energies*. – 2021. – Т. 14, № 4. – P. 1089.
3. Vistisen P.Ø., Zeuthen P. Reactions of Organic Sulfur and Nitrogen Compounds in the FCC Pretreater and the FCC Unit // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Т. 47, № 21. – P. 8471–8477.
4. Luan H., Lin J., Xiu G., Ju F., Ling H. Study on compositions of FCC flue gas and pollutant precursors from FCC catalysts // *Chemosphere*. – 2020. – Т. 245. – P. 125528.
5. Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Дмитриев К.И., Кобзарь Е.О., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Юртаева А.С., Ковеза В.А. Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания токсичных компонентов в дымовых газах (обзор) // *Нефтехимия*. – 2024. – Т. 64. №. 1. – С. 5–18.
6. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Т. 114. – P. 81–100.
7. Cheng W. C., Kim G., Peters A. W., Zhao X., Rajagopalan K., Ziebarth M. S., Pereira C. J. Environmental fluid catalytic cracking technology // *Catalysis Reviews*. – 1998. – Т. 40, № 1–2. – P. 39–79.
8. Jabłońska M., Palkovits R. Nitrogen oxide removal over hydrotalcite-derived mixed metal oxides // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Т. 6, № 1. – P. 49–72.
9. Xin Y., Li Q., Zhang Z. Zeolitic Materials for DeNO<sub>x</sub> Selective Catalytic Reduction // *ChemCatChem*. – 2017. – Т. 10, № 1. – P. 29–41.
10. Alabdullah M. A., Gomez A. R., Vittenet J., Bendjeriou-Sedjerari A., Xu W., Abba I. A., Gascon J. A Viewpoint on the Refinery of the Future: Catalyst and Process Challenges // *ACS Catalysis*. – 2020. – Т. 10, № 15. – P. 8131–8140.
11. Oloruntoba A., Zhang Y., Hsu C.S. State-of-the-art review of fluid catalytic cracking (FCC) catalyst regeneration intensification technologies // *Energies*. – 2022. – Т. 15, № 6. – P. 2061.
12. Clough M., Pope J. C., Lin L. T. X., Komvokis V., Pan S. S., Yilmaz B. Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Т. 254. – P. 45–58.
13. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. // Уфа: Гилем, – 2002. – 672 с.

14. Sukanuma S., Katada N. Innovation of catalytic technology for upgrading of crude oil in petroleum refinery // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Т. 208. – P. 106518.
15. Потапенко О. В., Доронин В. П., Сорокина Т. П., Лихолобов В. А. Реакции межмолекулярного переноса водорода как ключевые стадии в процессах каталитического крекинга: достижения и перспективы // *Успехи химии*. – 2023. – Т. 92, № 1. – С. 1–31.
16. Chen Y. M. Recent advances in FCC technology // *Powder Technology*. – 2006. – Т. 163, № 1–2. – P. 2–8.
17. Patent US2078945. Catalytic materials and process of manufacture / Houdry E. J. – Заявл. 23.03.1932; Оpubл. 04.05.1937.
18. Sadeghbeigi R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. // New York: Elsevier, – 2012. – 361 с.
19. Doronin V. P., Sorokina T. P. Chemical design of cracking catalysts // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2007. – Т. 77. – P. 2224–2231.
20. Corma A. Application of Zeolites in Fluid Catalytic Cracking and Related Processes // *Studies in surface science and catalysis*. – 1989. – Т. 49. – P. 49–67.
21. Kubicek N., Vaudry F., Chiche B. H., Hudec P., Di Renzo F., Schulz P., Fajula F. Stabilization of zeolite beta for fcc application by embedding in amorphous matrix // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Т. 175, № 1-2. – P. 159–171.
22. Cerqueira H. S., Caeiro G., Costa L., Ribeiro F. R. Deactivation of FCC catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Т. 292, № 1–2. – P. 1–13.
23. Zhou J., Zhao J., Zhang J., Zhang T., Ye M., Liu Z. Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2020. – Т. 41, № 7. – P. 1048–1061.
24. Xie Y., Zhang Y., He L., Jia C. Q., Yao Q., Sun M., Ma X. Anti-deactivation of zeolite catalysts for residue fluid catalytic cracking // *Applied Catalysis A: General*. – 2023. – Т. 657. – P. 119159.
25. Zhang T., Lin Q., Xue Z., Munson R., Magneschi G. Sinopec Zhongyuan oil field company refinery CCS-EOR project // *Energy Procedia*. – 2017. – Т. 114. – P. 5869–5873.
26. Fu C. M., Schaffer A. M. Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1985. – Т. 24, № 1. – P. 68–75.
27. Chen X., Liu Y., Li S., Feng X., Shan H., Yang C. Structure and Composition Changes of Nitrogen Compounds during the Catalytic Cracking Process and Their Deactivating Effect on Catalysts // *Energy & Fuels*. – 2017. – Т. 31, № 4. – P. 3659–3668.

28. Caeiro G., Costa A. F., Cerqueira H. S., Magnoux P., Lopes J. M., Matias P., Ribeiro, F. R. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Т. 320. – P. 8–15.
29. Barth J. O., Jentys A., Lercher J. A. On the nature of nitrogen-containing carbonaceous deposits on coked fluid catalytic cracking catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – Т. 43, № 10. – P. 2368–2375.
30. Prado G. H. C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy & Fuels*. – 2017. – Т. 31, № 1. – P. 14–36.
31. Бобкова Т.В. Превращения углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.07 / Омск. – 2019. – 109 с.
32. Проскуряков В. А., Драбкин А. Е. Химия нефти и газа: учеб. пособие. // Санкт-Петербург: Химия, – 1995. – 448 с.
33. Zhao X., Peters A. W., Weatherbee G. W. Nitrogen Chemistry and NO<sub>x</sub> Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Т. 36, № 11. – P. 4535–4542.
34. Zhang J., Shan H., Chen X., Liu W., Yang C. Fluid Catalytic Cracking Study of Coker Gas Oil: Effects of Processing Parameters on Sulfur and Nitrogen Distributions // *Energy & Fuels*. – 2013. – Т. 28, № 2. – P. 1362–1371.
35. Babich I. V., Seshan K., Lefferts L. Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO<sub>x</sub> formation during FCC catalyst regeneration // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – Т. 59, № 3–4. – P. 205–211.
36. Rocha Aguilera G., Gupta V. G., Yang S., Kuznicki S. M., McCaffrey W. C. Pyrrolic Ring Opening and Nitrogen Removal from Solution without Hydrogenation: Natural Chabazite as a Cracking Catalyst // *Energy & Fuels*. – 2014. – Т. 28, № 10. – P. 6570–6578.
37. Shi J., Guan J., Guo D., Zhang J., France L. J., Wang L., Li X. Nitrogen Chemistry and Coke Transformation of FCC Coked Catalyst during the Regeneration Process // *Scientific Reports*. – 2016. – Т. 6, № 1. – P. 27309.
38. Ho T. C., Katritzky A. R., Cato S. J. Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1992. – Т. 31, № 7. – P. 1589–1597.
39. Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C. Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process // *Catalysis Communications*. – 2016. – Т. 74. – P. 95–98.
40. Nadeina K. A., Potapenko O. V., Kazakov M. O., Doronin V. P., Saiko A. V., Sorokina T. P., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov, A. S Influence of hydrotreatment depth on product

composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production // *Catalysis Today*. – 2021. – Т. 378. – P. 2–9.

41. Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomón S., Aguilera-López M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution // *Catalysis Today*. – 2004. – Т. 98, № 1–2. – P. 273–280.

42. Patent US20090120842A1. Process for upgrading whole crude oil to remove nitrogen and sulfur compounds / Koseoglu O. R., Al-Hajji A., Al-Nufaily J. H., Ahmad D. A. S., Muller H. – Заявл. 14.11.2007; Опубли. 14.05.2009.

43. Patent US7763163B2. Process for removal of nitrogen and poly-nuclear aromatics from hydrocracker feedstocks / Koseoglu O. R. – Заявл. 06.11.2006; Опубли. 27.07.2010.

44. Patent US20100270211A1. Desulfurization and denitrogenation with ionic liquids and metal ion systems / Wolny R. A., – Заявл. 24.04.2009; Опубли. 28.10.2010.

45. Patent US20070000809A1. Process for producing petroleum oils with ultra-low nitrogen content / Lin T.-B., Shen H.-C., Wu K.-Y. – Заявл. 30.06.2005; Опубли. 04.01.2007.

46. Patent US4518489. Oil Treatment / Hitzman D. O. – Заявл. 22.09.1982; Опубли. 21.05.1985.

47. Forzatti P., Lietti L. Catalyst deactivation // *Catalysis today*. – 1999. – Т. 52, № 2-3. – P. 165–181.

48. Caeiro G., Magnoux P., Lopes J. M., Ribeiro F. R. Deactivating effect of quinoline during the methylcyclohexane transformation over H-USY zeolite // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Т. 292. – P. 189–199.

49. Ju F., Zhao X., Luan H., Tang Z., Xiu G., Ling H. Transformation mechanism of FCC flue gas pollutants // *Fuel*. – 2021. – Т. 292. – P. 120405.

50. Li S., Jiang Q., Qi Y., Zhao D., Tang Y., Liu Q., Chen Z., Zhu Y., Dai B., Song H., Zhang L. Influence of coke heterogeneity and the interaction between different coke species on the emission of toxic HCN and NO<sub>x</sub> from FCC spent catalyst regeneration // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – Т. 436. – P. 129187.

51. Кобзарь Е.О., Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Ананьева М.О., Огурцова Д.Н., Ковеза В.А. Добавки к катализатору крекинга на основе систем MeOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Cu, Fe, Ce, Co, Mn и La) для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации // *Катализ в промышленности*. – 2024. – Т. 24, № 6. – С. 70–78.

52. Dmitriev K. I., Potapenko O. V., Bobkova T. V., Sorokina T. P., Doronin V. P. Additives for reducing CO and NO<sub>x</sub> oxides in gases of the FCC catalyst regeneration // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Т. 2143, № 1. – P. 020018.

53. Efthimiadis E. A., Piopoulou E. F., Lappas A. A., Iatridis D. K., Vasalos I. A. NO Reduction Studies in the FCC Process. Evaluation of NO Reduction Additives for FCCU in Bench- and Pilot Plant-Scale Reactors // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Т. 41, № 22. – P. 5401–5409.

54. Avidan A. A., Edwards M., Owen H. Innovative improvements highlight FCC's past and future // *Oil and Gas Journal*. – 1990. – Т. 88, № 2. – P. 33–58.

55. Avidan A.A., Shinnar R. Development of catalyst cracking technology: a lesson in chemical reactor design // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1990. – Т. 29. – P. 931–942.

56. Dagde K. K., Puyate Y. T. Modeling Catalyst Regeneration in an Industrial FCC Unit // *American journal of scientific and industrial research*. – 2013. – Т. 4, № 3. – P. 294–305.

57. Bai D., Zhu J. X., Jin Y., Yu Z. Simulation of FCC catalyst regeneration in a riser regenerator // *Chemical Engineering Journal*. – 1998. – Т. 71. – P. 97–109

58. Singh R., Gbordzoe E. Modeling FCC spent catalyst regeneration with computational fluid dynamics // *Powder Technology*. – 2017. – Т. 316. – P. 560–568.

59. Ткачев С.М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: в 2-х ч. Ч. 1. Курс лекций. М.: УО “ПГУ”, 2006. 345 с.

60. Chester A.W. Chapter 6 CO combustion promoters: past and present // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2007. – V. 166. – P. 67–77.

61. Patent EP 2134651. Additive-containing anionic clays for reducing SO<sub>x</sub> emissions from an FCC regenerator and process for making them / De Graaf E.A., Gonzalez J. A., Francis J. A., Ludvig M. M. – 2018.

62. Patent EP 1601457. Composition comprising a metal hydroxy salt, its preparation and use as catalyst or sorbent / Jones W., O'Connor P., Stamires D. – 2020.

63. Patent CN 1994534. Preparation method of sulfur transfer agent for FCC regenerated flue gas. – 2006.

64. Патент RU 2007143987. Композиция и способы для снижения выбросов NO<sub>x</sub> во время каталитического крекинга в псевдооживленном слое. – 2006.

65. Patent US 7361319. Mixed metal oxide sorbents. – 2004

66. Patent CN 101314725A. Composition for reducing NO<sub>x</sub> discharge in FCC regenerated flue gas. – 2007.

67. Patent CN 102371165B. Low stack ratio composition for reducing CO and NO<sub>x</sub> emissions from FCC regeneration flue gas. – 2010.

68. Патент RU 2007144186. Композиции для уменьшения количества NO<sub>x</sub> предназначенные для использования в способах FCC с частичным сжиганием. – 2006.
69. Патент RU 2007143987. Композиции и способы для снижения выбросов NO<sub>x</sub> во время каталитического крекинга в псевдоожигженном слое. – 2006
70. Barth J. O., Jentys A., Lercher J. A. Elementary reactions and intermediate species formed during the oxidative regeneration of spent fluid catalytic cracking catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – Т. 43, № 12. – P. 3097–3104.
71. Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Состояние и перспективы деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55, № 4. – P. 267–267.
72. Letzsch W. Fluid Catalytic Cracking (FCC) in petroleum refining // *Handbook of Petroleum Processing*. – 2015. – V. 1. – P. 261–316.
73. Piopoulou E. Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – Т. 47, № 3. – P. 165–175.
74. Imanaka N., Masui T. Advances in direct NO<sub>x</sub> decomposition catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Т. 431–432. – P. 1–8.
75. Liu Z., Ihl Woo S. Recent advances in catalytic DeNO<sub>x</sub> science and technology // *Catalysis Reviews*. – 2006. – Т. 48, № 1. – P. 43–89.
76. Wu X., Wang R., Du Y., Zou C., Meng H., Xie X. Performance enhancement of NH<sub>3</sub>-SCR via employing hydrotalcite-like precursor to induce the decoration of NiO by TiO<sub>2</sub> phase // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Т. 467. – P. 150–160.
77. Wu X., Feng Y., Du Y., Liu X., Zou C., Li Z. Enhancing DeNO<sub>x</sub> performance of CoMnAl mixed metal oxides in low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR by optimizing layered double hydroxides (LDHs) precursor template // *Applied Surface Science*. – 2019. – Т. 467. – P. 802–810.
78. Nova I., Tronconi E. Urea-SCR technology for deNO<sub>x</sub> after treatment of diesel exhausts. NY: Springer. – 2014. – 716 p.
79. Liu H. B., Huang Z. Y., Li L. J., Huang J. T., He Z. C., Li C. H., Wu G. B., Wu Z. Y. Preparation of Cu/Co/Fe mixed oxides and their catalytic behavior on HC-SCR DeNO<sub>x</sub> // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Т. 1033. – P. 1058–1062.
80. Wen N., Su Y., Deng W., Zhou H., Zhao B. Selective catalytic reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over CuFe-containing catalysts derived from layered double hydroxides // *Fuel*. – 2021. – Т. 283. – P. 119296.

81. Jabłońska M., Potter M. E., Beale A. M. Recent Progress in the Application of Transition-Metal Containing MFI topologies for NH<sub>3</sub>-SCR-DeNO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> oxidation // *ChemCatChem*. – 2024. – T. 16, № 5. – P. e202301214.

82. Sun T., Wang X., Zhang J., Wang L., Song X., Huo P., Liu X. A Short Review of Layered Double Oxide-Based Catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR: Synthesis and NO<sub>x</sub> Removal // *Catalysts*. – 2024. – T. 14, № 11. – P. 755.

83. Yan Q., Hou X., Liu G., Li Y., Zhu T., Xin Y., Wang Q. Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) derived catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – P. 123260.

84. Li R., Li Y., Liu Z. Recent advances in the catalytic removal of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O over spinel oxide-based catalyst // *Fuel*. – 2024. – T. 355. – P. 129405.

85. Salker A. V., Desai M. S. F. Catalytic activity and mechanistic approach of NO reduction by CO over M<sub>0.05</sub>Co<sub>2.95</sub>O<sub>4</sub> (M= Rh, Pd & Ru) spinel system // *Applied Surface Science*. – 2016. – T. 389. – P. 344–353.

86. Liu H., Liu L., Wei L., Chu B., Qin Z., Jin G., Tong Z., Dong L., Li B. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Ni, Cu) spinel catalyst and its simultaneous catalytic application in CO oxidation and NO+CO reaction // *Fuel*. – 2020. – T. 272. – P. 117738.

87. Боресков Г. К., Касаткина Л. А. Катализ изотопного обмена в молекулярном кислороде и его применение для исследования катализаторов // *Успехи химии*. – 1968. – V. 8. – С. 1462–1491.

88. Патент US6143167. NO<sub>x</sub> Reduction Compositions for Use in FCC Processes. / Peters A. W., Rudesill J. A., Weatherbee G. D., Rakiewicz E. F., Barbato-Grauso M. J. A. – Заявл. 28.04.1997; Опубл. 07.11.2000.

89. Патент US6165933. Reduced NO<sub>x</sub> Combustion Promoter for Use in FCC Processes. / Peters A. W., Rakiewicz E. F., Weatherbee G. D., Zhao X. – Заявл. 10.04.1997; Опубл. 26.12.2000.

90. Panagiotopoulou P., Vlachos D. G. Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/C catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – T. 480. – P. 17–24.

91. Sun T., Wang X., Zhang J., Wang L., Song X., Huo P., Liu X. A Short Review of Layered Double Oxide-Based Catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR: Synthesis and NO<sub>x</sub> Removal // *Catalysts*. – 2024. – T. 14, № 11. – P. 755.

92. Mascolo G., Mascolo M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect” // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – T. 214. – P. 246–248.

93. Di Michele A., Boccalon E., Costantino F., Bastianini M., Vivani R., Nocchetti M. Insight into the synthesis of LDH using the urea method: morphology and intercalated anion control // Dalton Transactions. – 2024. – T. 53, № 30. – P. 12543–12553.
94. Montanari B., Vaccari A., Gazzano M., Käßner P., Papp H., Pasel J., Dziembaj R., Makowski W., Lojewski T. Characterization and activity of novel copper-containing catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> // Applied Catalysis B. – 1997. – T. 13, № 3. P. 205–217.
95. Zhou X., Yu F., Sun R., Tian J., Wang Q., Dai B., Dan J., Pfeiffer H. Two-dimensional MnFeCo layered double oxide as catalyst for enhanced selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature (25–150 °C) // Applied Catalysis. A. – 2020. – T. 592. – P. 117432.
96. Li J., Wang S., Zhou L., Luo G., Wei, F. NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions // Chemical Engineering Journal. – 2014. – T. 255. – P. 126–133.
97. Tret'yakov V. F., Zakirova A. G., Spozhakina A. A., Gabrovska M. V., Edreva-Kardzhieva R., Petrov L. A. Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on hydrotalcite Co and Ni catalysts // Catalysis in Industry. – 2010. – T. 2. – P. 62–66.
98. Du Y., Liu L., Feng Y., Yang B., Wu X. Enhancement of NH<sub>3</sub>-SCR performance of LDH-based MMnAl (M = Cu, Ni, Co) oxide catalyst: Influence of dopant M // RSC Advances. – 2019. – T. 9. – P. 39699–39708.
99. Digne R., Feugnet F., Gomez A. A technical and economical evaluation of CO<sub>2</sub> capture from fluidized catalytic cracking (FCC) flue gas // Oil & Gas Science and Technology. – 2014. – T. 69, № 6. – P. 1081-1089.
100. Kang H. T., Lv K., Yuan S. L. Synthesis, characterization, and SO<sub>2</sub> removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds // Applied Clay Science. – 2013. – T. 72. – P. 184–190.
101. Wen B., He M., Costello C. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, and CO from FCC regenerator // Energy Fuels. – 2002. – T. 16, № 5. – P. 1048–1053.
102. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 12. – P. 1921–1973.
103. Sand L. B. Zeolite synthesis and crystallization // Pure and Applied Chemistry. – 1980. – T. 152, № 9. – P. 2105–2113.
104. Granda Valdés M., Pérez-Cordoves A. I., Díaz-García M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry // Trends in Analytical Chemistry. – 2006. – T. 25. – P. 24–30.
105. Xu H., Zhu J., Zhu L., Zhou E., Shen C. Advances in the Synthesis of Ferrierite Zeolite // Molecules. – 2020. – T. 25, № 16. – P. 3722.

106. Kumar M. S., Schwidder M., Grünert W., Brückner A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach // *Journal of catalysis*. – 2004. – T. 227, № 2. – P. 384–397.
107. Sherry H. S. Ion Exchange // *Handbook of zeolite science and technology*. New York. – 2003. – 1007 p.
108. Coker E. N. Ion exchange | *Inorganic Ion Exchangers // Encyclopedia of Separation Science*. – 2000. – P. 1584–1595.
109. Iwamoto M., Mizuno N., Yahiro H. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon in oxidizing atmosphere // *Studies in surface science and catalysis*. – 1993. – T. 75. – P. 1285–1298.
110. Pieterse J. A. Z., Booneveld S., Van den Brink R. W. Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N<sub>2</sub>O // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – T. 51, № 4. – P. 215–228.
111. Marturano P., Drozdová L., Kogelbauer A., Prins R. Fe/ZSM-5 Prepared by Sublimation of FeCl<sub>3</sub>: The Structure of the Fe Species as Determined by IR, 27Al MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy // *Journal of Catalysis*. – 2000. – T. 192, № 1. – P. 236–247.
112. Pirngruber G., Roy P., Prins R. The role of autoreduction and of oxygen mobility in N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. – 2007. – T. 246. – P. 147–157.
113. Jouini H., Mejri I., Petitto C., Martinez-Ortigosa J., Vidal-Moya A., Mhamdi M., Blasco T., Delahay G. Characterization and NH<sub>3</sub>-SCR reactivity of Cu-Fe-ZSM-5 catalysts prepared by solid state ion exchange: The metal exchange order effect / Jouini H. [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – T. 260. – P. 217–226.
114. Fellah M. F., Onal I. N<sub>2</sub>O decomposition on Fe- and Co-ZSM-5: A density functional study // *Catalysis Today*. – 2008. – T. 137. – P. 410–417.
115. Yang G., Guan J., Zhou L., Han X., Bao X. Active sites in Fe/ZSM-5 zeolite // *Catalysis surveys from Asia*. – 2010. – T. 14. – P. 85–94.
116. Zhang X., Shen Q., He C., Ma C., Cheng J., Hao Z. N<sub>2</sub>O catalytic reduction by NH<sub>3</sub> over Fe-zeolites: Effective removal and active site // *Catalysis Communications*. – 2012. – T. 18. – P. 151–155.
117. Du S., Kang B., Guo X., Wei Y., Jia J., Zhang R. Catalytic Reduction of N<sub>2</sub>O by NH<sub>3</sub> over Fe-zeolite Catalysts with Different Topologies // *Catalysis Letters*. – 2024. – T. 154, № 7. – P. 3947–3957.
118. Guesmi H., Berthomieu D., Kiwi-Minsker L. Reactivity of oxygen species formed upon N<sub>2</sub>O dissociation over Fe-ZSM-5 zeolite: CO oxidation as a model // *Catalysis Communications*. – 2010. – T. 11. – P. 1026–1030.

119. Zhang X., Ma C., Cheng X., Wang Z. Performance of Fe-Ba/ZSM-5 Catalysts in NO + O<sub>2</sub> Adsorption and NO + CO Reduction // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Т. 42. – P. 7077–7088.

120. Wu Y., Wu X., Fan J., Wang H., Wu Z. Insights into the Roles of Different Iron Species on Zeolites for N<sub>2</sub>O Selective Catalytic Reduction by CO // *Environmental Science & Technology*. – 2024. – Т. 58, № 51. – P. 22583–22593.

121. Koveza V. A., Giliyutdinova A. S., Potapenko O. V. A Novel Approach to the Extraction of Clusters from ZSM-5 Zeolite for Quantum-Chemical Search for Zn<sup>2+</sup> Cation-Exchange Sites // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Т. 64, № 9. – P. 1085–1095.

122. Dědeček J., Tabor E., Sklenak S. Tuning the aluminum distribution in zeolites to increase their performance in acid-catalyzed reactions // *ChemSusChem*. – 2019. – Т. 12, № 3. – P. 556–576.

123. IZA Structure Commission. URL: <https://www.iza-structure.org/> (дата обращения 05.06.2025).

124. Crum J. T., Crum J. R., Taylor C., Schneider W. F. Characterization and analysis of ring topology of zeolite frameworks // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2023. – Т. 351. – P. 112466.

125. Кобзарь Е.О., Дмитриев К.И., Бобкова Т.В., Потапенко О.В. Зависимость выбросов оксидов серы и азота при регенерации катализатора крекинга сырья различного состава и степени гидроочистки // *Катализ в промышленности*. – 2025. – Т. 25, № 4. – С. 31–40.

126. Bravo-Suárez J. J., Subramaniam B., Chaudhari R. V. Ultraviolet–Visible Spectroscopy and Temperature-Programmed Techniques as Tools for Structural Characterization of Cu in CuMgAlO<sub>x</sub> Mixed Metal Oxides // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Т. 116, № 34. – P. 18207–18221.

127. Li S., Che Y., Liu L., Du Y., Wu X. Insight into the low-temperature DeNO<sub>x</sub> performance of copper-based oxides: Perspective from the valence state distribution // *Journal of Catalysis*. – 2023. – Т. 423. – P. 154–169.

128. He Y., Liu J., Zhang G., Zang P., Li G., Wang Y. Insights into the structure-activity relationships of highly efficient CuCe oxides for the low temperature CO oxidation and CO-SCR // *Journal of the Energy Institute*. – 2022. – Т. 104. – P. 142–155.

129. Efimov A. M., Ignatiev A. I., Nikonorov N. V., Postnikov E. S. Quantitative UV–VIS spectroscopic studies of photo-thermo-refractive glasses. II. Manifestations of Ce<sup>3+</sup> and Ce(IV) valence states in the UV absorption spectrum of cerium-doped photo-thermo-refractive matrix glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Т. 361. – P. 26–37.

130. Feng J., He Y., Liu Y., Du Y., Li D. Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: general functionality and promising application prospects // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – T. 44, № 15. – P. 5291–5319.
131. Kuziuberdina E.O., Koveza V.A., Bobkova T.V., Potapenko O.V. Efficiency of Fe/MFI, Fe/FAU, and Fe/FER Zeolites: Reduction of NO<sub>x</sub> in Cracking Catalyst Regeneration Flue Gas // *Petroleum Chemistry*. – 2025. – V. 65. – P. 478–486.
132. Li G., Pidko E. A., Van Santen R. A., Li C., Hensen E. J. Stability of extraframework iron-containing complexes in ZSM-5 zeolite // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – T. 117, № 1. – P. 413–426.
133. Li G., Pidko E. A., Van Santen R. A., Feng Z., Li C., Hensen E. J. Stability and reactivity of active sites for direct benzene oxidation to phenol in Fe/ZSM-5: A comprehensive periodic DFT study // *Journal of Catalysis*. – 2011. – T. 284, № 2. – P. 194–206.
134. Li G., Pidko E. A., Filot I. A., Van Santen R. A., Li C., Hensen E. J. Catalytic properties of extraframework iron-containing species in ZSM-5 for N<sub>2</sub>O decomposition // *Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 308, № 1. – P. 4386–397.
135. Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J. M. r2SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method // *The Journal of Chemical Physics*. – 2021. – T. 154, № 6. – P. 064103.
136. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 5.0 // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2022. – T. 12, № 1. – P. e1606.
137. Chen L., Wang X., Cong Q., Ma H., Li S., Li W. Design of a hierarchical Fe-ZSM-5@CeO<sub>2</sub> catalyst and the enhanced performances for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – T. 369. – P. 957–967.
138. Mauvezin M., Delahay G., Coq B., Kieger S., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J. Identification of Iron Species in Fe-BEA: Influence of the Exchange Level // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – T. 105, № 5. – P. 928–935.
139. Long R. Q., Yang R. T. Characterization of Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia // *Journal of Catalysis*. – 2000. – T. 194, № 1. – P. 80–90.
140. Саликаев В.А., Куватова Р. З., Павлова И. Н., Травкина О. С., Гильмутдинов А. Т. Катализаторы на основе высокомолекулярного цеолита типа MOR // *Нефтегазовое дело*. – 2014. – № 1. – С. 232–247.
141. Kuziuberdina E.O., Koveza V.A., Bobkova T.V., Larina T.V., Arbuzov A.B., Potapenko O.V. The efficiency of Fe/MFI additives in reducing NO<sub>x</sub> in cracking catalyst regeneration flue gases // *Petroleum Chemistry*. – 2025. – V. 65. – P. 1152–1159.

142. Barrer R.M., Townsend R.P. Transition metal ion exchange in zeolites. Part 1. Thermodynamics of exchange of hydrated  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions in ammonium mordenite // Journal of the Chemical Society. – 1976. – T. 72. – P. 661–673.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю кандидату химических наук, заведующему Отделом каталитических процессов ЦНХТ ИК СО РАН Потапенко Олегу Валерьевичу, коллегам Отдела каталитических процессов, сотрудникам Отдела материаловедения и физико-химических методов исследования того же центра, сотрудникам ИК СО РАН Лариной Т.В. и Яшник С.А. за помощь в проведении совместных исследований, а также плодотворное обсуждение результатов работы.

Отдельную благодарность автор выражает своей семье за поддержку и веру в автора.