

生物可降解塑料的产业现状

高敏 岳程 盛春蕊 殷晓阳 刘凤至

山东裕龙石化有限公司 山东 烟台 265706

【摘要】：在双碳目标下，生物可降解塑料替代传统塑料可实现绿色发展。阐述了生物可降解塑料的种类及产能情况，分析了市场前景及面临的挑战。

【关键词】：生物降解；塑料；产业现状

Current Situation of Biodegradable Plastics Industry

Min Gao, Cheng Yue, Chunrui Sheng, Xiaoyang Yin, Fengzhi Liu

Shandong Yulong Petrochemical Co. Ltd. Shandong Yantai 265706

Abstract: Under the dual carbon target, biodegradable plastics can replace traditional plastics to achieve green development. The types and production capacity of biodegradable plastics are described, and the market prospect and challenges were analyzed.

Keywords: Biodegradation; Plastic; Industry current situation

2021年9月，国家发改委发布了《“十四五”塑料污染治理行动方案》，塑料污染的治理应从源头减量、回收利用、垃圾处理三方面入手。生物可降解塑料可作为传统塑料的有力替代品。根据 Europe Bioplastics，2021年全球生物降解塑料产能约155万吨，其中PBAT、PLA、PBS占比较大，分别为30%、29.5%、5.5%。2026年生物降解塑料产能将达到528万吨，未来有较大的替代空间。

1 生物可降解塑料

1.1 生物基降解塑料

1.1.1 PLA

聚乳酸（PLA）具有优良的力学性能和透明性，热稳定性好，但存在脆性大、成膜性差、结晶速率低等缺点^[1]，需进行共混改性。PLA主要应用于包装、一次性用品等领域。PLA降解仅取决于其长时间暴露在较高温度下，约60℃。仅可堆肥降解，在自然环境或垃圾填埋场（厌氧条件）中不会生物降解。

PLA的制备技术主要有：一步法（乳酸直接缩聚）、两步法（丙交酯开环聚合）、酶法生物合成技术、从葡萄糖直接合成聚乳酸的从头生物合成法^[2]。两步法为主流工艺。目前NatureWorks、TCP、丰原、海正已打通“乳酸—丙交酯—聚乳酸”全工艺产业化流程。

目前全球PLA产能约为48.65万吨/年，国外PLA产能约为25.15万吨/年，其中美国Nature Works公司产能15万吨/年，荷兰Total Corbion公司产能7.5万吨/年；国内PLA产能约为23.5万吨/年^[3]，拟在建装置规模超过200万吨/年。

表1 我国PLA现有产能

生产厂家	现有产能（万吨/年）
安徽丰原集团	5
河北华丹	5

浙江海正集团	4.5
吉林中粮生物材料	3
河南永乐生物工程	2
深圳易生新材料	1
上海同杰良生物材料	1
深圳光华伟业股份	1
江苏天仁生物材料	0.5
江苏九鼎集团	0.5
合计	23.5

（上接表1）

1.1.2 PHA

聚羟基脂肪酸酯（PHA）是一类脂肪酸聚酯的统称，生物相容性好，应用于医疗、包装、生物燃料等领域^[4]。根据单体碳原子数，可分为短链和中长链PHA^[5]。PHA性质与单体种类与比例有关，短链PHA结晶度高，硬而强；中长链PHA结晶度低，软而韧^[6]。PHA产品有聚羟基丁酸酯（PHB）、聚羟基丁戊酸酯（PHBV）、聚羟基丁己酸酯（PHBHHx）、聚（3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯）（P34HB），其中PHBV发展前景较好^[7]。

PHA的制备主要以微生物发酵法为主，除此方法外，合成PHA还有“下一代工业生物技术”，由清华大学陈国强教授开发。传统微生物发酵工艺存在较多缺点：过程易染菌、灭菌能耗高、耗水多、发酵不连续、细胞密度低、产量低；与传统法相比，下一代工业生物技术优势较大，利用极端微生物，无需灭菌、节能节水、发酵开放连续、细胞密度高、产量高^[8]。嗜盐微生物前景较好^[9]。

我国PHA现有产能0.87万吨/年，规划产能约30万吨/年。其中P34HB的生产企业有意可曼、麦得发；PHB的生产企业有中粮生化、本农。

表2 我国 PHA 现有产能

生产厂家	现有产能 (万吨/年)
深圳意可曼	0.5 P34HB
宁波天安	0.2 PHBV
北京蓝晶	0.1 PHBHHx
上海本农天合	0.05
珠海麦得发	0.01 PHB、P34HB
北京微构工场	0.01
合计	0.87

1.2 化石基降解塑料

1.2.1 PBAT

聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT), 韧性好, 延展性高, 可生物降解, 在其属性上类似于 LDPE, 广泛用于购物袋、垃圾袋、餐具、地膜等领域^[10]。

PBAT 合成方法有直接酯化法和酯交换法。后者工艺简单, 制得 PBAT 相对分子质量分布窄, 但产品质量有波动, 与批次有关^[11]。

全球 PBAT 产能约 50 万吨/年, 其中国外约 17.4 万吨/年, 国内约 32.6 万吨/年^[13], 其中国内蓝山屯河产能 12.8 万吨/年, 意大利 Novamont 公司产能 10 万吨/年, 德国 BASF 公司产能 7.4 万吨/年, 产能分别居全球前三。自 2020 年禁塑令后国内可降解塑料扩产浪潮来势汹涌, 截至 2021 年 7 月, PBAT 拟在建产能约 1400 万吨/年。

表3 我国 PBAT 现有产能

生产厂家	产能
新疆蓝山屯河	12.8
金发科技	6
营口康辉石化	3.3
山西金晖兆隆	3
山东悦泰生物	2.5
甘肃莫高聚和	2
重庆鸿庆达	1
南通龙达生物	1
杭州亿帆鑫富药业	1
总计	32.6

1.2.2 PBS

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 具有耐热性好、生物相容性好、可加工性强, 广泛应用于食品包装、生物医疗等领域^[12]。

合成方法有熔融缩聚法、溶液聚合法、酯交换法、扩链法^[13], 其中熔融缩聚法制得 PBS 分子量高, 且副产纯度高于 99.5% 的四氢呋喃, 可作为化工原料应用于医药、合成等领域。

目前, 国外 PBS 产能约 5.5 万吨/年, 生产企业主要有泰国 PTTMCC Biochem 公司 (2 万吨/年)、韩国 SK Chemical 公司

(已有 2 万吨/年, 在建 2 万吨/年)、韩国 Ire Chemical 公司 (1 万吨/年) 和日本昭和电工株式会社 (0.5 万吨/年)^[13]。国内产能约 10.5 万吨, 包括山东汇盈新材料 2.5 万吨/年、鑫富药业 2 万吨/年、邗江佳美高分子材料 2 万吨/年、金晖兆隆 2 万吨/年、安庆和兴化工 1 万吨/年、蓝山屯河 1 万吨/年^[14]。随着攻克 PBS 产品收率和析出问题, PBS 将得到更广泛的应用。PBS 规划产能约 200 万吨/年, 其中恒力子公司康辉石化共规划 90 万吨/年新增产能, 将成为我国规模最大的 PBS 生产企业。

1.2.3 PPC/PPCP

聚碳酸亚丙酯 (PPC), 由 CO₂ 与环氧丙烷共聚制备, 具有良好的生物相容性、高阻隔性, 应用于一次性餐具、医疗、食品包装等领域^[15]。我国研究单位有中山大学、中科院长春应用所等^[16]。PPC 现有及规划产能如下: 博大东方规划 30 万吨 (一期 5 万吨/年已建成); 台州邦丰规划 3 万吨/年 (一期 1 万吨/年已建成); 河南天冠 2.5 万吨/年; 中科金龙 2.2 万吨/年。

PPC 玻璃化温度 (40℃) 较低, 力学性能较差, 可通过物理和化学两种改性手段扩大应用领域, 物理改性主要采用填充和共混等方法; 化学改性通过引入第三单体^[17]。

PPCP 是在 CO₂、环氧丙烷 (PO) 基础上, 引入第三单体邻苯二甲酸酐 (PA) 制得^[18]。与 PPC 相比, PPCP 具有更优良的机械性、耐热性。PPCP 可降解塑料生产工艺由中山大学高分子材料系孟跃中教授团队研发, 山东联创股份、茂名天源石化、河北中煤旭阳能源均采用该技术, 山东联创股份年产 6 万吨的 PPCP 可降解塑料项目预计 2022 年初投产。茂名天源石化年产 10 万吨 PPCP 项目、河北中煤旭阳能源年产 3 万吨 PPCP 项目仍处于拟建或在建状态。

1.2.4 PCL

聚己内酯 (PCL) 生物相容性好, 无毒, 在生物医药领域应用较多^[19]。

PCL 制备受原料制约, 国外ε-己内酯生产企业主要有德国 BASF、日本 Daicel、美国 Ingevity, 占据了全球ε-己内酯行业 97% 市场份额^[20]。国内采用环己酮 H₂O₂ 氧化法制备ε-己内酯。

国内现有 PCL 产能约 0.8 万吨/年, 纬柏生物产能 0.5 万吨/年、孝感易生产能 0.2 万吨/年、山东吉鲁己内酯产能 0.1 万吨/年。国内拟建产能约 9 万吨/年, 其中湖南聚仁化工拟建产能 4.5 万吨/年, 将成为我国 PCL 产能最大的企业。

1.2.5 PGA

聚乙醇酸 (PGA), 又称聚乙交酯, 由乙醇酸甲酯 (MG) 或乙醇酸为原料聚合制备, 具有优异的生物相容性、力学性能、气体阻隔性, 广泛应用于医疗、石油开采、瓶材、膜材等领域^[21]。PGA 降解速度较快, 在海水中可实现降解^[22]。

PGA 项目是煤制烯烃产业链的延伸,煤先制备合成气,再生成草酸二甲酯(DMO),加氢制得 MG。MG 生产 PGA 有两条工艺路线:MG 直接缩聚法和乙交酯开环聚合法,后者由 MG 先水解制备乙醇酸,再制备中间产物乙交酯,开环聚合制备 PGA。该法易制备高分子量 PGA,铋类催化剂应用较多。

目前国内 PGA 无现有产能,拟建产能超 60 万吨。2021 年 3 月 1 日,能源集团神华榆林 5 万吨/年 PGA 项目开工,为我国首套 PGA 装置;湖北化肥拟建 5 万吨/年 PGA 项目;中石化长城能源拟建 50 万吨/年 PGA 项目,将成为我国 PGA 龙头企业。

1.3 小结

以上生物可降解塑料产能情况对比如下:

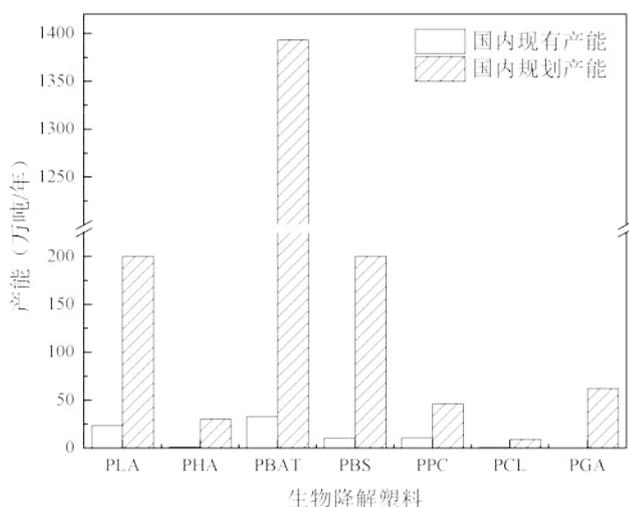


图 1 生物降解塑料的现有及规划产能

由上图可知,目前 PHA、PPC、PCL、PGA 现有及规划产能较小,处于产业化初级阶段,生产技术不成熟或生产成本过高,导致产品应用推广程度不高。PBAT、PBS、PLA 现有及规划产能较多,生产技术成熟、商品化程度高、应用领域广,有较好的应用前景。未来前景较好的还有 PHA、PPC。PHA 与

PLA 相比,性能更优越,生产技术成熟后将进一步占领降解塑料市场;PPC 阻隔性能优越,有成本优势,改性拓宽应用领域后产能将进一步提升。

2 生物降解塑料前景及挑战

根据发改委 2021 年初发布的《意见》及农业部相关规定,可降解塑料重点应用领域为快递、外卖、地膜。到 2025 年,可降解塑料的需求空间在以下应用领域分别为快递包装 100 万吨、一次性塑料餐盒 70 万吨、购物袋 50 万吨和农用地膜 30 万吨,即可替代传统塑料的生物降解塑料需求量约 250 万吨。

依据国内生物可降解塑料产能发展趋势,从长远来看,可降解塑料市场前景广阔,行业发展可期。但近期存在较大的挑战,概括如下:

(1) 尽管目前生物可降解塑料的规划产能较大,但实际产量低,主要受原料成本、生产技术的限制。现有的原料合成技术、聚合技术、应用改性技术有待优化,进一步降本提效,拓宽应用领域。

(2) 市场上可降解塑料制品种类繁多,需要规范可降解塑料标识的使用,标明材质、降解条件、产品国家标准。

(3) 人们对生物可降解塑料存在误解,包括认为生物可降解塑料在任何环境中都可以快速降解、生物基塑料都可降解、在生物塑料中添加添加剂将使其可生物降解/可堆肥等,从而导致错放和乱扔垃圾的风险。

(4) 生物塑料与传统塑料需分类回收,目前暂无明确规定该如何回收利用和处置生物降解塑料,各地区也缺乏分类收集、工业堆肥处置的能力。

虽然目前较传统塑料包装材料、餐饮用具,生物降解塑料成本较高,但随着国家政策的推动及国内外可降解塑料装置不断投资建设、产能扩大,未来生物降解塑料将会形成一种合理价格体系,并随着人们环保意识的提高与对降解塑料的正确认知,生物降解塑料将有极其广阔的前景。

参考文献:

- [1] ROSLI N A, KARAMANLIOGLU M, KARGARZADEH H, et al. Comprehensive exploration of natural degradation of poly(lactic acid) blends in various degradation media: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 187: 732-741.
- [2] 王正祥.我国聚乳酸产业发展现状与对策研究[J].中国工程科学,2021,23(06):155-166.
- [3] 张宗飞,王锦玉,谢鸿洲,等.可降解塑料的发展现状及趋势[J].化肥设计,2021,59(06):10-14+41.
- [4] 陈心宇,李梦怡,陈国强.聚羟基脂肪酸酯 PHA 代谢工程研究 30 年[J].生物工程学报,2021,37(05):1794-1811.
- [5] 李义,张旭,黄威,等.聚羟基脂肪酸酯(PHA)及其共混纤维研究进展[J].生物工程学报,2020,36(05):829-837.
- [6] 王琪,周卫强,杨小凡,等.聚羟基脂肪酸酯改性材料研究应用进展[J].当代化工,2020,49(12):2795-2799.
- [7] Z. NASER A, DEIAB I, M. DARRAS B. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review[J]. RSC Advances, 2021, 11(28): 17151-17196.

- [8] 马悦原,陈金春,陈国强.嗜盐微生物底盘细胞:应用和前景[J].化工进展,2021,40(03):1178-1186.
- [9] 陈江楠,陈潇宁,刘心怡,等.基于工程化盐单胞菌的下一代工业生物技术[J].合成生物学,2020,1(05):516-527.
- [10] JIAN J, XIANGBIN Z, XIANBO H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(1): 19-26.
- [11] 张双双,李仁海,高甲,等.PBAT 合成方法及其应用的研究现状[J].现代塑料加工应用,2018,30(05):59-63.
- [12] 熊屿吾,王景昌,陈聪,等.脂肪族聚酯聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的研究进展[J].化工设计通讯,2020,46(03):178-179.
- [13] 王纲,杨卓妮,曾静,等.聚丁二酸丁二醇酯的改性研究及产业化现状[J].广东化工,2021,48(15):96-97+119.
- [14] 李冬芸,韩昭良.生物可降解塑料的生产现状及应用[J].合成树脂及塑料,2021,38(05):83-86.
- [15] 张美琼,吴浩,张静,等.聚碳酸亚丙酯的性能分析和研究应用[J].炼油与化工,2020,31(05):10-11.
- [16] 王恩昊,曹瀚,周振震,等.从二氧化碳制备生物降解塑料:机会与挑战[J].中国科学:化学,2020,50(07):847-856.
- [17] 张亦乐,王文珍,李磊磊,等.二氧化碳与环氧丙烷三元聚合研究进展[J].高分子通报,2021(08):19-25.
- [18] YE S, WANG S, LIN L, et al. CO₂ derived biodegradable polycarbonates: Synthesis, modification and applications[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(4): 143-160.
- [19] MALIKMAMMADOV E, TANIR T E, KIZILTAY A, et al. PCL and PCL-based materials in biomedical applications[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition,2018,29(7-9): 863-893.
- [20] 赵鑫,常静.ε-己内酯与聚己内酯研究应用进展[J].煤炭与化工,2021,44(04):130-134.
- [21] 王淑敏,商宽祥,谢鸿洲,等.聚乙醇酸产业现状及发展前景[J].化肥设计,2021,59(04):1-4+11.
- [22] WANG G X, HUANG D, JI J H, et al. Seawater-Degradable Polymers—Fighting the Marine Plastic Pollution[J]. Advanced Science, 2021, 8(1): 2001121.

作者简介: 高敏, 女, 1994 年生, 研发工程师, 硕士, 现从事高分子合成工作。