

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности



Обзор рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России

Москва
октябрь, 2018

Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: <http://www.infomine.ru/research/18/584>

Общее количество страниц: 57 стр.

Стоимость отчета – 48 000 рублей

Этот отчет был подготовлен экспертами ООО «ИГ «Инфомайн» исключительно в целях информации. Содержащаяся в настоящем отчете информация была получена из источников, которые, по мнению экспертов ИНФОМАЙН, являются надежными, однако ИНФОМАЙН не гарантирует точности и полноты информации для любых целей. Информация, представленная в этом отчете, не должна быть истолкована, прямо или косвенно, как информация, содержащая рекомендации по инвестициям. Все мнения и оценки, содержащиеся в настоящем материале, отражают мнение авторов на день публикации и подлежат изменению без предупреждения. ИНФОМАЙН не несет ответственность за какие-либо убытки или ущерб, возникшие в результате использования любой третьей стороной информации, содержащейся в настоящем отчете, включая опубликованные мнения или заключения, а также последствия, вызванные неполнотой представленной информации. Информация, представленная в настоящем отчете, получена из открытых источников либо предоставлена упомянутыми в отчете компаниями. Дополнительная информация предоставляется по запросу. Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения ИНФОМАЙН либо тиражироваться любыми способами.

Copyright © ООО «ИГ «Инфомайн»».

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	8
ВВЕДЕНИЕ.....	10
1. Виды ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты, их сравнительная характеристика	12
2. Технология производства ванадиевых катализаторов и используемое в промышленности сырье	14
2.1. Технология производства	14
2.2. Используемое в промышленности сырье, основные поставщики сырья .	16
3. Регенерация отработанных ванадиевых катализаторов	18
4. Производство ванадиевых катализаторов для выработки серной кислоты в России	20
4.1. Динамика производства в 2013-2018 гг.....	20
4.2. Краткая характеристика крупнейших предприятий-производителей.....	21
4.2.1. АО «ТЕХМЕТАЛЛ-2002» (г. Кировоград, Свердловская обл.).....	21
4.2.2. АО «Самарский завод катализаторов» (пос. Новосемейкино, Самарская обл.)	28
5. Внешнеторговые операции с ванадиевыми катализаторами для производства серной кислоты в РФ в 2015-2018 гг.....	33
5.1. Импорт	34
5.2. Экспорт	36
5.3. Краткая характеристика крупнейших компаний-поставщиков катализаторов для производства серной кислоты на российский рынок	37
5.3.1. MECS Inc. (США)	37
5.3.2. HALDOR TOPSOE (Дания)	40
5.3.3. BASF (Германия)	43
6. Ценовой анализ российского рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в 2013-2018 гг.....	45
7. Потребление ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России	48
7.1. Баланс производства-потребления в 2013-2018 гг.....	48
7.2. Структура рынка по предприятиям	50
7.3. Текущее состояние и перспективы развития основных потребляющих отраслей	51

8. Прогноз производства и потребления ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России на период до 2025 г. 54

Приложение 1. Адресная книга основных российских компаний-производителей ванадиевых катализаторов **55**

Приложение 2. Адресная книга основных российских компаний-потребителей ванадиевых катализаторов **56**

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1: Сравнительная характеристика ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты
- Таблица 2: Основные поставщики сырья для производства ванадиевых катализаторов в РФ
- Таблица 3: Ориентировочный состав отработанных ванадиевых катализаторов некоторых металлургических заводов, % масс.
- Таблица 4: Производство ванадиевых катализаторов для выработки серной кислоты в России по предприятиям в 2013-2018 гг., т
- Таблица 5: Технические характеристики катализаторов, выпускаемых АО «Техметалл-2002» (ТУ 48-0323-6-90 с изм. 1,2,3)
- Таблица 6: География экспорта ванадиевых катализаторов производства АО «Техметалл-2002» в 2013-2018 гг., т
- Таблица 7: Основные потребители катализаторов производства АО «Техметалл-2002» в 2004-2018 гг.
- Таблица 8: Некоторые финансовые показатели АО «Техметалл-2002» в 2009-2016 гг., млн руб.
- Таблица 9: Технические характеристики катализаторов, выпускаемых АО «Самарский завод катализаторов» (ТУ 2175-001-48136499)
- Таблица 10: Форма и размеры зерна катализаторов окисления сернистого газа, выпускаемых АО «Самарский завод катализаторов»
- Таблица 11: География экспорта ванадиевых катализаторов производства АО «СЗК» в 2013-2017 гг., т
- Таблица 12: Основные потребители катализаторов производства АО «СЗК» в 2004-2018 гг.
- Таблица 13: Некоторые финансовые показатели АО «СЗК» в 2009-2016 гг., млн руб.
- Таблица 14: Российский импорт ванадиевых катализаторов
- Таблица 15: Российский импорт ванадиевых катализаторов
- Таблица 16: Российский импорт ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты по компаниям-производителям в 2013-2018 гг., т
- Таблица 17: Российские предприятия-импортеры ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в 2013-2018 гг., т
- Таблица 18: Российский экспорт ванадиевых катализаторов
- Таблица 19: Российский экспорт ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты по компаниям-производителям в 2013-2018 гг., т
- Таблица 20: Базовая информация о компании MECS Inc.
- Таблица 21: Серии катализаторов для производства серной кислоты, выпускаемые компанией MECS Inc.
- Таблица 22: Базовая информация о компании Haldor Topsoe
- Таблица 23: Серии катализаторов для производства серной кислоты, выпускаемые компанией Haldor Topsoe
- Таблица 24: Базовая информация о компании BASF

Таблица 25: Среднегодовые цены российского импорта катализаторов для производства серной кислоты по маркам и производителям в 2013-2018 гг., \$/кг

Таблица 26: Среднегодовые цены российского экспорта катализаторов для производства серной кислоты по маркам и производителям в 2013-2018 гг., \$/кг

Таблица 27: Баланс производства-потребления ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России в 2013-2018 гг., т, %

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1: Динамика производства ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в РФ в 2013-2018 гг., т
- Рисунок 2: Формы катализаторов, выпускаемых АО «Техметалл-2002»
- Рисунок 3: Динамика производства катализаторов АО «Техметалл-2002» в 2004-2018 гг., т
- Рисунок 4: Динамика объемов внешнеторговых операций с катализаторами для производства серной кислоты в РФ в 2013-2018 гг., т
- Рисунок 5: Динамика объемов поставок в Россию ванадиевых катализаторов, выпускаемых компанией MECS Inc., т, тыс. \$
- Рисунок 6: Динамика объемов поставок в Россию ванадиевых катализаторов, выпускаемых компанией Haldor Topsoe, т, тыс. \$
- Рисунок 7: Динамика объемов поставок в Россию ванадиевых катализаторов, выпускаемых компанией BASF, т, тыс. \$
- Рисунок 8: Динамика среднегодовых цен экспорта-импорта катализаторов для производства серной кислоты в РФ в 2013-2018 гг., \$/кг
- Рисунок 9: Динамика основных показателей российского рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в 2013-2018 гг., т
- Рисунок 10: Структура российского рынка ванадиевых сернокислотных катализаторов по компаниям в 2017 г., %
- Рисунок 11: Динамика производства серной кислоты в РФ в 2005-2018 гг., тыс. т
- Рисунок 12: Изменение структуры производства серной кислоты в РФ в 2010-2017 гг., %
- Рисунок 13: Структура производства серной кислоты в РФ по основным производителям в 2017 г., %
- Рисунок 14: Прогноз производства и потребления ванадиевых сернокислотных катализаторов в РФ на период до 2025 г.

АННОТАЦИЯ

Настоящий отчет является **первым изданием** готового исследования российского рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты.

Цель исследования – анализ российского рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты.

Объектом исследования являются ванадиевые катализаторы производства серной кислоты.

Работа является **кабинетным исследованием**. В качестве **источников информации** использовались данные Росстата, статистики ж/д перевозок и таможенной статистики РФ, базы внешнеторговых операций ООН UNdate, базы «Инфолайн», сайтов раскрытия информации эмитентов ценных бумаг, интернет-сайтов предприятий-производителей и потребителей катализаторов.

Хронологические рамки исследования: 2013-2017 гг.; прогноз – 2018-2025 гг.

География исследования: Россия.

Объем исследования: отчет состоит из 8 частей, содержит **57** страниц, в том числе **27** таблиц, **14** рисунков и **2** приложения.

Первая глава отчета посвящена описанию классификации ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты, их сравнительной характеристике.

Во второй главе дано описание технологии производства, основных сырьевых компонентов для производства катализаторов, а также даны направления поставок сырья.

Третья глава посвящена описанию процесса регенерации отработанных ванадиевых катализаторов.

В четвертой главе представлен анализ производства рассматриваемой продукции. В частности дана динамика производства (в том числе по предприятиям-производителям), описано текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-производителей.

В пятой главе отчета рассмотрены внешнеторговые операции с ванадиевыми катализаторами производства серной кислоты в России в 2013-2017 гг. и 1 пол. 2018 г. Исследованы объемы и направления поставок, дано краткое описание основных иностранных поставщиков.

Шестая глава посвящена ценовому анализу российского рынка в 2013-2017 гг. и 1 пол. 2018 г. В частности, приведены экспортно-импортные цены по поставщикам и видам продукции.

В седьмой главе рассмотрено потребление ванадиевых сернокислотных катализаторов в России: приведен баланс производства-потребления в 2013-2018 гг., структура рынка по основным игрокам, проанализировано текущее состояние и перспективы развития производства серной кислоты в России.

В восьмой главе представлен прогноз развития рынка на период до 2025 г.

В приложениях приведен список крупнейших компаний-производителей и потребителей ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты в России.

Целевая аудитория исследования:

- участники рынка ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты – производители, потребители, трейдеры;
- потенциальные инвесторы.

Предлагаемое исследование претендует на роль справочного пособия для служб маркетинга и специалистов, принимающих управленческие решения, работающих на рынке катализаторов.

ВВЕДЕНИЕ

Все промышленные методы синтеза серной кислоты включают несколько этапов. Первым этапом является получение диоксида серы окислением (обжигом) серосодержащего сырья (необходимость в этой стадии отпадает при использовании в качестве сырья отходящих газов, так как в этом случае обжиг сульфидов является одной из стадий других технологических процессов).

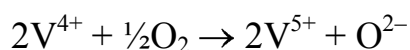
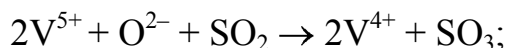
Следующий этап – превращение оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 . Этот окислительный процесс характеризуется очень высоким значением энергии активации, для понижения которой необходимо, применение катализаторов. Заключительная стадия – абсорбция (т.е. взаимодействие SO_3 с водой).

Вторая стадия производства серной кислоты – *окисление диоксида серы* – реализуется двумя способами, отличающимися методом окисления SO_2 – контактным (с использованием твердых катализаторов) и нитрозным (с применением оксидов азота).

Контактный способ, известный с 1900 г., применяется для производства концентрированной серной кислоты. Данным методом сейчас вырабатывается порядка 80% H_2SO_4 в мире. Он заключается в одностадийном или двухстадийном катализе, в результате чего 99,7% SO_2 переходит в SO_3 .

В настоящее время на современных предприятиях применяются ванадиевые катализаторы, вытеснившие платину и оксиды железа. Чистый оксид ванадия (V_2O_5) обладает слабой каталитической активностью, резко возрастающей в присутствии солей щелочных металлов, причем наибольшее влияние оказывают соли калия.

В ходе производства серной кислоты контактным методом диоксид серы, очищенный от контактных ядов (в частности, соединений мышьяка) и от взвешенных частиц, путем промывания в специальных башнях, а затем мокрой и сухой электрофильтрацией, обогащается кислородом и пропускается над катализатором. При этом активный компонент в условиях катализа находится в расплавленном состоянии. Схема окисления SO_2 в SO_3 может быть представлена следующим образом:



На первой стадии достигается равновесие; вторая стадия протекает медленно и определяет скорость процесса.

Выход SO_3 в виде белого тумана составляет 99%. В башенном абсорбере SO_3 реагирует с концентрированной H_2SO_4 с образованием пиросерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Из этого соединения путем контролируемого разбавления водой получают либо чистую (бесцветную 100%-ную) серную кислоту, либо концентрированные водные растворы H_2SO_4 .

Ванадиевые катализаторы (ВК) применяются в производстве серной кислоты с 1937 г. Количество их на каждом предприятии определяется производительностью, т. е. **на 1 т суточного выпуска кислоты необходимо**

иметь в контактном аппарате 100 кг катализатора, содержащего 10% V_2O_5 .

Срок службы катализаторов составляет 1-2 года на верхних полках контактного аппарата и 4-5 лет – на нижних слоях. Снижение каталитической активности происходит:

- вследствие перехода значительной части ванадия в четырехвалентное состояние;
- изменения пористой структуры носителя при нарушении теплового режима работы катализатора;
- в результате накопления контактных ядов – мышьяка, сульфата железа (II), тумана серной кислоты;
- потери части ванадия в виде летучих соединений, образующихся с некоторыми компонентами газа при некачественной газоочистке.

1. Виды ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты, их сравнительная характеристика

Разнообразие сырья и усовершенствования технологии производства кислоты и ванадиевых катализаторов обусловили использование различных типов ВК. Обычно катализатор называют сокращенно начальными буквами элементов, соединения которых входят в его состав. Различают:

1) *Барий-алюминий-ванадиевый катализатор* (БАВ) соответствует формуле $nV_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot mKCl$ и содержит: 8% V_2O_5 ; 11% K_2O ; 35% SiO_2 ; 28% BaO ; 4% Al_2O_3 ; 5% KCl и 9% прочих соединений (в массовых долях).

2) *Сульфованадат-диатомитовая контактная масса* (СВД) содержит: 6-7% V_2O_5 ; 9-10% K_2O ; 56-62% SiO_2 ; 2-3% CaO ; не более 5% ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$); 18-19% – сульфаты (в пересчете на SO_3).

3) *Сульфованадат на силикагеле* (СВС) содержит: 8% V_2O_5 ; 12% K_2O ; 55-60% SiO_2 ; менее 3% Al_2O_3 ; 10-15% – сульфаты (в пересчете на SO_3).

4) *Катализаторы ИК-1-6* (разработка «Института катализа им. Борескова») содержат: 9% V_2O_5 ; 30% K_2SO_4 ; 55-60% SiO_2 . Его новейшая модификация – новое поколение высокоэффективных катализаторов ИК-1-6М освоено в АО «Самарский катализаторный завод» в 2003 г.

5) *Катализатор кипящего слоя* (КС) содержит: 7% V_2O_5 ; 7% K_2O ; 4-6% Al_2O_3 ; 55-60% SiO_2 ; 16% – сульфаты (в пересчете на SO_3). В процессе работы он истирается и уносится в виде пыли.

Все перечисленные катализаторы содержат активный компонент – пятиокись ванадия, промотированную соединениями щелочных металлов, в основном оксидом калия, и носитель – SiO_2 .

В нашей стране выпускаются 3 типа сернокислотных ванадиевых катализаторов: СВД, СВС и ИК. Из них катализатор СВД наиболее дешев, при этом он достаточно прочен и превосходит по термостойкости многие другие контактные массы. Зарубежными аналогами катализатора СВД являются следующие марки катализаторов: 04-110 (BASF), VK-38 (Haldor Topsoe), CS-110, Lp-110 (Monsanto).

Сравнительная характеристика катализаторов представлена в таблице 1.

Таблица 1: Сравнительная характеристика ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты

Показатель	СВД (КД)	СВД (К-Д,К)	СВНТ	ИК-1-6
Температура зажигания, °С	420	385	405	365
Максимальная температура, °С				
эксплуатации	620	620	620	620
кратковременная	640	640	640	700
Каталитическая активность, %				
при t 420°С	20-25	50-55	30-35	50-55
при t 485°С	83	83	83	85

Источник: обзор специализированной литературы

По условиям эксплуатации катализаторы марок СВД рекомендованы для применения на всех полках контактных аппаратов, как с одинарным, так и с двойным контактированием.

Катализаторы СВНТ, ИК-1-6 эффективно применять на нижних полках контактного аппарата (в области низких температур).

Стабильность свойств катализаторов марок СВД при эксплуатации в жестких условиях predetermined использованием природного диатомита и специфичной технологией получения комбинированного носителя, для которого характерно сохранение твердого высокопрочного каркаса диатомита и высокое содержание активного аморфного кремнезема пористой полидисперсной структуры.

В случае традиционной совместной загрузки диатомитовых и силикагельных катализаторов рекомендуется комбинирование катализатора СВД (КД) на первых слоях и ИК-1-6 на вторых слоях.

Комбинирование различных марок диатомитовых катализаторов стандартного СВД (КД) и низкотемпературного СВНТ продолжительное время и успешно практикуется на серноокислотных установках. Кроме того, освоены и апробированы в промышленных условиях катализаторы СВД (К-Д, К) с цезиевым промотором. Катализатор марки СВД(К-Д, К) может успешно применяться для загрузки на все слои аппаратов одинарного или двойного контактирования.

Следует отметить, что при нагревании ванадиевого катализатора выше 650°C во время применения в контактном аппарате активность его сравнительно быстро снижается. Причины этого точно не установлены. По-видимому, при перегревании изменяется структура катализатора, уменьшаются его пористость и активная поверхность. Кроме того, при повышении температуры выше 650°C , возможно, происходит взаимодействие калия с кремнеземом носителя, в результате чего разрушается активный комплекс $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и выделяется V_2O_5 .

В дальнейшем разработка катализаторов, активных в широком диапазоне температур, позволит повысить конечную степень превращения SO_2 , уменьшить выбросы диоксида серы в окружающую среду, перерабатывать газы с повышенной концентрацией SO_2 (9-13%) и избежать комбинированной загрузки реактора высокотемпературными и низкотемпературными катализаторами.

Таким образом, одним из основных направлений развития серноокислотного производства является усовершенствование существующих и создание новых катализаторов.

2. Технология производства ванадиевых катализаторов и используемое в промышленности сырье

2.1. Технология производства

Вообще для приготовления катализаторов применяют различные методы – осаждение из растворов, пропитку, смешение (например, в случае смешанных катализаторов), сплавление с последующим выщелачиванием неактивной части (скелетные катализаторы) и т.д.

Многие катализаторы перед использованием подвергают специальной обработке – активации, во время которой происходит образование активного вещества (например, металла в высокодисперсном состоянии в результате восстановления окислов) и формирование пористой структуры.

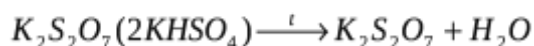
С целью стабилизации высокодисперсного состояния или экономии активного вещества (например, платину) распределяют на поверхности носителя. В качестве носителей используют различные вещества, устойчивые в условиях процесса, например окись алюминия, силикагель, синтетические и природные силикаты, активные угли и др. Носители могут оказывать влияние на каталитические свойства, и для промышленных катализаторов выбор носителя имеет большое значение.

Для приготовления *бариевого алюмованадиевого катализатора (БАВ)* смешивают при нагревании до 70°C щелочной раствор ванадата калия KVO_3 с раствором калийного силиката $K_2O \cdot nSiO_2$ (жидкое калиевое стекло). В полученную смесь медленно добавляют при непрерывном перемешивании солянокислый раствор треххлористого алюминия $AlCl_3$ и водного раствора хлористого бария $BaCl_2$. Выпадающий белый хлопьевидный осадок отфильтровывают на фильтр-прессе, затем отжимают на гидравлическом прессе до содержания в нем влаги 40-45%. Полученную влажную массу формируют в виде таблеток, гранул или колец. Заформованную массу сушат до содержания в ней влаги 15% в течение 30 ч, постепенно увеличивая температуру от 60 (в начале) до 115°C (в конце сушки). В сухой ванадиевой контактной массе БАВ содержится ванадия в пересчете на V_2O_5 7-8%. Насыпной вес гранулированного катализатора примерно 450-500 г/л.

Приготовленный катализатор обрабатывают (насыщают) сернистым газом. Этот процесс следует вести осторожно, так как он сопровождается значительным выделением тепла и возможен перегрев катализатора, что приводит к спеканию контактной массы и потери ею активности. Для устранения перегрева контактной массы насыщение ведут слабым сернистым газом, содержащим не более 0,5% SO_2 . При насыщении образуются сульфаты, выделяется хлор, катализатор приобретает желтоватую окраску, насыпной вес его возрастает до 600-650 г/л, а объем при этом несколько уменьшается. Катализатор насыщают сернистым газом чаще всего на заводах в контактных аппаратах.

Для приготовления **ванадиевого катализатора СВД (сульфо-ванадато-диатомовый)** исходными материалами служат диатомит – инфузорная земля, пятиокись ванадия, гипс и бисульфат калия. Их измельчают в шаровых мельницах, смешивают в смесителях с небольшим количеством воды до пастообразного состояния, затем массу формуют в виде гранул или колец.

Заформованный катализатор подсушивают и прокаливают при 500-700°C. При этом он теряет воду, а бисульфат калия KHSO_4 переходит в пиросульфат калия:



который с V_2O_5 образует активный комплекс.

Приготовленный катализатор не требует насыщения сернистым газом. Он обладает высокой механической прочностью. Гранулы ванадиевого катализатора СВД имеют светло-коричневый цвет, их средний диаметр 3,5 мм, насыпной вес 570-600 г/л. Катализатор СВД формуют также в виде колец с внешним диаметром 8-12 мм, внутренним диаметром 2,5-4,5 мм и высотой кольца 8-12 мм.

Для переработки газов повышенной концентрации (10-11% SO_2) был разработан катализатор ТС (термостабильный), более устойчивый к термической инактивации, чем СВД. В качестве носителя используется модифицированный диатомит. Существует трубчатый катализатор СВД с пониженным гидравлическим сопротивлением.

Стремление повысить активность при низких температурах привело к разработке **катализатора СВС и катализатора Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК-1-6)**. Они производятся с использованием в качестве носителя охлажденного силикагеля при применении гидратированного пятиоксида ванадия по несколько отличающимся между собой технологическим схемам. Применение этих катализаторов при концентрации газа 8-9% SO_2 позволяет снизить температуру на входе в I слое катализатора до 405-410°C.

Сейчас для окисления сернистого ангидрида в серный в производстве серной кислоты применяются катализаторы ИК-1-6М (модернизированный), работающие в широком диапазоне температур – от 380 до 640°C в системах одинарного и двойного контактирования, а также в аппаратах нестационарного окисления SO^2 .

Также применяют **шариковый износостойчивый катализатор для работы во взвешенном слое**, разработанный в ЛТИ (СПбГТИ (ТУ)). Его получают пропиткой растворами ванадата и сульфата калия шарикового алюмосиликагеля с определенным содержанием Al_2O_3 и последующей термообработкой, при которой, в зависимости от температуры и содержания вводимого KNO_3 , создается определенная пористая структура.