

## 碳酸二甲酯的行业现状与展望

碳酸二甲酯 (Dimethyl carbonate, 简称 DMC), 在常温下为无色液体, 沸点 90.1 °C, 熔点 4°C, 密度 1.069g/cm<sup>3</sup>, 闪点 (开杯) 21.7°C, 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。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, 反应后不产生废气、废液、废渣, 这一点在环保要求越来越高的世界污染控制的大环境下尤为重要; 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、柴油添加剂, 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、碳一化工起到巨大的推动作用。

国内 DMC 生产方法主要是酯交换法, 以甲醇和碳酸丙烯酯为原料, 生成 DMC 和 1, 2-丙二醇。每生产一吨 DMC 需要消耗甲醇 0.7 吨左右。所以, DMC 的发展对甲醇的应用市场影响较大。

随着 1996 年唐山市朝阳化工总厂年产 300 吨酯交换法生产 DMC 的工艺在国内首家开发成功, 十年来国内 DMC 的发展突飞猛进。从原来只有光气法生产的几千吨规模发展到现在的酯交换法的九万吨规模; 从原来每年从国外大量高价进口发展到现在每年大量向国外出口; 从原来只用于制药的单一应用领域发展到现在的制药、合成材料、染料、涂料、电子化学品等各个领域; 制造方法也从单一的污染严重、成本高、生产危险性较大的光

气法转变成投资少、生产安全、原子利用率理论上达到 100% 的绿色环保型新工艺——酯交换法，同时，其它一些新型工艺也都在研发中。这些充分说明 DMC 强大的生命力和广阔的市场前景。从稀缺的化学品变成大宗的基础化学品，DMC 正逐渐承担起有机合成“新基石”的重任。

## 一、国内碳酸二甲酯行业发展历程

我国 DMC 产品开发始于二十世纪八十年代初，早期生产均采用光气法工艺，选址在光气生产企业内。单套装置规模很低只有几百吨/年，国内总生产量约一千多吨。

一九九六年唐山市朝阳化工总厂转让华东理工大学的酯交换法生产 DMC 技术建设一套 300 吨/年装置，经过厂家的自主攻关，终于使这一方法得到完善，开创了国内酯交换法生产 DMC 的先河。随着该厂于 2002 年底在张家口市万全县建成国内第一套 5000 吨/年工业装置以来，国内 DMC 的发展突飞猛进。主要是酯交换法工艺。仅唐山市朝阳化工总厂一家就成功转让了两家年产 10000 吨装置。

与酯交换法同期开发的还有液相羰基化法，湖北省利川化肥厂与华中理工大学合作进行了中试和 4000 吨/年工业规模的装置建设。由于催化剂对设备的腐蚀和技术问题，虽然装置工艺打通但成本太高，基本处于停滞状态。黑化集团也上马了一套 12000 吨/年羰基化法生产装置，经过几年的建设至今也没报道开车。

天津大学转让云南一家气相羰基化装置，因技术问题没能成功。

近期，山西煤化所中试成功后转让山东阿斯达化工有限公司建设了一套 6000 吨/年尿素一步醇解法生产 DMC 工业装置，由于产出 DMC 的比例太低，副产品又缺乏现有市场，所以经济上通不过，基本处于停滞状态。

中科院成都有机化学有限公司完成了尿素两步醇解法制备 DMC 的小试工作，正与北京格瑞华阳科技发展有限公司合作准备进行中试。

用二氧化碳和甲醇光催化制备 DMC 的小试工作也已经完成，期待扩试。

截止目前，国内生产企业分布及规模如下表所示

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	16000	酯交换法
山东石大胜华	25000	酯交换法
山东海科科技股份	10000	酯交换法
锦西天然气化工有限公司	10000	酯交换法
湖北兴山兴利华化工有限公司	4000	液相氧化羰基化（不成熟）
黑化集团	12000	液相氧化羰基化（不成熟）
合计	115000	
实际能力	88000	都是酯交换法

## 二、 国际、国内生产技术对比

国外生产 DMC 方法：液相羰基化——以意大利埃尼公司为代表；气相羰基化——以日本宇部为代表；酯交换法——以美国得士古公司为代表。经现场考察，意大利埃尼公司因设备到期、特别是我国 DMC 的发展使其失去了竞争力，已于 2005 年关闭装置不再生产；日本宇部公司生产设备要求高，流程长，成本高，可占领总量较小的高端市场。去年模仿酯交换法工艺上马 10000 吨/年装置没有成功，现在从我国进口一大部分；市场上没见美国得士古公司酯交换法的产品，如有生产全部用于下游产品聚碳酸酯的生产。根据实际情况进行对比，我国生产 DMC 的酯交换法与国外的其它方法相比，具有工艺流程短、设备造价低、生产安全性好、人力资源丰富低廉等优势，从而造就了我国 DMC 产品的强大生命力。

## 三、 DMC 下游产品和应用领域的开发

## 1、国内现已成功开发、工业化的下游应用领域

### (1)、DMC 用作溶剂和原料生产环丙沙星

这一应用在国内最早也最成熟，每生产一吨环丙沙星消耗 1.7 吨 DMC，国内总需求量在 5000 吨左右，在 1997 年以前全部依赖进口，现在全部国内供应。

### (2)、DMC 与乙醇反应生产碳酸二乙酯

碳酸二乙酯是一种重要的有机合成中间体。主要用作硝化纤维素、纤维素醚、合成树脂和天然树脂的溶剂；农药除虫菊酯和药物苯巴比妥的中间体；在仪表工业中用于制造固定漆，用于电子管阴极的密封固定上；近年来，碳酸二乙酯在电池领域的应用也越来越广泛，可直接用作高能电池电解液和生产碳酸甲乙酯的原料。

从 2000 年朝阳化工集团公司开始进行碳酸二乙酯的开发, 经过了小试、中试和工业试验三个阶段，2004 年 6 月朝阳化工集团公司 5000 吨装置一次开车成功，填补了国内没有酯交换法生产碳酸二乙酯的空白。随后，山东石大胜华和安徽铜陵金泰也都形成生产能力。

### (3)、DMC 与碳酸二乙酯反应生产碳酸甲乙酯

碳酸甲乙酯主要用于生产高能电池溶剂和药用中间体，另外，它也是一种很好的极性溶剂。随着国际二次锂电池的发展，锂电池的应用领域越来越广泛，它不仅应用于手机电池，还逐渐发展用于电动自行车，电动汽车，且市场愈来愈大，由于碳酸甲乙酯产品属极性溶剂，在电解液中有其不可替代的独特的使用特性。

碳酸甲乙酯是朝阳化工集团公司 2002 年开发成功的新产品，经搬迁扩建，现已达到 1000 吨/年规模。现山东石大胜华和安徽铜陵金泰也都开发成功。

### (4)、DMC 与氯气反应生产双-三氯甲基碳酸酯（三光气）

进入九十年代以来，国际化工界发现了三光气可以完全替代光气，而

且无毒，便于运输，可按比例投料。此发现引发了三光气的研发热潮，美国化学文摘曾对该产品进行报道，称之为一座未开发的金矿、二十一世纪的绿色化工产品。同时，在美国的两个工厂内，已经开始生产这种被冠以“化工新材料“的产品，在印度，也已经有数家工厂开始生产这种新型的化工原料。光气作为用途极为广泛的化工产品，每年全世界用量在 700 万吨以上。它的下游产品极为广泛，特别是 MDI、HDI、TDI 等异氰酸酯类产品更被称为朝阳产业，但是其剧烈的毒性，也极大地限制了它的用途，使许多下游产品的应用成为不可能。因此，寻找无毒的光气替代产品，已经变成化工领域极为紧迫的任务。而三光气是一种在很多方面都能替代光气的理想产品。

该产品在国外近几年已有少数几个国家生产。国内也有几个生产厂，但是国内的生产厂生产能力较低，生产成本较高，朝阳化工集团公司 2003 年成功开发出投资少、生产成本低的新工艺。随着下游应用领域的不断拓宽，对三光气的需求将越来越大。

#### (5)、在涂料中用作溶剂

在涂料行业中，溶剂型涂料将向低 VOC（挥发性有机化合物）及低 HAP（有害气体污染）的方向发展。DMC 作为一种优良的低毒性溶剂，在涂料中的应用显示了良好的发展前景。通过各生产单位和应用单位的努力合作，DMC 在油漆领域的应用正在不断拓展，用量迅速加大。

#### (6)、DMC 用于其它产品的生产

由于 DMC 具有的优良品质，使得应用越来越广。据统计，在国内还成功应用于以下产品的生产：如氧氟沙星、卡巴多、磺草灵、医药中间体 MPDI、四甲基氢氧化铵、胶粘剂、表面处理剂、锂离子电池电解液等。用量虽然都不是很多，但却是 DMC 应用的闪光点。

## 2、现在正开发和亟待开发的应用领域

### (1)、DMC 与苯酚酯交换反应生产碳酸二苯酯

聚碳酸酯（PC）是通用塑料中唯一具有良好透明性的品种，总消费量在工程塑料中已经超过聚酰胺，而越居工程塑料之首。我国 2005 年进口 PC 达 80 万吨/年，而产量不足 5000 吨/年，PC 工业的落后，已经严重制约了我国国民经济的发展。主要问题就是缺少酯交换法生产碳酸二苯酯的技术和聚碳酸酯技术，碳酸二苯酯不仅是合成聚碳酸酯的原料，而且还广泛用作溶剂，增塑剂，制备其它有机酸酯和制药等行业。生产碳酸二苯酯的传统方法是光气法，由于环保问题正面临淘汰，因此开发酯交换法碳酸二苯酯工艺的需求十分迫切，也是国家 8.63 科技攻关计划中的一项重要内容。此工艺技术国外对我国封闭多年，在国家倡导自主创新的大形式下，迅速开发出此技术尽快工业化，打破技术壁垒，振兴我国塑料产业是我们每个企业义不容辞的责任。

中科院成都有机化学有限公司承担了国家 8.63 科技攻关计划中的这一项目，完成了小试。朝阳化工集团公司与其合作完成了该项目的中试，重点解决了催化剂寿命、反应精馏、分离纯化等关键技术的工程化问题，为工业试验方案制定提供了可靠的技术参数。苯酚单程转化率 $\geq 46\%$ ，碳酸二苯酯选择性 $\geq 99\%$ ，催化剂寿命 $\geq 1080$  小时，产品质量达到了聚碳级要求。形成了具有自主知识产权的成套技术。据悉铜陵金泰等单位也在进行扩试。

### (2)、在汽、柴油中作为添加剂应用

近几年 DMC 作为汽、柴油添加剂的应用研究非常热烈。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 DMC 120 万 T/a。随着 DMC 作为汽、柴油添加剂的应用研究逐渐成熟，DMC 进入汽、柴油添加剂这一巨大潜在市场将成为可能。届时，不仅极大地促进 DMC 行业的发展，同时，会很有效的降低汽车尾气对我们赖以生存的环境的影响。

### (3)、DMC 用于异氰酸酯的合成

异氰酸酯包括 MDI、HDI、TDI 等，由这些产品可以生产聚氨酯泡沫塑

料、建筑保温、涂料、弹性体、黏合剂、杀虫剂、除草剂等。聚氨酯是一个非常巨大的产业，2005 年我国产量约 300 万吨，2001 年以来年均增长率为 25%。异氰酸酯的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。中科院成都有机化学有限公司现已完成 DMC 胺解法制备 MDI、HDI 的小试工作，取得了很好的效果，有待下一步与企业合作进行中试放大。

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。

#### 四、今后 DMC 行业发展的思考

综观十年 DMC 的发展，我们认为要想发展好 DMC 产业，需从以下几方面做好工作：

##### 1、以技术进步，完善、促进现有工艺的规模生产

各生产企业应在现有装置上进一步技术革新，拟上新技术或拟扩产的企业要充分利用好自己的资源、技术、市场优势，以便使生产的产品质量更好、成本更低。提高与被替代产品的价格竞争力，从而扩大应用的领域。开拓国际高端市场。

##### 2、充分利用 DMC 产品的优良品质，开辟绿色化工的新篇章

尽快开发出以 DMC 为原料生产碳酸二苯酯、异氰酸酯等大宗化工产品的绿色环保工艺，尽快在汽、柴油添加剂的使用上获得突破。这样，不仅解决了国内紧缺产品的生产和环保问题，还会在促进 DMC 的发展上起到事半功倍的作用。

##### 3、规范涂料行业的使用、形成新的国家标准

涂料行业使用溶剂的量非常大，虽然 DMC 作为溶剂的应用有着很大的优势，特别是不可替代的绿色环保的优势，但限于国家标准的要求，较大的涂料企业还不敢使用，而只是一些小企业没有标准地不规范使用。这样，除了不利于 DMC 在涂料行业的尽快推广外，一旦使用出现问题，没有标准

作依据，还会给以后在该领域的应用拓展埋下阴影。

#### 4、开发继续向下游产品进行

通过以上的论述我们知道，DMC 的每一个下游产品，如碳酸二苯酯、三光气、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等，都有着非常广泛的使用范围。我们建议每一个致力于 DMC 产业发展的企业，应该充分利用自己的资源、技术、市场优势，开发适合自己的 DMC 下游产品或深化一步的下游产品，而不要盲目追随，重复建设。因为每一个产品都是有市场容量限制的，而需要开发的下游产品的品种是非常多的。这样，不仅可以避免恶性竞争，同时还可减少社会资源的浪费，使 DMC 的下游应用领域的开发步入良性发展的轨道。

综上所述，DMC 作为二十一世纪绿色环保的基础化工原料，有着非常广阔的应用领域和前景，更深化一步的下游产品象爆炸反应一样分散开来，会触及化工领域的方方面面，所以，在国家倡导：绿色环保、循环经济、自主创新的大好形式下，尽快开发、挖掘 DMC 的下游应用领域刻不容缓。我们坚信：在国家政策的支持下，在行业领导的引导帮助下，在全国广大 DMC 行业工作者的共同努力下，DMC 产业会在短期内获得更大的发展！我们为之奋斗的 DMC 行业前途无限光明！

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）

2007-2-26