

УДК 665.64.097.3

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДОБАВОК ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2025 г. Т. В. Бобкова<sup>1</sup>, \*, К. И. Дмитриев<sup>1</sup>, О. В. Потапенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
Омск, 644040 Россия  
\*E-mail: sprini@list.ru

Поступила в редакцию 3 сентября 2024 г.

После доработки 20 января 2025 г.

Принята к публикации 12 апреля 2025 г.

Синтезированы добавки к катализатору крекинга для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации при переработке сырья с высоким содержанием серы. Добавки приготовлены на основе смешанных оксидов Mg, Al, Ce, V, выполняющих одновременно окислительную, адсорбционную и восстановительную функции. Синтезы смешанных оксидов на основе гидротальцитов осуществлены с использованием различных осадителей [NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Исследованы структурные и каталитические свойства добавок. Показано, что синтезированные добавки проявляют высокую эффективность работы при проведении циклических испытаний «реакция крекинга — регенерация катализатора», которая составила 96.5% при содержании добавки в каталитической системе 5 мас.%.

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, регенерация, адсорбция, восстановление, оксиды серы, добавки для снижения выбросов оксидов серы, гидротальциты, магний-алюминиевые оксиды, оксид церия, оксид ванадия

DOI: 10.31857/S0028242125020064, EDN: KLZEYT

Каталитический крекинг — процесс, способствующий глубокой переработке нефти и получению важных компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии. В результате проведения каталитического крекинга сырья с высоким содержанием серы (вакуумный газойль и тяжелое остаточное сырье) в составе газов регенерации катализатора происходит увеличение выброса оксидов серы SO<sub>x</sub>, обладающих выраженными кислотными свойствами и являющихся основным источником загрязнения атмосферы [1].

По данным [2, 3], содержание серы в коксе может изменяться от 0,4 до 4,4 мас.% в зависимости от условий осуществления процесса каталитического крекинга, концентраций сераорганических соединений, входящих в состав сырья, а также

типа используемого катализатора. Для снижения выбросов оксидов серы с газами регенерации катализаторов крекинга используют специальные добавки deSO<sub>x</sub>, способные улавливать и переносить соединения серы из регенератора в реактор в виде сероводорода. Таким образом, сероводород является основным серосодержащим продуктом, который выводится с установки вместе с продуктовыми углеводородными газами.

Катализаторы или добавки для восстановления SO<sub>x</sub> [3] производят компании: Albemarle Corporation (KDSO<sub>x</sub>; DuraSO<sub>x</sub>; SO<sub>x</sub>Master-1,2); W.R. Grace and Company [Super DESOX (OCI; MCD; CeRO; CV+)]; BASF (SOXCAT Extra; EnviroSO<sub>x</sub>); Sinopec (RFS-C); Johnson Matthey [Super SO<sub>x</sub>Getter (II, II DM, III), LoSO<sub>x</sub> (PB Plus, Special)].

Albemarle Corporation — одна из первых компаний, запатентовавших эту технологию. Добавки  $KDSO_x$  и  $DuraSO_x$  основаны на гидротальците с соотношением  $Mg/Al$ , равным 3,0. На практике было показано, что чем выше содержание магния, тем выше хемосорбционная способность к  $SO_3$ . Ключевые отличия между добавками, производимыми ведущими мировыми компаниями (BASF<sup>1</sup>, Albemarle Corporation<sup>2</sup>, Johnson Matthey<sup>3</sup>, W. R. Grace and Company<sup>4</sup>), заключаются не только в типе адсорбционного компонента (оксид магния, смешанные оксиды магния и алюминия, оксид алюминия), но и в типе и концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ), преимущественно диоксида церия  $CeO_2$ , играющих роль окислителя серы(IV). Уровень содержания РЗЭ непосредственно оказывается на стоимости присадок. Например, компания W. R. Grace and Company предлагает три варианта присадок Super DESOX, Super DESOX OCI и Super DESOX MCD, которые отличаются уменьшенным содержанием РЗЭ при идентичной окислительной способности<sup>4</sup>. В свою очередь, Johnson Matthey производит присадку Super SOXGETTER, со-

держащую 12 мас.% оксида церия, а также серию Super SOXGETTER-II с содержанием оксида церия в пределах 4–8 мас.%.

У некоторых производителей имеются серии добавок без введения РЗЭ:

- $SO_x$ MASTER от Albemarle Corporation;
- Super DESOX CeRO от W. R. Grace and Company;
- Lo $SO_x$ -PB-II от Johnson Matthey.

Считается, что применение каталитически неактивных добавок в процессе крекинга является более эффективным по сравнению с бифункциональными катализаторами, так как они подвержены меньшему слеживанию. Кроме того, количество добавок и, следовательно, содержание оксидов серы в газах регенерации можно регулировать независимо от загрузки катализатора.

На рис. 1 представлен состав добавки к катализатору крекинга, предназначенный для снижения уровня оксидов серы в газах регенерации. Оксиды металлов, таких как церий, медь, кобальт, ванадий, марганец, хром и железо [4–17] наносят на адсорбционный компонент добавки  $deSO_x$  либо получают соосаждением с ним. Эти оксиды обладают основными и окислительно-восстановительными свойствами, что делает их активными компонентами для удаления оксидов серы из газов регенерации.

<sup>1</sup> Enviro $SO_x$  enables full FCC operation through turnaround (Добавлено, ИС) — <https://www.digitalrefining.com/article/1002372/envirosox-enables-full-fcc-operation-through-turnaround> (08.08.2024)

<sup>2</sup> Dura $SO_x$ ™ — Highly attrition-resistant  $SO_x$  reduction additive without performance compromise // Рекламный проспект Albemarle. FCC additives. 2011.

<sup>3</sup> Sulphur oxide reduction FCC additives (Добавлено, ИС). <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/additives/sulfur-oxide-reduction-additives> (08.08.2024)

<sup>4</sup> A New Generation of Super DESOX Additive // Рекламный проспект Grace Davison № 109. 2011.

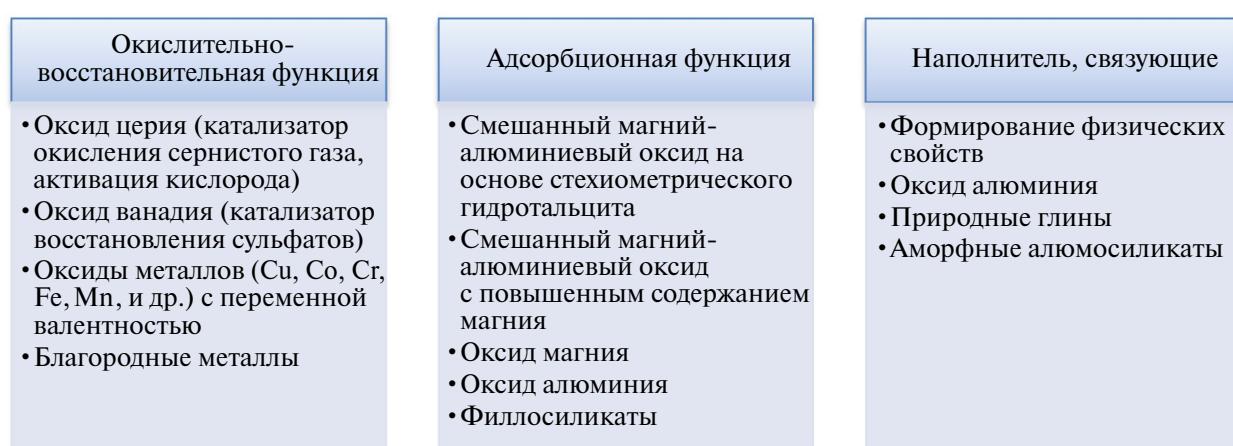


Рис. 1. Компонентный состав добавки к катализатору крекинга для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации.

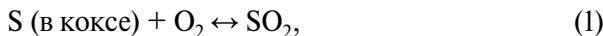
В качестве связующего вещества в добавке обычно используют оксид алюминия, различные природные глины и аморфные алюмосиликаты.

Общепринятый механизм сокращения выбросов  $\text{SO}_x$  при использовании добавок в процессе крекинга (включая окисление, хемосорбцию и восстановительное разложение) [18–21] представляет собой ряд реакций (1–6).

Добавка, способствующая уменьшению содержания  $\text{SO}_x$  в газах, выделяемых при регенерации катализатора крекинга, выполняет две основные функции. Первая функция заключается в окислении оксида серы(IV) до оксида серы(VI), а вторая — в адсорбции  $\text{SO}_3$  в виде сульфата. Сера, содержащаяся в коксе, в основном окисляется до  $\text{SO}_2$  (реакция 1, в присутствии кислорода воздуха) при температуре 700°C. Для дальнейшего окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  (реакция 2, 600–750°C) в присутствии кислорода воздуха последний должен вступить в реакцию с оксидами металлов, обладающими основными свойствами (см. ниже), что приводит к образованию сульфата (реакция 3).

Схема переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор в виде сероводорода имеет вид:

Регенератор (600–750°C):

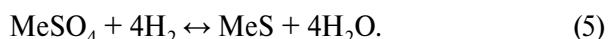
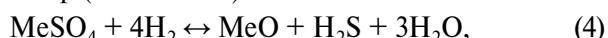


Температура в регенераторе установки крекинга обычно находится в диапазоне 600–750°C. Изменение свободной энергии Гиббса реакции 2 составляет –9,5 кДж/моль при 675°C и –4,4 кДж/моль при 730°C. При этих температурах в условиях крекинга равновесное отношение концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  составляет около 9 : 1. В реальных условиях процесса регенерации катализатора крекинга образующийся оксид серы(VI) начинает поглощаться компонентами катализатора, обладающими основными свойствами. Таким образом, вследствие постоянного отвода продукта из зоны реакции, равновесие реакции 2 смешено вправо. С целью максимального поглощения оксидов серы принципиальным является увеличение скорости реакции окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI), т.е. первая — окислительная — функция каталитической добавки для снижения выбросов  $\text{SO}_x$  выполняется.

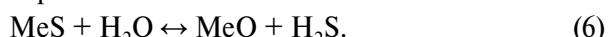
Реакция 3 демонстрирует адсорбцию  $\text{SO}_3$  компонентами добавки, обладающими основными свойствами (вторая функция добавки — адсорбционная). После процесса регенерации катализическая система, содержащая сульфатированную добавку для снижения выбросов  $\text{SO}_x$ , поступает в реактор установки.

В реакторе образовавшийся сульфат восстанавливается с помощью водорода и углеводородов, образуя смесь оксида металла и сероводорода (реакция 4, 500–600°C) или сульфида металла (реакция 5, 500–600°C) в присутствии восстановителей — водорода и углеводородов:

Реактор (500–600°C)



Отпарная колонна:



Возможность получения активного компонента добавки, выполняющего одновременно окислительную, адсорбционную и восстановительную функции, позволяет сократить энергозатраты на производство добавок  $\text{deSO}_x$ . Перспективным является метод совместного осаждения металлов в присутствии различных осадителей.

Цель настоящей работы — исследование добавок  $\text{deSO}_x$ , приготовленных на основе смешанных оксидов Me (Me = Ce, V, Mg, Al), выполняющих одновременно окислительную, адсорбционную и восстановительную функции, содержащих в качестве связующего бентонитовую глину и оксид алюминия на основе предобработанного продукта термохимической активации глинозема.

Данную научно-исследовательскую работу проводили в лабораторных условиях, в дальнейшем планируются опытно-промышленные (полупромышленные) испытания добавки с долгосрочной программой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез добавок к катализатору крекинга*

Активные компоненты добавки  $\text{deSO}_x$  — Me-, Mg-, Al-гидротальцыты (где Me = Ce и V), как предшественники смешанных оксидов получены методом соосаждения из растворов катионов металлов. Для образцов с маркировкой ГТ в ка-

честве осадителя использовали смесь растворов гидроксида и карбоната натрия [5, 9, 10, 17, 22, 23], для образцов с маркировкой ГТМ — мочевину [24–26]. Растворы металлов готовили из их азотнокислых солей, взятых в определенных мольных соотношениях (за исключением раствора ванадия, приготовленного из сернокислой соли). В табл. 1 представлены условия приготовления данных соединений.

Приготовление композиции добавки выполнено путем последовательного смешения расчетных количеств суспензий синтезированных образцов активного компонента (ГТМ-2, ГТМ-3, ГТМ-4), оксида алюминия на основе предобработанного продукта термохимической активации глинозема и бентонитовой глины в соотношении 50 / 25 / 25 (мас.%). Содержание оксида натрия в матрице добавки составляет около 0,2 мас.%. Полученную композицию добавки формируют (целевая фракция 50–250 мкм), сушат при температуре 100°C в течение 10 ч и прокаливают в две ступени — подъем температуры до 450°C — 2 ч, выдержка при этих условиях — 5 ч, далее снова подъем температуры до 700°C (2 ч) и выдержка в течение 5 ч.

Осаждение гидротальцитов с помощью смеси  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  проводили при одновре-

менном дозировании и перемешивании в течение всего времени (5 ч) расчетных объемов растворов металлов и осадителя при температуре 60°C (термостатирование) и значении pH 9,5–10,5. Перемешивание осуществляли с помощью механической мешалки. «Старение» осадка для образования смешанного оксида проводили при перемешивании в течение 1 ч при температуре термостатирования; далее продолжали перемешивание в течение 18 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой для отмычки от ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$  до остаточного содержания оксида натрия менее 0,05 мас.%.

Осаждение гидротальцитов с помощью мочевины проводили при смешении раствора металлов с расчетным количеством мочевины в виде сухого порошка. «Старение» в автоклаве осуществляли при температуре 120°C в течение 8 ч. Образовавшийся осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой для отмычки от ионов  $\text{NO}_3^-$  и мочевины. Объем промывных вод выбирали равным 2-кратному объему получаемого фильтрата. Основное преимущество применения мочевины в качестве осадителя — отсутствие катионов натрия и исключение стадии отмычки.

**Таблица 1.** Условия приготовления предшественников смешанных оксидов

Условие	Тип соединения	
	гидротальцит (ГТ)	гидротальцит с мочевиной (ГТМ)
Осадитель	смесь $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\Sigma(\text{Me}^{2+} + \text{Me}^{3+})}$	0,667 моль	—
$\frac{\text{OH}^-}{\Sigma(\text{Me}^{2+} + \text{Me}^{3+})}$	2,25 моль	—
$\frac{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}{\text{NO}_3^-}$	—	3
Соосадитель		—
$C(\text{Me}^{2+} + \text{Me}^{3+})$	1,5 моль/дм <sup>3</sup>	1,0 моль/дм <sup>3</sup>
$C(\text{CeO}_2)$	10%	—
$C(\text{V}_2\text{O}_5)$	1,0–2,0%	—
Температура и время осаждения	60°C, 5 ч (термостатирование)	—
Температура и время «старения»	$T_{\text{комн.}}$ , 18 ч	120°C, 8 ч (автоклавирование)

Объем растворов солей, содержащих необходимые металлы для окисления оксида серы(IV) и восстановления образующихся сульфатов (после прокаливания образцов при 700°C образуются оксиды металлов, выполняющих функции окислительного и восстановительного компонентов добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации, соответственно) определяли, исходя из массы адсорбционного компонента добавки и необходимого содержания окислительного и восстановительного компонентов.

### *Определение химического состава синтезированных образцов*

Навеску исследуемого образца активного компонента добавки (после сушки при 100°C в течение 10 ч) переводили в раствор разложением в соляной кислоте для определения содержания составляющих элементов. Потери при прокаливании определяли при 800°C.

Содержание Al в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре AA-6300 (Shimadzu, Япония), содержание Mg, Ce, V — методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Varian 710-ES (Австралия).

### *Исследование пористой структуры образцов*

Удельную поверхность образцов измеряли одноточечным методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Сорбтометр» (фирма «Катакон», Россия) при относительном давлении паров азота  $P/P_0 = 0,075$  и температуре 77,4 К. При расчете удельной поверхности принимали, что значение молекулярной площадки азота в заполненном монослое составляет 0,162  $\text{nm}^2$  [27].

### *Определение фазового состава*

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов (после прокаливания при 450–700°C в течение 5 ч на каждой ступени) проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Образцы сканировали при комнатной температуре в области углов 5°–80° (2θ) с шагом сканирования 0,05° и временем накопления 384 с, напряжении 40 кВ, токе накала 40 мА.

Расшифровку полученных дифрактограмм проводили в программном комплексе EVA (Bruker) с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD, PDF-2, 2006 г.

### *Определение силы основных центров по данным адсорбции $\text{CO}_2$*

Адсорбционные измерения диоксида углерода проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке Sorptomatic-1900. Предварительно образцы (после прокаливания при 450–700°C в течение 5 ч на каждой ступени) подготавливали откачкой в вакууме при 300°C в течение 16 ч.

Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  сняты при 30°C в области относительных давлений до 0,033. После первой адсорбции образец дегазировали в вакууме в течение 1 ч при 30°C и затем проводили еще одну адсорбцию при 30°C в течение 1 ч. Разница адсорбционной емкости  $\text{CO}_2$  при 1 атм между этими измерениями соответствует обратимой адсорбции (хемосорбции). Далее образец вакуумировали при 100°C в течение 1 ч. Затем снимали еще одну изотерму адсорбции при 30°C и вычисляли разницу адсорбционной емкости. При последующем подъеме температуры до 200°C снова вычисляли разницу адсорбционной емкости.

### *Исследование способности к адсорбции оксида серы(IV) и восстановлению сульфатированных добавок в циклических испытаниях*

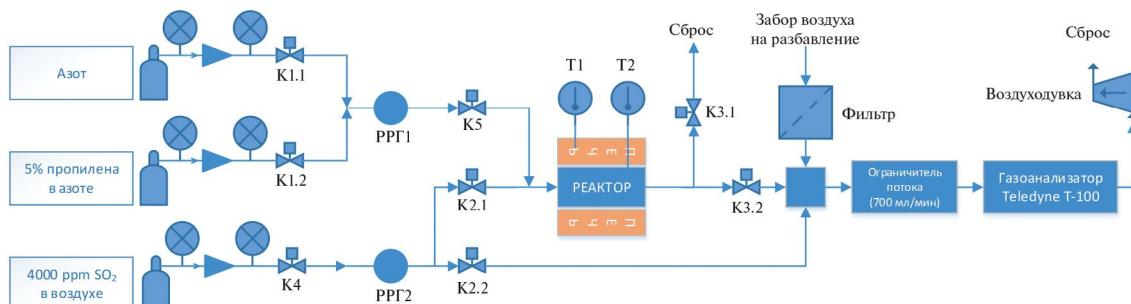
Испытание стабильных свойств синтезированных образцов определяли с помощью лабораторной установки (рис. 2) по изменению значений адсорбционной емкости при повторении десяти циклов, включающих в себя следующие стадии:

— восстановление в токе пропилена при 500°C в течение 15 мин с целью перевода образованных на стадии окисления сульфатов в сульфиды, а в последующем — в оксиды;

— продувка системы азотом при разогреве реактора от 500 до 700°C;

— окисление и адсорбция в токе оксида серы(IV) при 700°C;

— продувка системы азотом при охлаждении реактора от 700 до 500°C.



**Рис. 2.** Принципиальная схема установки определения стабильных свойств добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов серы в газах регенерации (PPG 1 и 2 — регуляторы массового расхода газа, T1 и T2 — датчики температуры).

Определение содержания оксида серы(IV) проводили с помощью газоанализатора модели «T-100H» (производитель Teledyne Instruments Advanced Pollution Instrumentation Division, США). Принцип действия газоанализатора модели «T-100H» основан на флуориметрическом методе, заключающемся в возбуждении молекул  $\text{SO}_2$  УФ-излучением и измерении интенсивности флуоресценции пропорционально содержанию диоксида серы в газовой смеси.

#### *Исследование эффективности работы добавок в снижении содержания оксидов серы в газах регенерации катализитического крекинга*

Для исследования эффективности работы добавок на основе различных активных компонентов в снижении выбросов  $\text{SO}_x$  в газах регенерации были проведены процессы крекинга, регенерации и анализа отходящих газов. В качестве сырья использовали негидроочищенный вакуумный газойль с высоким содержанием серы. Испытания проводили на промышленном катализаторе, в том числе в смеси с добавками в количестве 5 мас.%. В табл. 2 представлены характеристики используемого сырья и катализатора крекинга. Анализ отходящих газов выполняли с помощью газоанализатора модели «T-100H».

Катализитические испытания выполнены на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора по стандарту ASTM D3907. Температура крекинга составляла 527°C, соотношение катализатор : сырье = 4, массовая скорость подачи сырья — 30 ч<sup>-1</sup>.

Для исследования процесса регенерации заоксиванных катализаторов крекинга и добавок к ним использована лабораторная установка,

включающая в себя блок подачи газов, реакторный блок и аналитический блок, представляющий собой газоанализатор модели «T-100H» (производитель Teledyne Instruments Advanced Pollution Instrumentation Division, США). Температура регенерации катализатора составляла 700°C, что моделирует процесс, происходящий в реальном регенераторе установки каталитического крекинга. Для исключения преждевременного горения коксовых отложений

**Таблица 2.** Основные характеристики используемого сырья и катализатора крекинга

Наименование показателя	Значение
Негидроочищенный вакуумный газойль	
Плотность при 15°C, г/см <sup>3</sup>	0,912
Фракционный состав, °C:	
— н.к.	324
— 10%	372
— 50%	447
— 90%	519
— 98%	545
Массовая доля фракции, выкипающей до 350°C, %	4,0
Массовая доля общей серы, мг/кг	8260
Массовая доля азота, мг/кг	1025
Массовая доля суммы ванадия и никеля, мг/кг	0,1
Коксуюмость, мас.%	0,26
Промышленный катализатор крекинга	
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	753
Средний размер частиц, мкм	86
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,503
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	266

при помещении кварцевого реактора с навеской исследуемого катализатора в нагретую до заданной температуры печь перед проведением процесса регенерации выполняли продувку инертным газом (азотом) в течение не менее 10 мин, но не ранее стабилизации температуры регенератора. Расход воздуха во всех экспериментах составлял 100 мл/мин.

Долю серы сырья, переходящую в диоксид серы, рассчитывали из уравнения 7:

$$S_{\text{so}_2} = \frac{m_{\text{S}_r}}{m_{\text{S}_c}} \times 100\%, \quad (7)$$

где  $S_{\text{so}_2}$  — доля серы сырья, перешедшая в  $\text{SO}_2$ , %;  $m_{\text{S}_r}$  — масса серы в газах регенерации, г;  $m_{\text{S}_c}$  — масса серы в сырье, г.

Расчет эффективности работы добавки выполняли по формуле 8:

$$\vartheta = \left( 1 - \frac{S_{\text{KC}}}{S_{\text{БК}}} \right) \times 100\%, \quad (8)$$

где  $\vartheta$  — эффективность каталитической системы, состоящей из базового катализатора и каталитической добавки, в снижении выбросов оксидов серы, %;  $S_{\text{KC}}$  — массовая доля серы сырья, переходящая в диоксид серы при регенерации каталитической системы, состоящей из базового катализатора и каталитической добавки для снижения выбросов оксидов серы при регенерации, %;  $S_{\text{БК}}$  — массовая доля серы сырья, переход-

ящая в диоксид серы при регенерации базового катализатора без добавок, %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из фаз каталитического цикла представляет перенос оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор в виде сероводорода. На этой стадии происходит восстановление сульфатов, образовавшихся в результате окислительной регенерации, в условиях восстановительной среды реактора, где присутствуют углеводороды. Эта фаза играет ключевую роль в формировании стабильных характеристик добавки, так как она определяет степень разрушения сульфатов и восстановление первоначальной адсорбционной емкости по отношению к оксидам серы.

В табл. 3 представлены синтезированные образцы активного компонента добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации и их химический состав. Осаждение гидротальцитов проводили при расчетном соотношении Mg к Al, равном 6 : 1. Маркировка ГТ соответствует классическому карбонатно-щелочному осаждению, маркировка ГТМ — осаждению в присутствии мочевины.

Первые образцы в каждой серии представляют собой только адсорбционный компонент, вторые — адсорбционный и окислительный компоненты, третьи и четвертые — системы, включающие все три компонента для проведения полного цикла удаления оксидов серы, т.е. Ce, V, Mg, Al-гидротальциты.

**Таблица 3.** Химический состав образцов активного компонента добавки

Образец	Компонент	Содержание, мас.%					Соотношение Mg : Al
		Na <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
ГТ-1	Адсорбционный	0,01	—	—	17,05	82,94	6,15
ГТ-2	Адсорбционный, окислительный	0,08	9,07	—	16,45	74,40	5,72
ГТ-3	Адсорбционный, окислительный,	0,01	11,95	1,07	16,04	70,87	5,59
ГТ-4	восстановительный	0,05	9,13	1,91	15,24	73,62	6,11
ГТМ-1	Адсорбционный	—	—	—	15,07	84,91	7,13
ГТМ-2	Адсорбционный, окислительный	—	10,07	—	16,03	73,83	5,83
ГТМ-3	Адсорбционный, окислительный,	—	10,12	0,89	14,93	74,00	6,27
ГТМ-4	восстановительный	—	10,39	1,62	15,24	72,70	6,03

Для всех синтезированных образцов достигнуто расчетное соотношение Mg к Al (примерно 6 : 1), а также расчетное содержание оксидов церия и ванадия (~10 мас.% по  $\text{CeO}_2$  и ~1 и 2 мас.% по  $\text{V}_2\text{O}_5$  соответственно для образцов 3 и 4 в каждой серии).

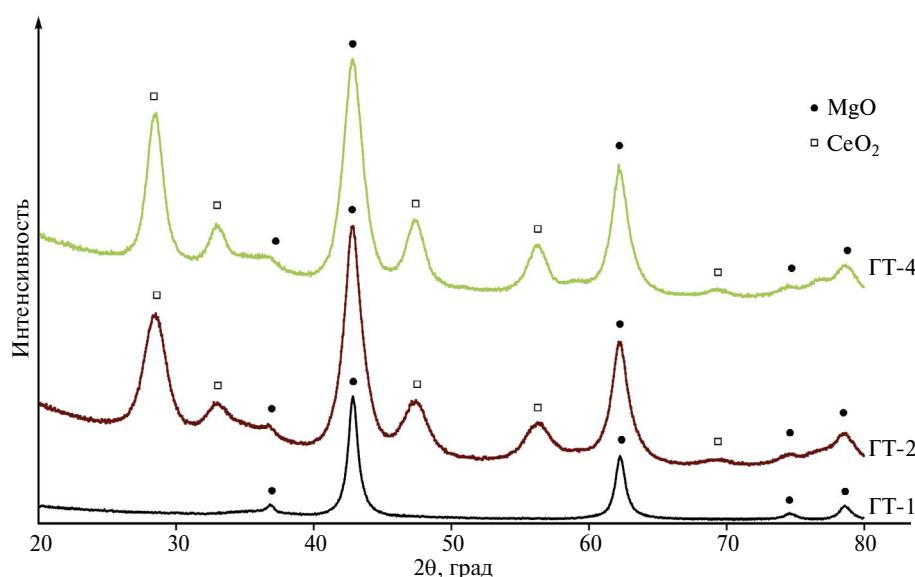
По данным РФА для всех образцов, прокаленных при 700°C в течение 5 ч, определяется фаза оксида магния. При введении окислительного компонента регистрируется фаза оксида церия с кубической кристаллической решеткой. Оксид ванадия на рентгенограмме не определяется ввиду малого содержания в образцах. На рис. 3 представлены дифрактограммы для образцов, полученных осаждением смесью  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Дифрактограммы для образцов, полученных осаждением с помощью мочевины, не отличаютсяся от «карбонатно-щелочных» аналогов.

Исследование адсорбционных свойств смешанных оксидов Ce, V, Mg и Al, полученных с использованием мочевины в качестве осадителя, показало стабильность основных характеристик независимо от конкретного состава образца. В табл. 4 представлены результаты анализа адсорбции диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) на четырех образцах (ГТМ-1 — ГТМ-4), прокаленных при 700°C. Адсорбцию проводили при 30°C в течение одного часа, после чего реакция считалась необратимой, что свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии  $\text{CO}_2$  с поверхностью

стю оксидов. Это указывает на наличие на поверхности активных центров, способных как к химической, так и к физической адсорбции. Табл. 4 демонстрирует, что у образцов ГТМ-1 и ГТМ-2 удельная поверхность составляет 102 и 126  $\text{m}^2/\text{г}$  соответственно; при этом адсорбционная емкость по  $\text{CO}_2$  практически одинакова (150 и 146 мкмоль/г). Однако адсорбционная емкость, отнесенная к единице поверхности ( $\text{мкмоль}/\text{м}^2$ ), существенно различается: 1,47  $\text{мкмоль}/\text{м}^2$  для ГТМ-1 и 1,16  $\text{мкмоль}/\text{м}^2$  для ГТМ-2. Это указывает на то, что различия в структуре и химическом составе образцов, несмотря на одинаковый осадитель (мочевина), влияют на эффективность адсорбции  $\text{CO}_2$ . Более высокая адсорбционная емкость по  $\text{CO}_2$ , отнесенная к единице поверхности

**Таблица 4.** Характеристики адсорбции  $\text{CO}_2$  на смешанных оксидах (необратимая после 1 ч при 30°C, прокалка 700°C)

Образец	Тип осадителя	$S_{\text{ya}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ (700°C)	Адсорбционная емкость по $\text{CO}_2$ , мкмоль/г	Адсорбционная емкость по $\text{CO}_2$ , $\text{мкмоль}/\text{м}^2$
ГТМ-1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	102	150	1,47
ГТМ-2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	126	146	1,16
ГТМ-3	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	96	200	2,08
ГТМ-4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	98	200	2,04



**Рис. 3.** Дифрактограммы синтезированных образцов, прокаленных при 700°C, ГТ-1, ГТ-2 и ГТ-4: • —  $\text{MgO}$  — оксид магния кубический; □ —  $\text{CeO}_2$  — церианит кубический.

ности, у ГТМ-1 может быть связана с более высокой концентрацией активных центров на его поверхности, возможно, из-за различий в морфологии или распределении компонентов. Образцы ГТМ-3 и ГТМ-4 показывают схожую высокую адсорбционную емкость (200 мкмоль/г), несмотря на меньшую удельную поверхность (96 и 98 м<sup>2</sup>/г соответственно). Значение адсорбционной емкости, отнесенное к единице поверхности, также близко для обоих образцов (2,08 и 2,04 мкмоль/м<sup>2</sup>), что свидетельствует о высокой плотности активных центров на их поверхности. Это может быть связано с оптимальным соотношением компонентов в этих образцах, обеспечивающим более эффективное взаимодействие с молекулами CO<sub>2</sub>.

На рис. 4 и в табл. 5 представлены результаты исследования пористой структуры и адсорбционной емкости к оксиду серы(VI) образцов активного компонента добавки deSO<sub>x</sub>. Для образцов ГТ-1 и ГТМ-1, представляющих собой адсорбционный компонент добавки,  $S_{\text{адс}}$  составляет 1,2 и 1,3 ммоль/г соответственно при входной концентрации сернистого газа, равной 4000 ppm. Исследования адсорбционной емкости к SO<sub>3</sub> для данных образцов выполняли в присутствии нанесенного на оксид кремния оксида церия, который вводили в состав каталитической системы путем механического смешения в количестве 10 мас.%.

Все подготовленные образцы отличаются высокой начальной адсорбционной емкостью к оксиду серы(VI) — более 10,0 ммоль/г. Совместное введение окислительного и восстановительного компонентов на стадии осаждения (образцы ГТ-3, ГТ-4 и ГТМ-3, ГТМ-4 соответственно) позволяет увеличить значение адсорбционной емкости с 11,9 до 13,7 ммоль/г (при осаждении NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и с 12,9 до 14,1 ммоль/г (при осаждении CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). По результатам низкотемпературной адсорбции азота введение окислительного компонента на стадии осаждения (образцы ГТ-2 и ГТМ-2 соответственно) способствует стабилизации кристаллической решетки оксида магния, в результате чего наблюдаются более высокие значения удельной площади поверхности смешанных Ce, Mg, Al — оксидов — увеличение  $S_{\text{уд}}$  со 135 до 157 м<sup>2</sup>/г (при осаждении NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и со 102 до 126 м<sup>2</sup>/г [при осаждении CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Для трехкомпонентных систем, т.е. Ce, V, Mg, Al — оксидов (третий и четвертые образцы в каждой серии) наблюдается не-

которое снижение значений удельной площади поверхности, что можно объяснить частичной блокировкой пор.

Исследование циклической стабильности синтезированных смешанных оксидов, предназначенных для адсорбции триоксида серы (SO<sub>3</sub>), выявило существенные различия в их поведении в зависимости от состава. В эксперименте были использованы образцы, обозначенные как ГТ-3, ГТ-4, ГТМ-3 и ГТМ-4, которые представляли собой различные комбинации оксидов, содержащих как окислительные, так и восстановительные компоненты. Ключевым отличием между группами образцов ГТ и ГТМ является метод синтеза: образцы ГТ были получены карбонатно-щелочным методом, а образцы ГТМ — методом осаждения с использованием мочевины. После десяти циклов, включающих адсорбцию SO<sub>3</sub> с последующим восстановлением образовавшихся сульфатов, смешанные оксиды, содержащие оксид ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), продемонстрировали значительно большую стабильность, чем образцы без V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Образцы ГТ-4 и ГТМ-4, содержащие около 2 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, показали снижение адсорбционной емкости к SO<sub>3</sub> всего на 23 и 21% соответственно. Это контрастирует с образцами без V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, где снижение адсорбционной емкости ( $S_{\text{адс}}$ ) превысило 50%. Наблюданное улучшение стабильности связывается с каталитическим действием V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, способствующим более эффективному восстановлению сульфатов и предотвращению дезактивации активных центров добавки. Примечательно, что увеличение концентрации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с 1 до 2 мас.% приводит к более быстрому выходу адсорбционной емкости на плато после 5 циклов. Это указывает на оптимальную концентрацию V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для достижения максимальной стабильности работы добавки. Вероятно, при меньшем содержании V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> недостаточно активных центров для эффективного катализа, а при большем — могут возникать новые, нежелательные взаимодействия, снижающие эффективность. Кроме того, результаты подтвердили превосходство метода осаждения с использованием мочевины (образцы ГТМ) над карбонатно-щелочным методом (образцы ГТ). Образцы, синтезированные с помощью мочевины, показали более высокую начальную адсорбционную емкость и меньшее снижение значений после циклических испытаний. Это может быть связано с более однородным распределением активных компонентов материала. В целом, полученные результаты указывают на перспективность

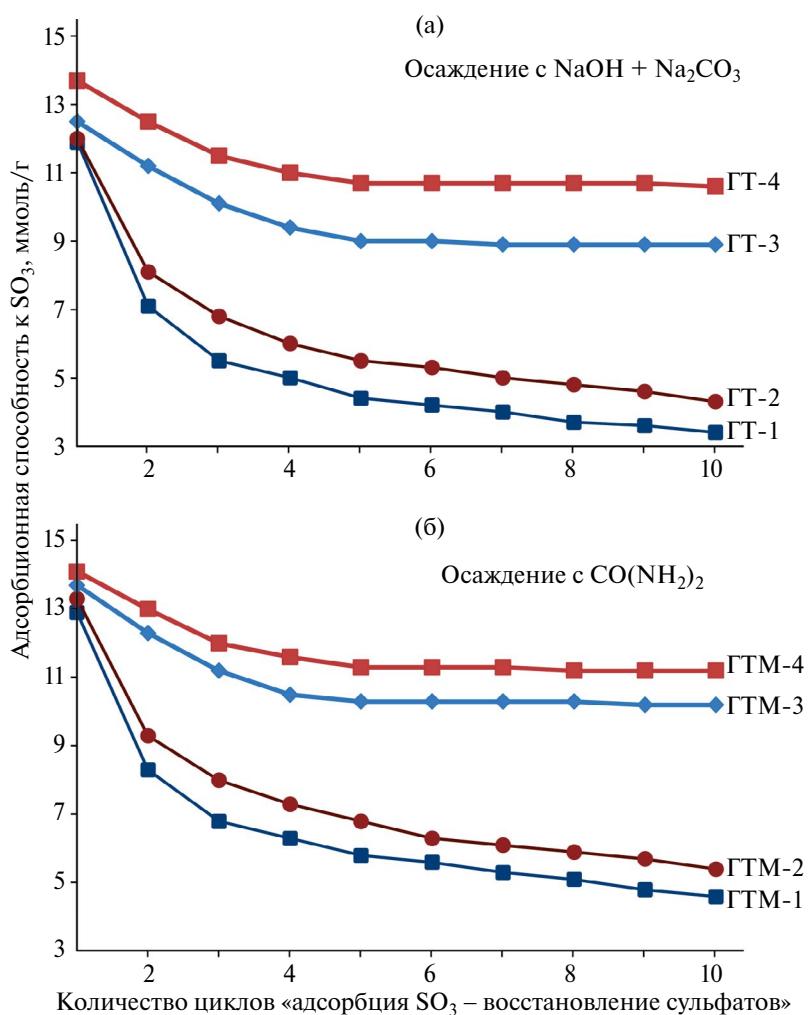


Рис. 4. Циклические исследования способности к адсорбции оксида серы(VI) и восстановления сульфатированных образцов при осаждении смесью  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (а) и мочевиной (б).

Таблица 5. Пористая структура и адсорбционная емкость образцов

Образец	Компонент	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ (700°C)	$S_{\text{адс}}$ , ммоль/г (по циклам)										% снижения $S_{\text{адс}}$
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ГТ-1	Адсорбционный*	135	11,9	7,1	5,5	5,0	4,4	4,2	4,0	3,7	3,6	3,4	71
ГТ-2	Адсорбционный, окислительный	157	12,0	8,1	6,8	6,0	5,5	5,3	5,0	4,8	4,6	4,3	64
ГТ-3	Адсорбционный, окислительный, восстановительный	125	12,5	11,2	10,1	9,4	9,0	9,0	8,9	8,9	8,9	8,9	29
ГТ-4	восстановительный	124	13,7	12,5	11,5	11,0	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,6	23
GTM-1	Адсорбционный*	102	12,9	8,3	6,8	6,3	5,8	5,6	5,3	5,1	4,8	4,6	64
GTM-2	Адсорбционный, окислительный	126	13,3	9,3	8,0	7,3	6,8	6,3	6,1	5,9	5,7	5,4	59
GTM-3	Адсорбционный, окислительный, восстановительный	96	13,7	12,3	11,2	10,5	10,3	10,3	10,3	10,3	10,2	10,2	26
GTM-4		98	14,1	13,0	12,0	11,6	11,3	11,3	11,3	11,2	11,2	11,2	21

\* В смеси с 10 мас.%  $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$ .

использования смешанных оксидов, содержащих  $V_2O_5$ , синтезированных методом осаждения с мочевиной, для эффективной и стабильной адсорбции  $SO_3$ .

Для исследования регенерации промышленного катализатора крекинга были синтезированы добавки на основе образцов ГТМ-2, ГТМ-3 и ГТМ-4 и проведено 5 циклов «реакция крекинга — регенерация катализатора». Получены значения эффективности от 98,2% в первом цикле до 96,5% в пятом цикле, что сопоставимо с импортной добавкой, имеющей значения от 98,9 до 97,0% в первом и пятом циклах соответственно.

В табл. 6 приведены данные по материально-му балансу процесса каталитического крекинга в ходе проведения 5 циклов. Введение оксида ванадия, а также увеличение его содержания с 1 до 2 мас.% приводит к увеличению стабильности и эффективности работы добавки (рис. 5 — для образца на основе ГТМ-4 эффективность соста-

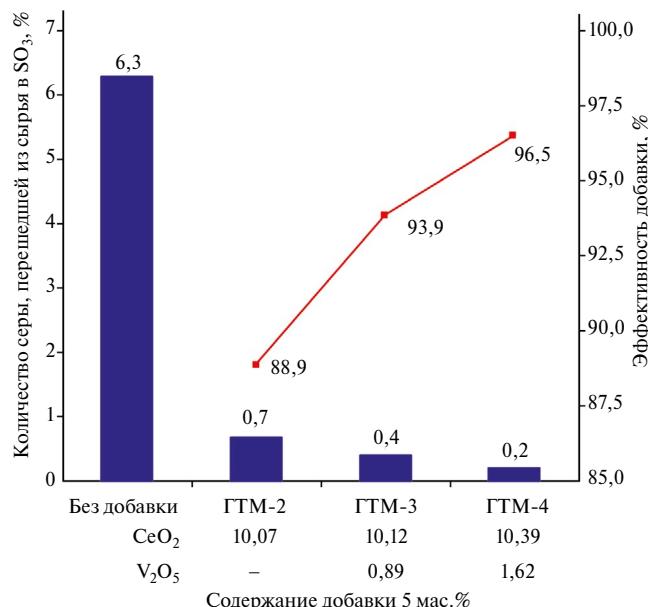


Рис. 5. Исследование регенерации катализатора крекинга (результаты после проведения 5 циклов «реакция крекинга — регенерация катализатора»).

**Таблица 6.** Материальный баланс крекинга негидроочищенного вакуумного газойля с содержанием серы 8260 ppm по методу ASTM D3907 ( $527^{\circ}C$ ), соотношение катализатор : сырье — 4, скорость подачи сырья —  $30 \text{ ч}^{-1}$  на промышленном катализаторе в присутствии добавок ГТМ-2, ГТМ-3, ГТМ-4 в количестве 5 мас.%, дезактивация термопаровая  $788^{\circ}C$  в течение 5 ч по методу ASTM D4463-06, а также результаты регенерации катализаторов крекинга в отсутствие и присутствии добавок ( $T = 700^{\circ}C$ ,  $m_{\text{нав}} = 0,6 \text{ г}$ , расход газа-окислителя (воздуха) — 100 мл/мин). Доля серы сырья, перешедшая в  $SO_2$ , для катализатора в отсутствие добавок составляет 6,3%

Показатель, мас.%	Без добавки	ГТМ-2					ГТМ-3					ГТМ-4					
		циклы	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Материальный баланс крекинга																	
Выход бензина, %	45,3	45,3	45,2	45,4	45,2	45,2	45,2	45,1	45,2	45,3	45,1	45,0	45,2	45,1	45,2	45,2	45,2
Выход газа, %	18,9	18,9	18,8	18,7	19	18,9	19	19,2	19,3	19,4	19,6	19,3	18,9	19,2	19,3	19,2	19,2
Метан-этан, %	2,1	2,2	2,2	2,1	2,2	2,1	2,1	2,2	2,2	2,4	2,3	2,2	2,3	2,2	2,2	2,3	2,3
Пропан-пропиленовая фракция, %	6,0	6,0	5,9	5,8	6,1	5,9	5,9	6,0	6,1	6,2	6,2	6,1	6,1	6,1	6,2	6,2	6,2
Бутан-бутиленовая фракция, %	10,8	10,7	10,7	10,8	10,7	10,9	11,0	11,1	11,0	11,0	11,0	10,9	10,6	10,8	10,9	10,7	
Кокс, %	7,9	8,0	8,3	8,3	8,5	8,2	7,8	7,7	7,7	7,6	7,4	7,8	7,8	7,7	7,6	7,5	
Легкий каталитический газойль, %	19,7	19,7	19,7	19,6	19,7	19,8	19,8	19,7	19,6	19,5	19,6	19,6	19,8	19,5	19,6	19,6	
Тяжелый каталитический газойль, %	8,2	8,1	8,0	8,0	7,6	7,9	8,2	8,3	8,2	8,2	8,3	8,3	8,3	8,5	8,3	8,5	
Конверсия, %	72,1	72,2	72,3	72,4	72,7	72,3	72,0	72,0	72,2	72,3	72,1	72,1	71,9	72,0	72,1	71,9	
Регенерация каталитической системы																	
Эффективность удаления серы из газов регенерации, %	—	94,0	93,2	91,9	89,5	88,9	97,1	96,2	95,4	94,5	93,9	98,2	98,0	97,6	97,0	96,5	

вила 96,5% при содержании добавки в катализитической системе 5 мас.%. При этом введение добавки не оказывает существенного влияния на активность катализатора при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля: выход бензина сохраняется на уровне 45,0 мас.%, конверсия — 72,0 мас.%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы активного компонента добавки deSO<sub>x</sub> методом соосаждения из растворов катионов металлов с использованием таких осадителей, как смесь карбоната и гидроксида натрия и мочевины. Показано, что введение оксида церия на стадии осаждения смешанного Mg, Al-оксида ведет к увеличению удельной площади поверхности образцов. Совместное введение оксидов церия и ванадия на стадии осаждения смешанного Mg, Al-оксида ведет к увеличению адсорбционной емкости образцов к оксиду серы(VI). Проведение циклических испытаний «адсорбция SO<sub>3</sub> — восстановление сульфатов» показало стабилизирующее действие присутствия оксида ванадия (при содержании 1–2 мас.%) в активном компоненте добавки deSO<sub>x</sub>. Применение мочевины в качестве осадителя позволяет получить более стабильный и эффективный активный компонент добавки deSO<sub>x</sub>, а отсутствие стоков, содержащих натрий, делает получение добавки менее энергозатратной и снижает ее себестоимость. Эффективность добавок на основе синтезированных образцов активных компонентов в снижении содержания оксидов серы в газах регенерации катализатора крекинга достигает 96,5% (при содержании в катализитической системе 5 мас.%).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН Г.Г. Савельевой, И.В. Муромцеву, Д.Н. Огурцовой, А.С. Гилязутдиновой, В.А. Ковезе, В.П. Доронину, Т.П. Сорокиной. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Бобкова Татьяна Викторовна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6542-2082>

*Дмитриев Константин Игоревич*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0704-2468>

*Потапенко Олег Валерьевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2755-7998>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maholland M.K.* Reducing gasoline Sulphur with additives // Petrol. Technology Quarterly. 2004. V. 9, № 3. P. 71–75.
2. *Каминский Э.Ф.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника. 2001. 384 с.
3. *Letzsch W.* Fluid catalytic cracking (FCC) in petroleum refining // Handbook of Petroleum Processing. 2015. V. 1. P. 261–316.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_2)
4. *Jiang R., Yu S., Zhou Y., Zhu T.* Study on the Relation between the Mn/Al mixed oxides composition and performance of FCC sulfur transfer agent // Catalysts. 2016. V. 6, № 2. ID20.  
<https://doi.org/10.3390/catal6020020>
5. *Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F.* Simultaneous catalytic removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units // J. Catal. 1997. V. 170, № 1. P. 140–149.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1750>
6. *Pi Z., Shen B., Zhao J., Liu J.* CuO, CeO<sub>2</sub> modified Mg-Al spinel for removal of SO<sub>2</sub> from fluid catalytic cracking flue gas // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54, № 43. P. 10622–10628.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02329>
7. *Jae L.S., Jun H.K., Jung S.Y., Lee T.J., Ryu C.K., Kim J.C.* Regenerable MgO-based SO<sub>x</sub> removal sorbents promoted with cerium and iron oxide in RFCC // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44, № 26. P. 9973–9978.  
<https://doi.org/10.1021/ie050607u>

8. *Jiang L., Wei M., Xu X., Lin Y., Lü Z., Song J., Duan X.* SO<sub>x</sub> Oxidation and adsorption by CeO<sub>2</sub>/MgO: synergistic effect between CeO<sub>2</sub> and MgO in the fluid catalytic cracking process // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50, № 8. P. 4398–4404.  
<https://doi.org/10.1021/ie102243y>
9. *Pereira H.B., Polato C.M., Monteiro J.L.F., Henriques C.A.* Mn/Mg/Al-spinels as catalysts for SO<sub>x</sub> abatement: Influence of CeO<sub>2</sub> incorporation and catalytic stability // Catal. Today. 2010. V. 149, № 3–4. P. 309–315.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.006>
10. *Li B., Yuan S.* Synthesis, characterization, and evaluation of TiMgAlCu mixed oxides as novel SO<sub>x</sub> removal catalysts // Ceram. Int. 2014. V. 21, № 5. P. 805–824.  
<https://doi.org/10.1081/LFT-120017451>
11. *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 // Appl. Clay Sci. 2013. V. 72. P. 184–190.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.01.015>
12. *Cantú M., López-Salinas E., Valente J.S., Montiel R.* SO<sub>x</sub> removal by calcined MgAlFe hydrotalcite-like materials: Effect of the chemical composition and the cerium incorporation method // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, № 24. P. 9715–9720.  
<https://doi.org/10.1021/es051305m>
13. *Cheng W.P., Yu X.Y., Wang W.J., Liu L., Yang J.G., He M.Y.* Synthesis, characterization and evaluation of Cu/MgAlFe as novel transfer catalyst for SO<sub>x</sub> removal // Catal. Commun. 2008. V. 9, № 6. P. 1505–1509.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.12.020>
14. *Kong J., Jiang L., Huo Z., Xu X., Evans D.G., Song J., He M., Li Z., Wang Q., Yan L.* Influence of the preparation process on the performance of three hydro-talcite-based De-SO<sub>x</sub> catalysts // Catal. Commun. 2013. V. 40. P. 59–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.026>
15. *Sanchez-Cantu M., Perez-Diaz L.M., Maubert A.M., Valente J.S.* Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO<sub>x</sub> reduction // Catal. Today. 2010. V. 150, № 3–4. P. 332–339.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.010>
16. *Polato C.M.S., Henriques C.A., Neto A.A., Monteiro J.L.F.* Synthesis, characterization and evaluation of CeO<sub>2</sub>/Mg, Al-mixed oxides as catalysts for SO<sub>x</sub> removal // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 241, № 1–2. P. 184–193.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.006>
17. *Bhattacharyya A., Yoo J.S.* Additives for the catalytic removal of fluid catalytic cracking unit flue gas pollutants // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 76. P. 531–562.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63837-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63837-9)
18. *Hirschberg E.H., Bertolacini R.J.* Catalytic control of SO<sub>x</sub> emissions from fluid catalytic cracking units // Fluid Catalytic Cracking. 1988. P. 114–145.  
<https://doi.org/10.1021/bk-1988-0375.ch008>
19. *Scherzer J.* Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites // Appl. Catal. 1991. V. 75, № 1. P. 1–32.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83119-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83119-X)
20. *Magnabosco L.M.* Principles of the SO<sub>x</sub> reduction technology in fluid catalytic cracking units (FCCUs) // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. V. 166. P. 254–303.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80199-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80199-6)
21. *Evans D.G., Duan X.* Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine // Chem. Commun. 2006. V. 37, № 5. P. 485–496.  
<https://doi.org/10.1039/b510313b>
22. *Oh J., Hwang S., Choy J.* The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles // Solid State Ionics. 2002. V. 151, № 1–4. P. 285–291.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00725-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00725-7)
23. *Saber O., Hatano B., Tagaya H.* Preparation of new layered double hydroxide, Co-TiLDH // J. Ind. Phenom. Macrocycl. Chem. 2005. V. 51. P. 17–25.  
<https://doi.org/10.1007/s10847-004-4819-5>
24. *Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R.* New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds — characterisation and properties of the obtained materials // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. V. 1998, № .10. P. 1439–1446.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199810\)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1)
25. *Zeng H., Deng X., Wang Y., Liao K.* Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification // AIChE J. 2009. V. 55, № 5. P. 1229–1235.  
<https://doi.org/10.1002/aic.11722>
26. *Rao M.M., Reddy B.R., Jayalakshmi M., Jaya V.S., Sridhar B.* Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydro-talcites by urea hydrolysis // Materials Research Bulletin. 2005. V. 40, № 2. P. 347–359.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.007>
27. *Абызов А.М.* Измерение удельной поверхности дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции газа: Практикум. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. 37 с.