

工业催化剂要走向创新和技术商品化*

化学部催化专题调研组**

一、我国催化剂制造工业的发展历程和现状

1949 年新中国成立时,我国的催化剂制造工业几乎是空白。40 年来,随着化肥、石油炼制、石油化工等工业的发展,我国已建立起一批工业催化剂的科研、设计、生产单位,形成了一个精细化工新行业,基本上满足了这些工业发展对各种类型催化剂的需要。

(一) 化肥催化剂

建国初期,为了解决大连化工厂与南京永利宁厂所需的化肥催化剂,先后研制成功硫酸生产用的钒催化剂、合成氨催化剂、中温变换催化剂,并于 1950 年冬建成我国第一座化肥催化剂生产车间,这是化肥催化剂发展的一个重要里程碑。60 年代又为发展新的合成氨净化流程,开发成功低温变换、甲烷化催化剂,并投入生产。在这一时期内,还开发了高压法合成甲醇催化剂、联醇催化剂、硝酸生产用的铂网催化剂、合成氨生产用的天然气蒸汽转化制合成气催化剂等。到 1972 年全国化肥催化剂的生产厂已发展到 35 家。1973 年又开展了大型合成氨装置所需 9 种催化剂的攻关,为吴泾化工厂的大型装置提供了催化剂,以后又应用于引进的 30 万吨/年合成氨装置上。1974 年开始从丹麦引进化肥催化剂生产装置,于 1976 年建成投产。1978 年后,我国化肥催化剂的研究开发,一方面着眼于研制性能优良的品种以满足大型合成氨生产技术的需要;另一方面针对我国中、小型合成氨装置的原料煤中硫含量高、能耗高等问题,开发了一系列新品种。同时针对我国催化剂原料资源情况,还开发了低铬中变、低镍甲烷化、非铂氨氧化等催化剂。目前我国化肥催化剂(包括合成氨、硫酸、硝酸、甲醇生产用催化剂)共有 16 个品种。加氢转化、脱硫、天然气一段转化、轻油一段转化和二段转化、高温或中温变换、低温变换、耐硫变换、甲烷化、氨合成、氨裂解制氢、甲醇裂解还原气、一氧化碳选择氧化、尿素尾气脱氢、硫酸和硝酸生产以及合成甲醇等用的催化剂,已有 71 个型号根据国家统一命名投入生产并在全中国推广;尚有 20 个未统一命名的型号也在生产,其中不少品种达到或接近国外先进水平。1988 年各种化肥催化剂产量达 29655 吨,生产厂达 42 家,基本上满足了我国现有各种原料和工艺生产化肥的需要。

(二) 石油炼制催化剂

1949 年,我国炼油工业只有几个小型炼油厂,石油加工量仅为 11.6 万吨。当时石油炼制催化过程仅有加工热裂化气体中烯烃的叠合装置,所用磷酸-硅藻土催化剂依赖进口。60 年

* 化学部催化专题调研报告之一(摘要)

** 调研组组长是学部委员闵恩泽

代初大庆油田的开发,推动了我国炼油工业的发展,也加速了炼油催化剂的研制和生产。到1965年,已先后建成了磷酸-硅藻土、铂重整、小球硅铝、微球硅铝、钼钴加氢精制、镍钨-硅铝加氢裂化催化剂的生产车间或工厂,使我国炼油催化剂的生产立足于国内。进入70年代,又新建了一批催化剂工厂。结合工厂实际,跟踪世界新品种的发展,陆续开发生产了稀土分子筛裂化催化剂、双(多)金属重整催化剂、钼镍磷加氢精制催化剂和分子筛加氢裂化催化剂等。80年代又开发了稀土分子筛半人造裂化催化剂、超稳分子筛裂化催化剂、CO助燃剂、催化裂化辛烷值助剂、铂铈和铂锡重整催化剂、钨镍等加氢精制催化剂以及超稳分子筛加氢裂化催化剂等新品种。引进炼油装置配套所需的各种催化剂,除渣油加氢处理催化剂外,也均研制成功,有的已正式生产。在炼油催化技术创新方面,开发了柴油非临氢伴气降凝、裂化气体伴油叠合、深度催化裂解生产丙烯等具有我国特色的新工艺及所用的催化剂。催化裂化、重整、加氢等催化剂中也均有利用我国专利制造的催化剂。目前在北京、兰州、长岭、抚顺、周村、锦州等地大型炼油厂中建有不同规模的催化剂分厂和生产车间。炼油催化剂年生产能力约5万吨,其中催化裂化催化剂生产能力3万多吨。目前已能生产炼油工业所用的催化裂化、重整、加氢精制、加氢裂化等四类催化剂,其中

催化裂化	7类	18个品种
重整	4类	14个品种
加氢精制	4类	18个品种
加氢裂化	3类	8个品种

此外还能生产磷酸叠合、柴油降凝等催化剂。1988年生产炼油催化剂33000吨,其中裂化催化剂约31000吨,其它催化剂约2000吨。我国炼油催化剂一般已达到国外目前大量使用的催化剂水平,其中一些达到国际先进水平。石油炼制催化剂除满足国内需要外,已有小球硅铝催化剂、NaY分子筛等少量出口。

(三) 石油化工催化剂

我国石油化工工业的发展,从50年代开始是利用炼厂气中丙烯、丁烯,后又引进重油砂子炉裂解来提供乙烯。70年代初期,引进轻柴油、石脑油为原料的蒸汽裂解。1983年后我国石油化工发展较快,到1988年底,乙烯产量已达140多万吨。石油化工装置引进的催化剂共计112个品种,通过近几年科研、生产和使用单位的共同努力,目前已有78个品种实现国产化,不需进口,包括粗乙烯和粗丙烯的选择性加氢精制、裂解轻焦油选择性加氢精制、二甲苯异构化、甲苯歧化、环氧乙烷、乙二醇、丙烯腈、醋酸乙烯、氯乙烯、甲苯脱烷基、乙醛、聚酯、尼龙-6、尼龙-66以及高压聚乙烯等装置上所用的催化剂。其中开发的丙烯液相加氢催化剂具有选择性好,运转周期长等特点;采用液相单段床反应流程具有流程简单、生产能力大和能耗低等优点。这项成套技术已获得国内外专利。二甲苯异构化催化剂也有发展,引进装置使用的进口卤素型催化剂,运转中补氯带来设备腐蚀、操作和维修不便等缺点。国内研制了分子筛类型催化剂,取消了补氯、碱洗系统,避免了设备腐蚀,并且选择性好,提高二甲苯总收率2—3%。目前石油化工催化剂尚有34个品种需要国产化,已安排计划于1990年实现15个品种国产化,1995年再实现17个品种国产化。我国石油化工催化剂已在抚顺、北京、淄博、上海、南京、兰州、岳阳等地催化剂车间或工厂生产,满足了大部分石油化工催化剂的需要。

二、我国催化剂制造工业面临的挑战

我国石油炼制、石油化工和化肥等催化剂虽已基本满足了国内需要,但仍面临下列几方面的挑战:

(一) 产品质量与世界最新水平有一定差距

由于过去我国催化剂的研制工作主要以模仿国外已工业化的产品为主,这样在我们仿制成功后工业化时,往往国外又有了新一代产品推向市场。如我国近年研制成功并已国产化的石油化工催化剂,绝大多数是按 70 年代、80 年代引进装置所用的第一批催化剂研制的,国产化后,国外已有更新的产品推出。如生产环氧乙烷用的银催化剂,我们在研制引进的第一批催化剂过程中,国外又不断推出两代新催化剂。因此,应当参考国外工业催化剂更新换代情况,特别是新的催化剂研究动向,总结多年来催化剂在我国使用和生产中存在的问题,开发符合我国实际、具有特色的催化剂,并把对于我国炼油、石油化工和化肥工业具有重大经济效益的催化剂作为重点,如催化裂化、烯烃聚合、环氧乙烷、丙烯腈、催化重整和二甲苯异构化等催化剂。为了使我国催化剂进入国际市场,应当结合我国催化剂原料优势,开发出具有竞争力的催化剂产品。

(二) 催化剂品种少,尚未形成系列,不能满足用户的多种需要

目前,国外石油炼制和石油化工催化剂品种已多样化,正向根据用户要求“量体裁衣”的方向发展。以催化裂化催化剂为例,目前西方国家共有约 292 套催化裂化装置,而市场上各种牌号的催化裂化催化剂竟达 270 多种。催化裂化催化剂品种增长加快是在 1980 年以后,1980 年至 1987 年间增加了近 200 种,仅 1988 年又新增加 40 种牌号。这样多牌号并不一定是各不相同,也不一定全部都有销路,但可以看到市场上已有许许多多的品种,可供用户选择。由于用户对催化剂本身毕竟了解不深,为了市场竞争,国外裂化催化剂制造厂商还根据用户所拥有装置的具体情况推荐催化剂,包括装置的形式和限制因素,原料油性质、产品分布的要求以及全厂的平衡等因素。我国目前催化裂化催化剂只有 4 类共计 11 个品种,远远未形成系列,已不能适应催化裂化装置多样化、原料油种类增多、掺炼渣油、生产高辛烷值汽油、多产柴油、增产烯烃等不同的用户需要。其它石油炼制和石油化工催化剂也存在类似情况。因此,对于每种催化剂,要根据国内装置情况、原料特点、产品要求等,加快开发新品种,形成系列,同时加强技术服务,使一些重要催化剂逐步向“量体裁衣”过渡。

(三) 催化剂厂一般规模小,原料利用率低、能耗高

据了解,欧美裂化催化剂公司平均规模约 4 万吨/年,我国平均规模仅 1 万吨/年,一般来说,生产规模大,则操作费用低、生产成本少。我国催化剂厂一些主要设备大都不够先进。如国外多用带式过滤机实现连续过滤和洗涤,国内则仍采用板框压滤机间断操作;国内焙烧炉为外热式,而国外采用内热式,热效率较高。此外,还有单个设备规模较小,仪表计量不够精确,产品包装自动化程度低等差距。因此,需要加强催化剂制造中主要化工单元设备的研究,如连续成

胶过滤、干燥、焙烧、成型等,选用先进设备;还要研究仪表控制、计算机应用等。关于降低设备能耗、防止腐蚀等科研工作亦应开展。

国外催化剂厂对废液、废气和催化剂细粉等尽可能地回收利用,因而原料利用率高。如裂化催化剂厂中的Y型分子筛合成的母液、氯化稀土交换后母液、喷雾干燥中生成的细粉等均加以回收利用。我国裂化催化剂厂中目前只对氯化稀土废液加以回收,其它尚未回收。在目前原料成本大大上涨的情况下,开展这方面的工作更显得日益重要。此外还有废催化剂中金属的回收利用问题,如加氢催化剂中钨、钼、钴、镍等金属的回收,重金属污染的渣油催化裂化催化剂的回收利用等。

(四) 聚烯烃催化剂的制造是我国的薄弱环节

在欧美等国 1987 年化工催化剂的产值中,聚合催化剂的产值为 2.57 亿美元,占整个化工催化剂产值的 48.1%。在我国石油化工催化剂中,生产聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等所需的催化剂过去多系引进。引进聚乙烯装置上所用的 PZ 乙烯聚合主催化剂,单价达 26.5 万美元/吨,TK-II 丙烯聚合主催化剂单价达 27 万美元/吨。我国现已研制成功相应的催化剂,并计划于 1993 年建成生产装置并投入生产。但整个看来,我国这类催化剂的开发仍属薄弱环节,考虑到其在整个石油化工催化剂的重要地位,应该加速发展。

三、对策与建议

上述问题的解决,均向科研提出了要求。在改革开放的新形势下,我国催化剂的应用研究和技术开发应当逐步提高到一个新阶段。

(一) 提高工业催化剂应用研究的起点,努力创新

过去我国工业催化剂及其过程的研究与开发总是处在一个仿制、追赶的局面。自 1985 年 4 月 1 日中国专利法实施以来,到 1989 年 3 月 26 日止,中国专利局公开的有关催化剂的专利申请共 708 件(不包括催化过程所用设备),其中我国申请的 187 件,占 26.4%;而外国申请的 521 件,占 73.6%。所涉及的方面有催化材料、石油加工、聚合、石油化工、一碳化学、有机化工、化工、煤炭化学、冶金、金属加工和环境保护等等,几乎覆盖了催化的所有方面。这意味着,今后我国仿制国外催化剂的做法将日益受到限制,而国内市场也面临着要与国外技术竞争的局面,再加上我国一些原料与产品要求与国外不同等特点,需要自己开发独特的技术去解决,这些都要求我国工业催化剂的研制必须尽快由仿制走向创新。当然,我们还要继续学习、掌握国外先进的并对我国适用的技术。但在目前要与国外技术竞争和国外申请大量中国专利的新形势下,对于国外技术的学习,应通过对专利、期刊等调查,弄清他们工业化达到什么水平,正在研究什么,然后以此为起点,结合我国实际,有改进或有所创造地开展研究,不能只是模仿;同时要查阅国外在中国的专利申请情况,以免发生侵权行为。

(二) 大力开展导向性基础研究,为催化技术的创新打基础

没有一定的理论性、创新性工作,科技进步和生产的面貌就不可能有根本性的变革。美国

埃克森石油公司下属的埃克森研究和工程公司,专门组成一批实验室,从全年科研经费中拨出10%开展长远性研究或开拓性研究。他们认为这类研究的目的是为公司勾划和准备未来,选择与公司发展有关的科学前沿开展研究,期望获得科学知识方面的“量子跃迁”,最后导致新产品、新工艺等方面的技术突破。例如他们选择了金属簇催化、液膜分离、磁稳定床等科技前沿开展基础研究。美国阿莫科石油公司认为要从公司的广阔目标去规划开展开拓性研究,在取得进展后关键是如何去应用这些新知识。美国工业研究学会中的“研究如何开展研究委员会”(Research on Research Committee)认为:一家企业应本身围绕的重大业务领域开展定向性基础研究,从而形成新构思去发展新产品、新工艺和新技术。所以,在我国催化科学技术面临的这种新形势下,不只要象过去一样开展以发展新工艺、新催化剂为目标的应用研究,而且还要围绕石油炼制、石油化工和化肥工业发展有关的重大催化业务领域,迅速加强以寻找新的科学和技术知识为目标的定向性基础研究,把它当作发展催化科学技术的重大布署来认真对待。美国飞马石油公司于50年代提出晶内催化和择形催化新概念,到60年代才取得稀土分子筛裂化催化剂的重大突破,70、80年代才导致以ZSM-5分子筛为催化剂的一系列择形炼油、石油化工新工艺的出现。评价导向性基础研究成果应看其获得新知识有多少,特别是能帮助形成新构思去开发新催化技术的新知识有多少,要制订研究指南来引导这类工作。

(三) 支持应用研究中的开拓性探索

在炼油和石油化工催化技术的发展中,也有一些根据文献报道的启发、工作中积累的经验、实验室中的偶然发现、移植其他领域中的概念等等形成的创新思路来开发成功的新催化剂和新工艺。如H. Pines发现丁烯与异丁烷的硫酸法烷基化,Haensel发现半再生式铂重整等等。所以,对于一些具有创新思路的催化剂和催化反应等的开拓性探索工作也都要支持。这类工作首先是通过一些探索试验看其技术上是否可行和经济上是否合理,然后再确定是否转入应用研究。

(四) 加强工程发展和技术服务,努力使催化技术成果商品化

过去我国的催化研究成果大多数是在写出实验室研究、中型试验、半工业试验等报告之后,即向工业部门转让,远未达到国外技术商品的水平。国外转让技术时,一般包括下列内容:提供工艺基础设计供工程公司开展装置设计之用,提供操作手册,培训操作人员,对工程公司的装置设计进行审查,检查新建装置是否达到工艺要求,指导开工和考核试运行,最终要达到技术保证指标才算技术转让完成。装置运转后,还要继续进行售后服务。如果装置运转达不到技术保证指标,还要负责赔偿损失。我国工业催化剂及催化工艺的研究和开发,要以此作为努力方向。为此,要加强工程发展工作,加强特殊设备如催化反应器的研究,取得反应器内部构件设计等所需数据;加强催化剂制造中单元化工设备、如过滤、干燥、焙烧、成型等的研究,达到选用合适设备和取得设计数据;还要进行实验,取得原料、中间产品、成品等的一些物性数据。与此同时,要组织好技术服务队伍。

(五) 加快实验室成果的工业化

在这次调研中,对中国石化总公司石油化工科学研究院和化工部北京化工研究院近10年

所研制的 17 项新型催化剂开发情况进行了调查,结果表明: 17 项成果平均开发周期为 7 年,其中 4—6 年的 13 项, 8 年以上的(最长 13 年)有 4 项; 17 种催化剂中有 14 种基本达到国外同类催化剂水平,有 3 种全面或部分性能指标超过国外同类催化剂。催化剂的研制时间,从实验室到小试验阶段,速度较快,平均约 3 年,但往往由于研究单位缺少中试放大或小批量生产设备,尤其是等待和寻找第一家用户困难,使整个研究开发周期大大延长。在 17 种催化剂中,大约有一半在中、小试取得成功后,要拖延 2—7 年才能获得第一次试用机会。这种情况在其他研究单位也是类似的。这也就是说,在我国,催化剂实验室成果转化为生产力的时间太长。如何加速实验室成果的工业化,从科研本身来说,就是要加强上述的工程发展、技术服务工作,使科研成果真正变成技术商品。为此要大大增加科研工作中工程发展研究的投资,因为这比实验室研究需要更多的经费和人力,这是目前这类工作开展不够的根本原因。在催化剂工厂方面,要建立工程发展中心,进行化工设备选型和半工业试制,组织好工程开发和技术服务队伍,制订鼓励从事这类研究的政策。同时政府等方面也要采取政策、措施,推动企业乐于试用新催化剂和采用新催化工艺,包括解决支付技术转移费用的渠道,设立风险基金以保险新催化剂试用不理想或失败带来的损失等。另外,还要理顺科研与设计单位工艺基础设计和工程设计间的关系。

(六) 对我国工业催化剂的发展进行预测

目前我国原油加工量约 1 亿吨,石油炼制催化剂年产量已达 3 万多吨。到 2000 年,预计原油加工量将达 1.5 亿吨,石油炼制催化剂产量也将有较大增长。作为石油化工发展水平标志的乙烯产量,到 2000 年预计将达 350 万吨,而目前只有 140 万吨;化肥产量到 2000 年也会有大幅度增长,所以石油化工、化肥催化剂的产量也将有大幅度增长。建议有关部门对我国这些工业催化剂需要量的增长前景进行预测,然后根据预测制订相应的工业催化剂科研、生产发展规划。

(七) 大力加强环境保护催化剂的研制、开发和工厂建设

国际催化剂市场为适应许多国家对环保日益重视的要求,环保催化剂的产值增长极快。我国也重视环境污染问题,但由于环保催化研究起步较晚,还没有形成催化剂制造工业,环保催化剂研制本身也未形成系统、协调发展的局面。因此,建议有关部门积极组织开发合乎中国国情的环保催化剂和治理新技术,系统了解环保催化剂和环保催化理论的发展,及早规划,并按计划组织实施。