

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  $\text{KDSO}_x$  и  $\text{DuraSO}_x$  основаны на гидротальците с соотношением  $\text{Mg}/\text{Al}$ , равным 3,0. На практике было показано, что чем выше содержание магния, тем выше хемосорбционная способность к  $\text{SO}_3$ . Ключевые отличия между добавками, производимыми ведущими мировыми компаниями ( $\text{BASF}^1$ , 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 ( $\text{CeO}_2$ ), играющих роль окислителя серы(IV). Уровень содержания РЗЭ непосредственно сказывается 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-

державшую 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:

—  $\text{SO}_x\text{MASTER}$  от Albemarle Corporation;

— Super DESOX CeRO от W. R. Grace and Company;

—  $\text{LoSO}_x\text{-PB-II}$  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, предназначенной 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  $\text{deSO}_x$  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> EnviroSO<sub>x</sub> 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> DuraSO<sub>x</sub>™ — Highly attrition-resistant SO<sub>x</sub> 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.

Окислительно-восстановительная функция	Адсорбционная функция	Наполнитель, связующие
<ul style="list-style-type: none"> <li>Оксид церия (катализатор окисления сернистого газа, активация кислорода)</li> <li>Оксид ванадия (катализатор восстановления сульфатов)</li> <li>Оксиды металлов (Cu, Co, Cr, Fe, Mn, и др.) с переменной валентностью</li> <li>Благородные металлы</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Смешанный магний-алюминиевый оксид на основе стехиометрического гидротальцита</li> <li>Смешанный магний-алюминиевый оксид с повышенным содержанием магния</li> <li>Оксид магния</li> <li>Оксид алюминия</li> <li>Филлосиликаты</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Формирование физических свойств</li> <li>Оксид алюминия</li> <li>Природные глины</li> <li>Аморфные алюмосиликаты</li> </ul>

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

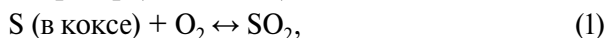
В качестве связующего вещества в добавке обычно используют оксид алюминия, различные природные глины и аморфные алюмосиликаты.

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  $700^\circ\text{C}$ . Для дальнейшего окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  (реакция 2,  $600\text{--}750^\circ\text{C}$ ) 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 ( $600\text{--}750^\circ\text{C}$ ):

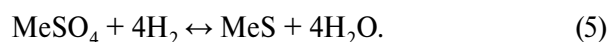
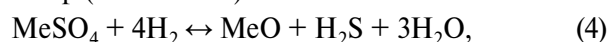


Температура в регенераторе установки крекинга обычно находится в диапазоне  $600\text{--}750^\circ\text{C}$ . Изменение свободной энергии Гиббса реакции 2 составляет  $-9,5$  кДж/моль при  $675^\circ\text{C}$  и  $-4,4$  кДж/моль при  $730^\circ\text{C}$ . При этих температурах в условиях крекинга равновесное 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 смещено 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.

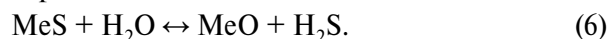
Реакция 3 демонстрирует адсорбцию  $\text{SO}_3$  компонентами добавки, обладающими основными свойствами (вторая функция добавки — адсорбционная). После процесса регенерации каталитическая система, содержащая сульфатированную добавку для снижения выбросов  $\text{SO}_x$ , поступает в реактор установки.

В реакторе образовавшийся сульфат восстанавливается с помощью водорода и углеводородов, образуя смесь оксида металла и сероводорода (реакция 4,  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ) или сульфида металла (реакция 5,  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ) в присутствии восстановителей — водорода и углеводородов:

Реактор ( $500\text{--}600^\circ\text{C}$ )



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 преобразованного 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-гидротальциты (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 — мочевины [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 формуют (целевая фракция 50–250 мкм), сушат при температуре 100°C в течение 10 ч и прокалывают 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 NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 отмывки от ионов NO<sub>3</sub><sup>–</sup> и Na<sup>+</sup> 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 отмывки от ионов NO<sub>3</sub><sup>–</sup> 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 отмывки.

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

Условие	Тип соединения	
	гидротальцит (ГТ)	гидротальцит с мочевиной (ГТМ)
Осадитель	смесь NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	мочевина CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\Sigma(\text{Me}^{2+} + \text{Me}^{3+})}$	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 спектроскопии на спектрометре AA-6300 (Shimadzu, Япония), содержание Mg, Se, V — методом атомно-эмиссионной спектроскопии 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 площади азота в заполненном монослое составляет 0,162 нм<sup>2</sup> [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 монокроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Образцы сканировали при комнатной температуре в области углов 5°–80° (2 $\theta$ ) 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 CO<sub>2</sub>***

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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> при 1 атм между этими измерениями соответствует необратимой 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(VI) и восстановлению сульфатированных добавок в циклических испытаниях***

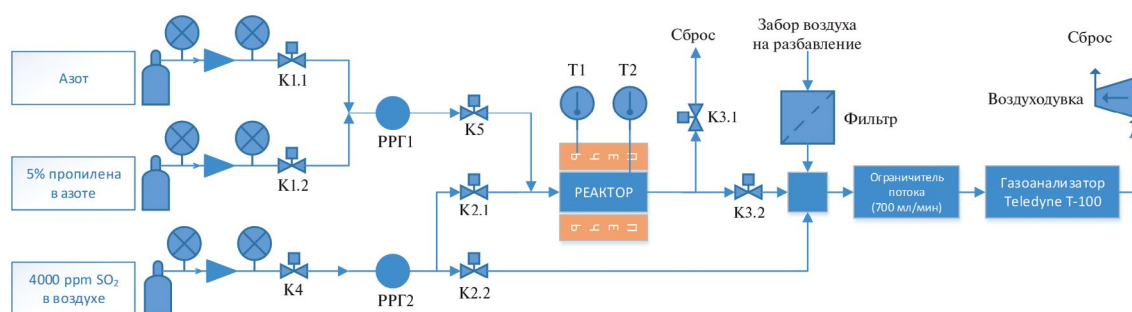
Испытание стабильных свойств синтезированных образцов определяли с помощью лабораторной установки (рис. 2) по изменению значений адсорбционной емкости при повторении десяти циклов, включающих в себя следующие стадии:

— 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 «Т-100Н» (производитель Teledyne Instruments Advanced Pollution Instrumentation Division, США). Принцип действия газоанализатора модели «Т-100Н» 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 каталитического 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 «Т-100Н».

Каталитические испытания выполнены на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора по стандарту ASTM D3907. Температура крекинга составляла  $527^\circ\text{C}$ , соотношение катализатор : сырье = 4, массовая скорость подачи сырья —  $30 \text{ ч}^{-1}$ .

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

включающая в себя блок подачи газов, реакторный блок и аналитический блок, представляющий собой газоанализатор модели «Т-100Н» (производитель Teledyne Instruments Advanced Pollution Instrumentation Division, США). Температура регенерации катализатора составляла  $700^\circ\text{C}$ , 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 $15^\circ\text{C}$ , $\text{г/см}^3$	0,912
Фракционный состав, $^\circ\text{C}$ :	
— н.к.	324
— 10%	372
— 50%	447
— 90%	519
— 98%	545
Массовая доля фракции, выкипающей до $350^\circ\text{C}$ , %	4,0
Массовая доля общей серы, $\text{мг/кг}$	8260
Массовая доля азота, $\text{мг/кг}$	1025
Массовая доля суммы ванадия и никеля, $\text{мг/кг}$	0,1
Коксуемость, мас.%	0,26
Промышленный катализатор крекинга	
Насыпная плотность, $\text{кг/м}^3$	753
Средний размер частиц, $\text{мкм}$	86
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,503
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	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:

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

где  $\mathcal{E}$  — эффективность каталитической системы, состоящей из базового катализатора и каталитической добавки, в снижении выбросов оксидов серы, %;  $S_{\text{КС}}$  — 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, перехо-

дящая 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. Се, 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, восстановительный	0,01	11,95	1,07	16,04	70,87	5,59
ГТ-4	Адсорбционный, окислительный, 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, восстановительный	—	10,12	0,89	14,93	74,00	6,27
ГТМ-4	Адсорбционный, окислительный, 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).

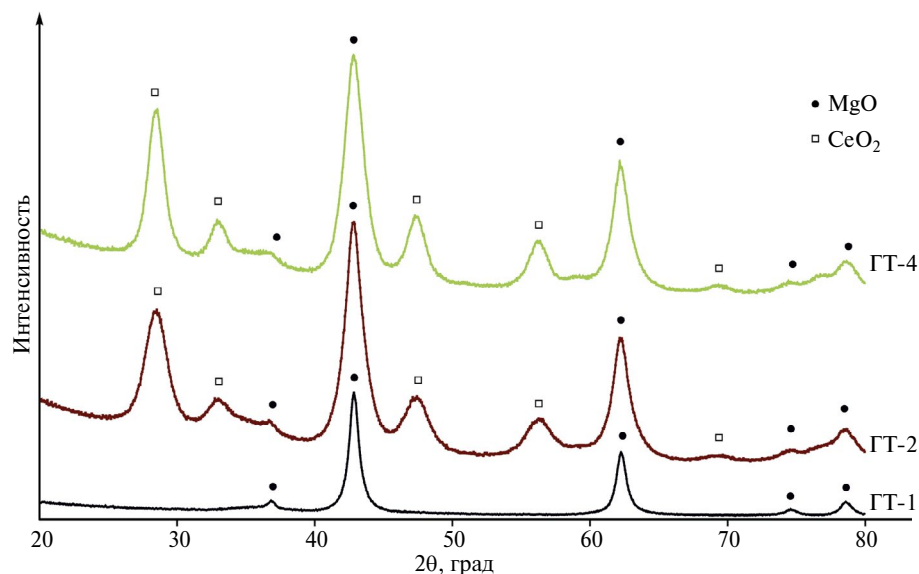
По данным РФА для всех образцов, прокаленных при 700°C в течение 5 ч, определяется фаза оксида магния. При введении окислительного компонента регистрируется фаза оксида церия с кубической кристаллической решеткой. Оксид ванадия на рентгенограмме не определяется ввиду малого содержания в образцах. На 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 отличаются 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 поверхно-

стью 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 м<sup>2</sup>/г соответственно; при этом адсорбционная емкость по  $\text{CO}_2$  практически одинакова (150 и 146 мкмоль/г). Однако адсорбционная емкость, отнесенная к единице поверхности (мкмоль/м<sup>2</sup>), существенно различается: 1,47 мкмоль/м<sup>2</sup> для ГТМ-1 и 1,16 мкмоль/м<sup>2</sup> 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 поверх-

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

Образец	Тип осадителя	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ (700°C)	Адсорбционная емкость по $\text{CO}_2$ , мкмоль/г	Адсорбционная емкость по $\text{CO}_2$ , мкмоль/м <sup>2</sup>
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.



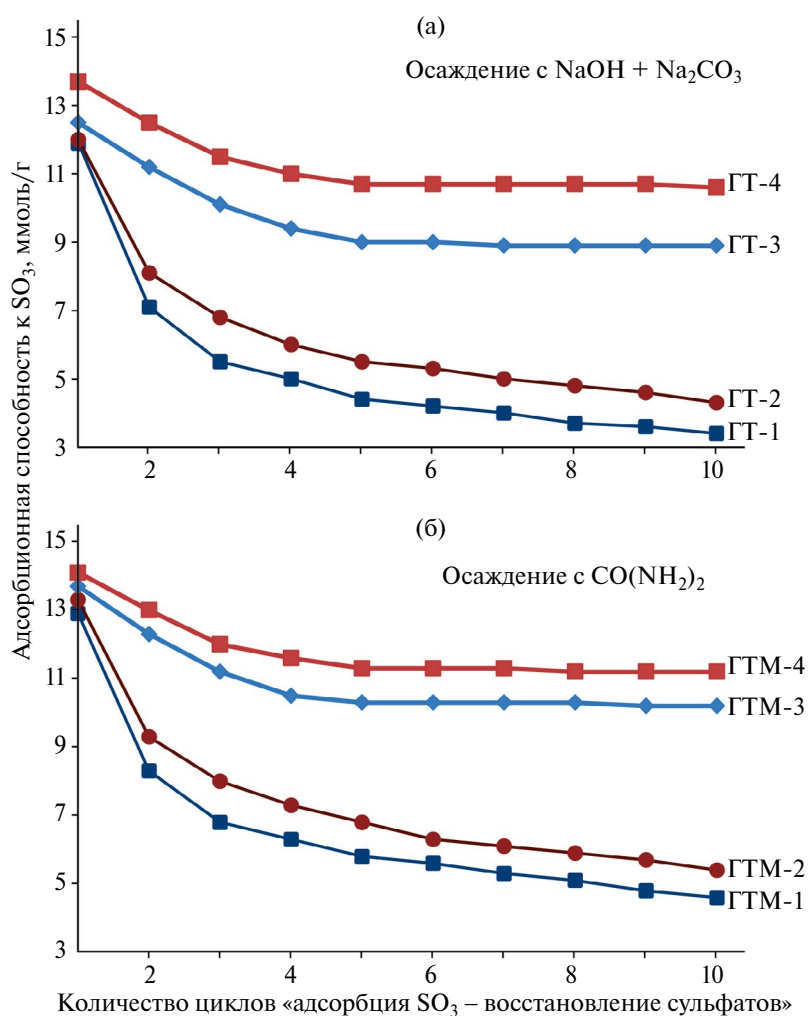
ности, у ГТМ-1 может быть связана с более высокой концентрацией активных центров на его поверхности, возможно, из-за различий в морфологии или распределении компонентов. Образцы ГТМ-3 и ГТМ-4 показывают схожую высокую адсорбционную емкость (200 мкмоль/г), несмотря на меньшую удельную поверхность (96 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 приготовленные 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 Се, 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. Се, V, Mg, Al — оксидов (третьи 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 являлся 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%. Наблюдаемое 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 NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (а) и мочевиной (б).

**Таблица 5.** Пористая структура и адсорбционная емкость образцов

Образец	Компонент	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (700°C)	$S_{алс}$ , ммоль/г (по циклам)										% снижения $S_{алс}$
			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	Адсорбционный, окислительный, восстановительный	124	13,7	12,5	11,5	11,0	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,6	23
ГТМ-1	Адсорбционный*	102	12,9	8,3	6,8	6,3	5,8	5,6	5,3	5,1	4,8	4,6	64
ГТМ-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
ГТМ-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
ГТМ-4	Адсорбционный, окислительный, восстановительный	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.% CeO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub>.

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 материальному 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 состава

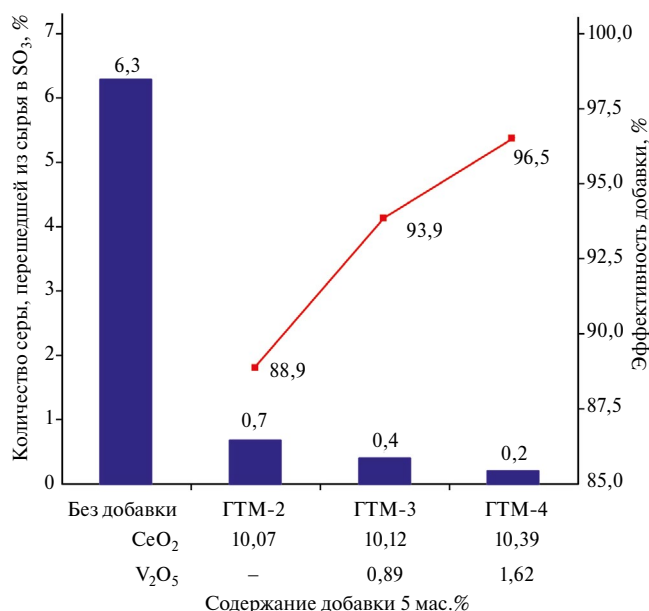


Рис. 5. Исследование регенерации катализатора крекинга (результаты после проведения 5 циклов «реакция крекинга — регенерация катализатора»).

**Таблица 6.** Материальный баланс крекинга негидроочищенного вакуумного газойля с содержанием серы 8260 ppm по методу ASTM D3907 (527°C, соотношение катализатор : сырье — 4, скорость подачи сырья — 30 ч<sup>-1</sup>) на промышленном катализаторе в присутствии добавок ГТМ-2, ГТМ-3, ГТМ-4 в количестве 5 мас.%, дезактивация термопаровая 788°C в течение 5 ч по методу ASTM D4463-06, а также результаты регенерации катализаторов крекинга в отсутствие и присутствии добавок ( $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{нав}} = 0,6$  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
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
Метан-этан, %	2,1	2,2	2,2	2,1	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,4	2,3	2,2	2,3	2,2	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
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 каталитической 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  $\text{deSO}_x$  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  $\text{SO}_3$  — восстановление сульфатов» показало стабилизирующее действие присутствия оксида ванадия (при содержании 1–2 мас.%) в активном компоненте добавки  $\text{deSO}_x$ . Применение мочевины в качестве осадителя позволяет получить более стабильный и эффективный активный компонент добавки  $\text{deSO}_x$ , 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 каталитической 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  $\text{SO}_x$  and  $\text{NO}_x$  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,  $\text{CeO}_2$  modified Mg–Al spinel for removal of  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_x$  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 hydrotalcite-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 hydrotalcites 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.