



ДИСЦИПЛИНА «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Профессор ОХИ ИШПР
Ивашкина Елена Николаевна

23.10.2023

ЧТО ТАКОЕ КАТАЛИЗАТОР?



**ДЛЯ ПРОХОЖДЕНИЯ ОПРОСА
ПЕРЕЙДИТЕ ПО
ССЫЛКЕ ИЛИ ОТСКАНИРУЙТЕ QR КОД**



<https://gls.rosatom.ru/A1T>



ПОНЯТИЕ «КАТАЛИЗАТОР»

- Феноменологически **катализ** можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – **катализаторов**, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакций и восстанавливающих после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав (**Г.К. Боресков**)
- **Катализатор** – вещество, присутствие которого в смеси реагентов приводит к возбуждению или существенному ускорению термодинамически разрешенной химической реакции между реагентами, в ходе которой это вещество не расходуется (**Г.К. Боресков**)
- **Катализатор** – вещество, многократно вступающее в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, не участвующее в стехиометрическом уравнении реакции, не изменяющее термодинамическое равновесие, но увеличивающее скорость его достижения, т.е. скорость реакции

**КАКИЕ БЫВАЮТ
КАТАЛИЗАТОРЫ?**



КАТАЛИЗ

- **Гомогенный катализ:** каталитические процессы, при протекании которых реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу. Различают гомогенный катализ в газовой и жидкой фазе
- **Гетерогенный катализ:** каталитическая система включает несколько фаз, реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.
- **Коллоидные каталитические системы:** вещества находятся в растворе, катализатор – большие полимерные молекулы.
- **Привитой катализ:** сочетание гетерогенного и гомогенного катализа, когда на развитой поверхности носителя химически привязывают активные группы, находящиеся свободно друг от друга. Поверхность препятствует «слипанию» активных центров, поэтому такие катализаторы имеют очень высокую селективность.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ КЛАССИФИЦИРУЮТ

Группа	Фаза протекания реакции	Фаза катализатора	Группа	Фаза протекания реакции	Фаза катализатора
1	Г	Ж	5	Ж	Т
2	Г	Т	6	Т	Г
3	Ж	Г	7	Т	Ж
4	Ж	Ж	8	Т	Т

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПО ТИПУ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ КЛАССИФИЦИРУЮТ

- **Гомолитические:** химические реакции, при протекании которых разрываются некоторые электронные пары и образуются новые (гомолитический катализ).
- **Гетеролитические:** химические реакции при которых образование и разрыв двухэлектронных связей протекает без разрушения и образования электронных пар (гетеролитический катализ).

Гомолитические процессы	
Гидрирование двойной связи бензола, фенола, анилина	Ni, Pd, Pt, Co, на инертных носителях (Al_2O_3)
Гидрирование CO до CH_4	Ni/ Cr_2O_3 , Al_2O_3
Синтез Фишера-Тропша	Co/MgO, Co/ ThO_2 , Fe, Cu, Ni/ Al_2O_3
Синтез спиртов из CO и H_2 (метанола)	Zn / Cr_2O_3 , Zn, Cu / Al_2O_3
Синтез аммиака	Fe- K_2O / Al_2O_3
Конверсия CO	Fe_2O_3 - Cr_2O_3
Конверсия CH_4	Ni на термостойком носителе Al_2O_3
Окисление C_2H_4 до оксида этилена	Ag на инертном носителе
Окисление CH_3OH до формальдегида	Ag, молибдат Fe
Дегидрирование бутилена в дивинил	Cr_2O_3 - Al_2O_3

Гетеролитические процессы	
Крекинг углеводородов	Al_2O_3 - SiO_2 , цеолиты
Изомеризация и алкилирование углеводородов	AlCl_3 и другие катализаторы Фриделя-Крафтса
Гидратация олефинов	H_3PO_4 на носителях
Сложные процессы	
Риформинг	Pt-Re/ Al_2O_3
Гидрокрекинг	Al-Co-Mo на цеолитах
Получение дивинила из этанола по Лебедеву	MgO-Zn- Al_2O_3

**НАЗОВИТЕ ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА
КАТАЛИЗАТОРОВ**



ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

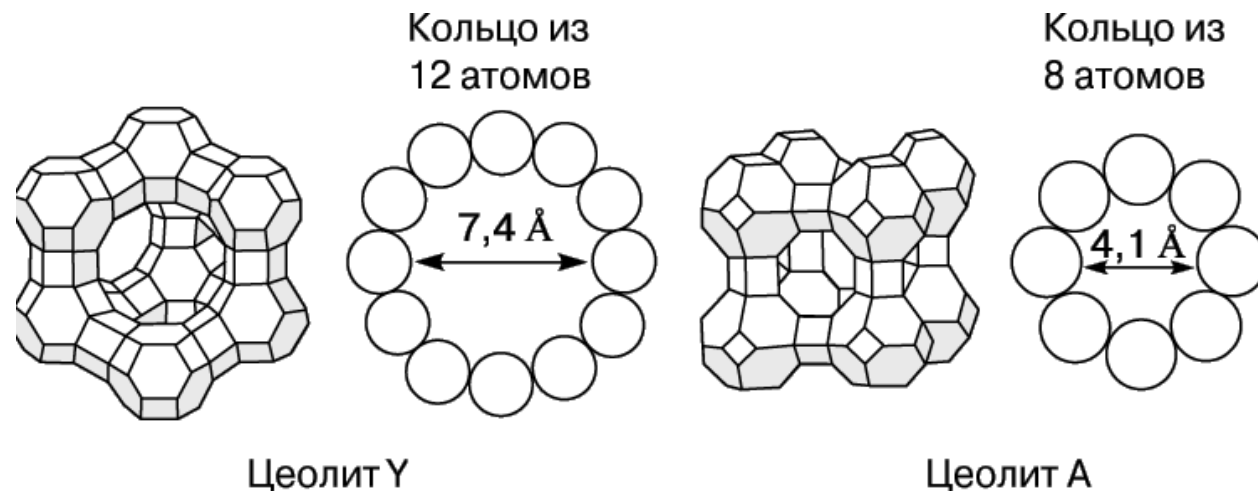
- **Селективность (или избирательность)** катализатора – это способность ускорять только одну или несколько химических реакций определённого типа из числа термодинамически возможных в данных условиях для заданного сырья.
- **Активность** катализатора характеризует его производительность: чем активнее катализатор, тем меньше нормы его расхода для превращения определённого количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени.
- **Стабильность катализатора** – это способность сохранять активность и селективность длительное время, быть устойчивым к действию ядов и закоксовыванию.

ЧТО ТАКОЕ ПРОМОТОР?



ПРОМОТОРЫ И НОСИТЕЛИ

- **Структурные промоторы** стабилизируют структуру катализатора (для этой цели используются трудно восстанавливающиеся оксиды металлов);
- **Химические промоторы** изменяют электронную плотность активного центра, изменяя тем самым химический состав поверхности катализатора.
- **Носитель катализатора** увеличивает поверхность катализаторов, повышает его активность, придает ему механическую прочность и уменьшает расход.



СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Катализаторы производят следующими способами:

- химическим с применением реакции двойного обмена, окисления, гидрирования и др.;
- сплавлением металлов;
- золь-гель методом;
- смешением оксидов и гидроксидов металлов;
- сухим разложением солей;
- нанесением одних фаз на другие фазы твердых тел;
- синтезом коллоидных систем;
- прививкой различных соединений на твердый носитель (прививка фермента на активированный уголь);
- пропиткой носителей;
- механическим перемешиванием твердых катализаторов;
- ионным обменом, заменяя одни катионы в решетке катализатора на другие (например, цеолит NaX под воздействием CaCl_2 переводят в CaX-цеолит).

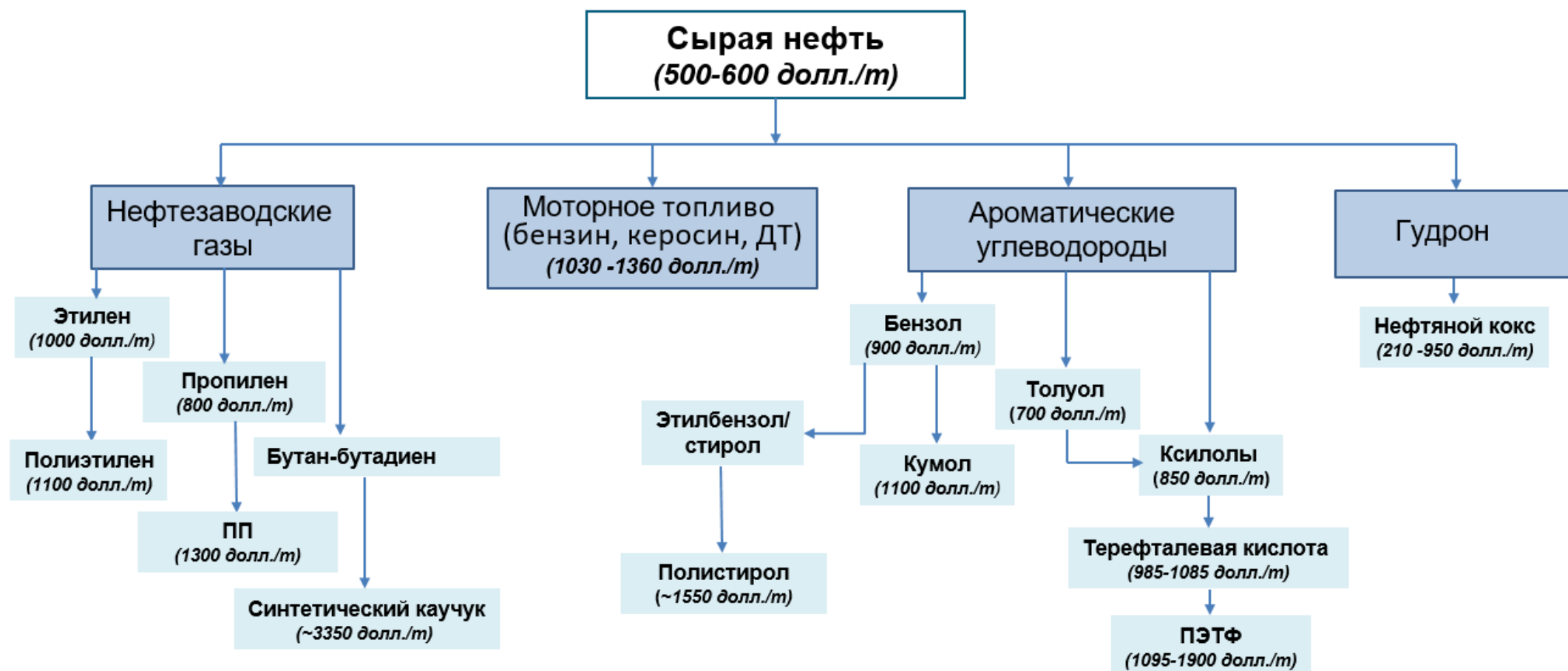
ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

- Частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых **контактными ядами**.
- К числу наиболее распространенных каталитических ядов для металлических катализаторов относятся вещества, содержащие кислород (H_2O , CO , CO_2), серу (H_2S , CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{SH}$ и др.), Se, Te, N, P, As, Sb, а также непредельные углеводороды (C_2H_4 , C_2H_2) и ионы металлов (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).
- Кислотные катализаторы обычно отравляются примесями оснований, а основные – примесями кислот.

ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

- Наблюдается во многих процессах: крекинг, риформинг, дегидрирование и др.
- Кокс, образующийся на поверхности катализатора, всегда содержит некоторое количество водорода и по химическому строению представляет собой высококонденсированные ароматические углеводороды.
- Отлагающийся кокс блокирует устья пор и усиливает диффузионное торможение скорости основной реакции.
- Характерно практически для всех гетерогенных процессов нефтепереработки.

ФИНАНСОВЫЕ ПРИКЛЮЧЕНИЯ НЕФТИ



ЭТАПЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

- ✓ **Подготовка нефти** осуществляется на промыслах. Нефть очищается от газов, воды, солей и механических примесей.
- ✓ **Первичная переработка** включает в себя процессы ректификации нефти – физические процессы атмосферной и вакуумной перегонки с разделением нефти на «светлые» и «темные» фракции.
- ✓ **Вторичные процессы** переработки нефти, конверсионные процессы - химические процессы, в результате которых меняется молекулярная структура сырья, удаляются вредные соединения азота, серы. Вторичные процессы включают в себя получение светлых нефтепродуктов из тяжелых фракций (80-90% на НПЗ каталитические).



Типовая конфигурация НПЗ, включающая каталитические процессы

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ



-
1. Производство нефтепродуктов.
 2. ***Катализаторы нефтепереработки.***
 3. Добавки, присадки и смазочные масла.
 4. Обслуживание иностранных технологий и поставка иностранного оборудования и его запчастей.
 5. Продолжение модернизации НПЗ России.

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЕПРОДУКТОВ



1. Дизельное топливо – 78 млн.т/год

Дистилляты газового конденсата – 12,1 млн.т/год

Топливо судовое маловязкое – 8,3 млн.т/год

$\Sigma = 100$ млн.т/год

Экспорт дизельного топлива – 53,2 млн.т/год

2. Автомобильный бензин – 40,2 млн.т/год

Бензины (прямогонный, газовый, для химии) – 23 млн.т/год

Экспорт бензина – 5,8 млн.т/год

3. Мазут – 45,8 млн.т/год

Экспорт мазута – 34,0 млн.т/год

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА В СИБИРИ. БАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Процесс	Общая мощность, млн.т/год	Число установок/год ввода в эксплуатацию (реконструкции)
Первичная переработка нефти (ЭЛОУ-АТ, ЭЛОУ-АВТ)	~60	18 / 1968-2021
Термический крекинг / висбрекинг	3.3	4 / 1970-2006
Замедленное коксование	2.24	3 / 1970 - 2006
Каталитический крекинг	6.1	4 / 1971 - 2005
Каталитический <u>риформинг</u>	6.5	7 / 1978 - 2015
Изомеризация C5-C6	0.94	4 / 2007-2012
Гидрокрекинг	2.0 (+4.7)	1 (+2) / 2021-2023

Введение в эксплуатацию 2 установок ГК на Ачинском НПЗ и Антипинском НПЗ приведет к увеличению производства дизельного топлива и керосина на ~4 млн.т/год (20%)



Установка глубокой переработки нефти

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НПЗ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА



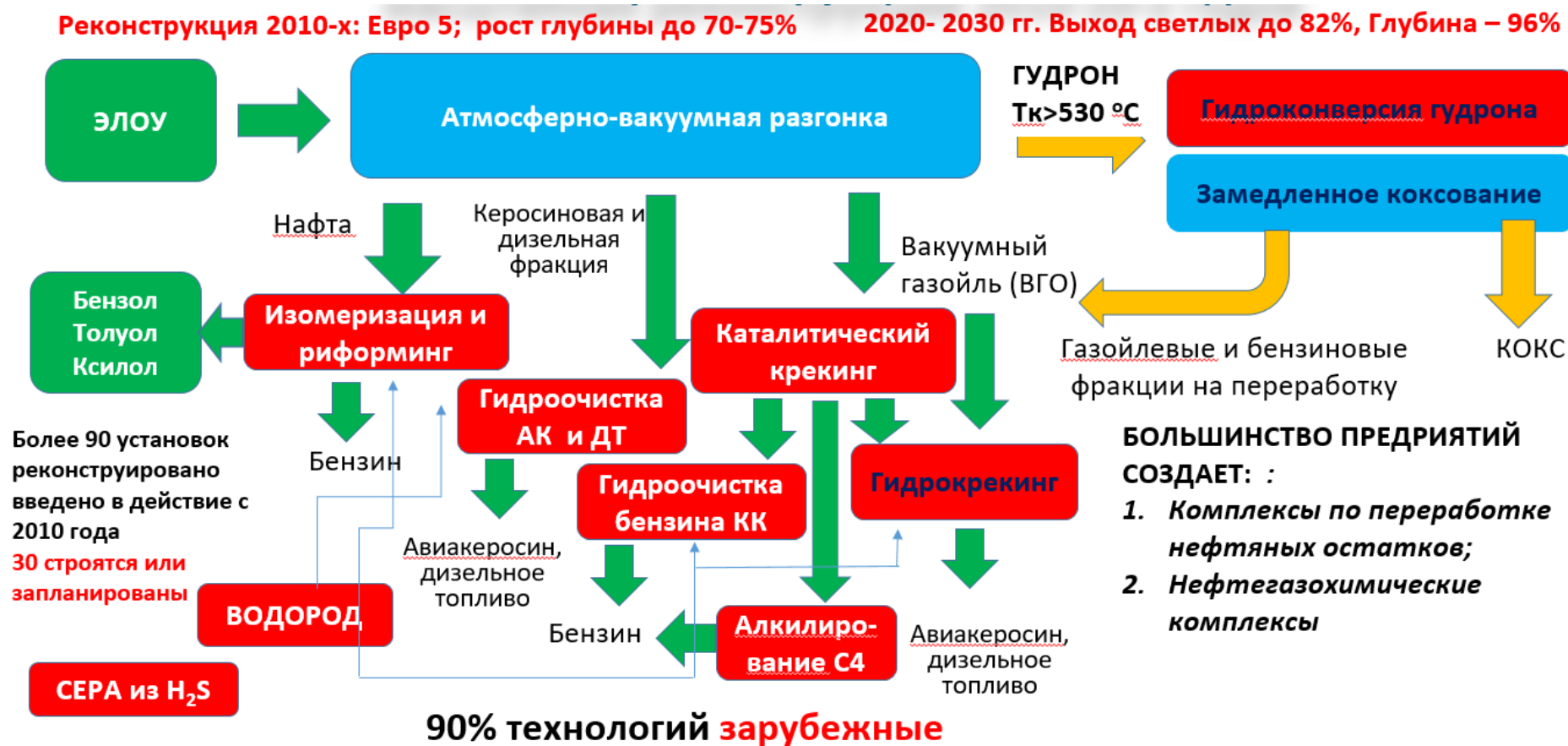
НПЗ	Нефть сырая, млн. тонн	Конденсат газовый стабильный, млн.тонн	Глубина переработки, %*
Омский НПЗ («Газпром нефть»)	20.7	1.5	93.9
Комсомольский НПЗ («Роснефть»)	7.0	2.2	63.1
Ангарская НХК («Роснефть»)	9.1	1.1	81.8
Антипинский НПЗ (ООО «Русинвест»)	8.1	0.016	98.0
Ачинский НПЗ («Роснефть»)	6.2	0.9	65.6
Хабаровский НПЗ (НК «Альянс»)	4.5	0.5	61.0
Другие	~5.5	~9	

* Средняя по РФ – 84.1%

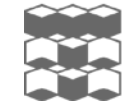
СТРУКТУРА ПРОДУКТОВОЙ КОРЗИНЫ НПЗ АЗИАТСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ (МЛН.Т/ГОД)



ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В РОССИИ: МАСШТАБНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ 2010-20-Х ГОДОВ



КОМПЛЕКС ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ МОЩНОСТЬЮ 14 МЛН. Т/ГОД (ОАО «ТАНЕКО», ТАТАРСТАН)



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ



КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

- ✓ **Каталитический крекинг** - процесс углубленной переработки нефти, позволяет получать светлые фракции и сырье для нефтехимии из вакуумных газойлей. Катализаторы представляют собой микросферические гранулы (20-150 мкм). Активный компонент – цеолиты. Матрица – алюмосиликаты, оксид алюминия с мезопористой структурой. Основные реакции – крекинг длинноцепочечных углеводородов. Общее углубление переработки нефти на установках КК составляет 20-40%.
- ✓ **Гидрокрекинг** позволяет перерабатывать тяжелые фракции в дизельное топливо, керосин, бензин, базовые масла, с применением водорода. Принципиальное отличие ГК от КК – наличие и высокое давление H_2 (до 300 атмосфер). Чем выше давление, тем выше конверсия сырья, что позволяет сразу получать гидроочищенные продукты (до 60% ДТ, до 15% БФ, авиакеросин, базовые масла).



Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

- ✓ **Гидроочистка нефтяных фракций** необходима для производства топлив высоких экологических классов. Это термokatалитическая обработка сырья в присутствии водорода с целью гидрирования S-соединений. Также гидрируются непредельные соединения, а также соединения N и O.
- ✓ Основное назначение – удаление S из бензиновых, керосиновых, дизельных, газойлевых и масляных фракций для получения химически стойких, экологичных, антикоррозионных топлив и смазочных масел.
- ✓ В современных дизельных топливах содержание серы не должно превышать 0,001% мас.
- ✓ Катализаторы представляют собой гранулы в форме трилистника или четырехлистника из оксида алюминия, на который нанесены оксиды молибдена, никеля или кобальта.



КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

- Основные бензинопроизводящие процессы:**
- ✓ **Каталитический риформинг**
 - ✓ **Изомеризация пентан-гексановой фракции**
 - ✓ **Алкилирование изобутана олефинами**

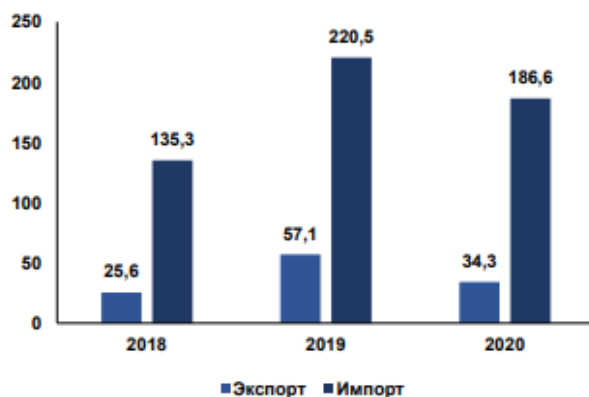


Типовая конфигурация НПЗ, включающая каталитические процессы

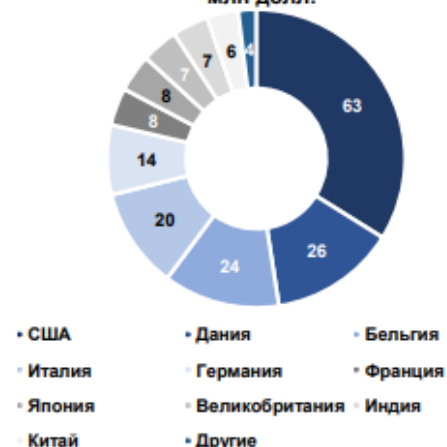
ХАРАКТЕРИСТИКА РОССИЙСКОГО РЫНКА КАТАЛИЗАТОРОВ

**Российский рынок катализаторов импортозависим.
По итогам 2019 г. доля импорта – 83 %**

Соотношение экспорта и импорта катализаторов для нефтепереработки в РФ, млн долл.



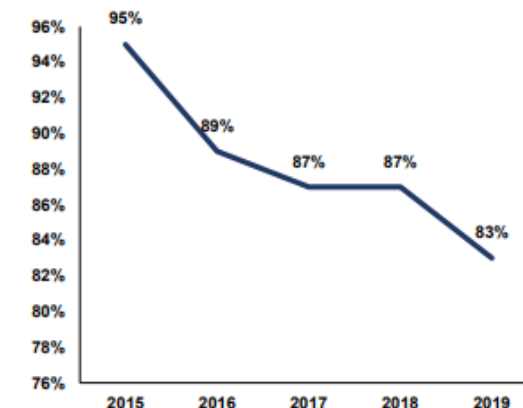
Основные страны — экспортеры катализаторов в Россию в 2020 году, млн долл.



План Минэнерго РФ по снижению доли импорта в потреблении катализаторов нефтепереработки в РФ, %



Доля импорта катализаторов крекинга, гидроочистки и гидрокрекинга в России, %

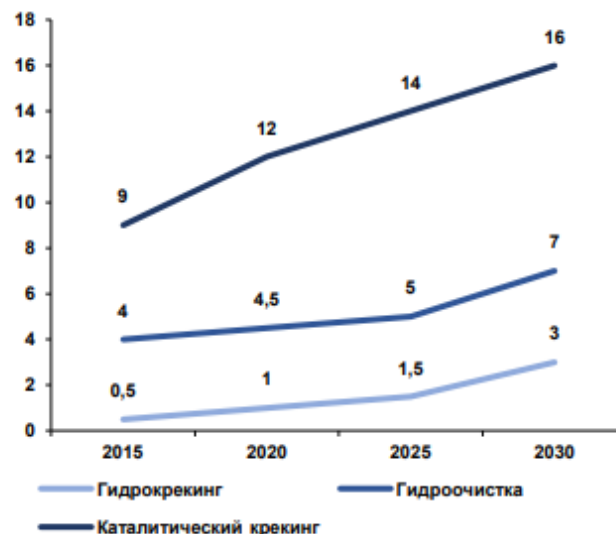


ХАРАКТЕРИСТИКА РОССИЙСКОГО РЫНКА КАТАЛИЗАТОРОВ

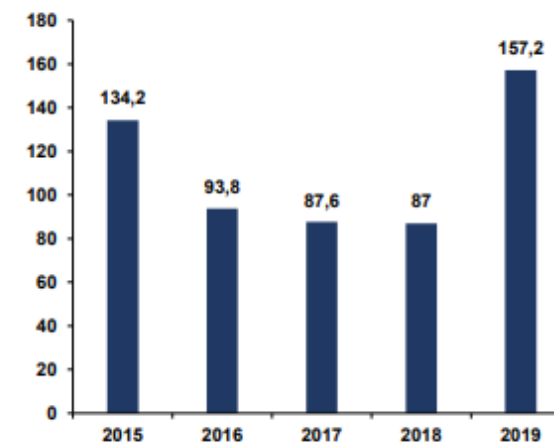


**Наибольший спрос:
катализаторы гидрокрекинга,
гидроочистки и каталитического
крекинга. Объем рынка в 2020 г.
только трех видов
катализаторов – около 114
млн.долл.**

Спрос НПЗ на катализаторы по типам, тыс. т
в год

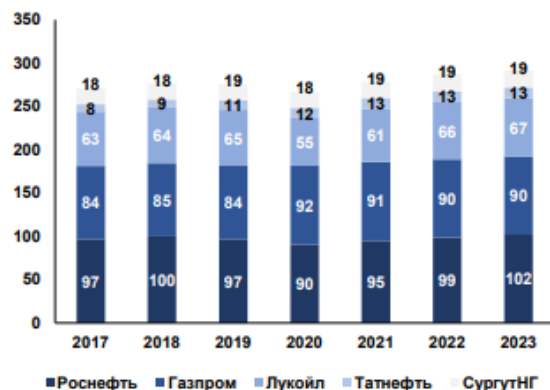


Объем рынка катализаторов крекинга,
гидроочистки и гидрокрекинга в России,
млн долл.

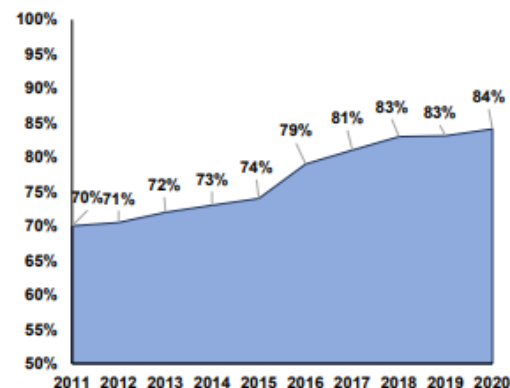


ДРАЙВЕРЫ СПРОСА НА КАТАЛИЗАТОРЫ В РОССИИ

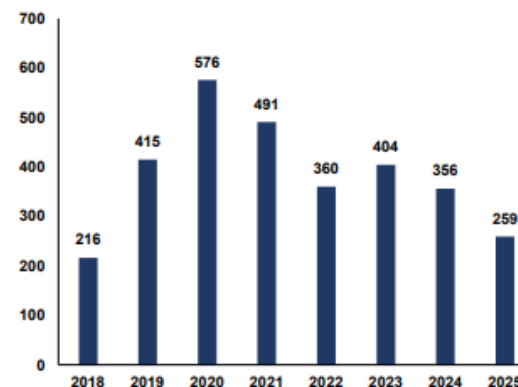
Производство нефтепродуктов крупнейшими нефтегазовыми компаниями в России, млн т



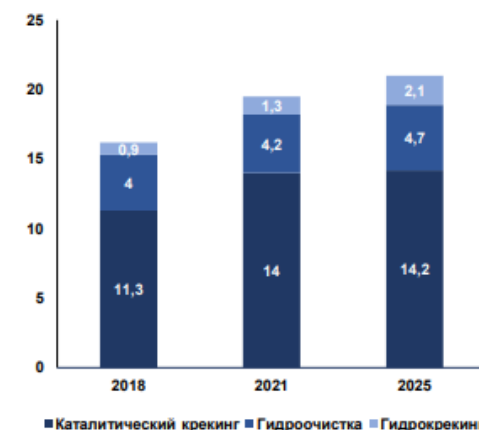
Глубина переработки нефти в России, %



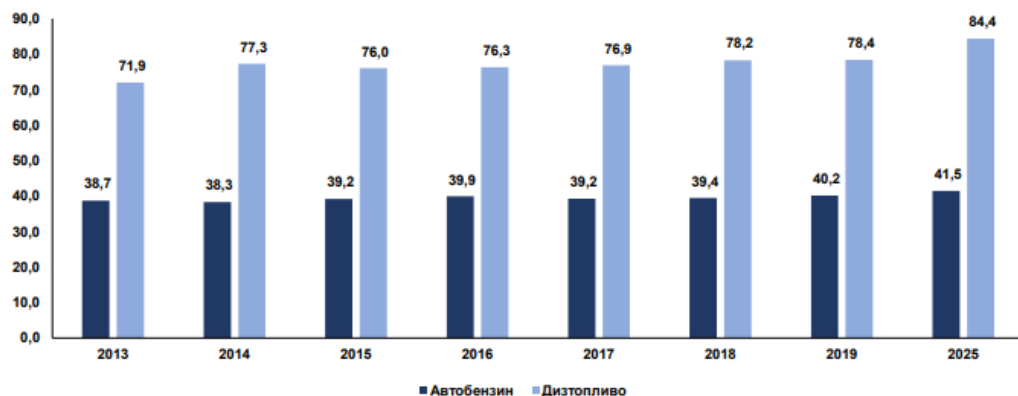
Капитальные затраты на строительство и модернизацию НПЗ, млрд руб.



Мощности вторичных процессов нефтепереработки в РФ, млн т/год



Производство автобензина и дизтоплива в России, млн т



ЭКСПОРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РОССИЙСКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ И ДРУГИХ СТРАНАХ СНГ



ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ НА РЫНКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В РОССИИ



Предприятие	Материнская компания	Местонахождение	Основной фокус производства			
			Каталитический крекинг	Гидроочистка	Гидрокрекинг	Регенерация катализаторов
Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов	КНТ Групп	Ишимбай	+			
Газпромнефть ОНПЗ	Газпром нефть	Омск	+ (выпуск прекратится с запуском нового завода «Газпромнефть – Каталитические системы»)			
Газпромнефть – Каталитические системы	Газпром нефть	Омск	Запуск в 2022	Запуск в 2022	Запуск в 2022	Запуск в 2022
Салаватский катализаторный завод	ООО «Корпоративный центр»	Салават	+			
Ангарский завод катализаторов и органического синтеза	Роснефть	Ангарск		+		
Промышленные катализаторы	ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания»	Рязань		+		
НПК Синтез	ООО «НПК Синтез»	Барнаул		+		
РН-Кат	Роснефть	Стерлитамак		+		
Нижегородские сорбенты	Нижегородский нефтеперерабатывающий научно-исследовательский центр	Нижний Новгород		+		
Новокуйбышевский завод катализаторов	Роснефть	Новокуйбышевск				+
Уфанефтехим	-	Уфа				+
ПромСинтез	ОАО «Полимер»	Самара				+
Первая регенерирующая компания	-	Ишимбай				+

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ НА РЫНКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В РОССИИ: КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА



ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ НА РЫНКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В РОССИИ: КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Катализаторы риформинга

Неподвижный слой катализатора

1. Российские
 - ПР-81 (А и Д), РФ-1, - ИК СО РАН (13 установок)
 - РБ-33, РБ-44-Олкат (4 установки)
 - РЕФ-23-НПО «Нефтехим» (8 установок)
2. Импортные
 - R-56,86,98-UOP
 - RG-582,682, PR-15-Axens
3. Российские производители: Ангарск, Рязань. На всех установках риформинга используют 48% катализаторов российского производства

Движущийся слой катализатора

1. Импортные - «Axens», UOP на 7 установках



Реакторный блок установки
риформинга

ПРОДОЛЖЕНИЕ МОДЕРНИЗАЦИИ НПЗ РОССИИ



- 
1. Выполнение соглашения между Минэнерго и нефтяными компаниями.
 2. Опора на российские предприятия.
 3. Взаимодействие с компаниями дружественных стран.

ВЫВОДЫ

1. Важнейшим показателем технологического совершенства НПЗ является глубина переработки нефти, которая характеризуется долей выхода светлых нефтепродуктов. В связи с этим вторичные процессы переработки играют огромную роль. Практически во всех процессах такого рода используются специальные катализаторы.
2. Спрос на катализаторы в России растет, и к 2030 году увеличится на 50% до 26 тыс. т в год.
3. Основными драйверами роста спроса служат увеличение производства нефтепродуктов российскими компаниями при возрастающей глубине переработки нефти, активная стадия модернизации российских НПЗ по вводу новых мощностей вторичных процессов переработки нефти, система регулирования в России, направленная на стимулирование выпуска светлых нефтепродуктов, экспортный потенциал российских нефтепродуктов в странах СНГ и АТР.
4. Обеспеченность катализаторами нефтепереработки достаточно высокая. В России находится целый ряд производственных площадок по выпуску отечественных катализаторов, однако зачастую данные производства не имеют современного оборудования и/или достаточных мощностей для удовлетворения спроса со стороны НПЗ и проведения полного импортозамещения.
5. Строительство катализаторного завода в Омске компанией «Газпромнефть — Каталитические системы» — это крупнейший проект в России по созданию нового производства отечественных катализаторов.
6. Производство нефтепродуктов надо ориентировать, в первую очередь, на внутренний рынок и на экспорт в дружественные страны.
7. Есть проблемы в обеспечении присадками и добавками к топливам и смазочным маслам, а также в снабжении смазок. Инициатива Минэнерго РФ по созданию центра должна быть осуществлена в скорейшем времени.
8. Модернизация НПЗ должна продолжаться в соответствии с соглашением между Минэнерго РФ и нефтяными компаниями.

ВОПРОСЫ

