

浅谈“碳达峰、碳中和”背景下

酯交换法生产碳酸二甲酯行业的发展

于洪亮（中国石油化工股份有限公司天津分公司，天津 300270）

摘要：二氧化碳减排是当今国际社会的一项重大战略课题，我国已作出“碳达峰、碳中和”的相关决策和战略部署，为顺应世界能源变革潮流和产业发展趋势，急需探索一条降碳减排与转型发展相统筹的新路子。酯交换法生产碳酸二甲酯以二氧化碳为主要原料，产品下游应用市场广阔，发展潜力较大，是值得进一步探索的方案之一。

关键词：碳酸二甲酯；酯交换；碳达峰；碳中和

1 背景

国际社会普遍认为，二氧化碳的过度排放是引起气候变化的主要因素。随着全世界人口的不断增长，经济的不断发展以及森林等绿色植被的不断减少，因人类活动而向大气中排放的二氧化碳等温室气体与日俱增，进而导致全球变暖，加剧了气候系统的不稳定性，一些地区干旱、台风、高温热浪、寒潮、沙尘暴等极端天气频繁发生，强度越来越大。所以减少二氧化碳的排放是当今各国政府及科学界的重大战略课题^[1]。2020年9月22日，习近平总书记在第七十五届联合国大会一般性辩论上向国际社会宣布：“中国将提高国家自主贡献力度，采取更加有力的政策和措施，二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值，努力争取2060年前实现碳中和。”中国碳达峰、碳中和目标的提出，在国内国际社会引发各界关注。2021年3月5日，国务院政府工作报告中指出，扎实做好碳达峰、碳中和各项工作，制定2030年前碳排放达峰行动方案，优化产业结构和能源结构。目前，全球范围内能源及产业发展低碳化的大趋势已经形成，各国纷纷出台碳达峰、碳中和时间表。为了顺应世界能源变革潮流和产业发展趋势，结合国家对能源化工行业发展的战略需求，以碳达峰、碳中和为目标导向，坚持降碳进程与转型升级相统筹，以酯交换法为主要技术手段生产碳酸二甲酯产品，应是比较可行的方式之一。

2 碳酸二甲酯的性质、分类及应用

2.1 碳酸二甲酯的性质

碳酸二甲酯常温下是一种无色透明、略有气味、微甜的液体。其理化性能指标如表1。

2.2 碳酸二甲酯的分类及应用

根据碳酸二甲酯产品的纯度不同，可将产品划分为三个种类，其中：一级品的碳酸二甲酯含量应 $\geq 99.5\%$ ，水含量 $\leq 0.1\%$ ，其他杂质含量 $\leq 0.2\%$ ；优级品的碳酸二甲酯含量应 $\geq 99.8\%$ ，水含量 $\leq 0.05\%$ ，其他杂质含量 $\leq 0.05\%$ ；电池级的碳酸二甲酯含量应 $\geq 99.9\%$ ，水含量 $\leq 0.002\%$ ，其他杂质含量 $\leq 0.002\%$ 。

不同的碳酸二甲酯产品用途各不相同。电子级碳酸二甲酯主要用于锂离子电池电解液行业，工业级碳酸二

甲酯目前是市场上的主流产品，主要用于油漆、涂料、粘胶剂行业、聚碳酸酯、医药、农药和显影液等行业。一级品因质量等问题，已逐渐被市场淘汰。具体情况如下：

表1 碳酸二甲酯的物理化学性质

中文名	碳酸二甲酯	英文名称	Dimethyl carbonate (DMC)
理化性质	沸点 (°C) : 90	分子式	C ₃ H ₆ O ₃
	熔点 (°C) : 0.5	相对分子质量	104.10
	闪点 (°C) : 25	燃烧性	易燃
	引燃温度 (°C) : 465	溶解性	微溶于水，可混溶于多数有机溶剂，酸、碱
	爆炸上限 (V/V%) : 12.87		
	爆炸下限 (V/V%) : 4.22	避免接触条件	明火、高热
	相对密度 (水=1) : 1.07	外观与性状	无色液体，有芳香气
相对蒸气密度 (空气=1) : 3.1			
饱和蒸气压 (kPa) : 6.27 (20°C)			

2.2.1 锂离子电池电解液行业

近年来，我国手机、便携式计算机、摄像机、照相机等移动电器产业得到了快速发展，特别是电动助力车、电动轿车市场在国家新能源战略的引导下，正成为我国未来最具市场前景的行业之一，相应地锂电池行业产量及需求量也得到较快增长。碳酸酯类产品作为电池电解液的原料，在该领域的应用受到了普遍关注。

2.2.2 油漆、涂料、粘胶剂行业

碳酸二甲酯由于具有溶解性能优良，熔、沸点范围窄，表面张力大，粘度低，介电常数小，蒸发温度高，蒸发速度快等特点，因此可以替代有毒性的甲苯、二甲苯产品等广泛用于油漆、涂料、粘胶剂等行业。随着消费者环保意识和环保要求的不断提高，碳酸二甲酯无毒性、高安全性的特点迎合了市场的需要。

2.2.3 聚碳酸酯行业

近年来随着国内碳酸二甲酯产业的快速发展，碳酸二甲酯逐渐代替光气生产市场缺口很大的聚碳酸酯和异氰酸酯。聚碳酸酯是一种日常常见的材料，具有突出的抗冲击能力，是五大工程塑料中唯一具有良好透明性的

产品,也是近年来增长速度最快的通用工程塑料。目前广泛应用于汽车、电子电气、建筑、办公设备、包装、运动器材、医疗保健等领域,随着改性研究的不断深入,正迅速扩展到航空航天、计算机、光盘等高科技领域。

2.2.4 医药行业

医药行业是我国目前碳酸二甲酯较为重要消费领域,碳酸二甲酯在医药方面主要作为甲基化剂替代高毒性的硫酸二甲酯使用,用于合成抗感染类药、解热镇痛类药、维生素类药和中枢神经系统用药。

2.2.5 农药行业

尽管目前我国农药行业碳酸二甲酯的市场消费量相对较小,但由于我国是农药生产大国,随着我国农药产业结构调整步伐的加快,国家对于农药安全性的要求将日趋严格,传统高毒性农药将逐步被无毒、低毒的农药产品所取代,因此,作为绿色环保中间体的碳酸二甲酯产品在农药生产领域的应用将具有广阔的发展前景。

2.2.6 显影液

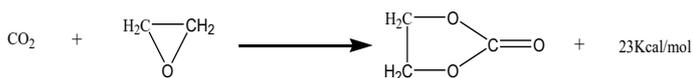
显影液是重要的湿电子化学品,也是半导体、显示面板、太阳能电池制作过程中关键的原材料之一。生产显影液的主要原材料就是碳酸二甲酯,显影液需求不断增长,对碳酸二甲酯的需求也随之增加。同时,电子行业对显影液的一般要求是超净和高纯,促使显影液对工业级碳酸二甲酯金属离子高求较高。同样是新兴行业的显影剂行业,其工业级碳酸二甲酯消费量拉动不如聚碳酸酯和电解液行业明显。

3 碳酸二甲酯的生产工艺技术

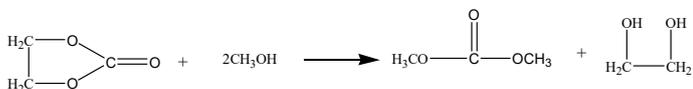
目前,工业化生产碳酸二甲酯的方法主要有光气法、甲醇氧化羰基化法和酯交换法。光气法是传统的碳酸二甲酯生产方法,因对设备腐蚀严重、工艺复杂、光气有毒等原因,该生产方法属于淘汰型工艺,在发达国家已禁止使用^[2]。酯交换法和甲醇氧化羰基化法是碳酸二甲酯生产的主流工艺,酯交换法工艺更加成熟,对设备的腐蚀性小,三废处理更加简单。更重要的是,酯交换法主要原料为二氧化碳,在“碳达峰、碳中和”背景下更具有重要意义。

以EO酯交换法为例,反应原理如下:

原料二氧化碳与环氧乙烷加压合成碳酸乙烯酯,其化学方程式如下:



原料甲醇、碳酸乙烯酯在催化剂作用下,生成碳酸二甲酯和乙二醇。其化学方程式如下:



碳酸乙烯酯以二氧化碳和环氧乙烷为原料在催化剂存在下加压一步合成,合成得到的通过减压蒸馏分离出催化剂从而得到工业级产品;工业级产品经过精制后得

到电子级产品。

碳酸二甲酯以甲醇和碳酸乙烯酯为原料,通过反应精馏得到碳酸二甲酯产品,并与甲醇形成共沸物同副产品乙二醇分别从塔顶塔釜分离;共沸物经过加压、常压分离得到碳酸二甲酯粗品与甲醇,碳酸二甲酯粗品经过精制后得到工业级产品;工业级产品经过进一步精制后得到电子级碳酸二甲酯产品。

碳酸二甲酯工艺技术的选择应考虑多种因素,如原料易得性、装置一体化性以及安全、环保、节能等各项指标,最终体现在生产成本和投资收益上。

4 国内碳酸二甲酯的生产概况

根据公开资料显示,截止到2020年,国内生产工业级碳酸二甲酯一共有14家生产工厂,包括东营海科新能源、山东石大胜华、中盐安徽红四方、山东泰丰飞扬、浙江石化等,多数集中在华东区域,总产能约100万t/a。电子级碳酸二甲酯工厂有4家,总产能约10万t/a。

未来几年,碳酸二甲酯投产项目将不断增多,主要原因是为近年来碳酸二甲酯下游的需求不断增多,特别是聚碳酸酯和锂电池方面的快速发展,使得碳酸二甲酯持续出现供不应求的情况,价格不断升高。从发展情况看,锂电池目前是处在高速发展时期,特别是在我国,由于国家把发展纯电动汽车作为我国汽车产业的国策,给予大力扶持,使得锂电池生产企业数量及容量也在呈现爆发式增长。预计还有10-20年的大力发展周期。

与此同时,国外对于碳酸二甲酯的需求增长不能忽视。近年来,中国作为世界上碳酸二甲酯的主要供应方,碳酸二甲酯的出口量每年均呈上升趋势,主要销往东亚和欧美。预计未来碳酸二甲酯的出口量将进一步放大,这主要是因为近年来国外聚碳酸酯工厂原料需求增多,同时,欧美等其他发达地区对电子产品和电动车类的需求增多,均加大了碳酸二甲酯的出口量。由此,碳酸二甲酯发展前景相当可观。

5 结束语

①碳酸二甲酯作为一种低毒、绿色、环保的有机化学产品,在聚碳酸酯、锂电池等领域均有重要的应用。随着国家相关行业的快速发展,碳酸二甲酯的市场空间将会有较大提升;

②酯交换法生产碳酸二甲酯以二氧化碳为主要原料,在“碳达峰、碳中和”背景下紧密贴合国家发展战略,符合国家产业规划,既能降碳减排,又实现固碳产业化,是坚持降碳进程与转型升级相统筹的较理想的发展方案,值得进一步探索。

参考文献:

- [1] 赵丹,王文珍,贾新刚,杨磊杰,李娜,李浩勇.二氧化碳合成有机碳酸酯和聚碳酸丙烯酯的研究进展[J].现代化工,2015,35(7):32-37.
- [2] 王翔,刘定华,刘晓勤.酯交换法合成碳酸二甲酯催化剂及反应机理的研究进展[J].石油化工,2009,38(12):1346-1356.