

國外催化劑發展概況

(1) 綜 述

上海科技書情報研究所

国外催化剂发展概况

(1) 综述

*

上海科学技术情报研究所出版

科学书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.75 字数: 168,000

1974年8月第1版 1974年8月第1次印刷

印数: 1—4,900

代号: 151634·204 定价: 0.85元

(只限国内发行)

前 言

催化剂与化工生产具有密切的关系,据统计,约有 80% 的化学反应都与催化剂有关,化学工业的发展在很大程度上依赖于催化剂的开发。因此各国对催化剂的研制、生产都予以较大的重视,近几年来有了较快的进展。我国催化剂在解放初期还是空白点,六十年代随着石油化工的发展,从事催化剂研究和生产的队伍不断扩大,并在研制新型催化剂方面也取得了较大成绩。

为了配合我国石油化工的迅速发展,遵循毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,我们与市化工局一起,组织了高桥化工厂、吴泾化工厂、燎原化工厂、曙光化工厂、上海合成树脂研究所、上海化工研究院、上海石油化学研究所、复旦大学、上海化专、上海化工学院等单位的同志,在上海图书馆的热情支持下,查阅了近年来的有关文献,编译了《国外催化剂发展概况》一书,全书共分六册出版: 1. 综述; 2. 催化剂的应用; 3. 络合催化; 4. 合成氨、硝酸、硫酸、甲醇催化剂的进展; 5. 固体催化剂制备方法的进展; 6. 催化研究中的测试方法及其应用。以供从事有关科研、教学及生产部门的同志们参考。

由于我们水平有限,错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

1974. 3.

目 录

I. 绪言	(1)
II. 国外催化工业概况	(5)
国外催化剂生产和使用情况	(5)
国外催化剂生产组织情况	(9)
国外催化研究的体制情况	(12)
III. 催化工业的发展和动向	(17)
均一系催化反应的进展	(17)
均一系催化反应和非均一系催化反应的对比	(28)
均一系催化剂的固体化	(30)
高密度聚乙烯	(35)
气相法生产醋酸乙烯	(40)
合成沸石的发展	(44)
铂重整催化过程	(50)
歧化反应	(51)
酶和有机金属络合物的催化发展	(55)
高分子催化剂	(59)
催化剂制备方法的改进	(62)
新科学技术在催化领域中的应用	(65)
近年来新开发的一些催化过程	(66)
IV. 催化过程的开发和催化剂的评选	(72)
顺序	(72)
催化剂的选择	(77)
举例	(90)
载体的选择	(94)
V. 参考文献	(101)

I. 绪 言

催化现象由来已久,早在古代,人们就利用酵素制酒制醋,中世纪炼金术士用硝石作催化剂从事硫磺制硫酸,十三世纪发现硫酸能使乙醇产生乙醚,十八世纪利用氧化氮制硫酸,即所谓铅室法。一直到十九世纪初,由于催化现象不断发现,为了解释众多的催化现象,开始提出了“催化”这个名词,即一种具有所谓“催化力”的物质,它能促使反应进行,这种现象称为“催化”,而能起催化的物质称催化剂。当时对催化剂也下了一个定义,即一种物质能改变反应速度,但不影响化学反应系统的平衡状态,而本身在反应后又不发生变化的物质。此定义现在来看,似乎不够全面,但沿用至今,在很长的一段时间和一定的范围内还能概括许多化学催化的现象。

十九世纪西欧发生了产业革命,当时的科学技术有了很大的发展,例如对植物生长所需的肥料三大要素的认识,炸药在矿山、土木、铁道等方面的应用等等;同时由于人口激增,迫切要求粮食增产等原因,促使人们设想从大气中固定氮的研究——合成氨的开发研究。前前后后经历了半个世纪,终于在十九世纪末二十世纪初采用催化剂,建立了合成氨和硝酸的工业生产,为化肥工业奠定了可靠的物质基础。这些科学实验的成功,使人们看到了催化剂在化学工业中的重要作用。它的成功不是偶然的,一方面反映了当时生产和社会上的需要,另一方面也显示了劳动人民艰苦奋斗的结果,仅以确定合成氨氧化铁催化剂组成的这一项工作,据说就进行了 6,500 次试验,筛选了 2,500 多种催化剂^[1]。

由于它的成功,大大鼓舞了人们对催化剂这类新颖物质的开发研究,以满足社会上生产不断增长的需要。从此在化学工业领域中不断地结出丰硕的成果,例如催化合成醇、甲醛、人造液体燃料、食用油脂、高分子聚合物、乙炔衍生物等等,并且它的发展速度也越来越快。

二次世界大战后,化学工业基础原料发生了质的变化,从煤转向石油。由于石油原料具有一系列的优点,如利用率高,原料容易获得,加工简便等,这样为石油化学工业的发展提供了广阔的途径。它的发展速度是无可比拟的,到现在人们生活上的衣食住行问题(化肥、合成纤维、塑料、橡胶、医药和食品等)无不与石油化学工业发生密切的联系。并且这门工业的内容至今还在不断的充实和丰富。石油化工之所以能在短短的二十几年内获得如此巨大的进展,其中一个重要的因素,就是催化剂的广泛应用。可以这样说:人们目前可要设想利用化学反应得到预期产品,如果没有催化剂的参与就无法完成。只要我们浏览一下利用催化剂开发的化学工业(见表 I-1)就可见一斑。据报道目前 80%^[2]的化学反应都同催化剂发生联系,所以有人说:“没有催化剂就不能建立近代的化学工业”,并非言过其实。

催化剂在国民经济中所占的比重也是巨大的,据国外报导,美国通过催化作用直接间接提供出来的产品产值占总的工业产值的第六位^[3],每年达 100 亿美元左右,工业总产品中 18% 是同催化剂相联的^[4]。

催化剂在化学工业中的重要性具体表现如下:

(1) 广辟资源

化学工业的资源是不断变化的,从粮食、煤、石油以至于海洋、大气等,逐步演变,不断完善,而催化剂在其中起了很重要的作用。合成氨催化剂的发现,实现了人们从空气中固定氮的宿愿;硝酸生产催化过程的建立,使人们摆脱了对天然资源——智利硝石的束缚;基本有机原料如甲醇、乙醇、丙酮、丁醇等的直接催化合成,减少了工业用粮和对天然物质的依赖;至于合成纤维、合成塑料、合成橡胶等的重要性那更不言而喻了。催化剂的应用为人类生产活动提供了广阔的天地。

表 I-1 利用催化剂所开发的主要化学工业

过 程 名 称	化 学 反 应 或 制 造	主 要 的 催 化 剂	备 注
合成氨	氮	铁系	1910 年开发
接触法制硫酸	从 SO_2 制 SO_3	V_2O_5	
硝酸	从氮氧化为 NO	铂系	
合成甲醇	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	ZnO , CrO , CuO	
甲醛	甲醇氧化	Ag 系	
光气	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	活性炭	
煤液化	煤加氢	Fe, Mo, W 等的硫化物	1913 年开发
人造石油	从 CO 和 H_2 合成烷、烯烃	Fe, Co, Ni 系	弗托法 1926 年开发
合成靛蓝	苯基甘氨酸	NaNH_2	1901 年开发
初期的合成橡胶	丁二烯、氯丁二烯等的聚合体	Newland 型催化剂 (液相, Cu_2Cl_2)	
乙醛	乙炔水合	硫酸汞和汞	
醋酸	乙醛的液相氧化	醋酸锰等	
各种加压加氢	对各种不饱和化合物的加氢	{骨架 Ni, Co, Fe {Cu-Cr 系氧化物	
环氧乙烷	乙烯的环氧化	Ag	
氢氯化反应	烯烃和 CO, H_2 加压合成高级醛和高级醇	羰基钴	
雷贝合成反应	以乙炔为主要原料合成多种产品和反应过程	多种磷三苯金属 配位络合物	
亨格尔法转位	苯二甲酸、苯甲酸等合成对-苯二甲酸	Cd, Zn, Pb 等的碳酸盐	
合成氯乙烯	乙炔 + HCl 合成氯乙烯	HgCl_2 -活性炭	
聚乙烯	乙烯聚合	{高压法氧等;中压法铬 钼等的复合氧化物; {低压法 $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_3$ 系等	
乙烯型化合物聚合	氯乙烯, 醋酸乙烯, 丙烯腈等聚合	各种过氧化物过硫酸盐等	
聚丙烯	丙烯等规聚合	Ziegler-Natta 系	
新的合成橡胶	异戊二烯、丁二烯等的等规聚合	Ziegler-Natta 系 RLi 等	
含氟化学制品	从 HF 或 F_2 和有机物反应制取含氟衍生物	SbCl_5 , AlCl_3 , CoF_3 , AgF_3 等	
石油改质	石油系原料异构化, 裂解, 芳构化等	固体酸、碱和金属氧化 还原剂等复合物	
丙烯腈(Sohio 法)	丙烯等和氨合成丙烯腈等化合物	在 P_2O_5 , P_2O_5 附上 MoO_3 , Bi_2O_3 和其他氧化物	
乙醛(Wacker 法)	从乙烯合成乙醛	盐酸和 PdCl_2 , CuCl_2	
各种氯化法	从 HCl 和 O_2 制取有机卤素衍生物	Cu, Mn, Fe, Co 等的氧化物	
人造金刚石(固相反应)	从炭黑催化合成	Ni, Fe 等的碳化物	

(2) 促进技术革新

新的催化剂的出现往往冲击了原有的生产方法,开发了新的化学过程,例如人造羊毛丙烯腈纤维的发现是几十年之前的事,初期工业化生产是采用乙炔氢氰酸法,步骤长又不安全,到了六十年代发现了丙烯氨氧化法的磷钼催化剂后,就很快代替了老的方法生产,既安全又缩短了步骤。又如五十年代发现的 Ziegler-Natta 系催化剂是生产高分子聚合物的一项重大成果,在液相中反应,每克催化剂生产 2000~3000 克产品,但到了七十年代,采用有载体的有机金属络合物作催化剂,气相反应,每克催化剂能生产几十万倍甚至于百万倍的产品,并且不需使用溶剂,革除了洗涤后处理工序。

新催化剂在合成氨工业上的使用,可以作为使老工业面目一新的一个典型例子,过去化学肥料的生产是把水电解制氢,空气深冷分离得到氮合成氨的,然后用硫酸吸收制成硫酸铵;而现在采用轻油、水蒸汽和空气顺次通过催化层最后制得尿素的工艺流程。这种变化影响极大,若以经济效果表示,以一个日产 2000 吨氨厂计,采用老法的投资约需 1500 亿日元,采用催化法仅 80 亿日元,几乎是 19:1;此外占地面积小,以生产费用计为 16:1 以下,人员也可大量节约,不需要生产硫酸的设备,肥效也较显著^[16] (这样规模的氨厂使用催化剂的品种和数量如表 I-2^[5] 所示。它共使用了七种催化剂,一万多立方呎的体积,在总投资额中所占的比重很大,若其中某几项催化剂再有所突破,影响将是很大的)。类似这种情况还不少,例如乙基苯催化脱氢为苯乙烯,一般应用氧化铁催化剂效果很好,但近期加入锑组分以后,使苯乙烯生产率从 1200~1300 磅/磅催化剂而增为 2000 磅/磅催化剂^[6]。又如石油工业中催化裂化催化剂,从原来的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转而改为分子筛的应用,据说能节约 30 亿美元的经济效果^[7]。新的石油芳烃重整催化剂的应用,使原有设备的生产能力成倍增长,等等例子,不胜枚举。现把一些利用催化剂的开发进行技术革新收到的经济效果列于表 I-3^[8]。

表 I-2 日产 1000 吨 NH_3 设备中使用的催化剂和其用量

过 程	催 化 剂	数 量 呎 ³	价 值 (美元)
原料处理	浸渍活性炭	2000	42,000
第一级重整	Ni 在 Al_2O_3 上或铝酸钙上	600	36,000
第二级重整	Ni 在载体上	1000	60,000
高温变换	Cr 加助催化剂氧化铁	2000	44,000
低温变换	Cu-Zn- Al_2O_3	2000	140,000
甲烷化	Ni-载体	800	40,000
合成氨	有助催化剂的氧化铁	2000	150,000
总 计		10,400	512,000

表 I-3 运用催化剂革新技术收到的经济效果

产 品	原有的生产方法	革 新 的 方 法	产品价格降低%	收益提高%	投资总额变化%
乙 醛	乙烯→乙醇→乙醛	乙烯→乙醛	16	65	-25
醋酸乙烯	乙炔+醋酸	乙烯+空气+醋酸	8	39	+34
氯乙烯	乙炔+HCl	乙烯氯化法	16.5	134	+31
苯二甲酸酐	萘原料	邻-二甲苯原料	14.5	45	-4
醋 酸	乙烯→乙醛→醋酸	甲醇低压碳化反应	6.5	22	-9
丙烯酸	乙炔+CO+ H_2	丙烯氧化	4.5	16	+25
丙烯腈	乙炔+HCN	丙烯氨氧化法	16	63	+95
卡普隆	环己烷氧化再柏克曼重排	甲苯法 (Snia Viscoasa)	26	100	-33
过氧化醋酸	醋酸+ H_2O_2	乙醛氧化	19	84	+220
甲 醇	离心式高压法	离心式低压法	15	53	-13
α -烯烃	石蜡裂解	乙烯聚合	18.5	88	+250
环氧丙烷	氯醇法	环氧乙烷-异丁烯联产法	17.5	46	+195
己二腈	己二酸+ NH_3	丙烯腈加氢二聚	17.0	-50	+100

(3) 为解决三废和公害提供有力武器

近年来国外公害严重,威胁着人们的正常生活,现在各国被迫采取了一些防治措施,其中之一就是催化剂的应用。使用催化剂消除汽车排出物一氧化碳、氧化氮、烃类物对空气的污染;使用催化剂回收工厂废气中的二氧化硫,据报导,目前西欧从冶炼厂、发电厂、石油化工厂等,每年放到大气中的二氧化硫量达 3,110,000 吨/年,1980 年预计达 5,170,000 吨/年,如以催化法把二氧化硫转化为硫酸或元素硫,可以增产 21,000,000 吨/年硫磺(回收率 88.5% 计),或 70,000,000 吨硫酸(回收率 90% 计);在美国每天可以回收 5000 吨硫酸^[9]。此外利用催化过程制取高辛烷值无铅汽油也是解决公害的一大措施。

(4) 联系化学工业和其他学科的桥梁

催化是一门综合性的边缘科学,它涉及生化、物理、电子等学科,通过它使化学工业和其他科学领域联系起来,并且相互促进,相互充实。例如酶催化的研究,探索了生物体催化的秘密,让人们有可能模拟生物体的催化作用,开发新的过程为工业生产服务。又如六十年代中,在有机结构理论方面出现了分子轨道对称守恒规则,这是一个很大的进展,它能说明大量的有机反应和分子结构,但它却无法解释在催化反应中的一些所谓“禁戒”的现象,例如丁二烯环化等;直至最近由于催化领域的发展和充实,终于使这一规则也能在催化领域中得到应用^[10~12],从而丰富了这一理论的内容。

II. 国外催化工业概况

催化剂是化学工业的中枢,能左右化工生产的经济效果,因此近几年来世界催化剂生产的发展极为迅速,应用面极为广泛,并且将由原来的附属地位,转而形成一支独立的催化剂工业。现把一些情况简介如下:

(一) 国外催化剂生产和使用情况

(1) 美国

美国是资本主义国家中使用催化剂吨位最多、产值最高的国家。据报道^[5,6],1972年美国石油催化剂使用量为1,548,600吨,产值1.68亿美元;化学工业所使用催化剂的产值为1.8亿美元,而其中八个化学反应方面使用的催化剂产值就达9,000~9,600万美元。石油催化剂产值每年平均增长率为8.9%^[9]。

石油炼制工业使用的催化剂量几乎占据总量的一半左右,而其中催化裂化催化剂占70%。在资本主义国家中,催化裂化催化剂总需要量每年为194,000吨,美国一国耗用量为130,000吨,即占2/3(具体使用的情况,参阅表II-1)。近年来美国石油工业中采用两大催化技术,一为分子筛催化裂化催化剂的应用,另一为多元金属铂重整催化剂的使用。这两者的使用被称为炼油工业的革命。现把炼油厂使用催化剂的变迁和增长情况用表II-2表示。

表 II-1 美国 1972 年石油工业催化剂的消耗量

方 法	使用 催 化 剂 类 型	耗用量 百万磅/年	价值 美元/年
催 化 裂 化 流 动 床 流 动 床 移 动 床	分子筛为基料的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	226.0	56,500,000
	无定形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和白土	14.0	2,300,000
	分 子 筛	27.2	9,500,000
	无定形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	6.8	770,000
		274.0	69,070,000
催 化 重 整 补 充 催 化 剂 新 催 化 剂	单 金 属	0.8	2,800,000
	双 金 属	3.2	13,600,000
	双 金 属	1.0	4,300,000
	贵 金 属	—	9,600,000
		5.0	30,300,000
临 氢 处 理 补 充 催 化 剂 新 催 化 剂	钴-钼, 镍-钼, 镍-钨	8.0	8,200,000
	钴-钼, 镍-钼, 镍-钨	2.0	2,000,000
		10.0	10,200,000
临 氢 裂 解 新 催 化 剂 补 充 催 化 剂	贵金属在无定形载体上和 非贵金属和贵金属在分子筛上	—	12,800,000
烷 基 化	硫 酸	3100.0*	39,000,000*
	氢 氟 酸	22.0	6,700,000
		3122.0	45,700,000
	总 计	3411.0	168,070,000

* 总耗用量——净耗用量为总耗量的12~14%

表 II 2 美国炼油厂中使用催化剂量的增长和变迁情况

过 程	催 化 剂 用 量 百 万 磅/年		价 值 美 元	
	1963 年	1972 年	1963 年	1972 年
沸腾床催化裂化	219.0	240.0	33,500,000	58,800,000
移动床催化裂化	86.0	34.0	12,100,000	10,300,000
催化重整	4.7	5.0	20,100,000	30,300,000
临氢处理	4.1	10.0	3,500,000	10,200,000
临氢裂解	—	—	—	12,800,000
烷基化(H ₂ SO ₄)	2500.0	3100.0	30,000,000	39,000,000
烷基化(HF)	10.0	22.0	1,600,000	6,700,000
总 计	2823.8	3411.0	100,800,000	168,100,000

化学工业催化剂增长速度比石油催化剂快一些,并且品种较多和复杂,每年有所更替。美国在 1972 年主要化学工业催化剂的耗用情况参阅表 II-3。

最近美国在合成天然气、汽车排出物净制以及控制环境污染等三方面,大量使用催化剂,对催化剂工业的发展有很大的促进,例如从液体燃料制造合成天然气(SNG)是由合成氨制氢技术衍生出来的新兴工业,现在已有三种较成熟的方法,即 British Gas Council 法, BASF-Lugi Gasyntan 法和日本的 MRG 法,除了第一种方法之外,后二法分别为美国的 BASF-Wyandotte 和 UOP 公司提供催化剂,预计 1990 年将生产 2 兆立方呎合成天然气,则催化剂每年将增加 3000 万美元的销售额。汽车排污物净制用催化剂每年将增加 4 亿美元,另外减少二氧化硫在空气中的污染使用的催化剂,在 73 年和 74 年中预计将增加 136 万美元。

表 II-3 美国主要化学工业催化剂使用情况

操作过程	方 法	催 化 剂	需 要 量 以百万美元计
氢 化 反 应	蒸汽重整转换,甲烷化等	有载体镍、铁等	10.4(新的9.8和补充的0.6)
	食用油氢化	25%镍悬浮于油中	6~7
	非食用油氢化	25%镍悬浮于油中	2
	各种不同氢化	骨架镍	4
	乙烯生产设备中乙烯馏分的选择氢化	镍-铬或钨在 Al ₂ O ₃	0.25
脱 氢 反 应	乙烯生产设备中裂解汽油选择氢化	贵金属和钴钼	0.10(新的和预期补充的)
	丁烷脱氢为丁二烯	氧化铬-Al ₂ O ₃	1.52
	乙苯脱氢为苯乙烯	有助催化剂的氧化铁	1.5
氧 化 反 应	环氧乙烷	银-Al ₂ O ₃	6.3 (仅指补充量)
	氮氧化制硝酸	铂-铈网	9.7 (补充量)
	接触法硫酸	有助催化剂氧化钒	2.5 (补充量)
	苯 酐	氧化钒	1.5~2
	顺丁烯二酸酐	氧化钒	0.5~0.6
氨氧化反应	丙烯制丙烯腈	铈-铈	大于2.65
氧氯化反应	氯乙烷	有载体氯化铜	2
有 机 合 成	弗-格反应等	氯化铝	8.7
	等规聚合物	烷基铝, 钛和钒化合物	18~20
		氧化铬为基催化剂	2~3
	氨基泡沫塑料	叔胺类化合物	9~10
	异丙苯, 四聚体等	磷酸-硅藻土	1
其 他		小 计	90~96
			84~90

(2) 西欧各国

西欧各国近年催化剂使用量也获得蓬勃发展, 据在巴黎的化学开发公司(CDC)提供的资料, 以及预测从1970~1975年期间催化剂增长的情况, 平均年增长率8.4%, 仅次于美国。(参见表II-4)。

表 II-4 西欧在 1970~1975 年催化剂用量增长情况(以千美元计)

年 份	石 油	化 学	固有使用量	总 计
1970	46784	62688	9952	119,424
1971	49877	67362	10928	128167
1972(估计)	53200	74809	12000	140009
1973(估计)	56665	81958	13176	151799
1974(估计)	60430	89271	14467	169168
1975(估计)	64400	98792	15884	179076
1970~1975 年 平均年增长率	6.6%	9.5%	9.8%	8.4%

上列数字不包括出口到非欧洲国家, 但包括一些较大化学企业公司的主要耗用量。西欧各国各类催化剂使用情况可见表 II-5。

由表 II-5 可见, 西欧各国在石油炼制方面, 催化剂耗用量大大的低于美国, 仅为美国的 27.4%, 主要是由于西欧采用中程馏分作为燃料, 而美国则运用多种过程以提高汽油得率, 因此西欧裂化催化剂使用量仅为美国的 1/5 还要少一些。相对的说, 催化剂在化学工业中(氧化、聚合、氢化等)用量的比重就较大。

表 II-5 1972 年西欧各国催化剂使用情况(千美元)

使 用 项 目	产 值	占总的百分率%
石 油 工 业		
重 整	28000	20.1
裂 解	14900	10.7
加 氢 处 理	7000	4.9
临 氢 裂 解	2000	1.4
烷 基 化	500	0.3
聚 合	500	0.3
氢 气 生 产	300	0.2
小 计	53200	37.9
化 学 工 业		
氧 化 反 应	21140	15.3
聚 合 反 应	21100	15.1
氧 化 反 应	10068	7.3
有 机 合 成	9378	6.6
生产合成氨和甲醇	8715	6.2
合成气和生产氢气	1323	0.9
脱 氢	1085	0.7
其 他	2000	1.4
小 计	74809	53.5
固 有 消 耗	12000	8.6
总 计	140009	100%

同样,在西欧从1970年下半年开始,催化剂有一股强力的增长的趋势,这是由于汽车排出物的净化、公害气体环境污染的控制以及合成天然气的崛起。据估计,如果以1980年西欧的汽车的预计产量计算,催化剂总的销售额为0.5~2亿美元;净化空气用的催化剂可能超过1亿美元;合成天然气耗用的催化剂销售额1975年达1.8亿美元的水平,1980年将上升到3.5~4亿美元的水平。

(3) 日本

六十年代日本的石油炼制和石油化工获得很大的发展,1964年石油炼制能力约为8千万吨,石油化工主要产品——乙烯的产量为50万吨,合成氨的产量为156万吨(以氮计),1971年石油加工能力增长到1亿8千万吨,乙烯产量为354万吨,合成氨产量达271万吨(以氮计)。这样的增长速度也反映了催化剂工业的发展,据报导,1971年日本催化剂的耗用量为18600吨,价值约为36,750,000美元。日本历年来由于引进大量的国外技术,在催化剂的使用中也不例外,从国外进口催化剂占有相当大的比重。表II-6表示日本逐年催化剂的产量和需要量。表II-7表示石油化工行业中催化剂的产量和产值。由表可知日本催化剂工业年增长率达25%。1964年有一半催化剂是从国外进口的,出口量极微,而到了1971年净进口量只占总需要量的27%。从表II-6可见,1971年催化剂用量以石油炼制占首位,其次是造气、高分子聚合、石油化工。如以产值计石油化工催化剂居首位,约占总产值的25%,其次是石油炼制、高分子聚合、造气等。

表 II-6 日本催化剂的产量和需要量(以百万美元计)

年 份	产 量*	进 口 量	总 计	国内需要量	出 口 量	进口占需要量%	净进口(进口减出口)占需要量的%
1964	10.83	10.00	20.83	20.00	0.83	50	46
1965	13.06	6.94	20.00	18.61	1.39	37	30
1966	15.28	6.94	22.22	20.55	1.67	34	26
1967	28.83	11.39	35.22	31.33	3.89	36	24
1968	32.22	15.00	47.22	43.33	3.89	35	26
1969	37.22	22.50	59.72	55.55	4.17	40	33
1970	45.83	25.26	71.11	68.61	2.50	37	33
1971	41.66	24.27	65.93	57.11	8.80	42	27

* 产量中包括各催化剂厂商自用部分。

表 II-7 日本1970年和1971年各石油化工行业中催化剂的耗用量

	产 量 (吨)		产 值 (千美元)	
	1970 年	1971 年	1970 年	1971 年
石 油 炼 制	4876	5735	12396	8054
石 油 化 工	2464	2124	11128	8994
高 分 子 聚 合	2600	3064	6311	7323
无 机 化 学	1951	2634	1375	1444
造 气	3496	3530	4896	4809
油 脂 加 工	938	855	3641	3105
医 药 和 食 品	609	554	2344	2513
其 他	53	101	224	326
总 计	16987	18597	42815	36568

日本催化剂的使用,以固定床催化剂最多,其次是含有酸碱和其他类型的均相催化剂,再次是悬浮床催化剂。如果按反应类别并采用使用频率来统计则可用表 II-8 表示。

表 II-8 催化剂的反应类别和使用频率

反 应 类 别	所 占 比 例
1. 聚合、共聚合催化剂	18%
2. 制取氢气用的重整催化剂	6%
3. 石油制品(轻油、燃料、润滑油等催化剂)	4%
4. 脱硫催化剂	7%
5. 加氢用催化剂	16%
6. 氧化用催化剂	16%
7. 异构化用催化剂	4%
8. 其他催化剂	29%

(二) 国外催化剂生产组织情况

在国外化学工业中与催化剂发生联系的企业大致可分为三种类型: (1)需要一般催化剂的企业; (2)工程研究开发公司; (3)生产催化剂的厂商等。它们之间按反应类别有一定的分工,有些企业专门经营催化剂,包括催化剂所需的金属、试剂、载体、合成沸石等;有些企业将催化剂作为新开发过程的一个组成部分形式参与企业活动,还有些企业与矿产、冶金等行业配合在一起,经营催化剂生产。而这些企业总的都隶属于一些垄断资本范围之内,这种现象在美国和西欧最为普遍,由于它们在国外有大量投资,设立分公司,合资经营,代销等,因此相互之间的影响很大。

(1) 美国

美国经营催化剂的厂商约有 24 家,它们是:

1. Activated Metals (Sevierville, Tenn) —主要生产骨架型催化剂,提供食用油、非食用油以及其他加氢用的催化剂。

2. American Cyanamid (Bound Brook, N.J.) —主要供应石油催化剂,如催化重整、加氢处理催化剂等。

3. Catalysts of Chemical Inc. (Loursoille) —主要生产合成氨催化剂。

4. Davison Division, W. R. Grace(Baltimore) —是美国最大的催化剂厂商,主要生产催化裂化、三氯化铝等的催化剂。

5. Calsicat Divison of Mallincksoth Chemical Works (Erie) —生产加氢用的铜-铬和四种载在炭上的催化剂(氢化用的钨和铂,从乙炔制醋酸乙烯的醋酸锌,以及乙炔生产氯乙烯的氯化汞等)。

6. Catalyst Development Corp. —该公司是 Halcon-Scientific Design 一部分,主要提供设计公司用的催化剂,如生产环氧乙烷的银催化剂和生产顺丁烯二酸酐的氧化钒催化剂等。

7. B. A. S. F. Wyandotte (parsippang, N. J.) —主要供应生产氨、硫酸及苯酐用的催化剂。

8. Dow (Midland, Mich) —主要供应三种类型催化剂:

- (1) β 型催化剂~磷酸镍钙, 供丁烯脱氢制丁二烯使用;
- (2) 脱除烯烃中双烯烃和炔烃以及脱除氧气等的催化剂;
- (3) 乙烯氧化为环氧乙烷和氧氯化催化剂。

最近提供一种可能含有铈的乙基苯脱氢的氧化铁催化剂, 性能较为优越。

9. Engelhard (Newark, N.J.)—生产贵金属催化剂, 如石油重整、生产硝酸用的贵金属网, 以及其他石油化学工业用的催化剂。

10. Filtrol Los Angeles—主要生产分子筛催化裂化催化剂。

11. Girder (现称 Catalyst Division of Chemetron)—该厂商历史较为悠久, 主要生产制氢和氨以及加氢脱氢催化剂等。

12. Harshaw Chemical Division—是美国最大催化剂生产厂商之一, 主要生产食用油加氢和一般化学过程使用的氢化、脱氢、氢解催化剂, 也生产石油工业使用的加氢处理、加氢裂解、异构化催化剂。最近又承接法国石油研究院的单金属和双金属重整催化剂的生产。

13. Houdry Division of Air Products—主要生产石油工业用的催化剂, 如催化裂化、催化重整、临氢处理、丁烯脱氢制丁二烯等的催化剂, 近年与丹麦 Haldor Töpsøe 公司联合经营, 成为 Houdry Töpsøe 公司, 因此又提供合成氨制氢、硫酸、甲醛等的催化剂。

14. Kataco—生产合成氨和低压合成甲醇催化剂。

15. Katjen Catalysts—是荷兰 Katjen 国际财团的企业, 生产催化裂化、丙烯腈、氯乙烯、三聚氰胺等催化剂, 同时也生产脱硫催化剂。

16. Nalco—Katjen 公司在该公司中有一半产权, 主要生产催化裂化和加氢处理催化剂。

17. Matthey Bishop—属于 Johnson Matthey group 的一部分, 主要生产催化剂用的贵金属盐类和溶液, 致力于解决公害, 如汽车用的催化罩。

18. Monsanto—是美国最大供应生产硫酸用的氧化钒催化剂厂商。

19. Shell Chemical (Houston)—出售二种乙基苯脱氢制苯乙烯催化剂 (105 和 105x), 其他还生产制丁二烯用的 205 催化剂和加氢处理催化剂。

20. UOP (Des Plaines Ill)—主要提供石油催化剂, 如催化重整和磷酸-硅藻土等。

21. Stauffer Chemical (Westport, Conn.)—主要生产硫酸用的氧化钒催化剂, 也供应等规聚合用的各种钒、钛和其金属化合物, 通过 Texas Alkyl 公司出售烷基铝。

22. Versa-Cat. Inc.—生产食用油和非食用油用的干燥还原催化剂。

23. PVO International Inc.—生产食用油和非食用油用的湿式还原催化剂。

24. Union Carbide (Tarrytown, N. Y.)—生产临氢裂化催化剂和催化裂化使用的分子筛, 以及生产该公司自身所需要的催化剂, 不单独出售。

(2) 西欧

西欧诸国主要生产催化剂的公司约有 24 家, 可划分为下列三种类型:

1. 超过 1,000 万美元销售额的厂商: AKZO, BASF, Hoechst, Imperial Chemical Industries, Unilever (Crosfield)

2. 销售额在 400~1000 万美元的厂商: American Cyanamide, Bayer, Catalyst of Chemicals Europe, S. A. Doduco, Haldor Töpsøe, Harshaw N. V., Kaei-Chemie Katalysatoren, Katalysatorenwerke Houdry-Hiils, Laporte Industries, Monsants, Montedison,

procatalyse, Österreichische Stickstoffwerke, Rhône-poulenc.

3. 销售额小于 400 万美元的厂商: APC, Königswarter and Ebed, La Grande Paroisse, MECHIM.

(3) 日本

据报导^[2], 日本与催化剂技术相关连的企业可分为三种类型, 即需要一般催化剂的公司为 382 家, 工程公司 30 家, 制造催化剂公司 79 家, 这些企业的平均资金分别为 29 亿 7400 万日元, 156 亿 2100 万日元, 以及 29 亿 6700 万日元。催化剂制造厂商一般属于中小企业, 并且有许多是日美、日荷等合资开办的, 它们大体上可分成七类。

1. 独立研制催化剂的化学公司——日本触媒化学工业公司即为一例, 有 30 年历史。主要从事研制石油化工产品、无机化学产品和净化汽车排出物等方面催化剂, 其中生产硫酸用催化剂和各种氧化剂的技术较为先进。

2. 由自产自用转为经营催化剂的化学公司——有三家公司可作为该种类型的例子:

1) 日矿科学化学工业公司——主要生产镍催化剂如骨架镍 (Raney) 还原用镍催化剂等, 其产量在世界上居首位。

2) 川研精细化学品公司——主要生产骨架催化剂 (镍和钴), 以及铂钯类的贵金属催化剂, 镍催化剂的技术水平在日本国内较为著名。

3) 三井东压化学公司——主要生产石油化工产品和硫酸的催化剂, 有二家附属公司, 即日本烷基铝触媒公司和远东化学公司生产催化剂。

3. 从化学公司分出来的专业公司——例如日产凯密特隆催化剂公司系日美合资开办的, 主要采用美国凯密特隆公司的技术生产 Girdler 催化剂。

4. 从工程公司分出来的专业公司——例如:

1) 日机化学公司, 它是于 1952 年从日本挥发油公司分出, 主要生产供油脂、医药、燃料、合成纤维、化肥及石油化工产品用的催化剂。

2) 催化剂化学工业公司, 该公司采用旭硝子公司的技术生产流化催化裂化催化剂, 同时生产多种类型的催化剂载体和合成沸石。

5. 依靠国外技术的专业公司——该类公司都是由日本公司和外国公司合资开办的, 而且生产技术的专利权掌握在外国公司手中。主要有:

1) 日本里特公司——由武田化学工业公司 and 美国氰胺公司合资于 1953 年建立的, 采用氰胺公司的技术, 生产燃料油脱硫用和制药用催化剂。

2) 日本恩杰哈特公司——由日本住友金属开采公司和美国恩杰哈特矿物化学公司合资开办的, 采用美国技术, 生产贵金属催化剂。

3) 远东催化剂化学公司——由三井东压化学公司和美国催化剂化学公司合资建立的, 专门生产美国催化剂化学公司的催化剂。

4) 日机-环球公司——由日本挥发油公司和美国环球油品公司合资开办, 专门生产美国环球油品公司的催化剂, 供应日本采用环球油品公司的专利而建设的一些石油炼厂和石油化工厂。

5) 东洋斯陶弗化学公司——由东洋曹达制造公司和美国斯陶弗化学公司联合经营的, 主要品种是三氯化钛和氯化烷基铝。

6) 日本烷基铝公司——由三井东压化学公司、三井石油化学工业公司和美国大陆石油

公司合资开办的,主要生产合成高分子聚合物所需的各种烷基铝催化剂。

7) 日本凯钦公司,由住友金属开采公司和荷兰凯钦公司合建,主要生产燃料油脱硫催化剂。

6. 附带生产催化剂的无机化学公司或冶金公司:

1) 堺化学工业公司——主要生产油脂加工用的镍催化剂和其它金属催化剂。

2) 东邦钛公司——主要生产各种钛催化剂包括三氯化钛、四氯化钛等。

3) 日本化学产业公司——主要生产金属无机化合物催化剂,并供应制造氯乙烯和乙烯氧化制乙醛用的催化剂等。

4) 日本电子金属公司——主要生产硅、锗及钼的无机化合物等半导体材料,并生产用于烃类烷基化、异构化和聚合等铝催化剂和钒催化剂。

5) 日本特殊化成公司——主要生产无机化学方面使用的催化剂。

6) 九州耐火材料公司——主要生产耐火砖,并生产催化剂载体和造气用催化剂。

7) 大阪窑业公司——生产催化剂载体,并生产城市煤气用催化剂。

8) 发酵化学工业公司——主要生产各类金属盐催化剂,如硫酸铜和氯化钴等。

9) 桥本化学工业公司——主要生产氟化合物,产品中的三氟化硼及其络合物作为催化剂出售。

10) 森田化学工业公司——也是一个氟化合物制造公司,产品中三氟化硼作为催化剂出售。

11) 三共化学工业公司——是三共公司的子公司,生产医药中间体。合成橡胶用的正丁基锂催化剂,在日本只有该公司生产和供应。

12) 早川钢铁公司——主要生产制造城市煤气用催化剂。

7. 依靠国内技术专门制造催化剂的公司:

1) 关西催化剂公司——主要生产各种骨架催化剂如镍、钴、铜、铁等。

2) 大和化学工业公司——于 1946 年开始专门生产催化剂,主要生产镍催化剂。

(三) 国外催化研究的体制情况

国外某些国家在催化剂生产和应用等方面已形成比较完整的体系,同时在开发研究催化剂等方面也有一支雄厚的专业队伍。

(1) 欧美国家

欧美各国,由于原有的工业基础较好,对催化剂开发研究起步也早,如合成氨、硫酸、硝酸、石油炼制等。生产研究体制比较完备,基础研究、应用研究以及生产开发等有一定的分工和相互联系。一般的在国立研究机关和大专院校中主要进行基础理论研究工作。历年来出现了一些催化基础理论工作者,他们有的提出活性中心理论;有的具有催化动力学研究的专长;有的是提出表面吸附理论;有的对催化剂的选择提出一些经验规则(多位理论、半导体理论等);也有的在有机金属络合物作烯烃聚合催化剂方面有所成就等等。催化剂专业化的研究机关也比较多,如美国的伊柏田夫高压催化试验室 (Ipatieff High Pressure and Catalytic Laboratory), 斯登福研究所的固相催化研究室 (Solid-State Catalysis Laboratory, Stanford Research Institute), 法国的催化剂研究所 (Institute de Recherches sur la

Catalyse), 荷兰的阿夫台林多相催化研究室 (Afdeling Heterogene Katalyse, Gorlaeus Laboratoria) 等。

在这些国家中, 大批的专业催化研究队伍还是集中控制在一些化学垄断企业的研究机构中, 他们主要进行催化应用研究, 但也有进行基础理论研究的, 如英国 I. C. I 公司, 美国壳牌 (shell) 石油公司和挥发油 (Mobil) 公司等, 经常有关于基础理论研究的论文发表。近年来成立了许多把基础理论研究成果更迅速的应用于生产实际的研究机构, 所谓工程开发公司。例如: 挥发油研究开发公司 (Mobil Research and Development Corporation), 埃索研究工程公司 (Esso Research and Engineering Co.), 塞列尼斯 (Celanese Research Co.) 研究开发公司, 孟山都多相催化研究公司 (Monsanto Heterogeneous Catalysis Research Co.), 法国的国立石油科学研究院等^[13~15]。

欧美各国政府为了攫取高额利润和加强国际竞争能力, 对催化研究也比较重视, 国家每年资助的研究经费也较大。据调查, 美国政府机关和企业资助催化研究经费的比率是 64:36, 基本上是国家资助为主, 它为逐年有新的催化剂的发现和新的化学过程的开发, 提供了有利条件, 并作为他们进行生产竞争获取高额利润的重要手段之一。

此外, 各国还设立了催化专业学术性团体组织, 定期开展学术交流活动, 如美国的催化俱乐部 (Catalysis Club) 等, 定期出版催化杂志和丛书, (如 J. Cat., Cat. Rev., Adv. in Cat., Catalysis 等)。1956 年在美国费诺代费亚 (philadelphia) 召开第一次国际催化会议以来, 每隔四年召开一次, 先后在阿姆斯特丹、巴黎、莫斯科、佛劳利达 (Florida) 等地召开, 已举行了五次会议。近年美苏、日苏等国之间协作进行催化研究也有报导。

(2) 日本^[2]

日本与欧美国家相比, 情况较为特殊, 可认为正在逐步形成体系。日本在六十年代大量引进国外技术, 同时也进口大量的催化剂, 1971 年 42% 催化剂用量是进口的, 这些催化剂有的是随化学生产过程在引进时, 契约中规定使用指定的催化剂 (占 11%), 而多数是可以自由选择催化剂的 (占 56%)。在日本 382 家需要使用催化剂厂商中, 只有 58 家能以不同方式生产催化剂, 占 15%。多数厂家每年为了进口催化剂支付大量的专利费和技术费, 因此, 日本国内对目前催化剂现状大为不满。据报导, 他们对现有催化剂的改进和新催化剂的开发研究是处于 55% 和 45% 之间的比例, 重点还是放在现有催化剂的改良研究。研究费用也感到不足, 就以化学工业中使用催化剂和不使用催化剂的公司进行比较, 两者的研究人员都占从业人员的 7~8%, 相差不多, 但在每年提高总的研究费用和专利技术费用所支出比例来看, 前者是后者的 3 倍。每年提高研究费用总额的比例分别为: 不使用催化剂的化学公司是 1.1%, 使用催化剂的公司是 3.7%, 工程公司是 0.9%, 制造催化剂公司是 2.6%; 可见与催化剂有关的一些厂商每年所需的研究费用支出是比较大的。而经费来源却很少。政府机关和企业之间对有关催化研究费用的支出是 30 与 70 之比, 基本上是以民间为主, 因此作为开发研究催化剂使用的各种仪器, 只有 10% 的一般催化剂使用公司是齐备的, 催化剂制造公司仅 3% 有仪器, 几乎所有公司是向外公司借用的, 16% 的一般使用催化剂公司和 36% 催化剂制造公司是不进行物性测定的。

近年日本为了摆脱这种落后状况, 加强国际间的竞争能力, 对催化剂“国有化”的呼声很高, 要求减少催化剂进口, 呼吁政府给以具体的支持措施, 例如要求政府资助技术开发经费; 在保证企业之间的保密性条件下设立国家的催化剂测试机构; 加强国立研究机关和企业研