

新型碳酸丙烯酯催化剂简介

屈强好¹，刘定华²

(1. 唐山好誉科技开发有限公司)

(2. 南京工业大学化学化工学院)

摘要：一种活性高、选择性高、循环使用性能好的合成环状碳酸酯的金属配合物催化剂体系，其特别之处在于由锌（铜、镉、铝、锡、铁、钴或镍）金属配合物及金属配合物主催化剂与金属盐协同助剂组成一个催化剂体系；具有质量高，成本低，系统清洗时间延长，制备简单、更换容易，节电、节省 CO₂、延长设备寿命等优势；第三代催化剂（金属配合物催化剂体系）有着其它催化剂无以比拟的优势。

关键词：金属配合物 第三代催化剂 经济性分析

一、碳酸丙烯酯用催化剂发展历程

随着我国碳酸二甲酯行业的快速发展，与其配套的原料碳酸丙烯酯也有了巨大的发展。在我国碳酸丙烯酯用催化剂可以分成以下三个阶段：

1、溴化四乙基铵（80 年代末—1999 年）：这种催化剂由于催化效率高、制备容易，广泛在国内各生产厂家使用。但在使用这一催化剂时，要求反应压力为 8.0MPa、反应温度在 220℃，工艺条件比较苛刻，同时由于聚合物多，每天都要分离出一部分聚合物，再配制一部分补充进入系统，用三乙胺和溴乙烷配制时三乙胺有毒、气味很大。所以该催化剂缺点是：配制催化剂原料有毒；每天需配制补充新鲜催

化剂、工作繁琐；反应条件苛刻；产品质量差、色度在 30 号以上。经多年生产统计每吨碳酸丙烯酯的催化剂成本约 60 元。

2、聚乙二醇-碘化钾络合物体系（1999 年—2011 年）：我们以提高产品质量、降低反应条件为目标开发了第二代催化剂。第二代催化剂不仅催化效率高，而且使反应压力降到为 6.0MPa、反应温度降到为 200℃，产品色度达到 10 号以下，并且非常稳定，大约每半年集中更换一次。但是也存在着配制不方便、原料来源少等问题。经过多年的生产统计，每 1 公斤碘化钾可以生产 12 吨碳酸丙烯酯，在 2010 年前每吨碳酸丙烯酯的催化剂成本约 20 元，2010 年后大约 50 元。

3、金属配合物体系（2011 年—今）：由于 2010 年以后碘化钾价格的疯涨，致使催化剂成本大大提高，在碳酸二甲酯行业微利时代逼迫我们必须找到更好的替代催化剂。我们和南京工业大学化工学院合作，共同开发了这一新催化剂体系。

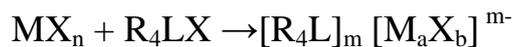
二、金属配合物催化体系简介

一种活性高、选择性高、循环使用性能好的合成环状碳酸酯的金属配合物催化剂体系，其特别之处在于由锌（铜、镉、铝、锡、铁、钴或镍）金属配合物及金属配合物主催化剂与金属盐协同助剂组成一个催化剂体系，该催化剂体系由锌（铜、镉、铝、锡、铁、钴或镍）配合物活性组分及/或金属盐协同助剂组成。其中，催化每摩尔环氧化合物所需锌（铜、镉、铝、锡、铁、钴或镍）配合物摩尔用量十万分之六~万分之六以及少量金属盐协同助剂；催化剂体系中配合物质量分数为 90%~100%，优选为 99%~99.9%；协同助剂质量分数为 0~

10%，优选为 0.2%~5%。

该金属配合物催化剂体系可描述如下：

金属配合物，由锌（及/或铜、镉、铝、锡、铁、钴及镍等）卤化盐与含卤素季铵盐、季磷盐或含氮杂环化合物通过络合反应形成，其反应方程式如下式所示。



式中，M—金属；X—卤素；R—烷基或苯基；L—N、P，n、m、a、b—化合价平衡数字，n=1~3，m=1~3，a=1~2、b=1~6；以卤化盐与卤化季铵盐为例，金属配合物结构通式可分别描述为：



本金属配合物催化剂体系使用工艺条件为：温度 40~160 °C，优选为 80~150 °C，压力为 0.5~5.0 MPa，优选为 3.5~4.0 MPa，反应时间为 0.2~1.5 h，优选为 0.5~1 h，催化剂浓度 0.1~1.5%，优选为 0.3~0.6 %。

三、金属配合物催化体系优点

1、质量高：使用本金属配合物催化剂体系后，碳酸丙烯酯含量有所提高，主含量从原来 99.3% 提高到 99.6%，说明转化率和选择性都有所提高，同时色度达到 10 号以下并保持稳定。

2、成本低：金属配合物催化剂体系预期使用寿命 2 年以上（目前企业正在使用最长已达到 2 年），预计单位产品催化剂成本约 20 元。

3、系统清洗时间延长：使用聚乙二醇-碘化钾催化剂体系时，由于反应温度高，聚合结焦严重，每两年就要清洗反应系统。使用金属

配合物催化剂体系后，由于反应温度低，明显减少聚合结焦现象，从而大大延长清洗的时间，保证系统连续、稳定、长周期运转。

4、制备简单、更换容易：用反应釜将金属配合物催化剂溶解于碳酸丙烯酯即可。用聚乙二醇-碘化钾体系时冬季要加热熔化聚乙二醇，不仅增加了劳动强度还延长了配制时间。每更换一次催化剂要清理系统并用碳酸丙烯酯清洗，催化剂残液多，降低了总收率。

5、节电、节省 CO₂、延长设备寿命：由于金属配合物催化剂用量配比明显减少，催化剂泵节省电量；由于使用压力低（4.0MPa），母液中溶解的 CO₂ 少，所以单位产品 CO₂ 消耗会明显降低；由于使用压力低，不仅安全性提高，同时也会延长现有设备的使用寿命。

四、经济性分析

1、聚乙二醇-碘化钾体系成本核算（现价）

碘化钾消耗：0.0833 公斤/吨丙碳（1 公斤碘化钾生产 12 吨碳酸丙烯酯计算）

碘化钾单价：480 元/公斤

碘化钾成本： $0.0833 \times 480 = 39.98$ 元

聚乙二醇消耗： $0.0833 \times 8.5 = 0.7081$ 公斤/吨丙碳

聚乙二醇单价：15 元/公斤

聚乙二醇成本： $0.7081 \times 15 = 10.62$ 元

聚乙二醇-碘化钾催化剂成本： $39.98 + 10.62 = 50.6$ 元/吨

相当于 1.2 万吨/年丙碳（配套 1 万吨 DMC） 60.72 万元

2.4 万吨/年丙碳（配套 2 万吨 DMC） 121.44 万元

3.6 万吨/年丙碳（配套 3 万吨 DMC） 182.16 万元

6.0 万吨/年丙碳（配套 5 万吨 DMC） 303.60 万元

2、金属配合物体系成本核算

金属配合物消耗：0.0104 公斤/吨丙碳（每年 2.4 万吨使用两年消耗 500 公斤计算）

金属配合物单价：2000 元/公斤（优惠价格）

金属配合物成本： $500 \times 2000 \div 48000 = 20.83$ 元/吨

相当于 1.2 万吨/年丙碳（配套 1 万吨 DMC） 25.00 万元

2.4 万吨/年丙碳（配套 2 万吨 DMC） 50.00 万元

3.6 万吨/年丙碳（配套 3 万吨 DMC） 75.00 万元

6.0 万吨/年丙碳（配套 5 万吨 DMC） 125.0 万元

相当于每年不同规模的装置节省催化剂的费用如下

1.2 万吨/年丙碳（配套 1 万吨 DMC） 35.72 万元

2.4 万吨/年丙碳（配套 2 万吨 DMC） 71.44 万元

3.6 万吨/年丙碳（配套 3 万吨 DMC） 107.16 万元

6.0 万吨/年丙碳（配套 5 万吨 DMC） 178.60 万元

更换金属配合物催化剂体系后，每年催化剂节省费用约 60%

五、结论

综上所述，碳酸丙烯酯生产用催化剂不断进步是行业发展的必然，第三代催化剂（金属配合物催化剂体系）有着其它催化剂无以比拟的优势。不计节电、节省 CO₂、延长设备使用周期、提高产品质量和配制容易等优势，只是成本就下降了 60%，所以第三代催化剂应该

是各企业的首选。