

## 市场研究

# 酯交换法碳酸二甲酯生产技术的市场分析

朱云峰 田恒水 郝 晔

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:**作为一种绿色基础化工原料,碳酸二甲酯具有广泛的用途。介绍了碳酸二甲酯的几种生产技术如光气法、甲醇氧化羰基化法和酯交换法,并进行了分析比较。从酯交换法的主产品碳酸二甲酯和副产品丙(乙)二醇的市场来看,酯交换法具有较大发展空间,应尽快加速发展与推广。

**关键词:**碳酸二甲酯;生产技术;酯交换法;市场分析

中图分类号:TQ225.52

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2004)05-0058-04

## Analysis of production technology and market of dimethyl carbonate by transesterification

ZHU Yun-feng, TIAN Heng-shui, HAO Ye

(School of Chemical Engineering, Eastern China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** As a green chemical basic raw material, dimethyl carbonate (DMC) has a wide application. The production technology of DMC such as the phosgene process, methanol carbonyl process and transesterification process were compared. The domestic and foreign consumption market of DMC and propylene (or ethylene) glycol byproduct was analyzed. The application prospect and production of DMC in China were outlined, and reasonable suggestions on the development of production technology of DMC by the transesterification process were presented.

**Key words:** dimethyl carbonate; production technology; transesterification; market analysis

碳酸二甲酯(DMC)是一种十分有用的有机合成中间体,其毒性很小(1992年在欧洲被注册登记为“非毒性化学品”)。由于其分子结构中含有活泼的 $\text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-$ ,因此它具有多种反应性能,在许多化学反应场合可以代替剧毒的硫酸二甲酯(DMS)、氯甲烷、氯甲酸甲酯和光气等作为甲基化、甲氧基羰基化以及羰基化试剂进行反应,而副产物仅为二氧化碳或甲醇。因此作为一种清洁化工原料,DMC在农药、医药、塑料、染料、电子化学品、饲料添加剂等工业领域中得到广泛应用。此外,作为新型的燃油添加剂,DMC还可用作抗爆剂和甲基叔丁基醚(MTBE)的替代品,其在提高燃油辛烷值以及含氧量方面颇见成效。正因为这些独特性质与广泛用途,使得DMC成为近几年来颇受国内外化工界重视的一种新型绿色化学工业品,并被誉为有机

合成的新基石<sup>[1]</sup>。

## 1 生产技术简介<sup>[2-4]</sup>

目前工业化大规模生产DMC的方法主要有光气法、酯交换法、甲醇氧化羰基化法3种。此外,DMC的合成工艺还有甲醇尿素法、二氧化碳甲醇法等,但目前仍处于实验室研究阶段。

### 1.1 光气法

光气法是最早工业化生产DMC的方法,它是由光气与甲醇反应先制得氯甲酸甲酯,氯甲酸甲酯进一步与甲醇反应制得DMC。此法生产工艺成熟,但操作周期长,由于光气属于剧毒原料,大量副产品氯化氢腐蚀管道设备,产品氯含量高,质量较差,生产不安全,容易造成人身伤害和环境污染。虽然有不少人对该法进行了研究改进,但由于该方法本身的

收稿日期:2004-01-07;修回日期:2004-03-26

作者简介:朱云峰(1973-),男,在职博士生,讲师,主要研究化学工程与工艺过程开发、绿色化学和清洁生产工艺过程开发,021-64251914, zyf@ecust.edu.cn;田恒水(1958-),男,教授,博士生导师,重点研究化学工程与工艺过程开发,绿色化学与清洁工艺过程开发,工程放大。

固有缺陷,目前该方法正逐步被其他非光气合成路线所取代。

### 1.2 甲醇氧化羰基化法

甲醇氧化羰基化法是以一氧化碳、氧气和甲醇为原料,在催化剂作用下直接合成 DMC。按照生产工艺条件,它又可分为甲醇液相氧化羰基化法和甲醇气相氧化羰基化法 2 种生产工艺。

甲醇液相氧化羰基化法由意大利埃尼(Enichem)化学合成工业公司于 1983 年首次实现工业化,该法以甲醇、一氧化碳、氧气为原料,氯化亚铜为催化剂,在 120 ~ 130℃ 和 2 ~ 3 MPa 下反应生成 DMC。DMC 单程收率为 32%,甲醇选择性几乎为 100%。该法在反应过程中氧浓度始终保持在爆炸极限以下,但催化剂寿命短,腐蚀性强,另外在产品回收方面也存在一定的问题。

甲醇气相氧化羰基化法由美国 DOW 化学公司于 1986 年开发成功,该技术采用浸渍过氯化甲氧基酮/吡啶络合物的活性炭作催化剂,加入氯化钾等助催化剂,含有甲醇、一氧化碳和氧气的气态物质在 100 ~ 150℃ 和 2 MPa 条件下通过催化床层时制得 DMC。气相法避免了催化剂对设备的腐蚀,具有催化剂易再生等特点;另外,由于采用固定床反应器,因此,在大型装置上采用该技术有明显优势。

华中理工大学对甲醇液相氧化羰基化法生产 DMC 工艺开发方面取得较大突破,在湖北兴发集团建成 4 000 t/a 工业化生产装置,但是万吨级以上的工业化放大开发还存在一些难以解决的工程问题,最终可能导致其工业化步伐缓慢。

### 1.3 酯交换法

酯交换法是以甲醇、环氧丙(乙)烷以及二氧化碳为原料,在催化剂作用下,环氧丙(乙)烷与二氧化碳反应先合成出碳酸丙(乙)烯酯,随后碳酸丙(乙)烯酯再与甲醇进行酯交换反应得到 DMC,同时副产丙(乙)二醇。酯交换法由美国德士古(Texaco)公司于 1992 年率先实现工业化生产。

华东理工大学于 1992 对酯交换法生产 DMC 的生产技术进行了深入研究。并于 1995 年工业化了国内第一套酯交换法生产 DMC 的技术。采用该技术在目前国内已有 10 套工业生产装置,技术设计规模最大为 1 万 t/a。目前,我国 DMC 产量约 90% 都是采用该技术生产。对于生产规模 1 万 t/a 的碳酸二甲酯项目,预计总投资约 4 200 万元,其中设备投资约 3 500 万元。按目前原材料市场价格计算,每吨碳酸二甲酯(副产 0.84 t 丙二醇)的成本约 9 100

元,加上工资福利、折旧、维修费用等,总计约需 11 000 元。产品的销售收入约 14 000 元(DMC 9 000 元/t、丙二醇 6 500 元/t),因而酯交换法 DMC 的生产具有较好的经济效益<sup>[2,5]</sup>。

该技术采用反应精馏操作,采用特种分离技术,使过程的转化率达到 99% 以上,该法反应条件温和,设备投资也较小。值得注意的是,此工艺利用了引起温室效应的气体——二氧化碳,因此是一种环境友好的工艺路线。

## 2 生产技术分析

目前比较成熟的 DMC 生产技术和光气法、甲醇氧化羰基化法和酯交换法。其中光气法不仅投资高,而且生产成本也很高,对环境污染大,在环境保护法规日趋严格的今天,该方法目前正逐步被淘汰。

甲醇氧化羰基化法尽管发展前景广阔,但其缺点也十分突出:

① 甲醇氧化羰基化生产 DMC 所用的原料为高纯度的一氧化碳和氧气;高纯一氧化碳的生产是由煤气发生水煤气,经脱硫、铜洗、脱碳、变压吸附等工艺过程。原料氧气的来源需要有一套空分装置。整个工艺造气设备的投资是甲醇氧化羰基化工艺流程装置的 2 ~ 3 倍。

② 氧化羰基化反应往往在其原料的爆炸极限区域内进行,因此对设备的安全和自动化控制要求比较高。

③ 氧化羰基化反应过程中有酸性副产物生产,设备腐蚀严重。

而对于酯交换法 DMC 生产技术,却具有十分诱人的前景:

① 生产所用的原料实质只是甲醇与二氧化碳,环氧丙(乙)烷完全是作为联产品丙(乙)二醇的原料载体。

② 它可以充分利用化工厂、酒厂、石灰厂等排放的废气中的二氧化碳,既变废为宝,又可以减少温室效应,净化环境,是绿色的环境友好工艺。

③ 对设备无腐蚀(设备材质为碳钢),整个生产全封闭操作,基本无“三废”排放,生产过程安全易控,操作方便。

④ 一种工艺可以同时联产 2 种产品,而总投资却比生产单一产品 DMC 的甲醇氧化羰基化工艺或生产丙(乙)二醇的环氧丙(乙)烷水合工艺均小,而且生产成本也低,它是一种多反应的高效耦合。其投资比较如表 1 所示<sup>[2]</sup>。

表 1 年产 10 000 t DMC 投资及生产成本 万元

	德士古酯 交换法	气相 羰基化法	液相 羰基化法	华东理工大学 酯交换法
界区内投资	15330	11240	11180	3530
界区外投资	5146	6942	5883	1700
总投资	20476	18182	17063	4230
生产成本	0.9937	0.6736	0.7077	0.4102

注:日本宇部公司曾与国内十几家企业商谈过投资 3 亿元建 1 套 10 000 t/a DMC 装置。

通过以上对 DMC 的生产技术分析比较不难看出,酯交换法 DMC 生产技术无论从社会效益还是经济效益上看,都具有十分明显的优势。当然,对于酯交换法生产技术而言,其弊端也不容回避,那就是该技术路线的推广不但要受到主产物 DMC 市场容量的影响,而且还要受到其副产物丙(乙)二醇市场的影响。因此要全面评价酯交换法生产技术,还必须对二者的市场容量作进一步的分析。

### 3 酯交换法生产技术的市场容量分析

#### 3.1 碳酸二甲酯生产状况与需求分析

##### 3.1.1 生产状况<sup>[4,6-7]</sup>

目前国外 DMC 的生产能力约为 5.5 万 t/a,其中西欧占 25%,日本占 46%,美国占 20%,产品主要用于生产农药、医药中间体及聚碳酸酯等,其生产厂家及产量如表 2。

表 2 2002 年国外 DMC 主要生产厂家及产量

公司名称	产量/t·a <sup>-1</sup>	工艺路线
美国 PPG 公司	1000	光气法
法国 SNPE 公司	2000	光气法
德国 BASF 公司	2000	光气法
美国 Texaco 公司	10000	酯交换法
日本宇部兴产公司	6000	气相氧化羰基化法
日本 Daicel 公司	6000	液相氧化羰基化法
意大利 ENI 公司	12000	液相氧化羰基化法
日本三菱化学公司	15000	液相氧化羰基化法

我国目前 DMC 的生产企业约有 20 多家,主要集中在上海、吴淞、唐山、铜陵等地,总生产能力约为 7 万 t/a(实际生产能力约 4 万 t/a),其主要生产(包括在建)厂家见表 3。

表 3 2003 年国内 DMC 的主要生产厂家

生产厂家	设计能力/t·a <sup>-1</sup>	工艺路线
重庆长风化工厂	300	光气法
江苏吴县农药厂	500	光气法
上海吴淞化工总厂	1100	光气法
上海申聚化工厂	2000	光气法
湖北兴利华化工有限公司	4000	液相氧化羰基化法
黑龙江佳木斯有机合成化工厂	1000	酯交换法
湖北枣强化工厂	1000	酯交换法
河南濮阳氯碱厂	1000	酯交换法
安徽铜陵金泰化工有限公司	12000	酯交换法
河北唐山朝阳化工总厂	6000	酯交换法
河北新朝阳化工股份有限公司	5000	酯交换法
辽宁锦西天然气化工有限公司	10000	酯交换法
辽宁锦西炼油厂	10000	酯交换法
山东石大胜华化工股份公司	10000	酯交换法
山东东营海科化学工业有限公司	10000	酯交换法

##### 3.1.2 需求分析<sup>[8]</sup>

据分析,世界每年 DMC 的市场需求量约为 15 万~20 万 t,特别是近几年来,由于 DMC 深加工的下游产品——聚碳酸酯、聚氨酯、汽油添加剂、高性能电池电解液等市场发展迅速,市场需求潜力很大,据预测,到 2006 年世界 DMC 的市场需求量约为 35 万~40 万 t。

随着煤气化、天然气转化制甲醇技术的进步及甲醇装置大型化的发展,合成 DMC 的原料甲醇成本将进一步下降,此外随着 DMC 装置规模的不断扩大,可以预测,DMC 生产成本还将进一步下降,这样 DMC 进入汽油添加剂这一市场领域将成为可能。据资料报道,若甲基叔丁基醚(MTBE)在汽油中添加量为 10%,则折算成 DMC 的添加量为 3.3%。而目前全世界汽油消费量超过 2 亿 t,若 10%的汽油采用 DMC 添加剂,则仅此一项每年就需 DMC 60 万 t 左右。

#### 3.2 副产物的生产状况与需求分析

##### (1) 丙二醇

丙二醇可广泛用于制备表面活性剂、乳化剂、破乳剂、润滑剂、防霉剂、脱水剂以及聚丙二醇、聚醚树脂、不饱和聚酯树脂等,此外还可以作油脂、石蜡、树脂、染料和香料的溶剂,烟草润湿剂,水果催熟防腐剂和热载体,防冻剂等<sup>[2]</sup>。

目前,世界丙二醇的总生产能力约为 130

万 t/a,生产厂家主要集中在美国、德国。我国较大的丙二醇生产企业主要为辽宁锦州化工集团公司(生产能力为 3.0 万 t/a)以及浙江宁波太平洋化学公司(生产能力为 5.0 万 t/a)。

目前国内丙二醇的总需求量约 10 万 t,总生产能力约 8 万 t,尚缺口 2 万 t。

#### (2) 乙二醇

乙二醇是一种重要的化工原料,主要用于生产聚酯、防冻剂及润滑剂、增塑剂、表面活性剂和炸药等。

20 世纪 90 年代以来,由于全球聚酯市场需求急剧增长,带动了世界乙二醇生产的发展,1993 年世界乙二醇生产能力 960 万 t/a,1996 年增至 1 120 万 t/a,2001 年达 1 433.2 万 t/a。预计 2005 年,世界乙二醇能力将超过 1 600 万 t/a。

我国乙二醇表观消费量以年均 24.3% 的速度递增,2003 年国内市场对乙二醇的需求量将达到 320 万 t,2005 年达到 380 万 t。2003 年我国乙二醇能力将达到 126 万 t 左右,2005 年乙二醇能力将达到 186 万 t/a 左右,但仍不能满足届时高达 380 万 t 的年需求量。

目前我国 80% 的乙二醇用于聚酯生产,8% 用于防冻液,12% 用于其他方面。预计 2005 年我国乙二醇约有 200 多万 t 的缺口,到 2010 年,我国乙二醇

的消费量将约占世界乙二醇消费量的 25%,约占亚洲的 40%。

#### 4 发展建议

从以上对酯交换法碳酸二甲酯生产技术及市场容量分析可以看出,无论对于主产品 DMC 或是副产品丙(乙)二醇(如果采用环氧乙烷路线,市场容量更大),酯交换法 DMC 的生产技术都具有较大的市场空间。因此尽快加速发展与推广酯交换法 DMC 的生产技术,对于保持我国酯交换法 DMC 生产的国际水平,降低丙(乙)二醇的生产成本,减少温室气体的排放以及推动我国化学工业的绿色化进程都具有非常重要的意义。

#### 参考文献

- [1] 朱云峰. 碳酸二甲酯的羰基化反应研究[D]. 上海:华东理工大学,1999.
- [2] 田恒水,潘鹤林,等.[J]. 化工催化剂及甲醇技术,2001,(6):13-17.
- [3] 李正西.[J]. 化工中间体,2003(10):13-17.
- [4] 王福君,郭世卓.[J]. 石油化工技术经济,2003,19(2):38-42.
- [5] 尤向阳.[J]. 精细石油化工进展,2003,4(2):48-50.
- [6] 刘勇,张希功.[J]. 精细与专用化学品,2003,11(3):7-8,11.
- [7] 王为公.[J]. 化工科技市场,2001,24(1):12-13.
- [8] 徐兆瑜.[J]. 化学推进剂与高分子材料,2002,(6):22-25. ■

## 声 明

“中国国际化工展览会”是由原化学工业部发起并主办的大型国际化工展览活动。首届中国国际化工展览会于 1992 年举办,以后每两年举办一次。随着政府机构改革,自 2002 年起的第六届中国国际化工展览会,改由中国石油和化学工业协会主办。该展览会至今已在北京国际展览中心成功地举办过 6 届,成为国内外石油和化工界广泛认可、踊跃参与的专业品牌展览会。“2004(第七届)中国国际化工展览会”将于 2004 年 12 月 7~9 日移至上海光大会展中心举办。最近,我们发现个别展览公司盗用“中国石油和化学工业协会”及其主办的“中国国际化工展览会”的名义进行招展。为维护本协会的权益,避免混淆,特此声明:

一、“2004(第七届)中国国际化工展览会”由中国石油和化学工业协会主办,中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办,其中国内部分的组展工作由全国化工国际展览交流中心承担。

二、“2004(第七届)中国国际化工展览会”将于 2004 年 12 月 7 日至 9 日在上海光大会展中心举办,预定展出面积 23 000 m<sup>2</sup>。

三、对盗用“中国石油和化学工业协会”及其管理的期刊、媒体的名义举办的任何展览会,以及盗用“中国国际化工展览会”名义及其标志的行为,本协会将保留依法追究其责任的权利。

中国石油和化学工业协会

二〇〇四年四月九日