

ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДЫМОВЫХ ГАЗАХ (ОБЗОР)

© 2024 г. О. В. Потапенко^{1,*}, Т. В. Бобкова¹, К. И. Дмитриев¹, Е. О. Кобзарь¹,
В. П. Доронин¹, Т. П. Сорокина¹, А. С. Юртаева¹, В. А. Ковеза¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Омск, 644040 Россия

*E-mail: potap@ihcp.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

После доработки 7 февраля 2024 г.

Принята к публикации 29 апреля 2024 г.

В статье представлен обзор данных о применяемых подходах для снижения выбросов CO, SO_x и NO_x в газах регенерации катализатора крекинга, таких как некаталитические и каталитические методы, в том числе и результаты разработок добавок, выполняемых в ЦНХТ ИК СО РАН. Проведен сравнительный анализ различных каталитических систем в данной области. Определены перспективные направления для разработки эффективных добавок к катализатору крекинга для снижения содержания токсичных компонентов в дымовых газах.

Ключевые слова: каталитический крекинг, добавки для снижения выбросов CO, добавки для снижения выбросов NO_x, добавки для снижения выбросов SO_x

DOI: 10.31857/S0028242124010011, EDN: OJKXDA

Каталитический крекинг – один из основных процессов вторичной переработки нефти, обеспечивающий получение качественного высокооктанового бензина, дизельного топлива и легких газов (C₃–C₄ олефинов) – ценного сырья для нефтехимии. В то же время установки каталитического крекинга являются основным источником токсичных газов: монооксида углерода, оксидов азота (NO, NO₂–NO_x) и серы (SO₂, SO₃–SO_x) [1].

В качестве сырья крекинга используют вакуумный газойль широкого фракционного состава и тяжелое остаточное сырье, различающееся групповым и химическим составом. Отличительной чертой высококипящих фракций нефти является высокое содержание в них серо-, азот- и кислородсодержащих соединений [2]. В процессе превращения исходных молекул сырья на активных кислотных центрах катализатора образуются коксовые отложения, представляющие собой полициклические конденсированные гетероатомные соединения с низким соотношением Н : С. При этом доля гетероатомов, переходящих в кокс в случае сер-

нистых и особенно азотистых соединений, может достигать 90%. Для удаления кокса с поверхности катализатора с целью восстановления его активности и поддержания протекания эндотермической реакции крекинга необходимо выполнение высокотемпературной (до 750°C) окислительной (в присутствии кислорода воздуха) регенерации [3]. Экологический предел по выбросам, представленный в табл. 1, составлен согласно Национальным стандартам качества окружающего воздуха (NAAQS) на территории США (федеральный закон «Закон о чистом воздухе», действующий с 1970 г.). На территории РФ выбросы предприятий регламентирует ГОСТ 17.2.02-78 «Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями».

Доля выбросов, производимых установкой каталитического крекинга, превышает 50% от общих выбросов на современном нефтеперерабатывающем заводе [5]. Непрерывное ужесточение экологических требований к составу окружающего воздуха требует создания эффективных подходов для снижения выбросов токсичных газов.

Таблица 1. Показатели выбросов дымовых газов в регенераторе установки каталитического крекинга [4]

Параметр	CO, ppm	SO _x , ppm	NO _x , ppm
Типичный диапазон выбросов установки КК	300–1000	20–300	80–550
Экологический предел	<500	<25	10

В настоящее время на практике используются два подхода: каталитический и некаталитический. Некаталитические методы подразумевают очистку газовых выбросов за пределами регенератора или применение дополнительных компонентов, вводимых в сырье крекинга, которые предотвращают образование токсичных газов [6]. Каталитический метод подразумевает использование специальных добавок в регенератор к основному катализатору крекинга для ускорения реакций окисления CO, SO₂, с последующим превращением в H₂S в реакторе, и восстановления NO_x. Это наиболее экономически целесообразный метод, так как не требует дополнительных капиталовложений, например строительства установки газоочистки. Каталитические добавки вводятся в системы в количестве не более 10% от базового катализатора, что не оказывает существенного влияния на направления превращений углеводородов, но позволяет существенно снизить содержание токсичных газов (CO – до 95%, SO_x – до 70%, NO_x – до 70%) [1].

Актуальность создания новых добавок к катализатору крекинга, обеспечивающих снижение токсичного воздействия процесса на окружающую среду, непрерывно возрастает. В настоящем обзоре будут систематизированы данные о применяемых подходах для снижения выбросов CO, SO_x и NO_x в газах регенерации, а также будут продемонстрированы результаты разработок добавок, выполняемых в ЦНХТ ИК СО РАН.

Согласно анализу литературных источников по тематике «Использование добавок для снижения выбросов дымовых газов регенератора каталитического крекинга», наибольшая публикационная активность наблюдалась с 1970-х по середину 2000-х гг., т.к. все основные мировые производители катализаторов крекинга в тот момент коммерциализировали ранее выполненные разработки. В настоящее время рост числа научных статей продолжается. В основном они посвящены все более сложным многокомпонентным каталитическим системам с функцией одновременного снижения содержания всех токсичных компонентов газового выброса, а

также созданию экономически выгодных добавок без использования благородных металлов.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ CO, NO_x И SO_x В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Среди некаталитических методов снижения выбросов токсичных газов регенерации можно выделить три основные группы: 1) воздействие на сырье – снижение содержания гетероатомов (в последующем снижение концентрации SO_x, NO_x); 2) воздействие на процесс регенерации – изменение условий процесса регенерации (снижение концентрации CO, SO_x, NO_x) или применение дополнительных восстановителей (снижение концентрации NO_x); 3) очистка отходящих газов (снижение концентрации CO, SO_x, NO_x) [1].

Использование в качестве сырья крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с низким содержанием сернистых и азотистых соединений является наиболее эффективным способом предотвращения образования оксидов азота и серы в процессе регенерации. При этом важно отметить, что полициклические соединения серы и особенно азота, трудно поддающиеся гидроконверсии, как правило, наиболее легко переходят в кокс в процессе каталитического крекинга. Таким образом, доля серы и азота сырья в случае превращения гидроочищенного сырья возрастает, а степень снижения выбросов оксидов азота и серы с газами регенерации катализатора крекинга не пропорциональна глубине гидроочистки сырья [6].

Подбор технологических параметров работы регенератора установки крекинга с целью минимизации вредных выбросов заключается в выборе таких температур и количеств подаваемого кислорода воздуха, при которых достигается полное окисление оксида углерода и минимальное образование оксидов серы и азота [3]. Выделяют два режима работы регенератора установки каталитического крекинга [1]. Режим неполного сгорания, когда углерод кокса сгорает не полностью, а только до

определенной остаточной концентрации, что достигается контролированием избытка кислорода в газовом потоке на регенерацию. При этом СО и оксидов NO_x образуется незначительное количество, и нет необходимости в применении дополнительных методов очистки газов от СО и NO_x . Режим полного сгорания заключается в наличии избытка по кислороду в газовой фазе, тем самым достигается практически полное сгорание кокса на катализаторе. В этом случае образование СО и оксидов NO_x в несколько раз выше, чем при неполном сгорании.

Среди систем газовой очистки выбросов после регенератора следует отметить: котлы-утилизаторы для СО, мокрую очистку в скрубберах от оксидов SO_x , селективное каталитическое и некаталитическое восстановление оксидов NO_x , процесс LoTO^x™ – окисление NO_x с помощью озона [1].

Процесс LoTO^x™ заключается во введении в газовый поток озона с целью окисления NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) до растворимого соединения N_2O_5 , которое при взаимодействии в скруббере с водным раствором гидроксида натрия образует азотнокислый натрий. Преимуществом данного метода является высокая эффективность восстановления оксидов NO_x , достигающая 95.0% (при конечной концентрации NO_x на выходе из регенератора не более 10 ppm), недостатком же является высокая эксплуатационная стоимость процесса.

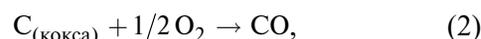
Ввиду высоких капитальных затрат на строительство дополнительного оборудования для снижения газовых выбросов процесса каталитического крекинга с помощью некаталитических методов, применение каталитических добавок к катализатору экономически целесообразнее и позволяет достичь сопоставимых показателей эффективности по снижению газовых выбросов регенератора каталитического крекинга.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ СО, NO_x И SO_x В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Снижение концентрации СО в газах регенерации катализатора крекинга. В настоящее время в атмосфере содержится 5×10^8 т СО, и ежегодно в результате деятельности человека добавляется еще примерно 20–30%. По суммарной массе СО занимает первое место среди газов-загрязнителей и входит в состав фотохимического смога, загрязняющего воздух в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта.

Для крупных городов считается характерным превышение нормы предельно допустимой концентрации (ПДК) по монооксиду углерода в 20–30 раз (ПДК для СО составляет 0.05 мг/м³).

Каталитический крекинг является одним из процессов нефтепереработки, в котором при регенерации катализатора происходит образование монооксида углерода; его доля в общем количестве выбросов составляет 50% [6]. В процессе регенерации углерод коксовых отложений сгорает с образованием CO_2 и промежуточного соединения – СО.



На практике СО либо попадает в газовые выбросы установки крекинга, либо горит не в плотном слое катализатора в регенераторе, а в свободном пространстве над слоем. При этом локально образуется огромное количество тепла, которое передается технологическому оборудованию, вызывая дополнительные перегревы, из-за чего возможен прогар технологического оборудования. На процесс горения оксида СО в регенераторе влияет множество факторов: конструкция регенератора, содержание кислорода в газовой фазе, температура плотного слоя регенератора, равномерное распределение воздуха на горение кокса по слою регенерируемого катализатора. Для оптимизации процесса окисления СО до CO_2 именно в плотном слое регенерируемого катализатора используют специальные каталитические добавки к катализатору крекинга, ускоряющие данный процесс [7].

В качестве добавок для дожига СО в основном используются каталитические системы, состоящие из высокопористого термостойкого носителя (γ -оксида алюминия или оксида кремния) и активного компонента, который равномерно распределен по поверхности носителя. Активным компонентом добавок выступают платина и палладий. Эффективность использования платины и палладия в составе катализатора крекинга для снижения СО в дымовых газах регенерации была экспериментально подтверждена в 1972 г. при сопоставлении активности катализаторов в процессе крекинга и окислительной способности СО (соотношение CO_2/CO , моль/моль) в газах регенерации [8]. Были испытаны катализаторы крекинга, в состав композиций которых вхо-

Таблица 2. Сравнение эффективности конверсии CO в CO₂ в процессе регенерации катализатора крекинга в присутствии добавок, содержащих оксиды различных металлов [8]

Добавка	Без добавки	Pt	Rb	Ir	Rh	Ru	Ni	Cr
Конверсия углеводородного сырья в процессе крекинга, мас. %	78.8	77.5	77.7	76.2	77.3	77.2	60.8	76.5
Соотношение CO ₂ /CO (моль/моль) в газах регенерации	0.77	49.0	36.0	43.0	26.0	8.6	3.8	1.9

дили оксиды различных металлов: Ir, Rh, Ru, Ni, Cr (табл. 2). На этапе крекинга оценивалось влияние оксида металла на конверсию углеводородного сырья, а на этапе регенерации отработанного катализатора определялась способность оксида металла окислять CO. Оксиды металлов Ni, Cr незначительно влияли на окислительную способность CO в регенераторе, но при этом снижали активность катализатора крекинга. Из-за высокой стоимости иридия применение его оксида в составе катализатора крекинга экономически не целесообразно.

Механизм действия добавки для окисления CO в регенераторе установки крекинга заключается в ускорении реакции 3, протекающей в плотном слое катализатора:

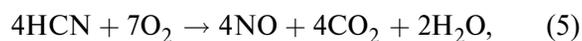


Активный компонент добавки – благородный металл Pt или Pd (на поверхности которого хемсорбирован кислород), либо оксиды переходных металлов Fe, Mn, Co, Cu, в которых кислород легко входит в структуру и легко извлекается из нее. В плотном слое катализатора CO из газовой фазы сорбируется на активном центре добавки, взаимодействует на ее поверхности с подвижным кислородом с образованием продукта CO₂, который в последующем десорбируется в газовую фазу регенератора.

Первое промышленное применение катализатора крекинга, содержащего в составе композиции платину, с целью дожига CO в газах регенерации крекинга было реализовано в 1974 г. – катализатор Durabead компании W.R. Grace Davison, который содержал 5 ppm Pt [8]. Первое применение оксидов благородных металлов не в составе катализатора крекинга, а как добавка в регенератор, состоялось в 1975 г. (фирма UOP) [8].

Различные марки добавок отличаются технологией приготовления носителя и методом нанесения частиц металла, а также количеством металла. Оптимальным содержанием металла при умеренной стоимости добавки является 0.05–0.08 мас. % для платины (добавка Basf – USP) и 0.07 мас. % для палладия (добавка Basf – LNP). В России выпускаются добавки дожига CO под марками Оксипром (разработчик ГрозНИИ) и КО-10 (разработчик ВНИИМП) с содержанием платины до 0.045 мас. % [6]. Добавка позволяет снижать выбросы CO на 95–99% при использовании в регенераторе с соотношением катализатор : добавка, равным 1 : 200 (0.005 мас. %). В табл. 3 представлен перечень добавок, выпускаемых крупными мировыми производителями, предназначенных для снижения концентрации CO в газах регенерации катализатора крекинга.

Основными недостатками добавок на основе платины являются их высокая стоимость и ускорение протекания побочных реакций. Так, интенсифицируются побочные реакции образования оксидов NO_x из аммиака и синильной кислоты. Содержание оксидов азота в дымовых газах при использовании добавки на основе платины возрастает более чем в два раза по сравнению с процессом без использования добавок [11–13]. Рост концентрации оксидов NO_x при использовании добавки дожига CO также можно объяснить уменьшением вклада реакции 7.



Использование в качестве активного компонента добавки для дожига CO палладия позволяет резко снизить уровень образующихся оксидов NO_x при

Таблица 3. Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания CO, выпускаемые мировыми производителями [9, 10]

Компонент выброса: CO	Производитель			
	Albemarle	Basf	Grace Davison	Johnson Matthey INTERCAT
Эффективность: 95–99%	KOC-15 InsituPro-1	COntquer	CP-3; CP-5	COP-250/375/550/850

Таблица 4. Добавки к катализатору крекинга, не содержащие платину, для снижения содержания CO, выпускаемые мировыми производителями [16–18]

Компонент выброса: CO + NO _x	Производитель			
	Albemarle	Basf	Grace Davison	Johnson Matthey INTERCAT
Эффективность: CO 90–95%, NO 50–70%	ELIMINO _x InsituPro-2	USP/PROCAT LNP (Low NO _x); OxyClean	XNOX; XNOX-W; CP-P	COP-NP I; COP-NP II

высокой эффективности снижения концентрации CO [14–15]. Примером добавок такого типа являются Low NO_x фирмы Basf и COP-NP I и II фирмы J.M. INTERCAT [16, 17]. Также разрабатываются системы, не содержащие благородных металлов: основанная на оксиде меди добавка CP®-P фирмы Grace Davison и основанная на оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ) добавка COP-NP I–II [17]. В табл. 4 представлен перечень добавок, не содержащих платину в качестве активного компонента.

Из литературных источников известно, что в качестве добавок с функцией одновременного снижения содержания CO и удержания роста количества оксидов NO_x в газах регенерации установок каталитического крекинга могут использоваться:

- смешанные оксиды с общей формулой MO_x–CeO₂, где M могут быть элементы Mn, Cu и Fe [19–21];
- системы на основе оксида иридия, нанесенного на шпинель или каолин [22–23];
- системы на основе MgO, нанесенного на оксид алюминия [24];
- системы на основе оксида серебра (Ag₂O), нанесенного на оксид алюминия [25] (данная добавка работает совместно с платиновой добавкой CP-3 (Grace));
- системы на основе рутения на оксиде алюминия [68];

– системы на основе оксида церия (эффективный окислитель CO до CO₂ и накопитель кислорода), нанесенного на оксид алюминия [26]. Оксид церия также используется в качестве улавливателя части NO₂ с превращением его в нитрат церия и переносом в лифт-реактор, с последующим разложением до азота и кислорода [27].

Все представленные добавки, за исключением систем (Mn, Cu, Fe) O_x–CeO₂, работают совместно с добавками на основе платины, при этом достигается эффект сдерживания образования оксидов азота до 50% с потерей в эффективности по удалению CO до 70%.

На данный момент в ЦНХТ ИК СО РАН разработана добавка для снижения концентрации CO в газах регенерации процесса крекинга без использования благородных металлов и оксидов РЗЭ. Активным компонентом добавки выступает высокодиспергированный оксид марганца в композиции с глиной и оксидом алюминия. Образующая при взаимодействии компонентов фаза алюмината марганца Mn_{0,27}Al₂O_{3,27} обеспечивает высокую активность данной композиции в реакции окисления CO. Формирование активного компонента происходит в ходе термообработки композиции добавки при температурах до 1000°C, что необходимо для диспергации частиц оксида марганца по активной поверхности носителя. Физические характеристики добавки близки к характеристикам цеолитсодержащих катализаторов крекинга, промышленно

выпускаемых на ПАО «Газпром нефть», что обеспечивает их совместное равномерное распределение и эффективную работу [28].

Испытания добавки на основе марганца в процессе каталитического крекинга показали, что при разбавлении катализатора добавкой с соотношением катализатор : добавка, равным 1 : 200 (0.005 мас. %), не снижается активность катализатора в процессе крекинга, а эффективность в окислении СО при регенерации катализатора сопоставима с добавками на основе платины [29, 30].

Теоретические основы, использованные при создании добавки на основе марганца применительно к каталитическому крекингу, были опубликованы в более ранних работах ЦНХТ ИК СО РАН [31]. Для каталитической системы $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ существенное влияние на окислительную активность образца оказывают условия высокотемпературной обработки. Для системы $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ зависимость активности от температуры прокалики проходит через максимум в области 900–1000°C [31, 32].

Снижение концентрации оксидов SO_x в газах регенерации катализатора крекинга

В начале 2000-х гг. резко ужесточились требования к качеству выбросов нефтеперерабатывающих предприятий по суммарному содержанию оксидов NO_x и SO_x , что заставило ускорить промышленное применение добавок для снижения оксидов SO_x в газах регенерации процесса крекинга. Выбросы в атмосферу одной установки крекинга мощностью 8 тыс. т/сут сырья с содержанием серы 5000 ppm без очистки газов регенерации составляют около 10–12 т SO_x в сутки, что в пересчете на долю серы сырья, перешедшей в сернистый газ, составляет около 12.5%. По законодательству ряда стран [6] содержание SO_x в дымовых газах не должно превышать 265–325 ppm (715–860 мг/м³), т.е. требуется поглощение в среднем около 70% оксидов серы, образующихся при сгорании кокса в регенераторе. В соответствии с постановлением главного санитарного врача Российской Федерации [33] средне-суточная предельно допустимая концентрация оксида серы в атмосферном воздухе населенных пунктов составляет 0.05 мг/м³, а предельная максимальная разовая – 0.5 мг/м³.

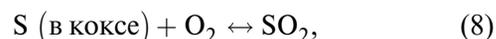
Согласно литературным данным, от 5 до 30 мас. % серы сырья переходят в кокс и выбрасываются с дымовыми газами регенерации катализатора в виде SO_x . При крекинге малосернистого сырья (примерно до 1 мас. % серы) содержание SO_x в

дымовых газах не превосходит 185 ppm (500 мг/м³), но с повышением содержания серы до 1.65 мас. % может превышать 750 ppm (2000 мг/м³) [34].

Сернистые соединения сырья каталитического крекинга представлены в основном динафтотиофенами, бензтиофенами, нафтобензтиофенами, а также сульфидами. С целью снижения выбросов оксидов серы с газами регенерации катализаторов крекинга обычно применяют добавки, обеспечивающие улавливание и перенос соединений серы из регенератора в реактор (добавки $deSO_x$). В результате основным серосодержащим продуктом является сероводород, выводимый с установки вместе с продуктами углеводородными газами.

Добавка, способствующая снижению содержания SO_x в газах регенерации катализатора крекинга, обладает двумя ключевыми функциями. Одна функция добавки обеспечивает окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI), а вторая – адсорбцию SO_3 в виде сульфата. Сера в коксе в основном окисляется до SO_2 (600–750°C, в присутствии кислорода воздуха, реакция 8). Диоксид серы должен быть дополнительно окислен до SO_3 (600–750°C, в присутствии кислорода воздуха, реакция 9), чтобы далее последний мог вступить в реакцию с оксидами металлов, обладающими основными свойствами, с образованием сульфата (600–750°C, реакция 10).

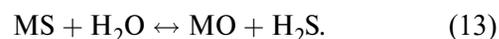
В регенераторе:



Реактор:



Отпарная колонна:



После регенерации каталитическая система, содержащая сульфатированную добавку $deSO_x$, попадает в реактор установки, где образовавшийся сульфат восстанавливается водородом и углеводородами до смеси оксида металла и сероводорода (500–600°C, в присутствии восстановителя – во-

дорода и углеводородов, реакция 11) или сульфида металла (500–600°C, в присутствии восстановителя – водорода и углеводородов, реакция 12).

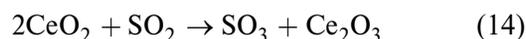
Сульфид металла может быть полностью гидролизован в отпарной колонне с образованием исходного оксида металла и сероводорода (500–600°C в присутствии водяного пара, реакция 13). Таким образом, представлен общепринятый механизм сокращения выбросов SO_x в процессе крекинга (окисление, хемосорбция и восстановительное разложение). В качестве катализатора реакции восстановления сульфата, как правило, используется оксид ванадия [35–37].

Для выполнения адсорбционной функции добавки deSO_x содержат такие компоненты, как оксид магния либо смешанные магний-алюминиевые оксиды с разным соотношением Mg к Al. Окисляющую функцию добавки deSO_x могут выполнять оксиды металлов, такие как Ce, Cu, Co, V, Cr, Fe, Mn и др. В табл. 5 представлен перечень добавок, выпускаемых крупными мировыми производителями, предназначенных для снижения концентрации окислов SO_x в газах регенерации катализатора крекинга.

Одной из первых данную технологию запатентовала фирма Albemarle Corporation. Добавки KDSO_x, DuraSO_x и SO_xMaster основаны на гидротальците с соотношением Mg : Al, равным 3. Заявленная эффективность снижения оксидов серы в газах регенерации такими добавками составляет до 94% [41–43]. На практике показано, что чем выше содержание магния, тем выше способность к хемо-

сорбции SO₃. Компания Johnson Matthey представляет серию добавок, которые основаны на использовании магний-алюминиевых гидротальцитов с высоким содержанием магния, эффективность которых составляет более 95% [44]. Также хорошо рекомендовали себя на рынке добавки от компании BASF, отличающиеся от других добавок тем, что основаны только на оксиде магния (эффективность снижения концентрации SO_x составляет 90%).

Основные различия между добавками, выпускаемыми мировыми производителями, заключаются не только в типе используемого адсорбционного компонента (оксид магния, смешанные магний-алюминиевые оксиды и оксид алюминия), но и в типе и содержании редкоземельных элементов (PЗЭ, чаще всего CeO₂), отвечающих за окисление оксида серы(IV). Роль CeO₂ состоит в повышении скорости реакции окисления SO₂ до SO₃ (реакции 14, 15) с дальнейшим образованием сульфатного соединения с участием адсорбционного компонента. В атмосфере регенератора установки каталитического крекинга содержится некоторое количество кислорода, который регенерирует оксид церия(III) Ce₂O₃ до оксида церия(IV) CeO₂.



Содержание PЗЭ напрямую влияет на стоимость добавки. Так, фирма W.R. Grace and Company выпускает три добавки: Super DESOX, Super DESOX OCI и Super DESOX MCD в последовательности

Таблица 5. Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания окислов SO_x, выпускаемые мировыми производителями [1, 38–46]

Компонент выброса: SO _x	Производитель						
	Albemarle	Basf	Grace Davison	Johnson Matthey INTERCAT	Sinopec	Rezel Catalysts Corporation	GW Aru, LLC
Эффективность: 70%	KDSO _x , DuraSO _x , SO _x Master-1,2	SOXCAT Extra, EnviroSO _x	Super DESOX (OCI, MCD, CeRO, CV+), EMISSCIAN	Super SO _x Getter (II, II DM, III), LoSO _x (PB Plus, Special)	RFS-C	Rezel-DSX	Ultra SO _x Buster USB-M30, USB-M60
Без оксидов PЗЭ							
Эффективность: 70%	SO _x MASTER	–	Super DESOX CeRO	LoSO _x -PB-II	–	–	–

снижения количества РЗЭ при одинаковой окислительной способности [34]. Фирма Johnson Matthey выпускает добавку Super SOXGETTER с содержанием 12 мас. % оксида церия и добавку серии Super SOXGETTER-II с содержанием оксида церия до 4–8 мас. % [46].

У некоторых производителей имеются серии добавок без добавления РЗЭ. Окислительная функция (реакция 9) в таких добавках выполняется за счет введения компонентов на основе ванадия, кобальта или платины.

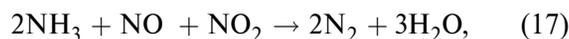
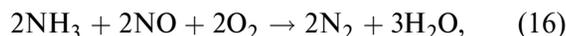
Оксиды таких металлов, как церий, медь, кобальт, ванадий, марганец, хром и железо, нанесенные методом пропитки на адсорбционный компонент добавки $deSO_x$ или полученные соосаждением с ним, обладают основными и окислительно-восстановительными свойствами, что в совокупности является активным компонентом, обеспечивающим удаление оксидов серы [47–60].

На рис. 1 представлен каталитический цикл с участием добавки $deSO_x$.

Разработанные в ЦНХТ ИК СО РАН добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регене-

рации, основанные на использовании в качестве активного компонента Ce, V, Mg, Al-смешанного оксида, соответствуют аналогичным импортным добавкам, по своим свойствам не уступают им и даже превосходят. Высокой эффективности работы (более 85%) можно достичь при содержании добавки в смеси с используемым катализатором 3 мас. %. Активный компонент добавки представляет собой модифицированный оксидами церия и ванадия Mg,Al-гидротальцит, который получали методом соосаждения катионов с помощью карбонатно-щелочного раствора или мочевины [61].

Снижение концентрации оксидов NO_x в газах регенерации катализатора крекинга. В среднем нефтеперерабатывающий завод выбрасывает около 2 тыс. т NO_x в год, из которых почти 50% приходится на каталитический крекинг [4, 62]. Для минимизации выбросов и устранения вредного влияния NO_x был разработан ряд стратегий удаления NO_x , а именно: прямое разложение NO_x [63] и селективное каталитическое восстановление NO_x . Селективное каталитическое восстановление может проводиться с использованием аммиака [64, 65] или мочевины [66, 67] согласно реакциям, представленным ниже:



Взаимодействие дымовых газов с реагентами, содержащими NH_3 или мочевины, в процессе регенерации требует изменения конструкции установки и капитальных вложений, что увеличивает эксплуатационные расходы и делает эти методы экономически менее целесообразными [68]. Процесс селективного каталитического восстановления NO_x углеводородами (HC-SCR) или CO, которые также образуются в процессе регенерации, является более эффективной и перспективной технологией благодаря одновременному удалению NO_x и других вредных газов [67, 69–72].

В присутствии каталитической добавки $deNO_x$ происходит каталитическое восстановление NO_x до N_2 углеводородами. Данная добавка должна обеспечивать высокую конверсию NO_x и селективность образования N_2 . Как было отмечено ранее, современные каталитические системы для крекин-

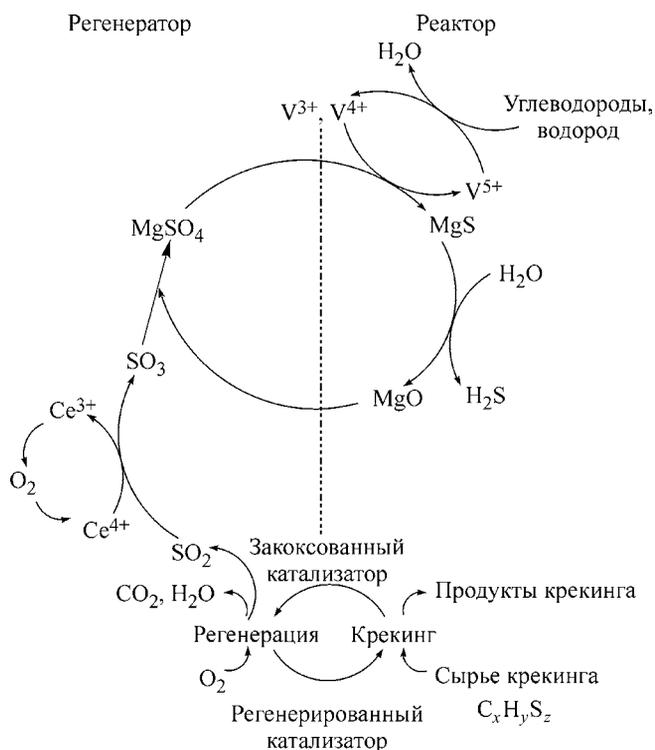
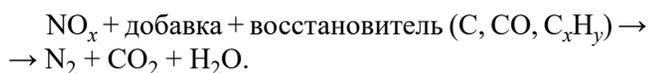


Рис. 1. Каталитический цикл переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор в виде сероводорода.

га углеводородов содержат в своем составе добавку платины, обеспечивающую окисление CO до CO₂. Недостатком данной добавки является значительное увеличение количества образующихся оксидов азота. Современные добавки deNO_x должны обладать способностью одновременно снижать выбросы NO_x и CO [4, 68]. В качестве добавки deNO_x в литературе описано несколько типов катализаторов: металлы и оксиды металлов, нанесенные на различные оксидные носители и цеолиты [63, 73–76], и смешанные оксиды металлов, полученные из гидротальцитов [64, 65, 67–70, 77]. Активными металлами для данного процесса являются переходные элементы, такие как Cu, Co, Mn и V.

Превращения, способствующие снижению выбросов оксидов азота с помощью добавки deNO_x, можно описать следующим образом:



Данный механизм в условиях регенерации представлен следующими реакциями:



Восстановление NO до элементарного азота происходит с участием углерода кокса, отложившегося на катализаторе крекинга, или окислом CO, который образуется в газах регенерации катализатора крекинга в процессе отжига кокса.

Одной из первых описанных в литературе добавок deNO_x была система Cu/ZSM-5, проявляющая высокую активность восстановления NO до N₂, степень превращения NO достигала 80% при 300°C в процессе селективного каталитического восстановления с использованием C₃H₆ [73, 76–80]. Недостатки данной системы – чувствительность к отравлению SO₂ и O₂, а также деалюминирование каркаса цеолита в процессе реакции во влажных условиях, что приводило к уменьшению количества Cu²⁺, являющихся активными центрами восстановления NO_x [73]. Решением проблемы неустойчивости Cu/ZSM-5 стало введение добавки Mn и Ce. Модифицирование системы Cu/ZSM-5 путем добавления Ce и Mn способствовало повышению стабильности по отношению к отравляющему действию SO₂ и H₂O и повышению устойчивости к разрушению структуры цеолита [80].

Добавки deNO_x на основе смешанных оксидов, полученных из гидротальцита, содержащие медь, магний и алюминий в слоях гидроксидов металлов, а также модифицирующие металлы, например Fe, Co, Ni и Ti, являются перспективными катализаторами для процесса селективного каталитического восстановления. Cu,Fe-смешанные оксиды, полученные из гидротальцитов, демонстрировали лучшие каталитические характеристики, чем оксидные катализаторы, содержащие один металл (CuO, Fe₂O₃) из-за синергетического эффекта между Cu и Fe, и были способны превращать NO с конверсией до 60% при 300°C [70, 71]. При модифицировании смешанного оксида, содержащего Cu, оксидом титана максимальная конверсия NO_x и выход N₂ достигали 74 и 64% соответственно, [81].

Дополнительным достоинством добавок на основе смешанных оксидов является возможность удаления наряду с оксидами азота оксидов серы. При этом наличие основных центров обеспечивает адсорбционную функцию добавки deSO_x, а конфигурирование окислительного компонента обеспечивает протекание окислительно-восстановительных реакций с участием CO, NO и SO₂ [68, 75–77, 82, 83].

В ЦНХТ ИК СО РАН разработаны добавки на основе цеолита ZSM-5, модифицированного Cu и Fe [76], способствующие одновременному снижению концентрации CO и оксидов NO_x в дымовых газах регенерации катализатора крекинга. Они позволяют эффективно снижать содержание CO до 99% и оксидов NO_x до 46% (рис. 2). Модифицирование цеолита ZSM-5 осуществляли путем ионного обмена, используя соли соответствующих металлов.

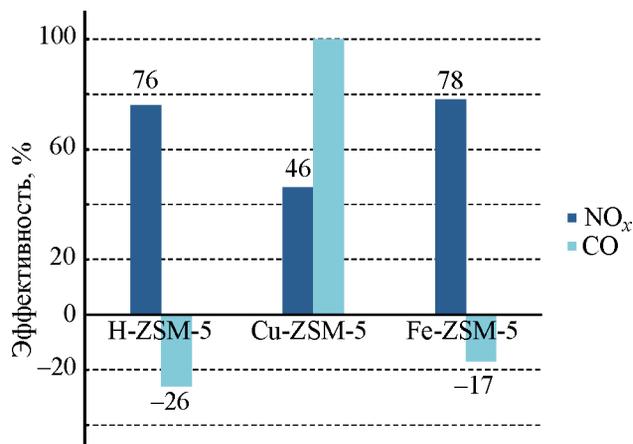


Рис. 2. Эффективность снижения концентрации CO и NO_x в газах регенерации процесса крекинга при использовании добавок [76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экологические требования к нефтеперерабатывающей промышленности, предъявляемые в начале 2000-х гг. в США и Европе, на данный момент распространяются на предприятия Российской Федерации. В непростой экономической и политической ситуации создание отечественных технологий приготовления добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов NO_x , SO_x и CO является актуальной задачей.

Некаталитические методы снижения газовых выбросов процесса каталитического крекинга достаточно эффективны, но экономически невыгодны, т.к. требуют высоких капитальных затрат на строительство дополнительного оборудования. Применение каталитических добавок к катализатору экономически целесообразнее и позволяет достичь сопоставимых показателей эффективности по снижению газовых выбросов регенератора каталитического крекинга.

Уже более 50 лет на нефтеперерабатывающих предприятиях самыми распространенными добавками для снижения концентрации CO являются добавки на основе платины, которые, хоть и влияют на увеличение образования оксидов NO_x , но позволяют с эффективностью 99% снижать содержание CO . В качестве альтернативы выступают добавки на основе палладия или оксидов металлов редкоземельных элементов. Такие добавки хорошо зарекомендовали себя, как обладающие совместным действием снижения концентрации CO и оксидов NO_x . Перспективной отечественной добавкой для снижения концентрации CO в газах регенерации является добавка на основе оксида марганца.

Добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации обладают двумя ключевыми функциями: одна функция добавки обеспечивает окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI), а вторая – адсорбцию SO_3 в виде сульфата. Для выполнения адсорбционной функции добавки содержат такие компоненты, как смешанные магний-алюминиевые оксиды с высоким соотношением Mg к Al , предшественниками которых являются гидротальциты. В качестве катализатора окислителя оксида серы, как правило, выступает оксид церия. Одной из стадий каталитического цикла переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор (в виде сероводорода) является стадия восстановления образованных при окислительной регенерации сульфатов в условиях восстановительной среды реактора (в присутствии

углеводородов). Данная стадия в большей степени формирует стабильные свойства добавки, поскольку определяет полноту разрушения сульфатов и восстановление исходной адсорбционной емкости по отношению к оксидам серы. В качестве восстановительного компонента может быть использован оксид ванадия. Такие добавки позволяют снижать содержание оксидов серы в газах регенерации с эффективностью более 95%.

В качестве добавок для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга в литературе описаны системы на основе смешанных Ce -, Cu -, Fe -, Mg -, Al -оксидов и системы на основе цеолита ZSM-5, модифицированного металлами, например Cu , Mn , Ce , Fe . Такие добавки позволяют удалять оксиды азота с эффективностью более 50%.

Перспективными добавками являются каталитические системы для совместного удаления оксидов серы и азота при регенерации катализатора крекинга, а также совместного удаления оксидов CO , SO_x и NO_x .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН FWUR-2024-0039.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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>

Кобзарь Елена Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-2855>

Доронин Владимир Павлович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2565-8223>

Сорокина Татьяна Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1709-423X>

Юртаева Арина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8851-2013>

Ковеза Владислав Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3103-7925>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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
2. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
3. *Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ribeiro F.R.* Deactivation of FCC catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 292. № 1. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>
4. *Oloruntoba A., Zhang Y., Hsu C.S.* State-of-the-art review of fluid catalytic cracking (FCC) catalyst regeneration intensification technologies // Energies. 2022. V. 15. № 6. P. 2061.
<https://doi.org/10.3390/en15062061>
5. *Zhang T., Lin Q., Xue Z., Munson R., Magneschi G.* Sinopet Zhongyuan oil field company refinery CCS-EOR project // Energy Procedia. 2017. V. 114. P. 5869–5873.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1724>
6. *Ткачев С.М.* Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: в 2-х ч. Ч. 1. Курс лекций. М.: УО «ПГУ», 2006. 345 с.
7. *Clough M., Pope J.C., Lin L.T.X., Komvokis V., Pan S.S., Yilmaz B.* Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: technology advancements in fluid catalytic cracking // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 254. P. 45–58.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.063>
8. *Chester A.W.* Chapter 6. CO combustion promoters: past and present // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. V. 166. P. 67–77.
[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80189-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80189-3)
9. *Luo L., Rainer D., Gonzalez J.A.* Laboratory deactivation testing for the stability of FCC CO combustion promoters // Appl. Catal. B. 2007. V. 72. № 3. P. 212–217.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.010>
10. Рекламный проспект Albemarle KOC-15™. The flexible and effective way to lower afterburn in your FCC unit. 2011. Cat-221332–0111.
11. *Efthimiadis E.A., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., Iatridis D.K., Vasalos I.A.* NO reduction studies in the FCC process. Evaluation of NO reduction additives for FCCU in bench-and pilot plant-scale reactors // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 22. P. 5401–5409.
<https://doi.org/10.1021/ie020265h>
12. *Zhao X., Peters A.W., Weatherbee G.W.* Nitrogen chemistry and NO_x control in a fluid catalytic cracking regenerator // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 11. P. 4535–4542.
<https://doi.org/10.1021/ie970130p>
13. *Bahrami B., Komvokis V.G., Ziebarth M.S., Alexeev O.S., Amiridis M.D.* NH₃ decomposition and oxidation over noble metal-based FCC CO combustion promoters // Appl. Catal. B. 2013. V. 130–131. P. 25–35.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.057>
14. *Alexeev O.S., Krishnamoorthy S., Jensen C., Ziebarth M.S., Yaluri G., Roberie T.G., Amiridis M.D.* In situ FTIR characterization of the adsorption of CO and its reaction with NO on Pd-based FCC low NO_x combustion promoters // Catal. Today. 2007. V. 127. № 1–4. P. 189–198.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.003>
15. *Parmar S., Sankaranarayanan T.M., Ravichandran G.* Shortreview on CO combustion promoters for FCC regenerator // Catal. Surv. from Asia. 2022. V. 26. P. 281–293.
<https://doi.org/10.1007/s10563-022-09368-6>
16. *Turner K., Hunt D., Griesinger E.* Low NO_x Promoter optimization at CITGO petroleum corporation's Lake Charles Refinery // Catalogram. 2010. № 108. P. 33–36.
17. Рекламный проспект INTERCATJM. FCC additives and catalyst handling technologies. 2016.
18. Рекламный проспект Albemarle ELIMINOx™. Flexible combustion promotion with lower NOx emissions. 2011. Cat-221332–0111.
19. *Bahrami S., Niaeil A., Illán-Gómez M.-J., Tarjomannejad A., Mousavi S., Albaladejo-Fuentes V.* Catalytic reduction of NO by CO over CeO₂–MO_x (0.25) (M = Mn, Fe and Cu) mixed oxides—modeling and optimization of catalyst preparation by hybrid ANN-GA // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 5. P. 4937–4947.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.023>
20. *Cai L., Hu Z., Branton P., Li W.* The effect of doping transition metal oxides on copper manganese oxides for the catalytic oxidation of CO // Chinese J. Catal. 2014. V. 35. P. 159–167.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60699-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60699-8)
21. *Zhang X., Deng Y-Q., Tian P., Shang H., Xu J., Han Y-F.* Dynamic active sites over binary oxide catalysts: in situ operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over MnO_x–CeO₂ catalysts // Appl. Catal. B. 2016. V. 191. P. 179–191.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.030>
22. *Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Nalbandian L., Vasalos I.A., Barth J.-O., Lercher J.A.* Ir-Based additives for NO reduction and CO oxidation in the FCC regenerator: evaluation, characterization and mechanistic studies // Appl. Catal. B. 2005. V. 60. P. 277–288.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.011>
23. *Yang B., Mu W., Tsz Woon Lo B., Liu S., Chen Z., France L.J., Li X.* Efficient TiO₂-nanobelt-supported Ir catalysts for FCC-generated NO_x and CO remediation // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 20. P. 9655–9665.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06656>
24. *Barth J.-O., Lercher J.A.* Development of novel catalytic additives for the *in situ* reduction of NO_x from fluid catalytic cracking units // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 154. P. 2441–2448.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80509-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80509-3)

25. *Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A.* Ag-Based catalytic additives for the simultaneous reduction of NO and CO emissions from the regenerator of a FCC unit // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 1388–1394. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0305519>
26. *Vjunov A., Kharas K.C., Komvokis V., Dundee A., Zhang C.C., Yilmaz B.* Pragmatic approach toward catalytic CO emission mitigation in fluid catalytic cracking (FCC) units // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 6. P. 707–712. <https://doi.org/10.3390/catal11060707>
27. *Vjunov A., Kharas K.C., Komvokis V., Dundee A., Yilmaz B.* Practical approaches towards NO_x emission mitigation from fluid catalytic cracking (FCC) units // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 10. P. 1146–1154. <https://doi.org/10.3390/catal11101146>
28. *Доронин В.П., Цырульников П.Г., Белая Л.А., Сорокина Т.П., Слеттерев А.А.* Катализатор для окисления СО в процессе регенерации катализаторов крекинга и способ его приготовления // Патент РФ № 2365408. 2009.
29. *Доронин В.П., Литин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И.* Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 82–87 [*Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordenko V.I.* Advanced developments: cracking catalysts and additives to them // *Catal. Ind.* 2014. № 6. P. 307–311. <https://doi.org/10.1134/S2070050414040072>]
30. *Дмитриев К.И., Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Леонтьева Н.Н., Сорокина Т.П., Доронин В.П.* Добавки для дожига монооксида углерода в газах регенерации катализатора крекинга без использования благородных металлов // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 378–385. <https://doi.org/10.1134/S0044461819030137> [*Dmitriev K.I., Potapenko O.V., Bobkova T.V., Leont'eva N.N., Sorokina T.P., Doronin V.P.* Additives for carbon monoxide afterburning in gases from regeneration of a cracking catalyst without Noble metals // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 423–429]. <https://doi.org/10.1134/S1070427219030133>
31. *Цырульников П.Г.* Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al₂O₃ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. 2007. Т. 51. № 4. С. 133–139 [*Tsyru'nikov P.G.* Thermal activation effect on catalytic systems MnO_x/Al₂O₃ for deep oxidation of hydrocarbons // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 12. P. 2328–2336. <https://doi.org/10.1134/S1070363207120389>].
32. *Цырульников П.Г., Стукен С.А., Кудря Е.Н., Балашов В.А., Качкина О.А., Любушкин В.А., Атаманчук О.В.* Катализатор глубокого окисления органических соединений и оксида углерода // Патент РФ № 2063803. 1994.
33. САНПИН 1.2.3685–21 № 2 Гигиенические нормы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Дата введения 28.01.2021. М.: Изд-во стандартов, 2021.
34. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
35. *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)
36. *Hirschberg E.H., Bertolacini R.J.* Catalytic control of SO_x emissions from fluid catalytic cracking units // *Fluid Catalytic Cracking.* 1988. P. 114–145. <https://doi.org/10.1021/bk-1988-0375.ch008>
37. *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)
38. *Baillie C., Cooper C.* Deliver high levels of SO_x reduction with SO_x-reduction additive // *Hydrocarb. Process.* 2021.
39. Рекламный проспект BASF. EnviroSO_x enables full FCC operation through turnaround. 2019.
40. https://www.rezel.com.cn/product_detail.asp (дата обращения – 25.10.2023)
41. Рекламный проспект Albemarle. FCC additives. Dura-SO_x™. Highly attrition-resistant SO_x reduction additive without performance compromise. 2011.
42. *De Graaf E.A., Gonzalez J.A., Francis J.A., Ludwig M.M.* Additive-containing anionic clays for reducing SO_x emissions from an FCC regenerator and process for making them // Patent EP 2134651. 2018.
43. *Jones W., O'Connor P., Stamires D.* Composition comprising a metal hydroxy salt, its preparation and use as catalyst or sorbent // Patent EP № 1601457. 2020.
44. Рекламный проспект Johnson Matthey. Sulphur oxide reduction FCC additives. 2016.
45. Рекламный проспект Grace Davison № 109. A New Generation of Super DESOX Additive 2011.
46. *Fletcher R.* High rare Earths Prices! Options for reducing FCC catalyst costs // *Intercat-Rare Earth Options.* Dusseldorf, 2011.
47. *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. P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/catal6020020>
48. *Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F.* Simultaneous catalytic removal of SO_x and 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>
49. *Pi Z., Shen B., Zhao J., Liu J.* CuO, CeO₂ Modified Mg–Al spinel for removal of SO₂ from fluid catalytic crack-

- ing flue gas // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 43. P. 10622–10628.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02329>
50. *Jae L.S., Jun H.K., Jung S.Y., Lee T.J., Ryu C.K., Kim J.C.* Regenerable MgO-based 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>
 51. *Jiang L., Wei M., Xu X., Lin Y., Lü Z., Song J., Duan X.* SO_x oxidation and adsorption by CeO₂/MgO: synergistic effect between CeO₂ 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>
 52. *Pereira H.B., Polato C.M., Monteiro J.L.F., Henriques C.A.* Mn/Mg/Al-spinels as catalysts for SO_x abatement: Influence of CeO₂ incorporation and catalytic stability // *Catal. Today.* 2010. V. 149. № 3. P. 309–315.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.006>
 53. *Li B., Yuan S.* Synthesis, characterization, and evaluation of TiMgAlCu mixed oxides as novel SO_x removal catalysts // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 8. P. 11559–11566.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.112>
 54. *Li S., Wang X., Chen L.* Additives for the catalytic removal of FCC flue gas SO₂ and SO₃ // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. № 5. P. 805–824.
<https://doi.org/10.1081/LFT-120017451>
 55. *Kang H.T., Lv K., Yuan S.L.* Synthesis, characterization, and SO₂ 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>
 56. *Cantú M., López-Salinas E., Valente J.S., Montiel R.* SO_x 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>
 57. *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_x removal // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 6. P. 1505–1509.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.12.020>
 58. *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_x catalysts // *Catal. Commun.* 2013. V. 40. P. 59–62.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.026>
 59. *Polato C.M.S., Henriques C.A., Neto A.A., Monteiro J.L.F.* Synthesis, characterization and evaluation of CeO₂/Mg, Al-mixed oxides as catalysts for SO_x removal // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 241. № 1. P. 184–193.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.006>
 60. *Sanchez-Cantu M., Perez-Diaz L.M., Maubert A.M., Valente J.S.* Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction // *Catal. Today.* 2010. V. 150. № 3. P. 332–339.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.010>
 61. *Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., Юртаева А.С., Ковеза В.А.* Роль оксида ванадия в добавках к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов серы в газах регенерации // *Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция: сборник тезисов докладов, 16–18 мая 2023 г., Омск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2023.*
 62. *Barth J.O., Jentys A., Lercher J.A.* Elementary reactions and intermediate species formed during the oxidative regeneration of spent fluid catalytic cracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 12. P. 3097–3104.
<https://doi.org/10.1021/ie034300b>
 63. *Liu Z., Ihl Woo S.* Recent advances in catalytic DeNO_x science and technology // *Catal. Rev.* 2006. V. 48. № 1. P. 43–89. <https://doi.org/10.1080/01614940500439891>
 64. *Wu X., Wang R., Du Y., Zou C., Meng H., Xie X.* Performance enhancement of NH₃-SCR via employing hydrotalcite-like precursor to induce the decoration of NiO by TiO₂ phase // *Mol. Catal.* 2019. V. 467. P. 150–160.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.02.004>
 65. *Wu X., Feng Y., Du Y., Liu X., Zou C., Li Z.* Enhancing DeNO_x performance of CoMnAl mixed metal oxides in low-temperature NH₃-SCR by optimizing layered double hydroxides (LDHs) precursor template // *App. Surf. Sci.* 2019. V. 467. P. 802–810.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.191>
 66. *Nova I., Tronconi E.* Urea-SCR Technology for deNO_x after Treatment of Diesel Exhausts. NY: Springer, 2014. 716 p.
<https://doi.org/10.1007-978-1-4899-8071-7>
 67. *Jabłońska M., Palkovits R.* Nitrogen oxide removal over hydrotalcite-derived mixed metal oxides // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 1. P. 49–72.
<https://doi.org/10.1039/C5CY00646E>
 68. *Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A., Barth J.O., Lercher J.A.* Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst // *Appl. Catal. B.* 2004. V. 47. № 3. P. 165–175.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.003>
 69. *Liu H.B., Huang Z.Y., Li L.J., Huang J.T., He Z.C., Li C.H., Wu G.B., Wu Z.Y.* Preparation of Cu/Co/Fe mixed oxides and their catalytic behavior on HC-SCR DeNO_x // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 1033. P. 1058–1062.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1033-1034.1058>
 70. *Wen N., Su Y., Deng W., Zhou H., Zhao B.* Selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ over CuFe-containing catalysts derived from layered double hydroxides // *Fuel.* 2021. V. 283. P. 119296.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119296>

71. Li J., Wang S., Zhou L., Luo G. NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions // Chem. Eng. J. 2014. V. 255. P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.015>
72. Tret'yakov V.F., Zakirova A.G., Spozhakina A.A., Gabrovska M.V., Edreva-Kardzhieva R., Petrov L.A. Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on hydrotalcite Co and Ni catalysts // Catal. Ind. 2010. V. 2. P. 62–66. <https://doi.org/10.1134/S2070050410010101>
73. Gómez S.A., Campero A., Martínez-Hernández A., Fuentes G.A. Changes in Cu²⁺ environment upon wet deactivation of Cu-ZSM-5 deNO_x catalysts // Appl. Catal. A. 2000. V. 197. № 1. P. 157–164. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00546-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00546-3)
74. Peters A.W., Rudesill J.A., Weatherbee G.D., Rakiewicz E.F., Barbato-Grauso M.J.A. NO_x Reduction Compositions for Use in FCC Processes // Patent US. № 6143167. 2000.
75. Peters A.W., Rakiewicz E.F., Weatherbee G.D., Zhao X. Reduced NO_x Combustion Promoter for Use in FCC Processes // Patent US. № 6165933. 2000.
76. Dmitriev K.I., Potapenko O.V., Bobkova T.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. Additives for reducing CO and NO_x oxides in gases of the FCC catalyst regeneration // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2143. № 1. P. 020018. <https://doi.org/10.1063/1.5122917>
77. Lutecki M., Johansson F.B. Copper-containing SO_x and NO_x removal additives for use in the FCC process // Patent WO. № 2019158635A1. 2019.
78. Iwamoto M., Mizuno N., Yahiro, H. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon in oxidizing atmosphere // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 75. P. 1285–1298. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64451-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64451-1)
79. Xin Y., Li Q., Zhang Z. Zeolitic materials for DeNO_x selective catalytic reduction // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 1. P. 29–41. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700854>
80. Komvokis V.G., Iliopoulou E.F., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S., Marshall C.L. Development of optimized Cu-ZSM-5 deNO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives // Appl. Catal. A. 2007. V. 325. № 2. P. 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.035>
81. Yuan D., Li X., Zhao Q., Zhao J., Tadé M., Liu S. A novel CuTi-containing catalyst derived from hydrotalcite-like compounds for selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ under lean-burn conditions // J. Catal. 2014. V. 309. P. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.010>
82. Wen B., He M., Costello C. Simultaneous catalytic removal of NO_x, SO_x, and CO from FCC regenerator // Energy Fuels. 2002. V. 16. № 5. P. 1048–1053. <https://doi.org/10.1021/ef010268r>
83. Zhang X., Wang T., Wang Z., Jin J., Chen Z., Wang G., Chen K., Zhao Z., Peng M. Bifunctional additive for reducing NO_x and sulfur transfer in FCC regenerated flue gas and preparation method thereof // Patent CN. № 111420687. 2022.