

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Омск – 2026

Работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Научный руководитель: **Потапенко Олег Валерьевич**  
кандидат химических наук

Официальные оппоненты **Лебедева Ольга Евгеньевна**  
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», заведующий кафедрой общей химии Института фармации, химии и биологии

**Назарова Галина Юрьевна**  
кандидат технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «02» июня 2026 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, ИХХТ СО РАН, 1-04 (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <https://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » апреля 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.228.04,  
доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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, Sinoprec, 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, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 142 источника. Полный объем диссертации изложен на 115 страницах текста и включает 53 рисунка и 18 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель исследования, отражена научная новизна и практическая значимость результатов и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В Первой главе** обобщены литературные данные, посвященные исследованию влияния азотсодержащих соединений сырья крекинга на распределение продуктов крекинга и состав газов регенерации, а также проанализированы способы снижения содержания оксидов азота, образующихся в процессе регенерации катализатора крекинга. Рассмотрены добавки к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов металлов и цеолитов, способы их получения, используемые модификаторы и достижения в этой области. По результатам литературного обзора сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

**Во Второй главе (экспериментальная часть)** описаны методики получения добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов металлов и цеолитов, и анализа их физико-химических и каталитических свойств.

*Синтез добавок:* добавки к катализатору крекинга на основе Me, Mg, Al-смешанных оксидов металлов (где Me – Cu, Fe, Co, Cr, Ce и Mn) были получены методом соосаждения с использованием двух типов осадителей: карбонатно-щелочной смеси (60 °С, pH=9,0 ед.) и мочевины (120 °С). Также методом пропитки носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены добавки к катализатору крекинга MeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где Me – Cu, Fe, Co, Ce и Mn). Добавки к катализатору крекинга на основе цеолитов, модифицированных железом, были получены путем пропитки и ионного обмена цеолитов фожазит (FAU), ферриерит (FER) и MFI производства «Zeolyst International» с использованием раствора азотнокислой соли железа (III).

*Физико-химические исследования:* химический состав добавок к катализатору крекинга определяли методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП); фазовый состав добавок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА); текстурные характеристики добавок определяли методом низкотемпературной адсорбции; исследование химического состава, структуры и морфологии поверхности добавок проводили методом просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); также добавки исследовались методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Для определения расположения катионообменных центров в структуре цеолитов были использованы комбинаторные методы, выполненные с использованием программного пакета ORCA 6.0.1.

*Крекинг и регенерация:* для изучения влияния состава сырья крекинга на концентрацию оксидов азота в газах регенерации был выполнен крекинг азотсодержащего модельного (гексадекан, содержащий 2000 ppm в пересчете на азот из 5 типов азотистых соединений: пиридин, бутиламин, пиррол, индол, и хинолин) и реального сырья (остаток гидрокрекинга (ОГК), гидроочищенный вакуумный газойль (ГОВГ), негидроочищенный вакуумный газойль (НГВГО) и смешанное сырье, содержащее 20 мас. % мазута и 80 мас. % НГВГО), содержащего 1500 ppm в пересчете на азот из индола и хинолина, и окислительная регенерация закоксованного катализатора крекинга. Процесс каталитического крекинга проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора МАК-10 в соответствии с ASTM D 3907 (соотношение катализатор : сырье – 4, весовая скорость подачи сырья –  $30 \text{ ч}^{-1}$ , время дозировки сырья – 30 с). Состав газообразных продуктов анализировали на газовом хроматографе (ГХ-1000), снабженном капиллярной колонкой ( $\text{SiO}_2$  30 м × 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с ASTM D 2887 на газовом хроматографе GC2010 Shimadzu с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × 0,53 мм × 2,65 мкм) и ПИД. Содержание коксовых отложений на катализаторе измеряли по потере массы при прокаливании образца катализатора на воздухе при 700 °С. В каталитических экспериментах использовался цеолитсодержащий катализатор крекинга (АО «Газпромнефть-ОМПЗ», г. Омск), синтезированный на основе микрокристаллического цеолита Y, гидроксида алюминия, аморфного алюмосиликата и бентонитовой глины.

Окислительную регенерацию закоксованного катализатора крекинга проводили на лабораторной установке (700 °С, 15 мин, расход воздуха – 100 мл/мин) в кварцевом реакторе с псевдоожиженным слоем в среде воздуха. Навеску закоксованного катализатора (0,5 г) смешивали с промышленной добавкой дожига СО (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, КО-10) в количестве 1,0 мас. % и исследуемыми добавками в количестве 2,5 мас. %. Концентрацию NO<sub>x</sub> и СО в газах регенерации непрерывно определяли с помощью газоанализатора «АНКАТ-410» («Аналитприбор»), диапазон измерения NO<sub>x</sub> и СО – от 0 до 2000 ppm.

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:

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

где  $\varepsilon$  – 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> (%).

**В Третьей главе** представлены результаты исследования влияния состава сырья крекинга, а именно присутствия основных и нейтральных азотистых соединений в составе модельного (гексадекан) и реального (ОГК, ГОВГ, НГВГО и смешанное) сырья крекинга на его конверсию и концентрацию NO<sub>x</sub>, образующихся в процессе регенерации катализатора крекинга.

В присутствии основных азотистых соединений – хинолина и пиридина – в сырье крекинга конверсия гексадекана снизилась на 48,4 – 49,3 % отн. (с 22,1 мас. %, до 11,4 – 11,2 мас. %), а при крекинге сырья, содержащего нейтральные азотистые соединения (индол и пиррол), наблюдалось снижение конверсии до 17,9 и 14,1 мас. % соответственно. 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. 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. 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 (коэффициент корреляции 0,93).

В работе изучено влияние степени гидрооблагораживания реального сырья (ОГК, ГОВГ, НГВГО и смешанное сырье, содержащее мазут) и присутствия добавленных азотистых соединений на концентрацию оксидов азота при регенерации катализатора. Согласно полученным данным, при регенерации катализаторов крекинга реального сырья концентрация оксидов азота увеличивается при уменьшении глубины гидрооблагораживания сырья. Так, для катализатора крекинга сырья ОГК (исходное содержание азота в сырье 140 ppm), содержание коксовых отложений составляло 4,8 мас. %, а концентрация  $\text{NO}_x$  в газах регенерации не превышала 25 ppm. Наибольшее содержание коксовых отложений (7,6 мас. %) и концентрация  $\text{NO}_x$  в газах регенерации, равная 173 ppm, наблюдались для катализатора крекинга смешанного сырья (исходное содержание азота в сырье 1307 ppm). 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. 1).

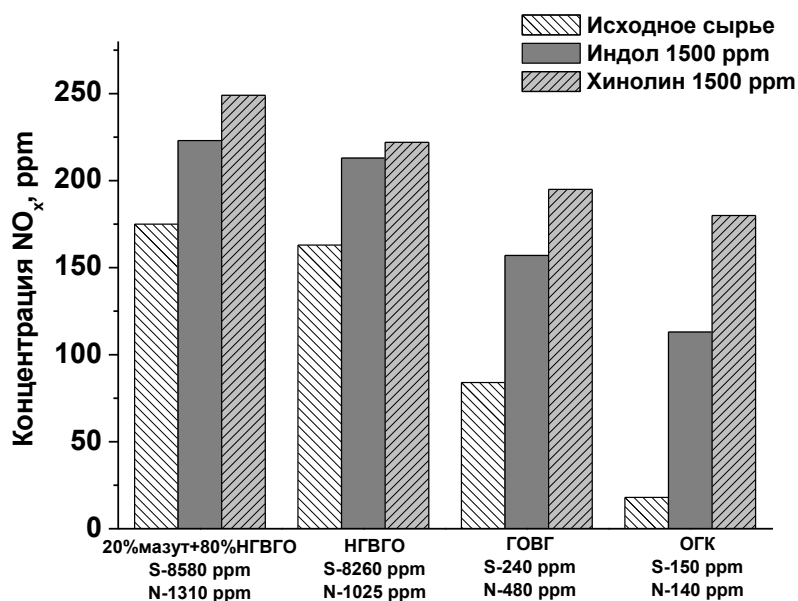


Рисунок 1 – Содержание  $\text{NO}_x$  в составе газов регенерации катализатора крекинга сырья, отличающегося степенью гидроочистки, в чистом виде и с добавлением 1500 ppm N из индола и хинолина (регенерация: 700 °C, 15 мин, расход воздуха – 100 мл/мин)

Дополнительное введение хинолина, обладающего основными свойствами, приводило к образованию большего количества оксидов азота. Увеличение

выбросов  $\text{NO}_x$  достигало почти 90,0 % отн. 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. (рис. 1).

Таким образом, показано, 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.

Следует отметить, что в промышленных условиях регенерации катализатора крекинга применяют специальные добавки, способствующие снижению концентрации выбросов  $\text{CO}$ . Их эффективность может достигать 95 – 99 %, но отрицательным эффектом является увеличение выбросов оксидов азота. В начале горения, ввиду присутствия большого количества  $\text{CO}$ , оксиды азота практически не образовывались. Уменьшение концентрации  $\text{CO}$  в процессе регенерации приводило к резкому увеличению концентрации оксидов азота (рис. 2, а). Концентрация  $\text{CO}$  в газах регенерации в отсутствие добавки дожига достигала почти 8000 ppm, а содержание  $\text{NO}_x$  не превышало 75 ppm. Использование добавки дожига  $\text{CO}$  (КО-10) способствовало снижению концентрации  $\text{CO}$  до 44 ppm (эффективность дожига 99,4 %), но приводило к увеличению выбросов оксидов азота в более чем 3 раза до 262 ppm (рис. 2, б).

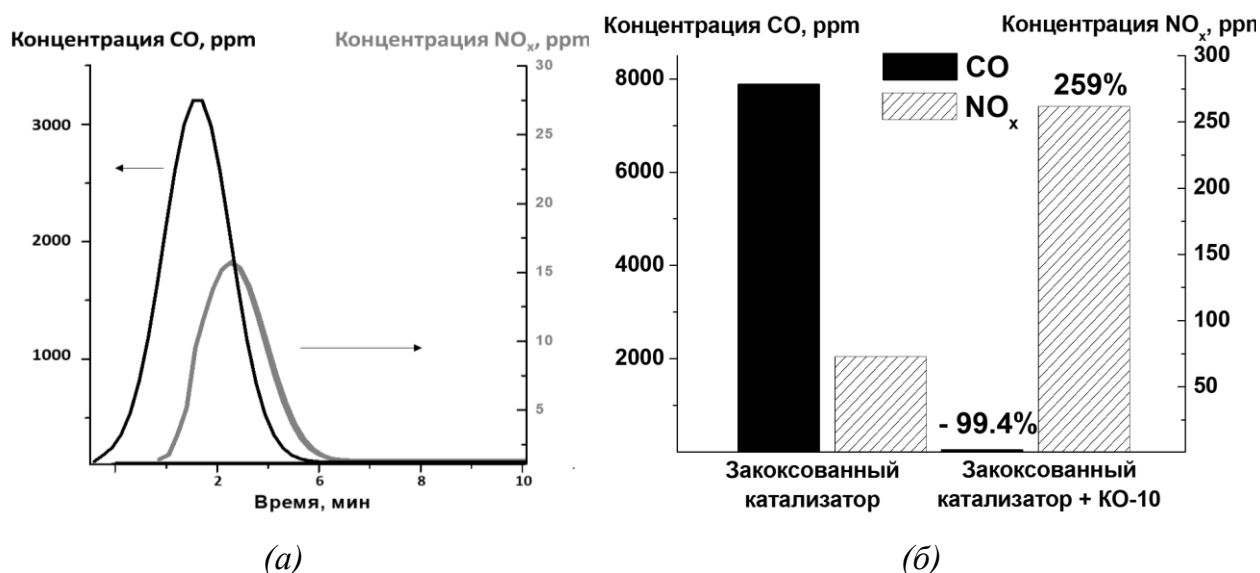


Рисунок 2 – Концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_x$  при регенерации чистого катализатора крекинга НГВГО (а) и содержащего добавку дожига  $\text{CO}$  (б) (регенерация: 700 °С, 15 мин, расход воздуха – 100 мл/мин)

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.

**В Четвертой главе** представлены результаты о влиянии состава и методов получения добавок к катализатору крекинга на основе Me,Mg,Al-смешанных оксидов на их физико-химические свойства и эффективность снижения выбросов оксидов азота при регенерации катализатора крекинга. Также изучено влияние типа цеолита (MFI, FER и FAU) и метода модифицирования на эффективность действия полученных добавок к катализатору крекинга.

#### ***Добавки к катализатору крекинга на основе Me,Mg,Al- смешанных оксидов***

Для изучения и подбора оптимального состава и метода получения добавок к катализатору крекинга на основе смешанных оксидов были синтезированы добавки на основе нанесенных систем  $MeO_x/Al_2O_3$  методом пропитки и Me,Mg,Al-смешанных оксидов осаждением с помощью карбонатно-щелочной смеси и мочевины. Расчетное содержание модификатора составляло 15 мас. %. Во всех экспериментах по изучению эффективности действия добавок был использован катализатор крекинга негидроочищенного вакуумного газойля с добавлением 1,0 мас. % добавки дожига CO. Концентрация оксидов азота при регенерации данного катализатора составляла 262 ppm (рис. 2). Для изучения эффективности действия добавок в состав данной каталитической системы вносили 2,5 мас. % синтезированных добавок  $deNO_x$ . Введение добавок  $deNO_x$  и дожига CO к катализатору крекинга не оказывало влияния на материальный баланс процесса крекинга.

Для добавок к катализатору крекинга на основе  $MeO_x/Al_2O_3$  наблюдался низкий уровень эффективности снижения содержания оксидов азота. Наибольшая эффективность, равная 12,2 %, наблюдалась для добавки  $CuO/Al_2O_3$ . Эффективность действия добавок  $MeO_x/Al_2O_3$  на основе других оксидов металлов (Fe, Co, Mn, Ce, Cr) находилась в диапазоне от 7,6 до 9,5 %. Фазовый состав добавки  $CuO/Al_2O_3$ , обладающей наибольшей эффективностью, представлен фазами  $\gamma-Al_2O_3$  (PDF2 00-010-0425) и CuO (PDF2 01-089-2529). При анализе поверхности методами ПЭМ и СЭМ установлено, что поверхность добавки неоднородна, присутствуют крупные оксидные частицы и участки, не содержащие модификатор. Анализ химического состава показал, что присутствуют участки локальной концентрации оксида меди (концентрация почти в 2 раза превышает

расчетный уровень, около 30 мас. % против 15,0 мас. % расчетного содержания, рис. 3). Следовательно, в процессе пропитки на поверхности  $Al_2O_3$  образуются крупные оксидные частицы  $CuO$ , обладающие низкой эффективностью снижения концентрации оксидов азота в газах регенерации.

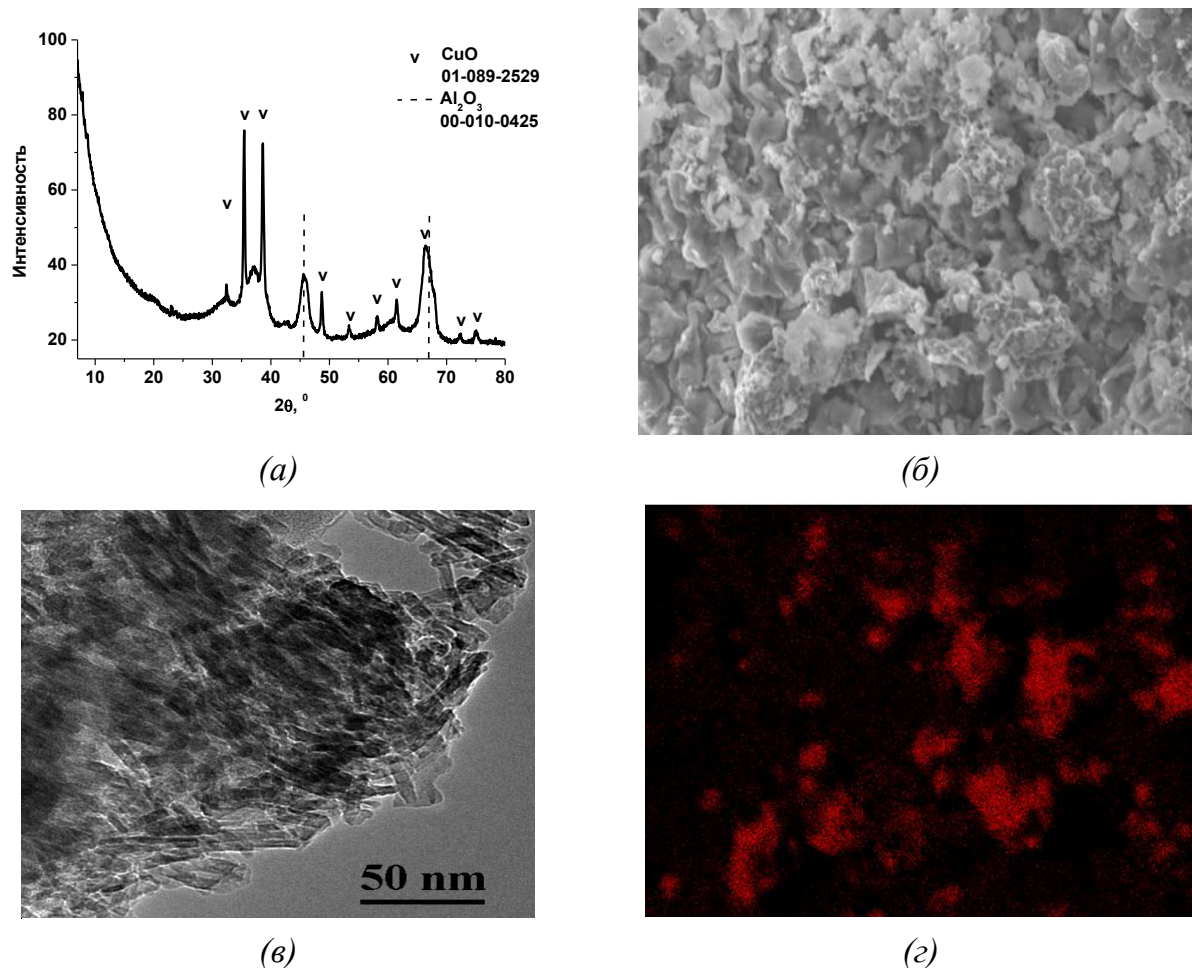


Рисунок 3 – Характеристики системы  $CuO/Al_2O_3$ : фазовый состав (а); морфология поверхности (б); снимок ПЭМ (в) и рентгенографическая карта  $Cu$  (г)

Далее были получены добавки к катализатору крекинга на основе  $Me, Mg, Al$ -смешанных оксидов, в которых ожидалось равномерное распределение модификатора и, следовательно, большая эффективность действия. Добавки были получены промышленно реализуемыми методами осаждения с помощью карбонатно-щелочной смеси и мочевины. Синтезированные добавки обладали большей эффективностью снижения содержания оксидов азота, чем добавки на основе  $MeO_x/Al_2O_3$ . Для данных добавок эффективность составляла от 29,4 до 50,8 % и увеличивалась в ряду:  $Co, Mg, Al < Mn, Mg, Al < Cr, Mg, Al < Fe, Mg, Al < Ce, Mg, Al < Cu, Mg, Al$  (рис. 4).

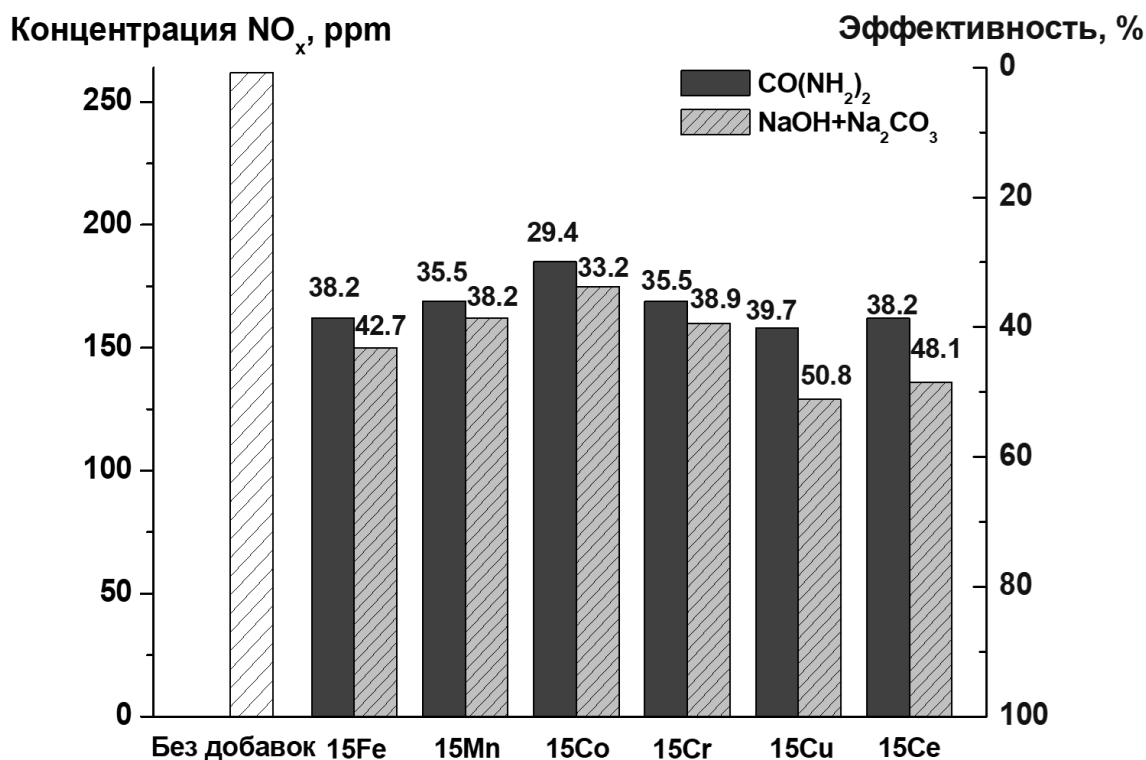


Рисунок 4 – Концентрация NO<sub>x</sub> и эффективность снижения NO<sub>x</sub> при использовании добавок на основе смешанных Me,Mg,Al-оксидов (регенерация: 700 °С, 15 мин, расход воздуха – 100 мл/мин, в присутствии добавки дожига СО, эффективность указана в подписи столбцов)

Наибольшая эффективность действия, равная 50,8 %, наблюдается для добавки Cu,Mg,Al. Следует отметить, что добавки к катализатору крекинга, полученные методом осаждения с мочевиной, обладали меньшей эффективностью. Это, вероятно, связано с меньшей удельной поверхностью образцов (74-96 м<sup>2</sup>/г). При использовании карбонатно-щелочной смеси были получены добавки с высокой удельной поверхностью (120-141 м<sup>2</sup>/г).

Для добавки Cu,Mg,Al, обладающей наибольшей эффективностью действия, установлено, что фазовый состав представлен фазой MgO (PDF2 01-089-0476). Анализ поверхности методами ПЭМ и СЭМ позволил установить, что модификатор распределен на поверхности добавки однородно, участков, содержащих локализованный модификатор не обнаружено (рис. 5). 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. %).

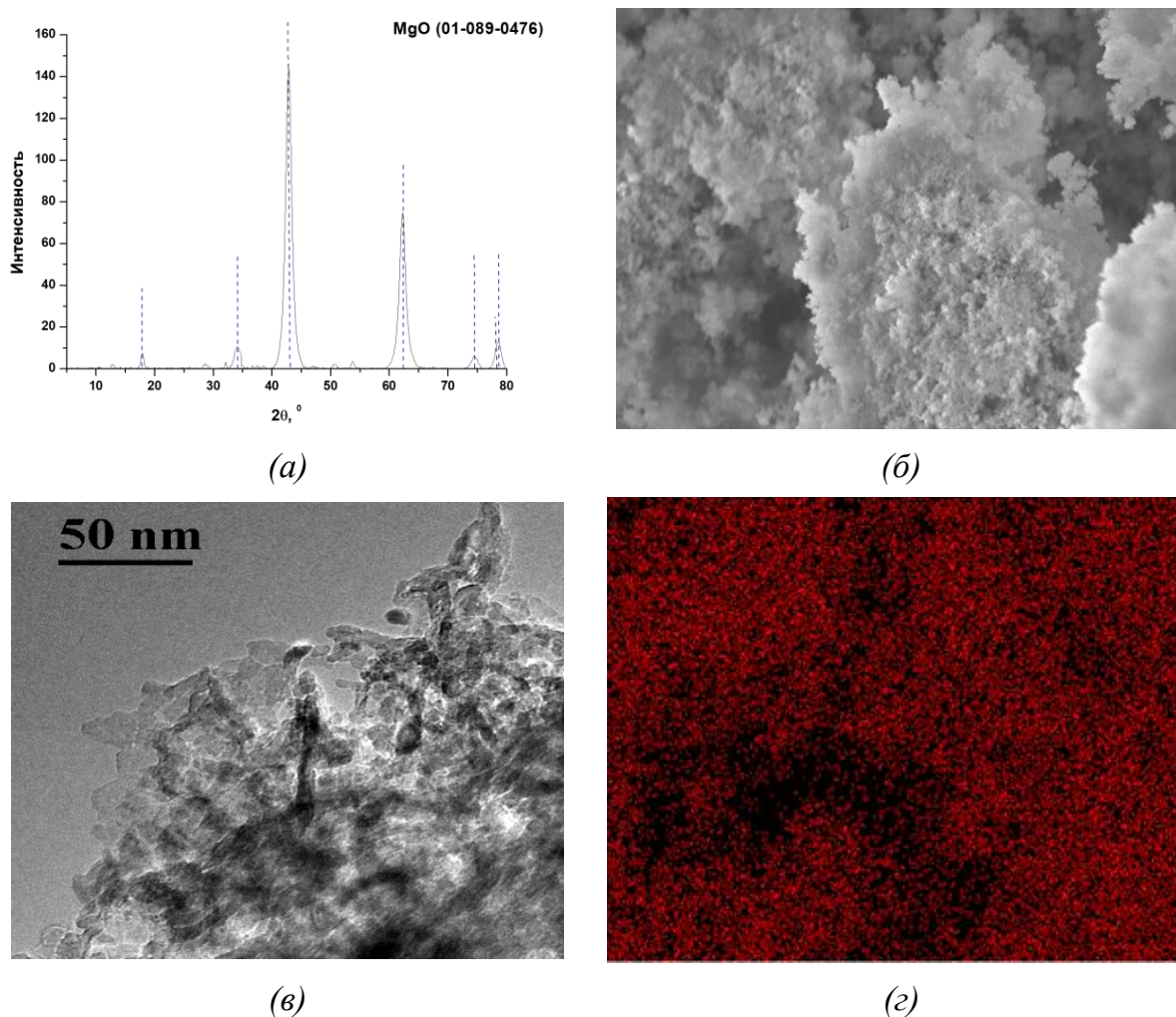


Рисунок 5 – Характеристики смешанного Cu,Mg,Al-оксида, полученного методом карбонатно-щелочного соосаждения, фазовый состав (а); морфология поверхности (б); снимок ПЭМ (в) и рентгенографическая карта Cu (г)

Методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) было изучено окружение меди в составе смешанного Cu,Mg,Al-оксида, полученного методом карбонатно-щелочного соосаждения (рис. 6). Согласно представленным данным ЭСДО, для данного образца обнаружены полосы поглощения в области  $34\,000 - 38\,000\text{ см}^{-1}$ , соответствующие полосам переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  для изолированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации, а также полосы поглощения ( $21\,300 - 29\,100\text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к полосам переноса заряда между  $\text{Cu}^{2+}$  и кислородом в комплексах  $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]$  и  $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]$  и d-d переходам  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом кислородном окружении с тетрагональным искажением ( $13\,900 - 15\,900\text{ см}^{-1}$ ).

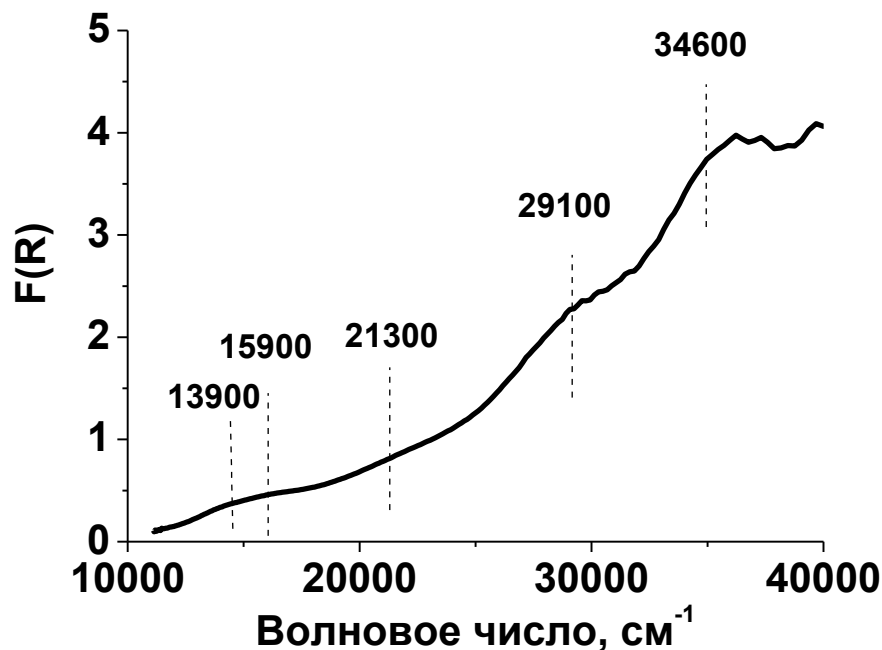


Рисунок 6 – Спектр ЭСДО для смешанного Cu,Mg,Al-оксида, полученного методом карбонатно-щелочного осаждения

На основании представленных результатов ПЭМ и ЭСДО можно утверждать, что ионы меди в составе Cu,Mg,Al-оксида присутствуют в высоко диспергированном состоянии. Для определения оптимального содержания модификатора в составе смешанного Cu,Mg,Al-оксида, обеспечивающего наибольшую эффективность действия добавки на его основе, были получены смешанные оксиды с содержанием 5, 10, 15 и 20 мас. % в пересчете на оксид меди (II). Установлено, что увеличение эффективности снижения содержания оксидов азота в газах регенерации имеет зависимость с максимумом при содержании модификатора, равном 15 мас. % (рис. 7, а). Вероятно, при меньшем содержании оксида меди концентрация активных центров недостаточна для высокой эффективности действия добавки, а при большем содержании происходит их агломерация и образование крупных малоактивных оксидных частиц CuO, детектируемых методом РФА (рис. 7, б).

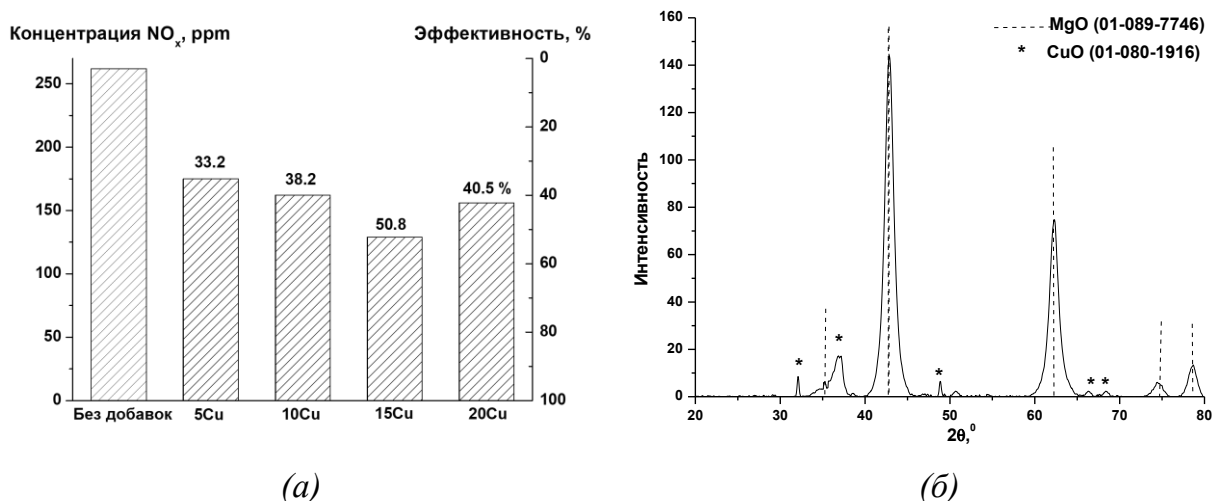


Рисунок 7 – Концентрация NO<sub>x</sub> и эффективность снижения NO<sub>x</sub> при использовании добавок на основе Cu, Mg, Al-смешанных оксидов (а) в условиях, моделирующих промышленный процесс регенерации (регенерация: 700 °С, 15 мин, расход воздуха – 100 мл/мин, в присутствии добавки дожига СО, эффективность указана в подписи столбцов), и фазовый состав добавки 20Cu, Mg, Al (б)

Следовательно, для добавок к катализатору крекинга на основе 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 снижения содержания оксидов азота в условиях окислительной регенерации. Эффективность действия добавки к катализатору крекинга на основе смешанного Cu, Mg, Al-оксида достигает 50,8 %, что превышает данный показатель для известных мировых разработок на 35,0 % отн. (патент CN 1994534, добавка на основе Mg, Al, Zn, Fe, Се-гидротальцита, эффективность около 33 %).

#### ***Добавки к катализатору крекинга на основе модифицированных цеолитов***

Для установления влияния типа цеолита (MFI, FER и FAU) и метода модифицирования на эффективность добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга были получены системы на основе цеолитов, модифицированных железом, обладающие большей термической стабильностью по сравнению с цеолитами, модифицированными медью.

В работе представлены результаты изучения влияния типа цеолита (FAU, MFI и FER, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 20, NH<sub>4</sub>-форма), метода модифицирования (пропитка и ионный обмен из раствора азотнокислой соли железа (III)) на эффективность

полученных добавок в процессе снижения содержания оксидов азота. Установлено, что для добавки для Fe/FAU эффективность действия не превышала 17,2 %, а для добавки Fe/FER – 30,2 %. Наибольшая эффективность действия, равная 45,4 %, наблюдалась для добавки на основе цеолита Fe/MFI (рис. 8).

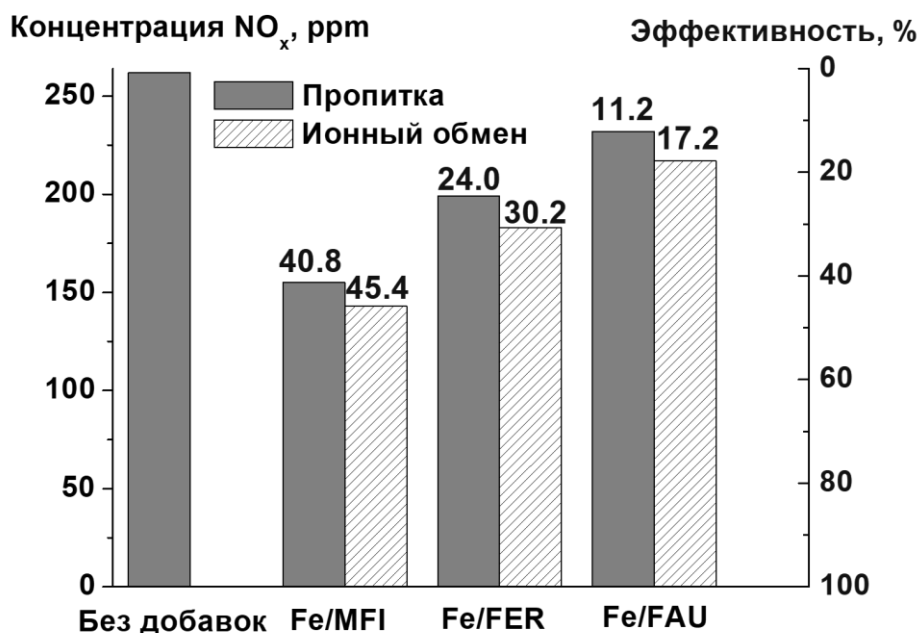


Рисунок 8 – Концентрация NO<sub>x</sub> в газах регенерации катализатора крекинга НГВГО при использовании добавок на основе цеолитов Fe/MFI, Fe/FAU и Fe/FER, в условиях, моделирующих промышленный процесс регенерации (регенерация: 700 °С, 15 мин, расход воздуха – 100 мл/мин, в присутствии добавки дожига СО эффективность указана в подписи столбцов)

Эффективность действия добавок к катализатору крекинга, полученных методом ионного обмена, была выше на 10,1 – 34,8 % отн. При модифицировании методом пропитки (Fe/MFI пр.), ввиду неравномерного распределения модификатора, сконцентрированного преимущественно на поверхности цеолита, наблюдалось снижение удельной площади поверхности (4,7 % отн.) и объема микропор (11,3 % отн.). Для добавки Fe/MFI и.о. снижение удельной площади поверхности составило 4,2 % отн., а объема микропор – 9,9 % отн.

Для установления причины большей эффективности действия добавок к катализатору крекинга на основе цеолита MFI при близком содержании модификатора для всех добавок (фактическое содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1,8-2,1 мас. %) была выполнена оценка пространственного расположения шестичленных циклов в каркасе данных цеолитов (MFI, FER и FAU), поскольку именно шестичленные циклы являются наиболее предпочтительными катионообменными центрами для связывания железа ввиду их большей стабильности. Результаты

расчета вероятности нахождения двух катионообменных центров в ячейках цеолитов представлены на рисунке 9.

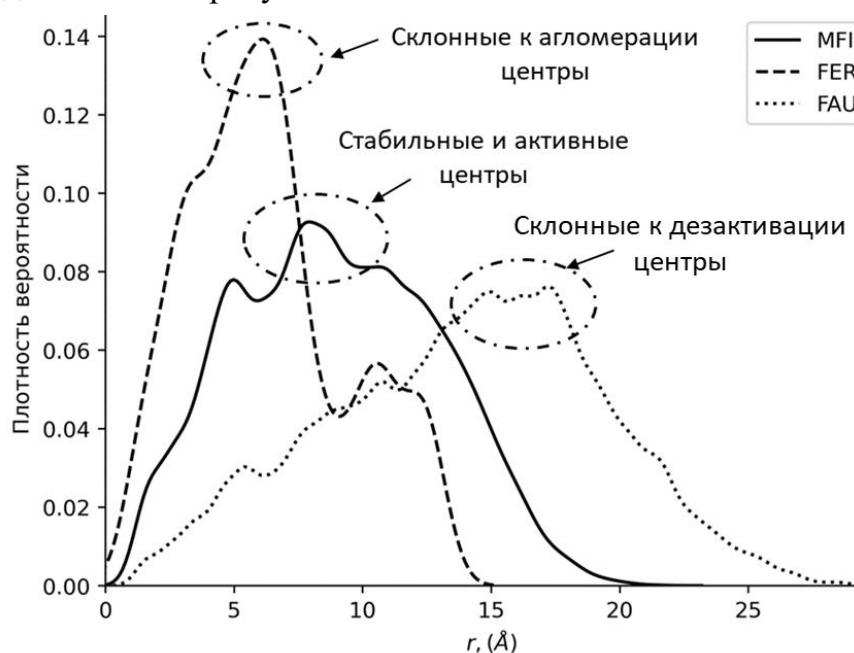


Рисунок 9 – Радиальное распределение шестичленных циклов в структуре цеолитов MFI, FER и FAU по результатам комбинаторных вычислений

Согласно полученным расчетным данным, в ряду: FER > MFI > FAU увеличивается расстояние между соседними катионообменными центрами. Следовательно, для цеолита FER, ввиду близкого расположения катионообменных центров, вероятна их агрегация и дезактивация, что приводит к снижению эффективности действия добавки к катализатору крекинга. Цеолит MFI обладает оптимальным расположением катионообменных центров, что способствует образованию активных форм железа при модифицировании, и, следовательно, высокой эффективности действия добавки. Для цеолита FAU, вследствие большого межатомного расстояния между узлами каркаса, образуются нестабильные центры, склонные к дезактивации.

Для добавки к катализатору крекинга, обладающей наибольшей эффективностью, – Fe/MFI и.о. – выполнено изучение координационного окружения железа в структуре цеолита методом ЭСДО. Обнаружены полосы поглощения, соответствующие электронным переходам переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  изолированных ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации ( $36\ 200\ cm^{-1}$ ), электронным переходам  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  в структуре кластеров  $Fe^{3+}_xO_y$  ( $27\ 300\ cm^{-1}$ ) и электронным переходам объемных частиц  $Fe_2O_3$  ( $19\ 600\ cm^{-1}$ ) (рис. 10).

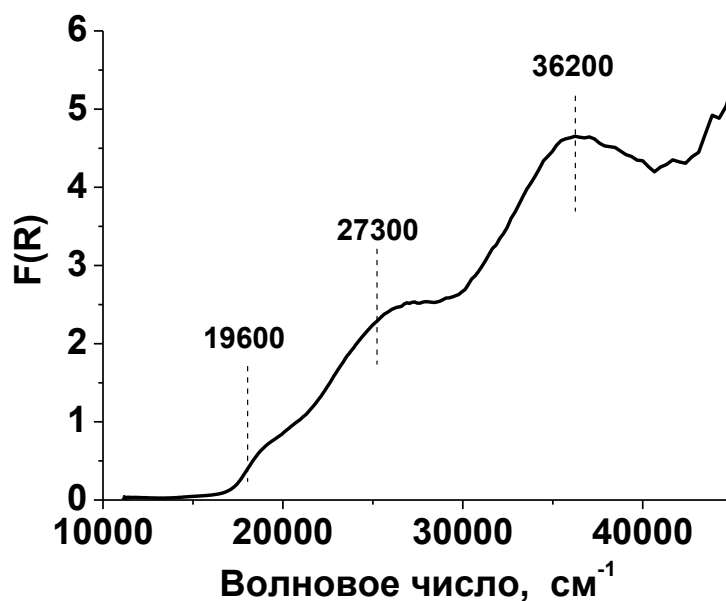


Рисунок 10 – Спектр ЭСДО для образца Fe/MFI, полученного методом ионного обмена

На основании данных ЭСДО, результатов радиального распределения шестичленных циклов в структуре цеолитов MFI, FER и FAU и литературных данных, было сделано предположение, что активными центрами процесса восстановления оксидов азота в присутствии CO являются центры:  $[\text{FeO}]^+$ ,  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$  и  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{2+}$ .

Стабильность работы была изучена для наиболее эффективной добавки к катализатору крекинга на основе модифицированных цеолитов – 2,5Fe/MFI и.о. Установлено, что введение добавки не оказывает влияния на материальный баланс крекинга. Показано, что эффективность действия добавки не снижается в течение 5 циклов «Крекинг-Регенерация».

Таким образом, в работе установлено, что при модифицировании цеолита 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 добавки. Эффективность действия добавки Fe/MFI, полученной методом ионного обмена и содержащей 2,5 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , достигает более 45 %, что почти на 30 % отн. превышает данный показатель для известных мировых разработок (патент CN 101314725A, добавка на основе морденита, модифицированного Cu, Zn и лантаноидами, эффективность 32 %). Данная добавка обладает стабильной эффективностью снижения оксидов азота в газах регенерации на уровне 45 % в течение 5 циклов «Крекинг-Регенерация».

## 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 СО 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **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.

2. **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.

3. **Кобзарь Е.О. (Кузюбердина 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.

4. Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Дмитриев К.И., **Кобзарь Е.О. (Кузюбердина 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.

5. **Кобзарь Е.О. (Кузюбердина Е.О.)**, Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Ананьева М.О., Огурцова Д.Н., Ковеза В.А. Добавки к катализатору крекинга на основе систем MeO<sub>x</sub>/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.

#### Патенты

1. Пат. 2848620 РФ. Добавка к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов азота и способ ее приготовления / Потапенко О.В., **Кузюбердина Е.О.**, Бобкова Т.В., Гордеева О.С., Ковеза В.А., № 2025119419; Заяв. 15.07.2025; Опубл. 21.10.2025.

#### Тезисы докладов и материалы конференций:

1. **Кобзарь Е.О. (Кузюбердина Е.О.)**, Бобкова Т.В., Ананьева М.О., Потапенко О.В. Добавки на основе Me, Mg, Al - смешанных оксидов для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга // 14-ая Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», 12–15 марта 2024 г., Омск, Россия, 2024. – С. 32.

2. Ананьева М.О., **Кобзарь Е.О. (Кузюбердина Е.О.)**, Бобкова Т.В., Дмитриев К.И., Потапенко О.В. Добавки на основе Me-модифицированных цеолитов ZSM-5 для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга // 14-ая Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», 12–15 марта 2024 г., Омск, Россия, 2024. – С. 14–15.

3. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., **Кобзарь Е.О.** (**Кузюбердина Е.О.**) Каталитические свойства смешанных Се, V, Mg, Al - оксидов как компонентов добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов серы // 10-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», 24–27 июня 2024 г. Москва, Россия, 2024. – С. 118–119.

4. **Кузюбердина Е.О.**, Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И. Модифицированные оксиды как активные компоненты добавок для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга // V Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 21–25 апреля 2025 г., Санкт-Петербург, Россия, 2025. – С. 375–376.

5. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., **Кузюбердина Е.О.**, Ковеза В.А., Юртаева А.С. Специальные добавки на основе смешанных Me,Mg,Al - оксидов для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации процесса каталитического крекинга // V Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 21–25 апреля 2025 г., Санкт-Петербург, Россия, 2025. – С. 551–552.

*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.*