

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Профессор ОХИ ИШПР
Ивашкина Елена Николаевна

28.10.2024

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 ₂ O ₃)
Гидрирование CO до CH ₄	Ni/Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Синтез Фишера-Тропша	Co/MgO, Co/ThO ₂ , Fe, Cu, Ni/Al ₂ O ₃
Синтез спиртов из CO и H ₂ (метанола)	Zn /Cr ₂ O ₃ , Zn, Cu /Al ₂ O ₃
Синтез аммиака	Fe-K ₂ O/Al ₂ O ₃
Конверсия CO	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
Конверсия CH ₄	Ni на термостойком носителе Al ₂ O ₃
Окисление C ₂ H ₄ до оксида этилена	Ag на инертном носителе
Окисление CH ₃ OH до формальдегида	Ag, молибдат Fe
Дегидрирование бутилена в дивинил	Cr ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃

Гетеролитические процессы	
Крекинг углеводородов	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , цеолиты
Изомеризация и алкилирование углеводородов	AlCl ₃ и другие катализаторы Фриделя-Крафтса
Гидратация олефинов	H ₃ PO ₄ на носителях
Сложные процессы	
Риформинг	Pt-Re/ Al ₂ O ₃
Гидрокрекинг	Al-Co-Mo на цеолитах
Получение дивинила из этанола по Лебедеву	MgO-Zn- Al ₂ O ₃

**НАЗОВИТЕ ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА
КАТАЛИЗАТОРОВ**



ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

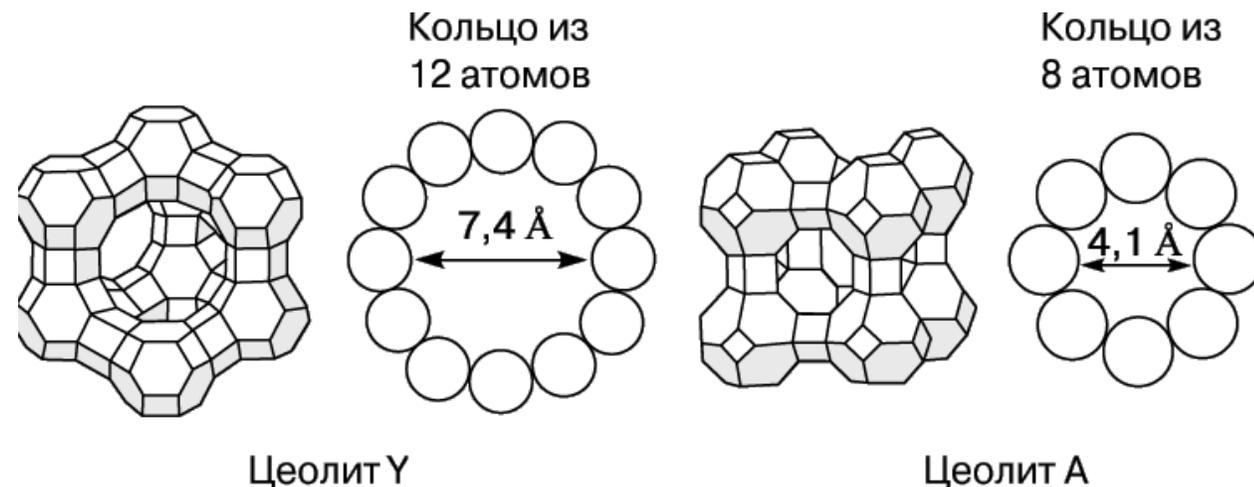
- **Селективность (или избирательность)** катализатора – это способность ускорять только одну или несколько химических реакций определённого типа из числа термодинамически возможных в данных условиях для заданного сырья.
- **Активность** катализатора характеризует его производительность: чем активнее 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.

ЗАДАЧИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

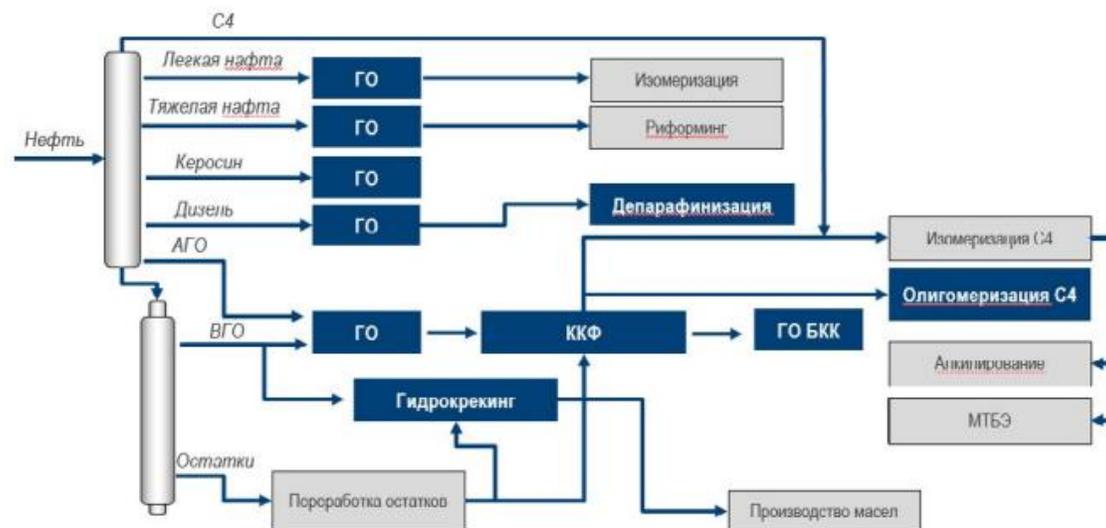
-
1. Производство нефтепродуктов.
 2. ***Катализаторы нефтепереработки.***
 3. Добавки, присадки и смазочные масла.
 4. Обслуживание иностранных технологий и поставка иностранного оборудования и его запчастей.
 5. Продолжение модернизации НПЗ России.

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



КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

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



Типовая конфигурация НПЗ, включающая каталитические процессы

ПРОИЗВОДСТВО АВТОБЕНЗИНОВ



Компонент, % мас.	Россия	Евросоюз	США	Мир
Риформат	44	50	30	37
Бензин кат. крекинга	27	30	37	35
Изомеризат	19	8	8	10
Алкилат	5	5	12	8
Оксигенаты	2	6	10	7
Другие	3	1	3	3
Итого, % мас.	100	100	100	100
Количество, млн.т в год	40	110	360	1100

Суммарная мощность процесса риформинга в мире составляет около 14 млн. баррелей в сутки (**600 млн. т в год**), из которых 2/3 приходится на бензиновый вариант технологии.

Россия занимает **3 место** по мощности риформинга после США и Китая.

На НПЗ России эксплуатируется **51 установка** (30 млн. т в год), из них **45 установок** по бензиновому варианту (27 млн. т в год).

Источники: Белый А.С., Смоликов М.Д. и др. Катализаторы риформинга серии ПР. Разработка и освоение технологии производства//Neftegaz.ru.-№3.-2020.-С. 38-42; ОПЕК World Oil Outlook, 2012 (2016)

ЗНАЧЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА УГЛЕВОДОРОДОВ И РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА



Вещество	ОЧМ	ОЧИ
Метан	110,0	107,5
Пропан	100,0	105,7
н-бутан	91,0	93,6
Изобутан	99,0	101,1
н-пентан	61,7	61,7
Изопентан (2-метилбутан)	90,3	92,3
Изогексан (2,2-диметилбутан)	93,4	91,8
2,2,3-триметилбутан	101,0	105,0
н-гептан	0	0
Изооктан (2,2,4-триметилпентан)	100	100
Метилциклопентан	80,0	91,3
Циклогексан	77,2	83,0
Бензол	111,6	113,0
Толуол	102,1	115,7
Бензины прямой перегонки	41—56	43—58
Бензины термического крекинга	65—70	70—75
Бензины каталитического крекинга	75—89	80—94
Бензины каталитического риформинга	77—93	83—100
Бензин Н-80	76	84
Бензин АИ-92	83,5	92
Бензин АИ-95	85,0	95
Алкилат	90	92
Алкилбензол	100	107
Этанол	100	105
Керосин		30
Метил-трет-бутиловый эфир	100—101	117

Детонационная стойкость – одна из важнейших характеристик автомобильных бензинов, определяющая их способность противостоять самовоспламенению при сжатии.

Октановое число – показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива (бензина), применяемого в двигателях внутреннего сгорания с внешним смесеобразованием. Бензин с более высоким октановым числом может выдержать более высокую степень сжатия в цилиндрах двигателя без досрочного самовоспламенения (стука в двигателе, «детонации») и потому может применяться в двигателях с большими удельной мощностью и коэффициентом полезного действия.

За эталон взята смесь изооктана (2,2,4-триметилпентана) и н-гептана в двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВ

- ✓ *Каталитический риформинг* – важнейший процесс нефтеперерабатывающей промышленности.
- ✓ Риформат – базовый компонент высокооктановых автомобильных бензинов (производство которых в мире превысило **1 млрд. т в год, 20-25 % на нефть**).
- ✓ Получение ароматических углеводородов (**бензола, толуола, ксилолов**) – сырья нефтехимии (производство пластмасс, синтетических волокон, красителей, моющих средств и др).
- ✓ Получение **водородсодержащего газа (конц. H_2 80-90% об.)** для использования в других процессах (гидроочистка, гидрокрекинг, гидрирование, изомеризация).



СЫРЬЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА



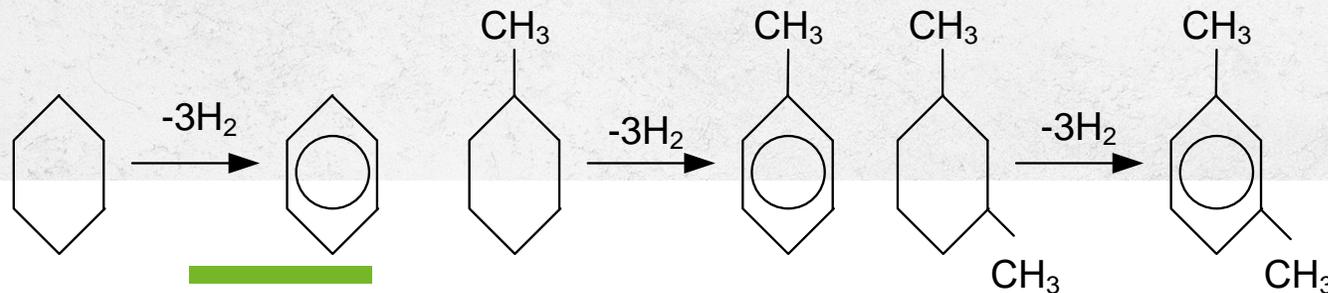
- прямогонная нефтя;
- дистилляты вторичного происхождения (бензин термического крекинга, коксования и гидрокрекинга).

Фракционный состав сырья выбирается в зависимости от целевого назначения процесса.

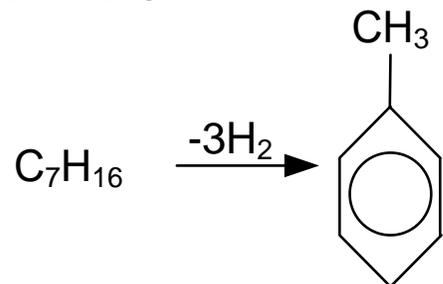
Назначение	Температура кипения сырья, °С	Углеводороды преобладающие в сырье
Получение бензола	62-85	C ₆
Получение толуола	85-105	C ₇
Получение ксилолов	105-140	C ₈
Получение высокооктанового бензина	85-180	C ₇ -C ₁₀

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА

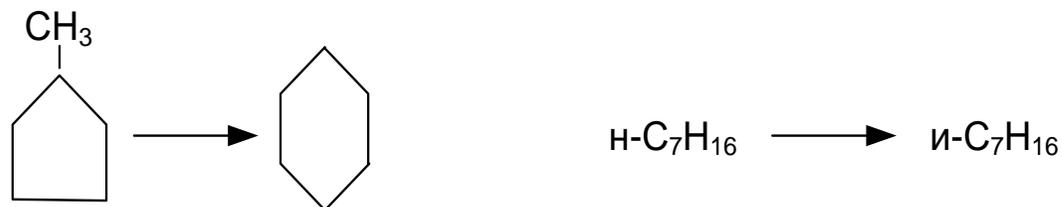
Дегидрирование шестичленных нафтенов:



Дегидроциклизация парафиновых углеводородов:

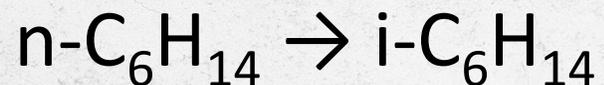


Изомеризация нафтенов и парафинов:



ХИМИЗМ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА

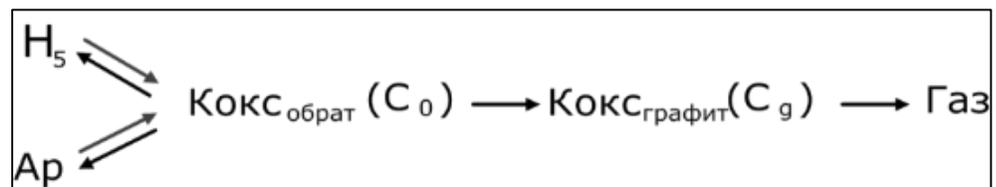
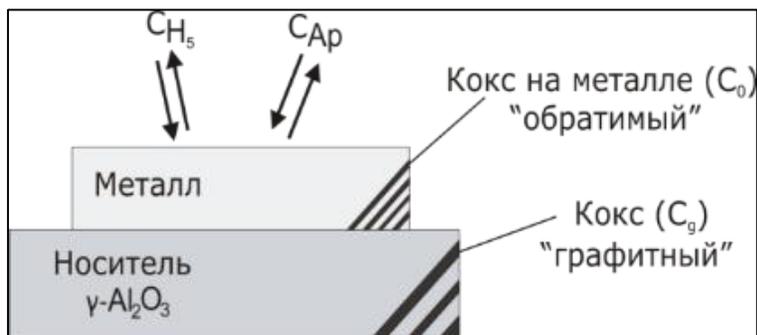
Изомеризация n-алканов в изоалканы:



Гидрокрекинг алканов:



Побочные реакции конденсации, полимеризации, приводящие к коксообразованию:



КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА

- Процесс каталитического риформинга осуществляется на **бифункциональных катализаторах**, обладающих кислотными и металлическими свойствами.
- **Активный носитель (γ -оксид алюминия, алюмосиликаты)** обладает как протонными, так и апротонными кислотными центрами, на которых протекают реакции изомеризации нафтенов, гидрокрекинг парафинов и частичная изомеризация образующихся низкомолекулярных парафинов и олефинов. Кислотная активность носителя усиливается при подаче к его поверхности галогена (**хлор** или **фтор** в виде кислот).
- **Металл (Pt-Re, Pt-Sn)**, тонко диспергирован на поверхности носителя, обладает гидрирующими-дегидрирующими свойствами.

АССОРТИМЕНТ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА НПЗ РОССИИ ПО БЕНЗИНОВОМУ ВАРИАНТУ И ТЕХНОЛОГИИ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА



Катализаторы	Разработчик	Количество установок	Количество катализатора, т	Доля, %
Российские				
ПР-81	ЦНХТ ИК СО РАН	13	650	36
РБ-33, РБ-44У(Ш), ГПС	ОЛКАТ	4	210	12
Итого		17	860	48(75)*
Иностранные				
R-56, R-86, R-98	UOP	15	550	31
RG-582, RG-682, PR-15	Axens	7	360	20
Итого**		23	940	52
Итого		40	1800	100

* План Минэнерго по импортозамещению на 2021 год

** Одна установка загружена китайским катализатором (30 т)

РОССИЙСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА СЕРИИ ПР



Показатели	ЛГ-35-8/300Б ЗАО «Рязанская НПК»	Л-35-11/450К ООО «Комсомольский НПЗ»	ЛЧ-35-11/600 ПАО «Саратовский НПЗ»
	2014 – 2016 гг.	2016 – 2018 гг.	2017 – 2019 гг.
Технологические условия:			
Давление, МПа	1,4–1,6	1,6–1,7	1,5–1,6
ОСПС, ч ⁻¹	1,0–1,3	1,0–1,4	0,9–1,1
Н ₂ /сырье (моль)	7–9	6–7	5–6
Фракционный состав сырья, °С н.к./50%/к.к.	108/124/180	104/124/177	110/135/180
Углеводородный состав сырья, П/Н/А, % мас.	55/34/11	50/38/12	60/25/15
Температура входа по реакторам, °С	482–494	476–488	473–493
Концентрация Н ₂ в ВСГ, % об.	82–87	82–86	80–85
Выход стабильного риформата, % мас.	87–89	87–89	86–88
Октановое число риформата, ИМ	96–97	97–98	94–95
Рабочий цикл, месяцы	22	24	22
ОСПС – объемная скорость подачи сырья; н.к./50%/к.к. – температура начала, 50 % точки и конца кипения сырья; П/Н/А – парафины, нафтены, ароматика; ВСГ – водородсодержащий газ.			

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

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РИФОРМИНГА



ЦНХТ ИК СО РАН, ПАО «Газпром нефть»:

1 вариант – использованием нового катализатора **РФ-1** с повышенной кислотностью, который обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в риформате на 3-5 %мас. при сохранении октанового числа риформата и минимальном снижении выхода продукта (планируется эксплуатация на АО «Газпромнефть – Московский НПЗ»)

2 вариант – оптимизация технологии риформинга, включающая выделение из риформата низкооктановой бензолгептановой фракции и ее гидроизомеризация с увеличением ОЧ продукта на 4-5 пунктов (до 99-101 ИМ) при пониженном содержании ароматики (64-66% мас.) и бензола до 0,2 % мас.

Показатели	Периодическая регенерация катализатора		Непрерывная регенерация катализатора	Новый процесс
	ПР-81	РФ-1	R-264 (УОР, США)	
Октановое число риформата, ИМ	95-97	95-97	100-105	99-101
Выход риформата, % мас.	86-88	85-87	88-90	85-87
Выход водорода, % мас.	2,3-2,5	2,2-2,4	3,2-3,6	2,2-2,4
Ароматика в риформате, % мас.	63-65	58-62	75-85	64-66
Бензол в риформате, % мас.	1,2-1,5	1,2-1,5	0,8-1,2	менее 0,2
Длительность цикла, месяцы	12-24	12-24	не менее 24	не менее 24

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ РАЗРАБОТЧИКОВ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ

- Увеличение межрегенерационного пробега катализаторов риформинга на установках со стационарным слоем катализатора до 4-5 лет при работе в «жестком» режиме с получением риформата с ИОЧ 97-99 п.
- Увеличение выхода риформата на действующих установках до 90-92 % за счет снижения коксуемости катализатора и понижения давления.
- Повышение эффективности установок НРК за счет повышения селективности и прочностных свойств катализаторов.

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%.



Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

- ✓ **Гидроочистка нефтяных фракций** необходима для производства топлив высоких экологических классов. Это термокаталитическая 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.



КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

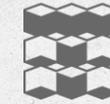


- **Каталитический крекинг** – один из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти.
- Удельный вес от первичной переработки нефти в мире – 20%.
- Мощность современных установок в среднем - от 1,5 до 2,5 млн т, однако на заводах ведущих мировых компаний существуют установки мощностью до 4,0 млн. т.
- На Омском НПЗ процесс реализован на установке 43-103, а также на комбинированной установке глубокой переработки мазута КТ-1/1 (секция 200).



Установка каталитического крекинга 43-107

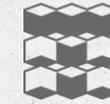
ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

- **Углеводородный газ:** доля пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракции в нем составляет 80–90 % (мас.). Фракции разделяются на газодифракционных установках и используются в процессе алкилирования, полимеризации, для производства дивинила, изопрена, этилена, пропилена, метилэтилкетона и др.
- **Бензиновая фракция** (н.к. – 195 °С) применяется как компонент авто- и авиационного бензина (октановое число по исследовательскому методу составляет 87–93).
- **Дизельные фракции** (195–280 °С) могут использоваться как компонент дизельного топлива с цетановым числом 40–45; $t_{\text{зас}} = -55$ °С.
- **Фракция 280–420 °С** используется как сырье для производства технического углерода.
- **Тяжелый газойль** (фракция выше 420 °С) – компонент котельного топлива.





В качестве **сырья** используется:

- вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава (350-500 °С);
- газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства.

Главный фактор в направлении совершенствования технологии (инженерное оформление+катализаторы) – перевод установок с керосино-газойлевых фракций на вакуумный газойль, далее смесь прямогонного вакуумного газойля с утяжеленными фракциями замедленного коксования.
полупродукты



ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Современная тенденция – утяжеление сырья, поэтому в переработку вовлекают:

- глубоковакуумные газойли с температурой конца кипения 540-620 °С;
- остаточное сырье: мазуты, гудроны, их смеси с дистиллятным сырьем без или после предварительного облагораживания гидроочисткой, деасфальтизацией или деметаллизацией.

Основная задача – снижение выхода кокса при сохранении высоких выходов бензина и жирного газа при переработке утяжеленного сырья.



СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Гидрогенизационная очистка позволяет:

- существенно снизить содержание сернистых, азотистых соединений во всех жидких продуктах;
- существенно уменьшить содержание металлов, что снижает расход катализаторов;
- увеличить выход целевых (более высокого качества) продуктов и снизить выход газойлей и кокса;
- полициклические арены и смолы подвергаются частичному гидрокрекингу, снижается коксообразование на катализаторе, возрастает срок его службы.

Перегонка и термические методы очистки: металлы могут попадать в ВГ при перегонке вследствие летучести органических соединений металлов и уноса жидкости. Вакуумную перегонку сочетают с легким крекингом (предварительная термическая обработка при 340-510 °С с последующим контактированием в зоне осаждения с растворителем - металлические примеси осаждаются и коагулируют).

Деасфальтизация тяжелых остатков пропаном или бутаном. Деасфальтизат могут смешивать с другими видам сырья.

Очистка ВГ селективными растворителями (например, фурфуролом).

Адсорбционная очистка на бокситах, отбеливающей глине, гранулированном коксе.

Очистка серной кислотой (промывка 10% H_2SO_4) с применением электроосадителя для отделения гудрона и отработанной щелочи.

НОВАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

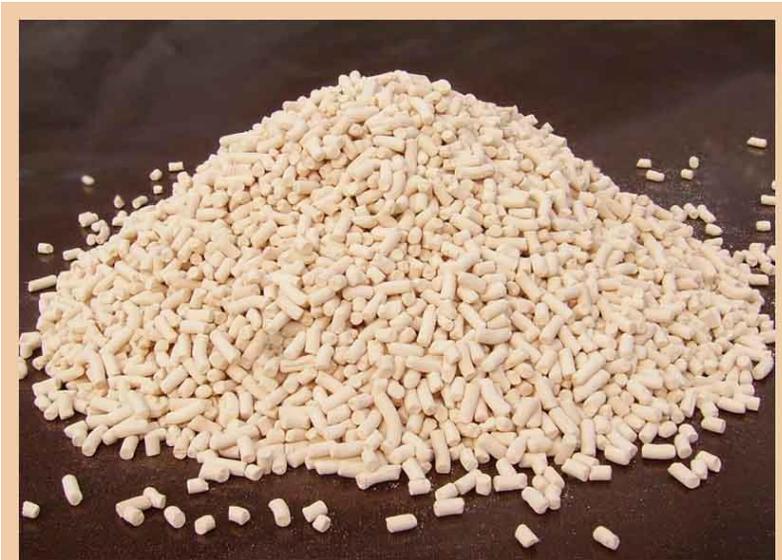
- (до 2007 г.) ограничения по содержанию серы (до 20-50ppm) в бензинах, дизельных топливах – **пред- и постгидроочистка** в процессе КК.
- (после 2007 г.) содержание серы менее 10 ppm в бензинах и дизельном топливе и бензола менее 0,5 ppm в бензиновых фракциях – **снижение роли КК в получении бензина** и компонентов ДТ.
- Современная тенденция – **получение сырья для нефтехимии** (ППФ, ББФ) – роль каталитического пиролиза.

КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

Включают следующие основные компоненты:

- матрица (носитель);
- активный компонент (цеолит);
- вспомогательные активные и неактивные добавки.

Цеолит (внешний вид)



Микросферические катализаторы крекинга (внешний вид)



КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

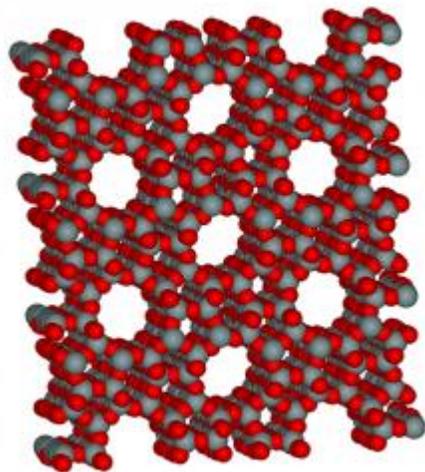
- **Матрица** выполняет функции носителя – поверхности, на которой диспергируют основной активный компонент – цеолит и вспомогательные добавки, а также функцию слабого кислотного катализатора первичного крекирования (синтетический аморфный алюмосиликат).
- Общая формула $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$



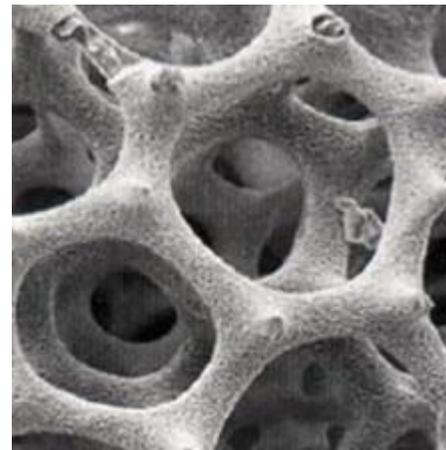
Алюмосиликат (внешний вид)

КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

- Активный компонент – **цеолит** – алюмосиликат с трехмерной кристаллической структурой.



Цеолит типа ZSM



Цеолит (микрофотография)

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

Для обеспечения максимального выхода целевых продуктов и минимального количества побочных, а также для достижения высоких технико-экономических показателей процесса катализатор крекинга должен иметь следующие основные свойства:

- ✓ высокую активность, определяющую большую глубину превращения исходного сырья при прочих равных условиях;
- ✓ высокую селективность, которая оценивается способностью катализатора ускорять реакции в требуемом направлении и снижать скорость побочных реакций;
- ✓ стабильность активности, селективности и механических свойств (особенно важна в системах с кипящим слоем катализатора, где катализатор должен быть стойким к истиранию, растрескиванию и давлению вышележащих слоев, а также не должен изнашивать аппаратуру);
- ✓ высокую степень регенерации, характеризующуюся способностью быстро и многократно восстанавливать свою активность и селективность при окислительной регенерации без нарушения структуры и разрушения частиц.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

Ведущие мировые производители катализаторов и добавок для процессов каталитического крекинга:

- Grace Catalysts Technologies
- Albemarle
- BASF SE
- Honeywell UOP
- Criterion Catalysts & Technologies (Shell) SINOPEC Catalyst Company
- Johnson Matthey
- Petro-HAIHUA
- Akzo-Nobel
- Engelhard

Источник: <https://pronpz.ru/ustanovki/fcc-catalysts.html>

Akzo-Nobel

Applications

Catalyst name	Feedstocks	Products	Product features
Access	HN, R	MLY, MBC, MDG	Metals tol., high stability
Advance	GO, R	MG, MDG, MC	Metals tol., high act with octane
Artec	ALL	MUCO, MDG	Middle distillate maximization
Centurion	R	MC	Max metals tol. high stability
Centurion—max	HNR	MC	Max Ni tol., low ΔC high stability
Cobra	ALL	MOB, MDG, MBC	Metals tol.—max. prod. value in OB mode
Conquest	ALL, R, HN	MG, MBC, MDG	Metals tol. max conv + stability
Conquest HD	ALL, R, HN	MG, MBC, MDG	Metals tol., reduce cat losses, opacity
Eclipse	ALL, R, HN	MIO, MO, MBC, MDG	Maximum isomerization
Foc	HR	MOB	Max throughput with resid
Horizon	HN, R	MOB, MBC	High conv with resid
Vision	HR	MOB, MO	Increase motor octane

Catalysts and Chemicals Industries Co. Ltd.

Applications

Catalyst name	Feedstocks	Products	Product features
HMR	GO, R	MOB, MBC	High liq. yield with minimum dry gas and coke
BLC	GO, R	MOB, MBC	High liq. yield with minimum dry gas and coke
STW	R	MOB, MBC, MDG, MC	Metals tol. and high stability
DCT	GO, R	MOB, MBC, MDG	Metals tol. and high stability
ACZ	HR	MOB, MBC	Metals tol., high stability

Davison, W. R. Grace & CO.

Applications

Catalyst name	Feedstocks	Products	Product features
Atlas	A	MBC	High stability and activity
Aurora	A	MBC	High stability and activity
GDS	A	MBC	Selective bottoms cracking
Orion	A	MDG, MC	Low coke, high activity
Polaris	GO, R	MBC	Maximum bottoms conv.
Spectra	A	MDG, MC	High activity, sel. botoms conversion
XPD	GO	MO, MBC	Max. olefins, high activity
Vanguard	GO, R	MDG, MC	High activity

РОССИЙСКИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА



Предприятие	Марка катализатора	Назначение катализатора	Состав			
			алюмо-кельмо-либденовый	алюмоко-бальтмо-либденовый	цеолит-ный/алюмо-мосиликат-ный	активный оксид алюминия
Стерлитамакский завод катализаторов, Ишимбайский завод катализаторов	PK 222M	ГО нефтяных фракций	•	–	–	•
	PK 231M	ГО среднестиллятных фракций	•	•	–	•
	PK 242M	ГО остаточных фракций, парафинов	•	•	–	•
	PK 442M	ГО сырья каталитического крекинга	–	•	–	•
	PK 438M	ГО среднестиллятных и масляных фракций	•	–	–	•
	PK 720M	ГО дизельных фракций	•	–	–	•
Катализаторы крекинга						
Газпромнефть-Омский НПЗ	Бицеолитный катализатор марки А	Катализатор крекинга	–	–	•	–
	Бицеолитный катализатор марки Б		–	–	•	–
	Бицеолитный катализатор марки М		–	–	•	–
	Бицеолитный катализатор марки Н		–	–	•	–
	Моноцеолитный микросферический катализатор		–	–	•	–
Стерлитамакский завод катализаторов, Ишимбайский завод катализаторов	Октифайн	Микросферический катализатор крекинга	–	–	•	–
	Адамант Супер	Гранулированный катализатор крекинга	–	–	•	–
	Адамант Экстра		–	–	•	–

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ НА РЫНКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В РОССИИ: КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА



КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ



*бензиновые, керосиновые, дизельные, вакуумные фракции термического крекинга, висбрекинга, коксования, пиролиза, каталитического крекинга и др. процессов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

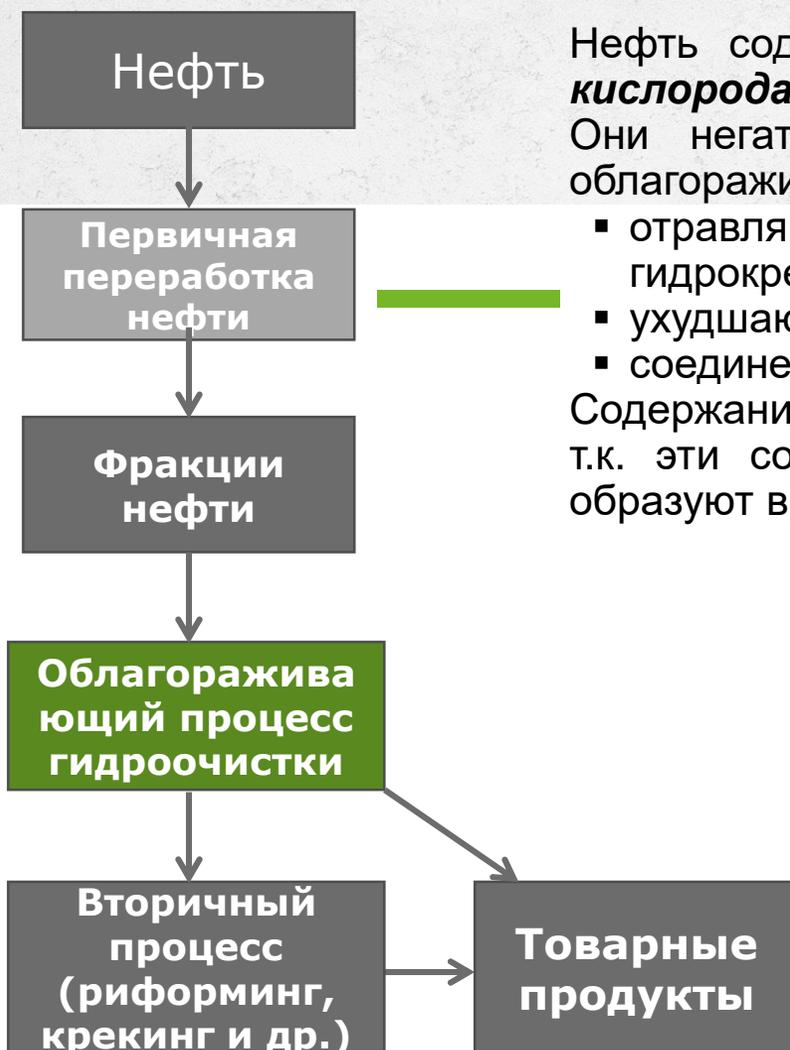
Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

- Гидроочистка топливных фракций;
- Гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов, нефтяных остатков).

Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

- Селективный гидрокрекинг нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения ОЧ автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;
- Легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для подготовки сырья каткрекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафинов в бензинах.
- Глубокий гидрокрекинг дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;
- Гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

ГИДРООЧИСТКА ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ



Нефть содержит в своем составе значительное количество соединений **серы, азота и кислорода**.

Они негативно влияют на последующие стадии переработки нефти (углубляющие и облагораживающие процессы), т.к.:

- отравляют катализаторы процессов каталитического риформинга, каталитического крекинга, гидрокрекинга, изомеризации и др.;
- ухудшают качество и снижают выход целевых продуктов;
- соединения серы являются коррозионно-активными.

Содержание серы и кислорода в товарных топливах ограничено нормативными документами, т.к. эти соединения приводят к разрушению элементов двигателя и топливной системы; образуют вредные для здоровья выхлопные газы; снижают мощность двигателя.

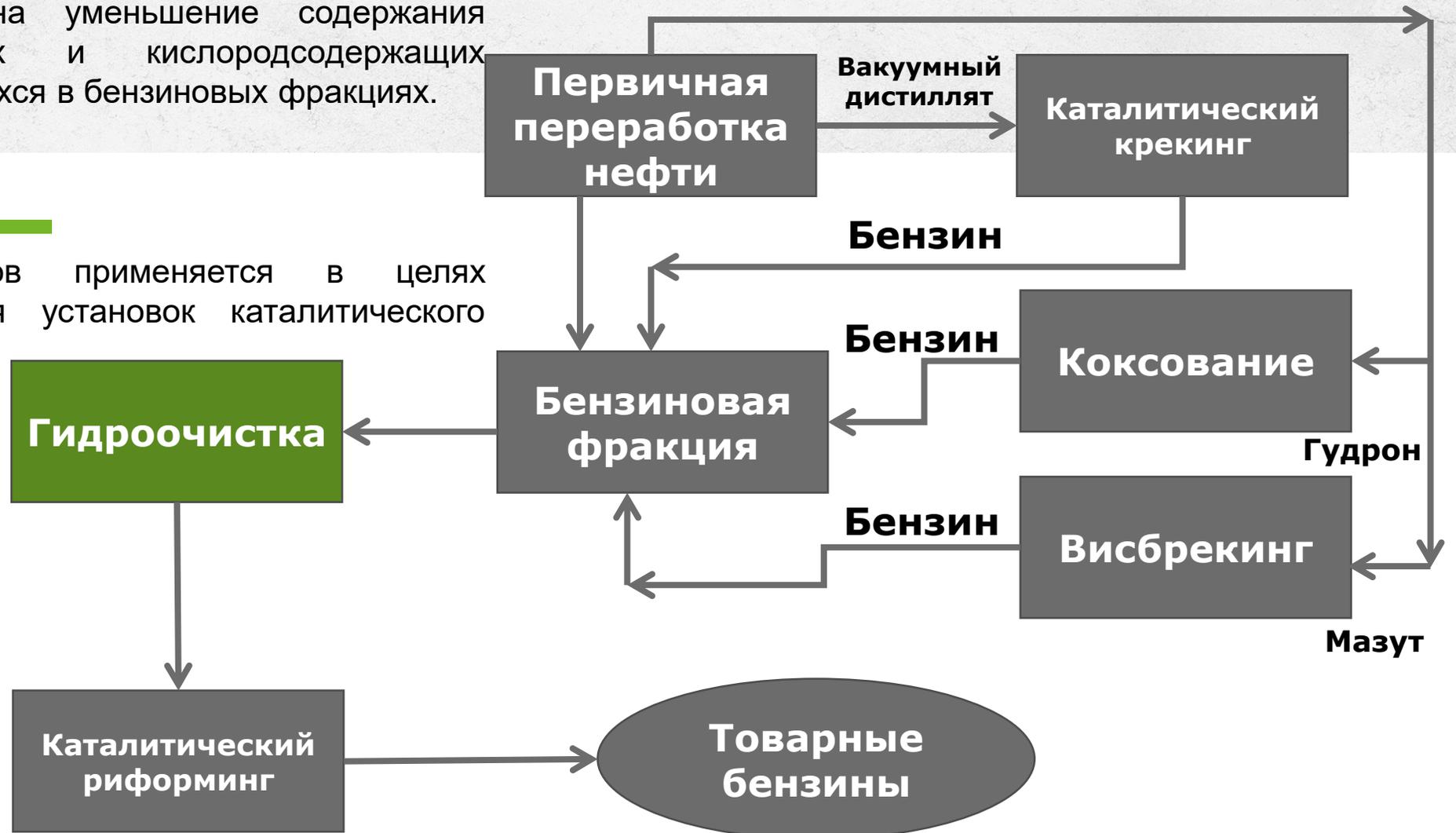
Гидроочистка применяется с целью:

- подготовки сырья для процессов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации и т.д.;
- получения товарных малосернистых бензинов, реактивных и других видов топлив.

НАЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВ

Процесс направлен на уменьшение содержания сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, содержащихся в бензиновых фракциях.

Гидроочистка бензинов применяется в целях подготовки сырья для установок каталитического риформинга.

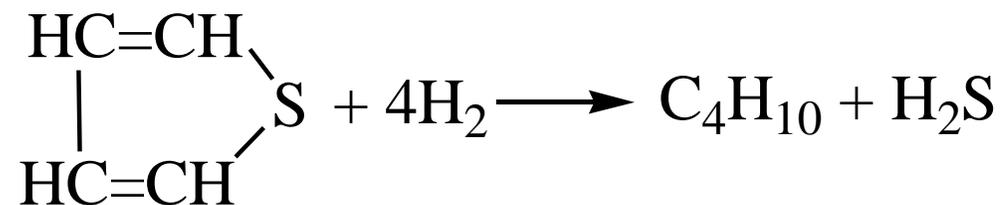
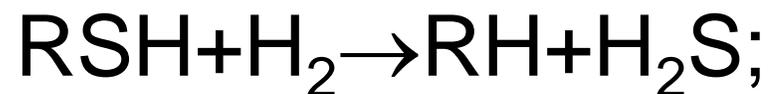


ПРОЦЕССЫ ГИДРОКРЕКИНГА И ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

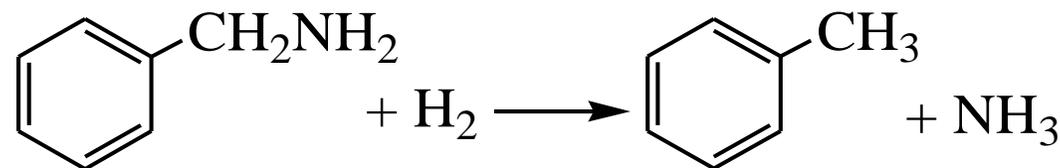
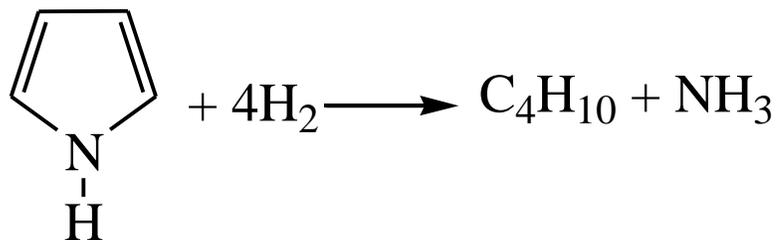
- **Гидрокрекинг** позволяет перерабатывать тяжелые фракции в дизельное топливо, керосин, бензин, базовые масла, с применением водорода. Принципиальное отличие ГК от КК – наличие и высокое давление H_2 (до 300 атмосфер). Чем выше давление, тем выше конверсия сырья, что позволяет сразу получать гидроочищенные продукты (до 60% ДТ, до 15% БФ, авиакеросин, базовые масла).

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХОДЕ ГИДРООЧИСТКИ

- Гидрогенолиз сероорганических соединений:



- Гидрогенолиз азоторганических соединений:



При гидрообессеривании наиболее реакционно-способными являются **меркаптаны, сульфиды, дисульфиды**.

Устойчивость сернистых соединений возрастает в ряду:

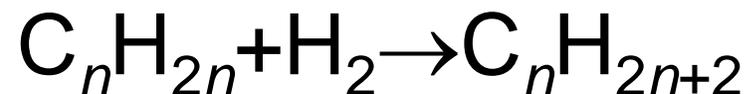
меркаптаны < дисульфиды < сульфиды < тиофены

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХОДЕ ГИДРООЧИСТКИ

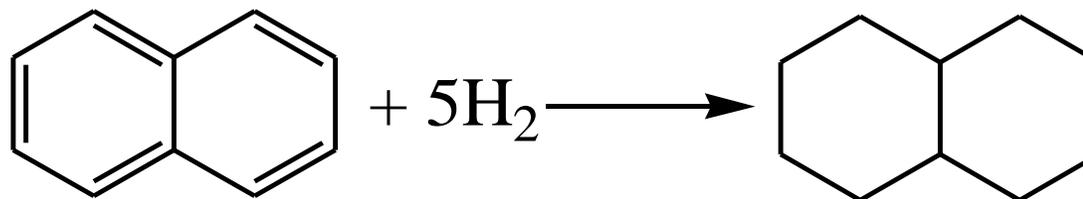
Удаление кислородсодержащих соединений:



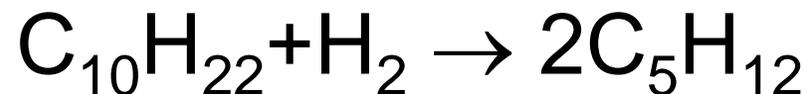
Гидрирование ненасыщенных соединений:



Гидрирование ароматических:



Гидрокрекинг:



КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В состав катализаторов гидроочистки входят компоненты:

- **платина, палладий, кобальт, никель, молибден, вольфрам** (в форме оксидов и сульфидов);
- оксиды или сульфиды металлов VI группы Mo, W иногда Cr.
- термостойкий носитель с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью (**оксид алюминия, алюмосиликат, цеолит**).



Катализатор гидроочистки дизельных фракций **НК-232** (Новокуйбышевский завод катализаторов)



Катализатор гидроочистки дизельных фракций **НК-233** (Новокуйбышевский завод катализаторов)

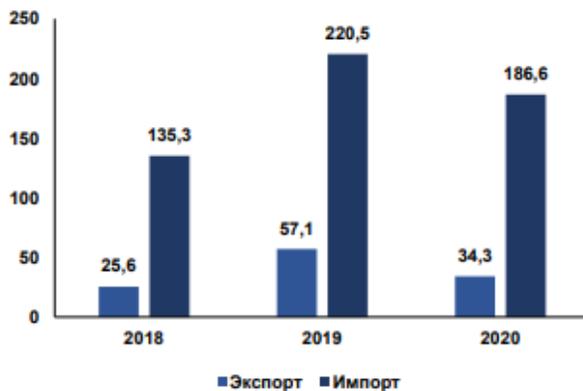


Катализатор **ИК-ГО-1** для глубокой гидроочистки дизельных топлив (Институт катализа СО РАН)

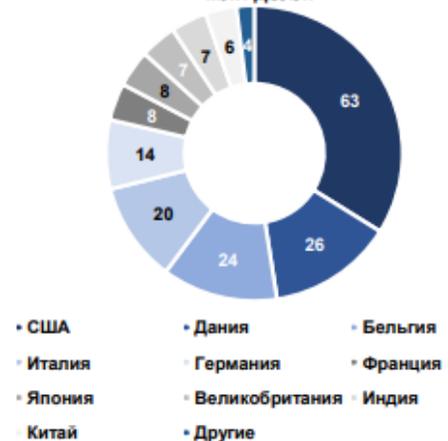
ХАРАКТЕРИСТИКА РОССИЙСКОГО РЫНКА КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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



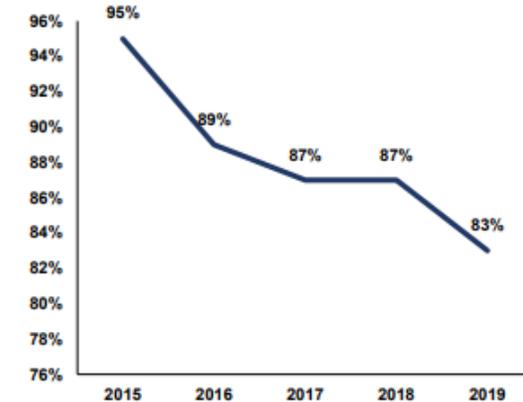
Основные страны — экспортеры катализаторов в Россию в 2020 году, млн долл.



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



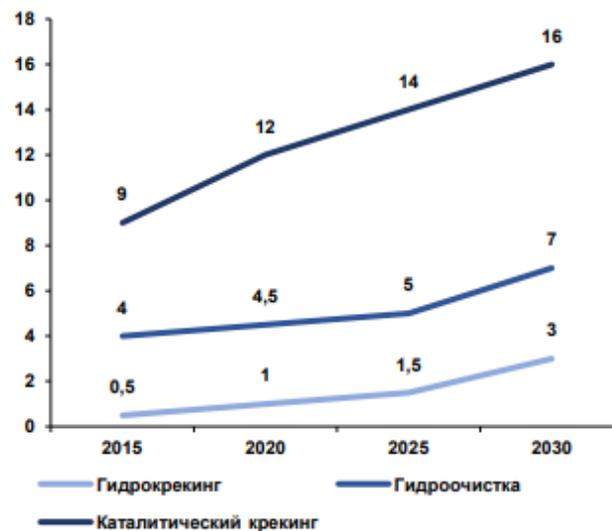
Доля импорта катализаторов крекинга, гидроочистки и гидрокрекинга в России, %



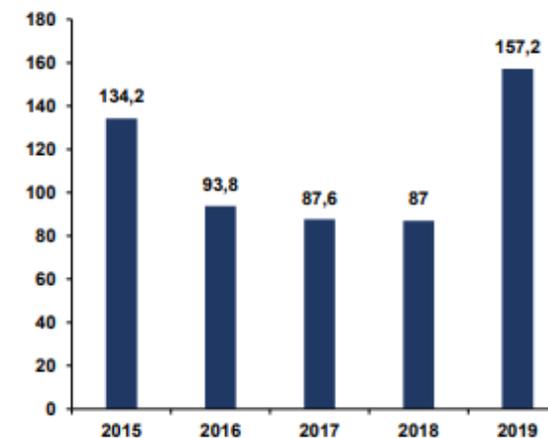
ХАРАКТЕРИСТИКА РОССИЙСКОГО РЫНКА КАТАЛИЗАТОРОВ

**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

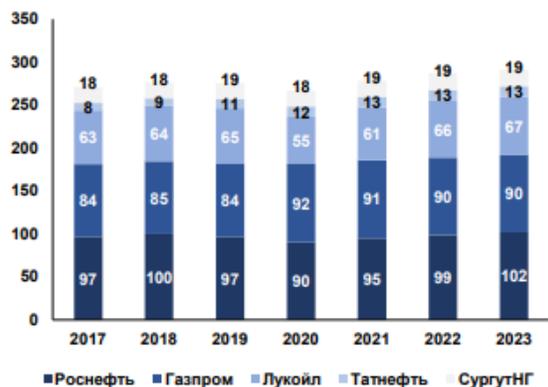


Объем рынка катализаторов крекинга,
гидроочистки и гидрокрекинга в России,
млн долл.

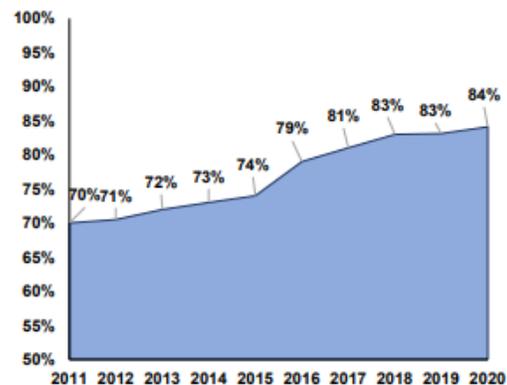


ДРАЙВЕРЫ СПРОСА НА КАТАЛИЗАТОРЫ В РОССИИ

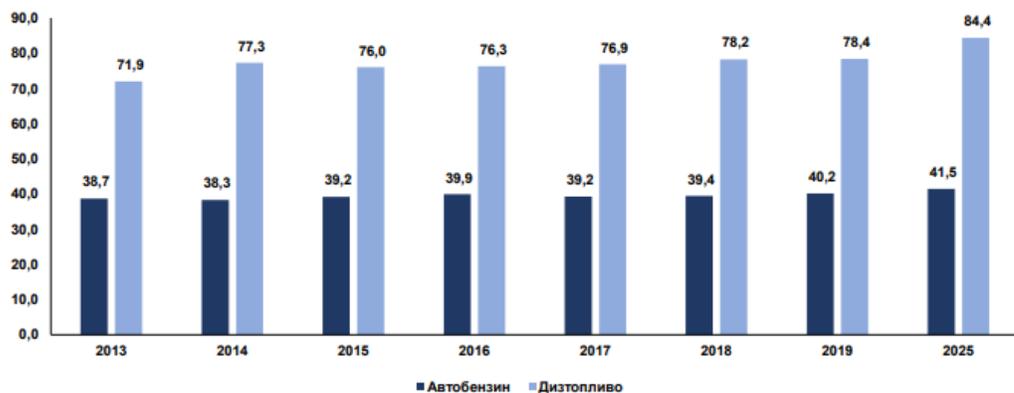
Производство нефтепродуктов крупнейшими нефтегазовыми компаниями в России, млн т



Глубина переработки нефти в России, %



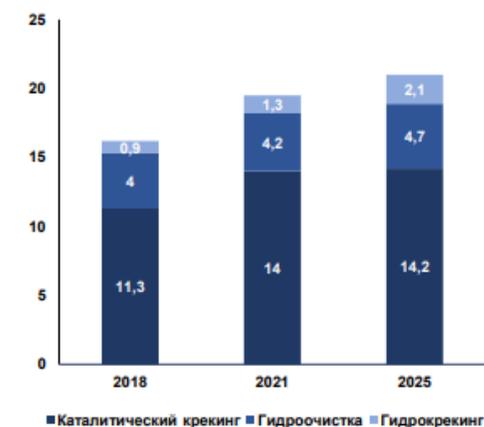
Производство автобензина и дизтоплива в России, млн т



Капитальные затраты на строительство и модернизацию НПЗ, млрд руб.

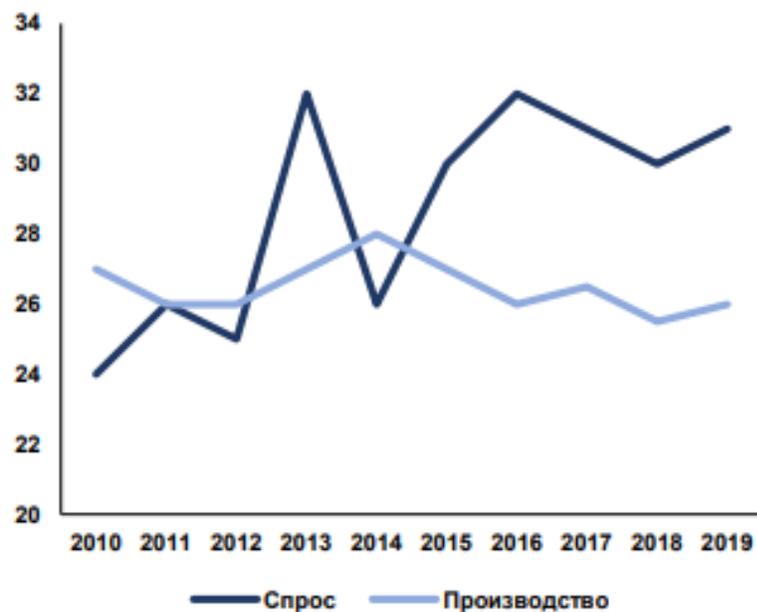


Мощности вторичных процессов нефтепереработки в РФ, млн т/год

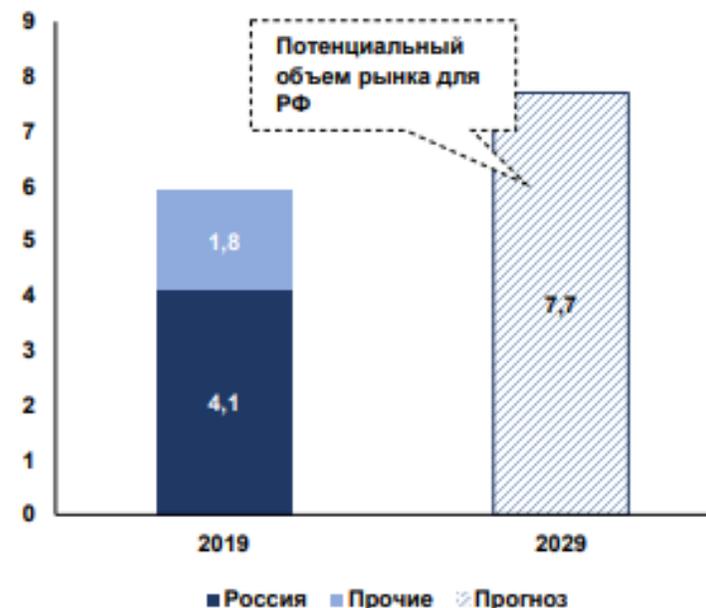


ЭКСПОРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РОССИЙСКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ И ДРУГИХ СТРАНАХ СНГ

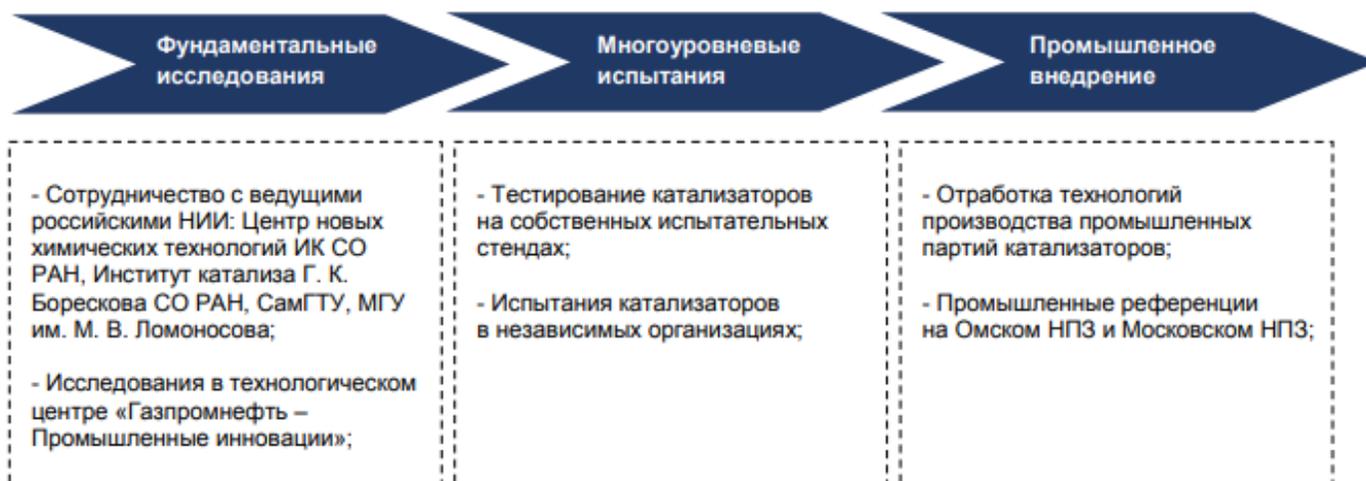
Производство и потребление
нефтепродуктов в Центральной Азии, млн т



Структура импорта нефтепродуктов
Центральной Азии, млн т



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				+

ВЫВОДЫ

1. Спрос на катализаторы в России растет, и к 2030 году увеличится на 50% до 26 тыс. т в год.
2. 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.
3. 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.
4. Строительство катализаторного завода в Омске компанией «Газпромнефть — Каталитические системы» — это крупнейший проект в России по созданию нового производства отечественных катализаторов.

ПРОДОЛЖЕНИЕ МОДЕРНИЗАЦИИ НПЗ РОССИИ

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

ВОПРОСЫ

