

碳酸二甲酯的市场需求和生产技术进展

摘要 讨论了碳酸二甲酯的市场概况及工艺路线。重点讨论了碳酸二甲酯应用于工业化的下游产品、未来的市场需求、应用的研究与发展及各种生产工艺的对比。

关键词 碳酸二甲酯, 应用, 技术

碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, 简称 DMC), 在常温下为无色液体, 沸点 90.1℃, 熔点 4℃, 密度 1.069g/cm³, 闪点(开杯) 21.7℃, 与水部分混溶, 但可以与醇、醚、酮等几乎所有的有机溶剂混溶。对眼、皮肤、黏膜有轻度刺激作用, 大鼠经口 LD50 为 6.4~12.8g/kg, 对金属无腐蚀性。其分子中含有羰基、甲基、甲氧基等多种官能团, 因而具有良好的反应活性; 另外, 1992 年 DMC 在欧洲通过了非毒性化学品(Non toxic substance)的注册登记, 属于无毒或微毒化工产品, 但在储运上仍须按易燃有毒危险品对待。由于一方面 DMC 有望在诸多领域全面替代光气、硫酸二甲酯(DMS)、氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物进行羰基化、甲基化、甲酯化及酯交换等反应生产多种化工产品; 另一方面, 以 DMC 为原料可以开发制备多种高附加值的精细专用化学品, 在医药、农药、合成材料、染料、润滑油添加剂、食品增香剂、电子化学品等领域获得广泛应用; 第三, 它的非反应性用途是用作溶剂和汽油添加剂, 所以, DMC 被称为 21 世纪有机合成的“新基石”, 它的发展将对煤化工、甲醇化工、C1 化工起到巨大的推动作用。

1 DMC 的市场概况

1.1 DMC 的价格

前些年, 由于 DMC 生产能力较小, 产品供不应求, 由市场需求决定的产品价格偏离生产成本较远, 最高达 3 万多元/吨。近几年, 随着我国几套万吨级酯交换法碳酸二甲酯的投产, 对国际市场产生较大影响, 供应量充足, 价格稳定在 5000—8000 元/吨左右。去年碳酸二甲酯在我国油漆行业开始使用, 明显增加了需求量, 价格也随之上涨 1000—2000 元/吨。

1.2 DMC 的生产情况

去年, 国外 DMC 的商品生产能力已超过 3.55 万吨/年, 其中西欧占 31.25%, 日本占 25%, 美国占 43.75%。主要生产厂家为: 美国的 PPG、法国的 SNPE、德国的 BASF、意大利的 ENI、日本的 Daicel 和宇部兴产等公司。但意大利的 ENI 装置到期, 加之该工艺不如酯交换法优越, 目前已停产。我国现有碳酸二甲酯生产厂家约 10 余家, 其中较大规模的有朝阳化工集团、锦西炼油化工总厂、山东泰丰矿业集团、铜陵有色金属公司、山东石大胜华、山东海科科技股份公司等, 总生产能力为 5.5 万吨左右。目前好多企业正

在扩产，如朝阳化工集团又一 6000 吨/年装置四月份投产，年内再增加 1.8 万吨生产能力。还有三家企业正在筹划 1---3 万吨装置。

国外 DMC 主要生产厂家

公司	生产能力 (吨/年)	生产方法
美国德士古	20000	酯交换法
美国 PPG	1000	光气法
法国 SNPE	2000	光气法
德国 BASF	3000	光气法
意大利 ENI	10000	液相氧化羰基化法
日本 Daicel	6000	液相氧化羰基化法
日本宇部兴产	6000	气相氧化羰基化法

国内 DMC 主要生产厂家

厂家	生产能力 (吨/年)	生产方法
朝阳化工集团	18000	酯交换法
锦西炼油化工总厂	10000	酯交换法
山东泰丰矿业集团	10000	酯交换法
安徽铜陵金泰化工有限公司精细化工厂	6000	酯交换法
山东石大胜华	5000	酯交换法
山东海科科技股份	5000	酯交换法
湖北兴山兴利华化工有限公司	3000	液相氧化羰基化

1.3 DMC 市场状况及未来的市场需求

1.3.1 目前已应用 DMC 的国内厂商有：浙江慈溪农药厂、浙江新昌制药厂、浙江新昌有机合成化工厂、浙江黄岩制药厂、杭州民生制药厂、衢州制药厂、河南东方制药厂、河北制药厂、天津中央制药厂、广东制药厂、江阴大众塑料厂、广东侨光制药厂、上海第二制药厂、济南金源药化有限公司、太原制药厂、常州合成化工总厂、南京台硝化工有限公司、济南齐鲁制药厂、肥城化肥厂、泰安外贸化工厂、北京制药厂、上海昆山制药厂、武汉制药厂、江苏兴化制药厂、西南制药厂、东北第六制药厂、天津新星制药厂、蓝星集团、张家港七洲制药厂、江苏金龙集团、安徽黄山化工厂、武汉化工厂、青岛制药厂、山东禹城农药厂、山东金泰集团肥东有限公司、蚌埠生化制药厂、义乌华义化工有限公司、浙江江南制药厂、仙居四方医药化工有限公司、仙居联通医药化工有限公司、上海三维制药公司、黄岩新华药业有限公司等。

1.3.2 DMC 已应用于工业化的下游产品：

医药：环丙沙星用量~5000 吨，氧氟沙星用量~1000 吨，呋喃唑酮用量~1000 吨，卡巴、卡巴氧、卡巴得、呋喃它酮。

农药：磺草灵、灭磺隆、西维因、呋喃丹等（用量~8000 吨，国内实际市场 1000~

1500 吨)。

中间体：肼基甲酸甲酯、苯氨基甲酸甲酯、感光材料荧光黄、三光气（固体光气）、二甲基对苯二酚、用量~2000 吨。

溶剂：用于合成反应及高档聚酯漆的溶剂、对二氨基脲洗炉剂等，用量~5000 吨。

电子化学品：用于锂电池及印刷电路版清洗剂、四甲基氢氧化铵用量~1000 吨。

香料、食品添加剂、苯甲醚、愈创木酚、（及丁香粉、异丁香粉、奈甲醚、大茴香脑等）。

碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等：剩余量基本用于碳酸酯类的下游产品生产。

1.3.3 关于未来的 DMC 市场需求，可以从以下几方面进行分析：1) DMC 的化学反应囊括了光气和 DMS 在化工用途中的绝大部分反应。按照实际反应过程中的有效羰基数和甲基化数来比，DMC 分别是光气和 DMS 的 2.2 倍和 1.7 倍，再假设未来几年光气和 DMS 需求量的 50%被 DMC 取代时，仅此一项就需 DMC50kt/a 以上。2) 随着 DMC 作为汽油添加剂的应用研究逐渐成熟，DMC 进入汽油添加剂这一巨大潜在市场将成为可能。以 MTBE 添加量为 10%折算成 DMC，则 DMC 的添加量为 3.3%。目前全世界汽油消耗量超过 2 亿 T/a，若 20%的汽油采用 DMC 作添加剂则需 DMC120 万 T/a。3) 以 DMC 为原料可以合成的农药、医药、光电子材料等下游产品市场巨大，仅以聚碳酸酯为例，目前世界聚碳酸酯产量已达 100 万 t/a，若全部采用 DMC 法生产，以 DMC 单耗 0.36t/t 计，则需 DMC36 万 t/a。

国外的 DMC 消费情况是 50~60%用于取代剧毒的光气，制造聚碳酸酯、西维因、吠喃丹、苯甲醚等，20~30%用于制造环丙沙星等特殊用途的新产品，其余 10~20%用作溶剂。

1.3.4 DMC 应用的研究与开发：

1.3.4.1 代替光气作羰基化剂

A 合成聚碳酸酯等工程材料

聚碳酸酯是一种重要的工程塑料。我国只有少量生产，大部分依赖进口。2004 年进口量为 40 多万吨。传统工艺是以光气、双酚 A 为原料，二氯甲烷为溶剂制备的。DMC 与酚进行酯交换反应，首先生成碳酸二苯酯（DPC），碳酸二苯酯与双酚 A 进一步生成聚碳酸酯。产品纯度高、质量好，可用于制造磁带、磁盘等光电子产品。该技术已使用化。General Electric 公司已由 DMC 来制造通用品级和光盘品级的聚碳酸酯。

B 生产烯丙基二甘醇碳酸酯（ADC）

ADC 是一种性能优异尤其是光学性能优异的热固性树脂，可替代玻璃用于眼镜镜片（即树脂眼镜片）和光电子等领域。传统工艺是由烯丙酮、二甘醇和光气制造。用 DMC

代替光气先与二甘醇反应得二甘醇双碳酸酯，再与烯丙酮进行反应，能方便地制造出不含卤素的高品质产品，开创精密光电材料等新的领域。该技术已开发成功，许多国家以 DMC 为原料生产的树脂眼镜片已投放市场。

C DMC 用于异氰酸酯的合成

异氰酸酯包括 TDI、MDI、HDI 等，由这些产品可以生产聚氨酯泡沫塑料、涂料、弹性体、黏合剂、杀虫剂、除草剂等。传统制法是从光气与胺类反应制得；以 DMC 替代光气与胺反应，生成碳酸酯，碳酸酯再热分解得异氰酸酯。据报道石油大学袁存光教授用碳酸二甲酯均相催化法合成聚氨酯基础原料—苯氨基甲酸甲酯（MPC）获得成功，进而可以用其生产 MDI。

用 DMC 生产异氰酸酯解决了传统工艺原料和中间体剧毒、三废严重、装置腐蚀等问题，是极有前途的工艺路线。

D 合成西维因（carbaryl）杀虫剂

传统工艺由光气与一甲胺合成异氰酸甲酯，异氰酸甲酯再与 α -萘酚反应得到。原料光气和中间产物异氰酸甲酯均剧毒，震惊世界的 1984 年“印度帕墨尔大惨案”即是由该工艺的光气泄漏引发的。用 DMC 代替光气，DMC 先与 α -萘酚进行醇解反应得甲基碳酸萘酯，再与一甲胺反应而得。美国通用电器公司已实现工业化生产。

1.3.4.2 代替 DMS 作甲基化剂

A 制备苯甲醚

苯甲醚（茴香醚）是重要的农药、医药中间体；此外还用作油脂工业抗氧化剂、塑料加工稳定剂、食用香料等。目前用 DMS 作醇的甲基化试剂，副产物硫酸氢甲酯需处理。用 DMC 代替 DMS 与苯酚生产苯甲醚收率高，副产物为甲醇和二氧化碳。

B 代替氯甲烷制造四甲基醇胺（TMAH）

四甲基醇胺（TMAH）主要用于照相印刷中作显影液。目前以氯甲烷为原料生产，产品中含微量氯化物。用 DMC 代替氯甲烷，由 DMC 与三甲胺反应生成四甲胺基碳酸酯，然后将其水解成四甲胺基碳酸氢酯，最后将其电解得高纯度 TMAH。

1.3.5 新产品的开发

A 碳酸二乙酯的生产

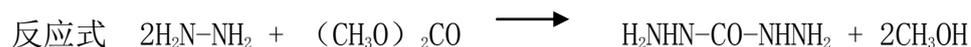
碳酸二甲酯与乙醇反应生产碳酸二乙酯可替代传统的光气法，不仅质量高，生产过程安全、简单、环境友好。该工艺年产 6000 吨装置已于 2004 年 6 月在朝阳化工集团投产，该工艺为国内首创。

B 制备长链烷基碳酸酯

DMC 与高碳醇 (C₁₂~C₁₅) 反应, 得分子骨架中带羰基的长链烷基碳酸酯。该化合物具有良好的润滑性、耐磨性、耐湿性等性能, 目前已广泛用于引警油、金属加工油、压缩机油等。

C 生产除垢剂对称二氨基脲

DMC 与肼发生反应羰基化得二氨基脲, 可代替剧毒、易燃、易爆的水合肼用作锅炉除垢剂。使用安全方便, 市场前景较好。



D 生产 N-甲基胍唑 (又名胍基甲酸甲酯)

N-甲基胍唑是农药卡巴氧中间体, 用肼和 DMC 合成, 反应式为:



E 合成 β-酮酸酯类化合物

日本宇部兴产公司正在开发 DMC 和酮类化合物反应合成一连串的 β-酮酸酯类化合物, 这些化合物是极有用的合成医药产品的中间体, 可生产特殊的化学品, 如吡啶类、嘧啶类、吡唑类、吡咯类、二羟基吡啶等药物。

1.3.6 非反应性用途

A 汽油添加剂

目前大多使用 MTBE, 存在问题: a 是以石油化工产品异丁烯为原料制造的; 易受石油化工影响; b 美国禁用 MTBE 引起全球关注。DMC 分子中含氧高达 53%, 且辛烷值高, 在汽油中有良好可溶性和低蒸汽压, 故被认为用作汽油添加剂有较好前景。

B 溶剂、溶媒

DMC 是性能优良的溶剂、溶媒, 具有以下优点: a 与其它有机物相溶性好; b 微毒且蒸发速度快; c 脱脂能力较高。所以有可能在下述领域得到广泛应用: 是半导体工业使用的对大气臭氧层有破坏作用的清洗剂 CFC 和三氯乙烷的替代品之一; 在清洗剂和特殊涂料 (油漆、油墨)、医药化学品的生产中用作溶剂、溶媒; 作为 CO₂ 的载体, 应用于喷雾方面。朝阳化工集团委托常州涂料化工研究院完成了《碳酸二甲酯在油漆中的应用实验报告》, 获得较好的成果。仅去年我国在油漆行业小部分使用就对碳酸二甲酯的需求有很大拉动, 可见哪一项应用的开发成功都会极大地拉动碳酸二甲酯的发展, 市场前景无可限量。

2、DMC 合成技术的发展

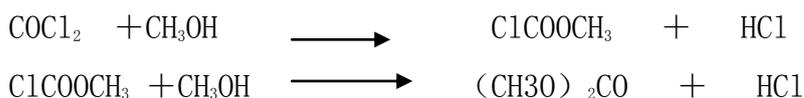
DMC 的研究开发过程大致经历了四个阶段。最初阶段是 20 世纪 20 年代, 由 Hood Murdor 用光气和甲醇合成了 DMC, 以后又改进为由光气和甲醇钠反应合成 DMC。这一阶

段的合成只能维持小规模工业化生产，而且这些制备方法需用光气，操作安全要求高，环境污染严重。第二阶段是 Ugo Romano 在长期研究羰基化的基础上，于 1979 年研究成功由 CO、O₂ 和甲醇液相羰基化生产 DMC 的技术，20 世纪 80 年代中期，意大利 ENI 公司首先实现工业化。这一时期 DMC 合成技术和应用研究逐步深入，是 DMC 研究的重要阶段。第三阶段是 20 世纪 80 年代末到 90 年代初的大力发展阶段。这一阶段各大公司纷纷推出了自己的羰基化、酯交换等非光气法 DMC 生产技术和研究成果。第四阶段是进入 21 世纪，酯交换法大力发展，大吨位的装置在我国一套接一套投产，下一阶段将是酯交换法原料路线多元化发展阶段。

3、 DMC 生产方法汇总

3.1 光气法

光气法是由光气 (COCl₂) 与甲醇在碱催化剂存在下反应制得 DMC。反应分两部进行，首先由光气与甲醇反应得氯甲酸甲酯，后者再与甲醇反应得 DMC。为了促使反应进行，用碱中和副产物氯化氢。



以后又对此法进行了改进，由光气和甲醇钠反应直接合成 DMC，称光气醇钠法。



光气法是出现最早并已得到工业化的方法。上海吴淞化工厂、美国 PPG 公司、法国 SNPE 公司都曾采用过，技术比较成熟，但工艺复杂，操作周期长，副产物 HCl 具有腐蚀性，污染环境，现已属于被淘汰的工艺，一般只有生产光气的企业就近生产 DMC。

3.2 酯交换法

3.2.1 硫酸二甲酯 (DMS) 法



此法原料 DMS 有剧毒，产品收率低，无工业化意义。

3.2.2 碳酸乙烯酯 (EC) 法



此法是由美国 Texaco 公司开发成功的由环氧乙烷、CO₂ 和甲醇联产 DMC 和乙二醇的新工艺，并于 1992 年实现工业化。先用环氧乙烷和 CO₂ 制备碳酸乙烯酯，再经过与甲醇进行酯交换反应合成 DMC，同时副产乙二醇。此法 DMC 的收率较高，但投资大，并且 DMC 的成本又受环氧乙烷和乙二醇价格的影响。据资料介绍，只有当 DMC 的年产量高于 55kt 时，其投资和成本才可以和其他方法竞争。

3.2.3 碳酸丙烯酯(PC)法



最早华东理工大学化学工程系对此法进行了深入研究,采用催化精馏和恒沸精馏技术,小试开发成功由 PC 和甲醇进行酯交换合成 DMC 的方法。同时副产丙二醇,在唐山市朝阳化工厂、安徽阜阳、南化公司、河南濮阳等地建设了几套规模不同的装置,都因技术问题没能产出合格产品,以后各单位都自己开出了合格产品。特别是唐山市朝阳化工总厂自行开发达到 15000 吨/年规模。

浙江大学也对此法进行了研究开发,获得了较佳工艺条件:60~65℃,催化剂为甲醇钠,用量为 0.4%~0.45%。现酯交换法已成为我国 DMC 的主要生产方法。

3.3 氧化羰基合成法

3.3.1 ENI 液相法

此法是意大利埃尼公司开发的工艺方法,1983 年由意大利 Enichem Synthesis 首先实现工业化,目前的规模为 12kt/a。此外,日本 Daicel 公司于 1988 年也建成了 6kt/a 的工业装置。该法以氯化亚铜为催化剂,反应在淤浆床上进行,甲醇既为反应物又为溶剂。反应温度与压力分别为 120~130℃与 2~3Mpa,反应过程中氧浓度一直控制在爆炸极限以下。该法单程收率为 32%,选择性按甲醇计大于 98%,不足之处是氯化物的催化剂对设备腐蚀性大,系统中甲醇循环量大,催化剂易失活。

在国内,原化工部西南化工研究院于 20 世纪 80 年代中期也进行了液相法甲醇氧化羰基化技术的研究开发,完成了催化剂(CuCl)、催化反应及反应后产物的分离与精制等研究;最近,华中科技大学和湖北齐跃化工股份有限公司联合开发的甲醇液相氧化羰基化合成 DMC 技术成功地弥补了 ENI 液相法的不足,该技术采用氯化亚铜复合催化剂及管式反应器循环工艺,催化剂能有效地溶解液相反应介质中,当反应达到平衡时,排除反应气体,冷却后分离出 DMC 产品,水和未反应的甲醇,除去 CO₂后的气相介质和分离出的未反应甲醇,均与补充的新鲜原料一起再送入反应器。在生产操作上省去了 ENI 工艺中的闪蒸、过滤、甲醇反冲和打浆等复杂的催化剂加入与分离工序。该技术 3000 吨/年的工业装置已投产。

3.3.2 Dow 气相法

这是美国 Dow 化学公司 1986 年开发的方法。催化剂是浸渍过过氧化铜的活性炭,并加有氯化钾等,使含甲醇、CO、O₂的气态物流通过装填该催化剂的固定床反应器即可合成 DMC,反应条件为 100~150℃,压力 2Mpa。气相法避免了催化剂对设备的腐蚀且具有催化剂易再生等特点。另外,由于采用固定床反应器,在大型装置上采用该技术有明

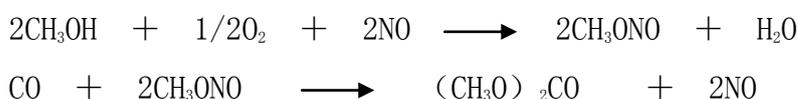
显优势。缺点是成本较高，目前仍然在寻找更加有效的催化剂。

3.3.3 Texaco 法

这是美国得士古公司开发的工艺方法。所用的催化剂是甲基氯化亚铜，添加剂为丙酰胺，反应在 90℃、1Mpa 条件下进行，DMC 的收率为 85%，选择性为 100%。缺点是成本较高。如添加磷酸胺为助溶剂，可进一步提高 DMC 产量，降低成本。

3.3.4 UBE 加压气相法

此法是由日本宇部兴产公司于 1992 年开发成功的。1993 年该公司建立了 NO 催化法合成 DMC 的工厂。该技术核心部分是使用 Pd 系催化剂和亚硝酸甲酯循环溶剂，反应式为：



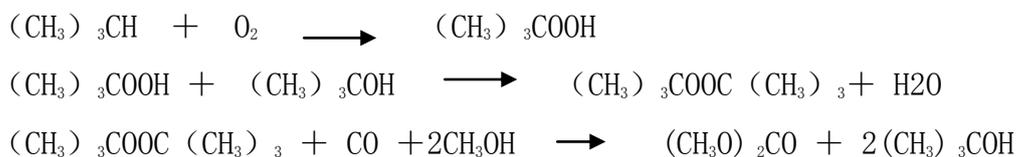
该工艺的优点是 DMC 收率高，设备的单位体积生产能力大，而且反应分两部进行，生成 DMC 的反应中不含水，催化剂的氯元素不易进入产品中，产品含氯量低，仅为光气法的十分之一，质量好。缺点是生成亚硝酸甲酯的反应是快速强放热反应，反应物的三个组分易发生爆炸，且 NO 易变成有毒的 NO₂。但总体说来，该法还是比较安全的，有望成为合成 DMC 的主要工业生产方法。

我国浙江大学和中科院福州物质结构所进行了用亚硝酸甲酯作循环剂，Pd/0 作催化剂（添加助催化剂），由甲醇、CO、O₂在常压和 70~120℃条件下合成 DMC 的研究。华东理工大学与齐鲁石化研究院合作，也开展了气相合成 DMC 的研究，现正准备中试。

3.4 其它方法

3.4.1 过氧化物法

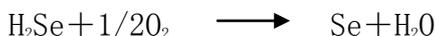
此法是使异丁烷氧化成过氧化物，再在一定温度（5-40℃）使过氧化物和叔丁醇进行脱水反应得到二叔丁基过氧化物，以此二叔丁基过氧化物为氧化剂和甲醇、CO 进行氧化羰基化反应可得到 DMC 和叔丁醇。



该法实际上是以过氧化物代替甲醇氧化羰基化法中的氧气，避免了催化剂的中毒，消除了催化剂的失活现象，并且可以联产叔丁醇或甲基叔丁基醚。但此法副反应多，选择性差，生产效率差，成本高，不适合工业上采用。

3.4.2 甲酸甲酯法

用甲酸甲酯和甲醇钠在催化剂（Se 等）存在下合成 DMC，反应过程如下：



此法选择性差，在合成 DMC 的第一部反应中，存在脱羰基生成甲醇的副反应，且中间产物硒化氢（H₂Se）剧毒，因此没有发展前途。

3.4.3 二甲醚法

以二甲醚和 CO、O₂ 反应合成 DMC：



该反应在热力学上是可行的，且反应产物单一，没有水及其他副产物，进一步开发的关键是寻找合适的催化剂。不足之处是原料二甲醚价格比甲醇贵。

以下是正在研究中的合成 DMC 方法

3.4.4 甲醇与 CO₂ 化学合成法

在催化剂存在下，由甲醇和 CO₂ 直接合成 DMC。反应方程式为：



把温室效应气体作为有效碳源合成有机化学品符合公众对于环境保护的愿望，并且原料易得，价格便宜，且无毒性。从经济和环保角度看，开发前景较好；与甲醇氧化羰基化法相比，不存在“爆炸极限”问题，相对安全，是最有发展前途的方法。目前，国内外对此方面的研究还仅仅停留在探索阶段。斯洛伐克大学的 Kizlink J 等以及日本东京大学的 Fang 等对此工艺进行了可用催化剂的研究。我国华东理工大学的江奇等也研究了该工艺。反应以镁粉作催化剂，在高压釜中进行，甲醇既作原料又作溶剂。唯一的副产物是甲酸甲酯。在试验得到的最佳条件下，转化率和选择性分别达到了 30% 和 99%。此外，华东理工大学的曹发海等以碳酸钾和碘甲烷为催化剂，探索出了用超临界 CO₂ 和甲醇合成 DMC 的新工艺。该法获得的 DMC 特别适合用作燃油添加剂。

3.4.5 甲醇与 CO 电化学反应法



该法在热力学上行不通，但是利用电能可以促使反应进行。美国的 Cipris 利用该法合成 DMC 成功，但选择性差，对于电力资源紧张的国家 and 地区不适用。

3.4.6 尿素醇解法

以尿素和甲醇反应合成 DMC：

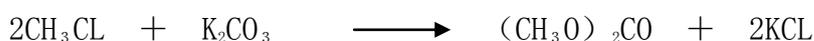


此反应在热力学上也是行不通的，为了促进反应的进行，可以加入 BF_3 或磷酸作为共反应剂，但收率和选择性并不高。最近美国蒸馏技术公司的 RYU 发现使用高沸点供电子性有机溶剂如三甘醇二醚与锡催化剂配合并在 DMC 合成过程中不断馏出，就可得到高收率的 DMC。若将此工艺与尿素生产联合进行，可使成本降低。该方法如工艺打通，将是一种低成本、有利于煤化工、尿素企业发展的最易工业化的工艺路线。

目前，中科院山西煤化所在山东正进行尿素气相一步法 5000 吨规模实验，中科院成都有机所与朝阳化工集团合作正进行尿素液相两步法中试。都有希望有所突破。

3.4.7 氯甲烷与碳酸盐复分解法

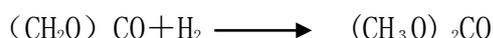
使氯甲烷和无机碳酸盐在适当条件下反应，也可以制备 DMC，如：



该法缺点是氯甲烷有毒，且价格较高。但在企业中有氯甲烷时，则采用此法既可综合利用副产物，又可生产出 DMC。

3.4.8 碳酸乙烯酯催化加氢法

以 EC 为原料，选择合适的催化剂，进行催化加氢反应，可直接合成 DMC。



3.4.9 在二甲醚（DME）存在下的氧化羰基化法

以甲醇、DME、与 CO 、 O_2 为原料合成 DMC 反应方程式为



此法实际上是在甲醇氧化羰基化体系中加入少量的 DME，从而提高了收率。中国科学院山西煤化所的常雁红等通过试验得到了最佳的工艺条件。但此法仍然存在副反应多，DMC 产率较低的缺点。

3.4.10 缩酮和超临界 CO_2 合成法

日本国立材料与化学研究所研究出一种酮缩醇（也叫缩酮）和超临界 CO_2 制造 DMC 的方法。以二甲氧基二丁基锡作催化剂，使酮缩醇与 CO_2 在甲醇溶剂中进行反应，生成 DMC 和丙酮。反应在 80°C 和 200Mpa 压力下进行 24 小时，产品收率 88%，选择率接近 100%。生成的丙酮在约 300°C 和 15Mpa 的超临界状态下与甲醇缩合脱水重新转变成酮缩醇。该研究所目前正在寻觅更好的催化剂，以加速反应，然后进行放大试验。



综上所述，碳酸二甲酯作为二十一世纪有机合成“新基石”，其应用领域正在不断

拓宽，应用量逐年大幅上升，生产方法正向酯交换法原料多元化方向发展，随着工艺的不断成熟成本不断降低，还会不断促进应用领域的扩大。可以预计这一绿色环保型化工产品前景广阔，不久的将来会有突飞猛进的发展。

2005-2-27

作者：屈强好 性别：男 籍贯：唐山市 职称：高级工程师 职

务：副总 研究方向：碳酸酯类产品研发

单位：朝阳化工集团公司

详细联系地址：唐山市路北区朝阳道 18 号 邮编：063000

联系电话：13903150875 0315-5900500（带传真）