

市场研究

碳酸二甲酯的国内市场分析

李正西

(金陵石化南京炼油厂, 江苏 南京 210033)

摘要:根据不同的原料,评述了碳酸二甲酯(DMC)生产的多种工艺路线及其技术经济指标。介绍了国内 DMC 的生产与供求情况,指出国内市场需求量有限,切忌盲目建设,2005 年前不宜再建 DMC 新装置。建议大力开发下游产品,加强气相甲醇氧化羰基法制备 DMC 工艺路线的开发。

关键词:碳酸二甲酯;生产;技术经济;市场分析

中图分类号:TQ225.52

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)-0051-05

Domestic market analysis of dimethyl carbonate

LI Zheng-xi

(Nanjing Refinery of Jinling Petrochemical Corporation, Nanjing 210033, China)

Abstract: Several processes to synthesize dimethyl carbonate(DMC)and their technical economics are described on the basis of different raw materials. The domestic production, supply and demand for DMC are analyzed. It is pointed out that new DMC units should not be built before 2005 because of the limited domestic demand. It is suggested that domestic producers and researcher should boost the downstream product development and deepen gas phase process to synthesize DMC.

Key words: dimethyl carbonate(DMC); production; technical economic; market analysis

碳酸二甲酯(DMC)是一种新兴的绿色基础化工原料,具有广泛的应用价值,被誉为 21 世纪化工合成业的“新基石”。近年来,DMC 及其衍生物的研究开发已成为世界化工研究热点之一。DMC 是近年发展起来的环境调合型绿色化工产品,是可替代毒性较大的光气、氯甲烷等物质的有机化工基本原料。

目前,国外 DMC 的生产能力每年接近 4 万 t,其中西欧占 45.1%,美国占 19.7%,日本占 5.21%。DMC 全球市场需求量约为 15 万~20 万 t。尤其是近年来,由于 DMC 深加工的下游产品如聚碳酸酯、聚氨酯、汽车添加剂以及高能电池电解液等市场的迅速发展,使得 DMC 需求快速增长,其中欧洲、北美、南非、韩国和日本等国家和地区的新增年需求量约为 3.8 万~5 万 t,而世界上 DMC 的生产能力仅为 6 万~8.6 万 t/a。由于近年来德国巴斯夫(Basf)、拜耳(Bayer)及法国 SNPE 公司等世界主要 DMC 厂商生产装置陆续停车,全球供需矛盾日趋激烈。

1 生产方法

1918 年 Hood Murdock 提出了氯代甲酸甲酯与甲醇共沸制取 DMC 的方法,后来发展了光气法、醇钠法及酯交换法。20 世纪 70 年代以来,国外陆续发表了甲醇、一氧化碳和氧直接合成的氧化羰基成新方法,并已工业化生产,该法以煤(CO)为原料,成本低廉,工艺过程简单,反应收率高以及不污染环境等特点,而成为目前极具发展前途的生产方法。

1.1 光气法

光气法在以前曾得到普遍采用,因为该工艺的产品纯。传统的 DMC 生产方法是以甲醇与光气、碱反应制取 DMC,反应物经中和、洗涤和蒸馏而制得。该工艺为高压液相反应,腐蚀性大,产率低,设备费用高。

我国以前 DMC 主要采用光气法进行批量生产,上海吴淞化工厂就采用此工艺。从工艺角度来看,此法主要采用剧毒光气,消耗大量烧碱,副产氯化钠

及腐蚀性严重的盐酸。因此,从生产的经济性、环保等方面考虑光气法工艺理应淘汰,国内外已逐步淘汰此工艺。

1.2 醇钠法

此法是光气法的改进,由光气与甲醇钠反应制得 DMC,此反应会副产大量的氢氧化钠,从而使反应收率降低。醇钠法与光气法一样,工艺复杂,原料有毒(光气),污染环境,其发展受到限制,已逐步由其他方法取代。

1.3 酯交换法

用硫酸二甲酯或碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯与醇进行酯交换可制得 DMC。美国德士古(Texaco)公司采用甲醇与碳酸乙烯酯进行酯交换制得 DMC,同时联产乙二醇。此法用于大规模生产有优势,可降低 DMC 的成本,但此法的工艺投资和生产成本都比较高,比甲醇液相氧化羰基化法高 30%。

酯交换法最大的问题在于酯交换反应的平衡偏向于中间体碳酸乙烯酯,从而造成单位体积生产能力低、设备费用高、分离控制所需成本高等缺点。针对这一问题,浙江大学化工系于 1988 年采用环氧丙烷与 CO₂ 合成碳酸丙烯酯,再与甲醇进行酯交换,1991 年在 60 ~ 65℃、甲醇与碳酸丙烯酯摩尔比为 8 ~ 10 的反应条件下,甲醇钠作催化剂,制得 DMC,转化率为 20%,联产丙二醇,在完成小试的基础上进行了中试装置设计,摸索了最佳工艺条件。

上海化工研究院结合该院已有的生产碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的成熟技术,采用碳酸乙烯酯(或碳酸丙烯酯)与甲醇进行酯交换生产 DMC 和乙二醇(或丙二醇),已有中试成果。

化工科研总院以碳酸丙烯酯与甲醇进行酯交换反应生产 DMC 并副产丙二醇,采用催化反应精馏技术,具有反应转化率和选择性高、收率好、工艺简单、流程短、设备投资少、见效快、过程基本无“三废”的特点。年产 1 万 t DMC 生产装置投资 4 300 万元^[1]。

国内研究酯交换法生产 DMC 工艺的单位除上述 3 家外,还有华东理工大学、黑龙江大学化学系和南化集团研究院。现已有河北唐山市朝阳化工总厂和浙江台州市精细化工有限公司等依托华东理工大学的技术建立了工业化装置。该工艺采用醇钠为催化剂,经反应精馏、萃取精馏、二酯分离等 3 个过程,反应精馏过程主要在精馏塔的反应段进行,可将碳酸乙烯酯全部转化成 DMC,具有转化率高(可达 99.8%以上)、能耗低、工艺简单等特点。目前上述 2 家企业正在对工艺条件作进一步探索,该工艺正

趋于成熟。

1.4 甲醇氧化羰基化合成工艺

甲醇、一氧化碳和氧气直接氧化羰基化合成 DMC 的方法有液相法和气相法两种工艺,其关键是催化剂的选用。

1.4.1 液相法

意大利埃尼(Eni)集团化学合成公司 1983 年在意大利建 5 500 t/a 的液相法工业装置,并于 1988 年扩建到 8 800 t/a,1993 年又扩建到 1.2 万 t/a,是世界上第一座甲醇氧化羰基化生产 DMC 的工业装置。

国内西南化工研究院于 1983 ~ 1985 年对液相甲醇氧化羰基化合成工艺进行了小试研究,并对气体一次加入和气体连续加入反应釜时的催化剂(CuCl)用量、反应温度、压力、CO/CO₂ 配比等反应条件的影响进行了考察,还进行了催化剂的寿命试验、设备材质的选择、产品的分离与精制等研究,DMC 收率可达 38%^[2]。该院最近又在原小试研究的基础上进行工艺改进及催化剂体系的研究,准备尽快进行中试。液相法的优点是收率高,缺点是腐蚀性强,催化剂寿命短。

1.4.2 气相法

气相法的化学原理与液相法相同,但比液相法有更大的生产能力和安全性,且不产生腐蚀性副产物。采用一种固体催化剂,以解决液相法的腐蚀性较强及催化剂寿命较短的问题,并便于产品回收。美国陶氏(Dow)化学公司率先在这方面开展了研究,并取得一些进展,但始终没有找到理想的催化剂来解决其选择性明显低于液相法的问题。直至 20 世纪 90 年代初,日本宇部兴产公司从其草酸二甲酯合成工艺中获得启示,终于成功地开发了一条经济上可行的气相法工艺路线,并于 1992 年建设了一套 3 000 t/a 规模的气相法 DMC 生产装置。

(1)陶氏化学工艺

在陶氏化学工艺中,含摩尔分数 65% 一氧化碳,25% 甲醇、10% 氧气的蒸气物料流通过固定床管式反应器,反应于 110 ~ 125℃ 和 1.5 ~ 2.5 MPa 下进行,以一氧化碳计 DMC 的摩尔收率约为 65%。

国内浙江大学、中科院福州物质结构研究所等也对陶氏化学工艺进行了研究,采用的催化剂是载在活性炭上的钯(Pd/C),并用亚硝酸甲酯作该催化反应的循环剂,在常压下进行氧化羰基化合成 DMC。催化剂中可以加入助剂 Fe、Li、Cu 等元素以提高其活性与选择性。在 CO/CH₃ONO 摩尔比为 3、常压和 70 ~ 120℃ 的反应条件下,CO 的转化率为

10%, DMC 的选择性大于 90%。

(2) 宇部兴产工艺

DMC 原是宇部兴产生产草酸二甲酯过程中的主要副产物。此工艺是用一氧化碳、甲醇和亚硝酸甲酯(作循环剂)于 110~130℃、0.2~0.3 MPa 下,在列管式固定床反应器中进行一步法低压气相催化反应。反应器中装有 γ -氧化铝为载体的钯(Pd/C)和钼/镍的催化剂。若催化剂不用钼/镍化合物浸渍或在氧化剂存在下,DMC 的选择性会增加。DMC 产率为每升催化剂 200~500 g/h, CO 转化率为 90%~100%。

宇部兴产的 DMC 新工艺便是在上述工艺的基础上开发出来的。新工艺使用在活性炭上吸附的 PdCl₂/CuCl₂ 催化剂, DMC 的选择性(摩尔分数,下同)为 96%。如果催化剂中不含铜,则选择性为 90%,收率只有使用 PdCl₂/CuCl₂ 的一半左右。该法的流程大为简化,生产能力大,即使采用单台反应器,也能达到 5 万 t/a 的生产能力。该工艺的主要副产品是草酸二甲酯,也生成少量的甲酸甲酯、二氧化碳、乙酸甲酯和甲缩醛,并能生成硝酸。

宇部兴产公司利用长期开发的一氧化碳偶联技术,于 1992 年建成 3 000 t/a 半工业化生产装置,这是世界上首次采用低压气相法合成 DMC,此法优点是收率高,安全性和稳定性较液相法大为提高,且设备费用低。

华东理工大学、华中理工大学、中科院成都有机化学研究所及湖北省化学研究所等也都对气相法 DMC 工艺进行了探索,但都尚未进入工业化阶段。华中理工大学拟与湖北利川化肥厂合作建千吨级规模的工业装置,但目前此项工作因设备、技术等问题已中断。

综上所述,甲醇氧化羰基化法具有原料易得、便宜、毒性小、工艺简单、成本低等特点,是最有发展前途的方法。因此,我国 DMC 生产工艺应采用甲醇氧化羰基化气相法工艺。

2 技术经济指标

目前,国内尚无有关甲醇羰基化法生产 DMC 的技术经济指标的正式报价,笔者仅就投资和经济效益等作一初步估算。

(1) 投资:8 000 万元(生产规模为 5 000 t/a)。

(2) 生产成本:原料甲醇按 2 400 元/t, CO 按 2 元/m³, O₂ 按 0.5 元/m³ 估算生产成本,每吨 DMC 的生产成本为 7 867 元。

(3) 产品售价:18 000 元/t。

(4) 经济效益:年产值 9 000 万元,年利税 4 976 万元,增值税 980 万元,年利润 2 678 万元(所得税后)。

据原化工部行业指导司编“甲醇甲醛及其衍生物调研报告”(上册第 85 页,中国化工信息中心出版,1995 年),相同规模的 DMC 装置,采用不同的工艺方法,经济效益有很大的差别。氧化羰基气相法总投资较传统光气法低 23%,纯生产费用前者为 0.537 美元/磅(1.18 美元/kg),后者为 0.723 美元/磅(1.594 美元/kg)。因此,氧化羰基气相法无论在技术本身上,还是在经济上都要优于传统光气法。

张培杰^[3]给出了甲醇液相羰基化法与酯交换法生产 DMC 的成本,可以看出,前者具有明显的技术、成本优势,工厂成本仅 5 000 元/t 左右。据测算,建设年产 3 000 t DMC 的总投资约 5 000 万元人民币。

3 国内生产及供求概况

我国 DMC 生产长期处于供不应求状态。国内现有 DMC 生产企业约 20 家,总生产能力超过 1 万 t/a,实际产量很少,而国内市场总需求为每年 1.5 万 t^[4],因此,我国每年都要大量进口国外产品。我国 DMC 主要用于农药、医药中间体。据介绍,DMC 深加工后,其下游产品如聚碳酸酯、氨基甲酸酯、氢氧化四甲铵、长链烷基碳酸酯、对二氨基脲等几大类产品,都具有很好的市场前景。

我国 DMC 开发始于 20 世纪 70 年代,起初主要采用光气法工艺,至今已建有光气法 DMC 生产装置 5 套,小计生产能力约 2 600 t/a,见表 1。1994 年我国 DMC 产量约 300 t,1995 年约 750 t,开工率为 40.38%。但近年吴县农药厂、如东农药厂及阜新有机化工厂均已停产,实际年产量仅 300 t 左右。上海吴淞化工总厂采用光气法生产 DMC,能力可达千吨以上,但因下游产品有待开发,产量仅 20 t/月,主要用于生产医药中间体,供应国外市场。

自 20 世纪 80 年代以来,不少研究单位对非光气 DMC 工艺进行研究开发,并取得一定成果。例如:

(1) 由江苏省泰兴市东方新型有机材料厂和浙江大学共同研制的 DMC 新产品,在 1997 年 10 月通过原江苏省石化厅组织的投产鉴定。该产品是由碳酸丙烯酯与甲醇经一次催化酯交换反应而成。鉴定专家认为,该合成技术先进,工艺合理可行,设备投资少,生产过程中基本无“三废”产生,副产物乙二醇

可综合利用,产品含量高达 99.6% 以上^[5],可替代进口产品。该厂目前 DMC 年产量可达 300 t,产品经浙江芳华日化集团公司、杭州通发包装制品厂和扬州安丽白色油有限公司等用户使用,获得好评。

表 1 我国 DMC 生产厂家及拟建装置

生产厂家	生产能力/ $t \cdot a^{-1}$	备注
上海吴淞化工厂	1000	光气法
江苏吴县农药厂	500	光气法,已停产
江苏如东农药厂	500	光气法,已停产
辽宁阜新有机化工厂	300	光气法,已停产
重庆长风化工厂	300	光气法
河南濮阳氯碱厂(一期工程)	1000	联产 900 t/a 1,2-丙二醇
河南濮阳氯碱厂(二期工程)	4000	酯精馏反应萃取提纯工艺
浙江台州市精细化工有限公司	1000	酯交换法
安徽铜陵市第二化学工业集团公司(又叫安徽铜陵有色金泰化工有限公司)	1000	酯交换法,联产 800 t 丙二醇
唐山市朝阳化工总厂	300	酯交换法
江苏泰兴市东方新型有机材料厂	300	酯交换法,与浙大合作
湖北齐跃化工股份有限公司	100	甲醇液相氧化羰基合成
湖北利川化肥厂	1000	已中断
辽宁抚顺精细化工有限公司	600	筹建中
江西新余化肥厂		计划
南京化工(集团)公司		计划

(2)一套年产 1 000 t 的 DMC 生产装置在河南省濮阳氯碱厂建成投产。经过 3 个多月的运转表明,各项经济技术指标均达到设计要求。为了继续扩大生产规模,该厂又投资 2 000 万元,开始建设第二期年产 4 000 t DMC 工程^[6],1999 年建成,成为大型 DMC 生产厂家。该装置采用酯精馏反应萃取提纯工艺技术,其优点是在生产高纯度 DMC 的同时,还可联产年产 900 t 的 1,2-丙二醇,即一套装置兼容了“甲醇羰基化法”生产高纯度 DMC 和“环氧丙烷水合法”生产 1,2-丙二醇的 2 套装置的性能,而投资仅是后者设备的投资量。

其质量经国内医药企业检测,纯度 99.6% 以上。其联产的 1,2-丙二醇纯度达 99.9%,符合医药级标准。经郑州烟草研究所评级认定,无异味,可取

代同类进口产品在烟草行业上的应用。

(3)由华中理工大学与湖北齐跃化工股份有限公司共同研制的甲醇液相氧化羰基合成 DMC 新工艺,1998 年 5 月通过湖北省科委组织的技术鉴定。华中理工大学与湖北齐跃化工公司开发的年产 100 t DMC 工业性试验装置,采用氯化亚铜加助催化剂生产方法,自选设计的反应器及相关工艺条件,解决了设备的防腐、原料气净化、催化剂回收、操作运行不安全等难题,大大提高了小氮肥生产排出的铜洗再生气回收利用的附加值。该工艺的开发成功,为我国替代同类进口产品及其下游的聚碳酸酯国产化,解决了关键性问题^[7]。

(4)安徽省铜陵市第二化学工业集团公司开发的年产 1 000 t DMC 项目于 1998 年 1 月破土动工^[8]。该集团采用南化公司研究院的技术,采用酯交换法生产工艺,该套装置在 1998 年 8 月试生产。

由安徽铜陵有色金泰化工有限公司兴建的年产 1 000 t DMC 生产线,一次试车成功。该公司的 DMC 生产线采用酯交换工艺。DMC 生产线建成后,该公司不仅可联产 800 t 医用丙二醇,还配套建设年产 1 500 t 的碳酸丙烯酯原料生产线^[9]。

(5)其他。另有辽宁、江苏、江西、山西等地亦打算建设 DMC 生产装置。

4 发展建议

目前,我国 DMC 生产能力约为 1 万 t/a,工艺主要为光气法和酯交换法,与国外的甲醇氧化羰基化法相比较,存在浓度低、质量不稳定、环境污染等缺点,只能应用于对含量要求不高的产品,而出口型产品还是采用进口 DMC 作原料。

我国 DMC 由于受生产技术、建设投资额较大等因素的制约,今后几年内要使 DMC 完全替代光气、氯甲烷、硫酸二甲酯进行工业化生产还不可能实现。为此,对今后我国 DMC 发展提出几点初步建议。

(1)切忌一哄而上

1996 年,我国开始小规模采用酯交换法生产 DMC,当年投入批量生产,并逐步取代了进口产品。在前景看好声中,一些企业纷纷上马,短短一年内,仅苏、浙、皖、鲁、冀地区新上 DMC 装置已达 10 余家,大多为小规模装置。其中,年产 300~600 t 的有 7 家,年产 1 000 t 的有 5 家,年产 2 000 t 的有 1 家,总生产能力已逾 1 万 t/a^[10]。

然而,目前一些 DMC 使用企业因产品销路不畅,应用量减少,一些应用领域因价格原因而没有真

正使用,加之国内下游产品开发进度太慢,使DMC在短期内难以大规模推广使用。另外,由于国外产品的不断进口,致使国内一些DMC生产装置闲置,大部分装置都开工不足。尽管如此,目前仍有不少企业还欲上马DMC。为此,笔者呼吁,欲上DMC项目的企业,应深入调研,把握需求,正确预测。

(2) 大力开发下游产品,加强生产技术研究

我国发展DMC工业必须依靠科学技术的进步,这是当前制约DMC发展的主要因素。从DMC的应用看,目前我国应用领域尚局限在少数的几个产品上,在规模工业生产上还未取得实质性突破,随着我国工业经济的不断发展和环境保护措施的不断完善,以DMC替代传统的、污染严重的化工原料势在必行,这就要求各科研单位大力开发DMC下游产品的新工艺和新产品,只有在DMC得到广泛应用的基础上,DMC的生产发展才有可能性。

从生产工艺来看,我国DMC生产主要采用光气法和酯交换法,甲醇氧化羰基化液相法也才刚刚起步,而国外公司目前主要采用甲醇氧化羰基化气相法。建议能否先加强国内技术开发和攻关的步伐,明确任务,给予支持,以便形成国家级、部级的科技开发和应用研究中心,推广DMC应用的科研成果,尽早将科研成果迅速转化为生产力,为DMC在我国的发展创造有利条件。

(3) 2005年前我国不宜再建DMC新装置

前一段时间在DMC“热”的冲击下,我国许多地方纷纷筹建DMC项目,甚至拟建上万吨规模装置。然而,我国DMC市场容量有限,只在农药、医药等方面少数几个产品上有应用,年需求量约在600~1000t。“九五”和“十五”期间,随着农药、医药、合成材料等工业的不断发展,市场需求量年增长率将达8%，“十五”末年总需求量也就是千吨左右。因此,若这些企业盲目新建DMC生产装置,会造成极大浪费。建议应通过加强宏观调控,避免各地区盲目上DMC项目,同时应改进生产工艺,使DMC的生产应用在一个良好的环境下稳步发展。

(4) 加强气相法工艺的开发

国外DMC的非光气法生产工艺技术已趋成熟,国内非光气法DMC工艺尚在开发与完善之中。华东理工大学、浙江大学、黑龙江大学、上海化工研究院、南化集团研究院、化工科研总院等单位开发的酯交换法DMC工艺技术已进入工业化阶段,还有待进一步完善。由华中理工大学与湖北齐跃化工股份有限公司共同开发研制的甲醇液相氧化羰基化合成DMC新工艺,目前只有年产100t的工业性试验装置,规模还有待扩大。目前国内浙江大学、华东理工大学、华中理工大学、中科院福州物质结构研究所、中科院成都有机化学研究所、湖北省化学研究所等也都对气相法DMC工艺进行了探索,做了不少工作,但都未进入工业化阶段,应加强这方面的技术开发。

综上所述,被列为“九五”重点开发的化工产品。因其与上下游产品的关联度很大,对其进行深度开发对发展我国有机合成工艺、推动新材料深加工、向高附加值发展具有深远意义。目前,大力发展DMC及其下游产品已成为我国的当务之急。

参考文献

- [1] 王大全.[J].化工技术经济,2002,18(6):49.
- [2] 王大海,等.[J].天然气化工,1983,8(3):1-9.
- [3] 张培杰.[J].化工技术经济,2002,20(5):49-50,54.
- [4] 兰州石油化工研究院.我国碳酸二甲酯亟待开发[N].中国石油报,2003-04-30(3).
- [5] 吴群.高纯碳酸二甲酯通过鉴定[N].中国化工报,1997-10-27(2).
- [6] 王景春,武验,邵国斌.碳酸二甲酯生产线在豫投产[N].中国化工报,1998-01-28(3).
- [7] 赵中林.碳酸二甲酯生产新工艺通过鉴定[N].中国化工报,1998-06-02(3).
- [8] 周备.铜陵年产1000吨碳酸二甲酯项目动工[N].中国化工报,1998-01-19(3).
- [9] 汤志军.铜陵建成碳酸二甲酯生产线[N].中国化工报,1998-11-14(3).
- [10] 王爱荣,汤志军.碳酸二甲酯忌一哄而上[N].中国化工报,1998-06-13(3). ■

欢迎订阅《现代化工》合订本!