

加强茂金属技术研发, 促进聚烯烃工业发展 The Future of Metallocene Technology in China

沈志刚

(上海石油化工研究院, 高级工程师 上海 201208)

林尚安

(中山大学高分子所, 中国科学院院士 广州 510275)

随着科技的发展, 愈来愈多的高分子材料相继问世。其在国民经济中的地位也更加重要。无论是日常生活中经常用到的尼龙、化纤等纺织用品, 还是汽车和航天工业中所需要的耐高温等特殊材料, 高分子产品每年正以迅猛的速度递增。据统计, 每辆轿车中所用的聚合物已经由 20 世纪 80 年代的 10 公斤/辆提高到 90 年代的 100 公斤/辆。优质高分子材料的开发已成为世界各国的一个研发重点。聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和 ABS, 被称为高分子五大通用塑料。其

中 PE、PP 类聚烯烃占整个塑料工业的 70~80% 的份额。这些材料不是天然就存在的, 而是由乙烯、丙烯等单体经过特殊工艺聚合而成。最初人们合成 PE 是在高压下用过氧化物引发, 所用的压力往往要几百直至几千大气压, 不仅对反应工艺和设备要求特高, 聚合过程控制困难, 而且聚合产率不高。直到 50 年代, 由 Ziegler 和 Natta 两位科学家发明了齐格勒) 纳塔(ZN) 催化剂, 才使聚烯烃工业发生了革命性的变革, 极大地推动了石化工业的发展。两位科学家由此获得了诺贝尔奖。从齐格勒) 纳塔催化剂问

题, 小于 0.5 公顷的农户占总农户数的比例高达 46.8%。40 余年来农户规模未曾扩大, 这是由于在 50~70 年代中期, 对农产品实行低价政策, 农户不愿扩大规模, 以兼业来增加收入。70 年代后实行农业保护政策, 使农户不愿出卖土地, 也使土地结构凝固化。这种分散型兼业化使农业机械投入不足、农地利用降低、农业劳动力老化。随着台湾经济自由化和劳动力进一步紧缺, 农业发展面临更大的困难, 如外来农产品冲击、较高农产品成本、小农低收入等。因此, 怎样使农业生产结构得到改变, 使农业生产有新的活力, 还有大量工作要做。

三、结论和启示

1. 发展中国家农户非农就业及收入的增加同其发展背景是相适应的。发展中国家由于人口增长快, 农业资源有限, 经济发展水平低, 单单依靠农业发展和城市化均不能解决农业、农村问题, 不能解决农户就业与收入问题。从我国的实际情况来看, 我国人口多, 人均土地占有量少, 农村劳动力供给在 15 年内将持续增长, 城市面临结构调整难以大量吸纳农村劳动力, 加入 WTO 以后, 农业部门的就业压力将更为严峻。因此, 在广大农村, 积极发展非农产业、大力推进小城镇建设是必然的选择。与

此同时, 大量小规模兼业农户将长期存在。

2. 随着非农产业发展, 农户非农就业和收入的增加, 既可能分散农业资源, 从而阻碍农业发展, 如台湾; 也可能集中农业资源, 促进农业发展, 如泰国、马来西亚, 关键是农户兼业化的道路问题。这也说明农户非农就业对农业的影响, 不仅同农户非农就业程度有关, 而且同土地制度、农业结构有关。如何在非农化的过程中促进农业规模经营的扩大、促进农业结构的改善、促进农业一体化, 就变得十分重要。总的来说农户兼业能促进农村问题的解决, 因此, 发展中国家农户兼业还会继续下去, 只是有的国家(或地区)面临调整农户兼业化道路的问题。

参考文献

- [1] 陈宗德、丁泽霖. 改造传统农业的国际经验. 中国人民大学出版社, 1992
 - [2] 戎殿新、司马军. 各国农业劳动力转移问题研究. 经济日报出版社, 1989
 - [3] 吴国平. 论当前拉美国家的社会问题. 拉丁美洲研究, 1994(2)
 - [4] 包宗顺译. 亚洲非农化研究. 南京出版社, 1988
 - [5] 吴志生. 东南亚国家经济发展战略研究. 北京大学出版社, 1987
 - [6] 郑诗华. 台湾农场经营结构的演变及发展方向. 海峡两岸农业科技与农业发展学术研讨会论文集, 1999
- (责任编辑 孙立明)

世至今,其发挥的巨大作用和显示出来的优异催化性能已被普遍认同,人们常用/经典催化剂0来赞誉它,其地位如日中天。直至80年代初德国汉堡大学化学家Simm和Kaminsky等发现了可用于烯烃聚合的新型催化剂)))茂金属催化剂。茂金属催化剂为两个环戊二烯中间夹入过渡金属如Zr、Hf、Ti等,是具有/三明治结构0的有机金属化合物。茂金属催化剂和传统的ZN催化剂相比,具有可溶且聚合活性物种单一、对乙烯等烯烃的聚合活性高、高分子产物的分子量及组成分布窄等特点。选择不同的茂金属催化剂,可获得所需的立构规整性聚合物,除了能获得全同立构的聚烯烃外,还可获得由ZN催化剂不能获得的间规立构聚烯烃,如聚苯乙烯和聚丙烯。由ZN催化剂聚合的单体仅有乙烯、丙烯、1)丁烯等少数的简单烯烃,而茂金属催化剂催化聚合的单体种类多,除了简单烯烃外,还能聚合环状烯烃、高级烯烃以及极性单体。另外,茂金属催化剂的共聚合性能好,能合成不同单体的、多种组成较为均匀的共聚物,这也是从前的催化剂所不能达到的。因此人们敏锐地意识到茂金属催化剂的问世,也许是聚烯烃工业又一次飞跃,是继传统ZN催化剂后的又一重大发现,引起了世界各大公司的密切关注,纷纷投入巨资进行研究。Exxon、Dow、Idemitsu、Mobil、Philips、日本三菱油化相继开发了自己的专利技术。据SRI(斯坦福研究所)的统计数据表明,每年聚烯烃茂金属催化剂的专利以120~200份的速度增长,在美国Houston召开的茂金属会议,每年都使与会者感受到了全球对茂金属技术发展的热情和关注。

一、茂金属研究在我国不长时间走入低谷的原因

由于茂金属催化剂和传统的ZN催化剂相比,在催化剂活性、单体选择、聚合物立构规整的控制方面具有独特的优势,因此通过这种新型催化剂聚合得到的高分子材料具有许多特殊的性能。许多传统意义上的通用树脂,由于采用茂金属催化剂,使聚合物分子的立构和聚合物结构发生了变化,在耐温、耐化学品和刚性方面得到了显著改善,从而在工程领域成为传统塑料理想的替代品;另一重要的优势是可以通过控制催化剂来得到预想的目标产物。也就是说,通过茂金属技术将带动烯烃工业,甚至石化工业的飞跃。因此,全球各大石化公司为了占领市场,纷纷投入巨资进行开发,目的就是尽早拥有这一方面的专利技术。据统计,全世界每年用于聚烯烃催化剂工艺以及产品的90亿美元的研究经费中,约有70~80%用于茂金属催化剂的研究。由于历史原因,我国在很多新技术开发方面与发达国家有较大的差距,在石化行业尤其突出,很多项

目国外已经很成熟了,我们还刚刚起步,等到我们进入市场时,别人的新技术又出现了。当茂金属催化剂出现时,有关决策部门觉得这一技术国外也刚起步,我们和他们处在同一起跑线上,差距不大,最多也就是稍微落后一点,而且该技术涉及的聚烯烃是石化工业的支柱,为了将来在这一领域有一席之地,因此予以高度重视,我国的科技工作者也全心投入研究,从90年代初期到中后期的五六年时间内,取得了不小进展,但由于以下原因,很快就陷入低谷。

1. 企业缺乏忧患意识,对茂金属技术需求迫切性不够

我国企业受到传统思维的束缚,当旧技术并未显示出很大弊病时,往往不会想到投资开发新的技术,只有当旧技术实在难以维持时,才不得不考虑下一步,缺乏忧患意识和对新技术的超常规开发观念。所谓对新技术的超常规开发观念,就是企业有一种居安思危的超前意识,在技术开发上有前瞻性。目前由于ZN催化剂并不过时,许多公司就觉得没有必要过多关注茂金属催化剂。但是我们应该意识到,随着我国经济体制从计划向市场经济过渡,尤其是WTO的临近,国内市场逐步成熟,下游树脂加工企业对原材料树脂牌号性能的要求在不断提高,传统聚烯烃树脂逐步暴露出许多不足,国内石化企业产品品种少、档次低的问题将会随国外大公司高性能专用料的推出而日益突出,我国聚烯烃工业面临严峻的考验,尤其是目前国外在PE树脂专用料市场方面的占有率已经达到60%。因此,适应市场需求,进行产品结构调整,是目前我国PE工业的一项重要任务。另外,石化产品的关税将大量减少,聚烯烃树脂首当其冲,到2008年,我国聚烯烃产品的关税将由目前的18%逐步减少到6%,这必将对我国目前靠市场保护而赢得的传统低附加值的聚烯烃产品产生巨大冲击。因此,当务之急是在聚烯烃产品上开发出一系列高附加值、高性能的品种。茂金属催化剂由于其单一的活性中心,而能够按照人们预想的方案精确控制聚合物的分子结构,从而可以合成出性能优异的树脂,因此可以预测,虽然在今后的一段时期内,传统的ZN催化剂仍将占据主要地位,但是茂金属技术已显示了其潜在的王者风范,我们没有理由不去重视这一技术的开发。过去石化企业的很多催化剂由于都是从国外引进,没有技术基础,很多方面都要受制于人,严重束缚了我国企业的进一步发展。在茂金属开发上,我们应该借鉴日本的初期经验,积极自立开发研究,首先,在国内对催化剂、聚合工艺等方面进行专利申请,保护国内市场,以争取研究空间;其次,对于一些有价值的技术,要舍得化资金到国外去申请专利,保护自己的知识产权,增强开拓国际市场的能

力。美国的战略石油储备使得美国度过了石油危机,微软公司在 Win95 推出不久就着手研制 Win98 和 Win2000 操作系统,这些都显示了他们的超常规开发思维。我国石化聚烯烃行业决不能因暂时的风平浪静而沾沾自喜,缺乏进取心,若一旦入关后没有应对之策,就悔之晚矣。

2. 决策层急于求成,对茂金属技术的难度估计不足

对于茂金属技术这种重大高难度开发项目,虽然其初始发展速度较快,但要完全成熟并全面取代 ZN 催化剂,还需要一段很长的路要走。在科学进步史上,很多重大的技术在前进的道路上往往经历了长时间的探索 and 一系列的挫折,这时候最需要的就是锲而不舍的信念。由于茂金属涉及的是聚烯烃领域,牵一发而动全身,难度大,涉及面广,故不可能/一口气吃成一个胖子。决策部门可能觉得已经在这一项目上投入了很多人力和物力,但是得到的回报却迟迟不见踪影,就失去了耐心,怀疑这样投入是否值得。结果是减少了投入,使科研人员的研究环境得不到保障,从而制约了茂金属技术的健康发展。

3. 科研机构与企业严重脱钩,制约了茂金属技术的良性发展

在我国,高等院校和科研院所与企业联系很少,一方面企业自身缺乏技术创新力量;另一方面,研究单位关起门来搞研究,孤军奋战,相互不了解、缺乏取长补短的意识。就茂金属技术而言,目前国内不少科研单位在实验室研制了不少高性能催化剂,有的不亚于国外同类水平,但由于没有放大试验,缺乏实用性和说服力。为什么不去做放大试验呢?第一,大多数的科研单位经费有限,没有能力进行工业试验,很多企业肯让你在他们的装置上做试验,已经相当不错,试验费用当然由研究机构承担。第二,即使有的研究机构有能力作放大试验,企业也不一定肯让你在他们的装置上做放大试验,因为企业认为一旦给你试验,就必须先停产,影响他们的正常生产。第三,由于茂金属催化剂的研究人员往往对工业装置经验不足,一二次试验很难达到预定目标,故加剧了企业对茂金属催化剂的信任危机,制约了茂金属催化剂的良性发展。上述3点只是反映了问题的表面,其真正的实质是没有意识到技术创新的主体只能是企业,所以没有采取有效的措施将 R&D 人员与企业结合,而是采用了很多治标不治本的措施,即一方面让大量游离于企业的 R&D 机构继续独立生存,另一方面企求采取一些直接的行动促进科技成果转化为生产力。在企业没有真正成为市场经济的主体的情况下,企业对科技成果的追求及其转化的动力必然不足,政府采取的一些直接的行动(如协助企业技术改造,对高校和

研究院的科技成果转化给予直接支持),只能强化政府机构的权力,而弱化市场的力量,不利于企业技术创新和科技成果转化的内在机制的形成。茂金属技术开发之初就是由国家科技部等直接组织科研机构进行攻关,而忽视了相关生产企业的主要参与,随着研究的深入,矛盾才逐步暴露出来。

4. 茂金属体系由于受助催化剂的制约,成本太高

茂金属催化剂催化烯烃聚合,一定要用到助催化剂 MAO(甲基铝氧烷),否则催化剂就没有活性,而甲基铝氧烷是由三甲基铝(TMA)经不完全水解制得。目前国内没有生产 TMA,只能从国外进口,而对于这一新兴技术,国外控制较严,MAO 的售价极高,美国本土 MAO 的售价 268 美元/千克,而卖给我们的是 3 000 美元/千克。许多高校由于无力购买 MAO 而不得不停止对茂金属的研究。过去几年我国在对茂金属催化剂研制时,忽视了对 MAO 的研究,MAO 最后成为制约这一技术正常发展的绊脚石。因此必须在以下 3 方面重点关注。(1) 尽快建立 TMA 生产线,使 TMA 早日国产化。由于 TMA 是一种极危险的易燃化学品,对装置设备要求极高。目前兰化研究院正在进行这方面的研究。但由于技术不成熟,产品质量有待于进一步提高。国内研究机构基本上还是采用进口 MAO。(2) 研制超高活性的茂金属主催化剂,在铝锆比(Al/Zr)一定时,主催化剂活性越高,需要的 MAO 量也越少,从而降低整个催化体系的成本。(3) 研制新型便宜的助催化剂来取代 MAO。这方面研究难度很大,到目前为止还没有好的进展。

二、我国茂金属技术研究 必须在以下几个方面有大的改变

我国对茂金属的研究始于 1993 年,国家科技部等有关部门组织了北京石科院、北京化工院、上海石化院、中科院化学所、长春应化所、浙江大学、中山大学等一大批研究机构进行了茂金属技术的开发。笔者作为其中成员,参与了国家九五攻关/茂金属催化剂的研制。在 1993~1998 年有关的决策部门高度重视这一技术的开发,无论从科研经费,还是人员配置上都给予了极大支持,然而从 1999 年以来,这一研究在国内逐渐降温,给人一种食之无味、弃之可惜的感觉。具体表现为,随着研究开发从实验室到中试、再到工业化放大的过程中,投入本应相应增加,但是我国在这一领域的投入经费却逐年减少,主管部门投入的热情降温,科研人员科研方向不明确,对发展前途感到迷茫。笔者作为茂金属行业的研究人员,对此非常忧虑。笔者认为我国茂金属技术研究必须在以下几方面有大的改变。

1. 加强茂金属技术原发性创新研究,不要热衷于改进型创新

我国石化科技界有这样一个通病,即很多科研工作者在进行催化剂研究时,往往跟着国外专利走,在别人发明的基础上作一些小的变动,热衷于改进型研究。这样做,还是在别人的专利范围内,一旦进入工业应用,产生利益冲突,人家就会指控我们侵权,到时候赔偿的数目可是天文数字。因此我们在进行茂金属技术研究的时候,一定要有自己的创新之处,要多开展一些原发性创新研究。目前我们在研究中有一种感觉,仔细推敲国外公司的专利就会发现,我们合成的催化剂结构研究已经被他们的专利所覆盖。茂金属技术的核心是茂金属催化剂,要想在催化剂上有一定的突破,就应该在配位体和金属元素上探索。国外对催化剂的研究已经由最初的过渡金属 Zr、Hf、Ti 向 Fe、Co、Ni、Pd 延伸,打破了过渡金属催化剂才有催化活性的观念。针对国内稀土金属元素丰富,并且曾经在橡胶工业中成功应用的经验,我们能否在稀土金属元素替代过渡金属上作些探索和研究?虽然国内有报道,用稀土替代后,催化效果并不理想,但笔者认为不应该过早下定论,因为与稀土相连的配位体对烯烃的聚合影响很大,当初 Hf、Zr 的配位体用于 Fe、Co 时,活性几乎为零,后来特殊环状配位体的应用,才显示了 Fe、Co 类催化剂的优势。因此我们也许还未找到与稀土元素相符合的配位体,而并非稀土金属元素本身不适合烯烃聚合,一旦找到合适配位体,在催化剂研究上定会有重大突破。

2. 改进助催化剂 MAO 的合成方法

当前在进行茂金属技术研究时存在一个误区,即注重对主催化剂茂金属化合物的合成,而忽略了对助催化剂的研究。前面已经提到,由于 TMA 的原因,已经制约了茂金属技术的发展。这一状况就像一根绳子拴住两个人赛跑,前面的人无论跑得多快,后面的人跟不上,最终也会被拖住。由 TMA 制备 MAO 又是一个难题,水解度多少、TMA 残留在 MAO 中的含量,均会对聚合活性有很大影响。国内全部使用结晶水合物制备 MAO,这种方法在实验室还可以,在茂金属技术逐步向工业化推进时,迟早会被淘汰。而采用惰性气体和水汽混合与 TMA 反应制备 MAO,无论从反应机理、后处理和环保方面将都优

于结晶水法,但如何控制反应热和 MAO 的分子量是技术的难点。很遗憾这一方法目前国内还没有人开展研究,但笔者认为这肯定是 MAO 合成发展的方向。

3. 开展茂金属聚烯烃的后加工应用研究

茂金属催化剂技术的研究不是我们的目的,而是手段,目的是通过它来制备优质的聚烯烃材料,我们不能等茂金属技术成熟了,再着手开始聚烯烃产品的加工应用研究,而应在进行茂金属催化剂研究的同时,进行聚烯烃的后加工应用研究。这种做法既能克服投入无产出的情况,结果反馈后又可指导茂金属催化剂的进一步改进。国外大公司在这方面的做法值得借鉴,他们把由茂金属催化剂生产的聚烯烃免费送给使用单位,目的只是得到一些反馈信息,譬如产品主要用在什么方面,与普通聚烯烃产品相比在性能上有什么优势。这种良性循环,加快了茂金属开发的进程。

总之,茂金属技术由于自身涉及到配位聚合、金属有机催化技术、化学工程等多个领域,每一步发展都来之不易,而且其对象是石化行业的支柱)))聚烯烃,故具有重大的意义。我们现在不能因为遇到一些困难,就放弃这一领域的研究,而应找出问题的症结,使我国茂金属技术能走出目前的低谷,为我国石化工业创造辉煌的明天。

参考文献

- [1] 陈伟. 我国茂金属催化剂及其聚烯烃研究开发进程, 高分子通报, 1999(3)
- [2] 胡友良. 烯烃聚合催化剂和聚合反应. 高分子通报, 1999(3)
- [3] 吕乃基. WTO 的特征及其给出的哲理启示. 科技导报, 2001(2)
- [4] 肖广岭等. 科技创新环境建设应是政府工作的重点. 科技导报, 2001(2)
- [5] 陈明亮等. 茂金属聚合催化剂的研究现状. 分子催化, 2000, 14(2)
- [6] China- Germany Symposium on Organometallic Catalysis and Olefin Polymerization (CGS) Hangzhou, China, October 9- 13, 2000

(删去中英文参考文献 10 篇)

(责任编辑 王宏章)

科技动态

用浮游生物吸收温室气体

据英 5 新科学家 62001 年 3 月 17 日报道: 美国弗吉尼亚斯普林菲尔德 Michael Markels 最近向国际专利机构申请了一项专利, 专利号为 WO 00/ 65902。这项专利的内容是在海洋中散播肥料促使海洋生物的生长, 用来吸收二氧化碳温室气体。

在深海上用一艘轮船以螺旋线轨迹运动, 并一路散布含铁肥料, 这些肥料可促使海洋浮游生物大量生长; 而

海洋浮游生物在生长中会吸收大量二氧化碳, 在它们死亡后, 吸收的碳也随之沉入海底。

Markels 已在热带太平洋海域添加含铁肥料进行了试验, 结果是可繁殖的海洋浮游生物的体积在 9 天内就增加了 27 倍, 每公斤肥料可生产 272 公斤浮游生物。初步计算, 增长的浮游生物吸收每吨碳所花的成本约为 5 美元。(刘先曙)