我国聚烯烃产业技术的现状与发展建议

吴长江

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013

E-mail: wuchangjiang.bjhy@sinopec.com

材料、信息和能源是社会发展的三大支柱, 材料作为社会发展的物质基础, 是人类文明发展的里程碑^[1,2]. 聚烯烃材料作为最重要的高分子材料, 是现代社会发展的重要标志. 聚烯烃材料是指由乙烯、丙烯、丁烯或 α -烯烃等聚合而成的热塑性高分子材料, 它既包括量大面广的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-醋酸乙酯共聚物(EVA)、聚1-丁烯(PB-1)、聚烯烃弹性体(POE)等材料, 也包括环烯烃均聚物/共聚物(COP/COC)、聚4-甲基-1-戊烯(PMP)、乙烯-乙醇共聚物(EVOH)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)及其钠/锌盐等高端应用的特种聚烯烃材料^[3-5]. 部分聚烯烃材料结构式如图1所示. 经过100多年的发展, 聚烯烃已经形成原料-聚合物-专用料-制品-回收的整体性产业链, 聚烯烃的产业技术涉及到聚烯烃产业链中的原料、催化剂、聚合工艺、加工、产品应用和资源化利用等各环节的技术.

目前, 全球聚烯烃总产量超过2.2亿吨/年, 广泛应用于医疗卫生、农业、交通、电子电器、建筑家居、节能环保、新能源等领域, 是世界上规模最大、用途最广的高分子材料. 我国是全球聚烯烃生产和消费的第一大国, 2020年总产能已达到0.53亿吨/年, 总消费量已经超过0.66亿吨/年. 然而, 当前我国聚烯烃产业存在明显的结构性过剩问题, 通用产品难以打开国际市场, 高端产品进口依赖度高, 亟需通过科技创新和制度创新两个层面, 攻克关键核心技术、打破垄断, 实现高质量发展. 通过强化基础研究和应用基础研究, 从材料结构、单体、催化剂、聚合工艺、加工工艺及助剂、应用及标准等多个方面, 全面提升原始创新能力, 通过强化“产销研用”合作、深化“产学研”融合, 加快科研成果转化, 对于聚烯

吴长江 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院院长、正高级工程师、博士生导师. 国家新材料产业发展专家咨询委员会委员, 中国石油化工集团有限公司科学技术委员会委员, 聚烯烃国家工程研究中心管理委员会副主任, 中国化工学会会士, 获得侯德榜化工科技成就奖. 主要研究方向包括高分子化学与物理、聚烯烃催化剂和高分子材料.

烃材料的高性能化、绿色化、功能化、智能化的发展, 对于我国聚烯烃产业实现技术引领, 构建以国内大循环为主体、国内国际双循环相互促进的新发展格局具有重要意义. 本文较全面地总结了目前我国聚烯烃产业技术的发展现状, 以及在高端聚烯烃发展方面遇到的瓶颈与挑战, 并从技术和机制两个方面提出了发展建议.

1 我国聚烯烃产业技术现状与挑战

1.1 产业基础已具备国际竞争力

目前我国的聚烯烃产业已经形成了三方面的优势: 一是已经建成世界上规模最大、工艺最全、原料种类最多的聚烯烃产业; 二是已经形成原料-聚合物-专用料-制品-回收的产业链和创新链; 三是已经建成运行良好的“产学研用”联合创新平台. 2020年, 我国聚烯烃产能已达到0.53亿吨/年, 较20年前产能增加了约7倍, 年均增长12%, 在世界占比由6%增加至24%; 消费量超过0.66亿吨/年, 年均消费增长10%, 由世界占比的13%增加至35%, 是名副其实的聚烯烃第一大生产国和消费国. 而同期世界聚烯烃产能仅增加了1倍, 年均产能和消费增长率均约为4%^[6,7]. 目前, 我国已经形成多元化烯烃单体技术(图2), 石脑油、煤、丙烷、炼厂干气、轻质原油等都已经成为重要的原料资源, 同时生物质、天然气等制烯烃原料也有相关的前瞻性探索. 聚烯烃工艺技术方面也呈现多样化, 除了溶液聚合等个别工艺, 我国建设有全世界大多数

图1 PE、PP、COC、POE和EVOH的结构式

Figure 1 Chemical structures of PE, PP, COC, POE, and EVOH

图2 我国不同制备方法的乙烯和丙烯所占产能比例. 数据来源: 中国石油化工集团公司经济技术研究院

Figure 2 The capacity ratio of ethylene and propylene in China by different process technology. Data source: Sinopec Economics & Development Research Institute Company Limited

图3 我国不同生产工艺的聚乙烯和聚丙烯的产能. 数据来源: 中国合成树脂协会聚烯烃分会2018年统计数据

Figure 3 The capacity of polyethylene and polypropylene in China by different process technology. Data source: Statistical data of Polyolefin Branch of China Synthetic Resin Association in 2018

的聚烯烃工艺装置, 各个装置的产能比例如图3所示. 近些年, 科研院所、高等院校、树脂和制品生产企业等已经形成良好的“产学研用”攻关模式, 不断强化从原料到制品的产业链和创新链融合, 形成了一系列原始创新或填补国内空白的新技术和新产品^[8-16]. 在原料技术方面, 近年来以乙烷脱氢和丙烷脱氢为代表的乙烯丙烯制备新技术的出现, 使聚烯烃的原料来源更为丰富, 中国科学院大连化学物理研究所和中国石油化工集团有限公司(下文简称中国石化)发展了甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)工艺, 为从煤制烯烃打开了中国道路. 近年来, 我国的 α -烯烃技术也取得了长足的进步, 中国石化、中国石油天然气集团有限公司(简称中国石油)等开发了乙烯选择性齐聚联产1-己烯、1-辛烯技术. 在聚烯烃催化剂方面, 中国石化开发了以H系列、N系列、DQ系列催化剂为代表的聚丙烯催化剂和以BCE系列、BCL系列催化剂为代表的聚乙烯催化剂, 这些催化剂技术均达到了国际先进水平. 其中超高活性H系列聚丙烯催化剂技术, 可实现直接聚合制备灰分低于30 ppm(parts per million, $1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6}$)的聚丙烯树脂, 应用于高端电容器薄膜、医用无纺布等领域. 淤浆

聚乙烯BCL系列催化剂可实现共聚单体分布更均匀, 应用于高端聚乙烯管材(PE100+、PE100-RC)等, 达到了世界领先水平. 在聚合工艺技术方面, 丙烯连续预聚合技术获得海外许可; 三代环管聚丙烯工艺在国内多家企业实施; 气液法聚乙烯工艺可生产特殊牌号产品. 在新产品开发方面, 已经开发的双向拉伸聚乙烯(BOPE)薄膜成功用于大米包装袋, 显著降低了材料用量; 丙丁共聚聚丙烯大幅降低了树脂中可溶出物含量; 高熔体强度抗冲聚丙烯突破挤吹加工技术性能指标要求瓶颈, 应用于共享托盘等大型制件; 超软聚丙烯应用于防水卷材等方面. 在聚烯烃的结构性能方面, 中国科学院化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所和中国石化等应用现代高分子分析手段对聚烯烃材料的分子结构和凝聚态结构, 以及构效关系的研究达到了世界先进水平. 此外, 单中心催化剂、极性聚烯烃、固相拉伸等前瞻性技术也正在快速突破中, 逐渐形成新的技术基础, 为产业进一步发展提供支撑.

1.2 结构性过剩问题已经显现

目前结构性过剩已经成为我国聚烯烃产业发展的突出

问题. 一方面, 通用产品同质化严重, 竞争激烈, 产能过剩; 另一方面, 高端领域应用产品偏少, 具备国际竞争力的产品不多, 部分产品依赖进口或者完全进口. 结构性过剩的主要原因来自于3个方面的劣势: 一是基础研究还不能满足市场需求, 高端化原创能力不足; 二是原料成本偏高, 中低端产品竞争力不强; 三是受原料组成不稳定、单一装置牌号切换频繁等因素影响, 我国聚烯烃产品质量稳定性与国际巨头存在差距. 近年虽然新增了不少产能, 但是新装置仍以生产大宗产品为主, 仍然无法解决高端牌号匮乏的问题, 使得结构性问题过剩更加严重.

预计2025年, 我国聚乙烯进口量约为1800万吨, 进口依存度为38%, 聚丙烯进口量约为586万吨, 进口依存度为14%(图4). 这其中还有相当一部分为低成本产品, 冲击我国中低端市场. 同时埃克森美孚在我国独资建厂, 有可能将在高端产品领域进一步挤压国产产品的市场空间, 结构性过剩问题将更加突出. 这些高端聚烯烃主要指具有高技术含量(高技术门槛)、高应用性能(牌号多, 快速的技术服务导向)、高市场价值(价格高、盈利强、波动小)的聚烯烃产品, 包括由茂金属催化剂制备的聚乙烯(mPE)、聚丙烯(mPP), 以及聚烯烃弹性体(POE)、极性聚烯烃等, 进口依赖严重, 其中POE、COC/COP、PMP、EVA(高醋酸乙烯含量)、EVOH等几乎完全依赖进口, 迫切需要实现自主可控.

1.3 全产业链的基础研究及应用基础研究不足

尽管我国是世界上聚烯烃产业发展最快的国家, 但是由于我国的聚烯烃产业是从20世纪80年代引进一系列装置起步的, 相当长的一段时间内, 都是以消化吸收为主. 随着产业基础的不断扩大, 技术认识的不断深入, 基础研究及应用基础研究的力量才逐渐加强. 但总体上, 距离发达国家还存在差距, 主要表现在两个方面: 一方面是从论文和专利数量等方面分析, 当前聚烯烃仍是各国重点关注的材料之一, 催化剂、聚合方法、材料结构与性能、加工应用等是主要研究

热点^[17-22], 各国发表论文仍保持高位水平, 中国的论文产出已经占据全球聚烯烃领域前10位国家/地区的第2位, 仅落后于美国, 其中浙江大学、中国科学院化学研究所、中国科学院院长应用化学研究所和四川大学的论文数量进入了全球聚烯烃领域前10位研究机构名单, 在国际舞台上占据重要的地位. 但是, 1981~2020年的30年期间, 我国论文篇均被引次数仅排在全球第9位(表1), 表明我国在基础研究方面的水平还存在差距. 在专利方面, 我国的差距更大, 在全球范围内, 高端聚烯烃专利技术前10位专利权人中, 中国只有中国石化一家(图5). 另一方面是从成套技术进行分析, 随着国际形势日趋紧张, 很多技术国外已经不对我国许可, 我国的自有工艺技术还较少, 难以全面替代进口, 这也暴露了在整个产业链条中, 围绕反应工艺、反应器结构、模拟计算等工程开发技术的薄弱. 此外, 在催化剂设计、核心表征仪器、关键加工装置以及标准等基础研究及应用基础研究方面, 我国还有很大的进步空间.

1.4 产业技术发展面临重大挑战

尽管国内聚烯烃领域开展了多年的研究工作, 但是在基础研究、中试技术、工程装备等平台建设方面, 仍与国际存在较大差距, 具体体现如下.

(1) 原创性技术亟须突破. 原创新技术是实现材料高端化的核心, 但由于基础和应用基础研究不足, 我国大部分企业的创新主要是引进消化吸收再创新, 尽管在整条产业链中有一些技术环节我们有不少原创性技术, 但未能形成从单体、催化剂、聚合工艺、结构设计、工程化技术、加工应用和标准等在内的全产业链原创性基础, 尤其是缺乏自主可控的工艺技术, 因此不能有效支撑我国聚烯烃产业的高质量发展.

(2) 中试研究平台严重缺乏. 中试研究平台是连接基础研究和应用基础研究与工业化生产的桥梁, 是原创技术、关键技术实现工业转化无法逾越的重要途径, 是实现连续化、规模化应用的基本条件. 目前我国有一些企业也有一些中试装

图4 中国聚烯烃供需情况预测

Figure 4 The predictions of the supply and demand of polyolefin in China

表 1 全球聚烯烃领域TOP10论文发表国家/地区(1981~2020年)^{a)}

Table 1 TOP10 paper publishing nations/regions in the global high-end polyolefin field (1981–2020)

国家/地区	发文数量(篇)	总被引频次	排序	篇均被引频次	排序
美国	2530	131179	1	51.85	2
中国	2225	40294	3	18.11	9
德国	1028	41069	2	39.95	3
日本	970	30260	4	31.2	7
加拿大	718	28041	6	39.05	4
韩国	694	17366	7	25.02	8
意大利	507	16665	8	32.87	6
英国	482	28836	5	59.83	1
法国	424	14648	9	34.55	5
印度	360	5130	10	14.25	10
总计(前10位)	9938	353488		35.57	

a) 数据来源: 2021年高端聚烯烃行业研发技术情报调研

图 5 全球高端聚烯烃专利TOP10专利权人分析(1981~2020年)。数据来源: 2021年高端聚烯烃行业研发技术情报调研

Figure 5 The patent number analysis in the TOP10 patentees for global high-end polyolefin products (1981–2020). Data source: Survey of technological R&D information about advanced polyolefin industry in 2021

置,但整体上严重不足,特别是原创技术的中试平台建设和运行缺乏有利的政策支持和保障。“十四五”期间如果能建成世界级的中试研究平台,一系列关键核心材料就可能摆脱进口依赖。在科研攻关过程中,针对中试试验仍需规模化放大装置上进行新工艺、新产品开发的特点,制定石化领域中试装置设计标准规范和审批验收流程,将有效解决目前按照生产装置要求,导致审批进程慢、验收程序复杂等问题。加快中试研究平台的审批和建设,将使科研创新加速向工业化成果转化。

(3) 工程装备技术亟须提升。工程装备是实现产品稳定高质量连续化生产的关键,与反应工艺、催化剂和原料等一起,决定着材料的分子链结构,是开发高附加值产品必不可少的基础。典型的工程装备包括高压聚乙烯相关的压缩机、反应釜、溶液聚合的脱挥装置、造粒机等,高压聚乙烯工艺目前

缺乏相关的标准。近些年,随着国外对于许多工艺技术的许可开始限制,我国聚烯烃成套工艺以及工程化技术的自主可控显得更加迫切。

(4) 原料成本需要持续降低。原料成本是聚烯烃产业国际竞争力的基本条件,但我国原油进口依赖度超过70%^[23],基于石油路线的烯烃原料成本无法与中东及美国等竞争,因此如何最大程度地降低原料成本是我国聚烯烃产业面临的重大挑战。尽管我国也有一些非石油单体制备路线,例如丙烷脱氢(propane dehydrogenation, PDH)、MTO等,但PDH技术的原料和技术都被国外垄断,未来发展受限,MTO技术存在综合成本偏高的问题。

2 加快我国聚烯烃发展的建议

目前我国聚烯烃的技术总体上处于世界先进水平,依托聚烯烃国家工程研究中心等国家平台,广大科研工作者已经进行了一系列创新技术开发,部分技术达到世界领先。例如在聚烯烃催化剂、新产品开发方面等,但在工艺、核心装备等方面仍存在不足,还未能基础研究-应用基础研究-中试技术-工业化技术-应用及标准整体创新链实现重大突破。根据我国聚烯烃产业技术的现状,建议重点围绕以下7个方面进行攻关。

2.1 加快低成本和关键单体技术的开发

原料是聚烯烃产业竞争力的关键因素之一,目前我国已经形成多元化烯烃单体技术^[24–27]。图1给出了我国不同制备方法的乙烯和丙烯原料的产能比例,可以看出,国内主要原料制备技术仍然为蒸汽裂解。原油蒸汽裂解技术直接将原油转化为乙烯、丙烯等化工品,大大缩短生产流程、降低生产成本,同时大幅降低能耗和碳排放,与石脑油裂解路线相比

具有显著的优势,目前国际上仅有埃克森美孚实现了工业化。中国石化相关技术化学品收率已达到50%,达到国际先进水平。天然气经甲烷氧化偶联(oxidative coupling of methane, OCM)技术是指甲烷在催化剂作用下,制备碳二及以上烯烃的技术,是低碳烯烃的重要前瞻性技术。需要重点攻关中低温下有良好的活性和碳二选择性的催化剂,降低反应的起始温度,同时解决工程化问题,既保证反应的正常进行,又能高效撤热。目前,中国石化在微反装置上实现了碳二烯烃收率为29.6%的技术突破。COC和PMP等高端聚烯烃的关键单体降冰片烯和4-甲基-1-戊烯等均为亟需产业化的单体,国内相关单位已经完成小试技术,需要加快开发相关的催化剂以及工程化技术。

2.2 加快高性能催化剂技术的开发

催化剂是聚烯烃的核心,是实现烯烃高性能低成本规模化生产的关键^[28]。目前工业用催化剂主要为Ziegler-Natta催化剂,茂金属催化剂是重要的补充,非茂单活性中心催化剂目前市场占比较小。图6展示了典型催化剂的结构。2020年全球主要聚烯烃催化剂公司所占市场份额显示,世界排名前5的公司中,巴斯尔占28%,GRACE占27%,中国石化(奥达+立得)占9%,东邦钛占6%,三井占5%。中国石化的催化剂市场份额在世界排名第3。总体上,依托聚烯烃国家工程研究中心,我国的Ziegler-Natta催化剂部分技术达到国际领先^[29,30]。我国聚烯烃催化剂在最新的茂金属催化剂方面还存在差距。在Ziegler-Natta催化剂方面,建议深入研究催化剂反应过程及粒形调控机理,持续进行新的内、外给电子体的开发及应用,加快催化剂绿色制备工艺技术的开发。在茂金属催化剂方面,建议从化合物结构设计、有机合成、催化剂负载、催化剂的产业化、工程化专用设备、茂金属聚烯烃结构数据库、

聚合工艺以及相关的标准等全链条创新,突破瓶颈,实现快速发展。在非茂单活性中心催化剂方面,建议重点提升催化剂的高温稳定性、极性基团耐受性,探索大位阻取代基、刚性骨架、多核金属催化剂等。同时,强化催化剂高通量技术平台的应用,加快我国催化剂研发的速度。

2.3 加快先进聚合及工程技术的开发

工艺和工程技术是我国聚烯烃技术的短板,需要集合工程、设计、催化剂、产品为一体,作为重大工程技术进行攻关,加快集成装备、工艺等技术在内的中试平台建设。一方面我国实现淤浆法、气相法、本体法、气相-本体法等国产化,尤其是有特色的原创性技术,例如中国石化开发的茂烷体系聚乙烯技术,可以生产多种共聚单体的聚乙烯;开发的气液法聚乙烯技术,可以生产超低密度的聚乙烯产品(图7)。另一方面,目前亟须解决溶液法和高压法这两个技术瓶颈。在溶液聚合技术方面,重点是完成先进催化、反应工程、过程强化、产品牌号开发等科学技术问题攻关,形成自主可控的溶液聚合技术研发平台,并推出一系列高端聚烯烃产品。在高压聚合工艺方面,亟需跨专业、跨领域的相关团队从材料、设备、标准出发,尽快建成自主可控的中试装置。在此基础上,进行工程技术方面的研究,形成具有自主知识产权的低密度聚乙烯成套工艺技术及相关装备。建议制定中试专项行动计划,支持解决关键技术问题的科研、中试及其配套项目。在合适的地域建立石化领域中试科技园,或支持大型石化企业建立领域型中试园区,给予不同层级科技成果及其转化等价经济效益等相关政策支撑。

2.4 加快高端化产品的开发

在高端聚烯烃产品方面,建议围绕严重依赖进口的几类

图6 几种典型的Ziegler-Natta催化剂(a)和茂金属催化剂(b)的结构示意图

Figure 6 Structures of several typical Ziegler-Natta catalysts (a) and metallocene catalysts (b)

图7 埃克森美孚公司的溶液聚合工艺流程示意图^[31]
Figure 7 Flow diagram of solution polymerization from ExxonMobil Inc^[31]

产品进行联合攻关。在超高压电缆料方面,国内高压聚乙烯装置全部采用国外技术,可通过设计、开发、引进、建造低密度聚乙烯中试装置,开展高压聚合工艺研究,形成具有自主知识产权的低密度聚乙烯成套工艺包,加快聚乙烯电缆料的开发。在POE材料方面,需要加快解决单活性中心催化剂的高温活性、高共聚性能等问题和溶液聚合工艺技术,建成工业化生产装置。对于极性聚烯烃及离聚物,需要完成包括离聚物的结构表征技术,离聚物中金属含量、金属组成及分布以及聚合物分子链等结构调控技术,高黏胶束体系高分子化学链上基团快速反应原理及控制技术,反应装置-耐酸碱反应型挤出机的设计及构建等,加快高醋酸乙烯含量的EVA的开发。在COC材料方面,重点是解决聚合工艺(溶液聚合)、单体(降冰片烯)、催化剂(茂金属)3个方面的问题,以保证在医疗包装材料、光学材料方面等高端方面的应用需求。在EVOH材料方面,中国石化生产的F、H型产品基本性能已达到国外同类产品水平,建议加快进行性能优化,开发万吨级成套技术并建成装置。

2.5 加快创新性加工应用技术的开发

塑料加工技术包括双向拉伸成膜、连续纤维增强、挤出成型、吹塑成型、注塑成型、发泡成型、热发泡成型、气辅成型、共混、流延、静电微分、熔喷、纺粘等^[32-34]。我国在加工应用技术方面基本解决了产业需求,但在高端加工技术方面存在差距,先进加工设备进口依赖度高,特种设备改造困难。预计未来3D打印等创新性加工技术可能出现颠覆性的技术^[35]。建议重点攻关以下三类加工技术。

(1) 取向加工技术。建议通过开展原料分子结构对取向加工过程、加工工艺和制品性能等因素影响的研究,阐明原料

结构与取向加工技术及制品性能间的关联机理;建议进行取向加工新技术及新设备的研制,开发具有自主技术的新型取向加工设备及加工方法;建议通过对加工工艺和原料树脂的研究,开发高性能的聚烯烃新材料制备成套技术。通过固相拉伸技术加工制造的聚丙烯人造木材,制品具有强度高、刚性好、防水、防虫蛀以及可像木材一样进行加工和连接等优点。中国石化等企业已经完成了模式研究,正在进行具有自主技术的新型取向加工设备攻关。通过闪蒸纺丝技术制备的高强度、高透气性聚乙烯无纺布,同时具有生物阻隔性、抗化学性,耐温性以及灭菌相容性等性能,建议深入研究该工艺的瓶颈点及制品后处理技术。

(2) 连续纤维增强复合加工技术。聚烯烃通过连续纤维增强复合可大大提升材料整体性能。与以热固性塑料为基体的连续纤维增强热固性复合材料相比,以聚烯烃为基体的连续纤维增强热塑性复合材料具有生产率高、成型方法多、工艺简单、可多次加工等特点,在工业、交通运输、国防等领域有广泛应用。建议重点研究聚烯烃熔体在复合过程中的流变性能、聚烯烃基体与增强纤维的界面作用、复合工艺及设备。

(3) 辐照加工技术。我国拥有全球领先的高分子量聚乙烯催化剂技术(中国石化的超高分子量聚乙烯专用催化剂已经得到DSM公司高度认可),也具备原料和相关的聚合工艺,但通过高能射线辐照加工的超高分子量聚乙烯人造关节产品尚不能满足实际需求,建议重点进行聚合物、改性助剂、加工成型设备等方面的深入性研究。聚丙烯为疏水的非极性聚合物,中国石化开发了微波辐照固相接枝技术,可在不改变聚丙烯本体的前提下进行聚丙烯固相表面极性接枝,调节聚丙烯表面的极性和亲水性,制备超亲水聚丙烯材料,在水处理、节水等领域有重要应用价值,正在进行工业放大。建议

重点进行机理研究, 拓宽应用领域。

2.6 加快废旧聚烯烃资源化利用技术的开发

废旧聚烯烃资源化利用技术是决定聚烯烃产业未来的颠覆性技术^[36,37]。在国家碳达峰、碳中和目标大背景下, 面对日益严重的塑料污染, 可预见在不久的将来整个塑料产业将进入“谁生产, 谁回收”时代。届时, 如仍无科学有效的资源化利用技术, 聚烯烃产业将无法实现可持续发展。目前, 熔融再加工的物理法回收技术是最常见且唯一被广泛采用的资源化利用技术方案。由于不同塑料具有不相容性, 物理法回收技术需重点研究能实现混合塑料相容的多效相容剂技术^[38]。然而, 物理法回收技术有其局限性, 温度敏感塑料、复合材料和升温不熔融流动的塑料(如热固性塑料)都无法进行物理回收; 并且物理回收通常会使得材料性能下降, 因而只能进行有限次的循环利用。通过化学法回收技术, 实现单体-聚合物-再生单体-聚合物的循环过程可生产全新的高分子材料, 是发展的必然趋势^[39,40]。聚烯烃的化学法回收技术主要为热裂解和催化裂解法。热裂解方面, 中国石化自主研发了新型碳材料微波裂解技术, 可将废旧聚烯烃直接转化为主要由乙烯、丙烯等组成的小分子气体; 并开发了废旧塑料制油+低成本加氢+蒸汽裂解技术, 已经完成小试研究, 正在进行全面评价。催化裂解方面, 中国石化开发以固态废聚烯烃塑料为原料直接催化裂解回收的新工艺, 产品中低碳烯烃的总产率可达35%以上。微波裂解、蒸汽裂解、催化裂解等技术均需重点关注过程能耗问题。

在加快废旧聚烯烃资源化利用技术开发的同时, 延长聚烯烃服役期的长效应用技术开发同样不容忽视。通过提高聚烯烃的抗老化、抗蠕变等性能, 推迟材料失效时间, 延长材料使用周期, 对于聚烯烃产业健康发展具有重要意义。

2.7 进一步强化顶层设计

在推进科技创新的同时, 我国聚烯烃产业的发展需要加

强机制创新及相关的顶层设计。建议强化企业创新主体作用, 以聚烯烃国家工程研究中心等国家级平台为基础, 进一步强化基础研究和应用基础研究, 加快聚烯烃材料基因组工程中心、中试技术开发平台和废旧高分子材料绿色资源化利用创新中心等新的国家级平台的建设, 并尽快完成系列关键装备的技术攻关, 统筹整合为全产业链的聚烯烃国家实验室。通过国家项目进一步融合“产销研”和“产学研”联合创新模式, 从原料、催化剂、聚合工艺、加工、产品应用和资源化利用等各环节突破技术难点, 通过原料的利用价值最大化, 最大程度地实现“降本节能”; 通过催化剂、聚合工艺和加工应用技术, 全方位地实现产品的“提质增效”, 切实解决我国聚烯烃材料的结构性过剩问题。

3 总结与展望

近年来, 我国聚烯烃产业已经取得了长足的进步, 为国家相关产业的发展提供了坚实基础。但我国当前的结构性过剩问题和未来面临的重大挑战也是必须解决的瓶颈。我们提出通过机制创新, 聚焦市场需求, 重点发展原油直接制烯烃等单体技术、单活性中心催化剂等催化剂技术、溶液聚合等工艺技术、POE、COP/COC、PMP等高端聚烯烃产品技术、固相拉伸等加工应用技术和废旧聚烯烃资源化利用技术等, 这些技术将对产业发展产生重大影响, 甚至会形成颠覆性影响, 对攻克关键核心技术, 实现高质量发展具有重要意义。

展望未来, 高性能化、绿色化、功能化和智能化是聚烯烃材料的必然趋势。我国已经形成坚实的产业基础、技术基础和人才基础, 部分技术已经达到国际领先, 未来通过强化基础研究和应用基础研究, 借助“产学研用”大兵团联合攻关模式, 解决聚烯烃材料产业链中的关键技术点, 不仅有望突破一系列关键核心技术, 还有望将聚烯烃发展成支撑我国创新型国家建设的重要驱动力, 使整个产业链在研发平台、生产技术、产品质量、产能产量全面引领全球。

推荐阅读文献

- 1 National Advisory Committee on New Materials Industry Development Strategy. 2020 Annual Report on China New Materials Technology Development (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press, 2021 [国家新材料产业发展专家咨询委员会. 中国化工新材料产业发展报告 2020. 北京: 中国石化出版社, 2021]
- 2 Special Committee on New Chemical Materials of China Petroleum Chemical Industry Federation. Report of Development in New Chemical Materials of China (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2020 [中国石油和化学工业联合会化工新材料专委会. 中国化工新材料产业发展报告. 北京: 化学工业出版社, 2020]
- 3 Zhang S J, Qiao J L. Polyethylene Resin and Its Application (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2011 [张师军, 乔金樑. 聚乙烯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2011]
- 4 Qiao J L, Zhang S J. Polypropylene and Polybutene Resins and Their Applications (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2011 [乔金樑, 张师军. 聚丙烯和聚丁烯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2011]
- 5 National Science and Technology Library. Information Investigation on Research and Development Technology of Advanced Polyolefin (in Chinese). 2021 [国家科技图书文献中心. 高端聚烯烃行业研发技术情报调研. 2021]

- 6 Plastic Division of Sublime China Information. Annual Report of Polyethylene Market of China in 2020–2021 (in Chinese). Sublime China Information, 2021 [卓创资讯塑料事业部. 2020~2021中国聚乙烯市场年度报告. 卓创资讯, 2021]
- 7 Plastic Division of Sublime China Information. Annual Report of Polypropylene Market of China in 2020–2021 (in Chinese). Sublime China Information, 2021 [卓创资讯塑料事业部. 2020~2021中国聚丙烯市场年度报告. 卓创资讯, 2021]
- 8 Li Y, Guo Z F, Zhou J L, et al. Application of BCL-100 catalyst for producing bimodal polyethylene with excellent resistance to slow crack growth (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2020, 49: 862–868 [李颖, 郭子芳, 周俊领, 等. BCL-100催化剂用于制备超韧性聚乙烯管材专用料. 石油化工, 2020, 49: 862–868]
- 9 Ren M, Tang Y, Gao D, et al. Recrystallization of biaxially oriented polyethylene film from partially melted state within crystallite networks. *Polymer*, 2020, 191: 122291
- 10 Tang Y, Ren M, Hou L, et al. Effect of microstructure on soluble properties of transparent polypropylene copolymers. *Polymer*, 2019, 183: 121869
- 11 Gao Y, Gao D L, Ru Y, et al. Preparation and structural properties of polypropylene self-reinforced material (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2020, 49: 462–467 [高源, 高达利, 茹越, 等. 聚丙烯自增强材料的制备及其结构性能. 石油化工, 2020, 49: 462–467]
- 12 Wang S, Zhang X, Jiang C, et al. Polymer solid-phase grafting at temperature higher than the polymer melting point through selective heating. *Macromolecules*, 2019, 52: 3222–3230
- 13 Qiao J L, Xia X Z, Song W B, et al. Advances of polyolefin technology (in Chinese). *Polym Mater Sci Eng*, 2014, 30: 125–132 [乔金樑, 夏先知, 宋文波, 等. 聚烯烃技术进展. 高分子材料科学与工程, 2014, 30: 125–132]
- 14 Mao B Q, Liu Z J, Wang S B. Progress in the research on coordinative chain transfer polymerization (in Chinese). *Polym Bull*, 2013, (9): 1–8 [毛炳权, 刘振杰, 王世波. 烯烃配位链转移聚合研究进展. 高分子通报, 2013, (9): 1–8]
- 15 Guo Z, Chen W, Zhou J, et al. Novel high performance Ziegler-Natta catalyst for ethylene slurry polymerization. *Chin J Chem Eng*, 2009, 17: 530–534
- 16 Ye M, Tian P, Liu Z. DMTO: A sustainable methanol-to-olefins technology. *Engineering*, 2021, 7: 17–21
- 17 Dong J Y. Functionalization of Ziegler-Natta catalysts and development of high-performance polyolefin materials (in Chinese). *Polym Bull*, 2021, (6): 15–25 [董金勇. Ziegler-Natta催化剂的功能化及聚烯烃高性能化. 高分子通报, 2021, (6): 15–25]
- 18 Li K, Qin Y, Zhao S, et al. Blending behavior of high-degree long-chain-branched polypropylene prepared by Ziegler-Natta catalysis with common polypropylene. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 13614–13626
- 19 Qin Y W, Dong J Y. Preparation of nano-compounded polyolefin materials through *in situ* polymerization technique: Status quo and future prospects. *Chin Sci Bull*, 2009, 54: 38–45
- 20 Foster R J, Hine P J, Ward I M. The effect of draw ratio on the mechanical properties and crystalline structure of single polymer polypropylene composites. *Polymer*, 2016, 91: 156–161
- 21 Wang S, Wu C, Ren M Q, et al. Liquid-liquid phase separation in a polyethylene blend monitored by crystallization kinetics and crystal-decorated phase morphologies. *Polymer*, 2009, 50: 1025–1033
- 22 Fan X, Sun J, Yang Y, et al. Thermal-stability analysis of ethylene-polymerization fluidized-bed reactors under condensed-mode operation through a TPM-PBM integrated model. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 9486–9499
- 23 Wang Z G, Jiang Q Z, Dong X C, et al. Blue Book of Report in Analysis and Prospect of Development of Oil and Gas Industry in China (2018–2019) (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press, 2019 [王志刚, 蒋庆哲, 董秀成, 等. 中国油气产业发展分析与展望报告蓝皮书 (2018–2019). 北京: 中国石化出版社, 2019]
- 24 Yuan Q S. Overview and prospect of development of ethylene industry in China (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2008, 37: 17–21 [袁晴裳. 中国乙烯工业的发展概况与展望. 石油化工, 2008, 37: 17–21]
- 25 Jia J S, Wang H X, Wang S X, et al. The anti-coking performance of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ coating in ethylene cracking furnace (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2019, 48: 563–569 [郝景省, 王红霞, 王申祥, 等. 乙烯裂解炉用 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 涂层的抗结焦性能. 石油化工, 2019, 48: 563–569]
- 26 Zhang Y. Progress in Polyolefin Technology (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press, 2008 [张勇. 烯烃技术进展. 北京: 中国石化出版社, 2008]
- 27 Wei L, Zhang M S, Zhao Q R, et al. Progress of catalytic performance in low temperature of $\text{NaWMnO}/\text{SiO}_2$ types of oxidative coupling of methane catalyst (in Chinese). *China Petrol Chem Stand Qual*, 2019, 39: 160–161 [韦力, 张明森, 赵清锐, 等. 甲烷氧化偶联 $\text{NaWMnO}/\text{SiO}_2$ 类催化剂低温催化性能的研究进展. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39: 160–161]
- 28 Soga K. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Prog Polym Sci*, 1997, 22: 1503–1546
- 29 Gao R, Guo Z, Zhou J, et al. One-step synthesis of hollow spherical polyethylene by dispersion polymerization. *J Catal*, 2020, 385: 103–106
- 30 Zhou Q, Xu H, Wang A, et al. Polypropylene with high melt flow rate and high isotacticity prepared by phosphate mixed external donors. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134: 44704
- 31 Costin Q P, Ravishankar P S. Process and apparatus for continuous solution polymerization. US Patent, US8916659B1, 2014-12-13
- 32 Zhuang Y, Zhang Y M, Wang H P. Flash spinning technology (in Chinese). *China Synth Fiber Ind*, 2000, 23: 26–28 [庄毅, 张玉梅, 王华平. 闪蒸纺

丝技术. 合成纤维工业, 2000, 23: 26–28]

- 33 Poleć I, Hine P J, Bonner M J, et al. Die drawn wood polymer composites. I. Mechanical properties. *Compos Sci Technol*, 2010, 70: 45–52
- 34 Poleć I, Hine P J, Bonner M J, et al. Die drawn wood polymer composites. II. Micromechanical modelling of tensile modulus. *Compos Sci Technol*, 2010, 70: 53–60
- 35 Reddy N, Ananthaprasad M G. Polymeric materials for three-dimensional printing. In: Manjaiah M, Raghavendra K, Balashanmugam N, et al., eds. *Additive Manufacturing*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2021. 233–274
- 36 Garcia J M, Robertson M L. The future of plastics recycling. *Science*, 2017, 358: 870–872
- 37 Rahimi A R, Garcia J M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0046
- 38 Eagan J M, Xu J, Di Girolamo R, et al. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/*i*PP multiblock polymers. *Science*, 2017, 355: 814–816
- 39 Jiang H, Liu W, Zhang X, et al. Chemical recycling of plastics by microwave-assisted high-temperature pyrolysis. *Glob Chall*, 2020, 4: 1900074
- 40 Liu W, Jiang H, Zhang X, et al. Less defective graphene aerogel and its application in microwave-assisted biomass pyrolysis to prepare H₂-rich gas. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 27236–27240

Summary for “我国聚烯烃产业技术的现状与发展建议”

Status and future development suggestions for China's polyolefin industry

Changjiang Wu

SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China

E-mail: wuchangjiang.bjhy@sinopec.com

In this paper, the development trends of the polyolefin industry at home and abroad are summarized, the challenges and bottlenecks encountered by China's polyolefin industry for development are analyzed, and some proposals are made from the perspectives of technological creation and research mechanism innovation. While China's polyolefin industry enjoys the advantage of the largest scale with facilities practicing the most varieties of process technologies for the most diversified feedstocks in the world, also some crucial issues are obvious such as weak international competitiveness and structural contradictions. The reasons are expounded. Firstly, activities in both basic research and applied research are insufficient to initiate breakthroughs in technological innovation with originality. Secondly, inadequate pilot-scale research platforms constrain the speed of translation from bench-scale achievement to industrialization. Thirdly, the technical barrier in engineering, equipment manufacturing, and industrial norms and standards restrict the autonomy and the risk control of the industrial manufacturing of high-end products. Finally, the dependency on the import of crude oil leads to the uncontrollable cost of olefin feedstocks. Some proposals are made to improve the current situation of the polyolefin industry. To achieve technological leadership in the polyolefin industry, areas of breakthrough are identified for research and innovation, which include feedstock and key monomers, high performance catalysts, advanced polymerization process and engineering, high-end product development, innovation in processing technology, product applications and recycled utilization of polyolefin waste for sustainability. To improve the mechanism for research and innovation, the seamless collaboration of “industry-university-research-application” should be encouraged and deepened to carry out fundamental and theoretical researches on polymer physics and chemistry for the advancement in key scientific and technological aspects including catalyst, reaction engineering, process intensification, processing and application. Meanwhile, it is critical to formulate the norms and standards for pilot plant test for the breakthrough of the barrier from bench-scale test to industrialization. In the end, innovation throughout the whole industrial chain is essential to the development of innovative polyolefin package technology with originality, the transformation of polyolefin products to a green future with higher performance and more functionalities and intelligent features, and the high-quality development of China's polyolefin industry at large.

polyolefin industry, catalyst, polymerization, pilot plant, high-performance materials

doi: [10.1360/TB-2021-1208](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2021-1208)