

酯交换法碳酸二甲酯技术发展方向探讨

杜鹏举

(唐山好誉科技开发有限公司,唐山 063000)

摘要: 碳酸二甲酯作为一种绿色的化工产品,得到了迅猛的发展,问题也接踵而至,针对行业的现有情况,提出几种科研方向和技术改进思路。

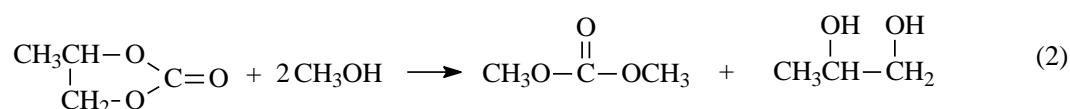
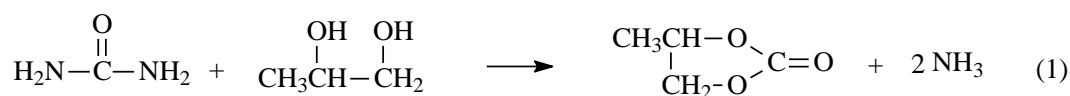
背景: 碳酸二甲酯(简称 DMC)作为一种绿色的化工产品,得到了迅猛的发展,二十世纪八十年代初,早期生产均采用光气法工艺,单套装置规模很低只有几百吨/年,国内总生产量约一千多吨;1996年唐山市朝阳化工总厂转让华东理工大学的酯交换法生产 DMC 技术建设一套 300 吨/年装置,经过厂家的自主攻关,终于打通工艺、使这一方法得到完善,开创了国内酯交换法生产 DMC 的先河;目前,我国几乎所有的 DMC 生产装置均采用酯交换法,此项工艺技术成熟、可靠,年生产能力已经达到 80 多万吨,单套最大规模 5 万吨,并且有几套装置实现了全连续。随着 DMC 行业的快速发展,市场的激烈竞争,也带来了一系列问题,第一该工艺主要以环氧丙烷为原料,价格较贵,受石油价格波动的影响较大;第二其联产的 1,2-丙二醇产能太大(约 64 多万吨/年),产量远远大于需求量,其价值抵消不了环氧丙烷的原料成本,降低了碳酸二甲酯装置的经济性,严重制约了此行业的发展;第三其反应使用的催化剂甲醇钠在生产过程中都是一次性使用,后续分离使用水解碳化、过滤再精馏,不仅费时费力,流程长,而且产生大量残渣,人工劳动强度大、污染环境,尤其是在丙二醇精馏中,由于催化剂的存在,导致副反应增加,1,2-丙二醇收率降低,大大增加了生产成本;针对这一系列问题提出以下酯交换法生产 DMC 技术发展方向的新思路。

一、尿素醇解法

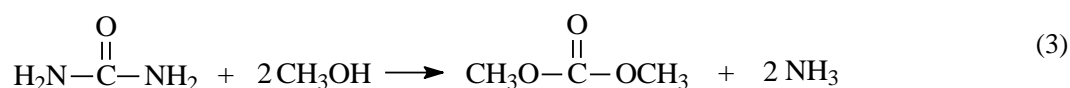
尿素醇解法分尿素一步法和尿素两步法两种,尿素一步法制备 DMC 具有工艺路线较短、原料便宜的优点,但反应条件苛刻,DMC 的收率较低。高活性和长寿命的催化剂制备最关键,目前尚没有取得突破;工程问题也比较多,投

资较大。尿素二步法合成条件温和，过程易于操作，反应原料廉价易得，尿素的转化率和产物的收率都很高，其汲取了尿素一步法的原料路线优势和酯交换法工艺成熟的优点，酯交换联产的 1,2-丙二醇直接循环使用，产生的氨气可以回收利用，并且不受石油行业的限制，经济效益显著，具有很强的竞争力。

尿素二步法合成碳酸二甲酯技术主要以尿素和传统酯交换法 DMC 工艺中的联产品 1,2-丙二醇为原料，首先合成中间体碳酸丙烯酯，碳酸丙烯酯再与甲醇酯交换反应合成碳酸二甲酯，联产的 1,2-丙二醇再返回去与尿素继续合成碳酸丙烯酯。即：



因此，1,2-丙二醇只是个中间体，循环使用。总的反应为：



也就是说，合成碳酸二甲酯的真正原料为尿素和甲醇。这一方法解决了传统酯交换制备 DMC 工艺中联产品 1, 2-丙二醇的出路问题。

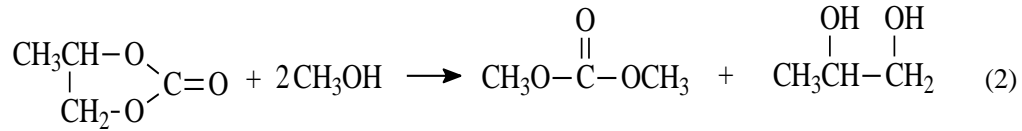
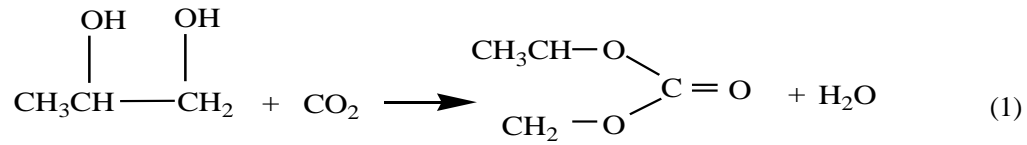
目前，尿素醇解法大多采用釜式反应，反应时间一般在 2-7h，温度在 140℃-180℃，这样长时间高温下反应使尿素容易分解，1, 2-丙二醇发生聚合反应，产生的氨气不易及时移走，抑制反应向正向进行，副反应多，碳酸丙烯酯选择性差，收率低，不利于大规模的工业生产。基于以上的诸多问题，采用连续反应的方法，及时的移走氨气，有利于反应向正向进行，反应时间短温度低，有效的解决了尿素的分解和 1, 2-丙二醇的聚合，提高了碳酸丙烯酯的收率，连续反应，容易工业放大。

以上工艺的小试工作我公司已经完成，期待与企业合作放大。

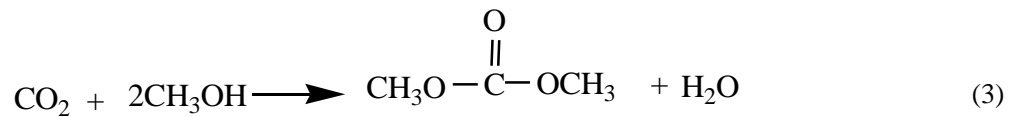
二、1, 2-丙二醇和 CO₂ 反应生成碳酸丙烯酯

尿素醇解法虽然能解决 1, 2-丙二醇市场小所带来的一系列问题，可尿素中氨基比较活泼，容易产生新的杂质，同时还是有液氨产品的市场问题。下面介绍一种新的方法，1, 2-丙二醇与 CO₂ 反应生成碳酸丙烯酯，是以 1, 2-丙二醇与 CO₂

为原料合成碳酸丙烯酯，之后用酯交换法合成 DMC，反应方程式为：



总的反应为：



这一方法既能解决 DMC 中 1,2-丙二醇的影响，又能不引进新的基团，降低成本，减小副反应，提高收率，副产物是水，后续分离处理容易。采取管道式反应器和加压连续反应精馏均能达到大规模工业化生产，难点在于选择一种高效、稳定的催化剂。

以上工艺的小试工作正在相关大学紧张开展。

三、DMC 工艺中催化剂的改进

国内几乎所有的 DMC 生产装置均采用酯交换法，酯交换法采用的催化剂为甲醇钠，在生产过程中都是一次性使用，后续分离使用水解碳化、过滤再精馏，不仅费时费力，流程长，而且产生大量残渣，人工劳动强度大、污染环境，尤其是在 1,2-丙二醇精馏中，由于催化剂的存在，导致副反应增加，1,2-丙二醇收率降低，大大增加了生产成本；针对这一系列问题提出以下技术改造的新思路。

(1) 采用一种方法回收反应精馏塔塔釜的甲醇钠，循环使用，即使有催化剂损耗，也能降低催化剂的成本，后续处理简单。

(2) 选择一种溶剂，来溶解甲醇钠，反应后塔釜液进行分离，使甲醇钠与溶剂和塔釜物料分离开，这种溶剂应能溶解甲醇钠，与物料容易分离，且不与系统中的物质发生反应。

(3) 更换一种高效的、稳定的均相催化剂来代替甲醇钠。

以上方案我公司以及相关大学正在实验中。

四、工艺流程的改进

虽然酯交换法生产 DMC 工艺已经很成熟，可其中可改进之处还很多，高自动化、高连续化和流程简单化一直是我们努力的方向，就此提出以下几点思路：

(1) 现有技术水平，已经能达到了高自动化，只是一些地方还需要进一步的改造，主要存在于催化剂的处理分离过程中。

(2) 系统的连续化操作减少工作量，系统稳定，物料在系统中滞留时间短，副反应少，提高产品收率，现在已经有成熟的技术。

(3) 进一步的缩短工艺流程，使工艺更加简单。

(4) 回收工艺中排除的废料，提高产品收率。

以上只是笼统的介绍一些改进之处，细节方面在此不一一介绍。欢迎感兴趣的专业人士一起交流！

总结

随着 DMC 行业的高速发展，问题的接踵而至，技术与工艺的改造是必不可少的，我们一直致力于绿色化、高自动化、全连续化和低成本 DMC 技术的研究开发，希望能与各大学院校和科学院所一同为 DMC 行业做出应有的贡献。