

# 全球催化剂工业动向

宋玉春

(北京燕山石化公司研究院信息中心, 北京 102501)

**摘要:**介绍了在全球范围内催化剂工业的现状,包括市场需求及经营形势。由于美国及其他国家环保法规日趋严格迫使炼油工业采用清洁燃料催化剂,导致炼油催化剂需求量上升,聚烯烃催化剂工业获得较大发展,炼油催化剂技术推陈出新。特种化学品产品催化剂和精细化工领域的催化剂工业将面临挑战。

**关键词:**催化剂;炼油;清洁燃料;环保法规

中图分类号:F416.22;TQ426

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2004)02-0059-03

## Trends of global catalyst industry

SONG Yu-chun

(Information Center, Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., Beijing 102501, China)

**Abstract:** The status quo in the global catalyst industry including market demand and management state was introduced. Because the laws of environment protection in U.S.A. and other countries turned to be stricter, the oil refinery industry had to use clean oil catalyst. That results in larger demand of oil refinery catalyst, bigger growth of catalyst industry and faster emergence of newer oil catalytic technology. The catalyst industry of specialty chemicals and fine chemical will face some challenges.

**Key words:** catalyst; oil refinery; clean fuel; laws and policy of protect environment

2003年,主要催化剂生产商在主要市场中继续面临严峻的经营形势,精细化工和石化工业的催化剂市场尤为困难。在全球范围内,催化剂生产商进行合并,形成了有限的几个企业,这将减少市场的竞争,导致价格上涨。目前,90%的化工工艺和超过60%的化学品都需要应用催化剂,催化剂在从环境保护到医药以及高性能材料的各个领域发挥着日益重要的作用。聚烯烃技术的不断发展,给催化剂工业带来了发展机遇。一些催化剂生产商纷纷加大了新产品的开发力度。

### 1 炼油催化剂需求量上升

主要的炼油催化剂公司表示炼油催化剂市场依然严峻,市场增长大部分来自于实施更清洁燃料的环保法规。在清洁燃料炼制市场,新型催化剂将很快在市场中占据一席之地。

美国 Grace Davison 是世界最大的炼油催化剂生产商,该公司最近已经引进了一系列用于渣油的液体催化裂解(FCC)技术,其中包括 Midas 和 Impact 技术。Midas 是一种用于渣油裂解和改质的铝凝胶催化剂;Impact 是一种在渣油 FCC 应用中获得最大焦

炭选择性的催化剂技术。2003年6月,该公司宣布其在洛杉矶 Lake Charles 的工厂已经完成了耗资几百万美元的扩能工程和翻修工程,从而增加了生产铝凝胶催化剂的生产能力。

美国以及其他国家环保法规日趋严格迫使炼油工业采用清洁燃料催化剂。在未来几年内,这方面还将有巨大的发展潜力。清洁燃料催化剂占 Grace Davison 公司销售额的20%。Grace Davison 公司即将向市场投放 SuperSaturon 催化剂。中试试验结果表明,该催化剂能够将汽油中的硫含量降低50%~70%。最近,Grace Davison 公司在一家示范工厂试验一种新型的低硫汽油生产工艺技术,并命名为“S-Brane”。由于目前每家炼油厂都没有降低汽油硫含量的解决方案,因此 Grace Davison 公司的“S-Brane”对于汽油脱硫来说是一种低投资成本和经营成本的工艺选择。

### 2 聚烯烃催化剂又出新产品

在聚烯烃催化剂方面,Grace Davison 公司已经开发出铬基和铬钛催化剂,用于气相聚合乙烯。Grace Davison 公司已经收购了丹麦 Borealis A/S 的催

化剂生产资产,开始生产和销售 Borealis A/S 的专利催化剂。这笔业务的收购使得该公司扩大了生产能力,可以生产聚乙烯(PE)齐格勒-纳塔催化剂、单点催化剂以及聚丙烯(PP)催化剂。由于 PE 需求量将继续增长,因此 Grace Davison 公司扩大催化剂生产能力对于该公司的发展具有重要而深远的意义。

为了开发化工催化剂领域的新客户, Grace Davison 公司建立 Catalynk 互网站,网站的建成将有助于研究和工艺开发者为不同的催化剂挑选合适的材料。该网站的网址是 [www.davicat.com](http://www.davicat.com),网站的特点是支持研究专业系统,帮助用户快速为某个特定的反应选择合适的支持材料。Catalynk 已经发展成专门为化学研究探索过程的初期提供帮助。

Grace Davison 和美国 Chevron 的合资企业 Advanced Refining Technologies(ART)公司在聚烯烃催化剂工业增长过程中也获得了大发展。ART 公司的主要产品是用于生产加氢 FCC 原料的 ApART 催化剂体系,低硫 FCC 原料在生产清洁燃料领域发挥着巨大作用。该公司表示其 70% 的加氢催化剂在过去几年中已经投放市场。清洁燃料催化剂需求在未来几年中将会强劲增长,年均增速将达到 2 位数。

### 3 兼并和联合的活动增多

荷兰阿克苏诺贝尔(Akzo Noble)公司也在积极向市场投放新产品。然而,该公司正处于财务困难时期,据说有可能卖掉其化工业务。分析家认为最有可能被卖掉的业务是催化剂。

2002 年,该公司以及其合资公司的炼油催化剂业务的销售额增长了 2%,增至 5.9 亿美元。未来 5 年,该公司预计炼油催化剂市场每年将以 2%~4% 的速度增长。Akzo Noble 表示 2002 年其在 FCC 催化剂的全球市场份额已超过 30%,加氢催化剂在全球市场的份额也达 30%,从而使得该公司成为加氢催化剂市场的主导厂商。

Akzo Nobel 催化剂公司表示该公司还有重要的新产品和新技术可供提供。例如,用以减少汽油中硫含量的 FCC 添加剂。如果用户需要提高产品等级满足环保法规的要求,该公司还可以提供最尖端的技术方案。

不管 Akzo Noble 催化剂业务是否会出售,许多催化剂企业预计将会进行联合和兼并活动,一些小型的催化剂公司将会难以在市场竞争中生存下来。2002 年,美国 Sud-Chemie 公司的催化剂业务在调整产品结构之后,其经营效益与上一年相比提高了

40%,2003 年该公司的销售和生产还将有所提高。在过去的一年中,Sud-Chemie 公司已经收购了两笔催化剂业务。2002 年 12 月,该公司收购了中国辽宁华锦化工公司的催化剂业务 60% 的股份,这将在为亚太地区提供合成气催化剂方面发挥主导作用。2003 年 3 月,该公司联合沙特基础工业公司(Sabir)收购了位于美国新泽西州 Little Ferry 的 Scientific Design 公司,该公司是一家环氧乙烷和马来酸酐生产工艺技术许可商,并且还供应上述工艺所需的催化剂。

Sud-Chemie 公司最近开发的创新技术是高活性甲醇催化剂,该催化剂已用于德国鲁奇(Lurgi)公司的甲醇生产工艺。Sud-Chemie 公司和 Lurgi 公司将 Propylur 工艺进行商业化生产,该工艺可以由 C<sub>4~7</sub> 烯烃生产丙烯。英国 BP 公司在德国科隆 Worringen 的一家中试工厂正在试验 Propylur 工艺,目前运行状况良好,沸石催化剂能够在其中存活。2003 年 6 月,EPA 授予 Sud-Chemie 公司总统绿色化工奖章,以表彰其开发的固体催化剂,该催化剂是传统工艺用水量的 1/16~1/20,并且不向环境中排放硝酸盐。Sud-Chemie 公司已经成功将其催化剂产品扩展到炼油工业。该公司已经开发出一系列用于天然气制合成油(GTL)工艺的高效催化剂,并且已经用于多项装置生产。

在甲醇制丙烯(MTP)技术的应用领域,Sud-Chemie 公司已经联合 Lurgi 公司成功地实现了天然气制甲醇,然后甲醇制丙烯。一套半商业化 MTP 装置已经于挪威国家石油(Statoil)公司在挪威的 Tjeldbergodden 工厂成功运转了一年多。专家预测,该工艺具有改变工业现状的可能。

炼油催化剂生产商丹麦哈尔杜-托普索(Haldor Topsoe)公司根据市场变化,在过去的几年中已经削减了人员,业务重整之后提高了运转效率。Haldor Topsoe 公司预计未来几年其年均销售增长速度将在 2% 左右。但供应能力如果超过市场需求一定程度之后,生产商就会难以承受市场压力,因此该公司最近已经减少了生产能力。预计生产商之间的联合活动可能会增加,或者缺乏竞争力的厂商会进一步降低生产能力,一些小型生产商停产。

### 4 炼油催化剂技术推陈出新

美国的安格(Engelhard)公司通过增加向市场投放产品力度来应对严峻的市场形势。该公司正在积极从事新产品的开发,已经尝试向市场投放了一种

沸石基添加剂,据说炼油商采用该添加剂可以无需改变 FCC 催化剂而拓宽原油使用等级。该添加剂的商业名称是“Conerter”,2002年在澳洲、欧洲、墨西哥和美国有9家炼油商进行了工业化试验,结果显示,该添加剂可以在不增加反应器温度的条件下减少50%以上的FCC油浆,同时还可增加产出。

Engelhard公司认为“Conerter”能够使炼油商在无需更换催化剂的情况下增加生产的柔韧性,而更换催化剂的工作十分复杂而且耗资颇多。“Conerter”是从Engelhard公司专有的分布式矩阵结构沸石技术分离出来的第三项产品。第一项产品是NaphthaMax,可增加FCC汽油产出至少2%;第二项产品是FlexTec,能够增加桶底渣油的汽油产出。

2003年4月,Engelhard公司向市场投放了2项新技术,并分别命名为“CleanOx”和“OxyClean”。该公司声称石油炼油商采用此技术可以达到甚至超过EPA关于控制氮氧化物排放的法规标准,并且具有成本效益。“CleanOx”和“OxyClean”是环保型添加剂,可以消除FCC装置排放的大部分氮氧化物,并且不影响装置的运转效果。

法国催化剂生产企业艾克森斯(Axens)公司表示已经从催化剂脱硫技术的需求中获益。2003年8月,法国道达尔(Total)公司同意在其57500桶/d的安特卫普工厂采用Axens公司的Prime-G清洁汽油催化剂体系。Prime-G将保证脱硫后的FCC汽油硫含量低于 $10 \times 10^{-6}$ 。2套Prime-G体系正在Total公司的炼油厂开工建设。Axens计划于2004年10月推广该体系,已经发布了70项许可,总生产能力为190万桶/d。

壳牌(Shell)公司宣布已经开发成功一项用于异丙苯氧化制备环氧丙烷的催化工艺技术。该技术能够生产环氧丙烷,同时还可生产苯酚和丙酮,并且比传统工艺效率更高。传统的氯乙醇法生成有氯化副产物;Oxirane工艺生产环氧丙烷的同时,联产苯乙烯单体和甲基叔丁基醚(MTBE)。异丙苯氧化和与丙烯的最终反应是效率较高的过程,采用选择性较好的催化剂,可提高产率,副产物也较少。副产物主要是醇类,可通过加氢再转化成异丙苯供利用。

现已有越来越多的生产商从事替代常规环氧丙烷工艺的开发研究,大多集中在丙烯直接催化氧化工艺。住友化学公司最近在日本千叶已投产了第一套工业规模直接氧化法生产环氧丙烷装置,该工艺采用钛基催化剂,以过氧化氢异丙苯为氧化剂。

Shell公司也在开发直接氧化法路线,使用金和

银催化剂。日本东京大学和日本催化合成公司开发了硅-钨催化剂,采用过氧化氢将烯烃包括丙烯转化成相应的环氧化物。陶氏(Dow)化学和巴斯夫(BASF)公司,以及德固萨(Degussa)和乌德(Uhde)公司也分别开发采用过氧化氢的直接氧化法工艺。莱昂得尔(Lyondell)公司开发了将丙烯、氢和氧转化为环氧丙烷技术。

## 5 特种化学品催化剂公司开展联合研究

在特种化学品领域,美国伊士曼(Eastman)公司已经与催化剂技术企业Avantium技术公司(荷兰阿姆斯特丹)开展了广泛合作,以开发新的高效特种化学品产品催化剂体系。Avantium将开发一个使用高产出技术和仿真技术的催化体系。此次联合研究是在2003年2家公司成功合作的基础上展开的。Eastman希望此次合作能够提高现有工艺水平以及探索生产新型特种材料。这也展示了2家公司对高产出技术和仿真技术的信心。然而,特种化学品催化剂已经受到市场不景气的负面影响。

2002年英国信万丰公司(Johnson Matthey)收购了英国多乐士(ICI)公司的催化剂业务(Synetix)。Johnson Matthey公司新增的生产能力包括提供用于生产含氧酒精的全系列催化剂和用于合成气生产以及烯烃提纯的所有催化剂。此次收购让Johnson Matthey公司受益最大的是GTL业务。Johnson Matthey公司面临的挑战来自汽车尾气催化剂领域。新成立的Catalyti Solutions Incorporated(CSI,位于美国加利福尼亚州Oxnard)已经向市场投放了一种控制汽车尾气的催化剂,比以前催化剂减少90%以上的金属含量。CSI公司最近筹集到3240万美元用以支持产品开发和市场开拓。Catalyst Group预计汽车尾气催化剂市场将稳步增长。

## 6 精细化工领域面临挑战

精细化工领域的催化剂市场正面临诸多难题,由于通过批准的药品种类很少以及医药生产商的生产能力过剩,市场状况堪忧。在严峻的市场环境中,精细化学品公司正在通过提供新型手性催化剂体系来增加产品差异化程度。手性技术的销售预计年均增长速度超过10%,到2009年达到150亿美元。目前,药品部分占84%的市场份额,将继续成为带动手性技术销售增长的主要力量。

第一集团包括英国Avecia和德国Degussa在内

(下转第63页)

最近,美国伯克利大学能源系的研究人员 Robert Kostecki 和 Frank McLarnon 在实验中发现了一种造价低廉的光致变色材料。在研制高性能充电电池时,他们偶然发现这种材料随着阳光照射强度加大或施加微小电压,能够从透明向不透明状态过渡。这种变色材料是由夹在两层玻璃中的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{TiO}_2$  薄膜组成,同时具有光致变色和电致变色特性。对于这种材料的变色机理他们认为是电化学反应的结果,当阳光中的紫外线照射在钛-镍夹层时,电子从  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄膜移向  $\text{TiO}_2$  薄膜,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  转变为高价的镍的氧化物 ( $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{4+}$ ), 薄膜由灰变黑。当照射光线受到阻挡后,可逆过程发生,薄膜重新恢复无色状态。完成整个透明至变黑的过程需要 10 min。

常用光致变色材料可分无机和高分子两大类,常见的光致变色材料及其变色机理见表 1。

表 1 常见的光致变色材料及其变色机理

材料	变色机理
无机 $\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{TiO}_2, \text{CaTiO}_3$	光氧化还原反应:
$(\text{Ni}, \text{Mo}), (\text{PLZT} + \text{Fe}_2\text{O}_3),$	$\text{WO}_3 + h\nu \leftrightarrow$
$\text{CaF}_2 + (\text{La}, \text{Ce}), (\text{Tb}, \text{Cd}),$	$\text{W}^{5+}(\text{O}^-)(\text{O}^{2-})_2$
$\text{SrTiO}_3 + (\text{Fe}, \text{Mo}), (\text{Ni}, \text{Mo})$	$\text{Ni}^{2+} + \text{Mo}^{6+} + h\nu \leftrightarrow$
	$\text{Ni}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$
$\text{AgX} (X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) + \text{TiCl}_2, \text{CdO}$	胶体银阻光:
	$n(\text{AgCl}) + h\nu \leftrightarrow (\text{Ag})_n + n\text{Cl}$
$\text{As} - \text{Se}(\text{S}), \text{Ge} - \text{Te} - \text{X} (X =$	光结晶黑化
$\text{Sb}, \text{S})$	
有机 螺旋吡喃、酞代苯胺或希夫碱、亚砷、脘、缩氨基脲、芪衍生物、丁二酸酐	双键的断裂和组合,异构体的生成

## 1.2 热致变色材料<sup>[2]</sup>

物质在不同温度下发生颜色改变的现象称为热致变色 (thermochromic), 引起热致变色的原因有多种, 如物质在不同温度下的晶型转变、结构改变等。如  $\text{Ge} - \text{Te}$  元素化合物, 当将其从室温加热到  $200^\circ\text{C}$

时, 其晶型由玻璃态向金属结构转变, 导电率迅速上升, 自身的颜色跟着发生变化。  $\text{VO}_2$  在  $68^\circ\text{C}$  以上时,  $\text{V}^{4+}$  的位置发生改变, 由半导体向金属转移, 颜色变暗, 可以利用这种特性来制造内含  $\text{VO}_2$  的调光玻璃。热致变色材料还可以用于制作示温涂料、热变色墨水、变色服装, 目前已有变色 T 恤面市, 在太阳光照射下, 它可以随温度的不同而变换颜色。表 2 给出了常见的热致变色材料及变色机理。

表 2 常见的热致变色材料及变色机理

材料	变色机理
无机 $\text{VO}, \text{VO}_2, \text{V}_n\text{O}_{2n-1} (n = 2 \sim 6, 8)$	$x\text{M}^+ + \text{AO}_y + xe^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{AO}_y$
$\text{Ti}_2\text{O}_3, \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (n = 3 \sim 6)$	$(\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}; \text{A} = \text{金属})$
$\text{NbO}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{MnO}_2, \text{EuO}$	
$\text{Ag}_2\text{S}, \text{NiS}$	机理尚难以解释
$\text{Ge} - \text{Te} - \text{Sb} - \text{S}$	玻璃体 $\leftrightarrow$ 结晶转移
$\text{Ge} - \text{As} - \text{S} - \text{Se}, \text{As} - \text{Se} - (\text{Ag}, \text{Cu})$	不定型结构金属转移
$\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ (红 $\leftrightarrow$ 暗紫, $69.6^\circ\text{C}$ )	结构发生变化
$\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ (黄 $\leftrightarrow$ 红, $48.5^\circ\text{C}$ )	
有机 螺旋吡啶、双蒽酮、液晶、高键的断裂与重组、晶型的分子混合物	改变等

## 1.3 电致变色材料

电致变色 (electrochromic) 是指物质在电化学的作用下发生颜色改变的现象。利用电致变色材料可以制作可逆变色的窗户玻璃、镜子、大面积显示屏幕、变色眼镜等。电致变色材料一般由多层的原电池膜组成, 这些膜在不变色的状态下应是透明的, 并且变色是可逆的。当有电流通过时, 电致变色膜产生颜色, 变色的深度可由通过的电流大小来控制, 而且在切断电流后仍保持原来的颜色不变。要想使之褪色, 只要加上反向电流即可。有许多物质具有电致变色的性能, 有机物如聚苯胺, 无机物如普鲁士蓝, 过渡金属氧化物如  $\text{WO}_3, \text{TiO}_2, \text{NiO}_x$  等。电致变色材料的变色机理因材料的不同而不同。表 3 给出了常见的电致变色材料及变色机理。

(上接第 61 页)

的前 12 家公司都需要提供一个综合手性平台。第二集团包括 PPG-Sipsy 和 Eastman 化学公司在内的 30 家公司能够提供较小系列的手性技术。2 年前, Degussa 成立了 Catalyst Project House 以开发用于特种和精细化学品的新型催化剂、工艺和产品, 从而拥

有了手性催化剂的生产能力。该公司表示使用自己开发的技术每天可以测试和评价数百次催化剂。在另一项与莱布尼茨 (Leibniz) 有机催化剂研究所的合作研究中, Degussa 已经开发出一种一步法非对称还原氨基化合物工艺。该工艺能够使丙酮通过与氨或者胺反应直接转变为全对称性胺。■