

Лабораторные установки для исследования физико-химических и механических свойств гетерогенных катализаторов для нефтехимии

М. Д. Соловьева¹, В. А. Лапин¹, А. В. Астахов¹

УДК 66.08; 66.097

Рассматриваются актуальные группы катализаторов, используемых в нефтехимии, поднимается проблема нехватки испытательного оборудования отечественного производства на российском рынке. Заполнить образовавшуюся нишу поможет оборудование компании «Мета-хром», предназначеннное для исследования физико-химических и механических свойств гетерогенных катализаторов. Описаны разработанные решения, сделан акцент на их инновационных аспектах и возможностях, которые позволяют значительно повысить качество исследований и тестирования катализаторов. Подчеркивается важность создания конкурентоспособного оборудования для поддержки отечественной нефтехимической отрасли.

Ключевые слова: катализаторы, каталитический крекинг, гидроочистка, гидрокрекинг, псевдоожженный слой, истирание воздушной струей

Большинство нефтехимических процессов нуждаются в использовании катализаторов. До 2014 года российская нефтехимическая промышленность в своем производстве практически полностью использовала импортные катализаторы. Тогда объем рынка катализаторов отечественного производства составлял всего 35%. К 2023 году российским производителям катализаторов удалось обеспечить потребности российского рынка на 76% и этот показатель будет продолжать расти с каждым годом [1].

При очевидном восходящем тренде темпов производства катализаторов остается актуальным вопрос о разработке испытательного оборудования отечественного производства для исследования их свойств, поскольку западные бренды остаются недоступными из-за введенных санкций.

¹ ООО «НПФ «Мета-хром».

Одним из предприятий, эффективно работающих над импортозамещением в этой области, является Научно-производственная фирма «Мета-хром». Фирма начала свою деятельность в 1995 году с выпуска серийной продукции, относящейся к газовой хроматографии. Сегодня одно из направлений работы компании – разработка по требованиям заказчика, производство и введение в эксплуатацию лабораторных и пилотных установок, предназначенных для моделирования каталитических процессов как в неподвижном, так и в псевдоожженном слоях катализатора. Разрабатываемое оборудование позволяет исследовать кинетические параметры активности и селективности катализаторов при различных температурах, давлениях и скоростях потока; проводить оценку их пригодности для переработки различных видов сырья; изучать степень истираемости катализаторов. Основная цель – обеспечить высокую точность и надежность получаемых данных,

чтобы потребители могли оптимизировать процессы и повысить эффективность производства. Фирма стремится к инновациям и постоянно улучшает технологии, удовлетворяя потребности современного рынка.

Наиболее востребованными группами являются катализаторы каталитического крекинга, гидроочистки и гидрокрекинга [2]. Каждый из этих процессов имеет свои уникальные особенности, требования и преимущества, что делает в современных условиях их особенно актуальными и основными инструментами в арсенале нефтепереработчиков. Они позволяют не только повысить выход ценных продуктов, но и соответствовать современным экологическим стандартам. С учетом растущего спроса на чистые и эффективные топливные решения развитие технологий и катализаторов в этих областях остается приоритетом для всей отрасли.

Каталитический крекинг – это процесс, который превращает тяжелые фракции нефти в более легкие и ценные углеводороды, такие как бензин и дизельное топливо. С учетом растущего спроса на легкие нефтепродукты и необходимость повышения выходов высококачественного топлива, катализаторы для каталитического крекинга становятся крайне важными.

В процессе каталитического крекинга тяжелые углеводороды подвергаются высокотемпературному воздействию в присутствии катализатора, что приводит к разрыву длинных углеродных цепей на более короткие. В результате получаются более легкие и ценные фракции. Важнейшие характеристики катализаторов для этого процесса – высокая активность, селективность и стабильность. Чаще всего используют цеолитовые катализаторы, такие как У-цеолит, которые обеспечивают высокую степень конверсии и селективность к желаемым продуктам. Благодаря пористой структуре они эффективно взаимодействуют с молекулами углеводородов.

Применение катализаторов каталитического крекинга приводит к значительному увеличению выхода легких фракций, что делает процесс экономически выгодным. Кроме того, они способствуют снижению содержания серы и других нежелательных компонентов в конечных продуктах.

В 2023 году НПФ «Мета-хром» разработала «Многоканальную установку для оценки активности катализаторов флюид-катализитического крекинга (FCC) в псевдоожженном слое согласно ASTM D7964/D7964M-19 (ACE)» (рис. 1), предназначенную для оценки активности на основе расчета массового процента конверсии исходного газойля в реакторе



Рис. 1. Многоканальная установка для оценки активности катализаторов флюид-катализитического крекинга (FCC) в псевдоожженном слое согласно ASTM D7964/D7964M-19 (ACE)

с псевдоожженным слоем, а также выраженной в процентах от исходного газоилья массы отложившегося на катализаторе углерода.

Установка состоит из загрузочного узла для катализатора, соединенного с реактором из нержавеющей стали, который помещен в печь. Во время анализа катализатор массой от 5 до 15 г поступает в реактор вместе с вакуумным газоилем массой 1,5–5 г, предварительно нагретым до температуры 80 °C. В реакторе происходит каталитический крекинг в псевдоожженном слое. Для дожига CO до CO₂ реактор соединен с дожигателем, заполненным оксидом меди. Выход кокса на отработанном катализаторе определяют газоанализатором по количеству углекислого газа, образующемуся в результате его сжигания.

Далее продукт реакции поступает в сепаратор, где разделяется на газовую и жидкую фазу. Жидкая фаза оседает в емкости, закрепленной на сепараторе, взвешивается оператором и полученный результат заносится в программу установки. Окно с вводом параметров представлено на рис. 2. Газовая фаза поступает в счетчик газа для определения объема, а показание автоматически передается в программу, далее газ поступает для анализа в хроматограф.

Для анализа получаемого после крекинга продукта установка комплектуется несколькими хроматографами: первый – для анализа газовой пробы, второй – для анализа жидкой пробы с автоматическим дозатором, третий – для определения углеводородного состава бензина и бензиновых фракций.

На основании введенных и измеренных показателей программа автоматически рассчитывает баланс масс и конверсию согласно методу ASTM D7964.

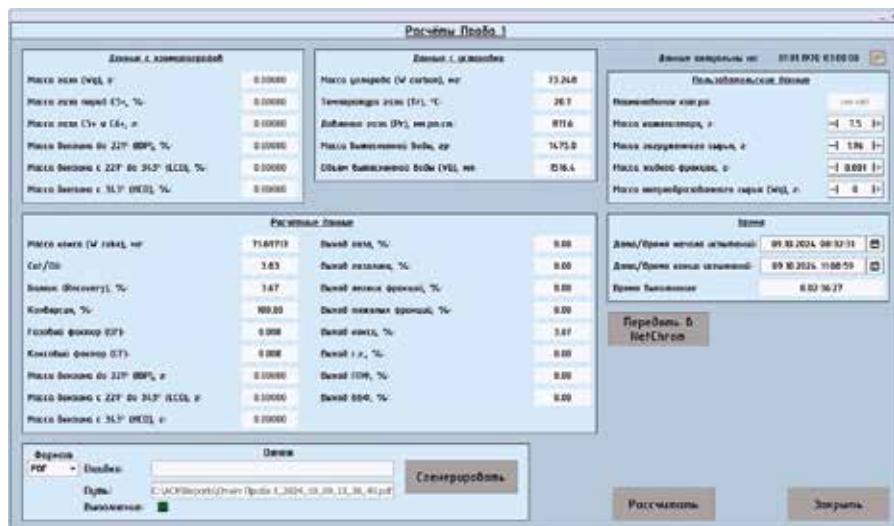


Рис. 2. Экран выбора расчета по каждому каналу установки

D7964M-19. Установка способна проводить последовательно шесть анализов в автоматическом режиме.

Следующий процесс, который моделируется на лабораторных установках НПФ «Мета-хром», – гидроочистка. Он заключается в удалении серы, азота и других примесей из нефтепродуктов с использованием водорода. В условиях жестких экологических норм и требований к качеству топлива катализаторы гидроочистки необходимы для того, чтобы обеспечить соответствие продуктов современным стандартам.

В процессе гидроочистки сырье обрабатывается водородом при высоких значениях давления и температуры в присутствии катализатора. В результате реакции с серосодержащими соединениями из нефтепродуктов удаляют серу и другие загрязнители. Основные задачи гидроочистки – снижение содержания серы до уровня менее 10 ppm и улучшение качества топлива.

В этом процессе чаще всего используются никель-молибденовые или кобальт-молибденовые катализаторы, которые обладают высокой активностью в реакциях десульфуризации. Эти катализаторы



Рис. 3. Одноканальная установка гидроочистки с рабочим давлением до 20 МПа

способствуют эффективному взаимодействию с серо-содержащими соединениями.

Гидроочистка позволяет значительно улучшить качество топлива, делая его более экологически чистым. Она также способствует снижению коррозии оборудования и увеличению срока службы установок.

Еще один перспективный метод – гидрокрекинг, который сочетает в себе элементы каталитического крекинга и гидроочистки, когда одновременно разрываются углеродные цепи и удаляются примеси. Это делает его особенно ценным для переработки тяжелых фракций нефти в высококачественные продукты.

В процессе гидрокрекинга тяжелые углеводороды обрабатываются водородом при высоких значениях давления и температуры, что приводит к образованию легких углеводородов и удалению примесей. Этот процесс позволяет получать не только бензин и дизельное топливо, но и другие ценные продукты, такие как керосин и мазут.

Для гидрокрекинга обычно используются биметаллические катализаторы на основе никеля и молибдена или кобальта, которые обеспечивают как

активность в крекинговых реакциях, так и эффективность в гидрогенизации. Гидрокрекинг позволяет достичь высокой степени конверсии тяжелых фракций с минимальным образованием побочных продуктов. Это делает его особенно привлекательным для переработчиков, стремящихся максимально увеличить выход высококачественного топлива.

Одной из новых разработок фирмы «Мета-хром» является «Одноканальная установка гидроочистки с рабочим давлением до 20 МПа», представленная на рис. 3.

Установка предназначена для моделирования процессов гидроочистки и гидрокрекинга с целью оценки активности катализаторов, предназначенных для гидроочистки в непрерывном режиме. В реакторе происходит контакт сырья с водородом при высоком давлении до 20 МПа и температуре до 500 °C. Установка включает на входе линию подачи водорода для удаления серы, азота и других нежелательных компонентов из углеводородного сырья, и линию азота для продувки реактора и опрессовки газовой магистрали. Установка оснащена системами мониторинга температуры, давления, массы сырья и объема газа в реальном времени.

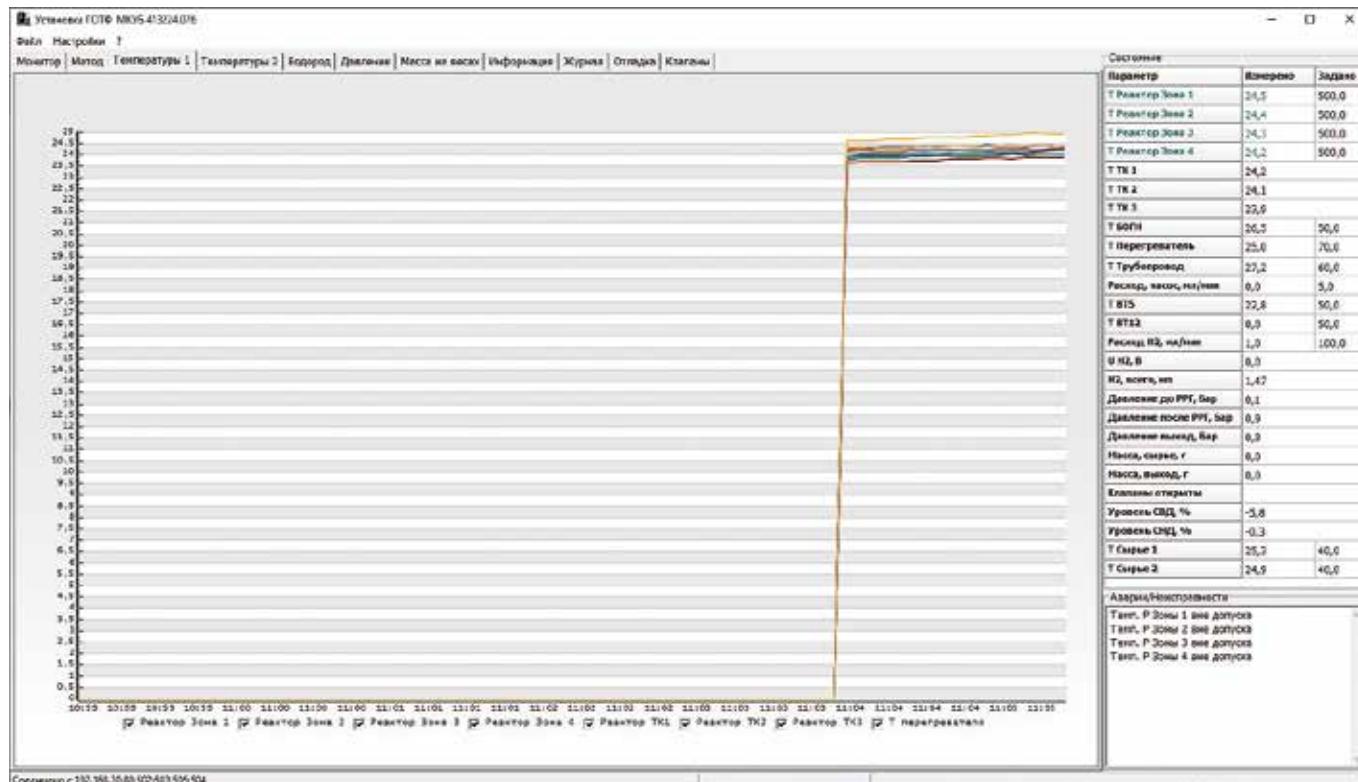


Рис. 4. График изменения температур зон реактора, контрольных термопар и перегревателя (ось Y, °C) от времени (ось X, дискретность 1 мин)

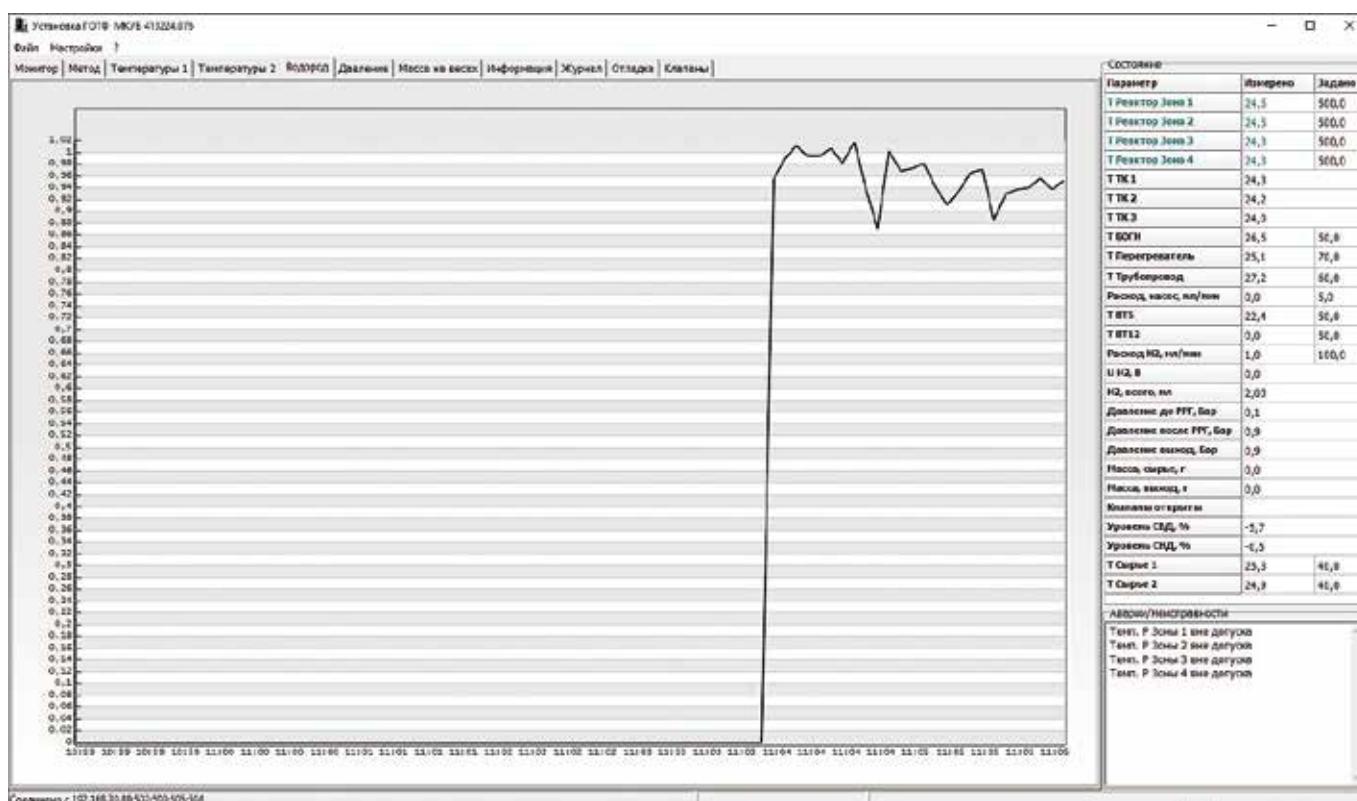


Рис. 5. График изменения расхода газа (ось Y, мл/мин) от времени (ось X, дискретность 1 мин)

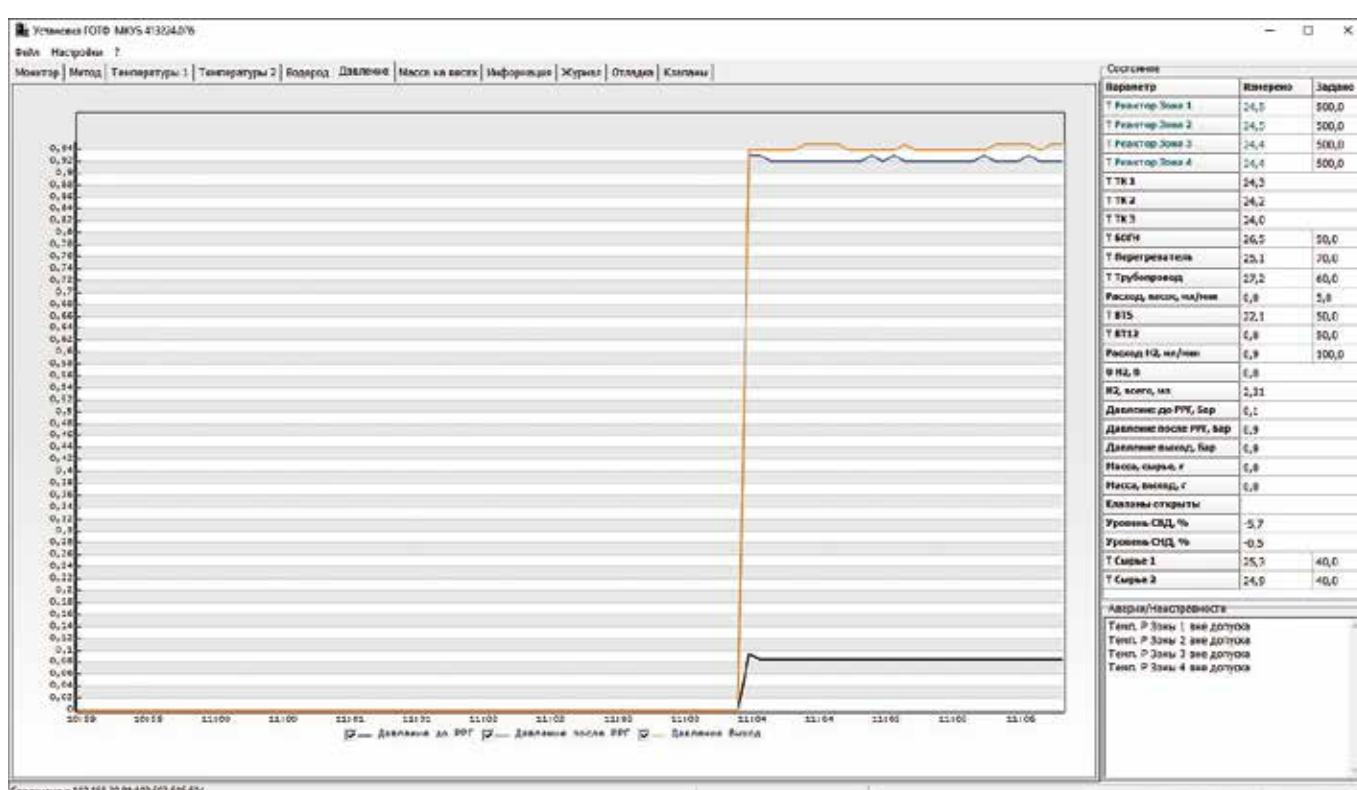


Рис. 6. График изменения давления (ось Y, Бар) от времени (ось X, дискретность 1 мин)

Графики отображения полученных данных приведены на рис. 4–6.

Чтобы достичь максимальных эффективности реакций и экономической целесообразности процессов, в которых участвуют катализаторы для нефтепереработки, необходимо, чтобы эти катализаторы обладали рядом ключевых свойств, таких как активность, селективность и механическая прочность. Эти свойства основополагающие для достижения оптимальных результатов в химических процессах, а также для повышения общей производительности и снижения затрат.

Важно, чтобы катализаторы сохраняли свою активность и селективность на протяжении длительного времени эксплуатации. Стабильность позволяет минимизировать частоту замен катализаторов и снижает затраты на обслуживание оборудования. Факторы, влияющие на стабильность, могут включать температуру, давление, состав реагентов и условия работы установки.

Механическая прочность катализаторов также имеет большое значение, особенно в условиях, когда они подвергаются воздействию механических нагрузок и истирания. Стойкость к истиранию важна для катализаторов, работающих в режиме псевдоожженного слоя, где частицы катализатора могут подвергаться интенсивному движению и трению. Катализаторы с высокой стойкостью к истиранию способны сохранять свою форму и структуру, что

способствует поддержанию их активности и селективности на протяжении всего срока службы.

В 2022 году фирмой «Мета-хром» впервые был выпущен «Прибор для испытания на трение и истирание катализаторов ПТИ-2», который пользуется большим спросом среди заказчиков благодаря своей многофункциональности, компактности и относительно невысокой стоимости.

Прибор предназначен для исследования гранулированных катализаторов и адсорбентов, имеет две насадки для проведения испытаний различными методами. Первая насадка для метода ASTM D4058-96 представляет барабан с крышкой, выполненный из немагнитной нержавеющей стали (рис. 7). Стандартная программа для этого метода предполагает вращение пробы с частотой 60 об/мин в течение 30 мин. После завершения эксперимента проба просеивается через сито (№ 20 ячейка 0,85 мм), взвешивается до и после эксперимента. Расчет потерь на истирание определяется как выраженное в процентах отношение разницы между массой просеянной пробы до и после истирания к исходной [4].

Вторая насадка для метода SPENCE содержит четыре цилиндра, закрепляемые на платформе в два ряда, перпендикулярных друг другу (рис. 8). Вращение происходит с частотой 25 об/мин в течение 60 мин. Определяется масса просеянной пробы до истирания, после и мелких остатков (пыли), при



Рис. 7. Прибор для испытания на трение и истирание катализаторов «ПТИ-1» с насадкой для метода ASTM D4058-96

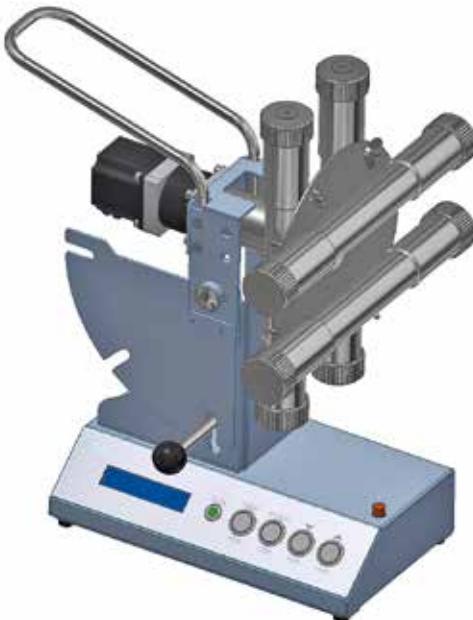


Рис. 8. Прибор для испытания на трение и истирание катализаторов «ПТИ-1» с насадкой для метода SPENCE

этом размер ячейки сита составляет 2/3 от наименьшего размера гранул. Расчет потерь определяется двумя показателями, выраженными в процентах: отношение массы пыли к просеянной пробе до истирания и отношение массы просеянной пробы после истирания к исходной.

Прибор имеет четыре режима работы, два из которых соответствуют параметрам, указанным выше, и два пользовательские с заданием произвольной частоты вращения (максимум 75 об/мин) и времени работы (максимум 7 суток).

На платформе «ПТИ-1» разработан «Прибор для испытания на трение и истирание катализаторов и сорбентов «ПТИ-2» (рис. 9), имеющий в комплектации дополнительную насадку – барабан (для определения прочности при истирании по ГОСТ 16188-70), который устанавливается горизонтально по показаниям уровня. Барабан состоит из трех поочередно соосно скрепленных между собой емкостей с внутренним диаметром 80 мм и длиной каждого 80 мм, с вращающимися внутри тремя стержнями диаметром 50 мм и длиной 78 мм каждый. Совместно вращающиеся барабаны и стержни истирают катализатор [5].

Способность катализаторов восстанавливаться после процесса деградации или отравления является важным аспектом их эффективности. Высокая степень регенерации позволяет восстановить активность катализатора без его замены, что значительно сокращает затраты на эксплуатацию. Регенерация может включать процессы окисления или восстановления, которые возвращают катализатор в активное состояние.

Для определения активности катализатора в процессе дожига CO до углекислого газа в псевдоожженном слое фирмой «Мета-хром» специально для «Газпромнефть – КС» была разработана «Автоматическая шестиканальная установка для определения индекса оксида углерода» (рис. 10). Активность оценивается индексом CO – это параметр, который имеет ключевое значение для регенерации катализатора, поскольку неполное окисление CO может вызвать появление открытого пламени в регенераторе, так как смесь CO и воздуха является горючей и может привести к взрыву.

Установка способна выполнять последовательно шесть анализов в автоматическом режиме. Конструкция содержит узел загрузки с шестью емкостями для засыпки катализатора, соединенный с кварцевым реактором, помещенным в трехзонную печь. На входе установка содержит три газовые линии: смесь инертного газа с 5% CO (реагент), воздух (окислитель) и азот для продувки реактора. Каждая линия снабжена регуляторами давления и расхода для



Рис. 9. Прибор для испытания на трение и истирание катализаторов «ПТИ-2» с насадкой для метода по ГОСТ 16188-70

вычисления объемной скорости потока. На выходе из реактора установлен регулятор давления «до себя» для работы реактора под давлением и газоанализатор для контроля компонентов газовой смеси, получаемой после анализа. Рабочее давление установки – не более 5 Бар, максимальная рабочая температура 750 °C, максимальный объем загружаемого катализатора 15 г.



Рис. 10.
Автоматическая шестиканальная установка для определения индекса оксида углерода



Рис. 11. График отображения компонентов газовой смеси и показаний давления на выходе из реактора: ось X – время, ось Y – измеренное значение

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА:

- * Высокая чувствительность и точность измерений
- * Полная автоматизация
- * Адаптация под любые задачи заказчика
- * Надежность и простота эксплуатации
- * Изучение и моделирование каталитических процессов
- * Лабораторные установки для нефтехимии



ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ:

- * Нефтегазопереработка и добыча
- * Химическая промышленность
- * Энергетика
- * Экология
- * Медицина
- * Сельское хозяйство
- * Пищевая промышленность
- * Криминалистика



**Хроматограф «Кристаллюкс-4000М»,
оснащенный пиролитическим испарителем с криофокусировкой.
В сочетании с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим
детекторами позволяет извлекать из пробы высокомолекулярные соединения**

**Автоклав лабораторный, предназначенный для
моделирования различных химических процессов,
протекающих в кипящем слое катализатора**

ООО «НПФ «Мета-хром»
424000, Россия, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Баумана, 100
Тел.: (8362) 42-49-97, 73-45-24, 42-22-66 | Факс: 42-49-97



Web: www.meta-chrom.ru
E-mail: m_chrom@mari-el.ru

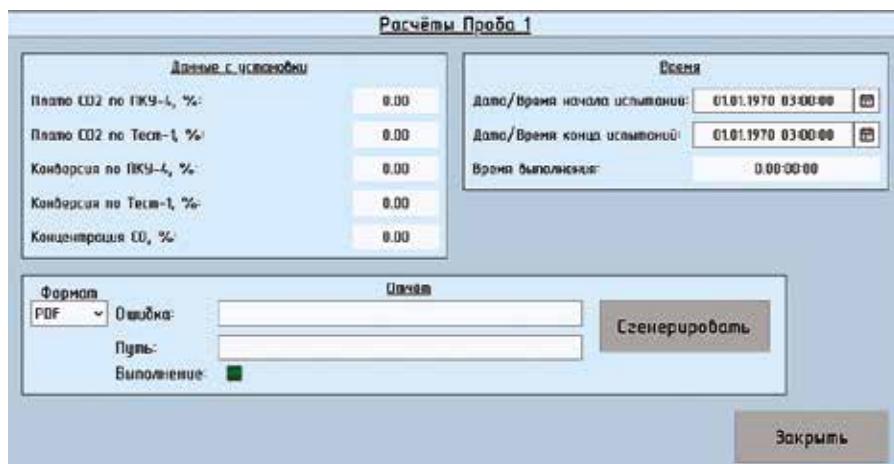
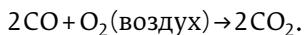


Рис. 12. Расчет по каналу установки

График отображения компонентов газовой смеси и показаний давления на выходе из реактора в реальном времени приведен на рис. 11. Черным цветом отображено давление, Бар; синим – количество CO, %; зеленым – количество CO₂, %.

При каталитическом окислении CO до CO₂ кислородом воздуха при нагревании протекает реакция:



Для определения индекса конверсии по CO₂ используется соотношение:

$$X_{[\text{CO}_2]} = \frac{C(\text{CO}_2)}{C_0(\text{CO})} \cdot \frac{V}{V_0},$$

где C(CO₂) – концентрация углекислоты (объемных %), определенная газоанализатором; C₀(CO) – начальная концентрация CO (объемных %) до реактора; V/V₀ – соотношение объемных скоростей потока до (V₀) и после реактора (V).

Для определения индекса конверсии по CO используется соотношение:

$$X_{[\text{CO}]} = \frac{C_0(\text{CO}) - C(\text{CO})}{C_0(\text{CO})} \cdot \frac{V}{V_0},$$

где C(CO) – концентрация окси углерода (объемных %), определенная газоанализатором.

Реакция протекает с изменением числа молей газов (уменьшением объема). Снимок экрана раздела меню расчетов по одному из каналов установки представлен на рис. 12.

Необходимо учитывать все перечисленные свойства катализаторов. Это позволит не только оптимизировать производственные процессы, но и снизить затраты на сырье и энергоресурсы, что в конечном

итоге приведет к повышению конкурентоспособности предприятий в условиях современного рынка.

Лабораторное оборудование НПФ «Мета-хром» разрабатывается индивидуально для каждого проекта заказчика. Исходными данными для проектирования служат тип химической реакции, производительность, геометрические размеры и расчетные технологические параметры, такие как давление, температура и объемная скорость.

Оборудование НПФ «Мета-хром» отличается конкурентоспособными ценами по сравнению

с импортными аналогами, возможностью оперативного ремонта и обслуживания квалифицированными сотрудниками компании. Специалисты компании также обеспечивают техническую поддержку в режиме онлайн. Кроме того, предусмотрена возможность модернизации оборудования под новые задачи.

Среди заказчиков оборудования фирмы «Мета-хром» можно выделить крупные предприятия нефтепереработки, такие как «Газпром нефтехим Салават», «Газпромнефть-ОНПЗ», «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» и «Нижегородские катализаторы». Также среди клиентов – исследовательские учреждения, такие как «ГосНИИХП», «ИОФХ им. Арбузова КазНЦ РАН», а также образовательные учреждения, включая Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Литература / References

1. Доля российских катализаторов в нефтепереработке выросла до 76%. INTERFAX.RU: информационное агентство. 2023. 25 авг. URL: <https://www.interfax.ru/business/917825> (Дата обращения 07.10.2024) (in Russ.).
2. Катализаторы процессов в нефтепереработке. Обзор. INTERFAX.RU: информационное агентство. 2022. 19 мая. URL: <https://www.interfax.ru/business/841697> (Дата обращения 08.10.2024) (in Russ.)
3. ASTM D7964/D7964M-19. Standard Test Method for Determining Activity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts in a Fluidized Bed [Текст]. Введ. 01-04-2019. DOI: 10.1520/D7964-19.
4. ASTM D4058-96 (Reapproved 2020). Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers [Текст]. Введ. 15-05-2020. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D4058-96R20.
5. Сорбенты: Методы испытаний: ГОСТ 16187-70 – ГОСТ 16190-70: изд. офиц. М.: Изд-во стандартов, 1985. 18 с.

Sorbents: Test methods: GOST 16187-70 – GOST 16190-70: official ed. Moscow: Publishing house of standards. 1985. 18 p. (in Russ.)

Авторы / Authors

Соловьева Мария Дмитриевна, инженер-конструктор промышленного оборудования, Научно-производственная фирма «Мета-хром», РФ, Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, ул. Баумана, 100.

Область научных интересов: механика, роботостроение, испытательное оборудование, аналитическое оборудование.

masha_ru94@mail.ru

Soloveva Maria Dmitrievna, industrial equipment design engineer, Research and Production Company Meta-Chrome, Russian Federation, Republic of Mari El, Yoshkar-Ola, st. Bauman, 100.

Area of scientific interests: mechanics, robotics, test equipment, analytical equipment.

Лапин Владимир Авангардович, генеральный директор, Научно-производственная фирма «Мета-хром», РФ, Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, ул. Баумана, 100.

Область научных интересов: хроматография, масс-спектрометрия, испытательное оборудование, аналитическое оборудование.

m_chrom@mari-el.ru

Lapin Vladimir Avangardovich, General Director, Research and Production Company Meta-Chrome, Russian Federation, Republic of Mari El, Yoshkar-Ola, st. Bauman, 100.

Area of scientific interests: chromatography, mass spectrometry, test equipment, analytical equipment.

Астахов Александр Викторович, заместитель директора по науке, Научно-производственная фирма «Мета-хром», РФ, Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, ул. Баумана, 100. Область научных интересов: хроматография, масс-спектрометрия, аналитическое оборудование.

Astakhov Alexander Viktorovich, Deputy Director for Science, Research and Production Company Meta-Chrome, Russian Federation, Republic of Mari El, Yoshkar-Ola, st. Bauman, 100.

Area of scientific interests: chromatography, mass spectrometry, analytical equipment.

Astahov-AV@meta-chrom.ru

Конфликт интересов / Conflict of Interest

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declare no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 14.10.2024

Принята к публикации 28.10.2024



**ТЕЛЕГРАММ КАНАЛ
НАУЧНОГО ИЗДАТЕЛЬСТВА
ТЕХНОСФЕРА:**



- Онлайн репортажи с крупнейших выставок отрасли
- Анонсы мероприятий с участием технических экспертов отрасли
- Скидки на журналы издательства до 25%
- Конкурсы и розыгрыши от ведущих компаний
- Книжные новинки и презентации новых выпусков журналов

Подписывайтесь и оставайтесь в курсе главных событий научно-технической сферы

