

我国碳酸二甲酯生产现状及发展建议

徐瑞芳, 张军民

(陕西煤化工技术工程中心有限公司, 陕西 西安 710075)

摘要:通过对不同碳酸二甲酯生产方法的比较,并针对我国目前碳酸二甲酯的发展现状,提出了采用尿素两步醇解法生产工艺。建议将尿素、碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯3套生产装置联用,有助于国内碳酸二甲酯生产企业走出亏损的困境。

关键词:碳酸二甲酯;生产;发展;建议

中图分类号:TQ225.24

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)11-0014-04

Current production situation and some suggestions for its development of dimethyl carbonate in China

XU Rui-fang, ZHANG Jun-min

(Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Center Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: According to the current development situation of dimethyl carbonate (DMC) in China, two-step alcoholysis of urea process is proposed by compared different production methods. Combining three production facilities for producing urea, propylene carbonate and dimethyl carbonate is suggested, which will help the production enterprises of DMC to get out of dilemma.

Key words: dimethyl carbonate(DMC); production; development; suggestion

碳酸二甲酯简称 DMC(Dimethyl Carbonate),其分子中含有甲基、甲氧基、羰基和羰基甲氧基等基团,化学性质活泼,可以进行多种反应,是一种新型的绿色有机合成中间体^[1-3]。在应用方面,碳酸二甲酯不仅可替代光气、硫酸二甲酯、氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物而应用于有机合成工业,而且在医药、农药、合成材料、润滑油添加剂、有机溶剂、食品增香剂、电子化学品等领域得到广泛应用^[4-5]。

从20世纪80年代开始,我国开始 DMC 生产工艺的开发研究,随着生产工艺的逐步改进,相继建成了几套万吨级生产装置^[6]。目前我国已淘汰污染严重的光气法,现行 DMC 生产线均采用酯化法进行生产。但酯化工艺又受到原料环氧丙烷价格过高、副产物丙二醇滞销等因素影响,导致 DMC 生产成本过高。据统计,2009年我国 DMC 生产厂家均处于亏损状态。可见,生产技术的改进成为我国 DMC 生产企业亟待解决的问题^[7]。

1 合成方法比较

1.1 光气法

光气法工艺成熟并工业化,反应分3步进行:过量 CO 和 Cl₂ 反应制备光气;光气与甲醇反应制备氯甲酸甲酯;氯甲酸甲酯与甲醇反应得 DMC^[2,8]。20世纪80~90年代,我国普遍采用光气法制备 DMC,但由于该法为高压液相反应,存在原料光气有剧毒、反应操作周期长、副产物盐酸腐蚀性大、设备费用高

等缺点,已逐步被淘汰。

1.2 甲醇氧化羰基化法

甲醇氧化羰基化法以甲醇、CO 和 O₂ 为原料,在催化剂存在下直接合成 DMC。由于采用的催化体系不同,该工艺又分为甲醇液相氧化羰基化法和甲醇气相氧化羰基化法。

1.2.1 甲醇液相氧化羰基化法^[2]

该法由意大利 ENI 集团化学合成公司于1983年实现工业化:以甲醇、CO 和氧气为原料进行均相反应,以氯化亚铜为催化剂,以甲醇计,DMC 的选择性为98%,单程收率32%,总收率95%。

该法优点是生产安全性高,产品收率高。缺点是反应生成的甲醇单程转化率较低,且 DMC 的分离和催化剂的循环利用需要复杂的分离技术。另外,催化剂中引入氯离子,腐蚀性强,催化剂寿命短。

1.2.2 甲醇气相氧化羰基化法

美国 DOW 化学公司1986年开发了甲醇气相氧化羰基化法技术^[8],但催化剂极易失活。日本宇部兴产公司于1992年开发了低压法^[9]。该法以吸附在活性炭上的 PdCl₂/CuCl₂ 为催化剂,在反应温度110~130℃、压力0.2~0.5 MPa 的条件下,产品纯度可达99%以上,DMC 选择性按 CO 计为96%。该法的主要优点是使用亚硝酸甲酯合成 DMC,反应在无水条件下进行,催化剂寿命较高。该工艺的缺点是生成亚硝酸甲酯的反应是快速强放热反应,反应物的混合组分易发生爆炸,且引入了有毒的 NO,

并产生副产物草酸二甲酯。

1.3 甲醇与 CO₂ 合成法

该方法原料价廉易得,可充分利用 CO₂ 气体,因此,从经济和环保角度看,开发前景较好。但该反应属于平衡反应,平衡偏向左侧,相对较低的转化率是合成 DMC 过程工业化的最大障碍,因此开发有利于化学反应正向进行的催化剂是研究关键,目前尚处于实验室阶段^[10-12]。

1.4 酯交换法

我国国内目前均采用酯交换法生产 DMC,该法于 1992 年由美国德士古公司开发成功并工业化^[8]。该法以环氧乙(丙)烷、CO₂ 为原料生产 DMC,反应分 2 步进行:第 1 步环氧乙(丙)烷与二氧化碳反应生成碳酸乙(丙)烯酯^[13-14],第 2 步碳酸乙(丙)烯酯再与过量的甲醇反应,经过分离得到 DMC 和副产物乙(丙)二醇。此法产率较高(大于 95%),纯度达到 99% 以上,并且反应条件温和,解决了光气法存在的安全和环保问题。但由于国内环氧乙(丙)烷的价格较高且副产物乙(丙)二醇市场行情对 DMC 价格影响较大,影响该路线工业化生产的投资和成本。因此,该工艺存在投资大、成本高、副产物占总产品比重大等问题^[15]。

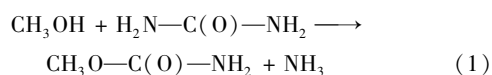
1.5 尿素醇解法

1.5.1 尿素直接一步醇解法

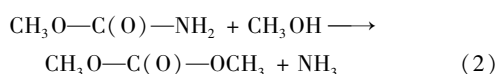
尿素醇解法是近几年开发的一种新的 DMC 生产工艺,该法以来源广泛、价格低廉的尿素和甲醇作基本原料、二甲氧基二丁基锡作催化剂^[16-17]。生产过程中无水生成,避免了甲醇-水共沸物的形成,使后续分离提纯简单化。同时此生产过程为均相反应,催化剂活性高、寿命长、可循环使用,DMC 的选择性几乎可达到 100%。

由尿素和甲醇直接合成碳酸二甲酯过程包括 2 个反应^[18-19]:尿素和甲醇首先合成氨基甲酸甲酯,氨基甲酸甲酯进一步和甲醇反应合成碳酸二甲酯。反应方程式为:

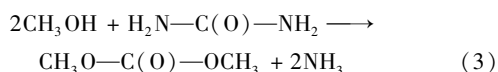
第 1 步



第 2 步



总反应

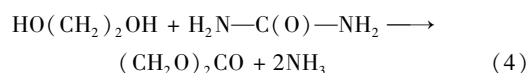


该反应的发生条件温和,采用适宜催化剂或升高反应温度很容易促使该反应发生。目前我国有多家科研院所在开发用于这一体系的催化剂,尚未见中试报道。

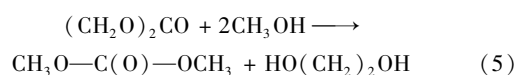
1.5.2 尿素两步醇解法

尿素两步醇解法主要包括 2 个步骤:尿素与丙二醇反应生成碳酸丙烯酯^[20];碳酸丙烯酯与甲醇反应生成碳酸二甲酯和丙二醇。反应方程式如下:

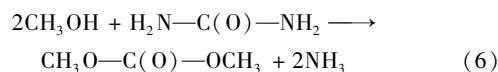
第 1 步



第 2 步



总反应



尿素两步醇解法的本质是降低传统酯化法的第 1 步成本,即降低传统酯化法中碳酸丙烯酯的成本,而第 2 步为传统酯化法中的成熟生产工艺,因此研究重点旨在开发高效的催化剂提高碳酸丙烯酯的收率。第 1 步反应中反应在常压进行,反应温度约为 135℃,该反应的自由能变小于 0,为自发反应,因此反应较易进行^[21]。

中国科学院成都有机化学研究所从事尿素醇解法制备碳酸二甲酯的研究许多年^[22],目前已完成 1 000 t/a 的中试试验,试验流程全部打通,碳酸二甲酯收率在 90% 以上。但目前 DMC 市场价格低迷,且副产物氨气的运输、利用不便等原因导致生产成本过高,该项目一直被搁置,目前国内尚未见工业化报道。

1.6 各种工艺比较

碳酸二甲酯各种合成方法的比较见表 1^[22]。

表 1 碳酸二甲酯合成方法比较

合成方法	优点	缺点
光气法	产率较高,产品纯度高 已工业化生产	工艺复杂,操作周期长, 原料剧毒,安全性差
二氧化碳直接氧化法	可综合利用二氧化碳	收率很低,还需进一步 研究
甲醇氧化羰基化法		
气相法	反应在常压或减压下 进行,安全性好,工业化	催化剂价格比较贵,选择 性较差且反应系统不稳定
液相法	原料易得,技术成熟, 选择性高,已工业化	催化剂有一定的腐蚀性, 对设备的控制和操作要求 较高

续表

合成方法	优点	缺点
酯交换法	生产安全性高,收率较高,已工业化	受原料碳酸乙(丙)烯酯价格和副产物影响较大,生产成本高
尿素醇解法	原料价廉,易得	如果要实现工业化,需解决副产物的利用问题

通过比较可以得知,尿素醇解法制 DMC 工艺简单,催化剂研究已突破,解决其工业化应用问题,重点是解决副产物氨气的运输与再利用问题,可行性较强。

2 国内生产现状

2.1 碳酸二甲酯市场分析

从技术的角度看,目前,国内部分 DMC 装置属于同一水平的重复建设,缺乏核心竞争力。装置生产能力增长速度远远大于市场增长的速度;技术的局限性带来成本难以再大幅度下降,产能的相对过剩造成市场竞争日益加剧。突出表现为:成本居高不下,价格持续低迷。

从消费角度看,国内的 DMC 产品仍处于成长期;市场潜力巨大,但现实的市场容量有限;市场开拓受到许多因素的影响;全球化带来的市场风险越来越大。

目前我国 DMC 年消费量约为 10 万 t 左右,而生产能力已突破 10 万 t/a,国内装置均存在开工率不足的现状,急需新技术的引进。如果一直采用酯交换法生产 DMC,生产厂家基本无利可图。

2.2 技术经济分析

2.2.1 酯交换法

目前酯交换法采用碳酸丙烯酯与甲醇反应,其反应方程式如下:



酯交换法生产碳酸二甲酯物料平衡及简要经济分析见表 2。

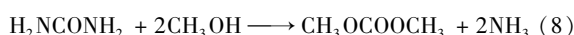
表 2 酯交换法生产碳酸二甲酯物料平衡及简要经济分析

组成	投入及产出/t	单价/元·t ⁻¹	价格/元·t ⁻¹ (DMC)
原料			
甲醇	0.71	2500	1775
碳酸丙烯酯	1.13	9500	10735
产品			
丙二醇	0.84	9600	8064
碳酸二甲酯	1.00	6100	6100

由表 2 可知,通过计算可得,每生产 1 t DMC 共需成本大约 12 510 元,加上工资福利、折旧、维修、管理、财务、销售费用,总成本合计为 13 500 ~ 14 000 元/t^[23]。在不考虑副产品丙二醇的滞销问题的前提下,毛收入约为 14 164 元/t。而往往酯交换法生产成本主要取决于副产物丙二醇的市场,近期丙二醇价格上涨,碳酸二甲酯生产企业境况稍有好转,吨利润约为 100 ~ 200 元,但厂家均对市场前景仍持悲观态度。

2.2.2 尿素醇解法

采用尿素醇解法,其反应方程式如下:



尿素醇解法生产碳酸二甲酯物料平衡及简要经济分析见表 3。

表 3 尿素醇解法生产碳酸二甲酯物料平衡及简要经济分析

组成	投入及产出/t	单价/元·t ⁻¹	价格/元·t ⁻¹ (DMC)
原料			
甲醇	0.71	2500	1775
尿素	0.67	1850	1239.5
产品			
液氨	0.38	2000	760
碳酸二甲酯	1.00	6100	6100

由表 3 通过计算可得,所需成本为 3 014.5 元/t,在考虑液氨顺利销售的前提下,生产成本降为 2 254.5 元。但是该项目碳酸丙烯酯的损耗、丙二醇的损耗、氨气的储存、液氨的制备、液氨的运输及销路、设备的维护、尿素生产厂家拒开增值税发票等问题大大增加生产成本。据生产厂家介绍,目前生产成本为 5 700 元/t。

只有解决原料尿素的来源和液氨的销路问题,该项目的经济性才能体现出来。而氨气可作为生产尿素的原料,每 0.38 t 氨气可生产 0.67 t 尿素,整个反应过程中副产的氨气正好提供反应所需尿素。



即理论上尿素醇解法制备碳酸二甲酯整个反应过程所消耗的原料仅为甲醇和二氧化碳,解决了尿素的来源与氨气的销路问题。因此尿素生产装置(已工业化)、碳酸丙烯酯生产装置和碳酸二甲酯生产装置(已工业化)3 套装置联用,该项目才具有竞争力。

尿素醇解路线以尿素和丙二醇或乙二醇为原料,尿素价格便宜、来源广泛,这条路线的成功开发可以解决现有酯化法对环氧化合物等石油化工产品

的依赖,对于资源的有效合理利用具有重要的意义。

3 发展建议

面对我国碳酸二甲酯行业的现状,我们要积极寻找办法解决当前困难。为此,对我国碳酸二甲酯的行业形成以下建议。

(1) 谨慎投资,避免重复建设

随着国内生产装置的纷纷投产,我国碳酸二甲酯已处于供大于求的生产现状。但现有装置基本都采用酯化法进行生产,均属于同一水平的重复建设。该技术不仅受原料与副产物的影响较大,而且经济性较差,在激烈的市场竞争下,我国碳酸二甲酯行业已进入微利甚至亏损时代。因此,企业应采取谨慎的态度进行项目投资决策,避免缺乏竞争力的重复建设。

(2) 新建项目宜考虑采用尿素两步醇解法

通过以上分析可知,尿素两步醇解法是目前较为成熟且经济性良好的碳酸二甲酯生产方法。新建项目建议考虑尿素两步醇解法生产工艺,与邻近地区的尿素厂合作生产(成本较低),或者同时建立尿素、碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯3套生产装置,不仅可以为市场低迷的尿素和甲醇企业开拓一条新的利用途径,而且克服了传统酯交换法存在的生产成本居高不下问题,进而帮助国内碳酸二甲酯生产企业走出亏损的困境。该技术目前已完成中试研究,企业可考虑在与科研院所合作进行工业试验的基础上,进行工业应用。

(3) 加大下游产品市场开发力度

我国碳酸二甲酯生产相对过剩的局面已经形成,而目前其消费仍集中在一些传统的领域,在溶剂、PC、汽油添加剂等用量较大领域的应用仍需进一步推广和开发。通过加大DMC在这些应用领域中的市场开发力度,可以有效地扩大市场内需,缓解国内DMC市场的压力。因此,应推动下游产品研发和产业进程,开拓DMC市场。

参考文献

- [1] 王毅,张旭斌. 碳酸二甲酯的合成及其应用现状[J]. 天津化工,2007,21(2):41-44.
- [2] 薛建荣,钟宏,符剑刚. 碳酸二甲酯的用途及合成研究进展[J]. 化工技术与开发,2006,35(3):8-13.
- [3] 房鼎业,刘明久. CuCl_2/C 催化剂上甲醇氧化羰化合成碳酸二甲酯的本征动力学[J]. 高校化学工程学报,1997,11(2):212.
- [4] Michael A P, Christopher L M. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. Energy Fuel,1997(11):2-29.
- [5] 梁玉龙,王继龙,王涛,等. 尿素-甲醇催化合成碳酸二甲酯研究进展[J]. 化工中间体,2007(10):20-24.
- [6] 陈洪波. 碳酸二甲酯行业发展建议[J]. 化工技术经济,2004,22(10):6-11.
- [7] 李正西. 碳酸二甲酯的国内市场分析[J]. 现代化工,2003,23(7):51-55.
- [8] 侯晓英,王海军. 碳酸二甲酯的应用及制备方法[J]. 甘肃科技纵横,2007,36(4):56.
- [9] 孙建军,杨伯伦,林宏业. 尿素醇解法制备碳酸二甲酯[J]. 现代化工,2003,23(增刊):33-36.
- [10] 何永刚,淳远. 固体碱在二氧化碳-甲醇法合成中的应用[J]. 无机化学学报,2000,16(3):477.
- [11] Jiang Q, Li T, Liu F. The effect of iodomethane on the direct synthesis of dimethyl carbonate[J]. Cuihua Xuebao,1999,20(6):585-586.
- [12] Sakakura T, Choi J C, Saito Y. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: Catalysis and mechanism[J]. Polyhedron, 2000, 19:573-576.
- [13] 黄焕生,杨波,黄科林,等. 碳酸乙烯酯合成的研究进展[J]. 化工技术与开发,2007,36(11):15-19.
- [14] 杜治平,姚洁,曾毅,等. 碳酸乙烯酯的酯交换反应研究进展[J]. 天然气化工,2003,28(4):22-29.
- [15] 赵艳敏,刘绍英,王公应. 碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯的制备技术研究进展[J]. 现代化工,2005,25(增刊):19-22.
- [16] 邹长城,赵新强,王延吉. 尿素醇解法催化合成碳酸二甲酯连续反应工艺研究[J]. 石油化工,2004,33(6):508-511.
- [17] 赵新强,王延吉,申群兵,等. 金属氧化物催化剂上尿素与甲醇合成碳酸二甲酯[J]. 石油学报:石油加工,2002,18(5):47-52.
- [18] 彭素红,刘云派. 尿素醇解法合成碳酸二甲酯的研究进展[J]. 化工中间体,2009(11):1-5.
- [19] 孟凡会,黄海彬,任军,等. 尿素直接醇解合成碳酸二甲酯研究进展[J]. 应用化工,2008,37(5):568-572.
- [20] 刘亮,杜治平,袁华,等. 尿素醇解合成碳酸丙烯酯研究进展[J]. 化学与生物工程,2009,26(7):1-4.
- [21] 徐新良,展江宏,魏伟,等. 尿素与丙二醇合成碳酸丙烯酯中试研究[J]. 石化技术与应用,2006,24(5):366-368.
- [22] 王辰,王越,王公应,等. 尿素醇解合成碳酸酯类化合物技术发展[J]. 天然气化工,2002,27(6):49-54.
- [23] 杨扬. 2004年中国DMC下游产品产业化推进峰会综述[J]. 化工中间体,2004,1(4):6-9. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。